



HAL
open science

Synthèse et caractérisations multi-échelles de phases HDL CoRMn - Applications au domaine des (bio)capteurs électrochimiques

Hani Farhat

► **To cite this version:**

Hani Farhat. Synthèse et caractérisations multi-échelles de phases HDL CoRMn - Applications au domaine des (bio)capteurs électrochimiques. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC028 . tel-03578237

HAL Id: tel-03578237

<https://theses.hal.science/tel-03578237>

Submitted on 17 Feb 2022

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.

Université de Clermont Auvergne – Clermont Ferrand

UFR Sciences et Technologies

École Doctorale des Sciences Fondamentales

THESE

Présentée par

Hani Farhat

Diplômé de Master II Recherche et Développement en Matériaux pour
l'énergie

Pour obtenir le grade de

Docteur d'Université

Spécialité : Chimie des Matériaux, Nanomatériaux et procédés

**Synthèse et caractérisations multi-échelles de phases
HDL Co_RMn - Applications au domaine des
(bio)capteurs électrochimiques**

Soutenue publiquement le 31 mars 2021 devant la commission d'examen formée de :

Rapporteurs : Mme S. PEULON, Chargée de Recherche CNRS, CEA-Gif sur Yvette
M. B. LANSON, Directeur de Recherche CNRS, ISTERRE-Grenoble

Examineurs : Mme V. BRIOIS, Directrice de Recherche CNRS, SOLEIL
Mme C. TAVIOT-GUEHO, Professeur UCA, ICCF-Clermont-Ferrand
M. M. DUBOIS, Professeur UCA, ICCF-Clermont-Ferrand
M. J-C. DUPIN, Maître de Conférences, IPREM-Université de Pau et des Pays de l'Adour

Directeurs de Thèse : Mme C. MOUSTY Directrice de Recherche CNRS, ICCF-Clermont-Ferrand
M. C. FORANO, Professeur UCA, ICCF-Clermont-Ferrand

Glossaire

AC : Charbon actif

CV : Voltammétrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

CCs : Tissus de carbone

CF : feutre de carbone

CFP : Papier en fibre de carbone

CNTs : Nanotubes de carbone

CFs : Fibres de carbone

DRX : Diffraction des rayons X

DLS : diffusion dynamique de la lumière

ECS : Electrode au Calomel Saturé

EIS : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

EDX: Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

EN : l'éthylènediamine

g-C₃N₄ : Nitrure de carbone graphitique

HTM : Hexaméthylènetétramine

HDL : Hydroxydes doubles lamellaires

HMT : l'hexaméthylènetétramine

ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

IS-RPB : Impinging Stream–Rotating Packed-Bed Reactor

IS-RPB : Impinging Stream–Rotating Packed-Bed reactor

ICP : Inductively coupled plasma

MET : Microscopie électronique à transmission

MEB : Microscopie électronique à balayage

MIM : 2-methylimidazole

MWCNTs : Nanotubes de carbone à parois multiples

MVM : Multivalence mixte

NiF : Mousse de nickel

OMM : Oxydes métalliques à valences mixtes

PGE : Electrode en carbone polygraphique

PGB : Plaque en carbone vitreux

PC : Papier carbone

SNAS : *Separate Nucleation and Ageing Step*

XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

XPS : Spectrométrie photoélectronique X

ZIF : Zeolitic Imidazolate Framework

À mon père

À ma mère

À ma sœur

À Mariam

En témoignage d'affection

« La narration était saccadée mais déclamée avec chaleur et on sentait entre les mots les mailles qui filaient comme l'eau entre les doigts. »

Khaled Farhat, les écrits de la dernière chance.

Remerciements

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

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'examiner attentivement mon manuscrit et mes travaux, plus particulièrement mes deux rapporteurs ; Mme. Sophie Peulon pour avoir été présente au moment des expériences réalisées au synchrotron SOLEIL à Saclay, votre présence était hautement appréciée et M. Bruno Lanson que j'ai rencontré dans deux congrès (GFA et EuroClay), merci pour vos discussions constructives et très enrichissantes. Je témoigne ma reconnaissance aux examinateurs, Mme. Valérie Briois, Mme Christine Taviot-Guého, M. Marc Dubois et M. Jean-Charles Dupin, vos remarques très pointues sur mon travail de thèse attestent de l'intérêt que vous avez porté à celui-ci et pour cela je vous remercie énormément.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Mme. Valérie Briois, responsable de la ligne Rock, pour les discussions très enrichissantes que nous avons eues lors de notre séjour au synchrotron SOLEIL, pour le prêt des cellules qui nous ont permis de réaliser les expériences *operando*, ainsi que pour sa disponibilité, ses conseils et sa gentillesse. Sans son savoir-faire, nous n'aurions jamais pu finir le traitement des données.

Je tiens à remercier très sincèrement, mes directeurs de thèse, Mme. Christine Mousty et M. Claude Forano, qui m'ont permis de travailler sur un sujet qui me passionne. J'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de vos connaissances et compétences, de vos précieux et judicieux conseils et de votre suivi incontournable tout au long de mon parcours académique. Votre sens élevé du devoir, le fait d'être tout le temps à l'écoute ainsi que votre rigueur scientifique imposent l'estime et le respect. Je vous remercie infiniment. Ces trois ans, resteront à tout jamais dans ma mémoire, merci du fond du cœur.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme. Christine Taviot-Guého, pour sa motivation professionnelle, ses critiques constructives, et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé à préparer mes vacances universitaires, et surtout sa disponibilité pour m'aider à interpréter de façon approfondie les diffractogrammes X. Trouvez ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je tiens à remercier notre collaborateur, M. Guillaume Monier, Institut Pascal de Clermont-Ferrand, pour le temps qu'il a consacré à la réalisation des mesures XPS, mais aussi pour sa grande disponibilité et ses conseils pour le traitement des données.

Mes remerciements, vont également à toute l'équipe Matériaux Inorganique de l'ICCF, plus particulièrement aux chercheurs de la thématiques « Hydroxydes Double Lamellaires », qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Mes remerciements s'adressent en particulier à Mme. Vanessa Prévot, pour m'avoir permis de réaliser un voyage au Japon dans le cadre d'une collaboration scientifique avec M. Yasuaki Tokudome (Osaka). Cette expérience est inoubliable.

Je remercie M. Marc Dubois, mon professeur de chimie des matériaux durant mon master, qui m'a toujours encouragé et poussé à aller de l'avant, et sans qui cette aventure n'aurait pas pu avoir lieu.

Je remercie fortement les techniciens du laboratoire pour leur aide précieuse et très efficace : Rodolphe Thirouard, Elodie Petit, Nathalie Caperaa et particulièrement Joel Cellier pour le développement de la cellule électrochimique.

J'adresse toute mon amitié aux autres membres, Sandrine et Guillaume Renaudin, et aux doctorants de notre équipe ; Celine, Nawal, Cedric, Marwa, Alexandra, Ghizlan, Qian et Ali, je vous souhaite une bonne continuation. Je n'oublie pas également toutes les personnes, étudiant(e)s ou permanent(e)s que j'ai pu croiser lors de mes congrès et avec qui j'ai pu avoir des discussions constructives et enrichissantes en particulier ; Charles, Zita et Zoltàn.

Enfin, j'adresse mes remerciements à ma famille ; à mon père, le philosophe inconnu, à ma mère, qui m'a toujours soutenu dans mes choix de vie, à ma petite sœur que j'aime énormément, à Mariam ma lumière ; le confinement aurait été insupportable sans toi, à mes grands-parents qui m'ont appris cette magnifique langue qu'est le Français, une pensée particulière à ma grand-mère, dont les exploits et prouesses culturelles font l'objet d'admiration et de respect.

Pour conclure, je tiens à remercier tous les membres « la Mission Universitaire et Educative de Tunisie à Paris » pour leur soutien financier durant mes cinq ans d'études en France. Merci d'avoir été à l'écoute également.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre 1 : Relation Synthèse-Structure-Propriétés des HDL à base de métaux de transition à valence mixte (Mn, Fe, Co, Ni) : une revue bibliographique	11
1 Introduction.....	13
2 Synthèse et propriétés physico-chimiques des HDL à base de métaux de transition à valence mixte (Co, Mn).....	17
2.1 HDL avec un seul cation métallique à valence mixte	17
2.1.1 HDL à base de cobalt	17
2.1.2 HDL à base de manganese	21
2.1.3 HDL mono-métalliques.....	26
2.2 HDL avec plusieurs cations à valence mixtes : NiCo, NiMn, CoFe, CoMn.....	28
2.2.1 HDL NiCo	28
2.2.2 HDL NiMn	34
2.2.3 HDL CoFe :	38
2.2.4 HDL CoMn.....	41
3 Conclusion	54
4 Bibliographie :	58

Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico-chimiques de phases HDL Co_RMn	69
1 Introduction :	71
2 Synthèse de la série HDL Co _R Mn et influence des conditions de préparation	73
2.1 Effet du rapport Co/Mn (R).....	73
2.2 Rôle du pH et de la concentration des sels métalliques.....	75
2.3 Rôle des conditions expérimentales de coprécipitation.....	76
2.4 Rôle de l'atmosphère de séchage	77
2.5 Rôle des anions intercalés : nitrate (NO ₃ ⁻), sulfate (SO ₄ ²⁻), chlorure (Cl ⁻), oxalate (C ₂ O ₄ ²⁻).....	80
3 Etude structurale des phases HDL Co _R Mn	81
3.1 Diffraction des rayons X de la série Co _R Mn	81
3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	84
3.3 Etude morphologique des phases HDL Co _R Mn par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET).....	86
3.4 Evolution de la composition chimique des phases dans la série Co _R Mn par XPS (collaboration Dr. G. Monier, Institut Pascal) et EDS	89
3.5 Affinement Rietveld de la phase Co ₃ Mn (collaboration Prof. C. Taviot-Guého, ICCF)	96
3.6 Spectroscopie d'Absorption X (EXAFS/XANES) (collaboration Dr. V. Briois, SOLEIL).....	101
3.6.1 X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES.....	101
3.6.2 Extended X-Ray Absorption Fine Structure : XAFS	103
4 Etude de la dynamique de formation des phases Co _R Mn.....	104

4.1	Suivi in-situ de la précipitation des phases Co_RMn par absorption des rayons X (données XAS) .	104
4.2	Discussion sur le mécanisme de formation des phases Co_RMn	109
5	Stabilité dans le temps des phases Co_RMn	112
6	Conclusion	115
7	Bibliographie.....	117
Chapitre III : Caractérisations électrochimiques des phases HDL $\text{Co}_R\text{Mn-CO}_3$.....		121
1	Introduction : Application des HDL en électro-catalyse - détection de H_2O_2	123
2	Préparation des électrodes modifiées	126
3	Comportement électrochimique des films Co_RMn en milieu NaOH	129
3.1	Influence de la composition chimique Co/Mn des phases Co_RMn sur le signal rédox	129
3.2	Comportement électrique de composé Co_3Mn	132
3.3	Caractérisations physico-chimiques des films Co_3Mn avant et après oxydation	134
4	Analyse operando par XANES des films $\text{Co}_3\text{Mn/CP}$ sous CV (collaboration avec Valérie Briois).139	
5	Etude du comportement électro-catalytique des phases Co_RMn vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu neutre.....	144
5.1	Comportement électrochimique des films Co_RMn en milieu neutre avec et sans peroxyde d'hydrogène	144
5.2	Dosage ampérométrique de H_2O_2	146
5.3	Etudes des interférents.....	148

6	Conclusion	149
7	Bibliographie.....	150
Chapitre IV : Utilisation d'un HDL $\text{Co}_3\text{Mn}-\text{CO}_3$ pour le développement d'un biocapteur à glucose		
	155
1	Introduction : Biocapteurs ampérométriques à base de biohybrides GOx/HDL	157
1.1	Principe d'un biocapteur à GOx	157
1.2	Dosages UV-Vis du glucose avec les systèmes $\text{GOx}-\text{HDL}$ en solution.....	160
1.3	Dosage du glucose avec des biocapteurs GOx/HDL	161
1.4	Préparation des biocapteurs $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn HDL}$ par la méthode couche par couche	163
1.5	Biocapteurs $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}$	164
1.6	Effet de la couche externe	166
2	Vers le développement d'une bioélectrode 3D GOx/HDL	170
2.1	Préparation des électrodes 3D $\text{Co}_3\text{Mn}-\text{CF}$	170
2.2	Etude du comportement électrochimique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$	174
2.3	Etude du comportement électrochimique de $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$	178
3	Conclusion	180
4	Bibliographie.....	181
Chapitre V : Nouvelles phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$		
	187
1	Introduction.....	189

1.1	La structure spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	190
1.2	Synthèse des phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	192
1.3	Applications des phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	194
2	Transformation thermique des précurseurs HDL :.....	195
2.1	Analyse thermogravimétrique de la série HDL Co_RMn	195
2.2	Etude de l'évolution structurale au cours de la calcination	198
3	Caractérisations chimiques et structurales des phases $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$	201
3.1	Préparation et morphologie des phases $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$	201
3.2	Diffraction des Rayons X <i>ex-situ</i> des phases $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$	203
3.3	Spectroscopie Raman et infrarouge à transformée de Fourier IRTF.....	206
3.4	Etude de la composition chimique ($\text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}$ et Mn^{III}) par XPS et XANES.....	210
4	Conclusion	217
5	Bibliographie :	218
	Conclusion et perspectives	225
	Partie expérimentale	229

Introduction générale

Les matériaux bidimensionnels (2D) suscitent un intérêt croissant dans de nombreux domaines : l'environnement (détection de polluants (pesticides, métaux lourds), économie circulaire du phosphore), la santé (développement de biocapteurs, vectorisation de médicaments), l'énergie (stockage et conversion d'énergie). En tant que matériaux 2D typiques, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) présentent un grand potentiel dans ces domaines en raison de leurs compositions exceptionnellement flexibles induisant des propriétés physico-chimiques multiples.

La plupart des matériaux HDL ne sont pas des conducteurs électroniques et ne peuvent être utilisés tels quels pour des applications impliquant des transferts ou transports d'électrons. Cependant certains HDL peuvent présenter une activité électrochimique grâce soit à l'intercalation de molécules électro-actives dans l'espace inter-foliaire, soit l'incorporation de cations métalliques de transition (3d) dans les feuillets. L'association de ces HDL avec des conducteurs électriques, tels que des nanotubes de carbone, du graphène, permet d'améliorer la conductivité électrique des composites. Cette stratégie a constitué une première étape vers le développement des phases HDL à base de métaux de transition (TM) à valence mixte (HDL-MVM), la présence de l'un des quatre métaux Ni, Co, Fe et Mn est essentiellement observée. Ces phases HDL-MVM sont considérées actuellement par la communauté des électrochimistes comme d'excellents candidats pour des applications en tant que super-condensateurs, catalyseurs pour l'électrogénération de O_2 et H_2 , la détection électrochimique de H_2O_2 , et la photo- ou l'électro-dégradation de polluants organiques, ceci en raison de la combinaison de deux ou plusieurs de ces métaux de transition dans le feuillet permettant d'améliorer les performances électrochimiques, conséquence directe d'un effet synergétique entre ces derniers

Parmi ces différents HDL d'intérêt, rapportés dans littérature, les phases HDL CoMn présentent des performances intéressantes en catalyse ou pour le stockage de l'énergie et, bien que les applications de ces phases soient prometteuses, la compréhension du mécanisme de leur formation est très peu étudiée. Par ailleurs la structure de ces matériaux et plus particulièrement l'organisation des cations métalliques au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire restent encore insuffisamment connue pour permettre une bonne compréhension d'un effet synergique potentiel entre les cations métalliques sur les propriétés électroniques. La relation entre synthèse, structure et propriété nécessite encore d'être approfondie afin d'améliorer d'avantage leurs performances, en particulier pour des applications en

électrocatalyse. C'est pour quoi un effort de recherche considérable est mené au sein de la thématique hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) pour concevoir des nouvelles voies de synthèse et mettre en œuvre des caractérisations structurales multi-échelles de la nano et micro-structuration et les relier avec des propriétés physico-chimiques particulières, comme les propriétés électrochimiques. Les compétences développées sont articulées autour d'une approche fondamentale « synthèse – structure - propriété » visant à l'application de ces phases dans diverses applications.

L'objectif de ma thèse est de synthétiser de nouvelles phases HDL à base de cobalt et manganèse, associant des propriétés électro-catalytiques uniques, induites par de nouvelles combinaisons de cations métalliques intra-couche pour catalyser des transformations redox, à de fortes capacités de confinement d'enzymes. Notre choix s'est orienté vers les phases HDL électro-actives à base de Co et Mn, car ce sont des candidats potentiels peu explorés en combinaison pour la détection ampérométrique de H_2O_2 , étape clé dans le fonctionnement d'un biocapteur à glucose utilisant la glucose oxydase (GOx).

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

Le chapitre I de cette thèse sera consacré à une synthèse bibliographique sur les HDL-MVM, avec en premier lieu une présentation générale des HDL, une présentation des différentes voies de synthèse et leurs caractérisations physico-chimiques. Nous nous limiterons aux HDL contenant soit du cobalt et/ou manganèse.

Le chapitre II se focalise sur la synthèse d'une série Co_RMn ($R= 1, 2, 3, 4, 5$) avec un focus particulier sur le $R = 3$, rapport favorable à la formation d'une phase HDL pure. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que la nature des anions, la vitesse d'addition des réactifs, l'atmosphère et le murissement. Une caractérisation structurale détaillée a été conduite par diffraction des rayons X (DRX) avec affinement de Rietveld et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une caractérisation chimique par spectroscopie d'émission de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS) a permis de déterminer le rapport M^{II}/M^{III} et d'identifier le degré d'oxydation du Co et Mn dans le feuillet. Le suivi *in-situ* au cours de la coprécipitation par la spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS/XANES) nous a permis de proposer un mécanisme de formation de la phase Co_3Mn . L'étude de la stabilité cristalline de la série Co_RMn dans le temps a également été réalisée.

Le chapitre III est dédié à l'étude des propriétés électrochimiques de la série $\text{Co}_R\text{Mn-HDL}$, réalisée par voltammétrie cyclique (CV) en milieu basique (NaOH) et en milieu neutre (Tris-HCl). Cette étude est complétée par une caractérisation plus fine par EDX, XPS, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) du HDL Co_3Mn oxydé. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a permis de caractériser les propriétés de conductivité électronique de ce matériau avant et après oxydation. Enfin, les $\text{Co}_R\text{Mn-HDL}$ ont été testés en tant que matériaux électrocatalytiques pour le développement d'un capteur ampérométrique à H_2O_2 par chronoampérométrie (CA) en milieu neutre. L'élaboration de l'électrode modifiée avec $\text{Co}_3\text{Mn-HDL}$ et la mise en œuvre de la cellule électrochimique ont été optimisées pour avoir la meilleure performance de ce capteur.

Le chapitre IV est dédié au développement d'un biocapteur enzymatique à glucose associant l'HDL Co_RMn et la glucose oxydase (GOx). Une optimisation de la réponse du biocapteur a été réalisée en jouant sur diverses configurations multicouches GOx/HDL et y associant ou pas des biopolymères (alginate, carraghénane). Un biocapteur 3D a enfin été préparé en déposant du Co_3Mn sur un feutre de carbone (CF), par croissance *in situ* ou par imprégnation. Les composites $\text{Co}_3\text{Mn-CF}$ ont été caractérisés structuralement, morphologiquement et en électrochimie. Le composite 3D $\text{Co}_3\text{Mn-CF}$ a ensuite été utilisé comme matrice d'immobilisation pour la glucose oxydase (GOx) pour construire une bioélectrode $\text{GOx@Co}_3\text{Mn-CF}$ qui a été testée pour la détection électrochimique du glucose.

Le chapitre V est consacré à la préparation de phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ à partir de la calcination des phases HDL Co_RMn . La formation de ces phases est confirmée par DRX, Raman et FTIR. La composition en éléments des échantillons a été déterminée par XPS et EDX montrant des rapports atomiques Co/Mn différent entre la surface et le cœur. Les rapports $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ de cette série sont calculés par XPS et estimés aussi par XANES. La morphologie plaquettaire des phases précurseurs sont sauvegardées après la calcination L'influence de la composition sur la structure est mise en évidence par EXAFS.

Une conclusion générale avec les perspectives offertes par ce travail seront finalement présentées en fin de manuscrit.

**Chapitre 1 : Relation
Synthèse-Structure-
Propriétés des HDL à base de
métaux de transition à
valence mixte (Mn, Fe, Co,
Ni) : une revue
bibliographique**

1 Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont une famille de composés inorganiques lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Leur structure dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ et des structures isotypes $M(II)(OH)_2$ ($M(II)$: Ca, Co, Ni, Cu, Zn), constituées d'unités octaédriques $M(II)(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour former des feuillets planaires de stœchiométrie $M(II)(OH)_2$. L'assemblage de ces octaèdres conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts, de symétrie hexagonale dans le plan ab. Ces feuillets s'empilent suivant l'axe c selon une séquence d'empilement $-AB-AB-$. Dans les HDL une fraction (x) des cations divalents M^{II} (Mg^{II} , Ca^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} ...) du feuillet brucitique est substituée par des cations trivalents M^{III} (Al^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} , Co^{III}) conduisant à une charge positive de ces derniers de stœchiométrie $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ [1]. La charge positive des feuillets est contrebalancée par l'intercalation d'espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau de stœchiométries $[X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$ dans les domaines interfoliaires. La structure hexagonale des HDL est de formule globale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$ (Fig. 1). La séquence d'empilement des feuillets la plus rencontrée est du type $-AC-CB-BA-AC-$ (polytype 3R1) conférant une symétrie rhomboédrique (R-3m) au système cristallin. Par la suite, les HDL sont notés par une abréviation plus simple $M^{II}_R M^{III}$ -HDL où R est le rapport $M^{II}/M^{III} = (1-x)/x$.

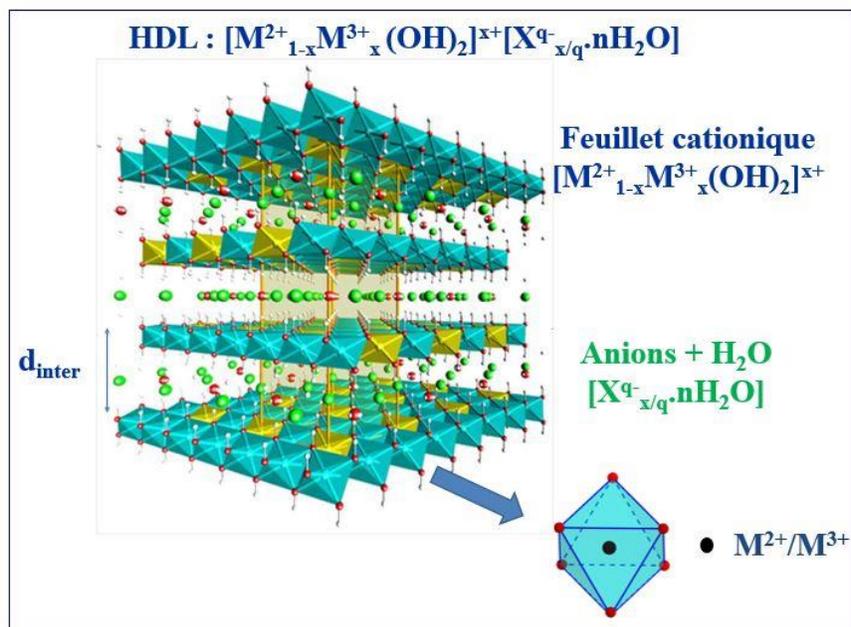


Figure 1 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

La fraction molaire de métal trivalent dans le feuillet ou le taux de substitution $x = n(\text{M}^{\text{III}})/[n(\text{M}^{\text{III}}) + n(\text{M}^{\text{II}})]$, détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites inter-foliaires pouvant être occupée par des anions. Les ions X^q intercalés entre les feuillets HDL sont échangeables ce qui confère aux HDL une propriété unique d'échangeur anionique et une grande réactivité des domaines interlamellaires. Une grande variété d'anions peut être intercalée au sein de la structure, des anions inorganiques monovalents, divalents et trivalents (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...), des anions organiques (méthyl orange, quinone, ...), des polymères et des biopolymères (alginate, carraghénanes...) [2], des complexes anioniques [3], [4] ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$...). Ces combinaisons chimiques ajustables en nature et concentration conduit à une variabilité de propriétés structurales, physico-chimiques et à des réactivités ajustables pour un grand nombre d'applications technologiques et industrielles [5]. Dans le domaine des applications électrochimiques (électrocatalyse, électroanalyse, conversion d'énergie, ...), deux stratégies ont été développées pour rendre les phases HDL électroactives. La première est l'intercalation de molécules électro-actives organiques ou inorganiques (ABTS^{2-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, ...) [6] dans l'espace inter-foliaire, la deuxième stratégie est l'incorporation des cations métalliques redox (Mn, Fe, Co, Ni,...) dans les feuillets hydroxydes. Cette dernière est actuellement la plus explorée et fait l'objet de notre intérêt. Par ailleurs, ces systèmes peuvent être encore améliorés, soit en associant dans un même HDL des anions et des cations électroactifs, soit en associant aux HDL électroactifs des percolants électriques (nanotube de carbone (CNTs), graphite, graphène, etc...) pour en faire des composites nanostructurés et améliorer ainsi les transferts électroniques. Une autre approche s'intéresse au contrôle des propriétés morphologiques et de surface spécifique pour obtenir des nanoparticules ou des monofeuillets [7],[8] plus électroactifs *via* des nouvelles méthodes de synthèse et de mise en forme comme la coprécipitation flash [9], la délamination, l'exfoliation, ou encore le « coating » de surfaces de supports 2D ou 3D. En effet, la mise en forme des dépôts d'HDL en couche par couche [10] est une technique largement utilisée pour la fabrication de films minces multifonctionnels, avec une composition, une épaisseur et une architecture contrôlées à l'échelle nanométrique. La croissance cristalline des HDL sur des supports poreux 3D conduit à des matériaux anisotropes avec une surface active élevée [11] montrant ainsi des propriétés exaltées. Ces innovations ont permis de diversifier leurs applications comme par exemple pour la photodégradation des polluants organiques [12].

L'approche envisagée pour synthétiser des phases HDL électroactives qui consiste à insérer dans les feuillets HDL des cations métalliques pouvant être oxydés et réduits facilement est effectivement très prometteuse. Les métaux de transition du groupe d du tableau périodique et plus particulièrement, Mn, Fe, Co, Ni possèdent plusieurs degrés d'oxydation et peuvent s'oxyder et se réduire plus ou moins facilement.

Les potentiels redox standards des couples de cations métalliques en solution aqueuse sont présentés dans le tableau 1. Ainsi plusieurs valences pour un même élément peuvent coexister au sein des feuillets. On parle d'HDL à métaux de transition à valence mixte (MVM). Ces HDL-MVM sont souvent utilisés pour l'électrocatalyse, plus précisément pour la détection électrochimique de H₂O₂, NO, H₂S [13], l'évolution de l'oxygène [14–16], et de l'hydrogène [17] ou encore le stockage de l'énergie [18, 19]. De plus, comme autre caractéristique intéressante, ces matériaux HDL-MVM peuvent être convertis en oxydes métalliques à valences mixtes (OMM) permettant une distribution uniforme des métaux M^{II} et M^{III} et une surface développée élevée grâce au contrôle de la calcination [20].

Tableau 1 : Potentiels redox standards des différents métaux 3d.

Couple redox	E° (V/ENH)
Ni ^{II} /Ni ^{III}	2,56
Co ^{II} /Co ^{III}	1,84
Mn ^{III} /Mn ^{IV}	1,60
Mn ^{II} /Mn ^{III}	1,54
Fe ^{II} /Fe ^{III}	0,77

Dans de nombreuses phases HDL qui combinent deux à trois métaux de transition au sein du feuillet, comme CoFe, NiCo, CoMnFe ou NiCoFe, il a été démontré par comparaison aux phases contenant un seul cation électroactif (MgMn, MnAl, ZnCo, MgCo, CoAl) une amélioration de l'électroactivité grâce à un effet de coopération chimique des deux cations électroactifs dit aussi effet synergique [21]. Bien que cet effet synergique soit souvent rapporté dans des nombreuses études comme une cause de l'amélioration des performances électrochimiques (un courant faradique plus grand, un changement de la structure électronique), une compréhension claire des phénomènes fondamentaux impliqués fait souvent défaut. L'une des premières études qui a permis de mettre en évidence cet effet synergique a été menée par Li et al. [22] et a concerné l'étude comparée des propriétés électroniques de deux séries de phases HDL, l'une avec un seul cation métallique redox (NiAl, CoAl, MnAl), l'autre avec deux cations métalliques redox (NiMn, CoMn, NiCo). Les résultats montrent que la combinaison de deux métaux de transition induit une baisse du potentiel redox des matériaux, une énergie de bande interdite réduite, et par conséquent des conductivités améliorées, traduites par une plus basse résistance de transfert de charge mesurée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces résultats sont étayés par un calcul théorique par la théorie de la densité fonctionnelle, communément appelé *density functional theory* (DFT) et reliés à une

hybridation entre les orbitales 3d de différents métaux de transition. Cette approche théorique a été utilisée dans d'autres travaux pour expliquer cet effet [23]. La première préoccupation concernant la fiabilité de cette simulation est toujours liée à la qualité des prévisions structurales. En effet pour mener à bien l'étude théorique (DFT), il est nécessaire de choisir un modèle qui inclut des informations structurales du feuillet HDL. Le modèle le plus pratique est dit « Cluster économique », dans ce cluster chaque atome d'oxygène pontant (M-O-M) dont l'angle est contraint, est directement lié à un atome d'hydrogène formant des groupements hydroxydes (O-H), les atomes d'oxygène terminaux (en dehors du cluster) étant liés à deux atomes d'hydrogène (groupe OH₂), pour éviter la présence d'électrons non appariés. L'optimisation de cette géométrie est favorable à minimisation de la densité d'énergie calculée et donne donc des informations sur la distribution cationique dans le feuillet.

Parmi les HDL-MVM, il existe une famille de minéraux naturels appelés rouilles vertes qui combine les ions Fe²⁺/Fe³⁺ [24], isotype à la fougérite [Fe^{II}_{1-x}Fe^{III}_xMg_y(OH)_{2+2y}]^{+x}[xA⁻.mH₂O]^{-x} (m ≤ 1-x+y, A⁻ : OH⁻, Cl⁻, 1/2SO₄²⁻, 1/2CO₃²⁻, HCO₃⁻), y pouvant être égal à zéro. Ces composés qui se forment naturellement à la surface des objets contenant du fer ou dans les couches de Gley ont été mentionnées pour la première fois dans la thèse de Keller en 1948, la structure a été décrite par McGill et al.[25] et s'apparente à une formule HDL de type Fe^{II}Fe^{III}. Depuis, les conditions de formation de cette phase ont été largement étudiées [26]. Les conditions de formation très particulières et très contrôlées de ces phases, coprécipitation en milieu basique en présence d'anions stabilisants (Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻) [27], oxydation d'un substrat de fer [28], conduisent à une oxydation partielle du fer en Fe^{III} et à une stabilisation de Fe^{II} majoritaire. Ces phases métastables présentent une grande réactivité chimique due à l'oxydation spontanée du Fe^{II} en Fe^{III} en présence de la moindre trace d'oxydant et se transforment assez facilement en oxyhydroxydes (FeOOH), ou en oxydes de fer (Fe₃O₄), ce qui limite souvent leur développement technologique. Elles ont été très peu étudiées pour l'élaboration de matériaux électroactifs.

En raison du foisonnement de la littérature consacrée aux HDL-MVM, cette revue bibliographique sera essentiellement limitée aux HDL contenant du cobalt et/ou du manganèse dans leurs feuillets, en mettant l'accent sur leurs modes de synthèse, leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques. Nous nous intéresserons en premier aux phases HDL avec un seul des métaux Co ou Mn combinés à un cation métallique non-électroactif, en second aux phases HDL pures au cobalt à valence mixte pour former la phase CoCo-HDL, et pour terminer aux HDL-MVM mixant les cations du Co et/ou du Mn combinés à un deuxième cation métallique électroactif Ni²⁺ ou Fe³⁺.

2 Synthèse et propriétés physico-chimiques des HDL à base de métaux de transition à valence mixte (Co, Mn)

2.1 HDL avec un seul cation métallique à valence mixte

2.1.1 HDL à base de cobalt

Le cobalt a été associé à plusieurs cations métalliques à valence fixe, seuls ou combinés, dans les feuillets HDL, Al^{3+} [29], Cr^{3+} [30], Ga^{3+} [31], Mg^{2+} [32], Zn^{2+} [33] pour des applications très variées rapportées ci-dessus. Dans une problématique classique de relation structure-propriété, l'identification des degrés d'oxydation et de l'ordre de répartition dans les feuillets HDL du cobalt reste le point clé. Ainsi des études ont été menées par les chercheurs de la thématique HDL à l'ICCF sur des phases HDL CoAl [34] [35], NiAl [36] et $\text{Co}_x\text{Ni}_{(2-x)}\text{Al}$ [37].

En 2001, Leroux et al. [35] se sont intéressés à la variation de l'environnement local du Co dans une série HDL Co_RAl obtenue par coprécipitation sous atmosphère inerte (N_2) à pH 10,7 et en faisant varier le rapport $R = \text{Co}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$. L'augmentation de ce rapport provoque l'augmentation des paramètres de maille \mathbf{a} (distance métallique intra-couche) de 3,068 ($R = 2$) à 3,095 Å ($R = 5$) et \mathbf{c} (correspondant à trois fois la distance interlamellaire) de 23,25 à 23,95 Å (Fig. 2A).

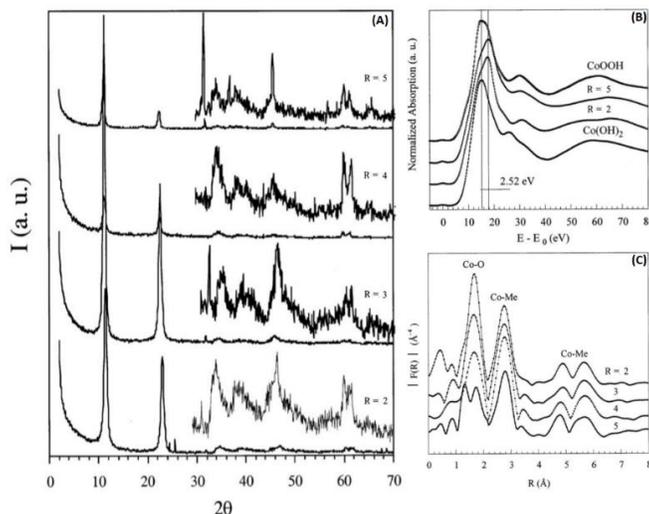


Figure 2 : (A) Diffractogrammes X de la série Co_RAl , (B) Spectres XANES (Co(OH)_2 , Co_2Al , Co_5Al , CoOOH , (C) Spectres d'EXAFS de la série Co_RAl d'après [35].

L'augmentation du paramètre a est liée au rayon ionique du Co^{II} ($0,74 \text{ \AA}$) qui est supérieur à celui de Al^{III} ($0,50 \text{ \AA}$). Alors que la variation de la distance interlamellaire est compatible avec une diminution de la densité de charge du feuillet hydroxyde. En effet, l'attraction feuillet-anion est favorable à une densité de charge élevée, et donc plus la teneur en Al^{III} diminue, plus la distance interfoliaire augmente. Outre la structure étendue analysée par DRX, il est possible d'analyser la structure à une échelle plus locale par des techniques d'analyse comme la spectroscopie d'absorption de rayons X ou encore par la fonction de distribution de paires (PDF). Ces deux techniques, permettent de regarder l'environnement local des cations dans les feuillets HDL afin de connaître la taille du domaine de cohérence, les distances entre deux cations dans le feuillet hydroxyde, ainsi que les degrés d'oxydation de ces derniers. Dans le spectre XANES, la montée au seuil d'absorption est sensible à l'état d'oxydation des cations (Fig. 2B), en comparant les phases HDL avec deux structures de référence $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoOOH , les auteurs ont montré que pour Co_5Al , le Co coexiste sous deux degrés d'oxydation, Co^{II} et Co^{III} . Par ailleurs, les spectres EXAFS de cette série montrent que pour ce rapport particulier deux distances Co-O sont retenues contrairement au reste de la série (Fig. 2C), la plus courte étant attribuée à $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$. Les auteurs en concluent que la diminution de la densité de charge du feuillet est limitée par l'oxydation partielle de 30% du Co^{II} en Co^{III} . Fait intéressant pour le Co_5Al , cette composition de charge conduit à une exclusion du cation Al^{III} de la matrice HDL. En effet, le spectre EXAFS de l'aluminium montre deux contributions pour Co_2Al avec une corrélation structurale entre les environnements locaux du Co et de l'Al, alors qu'une seule contribution est observée pour Co_5Al (Fig. 3) identifiée à des espèces d' Al^{3+} greffées en surface de feuillets.

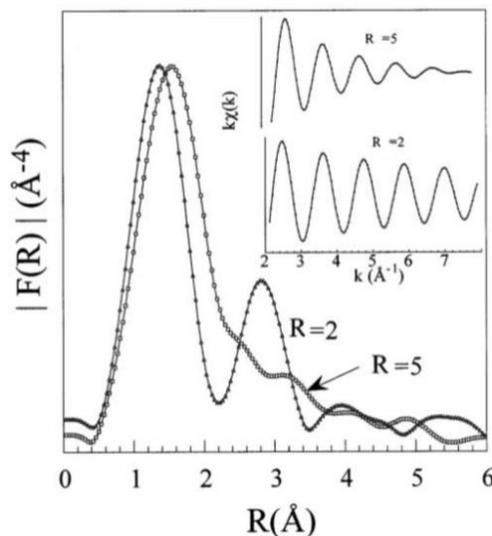


Figure 3 : Spectres EXAFS de l'aluminium pour Co_2Al et Co_5Al d'après [35].

Le premier pic est attribué à la distance (Al-O), avec une coordination de 6 atomes d'oxygène, le deuxième pic est associé à la distance Al-Co^{II}. L'absence de cette corrélation dans le cas du Co₅Al, démontre qu'une partie des cations Al^{III} ne se trouvent plus à l'intérieur du feuillet. On peut conclure que pour les rapports R < 5, les cations Al^{III} gardent les mêmes métaux les plus proches, c'est-à-dire six cations Co^{II}, tandis que pour R = 5 autour de ce dernier l'environnement change, toutefois les cations Al^{III} restent fortement liés à la charpente HDL et conservent un environnement octaédrique.

Par ailleurs et avec la même voie de synthèse, une coprécipitation en milieu basique (LiOH), a permis [38] l'obtention d'une série Co_{1-z}Al_z 0 < Z < 1 (Fig. 4A).

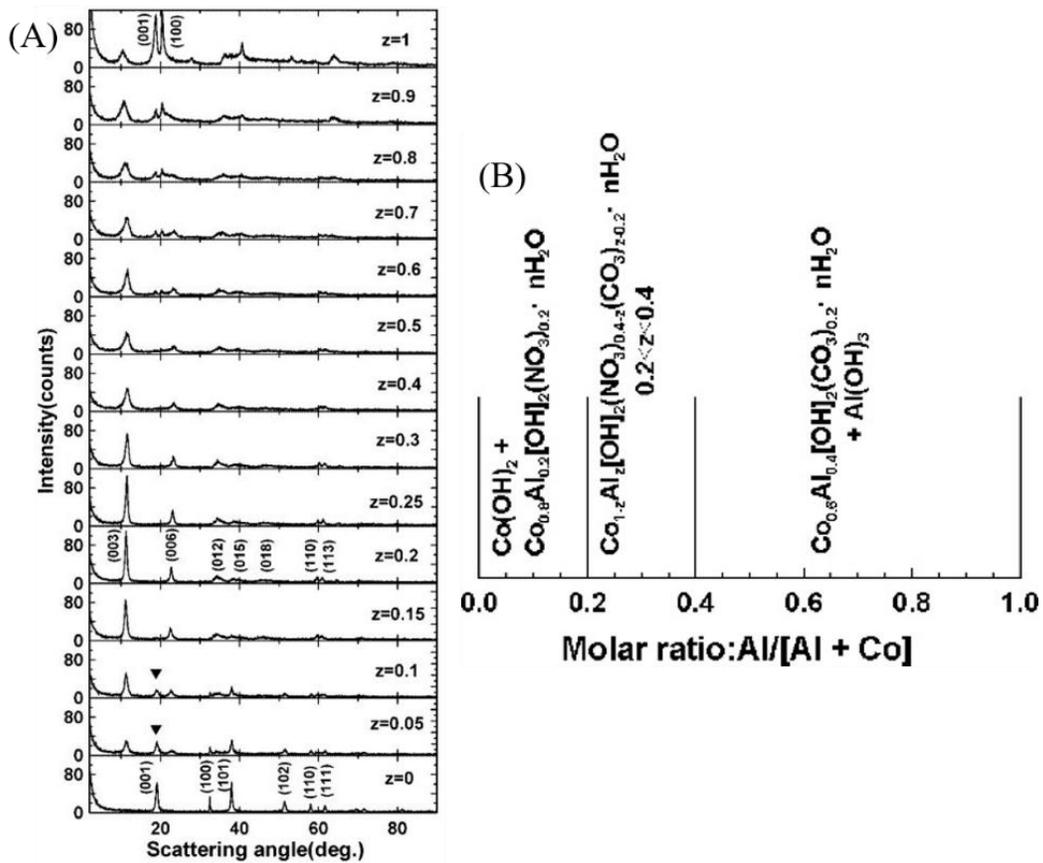


Figure 4 : (A) Diffractogrammes X de la série Co_{1-z}Al_z, (B) diagrammes de phase en fonction du taux de substitution M^{III}/(M^{III}+M^{II}) d'après [38].

Pour Z = 0, le solide coprécipité est monophasé correspondant à β-Co(OH)₂. Pour Z = 0,05, 0,1 et 0,15, soit des rapports Co/Al respectivement de 19, 9, et 5,6 les diffractogrammes X montrent la coexistence de deux

phases, β -Co(OH)₂ avec la phase HDL. Le plan (001) associé à l'impureté β -Co(OH)₂, diminue en intensité lorsque z augmente de 0 à 0,2 soit une incorporation du Co^{II} dans le feuillet HDL. Lorsque Z = 0,2, il disparaît complètement. La phase HDL sans impureté est maintenue pour les rapports Co₄Al, Co₃Al, Co_{2,3}Al et Co_{1,5}Al (0,2 < Z < 0,4). Au-delà de Z > 0,5 (soit un rapport Co₁Al) l'excès de cation Al^{III} précipite sous forme de Al(OH)₃ comme en témoigne les deux plans de diffraction (001) et (100). Pour Z = 1, cet échantillon ne contient pas de cobalt, la phase HDL formée est associée à LiAl. Par ailleurs comme le montre le diagramme de phase proposé dans cette étude (Fig. 4B), le rapport Co^{II}/Al^{III} fixé entre 1,5 et 4 permet l'obtention d'une phase HDL sans impureté, toutefois les auteurs n'ont pas étudié l'évolution du degré d'oxydation du Co dans cet intervalle de composition. Au-delà du détail que nous apporte cette information structurale, il semble être possible de combiner Co et Al dans des proportions variables dans une structure HDL, allant d'un rapport Co/Al de 1,5 jusqu'à 4. A partir du rapport 5, la phase HDL est maintenue par une oxydation partielle du cobalt avec une sortie partielle des cations Al^{III} du feuillet.

D'autre part Radha et al. [39] ont montré, en utilisant une caractérisation structurale par DRX combinant les méthodes d'affinement de Rietveld et DIFFaX, que la structure HDL pouvait accommoder uniquement du Co^{II} dans une structure Co₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O de polytype R1 (groupe d'espace R $\bar{3}$ m). Dans une étude précédente, les mêmes auteurs [40] avaient montré l'impact du pH de coprécipitation sur le pourcentage de fautes d'empilement (20% à pH 8 et 55% à pH 10). Des phases Co^{II}Al de compositions analogues (Co^{II}₂Al-CO₃ et Co^{II}₂Al-Cl) ont été obtenues et caractérisées par affinement de Rietveld des profils de raies de DRX par Johnsen et al. [41]. Dans cet article, les auteurs ont montré, par des mesures DRX *in-situ* résolues dans le temps au cours d'échanges anioniques impliquant les anions CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻, la flexibilité structurale des feuillets Co₂Al qui favorise selon les cas des transformations impliquant une phase unique ou deux phases HDL ou encore une phase à combinaison mixte Cl⁻/NO₃⁻. Comparée à la coprécipitation, la méthode urée permet d'améliorer la cristallinité conduisant à la formation de plaquettes micrométriques bien définies pour Co₂Al [42](Fig. 5).

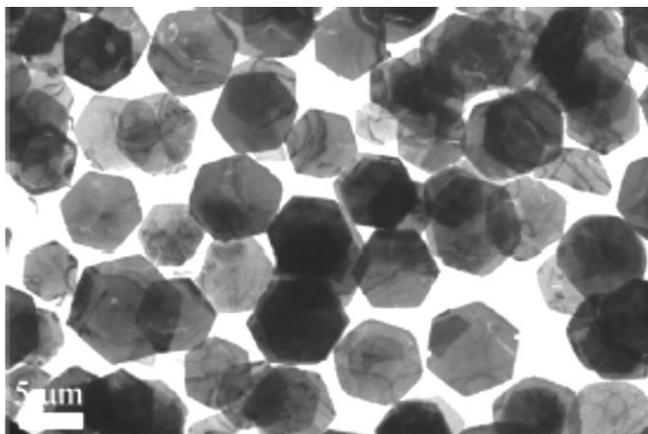


Figure 5 : Images de microscopie électronique à transmission (TEM) de la phase HDL Co_2Al -HDL préparée par la méthode urée d'après [42].

D'autre part, le cobalt a également été associé au Zn^{II} et au Mg^{II} en tant que métal trivalent. La phase ZnCo est obtenue par coprécipitation en présence d'un agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [43] pour assurer l'oxydation partielle du Co^{II} en Co^{III} . La composition cationique des feuillettes est déterminée par XPS (une technique d'analyse de surface). Une déconvolution du spectre XPS du $\text{Co}2\text{p}$ montre qu'une partie du cobalt reste en cations divalent pour maintenir une composition HDL $\text{Zn}_1\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{II}}$. Pour le même rapport mais cette fois avec le magnésium, la phase MgCo [44] est obtenue par coprécipitation en milieu alcoolique en utilisant le 2-méthylimidazole comme base retard source de (OH^-) Dans ce cas également, les données XPS montrent la coexistence du Co^{II} et Co^{III} . Même sans avoir recours à un oxydant, le cobalt s'oxyde partiellement et spontanément en Co^{III} favorisant la formation de la phase HDL.

2.1.2 HDL à base de manganèse

Depuis plusieurs années, les phases HDL à base de Mn suscitent un intérêt majeur dans plusieurs domaines, plus particulièrement en photocatalyse comme précurseurs pour la synthèse d'oxydes métalliques pour la photodégradation du phénol [45], 4-chlorophenol [46] ou bien comme agents de contraste, pour cartographier les cellules cancéreuses dans le corps par imagerie par résonance magnétique dont le but de traiter les tumeurs d'une manière ciblée [47].

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la variation des degrés d'oxydation du Mn dans la matrice HDL Sun et al. [48] ont obtenu une série Mn_rAl -HDL par la méthode de coprécipitation, en présence

d'anions carbonate et sous bullage N_2 pour éviter l'oxydation du Mn. Les diffractogrammes X de ces phases sont repris dans la Figure 6.

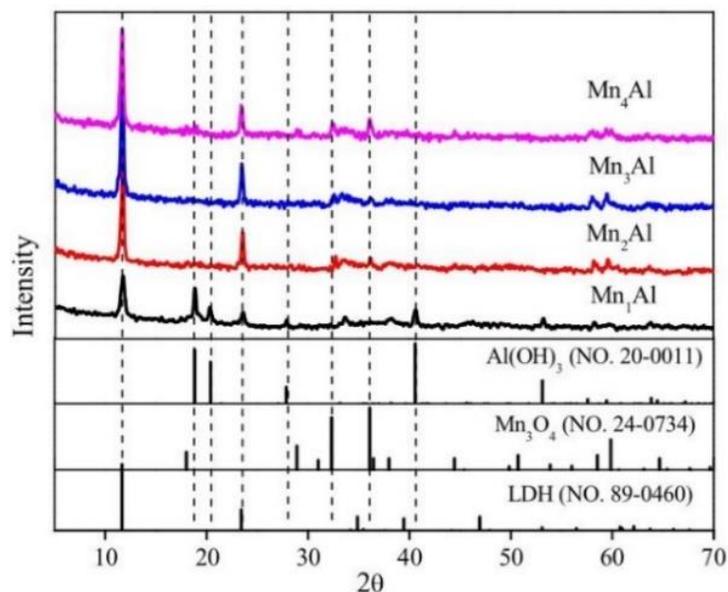


Figure 6 : Diffractogrammes X de la série Mn_RAl -HDL d'après [48].

Pour $R = 1$, le diffractogramme révèle la coexistence de la structure HDL avec une impureté $Al(OH)_3$ qui est due à l'excès du cation trivalent Al^{III} , tandis que pour $R = 3, 4$, le Mn^{II} est partiellement oxydé en Mn^{III} , sans pour autant être incorporé dans la phase HDL mais plutôt précipité sous forme d'une spinelle Mn_3O_4 . Un rapport $R = 2$ semble être favorable à la formation de la phase HDL. Ce rapport 2 a également été obtenu par Zuo et al. [49] avec la même voie de synthèse. Ils rapportent des plaquettes hexagonales bien définies avec une taille des particules monomodales (200 nm), caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) et diffusion dynamique de la lumière (DLS). La déconvolution du spectre XPS du Mn2p montre que 40% du manganèse est oxydé en Mn^{III} , la composition des feuilletts proposée est $(Mn_{0,6}^{II}Mn_{0,4}^{III})_2Al$. Ce serait alors une phase HDL excédentaire en cation trivalent, composition inhabituelle pour cette structure.

Le manganèse peut être aussi stabilisé sous la forme de cation trivalent Mn^{III} dans la structure HDL en association avec Mg^{2+} , comme par exemple pour la phase $MgMn$ préparée par Hansen et al.[50] par coprécipitation d'un mélange $Mg(NO_3)_{2(aq.)}/MnCO_{3(aq.)}$ ou $Mg(NO_3)_{2(aq.)}/MnCl_{2(aq.)}$ dans un milieu basique à $pH = 9$ en présence d'un bullage à l'air pour forcer l'oxydation du manganèse. La cristallinité de la phase

augmente dans le sens de l'augmentation du rapport Mg/Mn pour atteindre un optimum à la composition Mg_3Mn . Pour des rapports supérieurs, des impuretés sont observées telles que la manganite (γ - $MnOOH$), preuve indirecte de l'oxydation du Mn à l'état III. Les auteurs ont proposé un mécanisme de formation de la phase HDL dans le cas de l'utilisation du mélange réactif $Mg(NO_3)_{2(aq.)}/MnCO_{3(aq.)}$ faisant intervenir des étapes d'oxydation, d'hydrolyse et de condensation de complexes de Mn^{II} et Mn^{III} (Fig. 7).

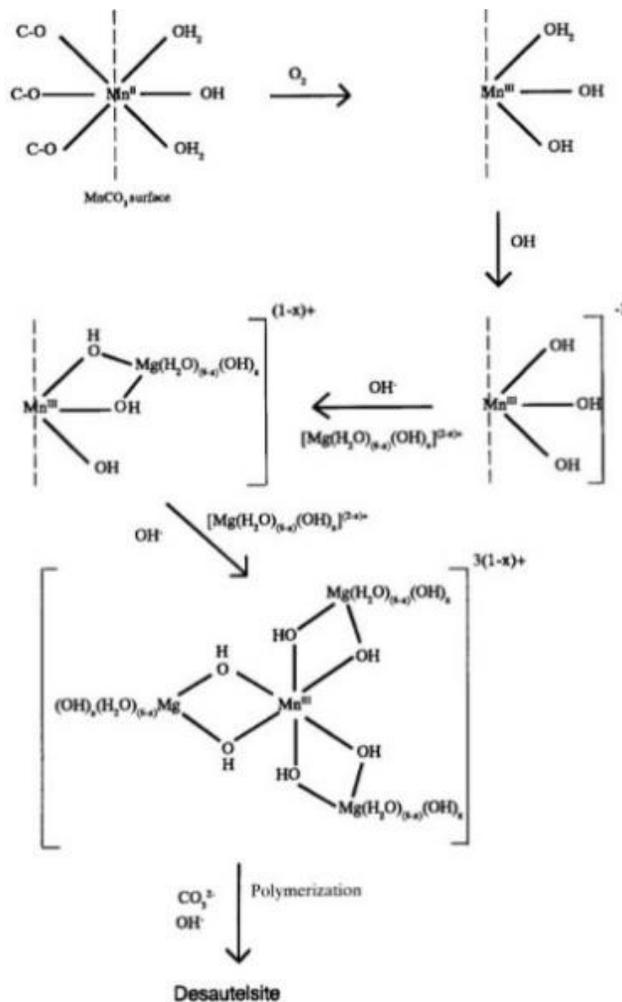


Figure 7 : Mécanisme de la formation de la phase HDL $MgMn$ par oxydation du $MnCO_3$ d'après [50].

Par la suite en se basant sur cette précédente étude, Fernandez et al. [51] montrent qu'avec la même stratégie de synthèse le rapport $R = 3$ conduit à une phase mieux cristallisée où le manganèse est partagé en deux degrés d'oxydation Mn^{II} et Mn^{III} . Cette constatation est faite grâce à la technique réduction en température programmée (RTP) qui consiste à chauffer dans une atmosphère inerte (Ar) et sous flux d'un gaz réducteur,

le dihydrogène, le matériau étudié. Le H₂ consommé en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la proportion du manganèse oxydé. La combinaison cationique est donnée comme suit : Mg_{0,75} Mn^{II}_{0,04} Mn^{III}_{0,21}(OH)₂(CO₃)_{0,11}·nH₂O, le rapport M^{II}/M^{III} = 3,7. D'un point de vue structural, la seule phase avec une caractérisation approfondie a été publiée par Li et al. [52]. Ils ont obtenu une phase Mg₃Al dopée au manganèse en deux étapes (Fig. 8).

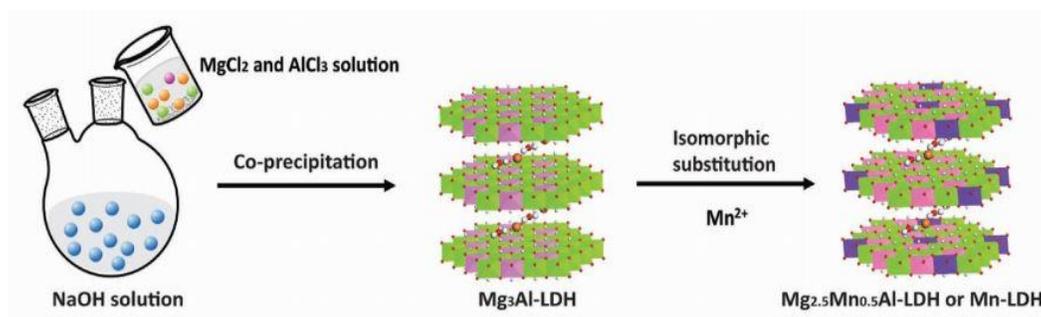


Figure 8 : Schéma de synthèse de la phase Mg₃Al-LDH dopée au Mn d'après [52].

En premier lieu la synthèse du Mg₃Al par coprecipitation, et en second lieu, la substitution du Mg par Mn est faite en introduisant une solution de MnCl₂ dans une suspension aqueuse de Mg₃Al, sous atmosphère N₂ pour éviter l'oxydation du Mn^{II}. Le mélange est laissé sous une agitation pendant 12 h. L'incorporation Mn est mise en évidence par l'augmentation du paramètre de maille **a** de 3,00 Å avant dopage à 3,02 Å après dopage (Fig. 9A). La composition chimique donnée par EDX est Mg_{2,5}Mn_{0,5}Al.

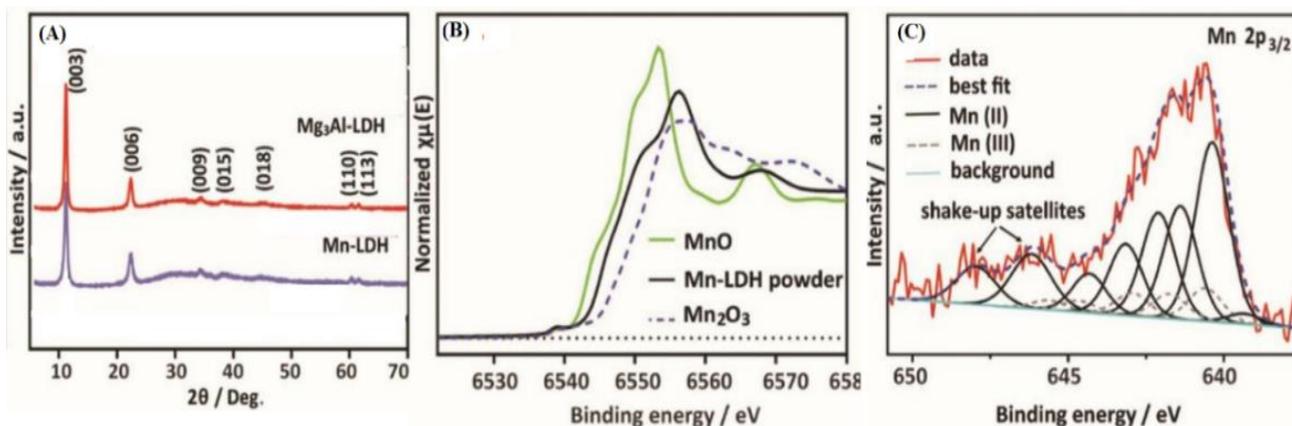


Figure 9 : (A) Diffractogrammes X de la phase Mg₃Al-LDH avant et après dopage au Mn ; (B) spectres XANES de la phase Mg_{2,5}Mn_{0,5}Al et des phases de références (MnO, Mn₂O₃), (C) Spectre XPS du Mn 2p_{3/2} d'après [52].

Par comparaison aux deux phases Mn_2O_3 et MnO , le spectre XANES du $\text{Mg}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Al}$ (Fig. 9B) confirme la coexistence des deux degrés d'oxydation Mn^{II} et Mn^{III} , la proportion de chacun est estimée par la déconvolution du spectre XPS (Fig. 9C) à 85% Mn^{II} et 15% Mn^{III} . Ainsi la composition finale est $\text{Mg}_{2,5}\text{Mn}^{\text{II}}_{0,425}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,075}\text{Al}$, avec un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 2,72$.

De la même manière, mais avec un pH fixé à 9,5 et un rapport différent $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 2$, Li et al. [53] ont obtenu la phase $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2$. L'étude en fonction l'anion intercalé est montré dans la figure 10.

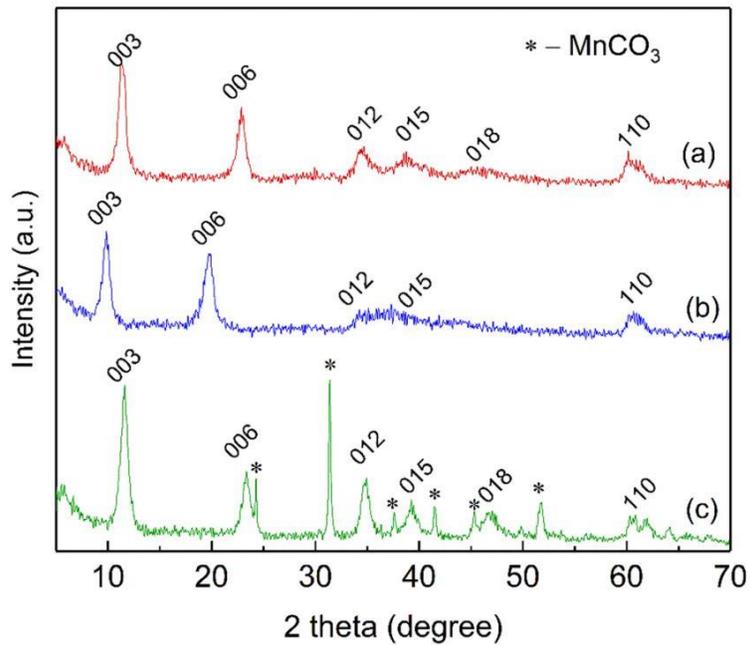


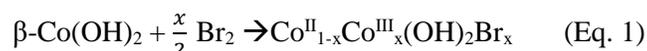
Figure 10: Diffractogrammes X de (a) $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{Cl}^-)$, (b) $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{NO}_3^-)$, (c) $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{CO}_3^-)$ d'après [53].

Bien que la phase HDL soit identifiée pour les trois anions, la synthèse en présence d'anions CO_3^{2-} conduit à la formation de l'espèce MnCO_3 , tandis que pour les NO_3^- et Cl^- , la phase HDL formée ne présente aucune impureté. D'autre part, les intensités élevées des plans de diffraction (012), (015) et (018) témoignent d'une meilleure cristallinité de la phase $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{Cl}^-)$. L'augmentation du paramètre de maille de la phase $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{Cl}^-)$ par rapport à celui de $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Al}_2(\text{NO}_3^-)$, prouve que l'anion Cl^- intercalé favorise l'incorporation du Mn dans le feuillet HDL. Les degrés d'oxydation du manganèse, estimés par XPS, pour la composition : $\text{Mg}_{2,9}\text{Mn}^{\text{II}}_{0,84}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,16}\text{Al}_2(\text{Cl}^-)$ correspondent à un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ égal à 1,73.

Ces travaux constituent une base de la compréhension des mécanismes de formation des phases HDL-MVM, montrant la flexibilité de ces métaux à valence mixte pour s'accommoder aux contraintes de la structure des phases HDL.

2.1.3 HDL mono-métalliques

Comme nous l'avons vu précédemment pour les phases CoAl, le Co^{II} peut partiellement s'oxyder au cours de la synthèse des HDL en Co^{III}. La première phase HDL Co^{II}Co^{III} a été rapportée par Zapata et al. [54] en 2001. Elle est synthétisée par irradiation micro-ondes à partir d'un précurseur Co(OH)₂. Cette technique permet l'obtention rapide de la phase HDL, en réduisant le temps de cristallisation il en résulte des phases polycristallines avec des particules de petites tailles. Dans cette étude, le temps d'irradiation impacte drastiquement l'obtention de la phase, notons que cette phase est très peu cristallisée et présente une impureté en Co₃O₄. La même phase a été obtenue par une synthèse topochimique [55] (Eq. 1) à l'aide du dibrome (Br₂) qui est à la fois l'agent oxydant et le générateur de l'anion Br⁻ à intercaler pour compenser la charge des feuillets.



La structure proposée est stabilisée par un rapport Co^{II}/Co^{III} = 2 (x = 0,33), valeur déterminée par XPS. Cette composition satisfait à la règle cristalochimique d'exclusion selon laquelle dans un feuillet HDL, un cation trivalent ne peut pas avoir comme premier voisin métallique un cation trivalent, du fait de répulsions électrostatiques défavorables. Cette règle impose en général un taux de substitution x ≤ 0,33. Pour satisfaire à cette règle un ordre de répartition des cations divalent et trivalent dans le plan contenant les métaux est souvent proposé. Cela est également le cas pour cette phase HDL Co^{II}Co^{III}. La phase Co^{II}Co^{III} [56] a été aussi synthétisée par la même voie de synthèse dans des conditions alcalines mais avec un oxydant différent (O₂). L'identification du cation Co^{III} dans la phase Co^{II}Co^{III} a été clairement démontrée par comparaison de son spectre XPS Co2p avec ceux d'une phase Co^{II}Al. La quantification XPS conduit à un rapport Co^{II}/Co^{III} = 2,8.

La méthode et les conditions de synthèse ont un effet direct sur ce rapport Co^{II}/Co^{III}. En effet, Chen et al [57] ont développé très récemment une nouvelle méthode de synthèse solvothermale en présence d'hexamine en milieu alcoolique, suivi d'un traitement hydrothermal à 120°C pendant 2 heures ou 4 heures. Ce temps influence considérablement l'oxydation du cobalt et le rapport Co^{II}/Co^{III}, évalué par XPS, pour 2

heures de traitement hydrothermal le rapport est estimé à 2,34 tant dit qu'à 4 heures il est de 0,53. L'analyse comparée par DRX de ces 2 composés est moins évidente car l'étalement de la raie (110) rend difficile la mise en évidence d'une évolution de la composition $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Les auteurs suggèrent néanmoins que la distance Co-Co reste constante, et donc n'est pas sensible au taux d'oxydation du cobalt.

La synthèse de phases $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ par coprécipitation à pH constant à partir de sels de Co^{II} a été réalisée au sein de notre laboratoire et décrite dans la référence [58]. Cette méthode, assez facile à mettre en œuvre, consiste à précipiter l'hydroxyde double de cobalt ($\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$) en milieu basique et ensuite à contrôler l'oxydation du Co^{II} en Co^{III} à l'aide d'un bullage à l'air ou O_2 [59]. Les conditions utilisées ont permis de préparer une phase HDL avec un rapport molaire divalent/trivalent exceptionnellement haut, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}} = 7$ sous air après 60 h de bullage contrairement à un rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}} = 13$, obtenu après 1 h 30 de bullage à O_2 . Pour un temps de bullage de 20 h, l'obtention de la structure HDL devient impossible, en effet, la totalité du Co^{II} est oxydée en Co^{III} , la formation de la phase $\text{CoO}(\text{OH})$ est identifiée. Sous air, l'analyse de surface (XPS) et l'analyse élémentaire par titration du Co^{II} par l'iode (I_2) ont donné les mêmes résultats, démontrant l'homogénéité chimique du matériau depuis la surface jusqu'au cœur. La structure locale a été examinée par spectroscopie d'absorption X (EXAFS/XANES) et par une analyse de la fonction de distribution des paires (PDF). Le XANES confirme la coexistence des deux degrés d'oxydation Co^{II} et Co^{III} (Fig. 11a).

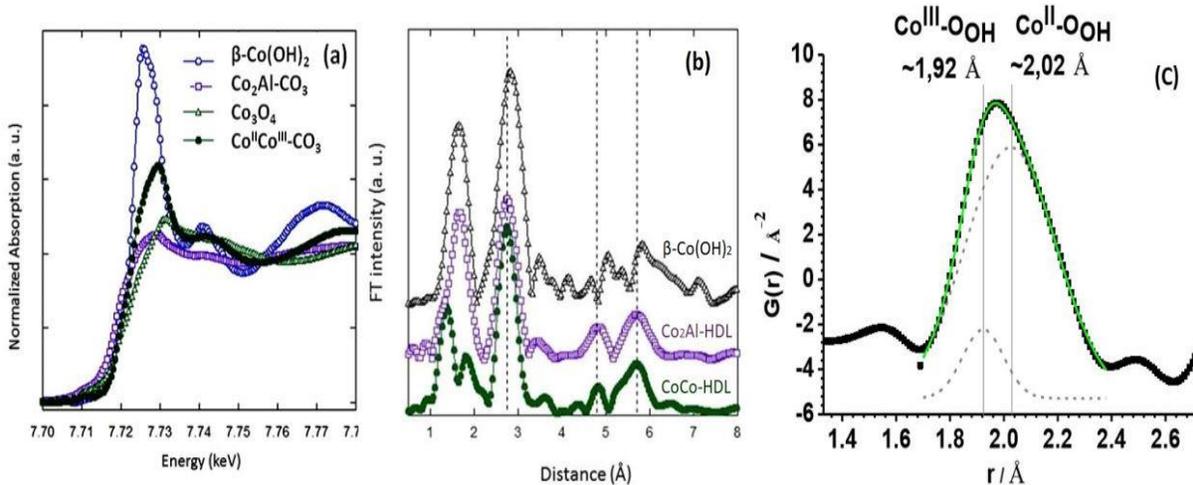


Figure 11 : (a) Spectre XANES de la phase $\text{Co}(\text{II})\text{Co}(\text{III})\text{-HDL}$ et des phases de références ($\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , Co_2Al) ; (b) transformée de Fourier k^3 -pondérée des spectres d'EXAFS (CoCo , Co_2Al , $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$) ; (c) distribution radiale de la densité électronique obtenue par la PDF de $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ correspondant aux distances $\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ d'après [58].

Le spectre EXAFS après traitement mathématique par transformée de Fourier, montre deux distances possible pour l'oxygène qui ont été attribuées à $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ à 1,92 Å, et à $\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}$ à 2,13 Å (Fig. 11b), des valeurs similaires à celles rapportées dans la littérature. Ces distances ont été aussi confirmées par analyse PDF (Fig.11c).

D'autres voies de synthèses sont possibles, par exemple pour mieux contrôler la cinétique d'oxydation du Co^{II} et la formation de la phase $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$, Xue et al. [60] réalisent la synthèse à partir d'un complexe $[\text{Co}(\text{O}^i\text{l}^e\text{y}\text{l}\text{a}\text{m}\text{i}\text{n}\text{e})]^{2+}$, réactif plus stable et moins labile que la forme aqueuse $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dans ce cas l'oxydation du cobalt est plus lente et permet d'obtenir une phase HDL CoCo bien cristallisée avec un rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}} = 2$ déterminé par XPS.

Une stratégie plus récente consiste à faire croître des phases CoCo sur des supports, comme par exemple sur une mousse de nickel (NiF) [61]. Ceci se réalise en immergeant pendant 30 s la mousse NiF dans une solution de sel de cobalt (II), suivi successivement d'un rinçage dans l'eau, puis d'une trempe dans une solution basique pH = 10 contenant NaBH_4 , pour finir par un dernier rinçage à l'eau. Le borohydrure de sodium sert d'agent réducteur, générateur des lacunes d'oxygène de la couche hydroxylée, sites de nucléations et de croissance préférentiels pour la formation de la phase supportée. Cette séquence a été répétée 60 fois pour obtenir la nano-couche d'HDL $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$. Cette phase est riche en Co^{II} comme en témoigne le spectre XPS du $\text{Co}2\text{p}$, ce qui suggère une oxydation modérée du cobalt à l'air, toutefois le rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ n'est pas rapporté.

Il paraît évident que les techniques de caractérisations structurales fines comme le XANES, EXAFS et la PDF sont des points clé pour la compréhension de la répartition cationique au sein du feuillet HDL. La structure locale pour la phase CoCo a été étudiée uniquement par notre laboratoire, et a permis entre autre de relier les propriétés électroniques aux performances électrochimiques de ce matériau. Cependant le développement de ces matériaux pour parvenir à des applications réelles demande encore des optimisations.

2.2 HDL avec plusieurs cations à valence mixtes : NiCo, NiMn, CoFe, CoMn

2.2.1 HDL NiCo

Les phases HDL NiCo, reportées dans la littérature, font l'objet d'études très exhaustives souvent utilisés comme des capteurs chimiques biomimétiques pour la détection du glucose [62], de H_2O_2 [63], de

l'acetylcholine [64], ou encore pour des applications pour le stockage d'énergie [65]. Elles restent cependant jusqu'à aujourd'hui dépourvue d'une étude structurale approfondie.

Comme déjà évoqué précédemment, la méthode de synthèse joue de manière déterminante sur les propriétés morphologiques de la phase HDL et donc sur sa réactivité. Dans l'exemple suivant, des phases HDL NiCo, à rapports Ni/Co variables avec une morphologie microsphères 3D communément appelée *Flower-like* ont été préparées par un procédé de coprécipitation (Fig. 12) utilisant une base retard et assistée par un traitement hydrothermal [66].

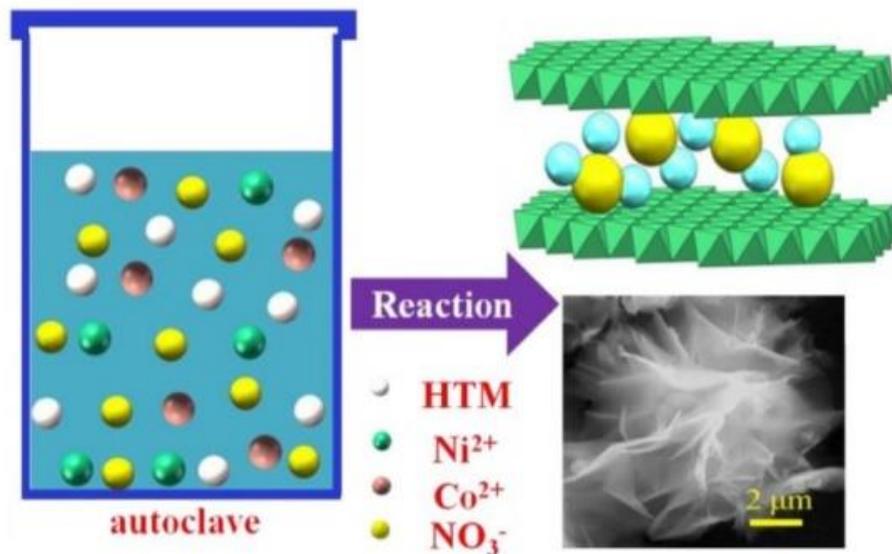
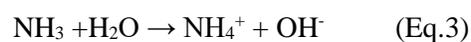


Figure 12 : Préparation de la phase HDL NiCo de morphologie flower-like par voie coprécipitation hydrothermale d'après [66].

La formation de la phase NiCo se fait en trois étapes. La première étape étant l'hydrolyse de l'hexaméthylènetétramine (HTM) (Eq 2) :



La génération de NH₃ en présence de H₂O permet de former OH⁻ (Eq.3) :



Les cations Ni^{2+} et Co^{2+} réagissent avec OH^- pour former l'hydroxyde mixte de cobalt et de nickel. Le cobalt divalent est partiellement converti en cobalt trivalent avec l'oxygène dissous provenant de l'air. Ainsi une série Ni:Co (4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4) a été obtenue, dont les diffractogrammes X et les spectres FTIR sont présentés dans la figure 13. Ces résultats montrent clairement la formation de structures HDL avec les raies de diffraction et les bandes de vibrations en IR typiques et l'absence d'impureté. La phase Ni_1Co_1 est la phase la mieux cristallisée (les bandes de vibration $< 900 \text{ cm}^{-1}$ associées aux feuillettes HDL sont plus intenses et plus fines). Le paramètre du réseau c , augmente légèrement de 27,52 à 28,06 Å pour les rapports riches en Ni (de Ni:Co 4:1 à 1:1) et diminue de 28,06 à 27,82 Å avec la diminution du rapport Ni:Co (1:1 à 1:4), montrant que la charge du feuillet augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt, suggérant une incorporation plus grande du Co^{III} dans la matrice HDL.

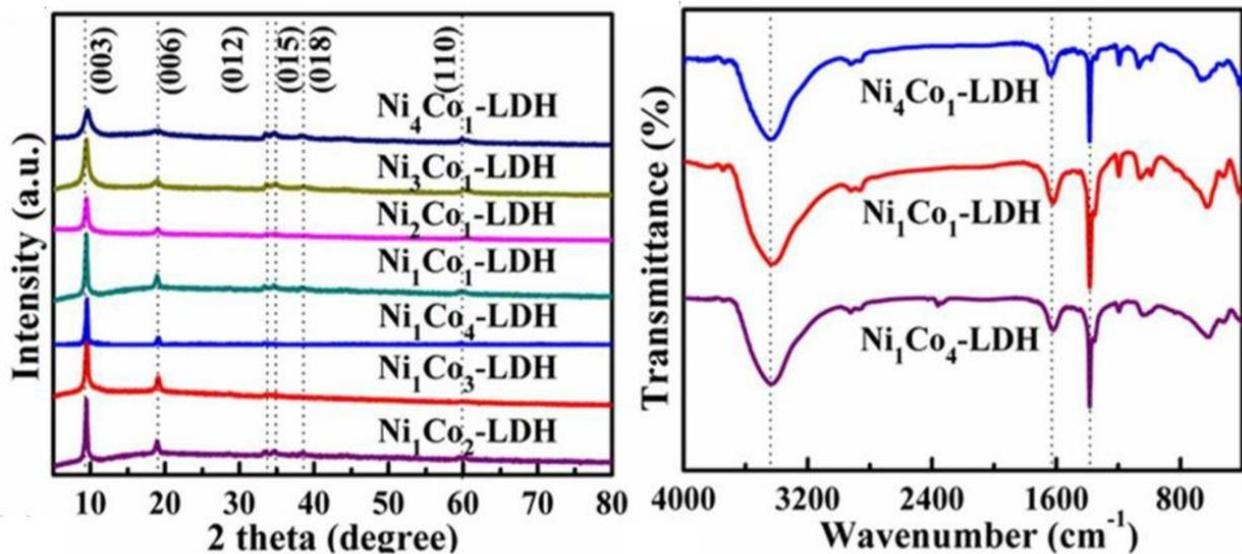


Figure 13 : (A) Diffractogrammes X de la série NiCo-HDL. B) spectres FTIR de Ni_4Co_1 , Ni_1Co_1 et Ni_1Co_4 d'après [66].

L'analyse élémentaire quantitative par ICP (*Inductively coupled plasma*) a montré une forte divergence du rapport Ni/Co réel par rapport au rapport initialement fixé (Tableau 2) montrant dans tous les cas un défaut de Co. Avec une diminution du rapport Ni/Co, la proportion de Co^{III} ainsi que la densité de charge des couches ($\sigma = x.e/a^2 \sin 60^\circ$) augmentent, l'interaction coulombienne entre les couches hydroxydes et l'anion interfoliaire augmente, ce qui explique la diminution du paramètre de maille c . De la même manière, le rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ quantifié par XPS (Fig. 14) diminue progressivement avec le rapport Ni/Co, dû à une

augmentation progressive de Co^{III} (Fig. 14A), pour atteindre 1,7 dans le cas du Ni_2Co . L'ensemble des formules calculées par XPS sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Compositions chimiques (ICP, XPS) et densités de charge des phases NiCo-HDL [66].

Ni/Co initial	Ni/Co ICP	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ XPS	Composition $\text{Ni}^{\text{II}}_x\text{Co}^{\text{II}}_y\text{Co}^{\text{III}}_z$	X : $\text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$	σ (e/nm^2)
Ni_4Co_1	5,37	8,1	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,84}\text{Co}^{\text{II}}_{0,05}\text{Co}^{\text{III}}_{0,11}$	0,11	1,34
Ni_3Co_1	4,08	7,3	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,80}\text{Co}^{\text{II}}_{0,08}\text{Co}^{\text{III}}_{0,12}$	0,12	1,46
Ni_2Co_1	2,99	6,1	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,75}\text{Co}^{\text{II}}_{0,11}\text{Co}^{\text{III}}_{0,14}$	0,14	1,71
Ni_1Co_1	1,76	1,7	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,64}\text{Co}^{\text{II}}_{0,16}\text{Co}^{\text{III}}_{0,2}$	0,20	2,43
Ni_1Co_2	1/1	2,4	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,46}\text{Co}^{\text{II}}_{0,25}\text{Co}^{\text{III}}_{0,29}$	0,29	3,49
Ni_1Co_3	1/1,48	2,3	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,41}\text{Co}^{\text{II}}_{0,29}\text{Co}^{\text{III}}_{0,30}$	0,30	3,69
Ni_1Co_4	1/1,98	2	$\text{Ni}^{\text{II}}_{0,34}\text{Co}^{\text{II}}_{0,33}\text{Co}^{\text{III}}_{0,33}$	0,33	3,97

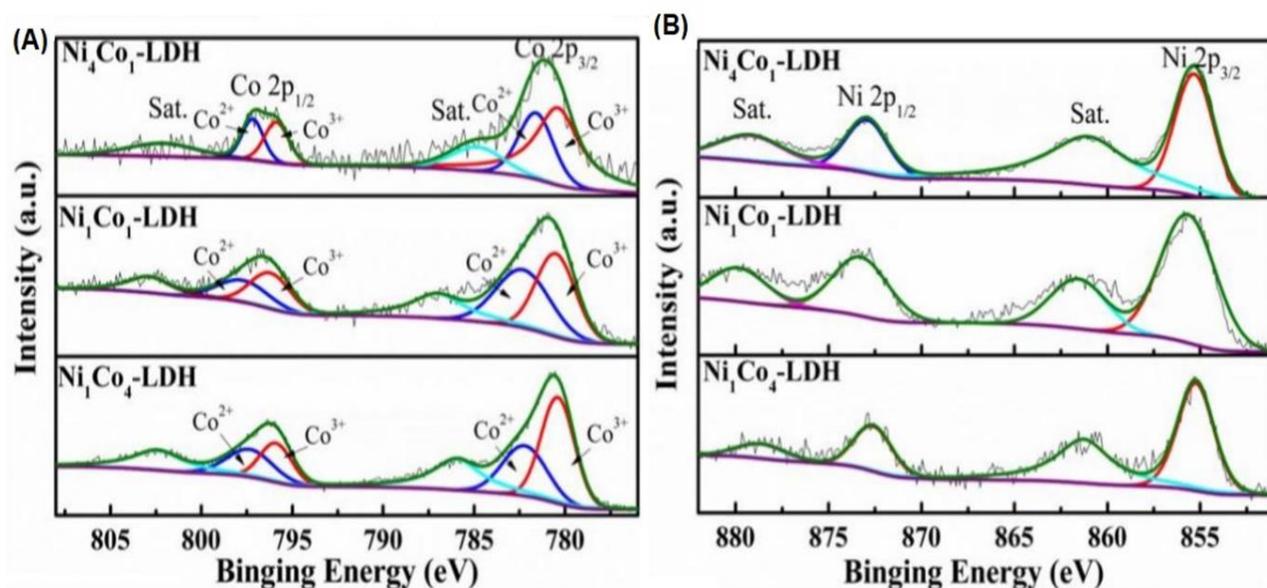


Figure 14 : Spectres XPS Co2p (A) et Ni2p (B) pour NiCo_4 , Ni_1Co et Ni_4Co d'après [66].

La valeur du rapport $\text{M}^{\text{III}}/(\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}})$ atteint la valeur maximale ($0,31\pm 0,02$) autorisée par la structure HDL (1/3) pour les faibles rapports Ni/Co (NiCo , $\text{NiCo}_{1,5}$, NiCo_2). Il est important de préciser que dans cette

série la compensation du rapport M^{II}/M^{III} n'est obtenue que par l'oxydation partiel du Co^{II} en Co^{III} , contrairement au Ni qui ne subit aucune oxydation (Fig. 14B).

Par la même voie de synthèse, Su et al. [67] ont obtenu la phase $NiCo_2$ (Fig. 15). Le diffractogramme X montre une phase peu cristallisée avec des pics de diffraction larges (Fig. 15A). La même constatation est faite, le degré d'oxydation du nickel est maintenu à Ni^{II} , alors que le cobalt subit une oxydation partielle, la composition chimique en cations métalliques est $Ni^{II} : Co^{II} : Co^{III} = 1:1:1$.

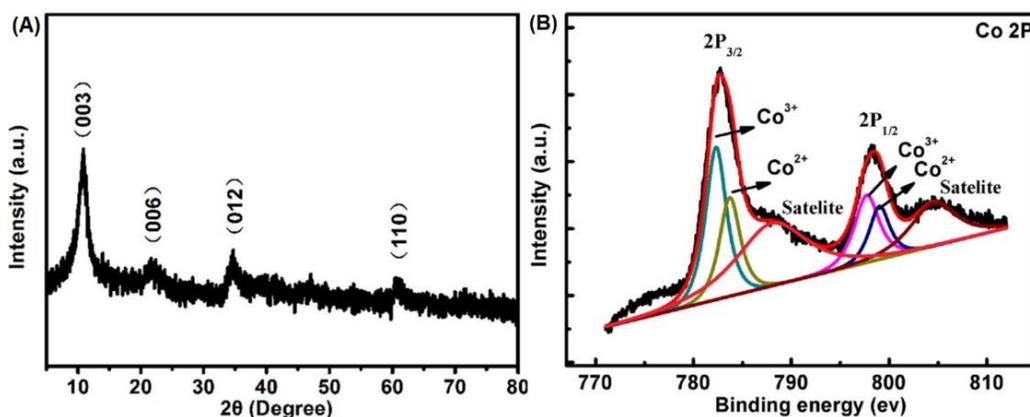


Figure 15 : Diffractogramme X (A) et spectre XPS du Co2p (B) de la phase $NiCo_2$ d'après [67].

La coprécipitation à l'urée assistée par traitement hydrothermal (TH : 120°C, 3 h) de sels de Co sur une mousse de nickel (NiF), a permis l'obtention de la phase HDL NiCo déposée à la surface de la mousse (NiCo/NiF) (avec un rapport Ni/Co = 1) [68]. L'analyse XPS montre la coexistence du Co aux deux degrés d'oxydation Co^{II} et Co^{III} , alors que le Ni reste en Ni^{II} . De manière analogue (TH : 150°C, 5 h), Han et al. [69] ont réussi à faire croître la phase NiCo HDL sur une mousse de nickel prés traitée à l'acide. La NiF constitue à la fois la source de Ni pour la synthèse de l'HDL NiCo et le support de croissance. La caractérisation par XANES confirme la spéciation du Co en Co^{II} et Co^{III} . Peu importe la voie de synthèse, le Co reste le seul cation oxydable pour permettre la formation de la phase HDL, il semble aussi que le rapport Ni/Co joue un rôle important dans l'évolution de son oxydation. La modulation des propriétés cristallines et morphologiques a été obtenue par Wang et al. [70] en réalisant la coprécipitation des sels de Ni^{II} et Co^{II} en milieu alcoolique (méthanol) en présence du complexant 2-methylimidazole (voie MIM) sur des nanofibres de carbone (CFs) (TH : 120°C, 10 h). La formation des complexes organométalliques intermédiaires, facilement oxydables à l'étape de séchage, limite la croissance de cette phase qui apparaît bien moins cristallisée que la phase obtenue par urée-TH (Fig. 16).

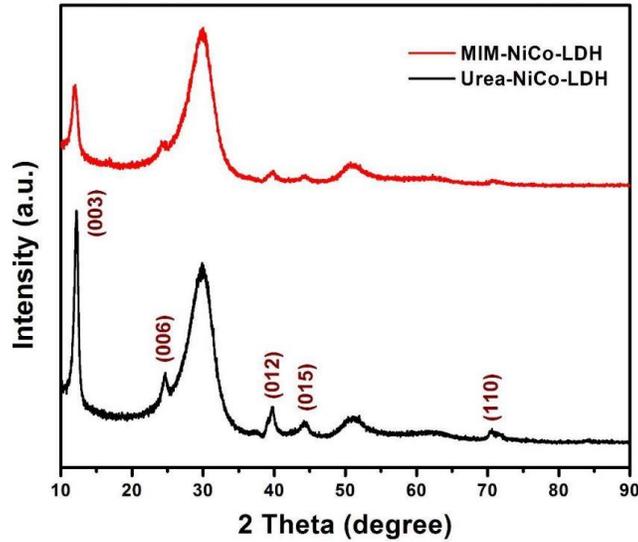


Figure 16 : Diffractogrammes X de la phase NiCo-HDL synthétisée par les voies MIM et urée d’après [70].

L’étude XPS de cette phase NiCo(Urée) montre que 41% du Co^{II} est oxydé en Co^{III} aboutissant à une phase $\text{NiCo}^{\text{II}}_{0,59}\text{Co}^{\text{III}}_{0,41}$ où le rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 3,9$. L’étude de divers rapports a été réalisée ($0,25 < \text{Ni}/\text{Co} < 4$). Dans ce cas la phase HDL est maintenu jusqu’à un rapport $\text{Ni}/\text{Co} = 0,5$. Pour un rapport inférieur bien que la phase HDL est présente une impureté est clairement identifiée (Fig. 17A).

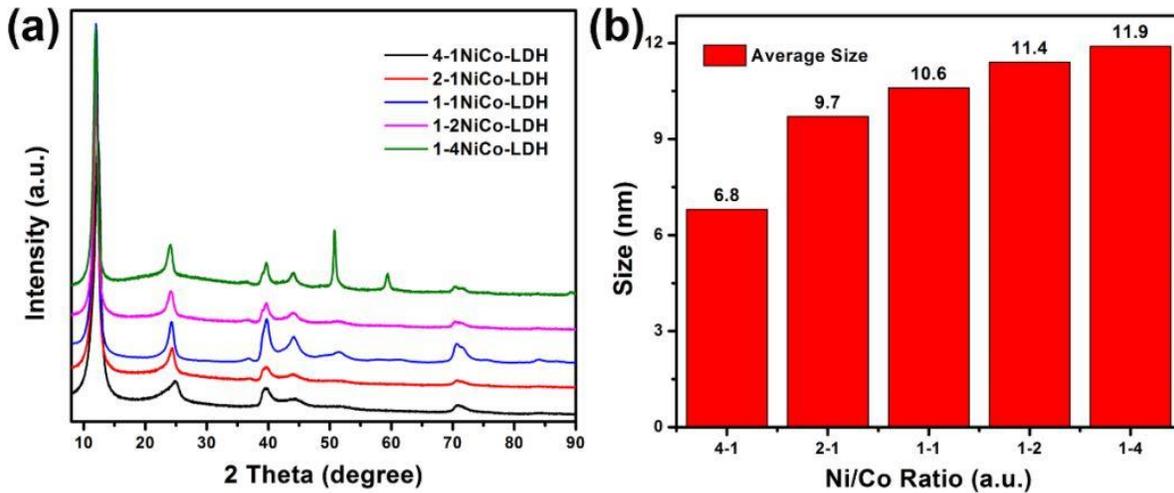


Figure 17 : (a) Diffractogrammes X de la série $0,25 < \text{Ni}/\text{Co} < 4$ par la voie urée, (b) épaisseur moyenne de la couche HDL enrobant le CFs d’après [70].

Par ailleurs, l'évolution de l'épaisseur moyenne de la couche HDL entourant les CFs a été évaluée par l'équation de Scherrer, l'épaisseur augmente progressivement de 6,8 jusqu'à 11,9 nm avec la diminution du rapport Ni/Co (Fig. 17B). Une étude complémentaire des mêmes auteurs [71] par XANES sur la phase obtenue par MIM (Fig. 18) a montré la coexistence du Co et du Ni aux deux degrés d'oxydation +II et +III, suggérant une composition métallique, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$, toutefois les abondances relatives de chaque degré d'oxydation n'ont pas été rapportées.

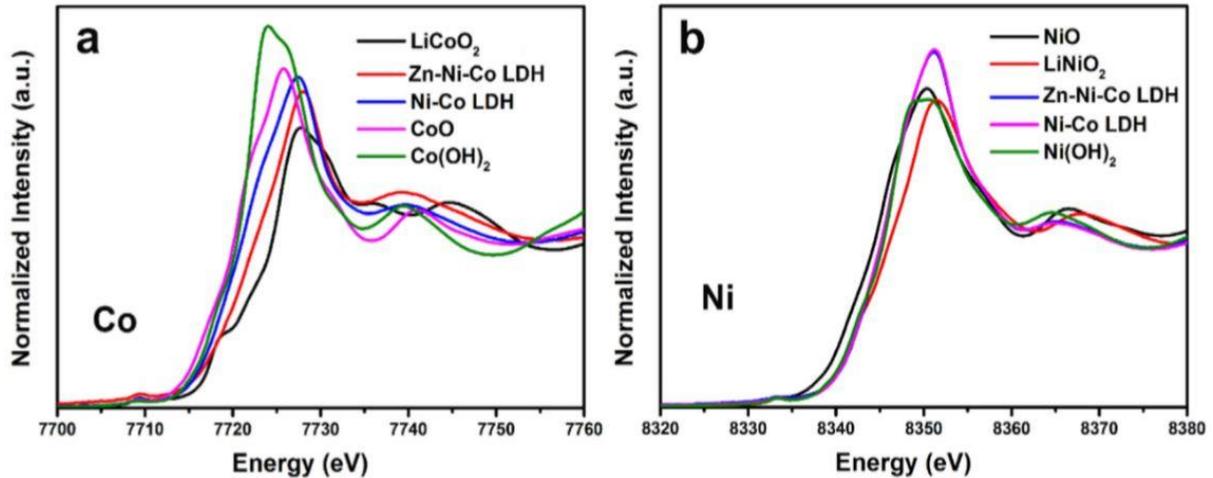


Figure 18 : (a) Spectres XANES du Co avec des références en Co^{II} et Co^{III} , (b) spectres XANES du Ni avec des références en Ni^{II} et Ni^{III} d'après [71].

2.2.2 HDL NiMn

Les systèmes à base de NiMn suscitent un intérêt croissant dans le domaine du stockage d'énergie en particulier pour l'élaboration de super-condensateurs, comme décrit dans la revue de Yan et al. [72]. Ces phases peuvent être préparées de diverses manières. Zhou et al [73] préparent une série HDL $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}$ avec $0 < x < 1$ par coprécipitation sous bullage continu d'air. Les diffractogrammes X relatifs aux phases ainsi préparées sont présentés dans la figure 19. Sur la base de la DRX, l'existence d'une phase HDL NiMn pure semble restreinte au domaine de composition $x = 5/6$. Pour ce rapport $\text{Ni}_{5/6}\text{Mn}_{1/6}$ la totalité du Mn est oxydé en M^{III} conduisant à un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 5$. Pour tous les autres rapports, les impuretés $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ou Mn_3O_4 spinelle apparaissent.

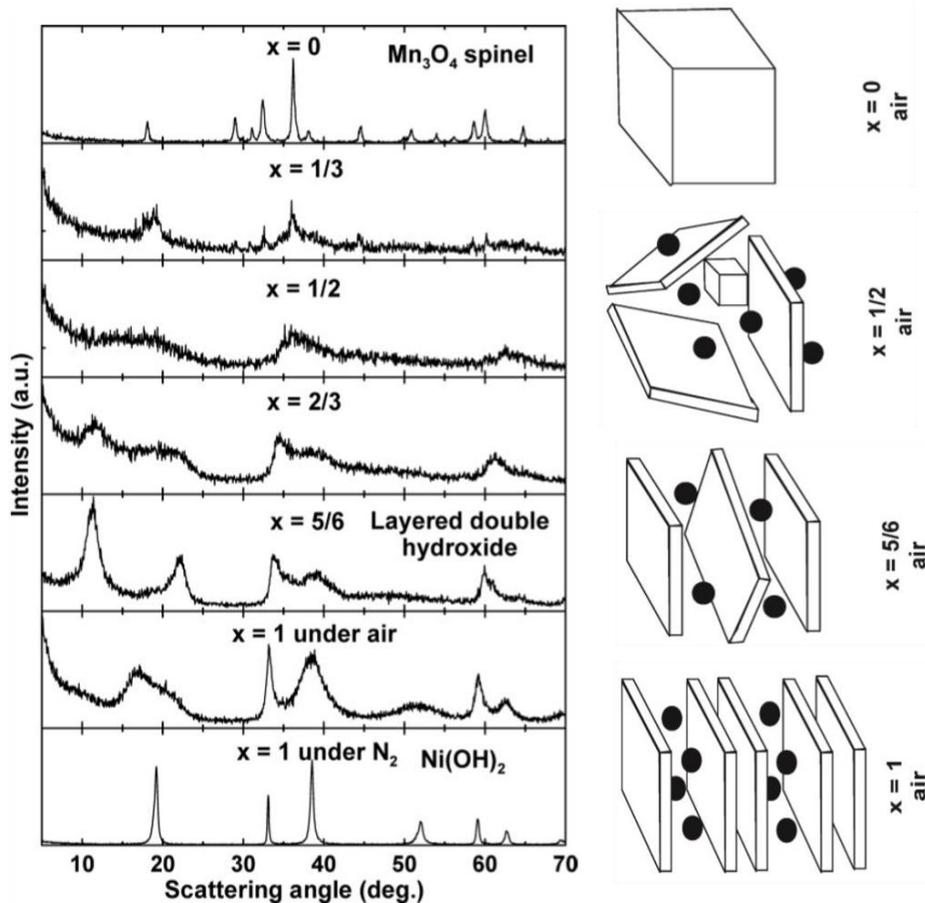


Figure 19 : Diffractogrammes X de la série Ni_xMn_{1-x} d'après [73].

D'autre part, une phase pure Ni_2Mn a été obtenue par voie hydrothermale [74] en présence de H_2O_2 comme oxydant (TH : 90 °C, 4 h). Les spectres XPS du Ni2p et Mn2p montrent que l'oxydation ne touche que le Mn ($Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$) conduisant au rapport $M^{II}/M^{III} = 2$.

Luo et al. [75] ont préparé une phase HDL Ni_3Mn-Cl déposé sur des nanotubes de carbones ($Ni_3Mn-Cl/CNTs$) par coprécipitation sous bullage continu de O_2 (utilisé comme oxydant) et en présence de CNTs. L'analyse XPS confirme encore une fois que l'oxydation ne touche que le manganèse, mais cette fois avec la coexistence des trois degrés d'oxydation Mn^{II} , Mn^{III} et Mn^{IV} (ce dernier étant considéré comme une impureté), la composition est $Ni_3^{II}Mn^{II}Mn^{III}$ avec un rapport $M^{II}/M^{III} > 3$. La précipitation en milieu alcoolique (méthanol) en présence d'un tensioactif, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), permet d'obtenir des microsphères de Ni_3Mn [76]. L'utilisation d'un agent complexant, l'éthylènediamine (EN), sature la surface des cristaux primaires et entrave la croissance de ces derniers, conduisant à un

assemblage plus ordonné des nanoparticules. La figure 20 résume les étapes des différentes voies de synthèse. Dans ce cas, l'analyse XPS montre que le Mn est principalement au degré d'oxydation Mn^{III} avec une impureté en Mn^{IV} , alors que le Ni est au degré d'oxydation Ni^{II} .

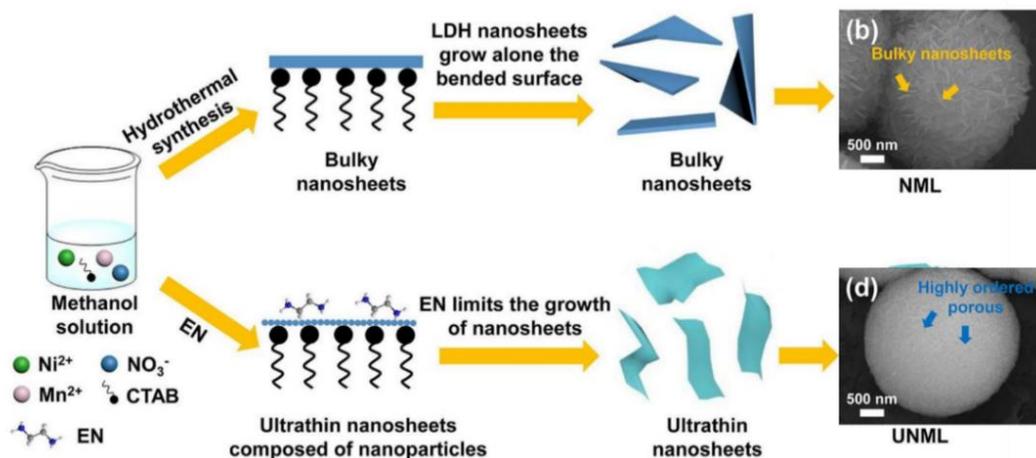


Figure 20 : Schéma de synthèse des microsphères Ni_3Mn d'après [76].

L'utilisation d'une matrice enchevêtrée de nanofils d'argent induit une croissance stratifiée épitaxiale de nanoplaquettes $NiMn$ [77] (HT: 120°C durant 18 h) (Fig. 21).

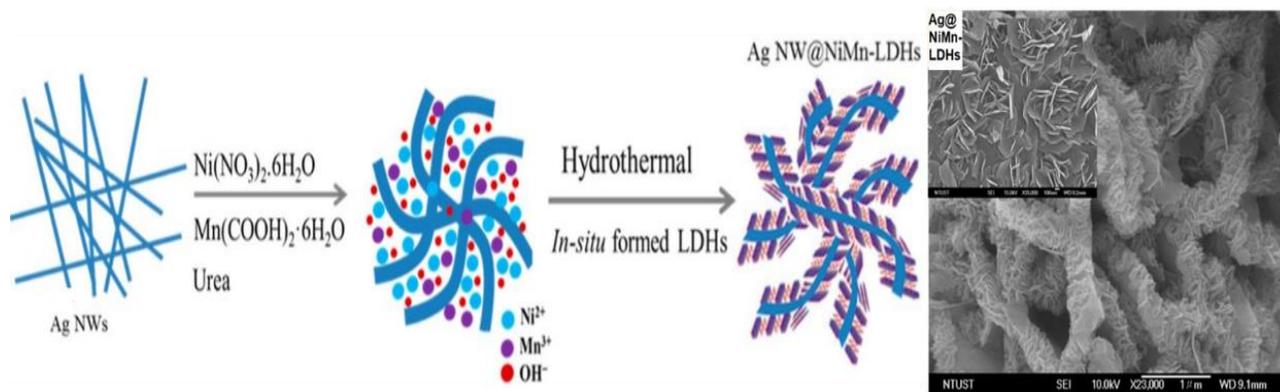


Figure 21 : Schéma de synthèse hydrothermal de $NiMn$ -HDL d'après [77].

Les spectres XANES au seuil du Ni et du Mn (Fig. 22) confirment que le Ni est au degré d'oxydation Ni^{II} , alors qu'une partie du Mn^{II} est oxydé en Mn^{III} lors de la synthèse aboutissant à une composition finale $Ni_3Mn^{II}Mn^{III}$ avec un rapport $M^{II}/M^{III} > 3$.

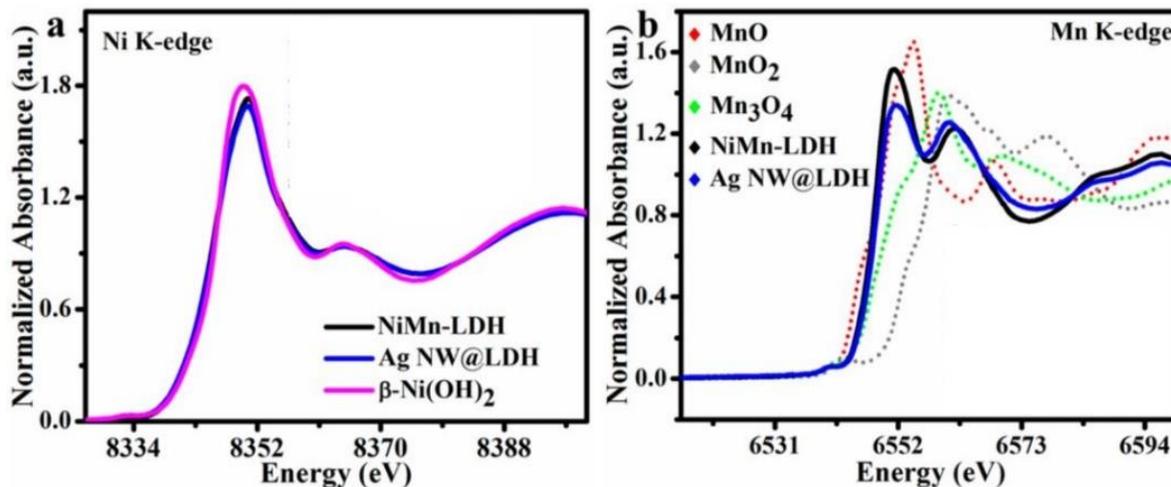


Figure 22 : Spectres XANES aux seuils K du Ni (a) et du Mn (b) de la phase NiMn d'après [77].

D'autre part, une phase HDL NiMn peut être obtenue par électrodéposition sur une mousse de nickel (NiF) [78], le processus de fabrication se fait en deux étapes (Fig. 23A) :

Etape 1 : oxydation partielle du Mn^{II} par H_2O_2 :



Etape 2 : électroréduction de NO_3^- conduisant à la formation de OH^- et à la précipitation de l'HDL



L'analyse XPS (Fig. 23B) montre la spéciation du Ni en Ni^{II} et Ni^{III} avec un rapport $Ni^{II}/Ni^{III} = 1$, et du Mn en Mn^{II} (45%), Mn^{III} (42%) et Mn^{IV} (13%). La composition finale de la phase HDL est $Ni^{II}_{0,5}Ni^{III}_{0,5}Mn^{II}_{0,45}Mn^{III}_{0,42}$ avec un rapport inhabituelle $M^{II}/M^{III} = 1$, Mn^{IV} précipitant sous la forme d'une impureté.

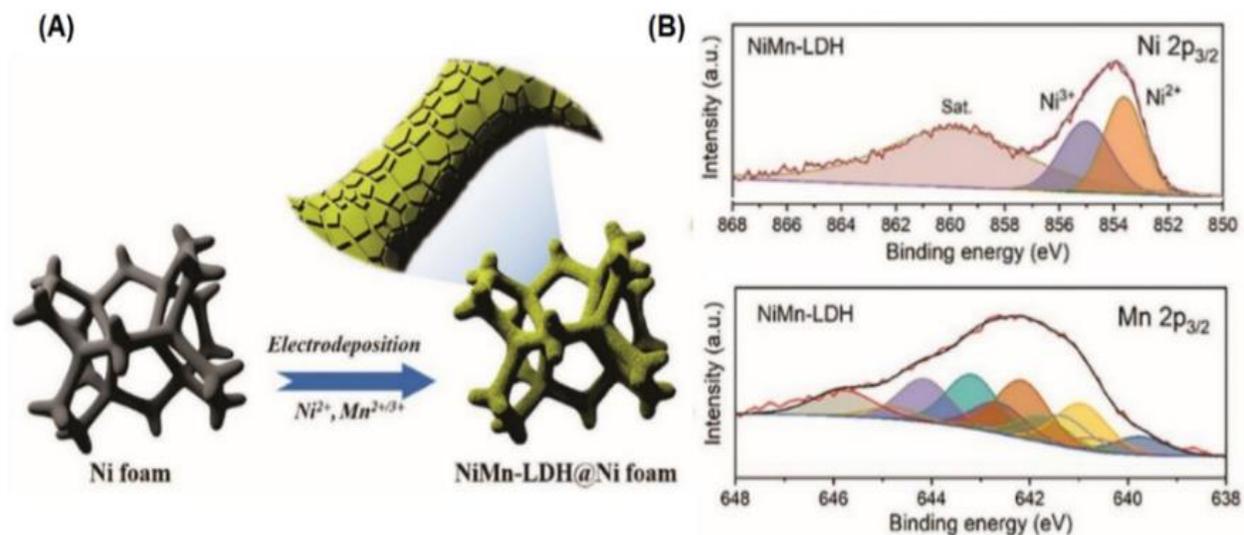


Figure 23 : Synthèse par électrodéposition (A) et spectres XPS du Ni 2p et du Mn2p (B) de la phase Ni₂Mn /NiF d'après [77].

2.2.3 HDL CoFe ÷

Les HDL à base de cobalt / fer ont récemment attiré énormément d'attention en raison des configurations électroniques du Co^{II} ($t_{2g}^4 e_g^3$) et du Fe^{II} ($t_{2g}^4 e_g^2$), conduisant à des matériaux facilement oxydables, les rendant prometteurs pour des applications en catalyse [79],[80]. Les avantages de leurs compositions chimiques ajustables, expliquent par ailleurs le nombre croissant d'articles rapportés dans la littérature.

La coprécipitation a été utilisée pour préparer des phases HDL CoFe. De cette manière, Ma et al. [81] préparent à partir d'un mélange de sels de Co^{II} et Fe^{III} une phase Co^{II}Fe^{III}-CO₃ sous reflux 24 h à 65 °C qu'ils déposent ensuite sur un support de charbon actif (AC) par sonication ; une morphologie Cœur/Coquille est obtenue (AC@CoFe). Le diffractogramme X montre une phase HDL sans impureté (Fig. 24A). Les spectres XPS du Co2p et Fe2p (Fig. 24B) confirment que les deux métaux restent à leur degré d'oxydation initiale, avec un rapport inhabituel $M^{II}/M^{III} = 1$.

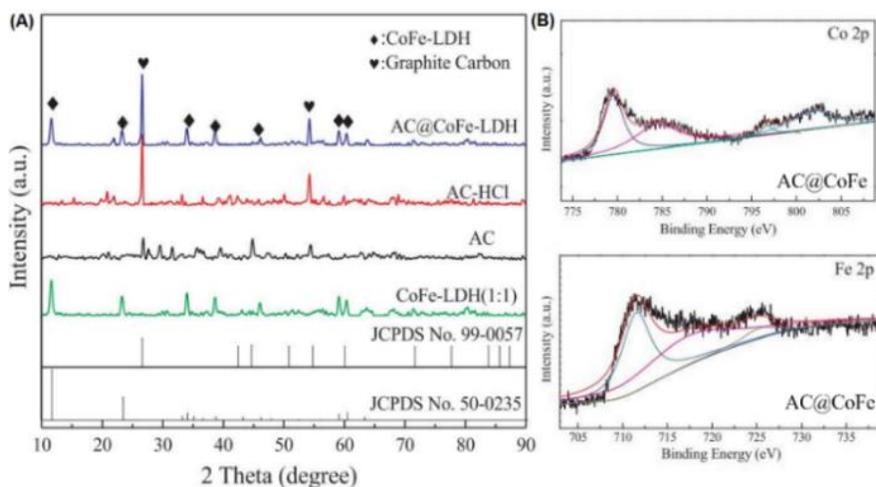


Figure 24 : Diffractogrammes X (A) et spectres XPS (B) du Co2p et du Fe2p de la phase AC@CoFe d'après [81].

Bhowmik et al. [82] ont obtenu des phases analogues par la même voie de synthèse en milieu $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{F}$, une phase cristallographiquement pure ($\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$) (Fig. 25A) et une autre imprégnée avec du nitrure de carbone (g-CN_x) ($\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}@g\text{-CN}_x$). L'analyse des spectres XPS du composite $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}/g\text{-CN}_x$, montre une composition cationique avec des valences mixtes pour les deux cations métalliques ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$) $_{0,4}$ ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) $_{0,6}$ et à nouveau un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 1$.

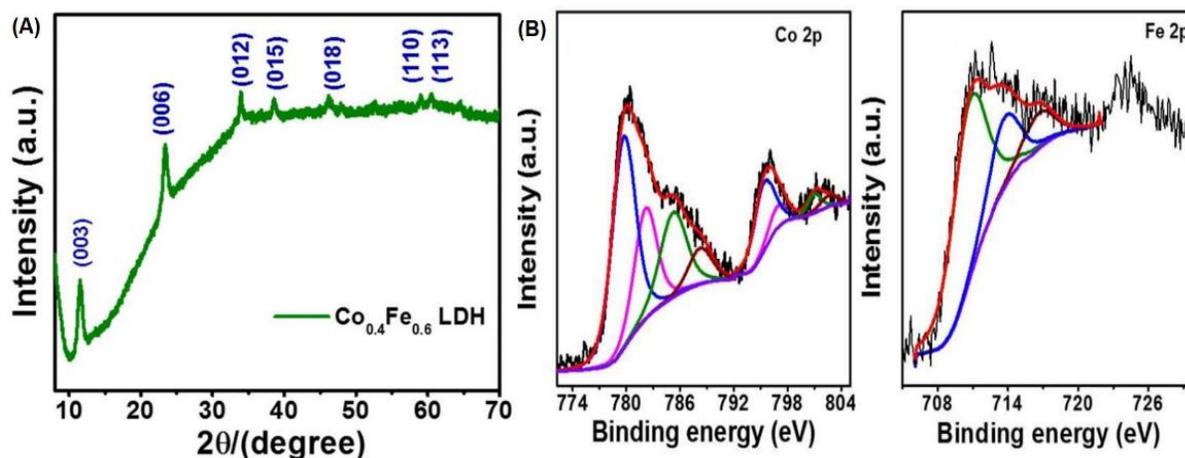


Figure 25 : (A) Diffractogramme X de la phase $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}$, (B) spectres XPS du Co2p et du Fe2p du composite $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}/g\text{-CN}_x$ d'après [82].

D'autres auteurs ont rapporté l'obtention de cette phase CoFe à valences mixtes ($\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$) avec ce rapport unique mais en utilisant la coprécipitation hydrothermale d'une solution de Co^{II} et Fe^{II} ($\text{Co}/\text{Fe} = 1$), dissous dans un mélange d'eau et éthanol contenant l'hexaméthylènetétramine (HMT) (TH : 90 °C, 10 h) [83].

De la même manière, en utilisant l'hexaméthylènetétramine, Zhao et al. [84] ont étudié l'effet du rapport initial $R = \text{Co}/\text{Fe}$ sur la formation des phases HDL pour la série Co_RFe : Co_4Fe , Co_6Fe , Co_8Fe et Co_{10}Fe en suivant le même protocole (HMT) mais en partant du Co^{II} et du Fe^{III} , la synthèse étant réalisée sous atmosphère inerte (Ar). L'analyse élémentaire par ICP révèle des rapports Co/Fe expérimentaux loin des rapports initiaux, respectivement $\text{Co}_{1,47}\text{Fe}$, $\text{Co}_{2,46}\text{Fe}$, $\text{Co}_{3,79}\text{Fe}$ et $\text{Co}_{5,04}\text{Fe}$, démontrant néanmoins une variabilité possible de composition sans impureté (Fig. 26A). On constate comme dans le cas des phases NiCo une flexibilité de précipitation du cobalt pour s'adapter à la formation de la phase HDL.

La nature de l'atmosphère de synthèse est déterminante sur la formation de la phase HDL pure. Sous O_2 , l'oxydation du Co^{2+} et Fe^{3+} conduit à la formation d'oxydes métalliques de type spinelle ; sous atmosphère inerte (Ar), la phase pure ($\text{Co}_{3,79}\text{Fe}$) est obtenue (Fig. 26B). Ceci suggère que la formation de cette dernière se fait au moment du séchage à l'air avec une oxydation contrôlée des deux cations.

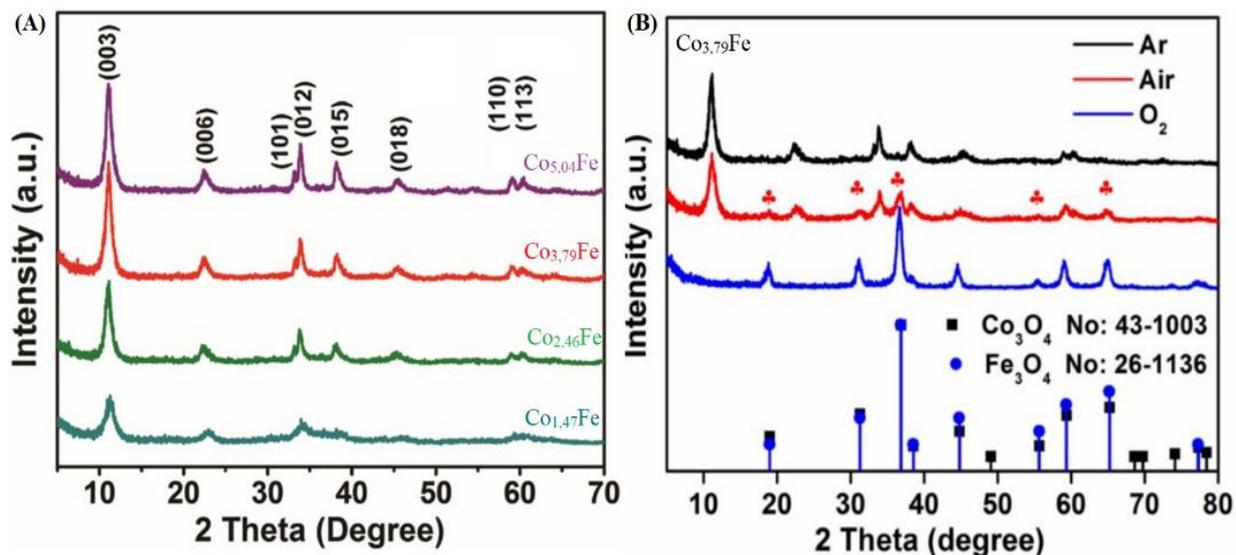


Figure 26 : (A) Diffractogramme X de la série Co_RFe , (B) $\text{Co}_{3,79}\text{Fe}$ synthétisé sous Ar, air et O_2 d'après [84].

Des phases CoFe ont été obtenues par électrodéposition sur NiF [85] partant d'une solution aqueuse contenant $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{SO}_4)$. En appliquant un potentiel constant $E_{\text{app}} = -1,0 \text{ V/ECS}$, trois synthèses sont réalisées avec des temps d'électrolyse différents 100 s, 200 s et 400 s. Selon le temps de synthèse, le rapport $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ déterminé par XPS (Fig. 27) change légèrement. On remarque que la tendance globale aboutit à un résultat unique, avec une formule $\text{Co}^{\text{II}}_{0,5}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{II}}_{0,5}\text{Fe}^{\text{III}}_{0,5}$ et donc un rapport $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} = 1$.

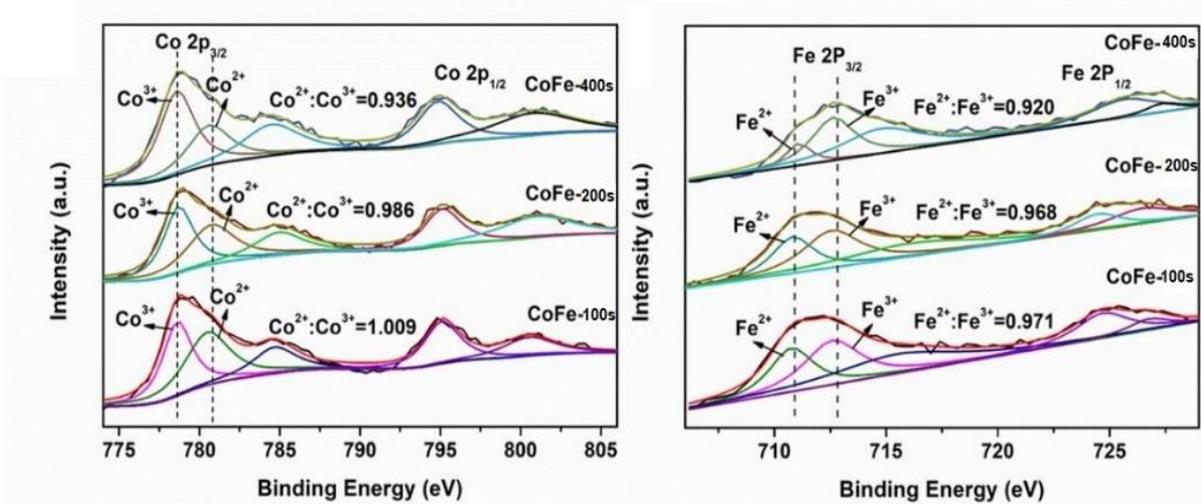


Figure 27 : Spectres XPS du Co2p et du Fe2p de la phase HDL CoFe à différents temps d'électrodéposition ($E_{\text{app}} = -1,0 \text{ V/ECS}$) d'après [85].

2.2.4 HDL CoMn

Le cobalt a été très couramment employé dans les phases HDL afin de conférer des propriétés électrochimiques intéressantes. En effet, il est possible d'oxyder la forme Co^{II} présent dans le matériau de départ en Co^{III} en appliquant un faible potentiel de l'ordre de 0,4 V/ECS (Electrode au Calomel Saturé). Ainsi, la plupart de ces phases au cobalt sont étudiées pour leurs propriétés pseudo-capacitives élevées. Le manganèse est un élément intéressant du fait du nombre important de degré d'oxydation qui peuvent être atteints (de +2 à +7). Il présente cependant un inconvénient qui est le contrôle de ce degré d'oxydation. En effet, il n'est pas facile d'obtenir une seule forme de Mn oxydée (Mn^{II} ou Mn^{III}). Une des questions clés pour ces systèmes CoMn est de savoir s'il est vraiment possible de contrôler le degré d'oxydation des deux métaux dans ces phases HDL ? Le paragraphe qui suit décrit l'état de l'art relatif aux stratégies de synthèse

des HDL CoMn avec un focus sur l'influence des conditions oxydantes sur le changement des degrés d'oxydations des métaux et des techniques utilisées pour leur caractérisation structurale.

Les systèmes CoMn-HDL ont été principalement préparé en utilisant la méthode de coprécipitation à un pH fixé autour de 10 en présence d'un agent oxydant (H_2O_2 , O_2 , air) et d'un agent structurant NH_4F [86–88], comme décrit par Wang et al. [88] pour la phase HDL Co_2Mn . Les étapes de synthèse sont résumées dans la figure 28A. Le diffractogramme X montre une phase typiquement HDL sans impureté (Fig. 28B).

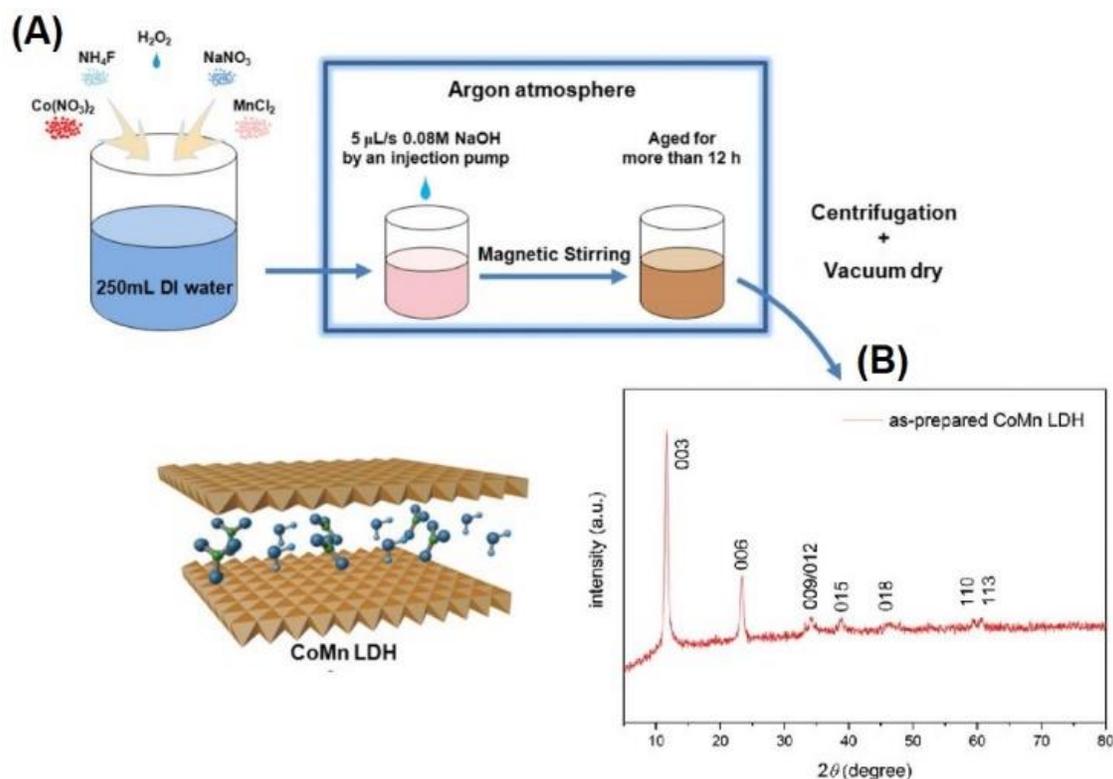


Figure 28 : Schéma de synthèse par coprécipitation(A), diffractogramme X (B) de la phase HDL Co_2Mn d'après [88].

Liao et al. [89], par la même voie de synthèse mais sous air et en présence d'anions carbonates CO_3^{2-} , montrent que la cristallinité de la phase est optimale pour un rapport de $Co/Mn= 2,03$. (Fig. 29).

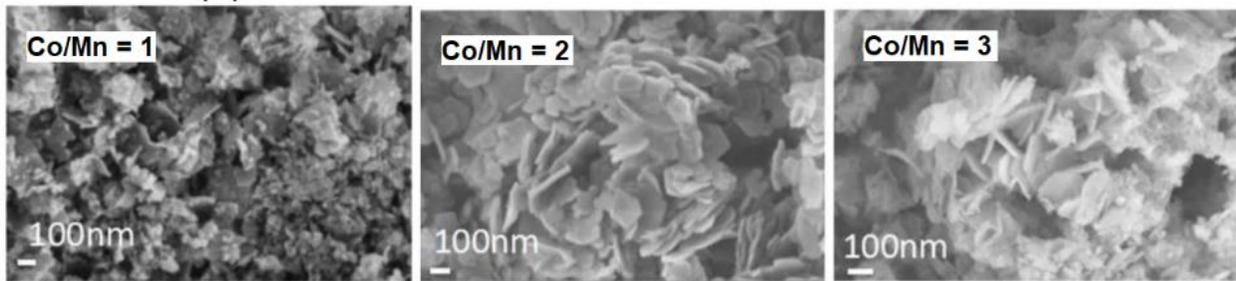
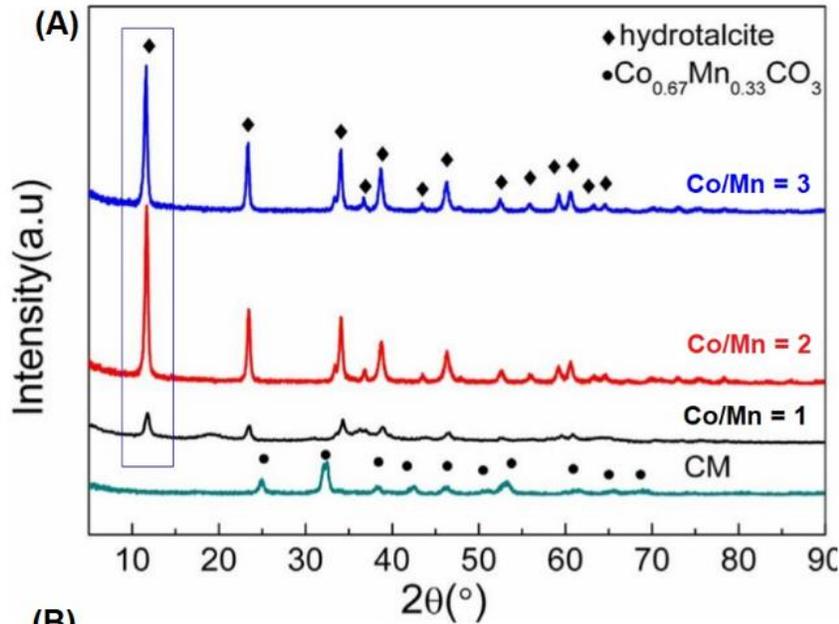


Figure 29 : Diffractogrammes X (A) et image MEB (B) des phases HDL Co_RMn ($R=1, 2, 3$) d'après [89].

Pour le rapport $\text{Co/Mn} = 1$, la phase HDL est formée mais avec la présence d'une impureté $\text{M}(\text{OH})_2$. A partir des rapports 2 et 3, la phase HDL est clairement identifiée, aucune impureté n'est observée. On remarque un déplacement de la raie (003) vers les bas angles (2θ) suggérant une distance interfoliaire plus grande et donc une densité de charge des feuillets plus faible. D'autre part, les morphologies sous forme de plaquettes HDL agglomérées des phases Co_2Mn et Co_3Mn sont identiques alors que pour Co_1Mn , les plaquettes sont difficilement indentifiables. Wang et al. [90], en utilisant la même synthèse, confirment la particularité du rapport 3 en terme de cristallinité par rapport à un rapport supérieur $\text{Co/Mn} = 4$ où la cristallinité de la phase diminue (Fig. 30) comme le montre l'élargissement de raies de diffraction (012), (015) et (018).

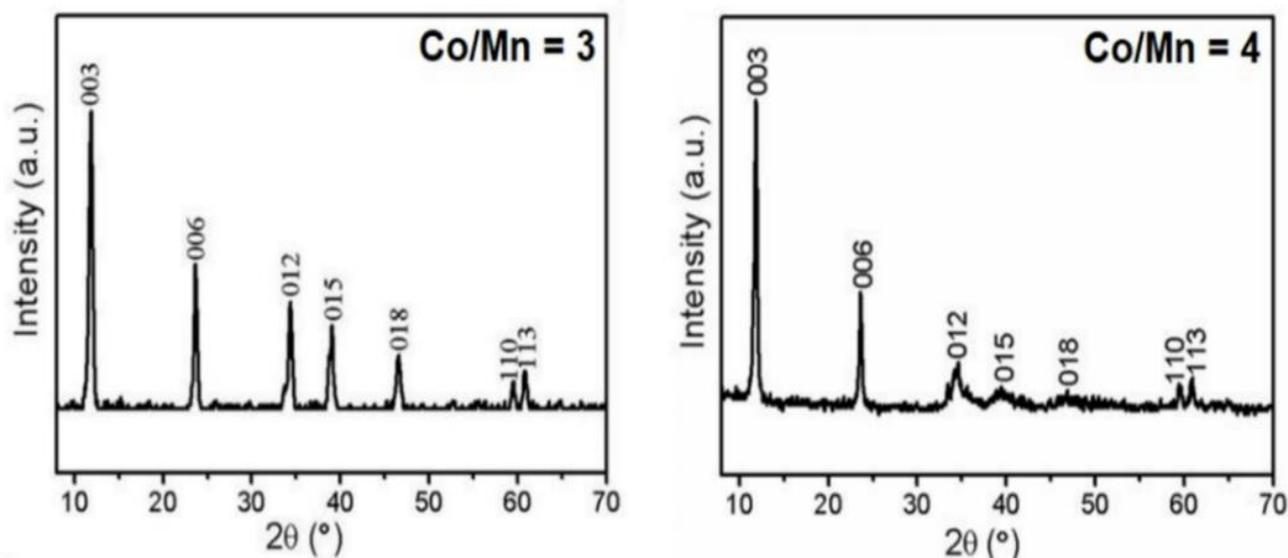


Figure 30 : Diffractogramme X des HDL Co_3Mn et Co_4Mn d'après [90].

Les conditions de synthèse peuvent avoir une influence importante sur la morphologie des particules. En utilisant la technique dite IS-RPB (*Impinging Stream–Rotating Packed-Bed reactor*) qui mélange à très haute vitesse les réactifs de coprécipitation, Zhang et al. [91] ont obtenu la phase $\text{Co}_{1,64}\text{Mn}$ et un nanocomposite $\text{Co}_2\text{Mn}/\text{PPy}$ [92] en polymérisant *in-situ* le polypyrole (PPy) (Fig. 31). Cette technique de collision à haute énergie favorise la nucléation au détriment de la croissance. Par rapport à des phases préparées dans des conditions de coprécipitation standard, la taille des plaquettes est réduite (188 nm pour $\text{Co}_{1,64}\text{Mn}$ et 100-150 nm pour CoMn/PPy) et la surface spécifique est augmentée. L'analyse XPS montre une valence mixte des ions Co et Mn pour le nanocomposite à la différence de la phase $\text{Co}^{\text{II}}_{1,64}\text{Mn}^{\text{III}}$ où le Co coexiste en Co^{II} et Co^{III} . La formule cationique proposée pour le composite est $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$, avec le Mn principalement en Mn^{III} et une partie minime en Mn^{II} .

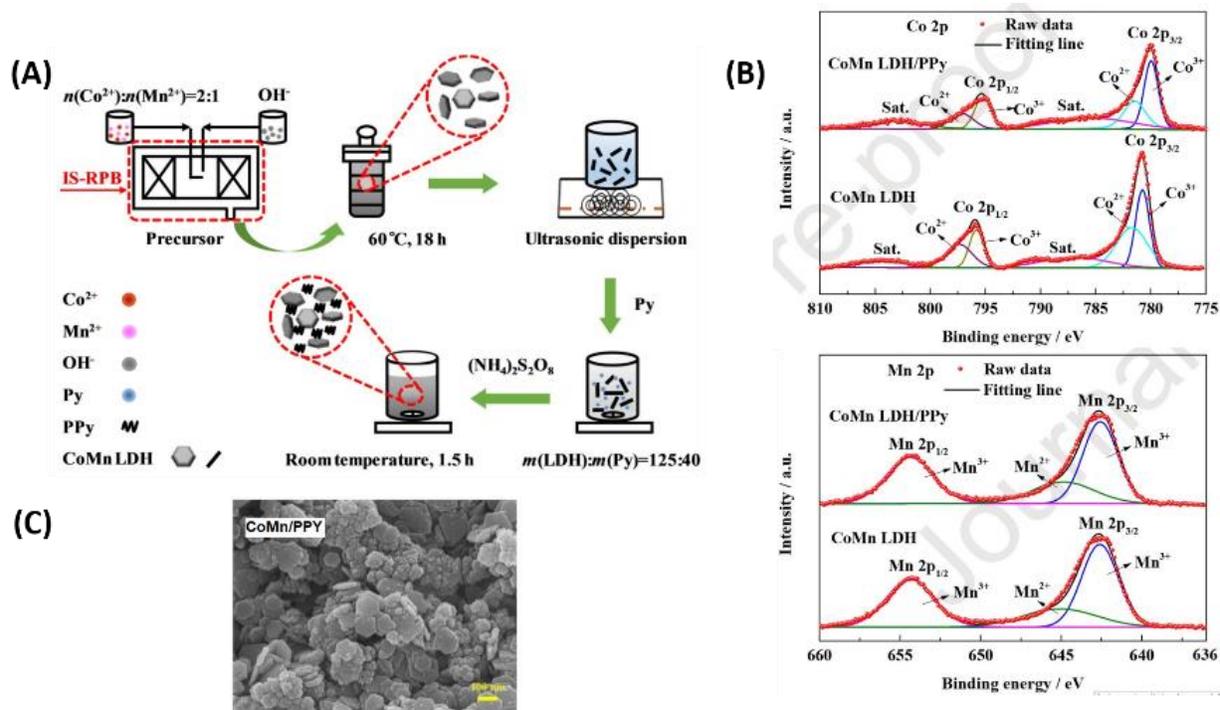


Figure 31 : Schéma de synthèse de CoMn/PPy hybride (A). Spectres XPS Co2p, Mn2p (B) et images MEB de CoMn/PPy hybride (C) d'après [92].

Dans les autres cas reportés dans la littérature, les phases CoMn-HDL sont associées à des percolants électroniques. Par exemple, Liu et al. [93] ont réussi à associer la phase Co_2Mn à des nanotubes de carbone ($\text{Co}_2\text{Mn}/\text{CNTs}$) par coprécipitation assistée par H_2O_2 comme oxydant. Les supports CNTs sont préalablement traités par H_2SO_4 pour créer des fonctions hydrophiles sulfate (SO_4^{2-}) permettant l'accroche de la phase HDL. Un mécanisme en trois étapes (adsorption, nucléation et croissance cristalline) est proposé dans la Figure 32A.

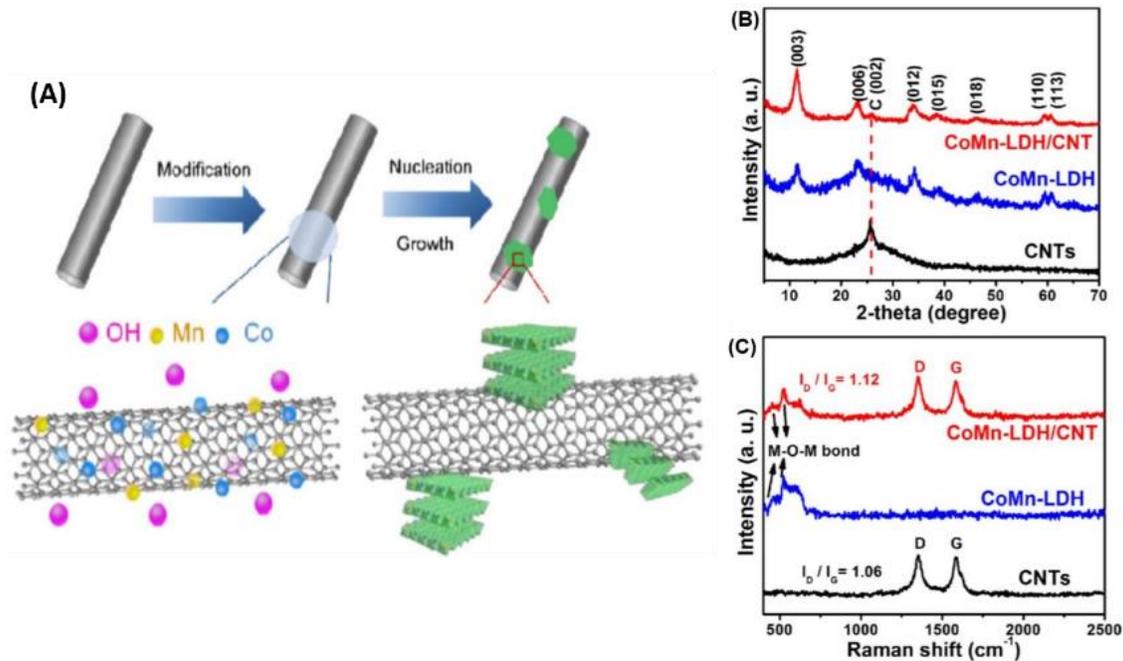


Figure 32 : Schéma de synthèse (A), diffractogramme X (B) et spectres Raman (C) de CoMn-HDL/CNTs d'après [93].

L'analyse XPS montre qu'une partie du Mn est oxydé en Mn^{IV} précipité sous la forme d'une impureté amorphe non visible sur le diffractogramme X (Fig. 32B). La phase HDL présente un rapport $Co^{II}/Mn^{III} < 2$. Les interactions des nanoplaquettes CoMn avec CNTs ont également été étudiées par la spectroscopie Raman (Fig. 32C). Les modifications des bandes de vibrations Raman du réseau HDL (450 et 527 cm^{-1} pour δ_{M-O-M}) et des CNTs (D_{band} à 1350 cm^{-1} , G_{band} à 1582 cm^{-1}) au cours de l'assemblage démontrent la création d'une interface physique entre les deux matériaux. Le rapport d'intensité des bandes D/G augmente pour le nanocomposite CoMn/CNTs, ce qui indique davantage de défauts structuraux et un désordre dans ce dernier.

Une méthode particulière appelée en anglais « *Separate Nucleation and Ageing Step* » (SNAS), que l'on peut traduire méthode de « nucléation et mûrissement séparés », consiste à effectuer une coprécipitation très rapide des HDL et à récupérer le solide pour le faire mûrir dans d'autres conditions. Arif et al. [94] ont obtenu des nanocomposites $Co_2Mn/g-C_3N_4$ par cette voie pour différents % de nitrure de carbone graphitique ($g-C_3N_4$), comme illustré dans la figure 33A, en rajoutant H_2O_2 comme oxydant durant l'étape

de murissement, à température ambiante sous atmosphère inerte N_2 . Les diffractogrammes X montrent que la phase HDL est bien formée pour tous les pourcentages de $g-C_3N_4$, sans impureté apparente (Fig. 33B),

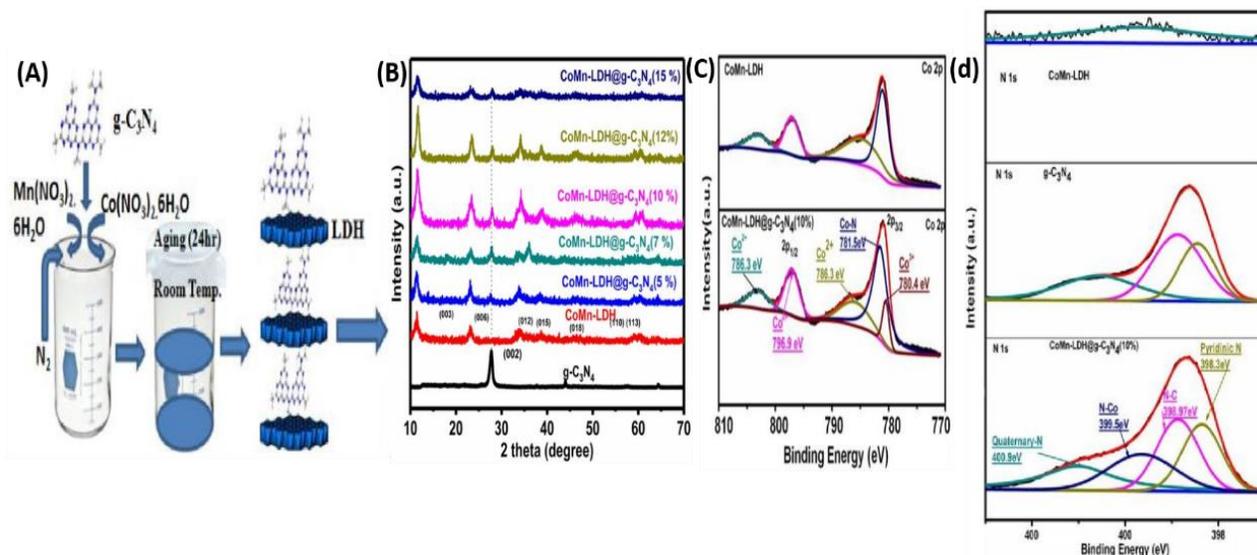


Figure 33 : Schéma de synthèse (A) et diffractogrammes X des phases $Co_2Mn/g-C_3N_4$ (X %) (B).

Spectres XPS du $Co2p$ (C) et de $N1s$ (D) de Co_2Mn et $Co_2Mn/g-C_3N_4$ (15%) d'après [94].

En présence de $g-C_3N_4$ une partie du Co^{II} est oxydé (Fig. 33C) en Co^{III} . L'existence d'une contribution Co^{II} -N sur les spectres XPS $Co2p$ et $N1s$ montre que $Co_2Mn/g-C_3N_4$ (15%) n'est pas qu'un simple mélange physique mais présente un greffage chimique.

Les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNTs) constituent aussi des supports de choix pour la précipitation des phases $Co^{II}Mn^{III}$ (sous O_2 , milieu basique) ($CoMn-HDL/MWCNTs$) [95]. Dans cette étude, on remarquera, comme l'indiquent les positions fixes des distances inter réticulaires des plans de diffraction (003) et (110), que l'évolution de la composition finale Co/Mn change peu quel que soit le rapport initial compris entre 2 et 7 (Fig. 34A). Par ailleurs, les spectres XPS du $Co2p$ et du $Mn2p$ (Fig. 34B) montrent que la totalité du Co est au degré d'oxydation +II alors que le Mn est partagé entre les degrés d'oxydation +III et +IV. L'oxydation du Mn^{III} en Mn^{IV} est attribuée à l'instabilité de la configuration Mn^{III} (d^4) à spins élevés, qui, conduit à une instabilité du réseau HDL dû à l'effet Jahn-Teller. Dans ce cas, Mn^{III} est facilement oxydé en Mn^{IV} , raison pour laquelle le pic XPS caractéristique de Mn^{IV} peut être observé. La présence du Mn^{IV} indique qu'une partie du manganèse n'est donc pas incorporé dans la matrice HDL.

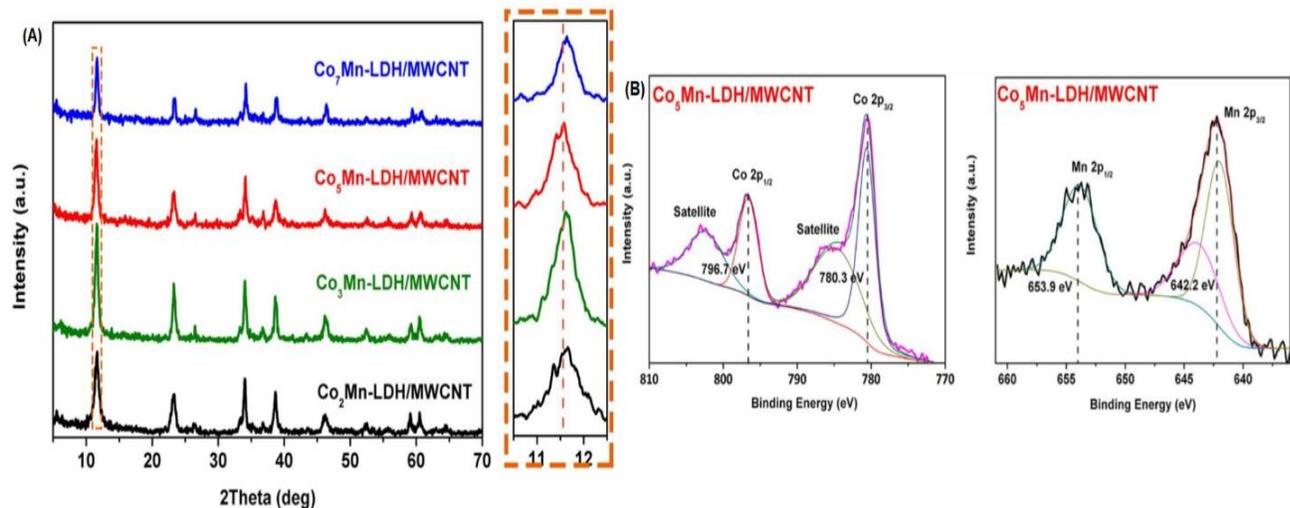


Figure 34 : Diffractogrammes X de la série $\text{Co}_5\text{Mn}/\text{MWCNTs}$ (A) et spectres XPS $\text{Co}2p$ et $\text{Mn}2p$ (B) de $\text{Co}_5\text{Mn}/\text{MWCNTs}$ d'après [95].

Dans l'exemple suivant [96], la phase Co_2Mn a été associée à des fibres de carbone (CFs) par la même voie de synthèse mais cette fois-ci sous bullage d'air en continu. D'après l'imagerie MEB, la formation de ce nanocomposite $\text{Co}_2\text{Mn}/\text{CFs}$ suit une croissance cristalline épitaxiale (Fig. 35A). Une modélisation structurale par calcul DFT (Fig. 35B) réalisée pour le rapport $\text{Co}/\text{Mn} = 2$, conclue à une distribution ordonnée des cations dans les feuillettes où chaque octaèdre $\text{Mn}(\text{OH})_6$ est entouré de six octaèdre de $\text{Co}(\text{OH})_6$.

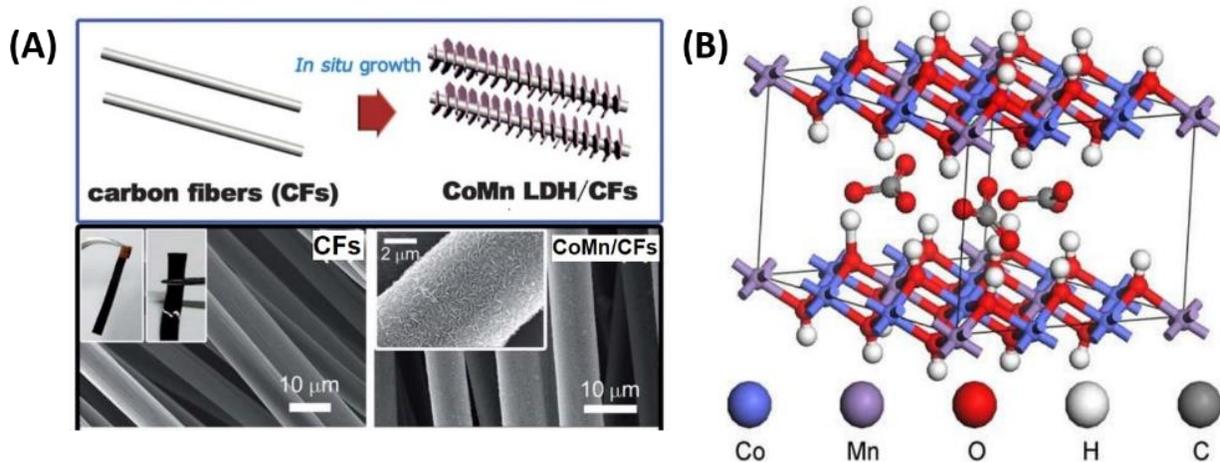


Figure 35 : Schéma de synthèse de $\text{Co}_2\text{Mn-LDH}/\text{CFs}$ (A) et structure optimisée par DFT (B) de la phase $\text{Co}_2\text{Mn-LDH}$ d'après [96].

Une étude plus récente, menée par Su et al. [97], décrit la synthèse par voie urée en condition hydrothermale (TH = 120 °C, 6 h) d'HDL CoMn imprégné sur une mousse de nickel (NiF) à partir de sels de Co^{II} et Mn^{II} . Contrairement aux autres études qui montrent l'oxydation préférentielle du Mn par rapport au Co, les auteurs rapportent que le Co est partagé entre deux degrés d'oxydation, Co^{II} et Co^{III} mais que le Mn reste en degré d'oxydation Mn^{II} . Ces conclusions sont surprenantes si l'on considère que le potentiel d'oxydation du couple $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ ($E^\circ = 1,54 \text{ V}$) est plus bas que celui du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ($E^\circ = 1,84 \text{ V}$). Toutefois, le spectre XPS du Mn3s montre bien l'existence du Mn^{II} . En effet l'écart en énergie entre les deux pics du doublet 3s, correspondant au couplage entre les électrons 3s non-ionisés avec les électrons 3d de la bande de valence, a une valeur de 6 eV caractéristique de l'état d'oxydation Mn^{II} d'après l'étude de Junta et al. [98] (Fig. 36).

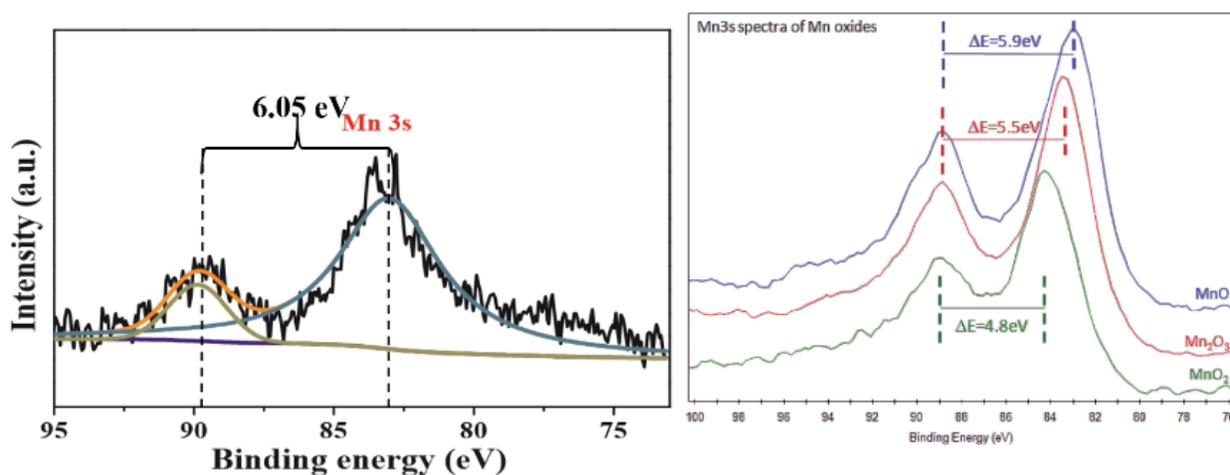


Figure 36 : Spectres XPS Mn3s de $\text{Co}_2\text{Mn}/\text{NiF}$ (a) [97], avec les références Mn3s (b) (Junta et al [98]).

D'autres auteurs, [99] ont utilisé la même méthodologie pour préparer des phases HDL à composition CoMn variable (Co_4Mn , Co_3Mn , Co_2Mn , Co_1Mn , CoMn_2) sur NiF. Le diffractogramme de la série Co_RMn (Fig. 37A) montre que la phase HDL est obtenue pour tous les rapports.

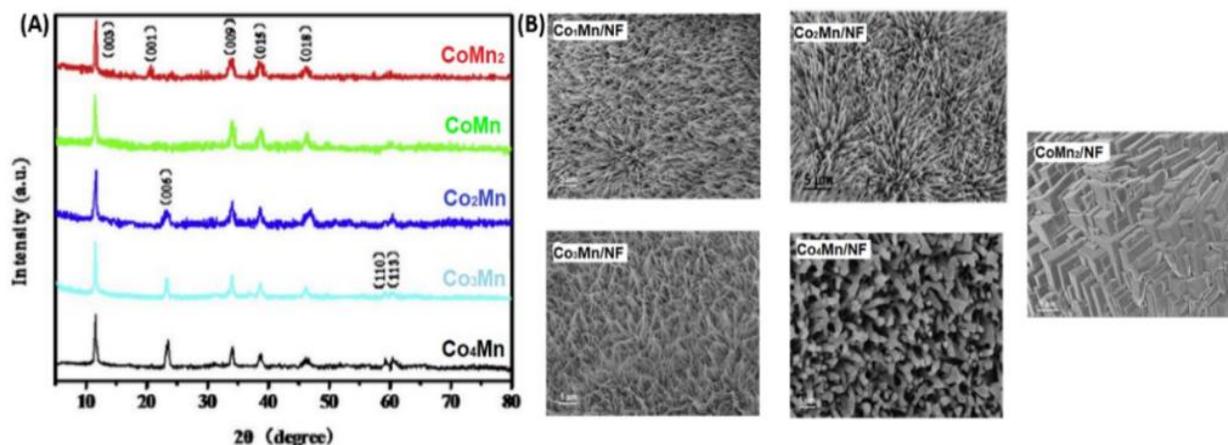


Figure 37 : Diffractogramme X (A) et images MEB (B) de la série $\text{Co}_R\text{Mn-HDL/NiF}$ d'après [99].

Pour Co_3Mn , l'analyse XPS du $\text{Co}2p$ et du $\text{Mn}2p$ montre que le Co est en Co^{II} et le Mn en Mn^{III} avec la présence d'une impureté Mn^{IV} . Pour cette phase le rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ est supérieur à 3. Pour cette même série, les auteurs montrent une très forte influence des conditions de synthèse sur la morphologie des particules qui évoluent d'une forme parallélépipédique pour CoMn_2 vers une morphologie de nanofibres pour les phases riches en Co ($\text{Co}/\text{Mn} > 1$) (Fig. 37B). L'influence du solvant sur la morphologie a été testée par Wang et al. [100] (urée, T.H 120°C, 6 h), en utilisant des tissus de carbone (CC) comme support. En faisant varier la composition du solvant eau : méthanol (E:M : 35:0, 25:10, 15:20, 5:30), il a été montré que la phase ne se forme que pour un rapport particulier (E:M 5:30) (Fig. 38A). Dans ces conditions des plaquettes homogènes d'HDL croissent perpendiculairement aux fibres de carbone (Fig. 38B).

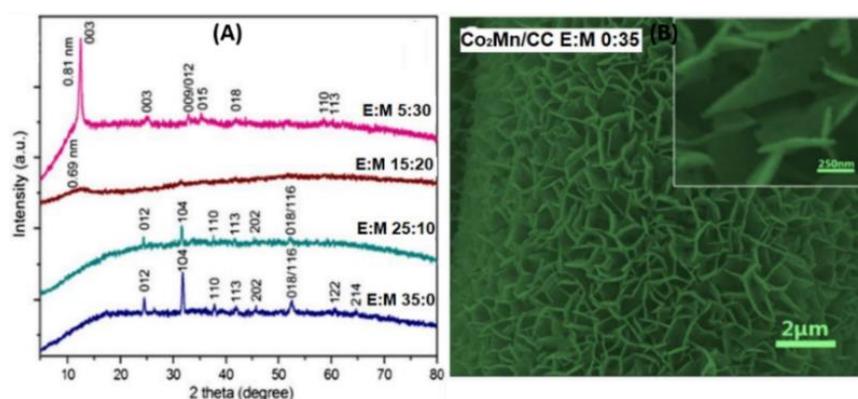


Figure 38 : Diffractogramme X de CoMn-HDL/CC coprécipités dans différents mélanges eau/méthanol (E:M) (A) et cliché MEB de $\text{Co}_2\text{Mn/CC}$ (B) d'après [100].

Une synthèse remarquable [101] qui consiste à faire croître en premier lieu une structure ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) à base de cobalt (Co-ZIF-L) à la surface d'un tissu de carbone (CC), de l'imbiber à plusieurs reprises dans une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en présence de 2-méthylimidazol (MIM), avant d'être séchée, puis immergée dans une solution aqueuse de sel de Mn (MnSO_4 ou $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ou MnCl_2) sous faible agitation (Fig. 39), a permis l'obtention d'une phase HDL CoMn supportée sur ZIF-CC.

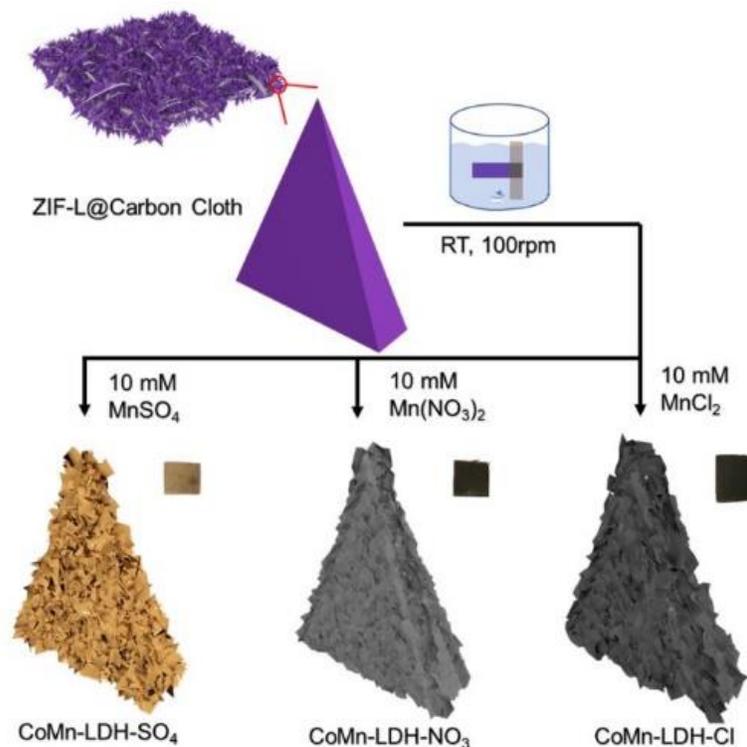


Figure 39 : Schéma de synthèse de CoMn-LDH/ZIF-CC d'après [101].

Les rapports Co:Mn analysés par EDX pour CoMn-SO_4 (1:2,12), CoMn-NO_3 (1:2,09), CoMn-Cl (1:2,10) sont proches de 1:2 correspondant à une formulation CoMn_2 . Les diffractogrammes X (Fig. 41a) montrent clairement la formation des phases HDL CoMn_2 avec des distances interlamellaires caractéristiques des anions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Comme le montre les spectres XPS (Fig. 40a&b), le cobalt est dans les degrés d'oxydation +2 et +3, alors que l'écart en énergie de 5,5 eV du doublet $\text{Mn}3s$ confirme un seul degré d'oxydation pour le manganèse de +3. Cette phase HDL présenterait une valence mixte du type $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}})(\text{Mn}^{\text{III}})_2$ suggérant un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} < 2$.

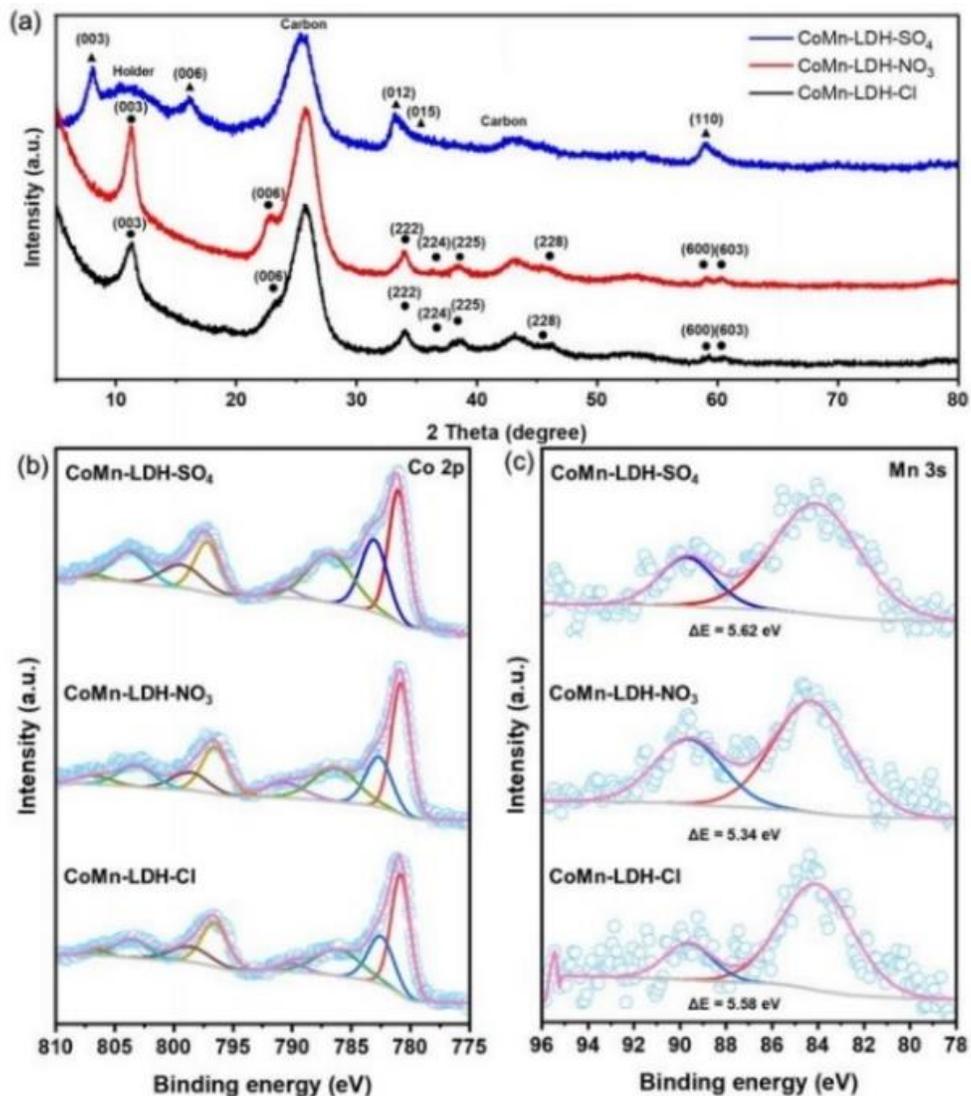


Figure 40 : Diffractogrammes X des phases HDL: CoMn-SO₄, CoMn-NO₃, CoMn-Cl déposés sur ZiF-CC (a), Spectres XPS (b) : Co2p, (c) Mn3s d'après [101].

Jagadale et al. [102] ont réussi à obtenir des phases HDL Co_RMn de composition variable par électrodéposition à partir d'une solution aqueuse mixte de Co(NO₃)₂ et Mn(NO₃)₂ (Co:Mn 1:4 (i), 2:3 (ii), 1:1 (iii), 3:2 (iv), 4:1 (v), 9:1 (vi) =, 19:1 (vii)) en utilisant la chronoampérométrie à potentiel appliqué ($E_{app} = -1$ V/ Ag/AgCl), à des électrodes NiF. La courbe de chrono-ampérométrie durant le processus est montrée dans la figure 41A.

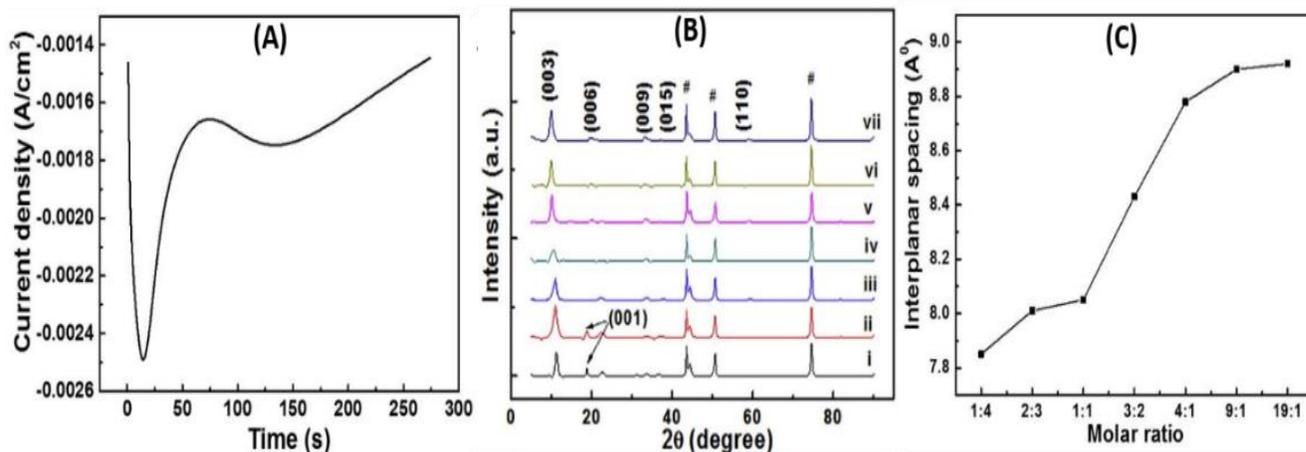
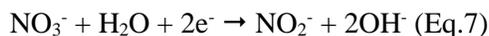


Figure 41 : (A) Variation de la densité de courant cathodique au cours du dépôt potentiostatique de la phase HDL CoMn vii, (B) diffractogrammes X de la série CoMn /NiF, (C) variation de la distance interfoliaire en fonction de R d'après [102].

Pendant le dépôt potentiostatique, lorsque le potentiel négatif est appliqué à l'électrode de travail NiF, les ions nitrates subissent une réduction qui génère des ions OH⁻ (Eq.7 et 8) et augmente le pH local autour de l'électrode, favorisant la précipitation de la phase HDL CoMn à la surface de l'électrode.



Pour tous les rapports initiaux fixés, les phases HDL sont formées. Ceci démontre la flexibilité qu'ont le cobalt et le manganèse à jongler entre les deux degrés d'oxydation +II et +III pour accommoder la phase HDL. La variation du rapport Co/Mn se traduit par une augmentation de la distance interfoliaire jusqu'à l'apparition d'un plateau à partir de Co/Mn = 4 (Fig. 41B&C). De la même manière, Zhao et al. [103] ont également élaboré, un HDL CoMn par électrodéposition avec une électrode de travail en papier en fibre de carbone (CFP). L'électrolyte est constitué de KMnO₄ et de Co(NO₃)₂ avec un rapport Co/Mn = 99. L'HDL CoMn est obtenu à un potentiel appliqué de -0,9 V/ECS et à une température de dépôt de 45 °C. Le spectre XPS du cobalt en comparaison à une phase α-Co(OH)₂, obtenue dans les mêmes conditions, montrent qu'une partie du Co^{II} est oxydé en Co^{III} (Fig. 42) et le manganèse réduit en Mn^{III}.

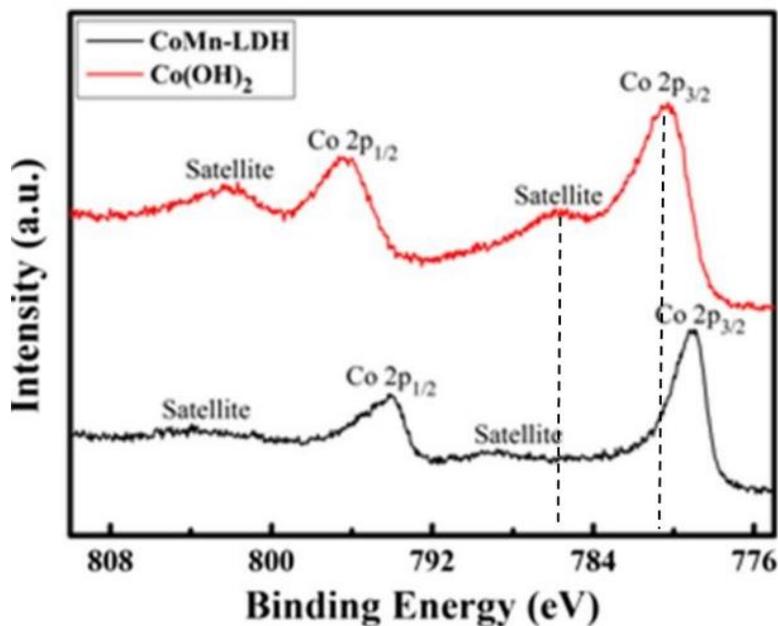


Figure 42 : Spectre XPS Co2p de CoMn-HDL/CFP et α -Co(OH)₂ préparés par électrodéposition d'après [103].

3 Conclusion

Les phases HDL-MVM sont souvent utilisées dans beaucoup d'applications, notamment en catalyse ou en électrochimie. Toutefois les aspects fondamentaux comme, le mécanisme de formation, la répartition des charges dans le feuillet, les défauts structuraux, la morphologie des plaquettes, etc. semblent jouer un rôle clé dans leurs performances, mais restent cependant peu étudiés. Ainsi, l'approche multitechnique, DRX, XPS, XANES, EXAFS, DFT, etc. est très intéressante pour permettre l'identification des degrés d'oxydation des cations métalliques dans la matrices HDL et comprendre leur répartition structurale au sein du matériau.

Dans les exemples cités dans ce chapitre, les analyses XANES sont souvent en accord en terme de degrés d'oxydation avec les résultats XPS qui est une analyse de surface ; ce qui montre une homogénéité de composition des phases HDL. Les rapports métal divalent/métal trivalent (M^{II}/M^{III}) semblent dépendre du mode de synthèse. Les HDL-MVM sont souvent multivalents avec deux cations partageant deux degrés d'oxydation +2 et +3 dans le feuillet HDL. Il faut noter cependant que le nickel dans les phases NiCo et NiMn ne subit aucune oxydation sauf dans deux cas particuliers ; une synthèse par l'intermédiaire d'une

complexation avec MIM où l'utilisation de complexes permet d'abaisser le potentiel d'oxydation du cation métallique, ou pour la synthèse par voie électrochimique grâce à la réduction des ions nitrates.

Pour les phases à base de fer, certains auteurs rapportent des rapports $M^{II}/M^{III} = 1$, qui suggère un taux de substitutions $x = 0,5$, un taux jamais rapporté auparavant pour des phases HDL. Il serait intéressant d'étudier ces systèmes par la spectroscopie Mössbauer, pour d'identifier l'environnement du fer et la structure hyperfine afin de savoir si le fer est vraiment incorporé dans la phase HDL et de déterminer par la suite les rapports Fe^{II}/Fe^{III} .

Le Mn présent dans les phases HDL tels que $MgMn$, Mn_RAl et $MgMnAl$ semble toujours coexisté sous la forme de Mn^{II} et Mn^{III} . Quand le manganèse est associé à des cations métalliques 3d, ses degrés oxydation deviennent plus compliqués à maîtriser, des impuretés en Mn^{IV} sont souvent constatées par XPS. En effet, l'utilisation d'oxydants, comme H_2O_2 ou O_2 , durant la synthèse conduit souvent à la formation de cette impureté amorphe, qui n'est jamais observée sur le diffractogramme X. De la même manière, l'oxydation partielle du cobalt, dépend fortement de la composition chimique des réactifs, le rapport Co^{II}/Co^{III} s'ajuste souvent pour favoriser la formation de la phase HDL. Cette oxydation partielle du Co qu'il soit en phase monométallique $CoCo$ ou associé à un deuxième cation (Al, Zn, Ni, Fe, Mn) semble ne pas dépasser les 50%.

Les différents modes de synthèses des phases $CoMn$ -HDL et leurs compositions chimiques déterminées par XPS sont résumés dans le tableau 3. Le rapport M^{II}/M^{III} de 2 semble être le plus courant. Il est à noter que ces phases n'ont jamais été caractérisées par XAS.

Tableau 3 : Méthodes de synthèse et compositions chimiques (XPS) des phases HDL CoMn.

HDL	Méthode de synthèse	Oxydant	Composition chimique	Impureté (XPS/DRX)	M ^{II} /M ^{III} XPS	Ref
Co ₂ Mn	Coprécipitation (sous N ₂)	H ₂ O ₂	Co ^{II} Co ^{III} ₂ Mn ^{III}	---	2	[86]
Co ₂ Mn	Coprécipitation (sous N ₂)	H ₂ O ₂	Co ^{II} ₂ Mn ^{III}	Mn ^{IV}	< 2	[87]
Co ₂ Mn	Coprécipitation (sous Ar)	sous air	---	---	---	[88]
Co _R Mn (R = 1, 2, 3)	Coprécipitation (sous air)	sous air	---	Pour R = 1 β-M(OH) ₂	---	[89]
Co _{1,64} Mn	IS-RPB	sous air	(Co ^{II} Co ^{III}) _{1,64} Mn ^{III}	---	≤ 1,6	[91]
Co ₂ Mn/PPy	IS-RPB	sous air	(Co ^{II} Co ^{III}) ₂ Mn ^{II} Mn ^{III}	---	---	[92]
Co ₂ Mn/CNTs	Coprécipitation	H ₂ O ₂	Co ^{II} Mn ^{III}	Mn ^{IV}	< 2	[92]
CoMn/MWCNTs R = 2-7.	Coprécipitation	Bullage O ₂	Pour R = 5 Co ^{II} ₅ Mn ^{III}	Mn ^{IV}	> 5	[93]
Co ₂ Mn/CF	Coprécipitation	Bullage air	Co ^{II} ₂ Mn ^{III}	---	2	[96]
Co ₂ Mn/NiF	Hydrothermale	sous air	Co ^{II} ₂ Mn ^{II} Mn ^{III}	---	< 2	[96]
Co _R Mn/NiF 4 < R < 0,5	Hydrothermale	sous air	Pour R = 3 Co ^{II} ₂ Mn ^{III}	Pour R = 3 Mn ^{IV}	> 3	[98]
Co ₂ Mn/CC	Hydrothermale	sous air	---	---	---	[99]
CoMn ₂ /CC	Imprégnation	sous air	Co ^{II} Co ^{III} Mn ^{III} ₂	---	< 2	[101]
Co:Mn/NiF (1:4, 2:3, 1:1, 3:2, 4:1, 9:1, 19:1)	Electrodéposition E _{app} = -1 V/AgAgCl	sous air	---	---	---	[102]
Co ₉₉ Mn/CFP	Electrodéposition E _{app} = -0,9 V/ECS	sous air	(Co ^{II} Co ^{III}) ₉₉ Mn ^{III}	---	< 99	[103]

Dans ce travail de thèse, nous sommes les premiers à réaliser une étude fouillée de la formation des phases $\text{Co}_R\text{Mn-HDL}$ grâce à une approche fondamentale, associant des caractérisations structurales et de compositions chimiques par XAS (*ex-situ* et *in-situ*) associées à des affinements de Rietveld et des analyses XPS afin de comprendre le mécanisme de formation de cette phase ainsi que la répartition cationique des métaux dans la phase HDL.

4 Bibliographie :

1. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-Guého, C. (2006). Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 1021–1095). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1)
2. Leroux, F., Taviot-Guého, C. (2005). Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(35–36), 3628. <https://doi.org/10.1039/b505014f>
3. Rafqah, S., Chung, P. W.-W., Forano, C., Sarakha, M. (2008). Photocatalytic degradation of metsulfuron methyl in aqueous solution by decatungstate anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *199*(2–3), 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.06.012>
4. Omwoma, S., Chen, W., Tsunashima, R., Song, Y.-F. (2014). Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications. *Coordination Chemistry Reviews*, *258–259*, 58–71. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.08.039>
5. *Handbook of nanomaterials for industrial applications*. (2018) (1st edition.). Cambridge, CA: Elsevier.
6. Zebda, A., Tingry, S., Innocent, C., Cosnier, S., Forano, C., Mousty, C. (2011). Hybrid layered double hydroxides-polypyrrole composites for construction of glucose/O₂ biofuel cell. *Electrochimica Acta*, *56*(28), 10378–10384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.101>
7. Yu, J., Wang, Q., O’Hare, D., Sun, L. (2017). Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. *Chemical Society Reviews*, *46*(19), 5950–5974. <https://doi.org/10.1039/C7CS00318H>
8. Chen, C., Tao, L., Du, S., Chen, W., Wang, Y., Zou, Y., Wang, S. (2020). Advanced Exfoliation Strategies for Layered Double Hydroxides and Applications in Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials*, *30*(14), 1909832. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909832>
9. Adachi-Pagano, M., Forano, C., Besse, J.-P. (2003). Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. *J. Mater. Chem.*, *13*(8), 1988–1993. <https://doi.org/10.1039/B302747N>
10. Zhang, C., Zhao, J., Zhou, L., Li, Z., Shao, M., Wei, M. (2016). Layer-by-layer assembly of exfoliated layered double hydroxide nanosheets for enhanced electrochemical oxidation of water. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(29), 11516–11523. <https://doi.org/10.1039/C6TA02537D>
11. Prevot, V., Tokudome, Y. (2017). 3D hierarchical and porous layered double hydroxide structures: an overview of synthesis methods and applications. *Journal of Materials Science*, *52*(19), 11229–11250. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1067-9>

12. Zhang, G., Zhang, X., Meng, Y., Pan, G., Ni, Z., Xia, S. (2019). Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 123684. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123684>
13. Asif, M., Aziz, A., Azeem, M., Wang, Z., Ashraf, G., Xiao, F., ... Liu, H. (2018). A review on electrochemical biosensing platform based on layered double hydroxides for small molecule biomarkers determination. *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.001>
14. Huang, L., Zou, Y., Chen, D., Wang, S. (2019). Electronic structure regulation on layered double hydroxides for oxygen evolution reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(12), 1822–1840. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63284-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63284-5)
15. Cai, Z., Bu, X., Wang, P., Ho, J. C., Yang, J., Wang, X. (2019). Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(10), 5069–5089. <https://doi.org/10.1039/C8TA11273H>
16. Gonçalves, J. M., Martins, P. R., Angnes, L., Araki, K. (2020). Recent advances in ternary layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *New Journal of Chemistry*, 10.1039/D0NJ00021C. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00021C>
17. Rajeshkhanna, G., Singh, T. I., Kim, N. H., Lee, J. H. (2018). Remarkable Bifunctional Oxygen and Hydrogen Evolution Electrocatalytic Activities with Trace-Level Fe Doping in Ni- and Co-Layered Double Hydroxides for Overall Water-Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(49), 42453–42468. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16425>
18. Long, X., Wang, Z., Xiao, S., An, Y., Yang, S. (2016). Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage. *Materials Today*, 19(4), 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.006>
19. Li, X., Du, D., Zhang, Y., Xing, W., Xue, Q., Yan, Z. (2017). Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(30), 15460–15485. <https://doi.org/10.1039/C7TA04001F>
20. Li, S., Wang, D., Wu, X., Chen, Y. (2020). Recent advance on VOCs oxidation over layered double hydroxides derived mixed metal oxides. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(4), 550–560. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63446-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63446-7)
21. Wang, Z., Long, X., Yang, S. (2018). Effects of Metal Combinations on the Electrocatalytic Properties of Transition-Metal-Based Layered Double Hydroxides for Water Oxidation: A Perspective with Insights. *ACS Omega*, 3(12), 16529–16541. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02565>
22. Li, X., Xin, M., Guo, S., Cai, T., Du, D., Xing, W., ... Yan, Z. (2017). Insight of synergistic effect of different active metal ions in layered double hydroxides on their electrochemical behaviors. *Electrochimica Acta*, 253, 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.075>

23. Xu, S.-M., Pan, T., Dou, Y.-B., Yan, H., Zhang, S.-T., Ning, F.-Y., ... Wei, M. (2015). Theoretical and Experimental Study on $M^{II}M^{III}$ -Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts toward Oxygen Evolution from Water. *The Journal of Physical Chemistry C*, *119*(33), 18823–18834. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01819>
24. Refait, P., Abdelmoula, M., Trolard, F., Génin, J.-M. R., Ehrhardt, J. J., Bourrié, G. (2001). Mössbauer and XAS study of a green rust mineral; the partial substitution of Fe^{2+} by Mg^{2+} . *American Mineralogist*, *86*(5–6), 731–739. <https://doi.org/10.2138/am-2001-5-613>
25. McGILL, I. R., McENANEY, B., Smith, D. C. (1976). Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron. *Nature*, *259*(5540), 200–201. <https://doi.org/10.1038/259200a0>
26. Usman, M., Byrne, J. M., Chaudhary, A., Orsetti, S., Hanna, K., Ruby, C., ... Haderlein, S. B. (2018). Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. *Chemical Reviews*, *118*(7), 3251–3304. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00224>
27. Ponlakheth, K., Jarujamrus, P., Amatatongchai, M., Tamuang, S. (2019). $Fe^{II}Fe^{III}$ layered double hydroxide nanosheets ($Fe^{II}Fe^{III}$ LDHNS) as an enzyme mimic for colorimetric detection of H_2O_2 . *Analytical Methods*, *11*(37), 4785–4794. <https://doi.org/10.1039/C9AY01387C>
28. Legrand, L., Abdelmoula, M., Géhin, A., Chaussé, A., Génin, J.-M. R. (2001). Electrochemical formation of a new $Fe(II)\square Fe(III)$ hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology. *Electrochimica Acta*, *46*(12), 1815–1822. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00728-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00728-3)
29. Hu, M., Ji, X., Lei, L., Lu, X. (2013). Structural and electrochemical stability of CoAl layered double hydroxide in alkali solutions. *Electrochimica Acta*, *105*, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.165>
30. Baliarsingh, N., Parida, K. M., Pradhan, G. C. (2014). Effects of Co, Ni, Cu, and Zn on Photophysical and Photocatalytic Properties of Carbonate Intercalated M^{II}/Cr LDHs for Enhanced Photodegradation of Methyl Orange. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(10), 3834–3841. <https://doi.org/10.1021/ie403769b>
31. Yang, Q., Wang, D., Wang, C., Li, K., Peng, Y., Li, J. (2018). Promotion Effect of Ga–Co Spinel Derived from Layered Double Hydroxides for Toluene Oxidation. *ChemCatChem*, *10*(21), 4838–4843. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800764>
32. Ribet, S., Tichit, D., Coq, B., Ducourant, B., Morato, F. (1999). Synthesis and Activation of Co–Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, *142*(2), 382–392. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8053>
33. Qiu, C., Cai, F., Wang, Y., Liu, Y., Wang, Q., Zhao, C. (2020). 2-Methylimidazole directed ambient synthesis of zinc-cobalt LDH nanosheets for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, *565*, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.070>

34. Taviot-Guého, C., Vialat, P., Leroux, F., Razzaghi, F., Perrot, H., Sel, O., ... Mousty, C. (2016). Dynamic Characterization of Inter- and Intralamellar Domains of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides upon Electrochemical Oxidation. *Chemistry of Materials*, 28(21), 7793–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03061>
35. Leroux, F., Moujahid, E. M., Taviot-Guého, C., Besse, J.-P. (2001). Effect of layer charge modification for Co□Al layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Sciences*, 3(1–2), 81–92. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)01119-5](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)01119-5)
36. Faour, A., Mousty, C., Prevot, V., Devouard, B., De Roy, A., Bordet, P., Taviot-Gueho, C. (2012). Correlation among Structure, Microstructure, and Electrochemical Properties of NiAl–CO₃ Layered Double Hydroxide Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15646–15659. <https://doi.org/10.1021/jp300780w>
37. Vialat, P., Leroux, F., Taviot-Gueho, C., Villemure, G., Mousty, C. (2013). Insights into the electrochemistry of (Co_xNi_{1-x})₂Al–NO₃ Layered Double Hydroxides. *Electrochimica Acta*, 107, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.033>
38. Luo, W., Dahn, J. R. (2009). Preparation of Co_{1-z}Al_z (OH)₂(NO₃)_z Layered Double Hydroxides and Li(Co_{1-z}Al_z)O₂. *Chemistry of Materials*, 21(1), 56–62. <https://doi.org/10.1021/cm801627t>
39. Radha, A. V., Kamath, P. V., Shivakumara, C. (2007). Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and *DIFFaX* approach. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 63(2), 243–250. <https://doi.org/10.1107/S010876810700122X>
40. Radha, A. V., Shivakumara, C., Kamath, P. V. (2005). *DIFFaX* simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs). *clays and clay minerals*, 53(5), 520–527. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530508>
41. Johnsen, R. E., Krumeich, F., Norby, P. (2010). Structural and microstructural changes during anion exchange of CoAl layered double hydroxides: an *in situ* X-ray powder diffraction study. *Journal of Applied Crystallography*, 43(3), 434–447. <https://doi.org/10.1107/S0021889810011805>
42. Huang, S., Zhu, G.-N., Zhang, C., Tjiu, W. W., Xia, Y.-Y., Liu, T. (2012). Immobilization of Co–Al Layered Double Hydroxides on Graphene Oxide Nanosheets: Growth Mechanism and Supercapacitor Studies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(4), 2242–2249. <https://doi.org/10.1021/am300247x>
43. Tang, D., Han, Y., Ji, W., Qiao, S., Zhou, X., Liu, R., ... Kang, Z. (2014). A high-performance reduced graphene oxide/ZnCo layered double hydroxide electrocatalyst for efficient water oxidation. *Dalton Trans.*, 43(40), 15119–15125. <https://doi.org/10.1039/C4DT01924E>
44. Li, R., Che, R., Liu, Q., Su, S., Li, Z., Zhang, H., ... Wang, J. (2017). Hierarchically structured layered-double-hydroxides derived by ZIF-67 for uranium recovery from simulated seawater. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.075>

45. Morales-Mendoza, G., Alvarez-Lemus, M., López, R., Tzompantzi, F., Adhikari, R., Lee, S. W., ... Gómez, R. (2016). Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O₂ in the reaction system. *Catalysis Today*, 266, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.028>
46. Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F., García-Mendoza, C., López, R., De la Luz, V., Lee, S.-W., ... Gómez, R. (2015). Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation. *Applied Clay Science*, 118, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.030>
47. Xie, W., Guo, Z., Cao, Z., Gao, Q., Wang, D., Boyer, C., ... Gu, Z. (2019). Manganese-Based Magnetic Layered Double Hydroxide Nanoparticle: A pH-Sensitive and Concurrently Enhanced T_1 / T_2 -Weighted Dual-Mode Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(5), 2555–2562. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01618>
48. Sun, Y., Zhang, X., Li, N., Xing, X., Yang, H., Zhang, F., ... Hao, Z. (2019). Surface properties enhanced Mn_xAl_{1-x}O oxide catalysts derived from Mn_xAl layered double hydroxides for acetone catalytic oxidation at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.035>
49. Zuo, H., Chen, W., Li, B., Xu, K., Cooper, H., Gu, Z., Xu, Z. P. (2017). MnAl Layered Double Hydroxide Nanoparticles as a Dual-Functional Platform for Magnetic Resonance Imaging and siRNA Delivery. *Chemistry - A European Journal*, 23(57), 14299–14306. <https://doi.org/10.1002/chem.201702835>
50. Hansen, H. C. B., Taylor, R. M. (1991). Formation of synthetic analogues of double metal-hydroxy carbonate minerals under controlled pH conditions: II. The synthesis of desautelsite. *Clay Minerals*, 26(4), 507–525. <https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.4.06>
51. Fernandez, J. M., Barriga, C., Ulibarri, M.-A., Labajos, F. M., Rives, V. (1994). Preparation and thermal stability of manganese-containing hydrotalcite, $[\text{Mg}_{0.75} \text{Mn}^{\text{II}}_{0.04} \text{Mn}^{\text{III}}_{0.21} (\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem.*, 4(7), 1117–1121. <https://doi.org/10.1039/JM9940401117>
52. Li, B., Gu, Z., Kurniawan, N., Chen, W., Xu, Z. P. (2017). Manganese-Based Layered Double Hydroxide Nanoparticles as a T_1 -MRI Contrast Agent with Ultrasensitive pH Response and High Relaxivity. *Advanced Materials*, 29(29), 1700373. <https://doi.org/10.1002/adma.201700373>
53. Li, S., Guo, Y., Xiao, M., Zhang, T., Yao, S., Zang, S., ... Li, W. (2019). Enhanced arsenate removal from aqueous solution by Mn-doped MgAl-layered double hydroxides. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(12), 12014–12024. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04667-4>
54. Zapata, B., Bosch, P., Fetter, G., Valenzuela, M. A., Navarrete, J., Lara, V. H. (2001). Co(II)–Co(III) hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(1), 23–29. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00097-0](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00097-0)
55. Ma, R., Takada, K., Fukuda, K., Iyi, N., Bando, Y., Sasaki, T. (2008). Topochemical Synthesis of Monometallic (Co²⁺–Co³⁺) Layered Double Hydroxide and Its Exfoliation into Positively Charged

- Co(OH)₂ Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(1), 86–89. <https://doi.org/10.1002/anie.200703941>
56. Mo, S., Li, S., Li, J., Deng, Y., Peng, S., Chen, J., Chen, Y. (2016). Rich surface Co(III) ions-enhanced Co nanocatalyst benzene/toluene oxidation performance derived from Co^{II}Co^{III} layered double hydroxide. *Nanoscale*, 8(34), 15763–15773. <https://doi.org/10.1039/C6NR04902H>
57. Chen, Q., Ding, R., Liu, H., Zhou, L., Wang, Y., Zhang, Y., Fan, G. (2020). Flexible Active-Site Engineering of Monometallic Co-Layered Double Hydroxides for Achieving High-Performance Bifunctional Electrocatalyst toward Oxygen Evolution and H₂O₂ Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(11), 12919–12929. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01315>
58. Vialat, P., Mousty, C., Taviot-Gueho, C., Renaudin, G., Martinez, H., Dupin, J.-C., ... Leroux, F. (2014). High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure. *Advanced Functional Materials*, 24(30), 4831–4842. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400310>
59. Vialat, P., Rabu, P., Mousty, C., Leroux, F. (2015). Insight of an easy topochemical oxidative reaction in obtaining high performance electrochemical capacitor based on Co^{II}Co^{III} monometallic cobalt Layered Double Hydroxide. *Journal of Power Sources*, 293, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.052>
60. Xue, Y., Ren, Z., Xie, Y., Du, S., Wu, J., Meng, H., Fu, H. (2017). CoSe_x nanocrystalline-dotted CoCo layered double hydroxide nanosheets: a synergetic engineering process for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Nanoscale*, 9(42), 16256–16263. <https://doi.org/10.1039/C7NR05867E>
61. Tolstoy, V. P., Lobinsky, A. A., Kaneva, M. V. (2019). Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.067>
62. Wang, X., Zheng, Y., Yuan, J., Shen, J., Hu, J., Wang, A.-J., ... Niu, L. (2017). Three-dimensional NiCo Layered Double Hydroxide Nanosheets Array on Carbon Cloth, Facile Preparation and Its Application in Highly Sensitive Enzymeless Glucose Detection. *Electrochimica Acta*, 224, 628–635. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.104>
63. Sun, Y., Xu, H., Zhao, X., Hui, Z., Yu, C., Wang, L., ... Huang, W. (2019). Identifying the active site of ultrathin NiCo LDH as an efficient peroxidase mimic with superior substrate affinity for sensitive detection of hydrogen peroxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 7(40), 6232–6237. <https://doi.org/10.1039/C9TB01652J>
64. Su, L., Yu, X., Qin, W., Dong, W., Wu, C., Zhang, Y., ... Feng, S. (2017). One-step analysis of glucose and acetylcholine in water based on the intrinsic peroxidase-like activity of Ni/Co LDHs microspheres. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(1), 116–122. <https://doi.org/10.1039/C6TB02273A>

65. Liu, Y., Fu, N., Zhang, G., Xu, M., Lu, W., Zhou, L., Huang, H. (2017). Design of Hierarchical NiCo@NiCo Layered Double Hydroxide Core-Shell Structured Nanotube Array for High-Performance Flexible All-Solid-State Battery-Type Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 27(8), 1605307. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605307>
66. Guan, T., Fang, L., Lu, Y., Wu, F., Ling, F., Gao, J., ... Jin, X. (2017). A facile approach to synthesize 3D flower-like hierarchical NiCo layered double hydroxide microspheres and their enhanced adsorption capability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 907–915. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.049>
67. Su, L., Yu, X., Miao, Y., Mao, G., Dong, W., Feng, S., ... Zhang, H. (2019). Alkaline-promoted regulation of the peroxidase-like activity of Ni/Co LDHs and development bioassays. *Talanta*, 197, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.021>
68. Zou, W., Guo, W., Liu, X., Luo, Y., Ye, Q., Xu, X., Wang, F. (2018). Anion Exchange of Ni–Co Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoarrays for a High-Capacitance Supercapacitor Electrode: A Comparison of Alkali Anion Exchange and Sulfuration. *Chemistry – A European Journal*, 24(72), 19309–19316. <https://doi.org/10.1002/chem.201804218>
69. Han, H., Kim, K. M., Ryu, J. H., Lee, H. J., Woo, J., Ali, G., ... Song, T. (2020). Boosting oxygen evolution reaction of transition metal layered double hydroxide by metalloid incorporation. *Nano Energy*, 75, 104945. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104945>
70. Wang, T., Zhang, S., Yan, X., Lyu, M., Wang, L., Bell, J., Wang, H. (2017). 2-Methylimidazole-Derived Ni–Co Layered Double Hydroxide Nanosheets as High Rate Capability and High Energy Density Storage Material in Hybrid Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(18), 15510–15524. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02987>
71. Wang, T., Yu, F., Wang, X., Xi, S., Chen, K.-J., Wang, H. (2020). Enhancing cycling stability of transition metal-based layered double hydroxides through a self-sacrificial strategy for hybrid supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 334, 135586. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135586>
72. Yan, A.-L., Wang, X.-C., Cheng, J.-P. (2018). Research Progress of NiMn Layered Double Hydroxides for Supercapacitors: A Review. *Nanomaterials*, 8(10), 747. <https://doi.org/10.3390/nano8100747>
73. Zhou, F., Zhao, X., van Bommel, A., Rowe, A. W., Dahn, J. R. (2010). Coprecipitation Synthesis of $\text{Ni}_x \text{Mn}_{1-x} (\text{OH})_2$ Mixed Hydroxides [†]. *Chemistry of Materials*, 22(3), 1015–1021. <https://doi.org/10.1021/cm9018309>
74. Ma, W., Ma, R., Wu, J., Sun, P., Liu, X., Zhou, K., Sasaki, T. (2016). Development of efficient electrocatalysts via molecular hybridization of NiMn layered double hydroxide nanosheets and graphene. *Nanoscale*, 8(19), 10425–10432. <https://doi.org/10.1039/C6NR00988C>
75. Luo, J., Yin, Q., Zhang, J., Zhang, S., Zheng, L., Han, J. (2020). NiMn-Cl Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotube Networks for High-Performance Chloride Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 3(5), 4559–4568. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00224>

76. Yang, Z., Wang, X., Zhang, H., Yan, S., Zhang, C., Liu, S. (2019). One-Step Synthesis of Ultrathin NiMn Layered Double Hydroxide Nanosheets for Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 6(17), 4456–4463. <https://doi.org/10.1002/celec.201900995>
77. Chala, S. A., Tsai, M.-C., Su, W.-N., Ibrahim, K. B., Thirumalraj, B., Chan, T.-S., ... Hwang, B.-J. (2020). Hierarchical 3D Architected Ag Nanowires Shelled with NiMn-Layered Double Hydroxide as an Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst. *ACS Nano*, 14(2), 1770–1782. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07487>
78. Tang, Y., Shen, H., Cheng, J., Liang, Z., Qu, C., Tabassum, H., Zou, R. (2020). Fabrication of Oxygen-Vacancy Abundant NiMn-Layered Double Hydroxides for Ultrahigh Capacity Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 30(11), 1908223. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908223>
79. Yang, W., Li, J., Wang, M., Sun, X., Liu, Y., Yang, J., Ng, D. H. L. (2020). A colorimetric strategy for ascorbic acid sensing based on the peroxidase-like activity of core-shell Fe₃O₄/CoFe-LDH hybrid. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 188, 110742. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110742>
80. Cui, J., Li, Z., Liu, K., Li, J., Shao, M. (2019). A bifunctional nonenzymatic flexible glucose microsensor based on CoFe-Layered double hydroxide. *Nanoscale Advances*, 1(3), 948–952. <https://doi.org/10.1039/C8NA00231B>
81. Ma, Q., Nengzi, L., Li, B., Wang, Z., Liu, L., Cheng, X. (2020). Heterogeneously catalyzed persulfate with activated carbon coated with CoFe layered double hydroxide (AC@CoFe-LDH) for the degradation of lomefloxacin. *Separation and Purification Technology*, 235, 116204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116204>
82. Bhowmik, T., Kundu, M. K., Barman, S. (2018). CoFe Layered Double Hydroxide Supported on Graphitic Carbon Nitrides: An Efficient and Durable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Evolution and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Applied Energy Materials*, 1(3), 1200–1209. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00305>
83. Liu, P. F., Yang, S., Zhang, B., Yang, H. G. (2016). Defect-Rich Ultrathin Cobalt–Iron Layered Double Hydroxide for Electrochemical Overall Water Splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50), 34474–34481. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12803>
84. Zhao, J., Wang, X., Chen, F., He, C., Wang, X., Li, Y., ... Li, F. (2020). A one-step synthesis of hierarchical porous CoFe-layered double hydroxide nanosheets with optimized composition for enhanced oxygen evolution electrocatalysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(3), 737–745. <https://doi.org/10.1039/C9QI01394F>
85. Pei, Y., Ge, Y., Chu, H., Smith, W., Dong, P., Ajayan, P. M., ... Shen, J. (2019). Controlled synthesis of 3D porous structured cobalt-iron based nanosheets by electrodeposition as asymmetric electrodes for ultra-efficient water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 583–593. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.091>

86. Song, F., Hu, X. (2014). Ultrathin Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide Is an Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136(47), 16481–16484. <https://doi.org/10.1021/ja5096733>
87. Zhao, X., Niu, C., Zhang, L., Guo, H., Wen, X., Liang, C., Zeng, G. (2018). Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate. *Chemosphere*, 204, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.023>
88. Wang, C., Xu, X., Guo, Y., Zhou, F., Chen, H., Li, H., ... Li, L. (2020). Cobalt Carbide from Co–Mn Layered Double Hydroxide: Highly Efficient Catalyst for Toluene Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 34(2), 2221–2229. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04175>
89. Liao, P., Zhang, C., Zhang, L., Yang, Y., Zhong, L., Wang, H., Sun, Y. (2018). Higher alcohol synthesis via syngas over CoMn catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. *Catalysis Today*, 311, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.022>
90. Wang, D., Chen, X., Evans, D. G., Yang, W. (2013). Well-dispersed Co₃O₄/Co₂MnO₄ nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Nanoscale*, 5(12), 5312. <https://doi.org/10.1039/c3nr00444a>
91. Zhang, N., Ren, X., Guo, Y., Liu, Z., Liu, Y. (2019). Impinging Stream–Rotating Packed-Bed Reactor Combination Coprecipitation Synthesis of Cobalt–Manganese-Layered Double Hydroxide for Electrode Materials. *Energy Technology*, 7(7), 1900156. <https://doi.org/10.1002/ente.201900156>
92. Guo, Y., Zhang, S., Wang, J., Liu, Z., Liu, Y. (2020). Facile preparation of high-performance cobalt–manganese layered double hydroxide/polypyrrole composite for battery-type asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 154899. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154899>
93. Liu, Z., Yu, C., Han, X., Yang, J., Zhao, C., Huang, H., Qiu, J. (2016). CoMn Layered Double Hydroxides/Carbon Nanotubes Architectures as High-Performance Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *ChemElectroChem*, 3(6), 906–912. <https://doi.org/10.1002/celec.201600116>
94. Arif, M., Yasin, G., Shakeel, M., Fang, X., Gao, R., Ji, S., Yan, D. (2018). Coupling of Bifunctional CoMn-Layered Double Hydroxide@Graphitic C₃N₄ Nanohybrids towards Efficient Photoelectrochemical Overall Water Splitting. *Chemistry - An Asian Journal*, 13(8), 1045–1052. <https://doi.org/10.1002/asia.201800016>
95. Jia, G., Hu, Y., Qian, Q., Yao, Y., Zhang, S., Li, Z., Zou, Z. (2016). Formation of Hierarchical Structure Composed of (Co/Ni)Mn-LDH Nanosheets on MWCNT Backbones for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(23), 14527–14534. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02733>
96. Zhao, J., Chen, J., Xu, S., Shao, M., Yan, D., Wei, M., ... Duan, X. (2013). CoMn-layered double hydroxide nanowalls supported on carbon fibers for high-performance flexible energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(31), 8836. <https://doi.org/10.1039/c3ta11452j>

97. Su, D., Tang, Z., Xie, J., Bian, Z., Zhang, J., Yang, D., ... Kong, Q. (2019). Co, Mn-LDH nanoneedle arrays grown on Ni foam for high performance supercapacitors. *Applied Surface Science*, 469, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.276>
98. Junta, J. L., Hochella, M. F. (1994). Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22), 4985–4999. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90226-7)
99. Chen, D., Chen, H., Chang, X., Liu, P., Zhao, Z., Zhou, J., ... Han, S. (2017). Hierarchical CoMn-layered double hydroxide nanowires on nickel foam as electrode material for high-capacitance supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 729, 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.313>
100. Wang, D., Li, J., Zhang, D., Liu, T., Zhang, N., Chen, L., ... Qiu, G. (2016). Layered Co–Mn hydroxide nanoflakes grown on carbon cloth as binder-free flexible electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 51(8), 3784–3792. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9696-3>
101. Liu, X., Zhang, L., Gao, X., Guan, C., Hu, Y., Wang, J. (2019). Enlarged Interlayer Spacing in Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide Guiding Transformation to Layered Structure for High Supercapacitance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(26), 23236–23243. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05564>
102. Jagdale, A. D., Guan, G., Li, X., Du, X., Ma, X., Hao, X., Abudula, A. (2016). Ultrathin nanoflakes of cobalt–manganese layered double hydroxide with high reversibility for asymmetric supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 306, 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.097>
103. Zhao, C., Tian, S., Nie, P., Deng, T., Ren, F., Chang, L. (2020). Electrodeposited binder-free CoMn LDH/CFP electrode with high electrochemical performance for asymmetric supercapacitor. *Ionics*, 26(3), 1389–1396. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03290-0>

Chapitre II : Synthèses et caractérisations physico- chimiques de phases HDL

CoRMn

1 Introduction :

Différentes voies de synthèse ont été réalisées pour obtenir des phases HDL Co_RMn . Parmi les 65 articles cités dans la partie bibliographique, très peu d'études concernent la synthèse d'une phase HDL isolée, dans la plupart des cas ces matériaux sont intégrés dans des systèmes composites, associant souvent des conducteurs électroniques pour des applications en électrochimie. La coprécipitation en phase aqueuse de sels de Co et Mn a été la plus largement mise en œuvre, qu'elle utilise une base forte (OH^- , $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$) ou bien une base cinétiquement contrôlée (urée, hexaméthylènetétramine), car elle offre par principe la garantie d'une pureté et d'une homogénéité chimique élevées.

Les phases HDL CoMn préparées l'ont été principalement en utilisant la méthode de coprécipitation à un pH fixe d'environ 10. La plupart de ces synthèses ont été réalisées dans des conditions oxydantes, soit sous un bullage continu d'air, de dioxygène ($\text{O}_{2(g)}$), ou avec ajout de H_2O_2 , ceci dans le but de forcer l'oxydation des précurseurs de sels métalliques divalents, principalement l'oxydation de Mn^{II} en Mn^{III} . Ces voies de synthèse oxydante conduisent souvent à des phases HDL amorphes, avec des impuretés en Mn^{IV} , clairement mises en évidence par XPS. La coprécipitation à base retard en condition hydrothermale est privilégiée pour la précipitation de phases HDL CoMn sur support comme discuté dans le chapitre I. Par exemple, le dépôt de films minces d'HDL CoMn sur des matrices conductrices a été obtenu par la méthode dite de séparation nucléation/croissance (SNAS, *Separate Nucleation and Ageing Step*) qui consiste à effectuer une coprécipitation très rapide d'HDL et à récupérer le solide pour le faire mûrir dans d'autres conditions. Ceci permet d'éviter, dans le cas d'une précipitation lente, l'amorce des processus de vieillissement d'Ostwald alors que la nucléation n'est pas achevée, cause d'hétérogénéité de taille et de forme de particules. Les conditions de synthèse SNAS conduisent souvent à la formation de plaquettes hexagonales de taille nanométrique, fortement agrégées. Cependant, ces phases présentent une faible cristallinité rendant l'exploitation des données structurales difficile. Jusqu'à présent, aucune étude détaillée n'a été menée sur la chimie et la structure des phases HDL CoMn, alors que les applications pour de tels matériaux sont en fort développement.

Le 1^{er} objectif de notre étude était d'explorer les conditions de synthèse permettant l'obtention de phases HDL Co_RMn pures et bien cristallisées et de définir leur domaine d'existence en fonction du rapport Co/Mn (R). Une fois cet objectif atteint, des caractérisations structurales fines peuvent alors être possibles. Pour se faire, nous avons choisi la coprécipitation comme voie de synthèse, cette méthode qui permet classiquement de coprécipiter une grande variété de cations métalliques au sein des feuillettes, le pH optimal de

coprécipitation de la phase est directement dépendant des cations utilisés, pH compris entre 9,5 et 11 pour le système CoMn d'après les diagrammes E-pH de Pourbaix [1]. Cette méthode consiste à faire précipiter un mélange de sels métalliques divalents et trivalents dans un milieu réactionnel souvent constitué d'eau distillée, le pH est maintenu constant par addition simultanée d'une solution basique à l'aide d'un régulateur de pH (Fig. 43). L'anion intercalé dans l'espace interfoliaire au cours de la formation de la phase, est soit le contre-ion des sels métalliques précurseurs, soit un autre anion introduit en excès molaire dans le réacteur de synthèse. L'avantage de cette méthode de synthèse est la possibilité de contrôler l'étape de précipitation en jouant en particulier sur des paramètres expérimentaux tels que le temps d'addition des sels métalliques, leurs concentrations initiales ainsi que le temps de murissement du précipité dans le réacteur de synthèse. Dans ces conditions, une addition lente des sels favorise une meilleure cristallinité de la phase HDL grâce à une croissance lente. Dans notre cas, les sels métalliques divalents sont rajoutés rapidement dans un milieu basique, aucun temps de mûrissement supplémentaire n'a été utilisé afin de favoriser une distribution de taille de particules plus homogène et une surface spécifique plus élevée. L'obtention de particules de tailles nanométriques devrait permettre l'élaboration de dépôts de films minces, plus homogènes présentant des surfaces électroactives optimales, propriétés intéressantes pour notre application. Notre choix s'est porté sur la précipitation simultanée d'un mélange de sels métalliques divalents Co^{II} et Mn^{II} avec des rapports $\text{Co/Mn R} = 1, 2, 3, 4, 5$.

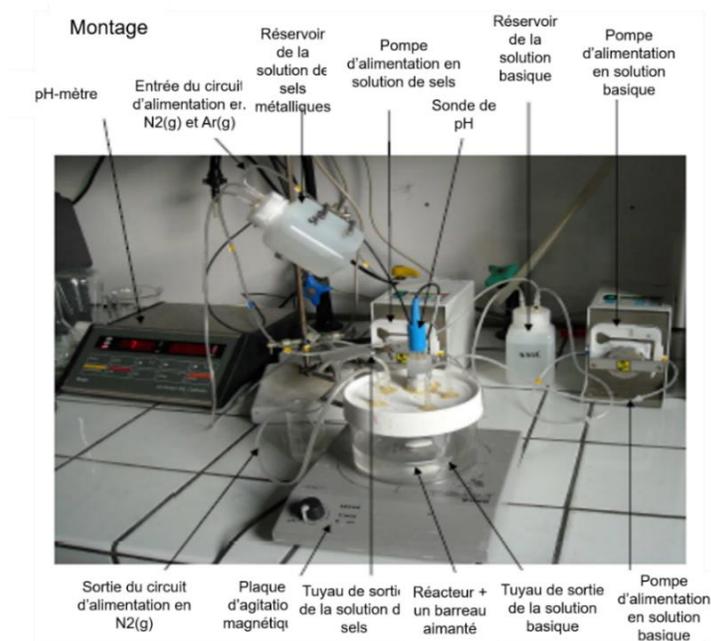


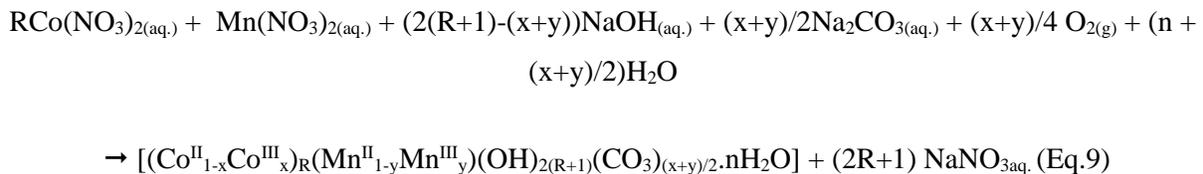
Figure 43 : Dispositif classique de coprécipitation utilisé à l'ICCF.

Enfin pour mieux comprendre le mécanisme de formation de cette phase et optimiser pureté et cristallinité nous avons tester différentes conditions expérimentales de synthèse en jouant sur la composition chimique et la nature des sels métalliques (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...), le pH de coprécipitation, le temps d'addition des sels, de murissement ou de traitement hydrothermal, l'atmosphère de séchage sous différente gaz

2 Synthèse de la série HDL Co_RMn et influence des conditions de préparation

2.1 Effet du rapport Co/Mn (R)

Une solution mixte de $\text{Co}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$ à une concentration totale en cations métalliques de 0,16 M et un rapport Co/Mn $R = 1, 2, 3, 4, 5$ est ajoutée dans une solution basique mixte de soude NaOH 0,2 M et de carbonate de sodium Na_2CO_3 0,1 M. Le pH final après addition des sels est égal et maintenu à 10,0. La réaction a été conduite dans nos conditions standards à une température de 50°C et sous atmosphère inerte ($\text{N}_{2(\text{g})}$ ou $\text{Ar}_{(\text{g})}$) afin de limiter au mieux la présence de $\text{O}_{2(\text{g})}$, et d'éviter la formation de phases oxydées indésirables (CoOOH , $\text{MnO}(\text{OH})$, MnO_2 , Co_3O_4 , Co_2O_3 , ...). L'oxydation progressive des cations divalents est alors assurée soit par les traces de $\text{O}_{2(\text{g})}$ au cours de la synthèse soit par la réactivité de $\text{O}_{2(\text{g})}$ atmosphérique lors de l'étape de séchage à l'air. Pour éviter au maximum la croissance et l'agrégation des particules HDL aucun temps de murissement n'est appliqué. Les matériaux de divers rapports synthétisés sont lavés trois fois à l'eau dé-ionisée avant d'être séchés à l'air. Les compositions chimiques des cinq solides sont rapportées sous la nomenclature Co_RMn ($R = 1, 2, 3, 4, 5$). En considérant une oxydation partielle des cations métalliques par $\text{O}_{2(\text{g})}$, la réaction peut être résumée par l'équation (Eq.9) globale suivante :



L'étude du mécanisme de formation permettra de préciser les étapes réactionnelles réellement impliquées dans la formation de ces phases.

Les diffractogrammes X de la série Co_RMn (Fig. 44) sont tous compatibles avec la formation de phases HDL de structure hexagonale présentant une symétrie de type rhomboédrique ($\text{R}\bar{3}\text{m}$) [2] en proportion

majoritaire, comme l'atteste la présence des raies caractéristiques (001) et (hk0). Les raies 003 et 006 à bas theta ($2\theta < 30^\circ$) rendent compte de l'empilement des feuillets HDL et de la nature et orientation des anions intercalés alors que les plans (110) ($2\theta \sim 58,0 - 62,0^\circ$) permettent d'accéder au calcul approché de la distance M-M au sein du feuillet HDL et du paramètre de maille **a**, valeurs qui dépendent de la nature des cations (rayon ionique) et du rapport M^{II}/M^{III} dans le feuillet. La distance interlamellaire qui correspond à la distance entre deux plans ($M^{II}M^{III}$) de feuillets cationiques consécutifs et les paramètres a et c peut être calculés en première approximation à l'aide de la loi de Bragg (Eq.10) :

$$d_{00l} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta_{00l}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec λ , la longueur d'onde des rayons X, et θ_{00l} , l'angle de diffraction des plans réticulaires 00l.

Des impuretés mineures sont présentes dans tous les cas, à l'exception du composé Co_3Mn qui semble correspondre à la structure HDL la plus pure et la mieux cristallisée. Pour les phases HDL riches en Mn (R = 1 & 2) et à faible teneur en Mn (R = 4 & 5), la phase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (COD-1548810) est l'impureté détectée. Dans le cas de Co_1Mn , deux contamination supplémentaire sont observées qui sont la $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ et Co_3O_4 [3] en proportion très minoritaire et MnCO_3 (COD 1548822) en proportion majoritaire.

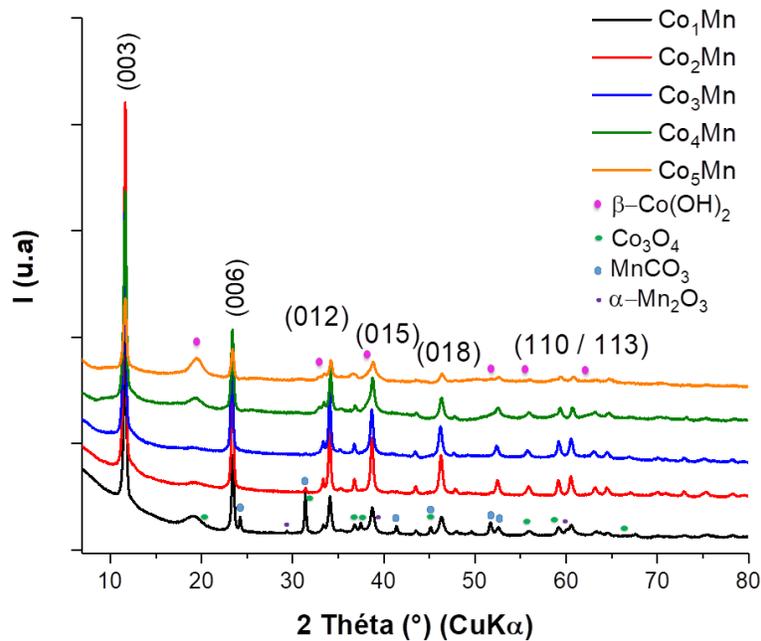


Figure 44 : Diffractogrammes X de la série Co_RMn .

2.2 Rôle du pH et de la concentration des sels métalliques

Afin d'étudier le rôle du pH de synthèse sur la pureté des phases, les synthèses de Co_RMn ($R = 2, 3, 4$) ont été reproduites dans les mêmes conditions pour un pH final de coprécipitation de 11,0. Une condition de pH aux quelles les deux espèces $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sont prédominantes d'après leur diagramme de Pourbaix. La concentration totale en sels métalliques est de 0,12 M. Les diffractogrammes X des phases ainsi préparées sont comparés dans la figure 45.

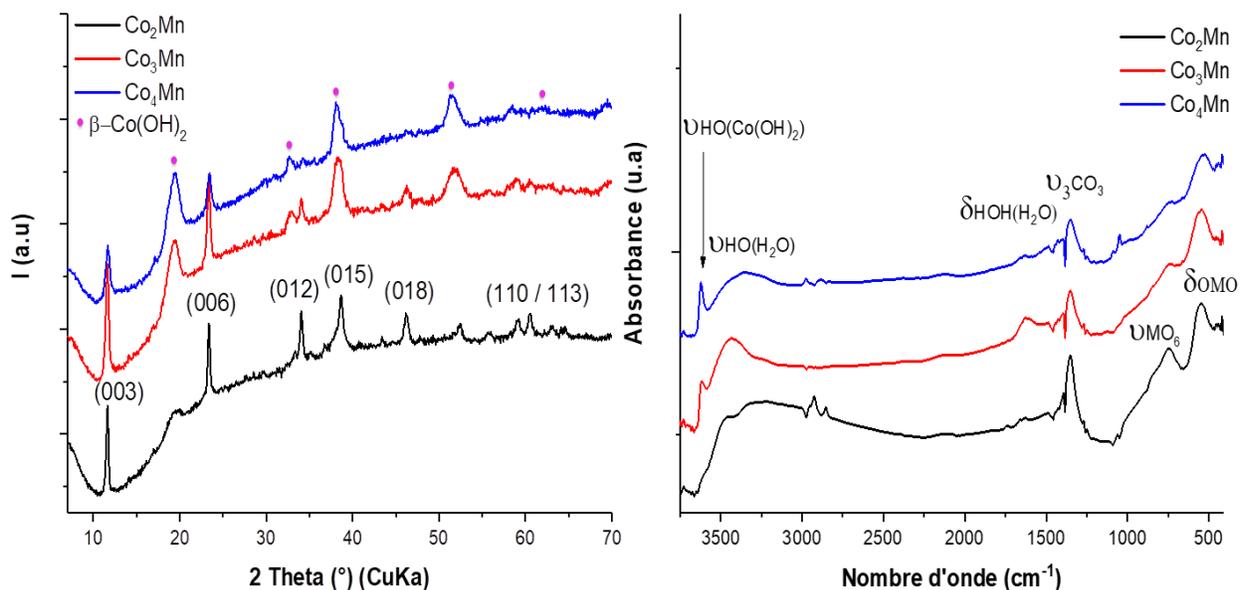


Figure 45 : (A) Diffractogrammes X et (B) spectres infrarouge des phases Co_2Mn , Co_3Mn , Co_4Mn coprécipitées à $\text{pH} = 11,0$ et $\sum [\text{M}^{q+}] = 0,12 \text{ M}$.

Dans les trois cas, la phase HDL est obtenue en présence de la phase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, la contribution de cette impureté étant exaltée lorsque le rapport Co/Mn augmente comme en témoigne l'augmentation des intensités diffractées de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. Les spectres infrarouges de la série confirment la présence de cette impureté, on remarque clairement que la bande d'absorbance des CO_3^{2-} intercalés est atténuée en passant de Co_2Mn à Co_4Mn . Donc, une légère augmentation du pH accompagné d'une diminution de la concentration des espèces en solution, n'est pas favorable à la formation d'une phase HDL.

2.3 Rôle des conditions expérimentales de coprécipitation

Pour étudier l'influence des conditions expérimentales nous avons testé l'effet de la température, l'atmosphère de synthèse, le traitement hydrothermal, le temps d'addition et le murissement. Les diffractogrammes X des phases ainsi préparées sont présentés dans la figure 46. La phase HDL Co_3Mn , la plus pure, a été synthétisée sous deux atmosphères inertes différentes, $\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{Ar}(\text{g})$, aux températures de 50° et 25°C . Un abaissement de la température de synthèse ($50^\circ \text{C} \rightarrow 25^\circ \text{C}$) n'affecte pas la pureté du produit mais sa cristallinité. On constate en effet une diminution de l'intensité et un élargissement des raies de diffraction (Fig. 47). Pour un temps d'addition de sels (t_{add}) ou de murissement (t_{mur}) plus long, les phases obtenues présentent aussi une plus faible cristallinité. La même constatation peut être faite pour la phase obtenue après un traitement hydrothermal (T.H. = 50°C , $t = 48\text{h}$) (Fig. 46), à l'inverse de ce qui est généralement observé pour des phases HDL plus classiques de type MgAl , ZnAl , NiAl .

Sous bullage de O_2 la phase formée présente aussi une faible cristallinité. La formation de l'impureté $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, raie de diffraction vers 18° (2θ), s'explique probablement par une plus forte oxydation d'une partie du manganèse au degré d'oxydation supérieur Mn^{IV} en espèce précipitée amorphe sans s'incorporer dans la matrice HDL et invisible en DRX, comme déjà rapporté dans le chapitre-bibliographique.

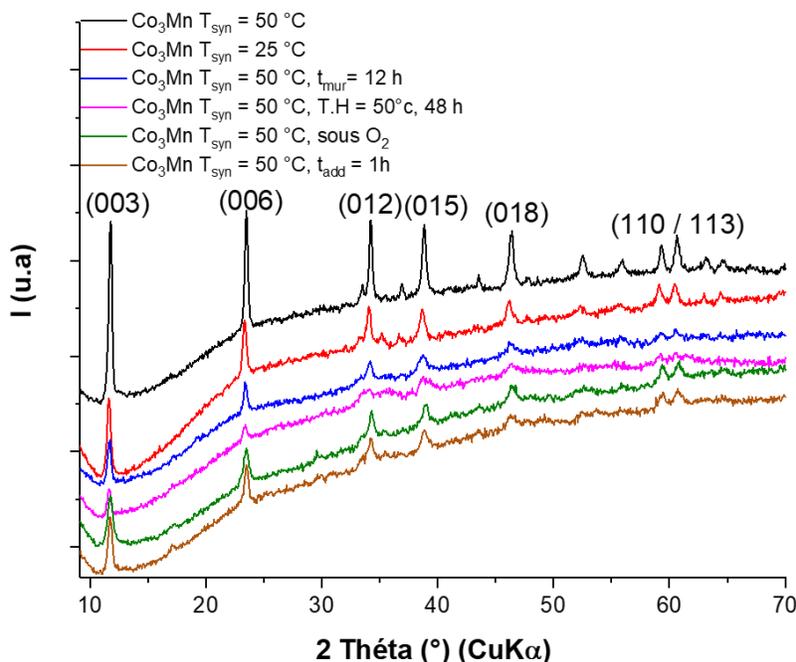


Figure 46 : Diffractogrammes X de la phase HDL Co_3Mn sous diverses conditions.

On peut en conclure qu'une addition rapide sous atmosphère inerte avec une température extérieure maintenue à $T = 50^{\circ}\text{C}$ favorise l'obtention de la phase Co_3Mn présentant la meilleure cristallinité. Des conditions qui sont connues pour être des paramètres permettant l'amélioration de la cristallinité, tels que l'addition lente, le murissement ou encore le traitement hydrothermal, semblent au contraire défavorable.

2.4 Rôle de l'atmosphère de séchage

Afin de mettre en avant le rôle de l'atmosphère de séchage sur l'étape d'oxydation et l'obtention de la phase HDL Co_3Mn , nous avons testé deux conditions différentes de séchage : sous air et sous vide. Le produit obtenu après précipitation a été ainsi séparé en deux fractions et séché. La comparaison des diffractogrammes X des deux poudres (Fig. 47) montre clairement que la phase Co_3Mn ne se forme que sous air, ce qui met en évidence l'étape de séchage comme l'étape clé dans la formation de la phase HDL avec le rôle déterminant de l'oxygène de l'air dans l'oxydation partielle du précipité préalablement formé. Le produit formé sous vide correspond à un mélange de phase de type $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ et de phase résiduelle Na_2CO_3 . L'hydroxyde précipité dans l'étape initiale de la synthèse est probablement un hydroxyde mixte lamellaire amorphe de Co^{II} et Mn^{II} , du type $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$.

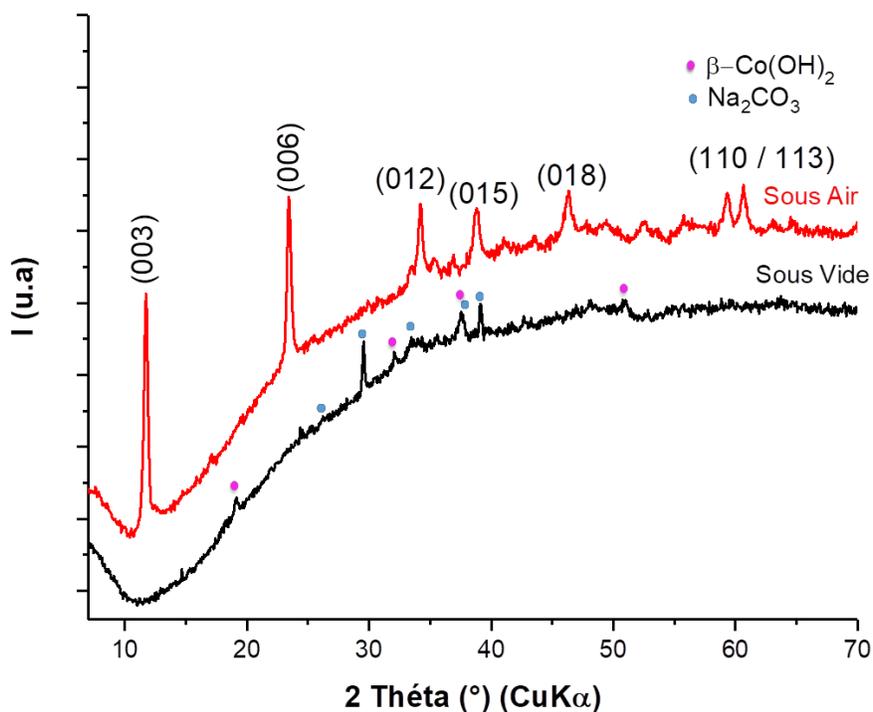


Figure 47 : Diffractogrammes X de Co_3Mn séché sous vide et sous air.

Pour mieux comprendre le rôle des carbonates (CO_3^{2-}) dans ce cas précis, le séchage d'un produit de synthèse fraîchement préparé est suivi par diffraction des rayons X *in situ* (Fig. 48) à l'aide d'une cellule étanche maintenue sous atmosphère contrôlée. En premier lieu, sous flux continu d'air et en second lieu sous flux continu d'air reconstitué (mélange de N_2 et O_2 sans CO_2).

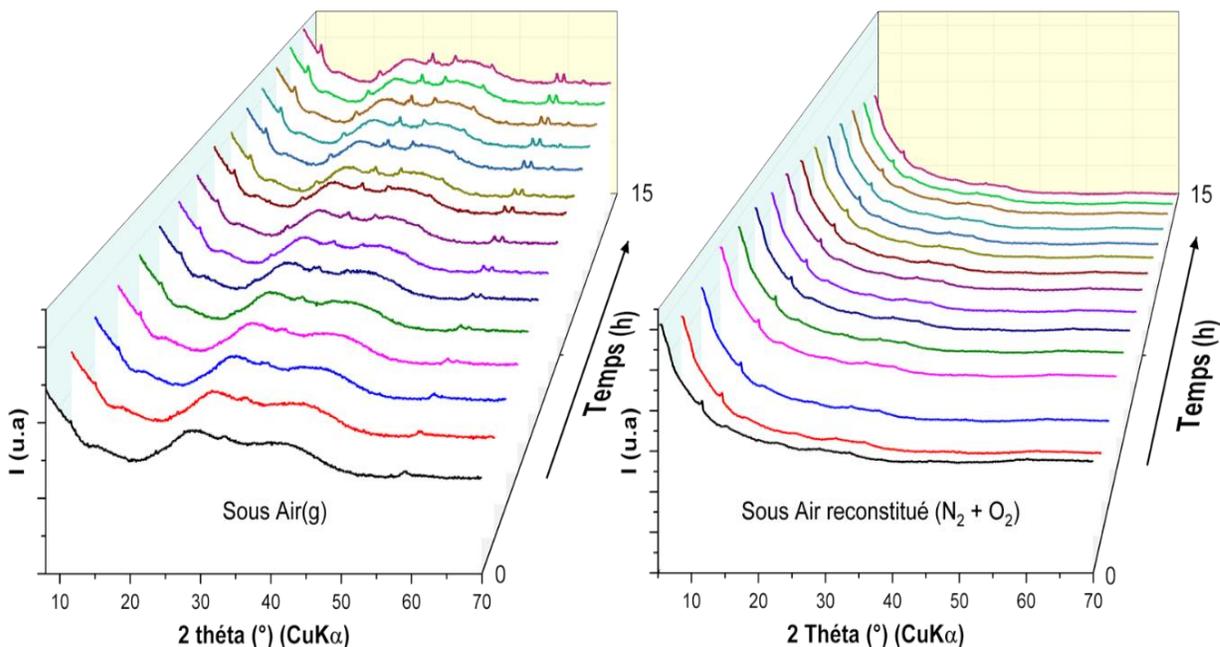


Figure 48 : Evolution des diffractogrammes X de Co_3Mn séché sous air et sous air reconstitué (N_2+O_2).

On remarque que sous flux continu d'air, la phase HDL Co_3Mn , caractérisée par les raies de diffraction 003, 006, 012, 015, 110 et 113 cristallise progressivement, alors que sous flux d'air reconstitué (sans CO_2) l'empreinte structurale de Co_3Mn HDL est absente. Ceci prouve d'une manière directe que les anions carbonates (CO_3^{2-}) provenant du CO_2 de l'air sont nécessaires à la formation de la phase HDL, les anions OH^- n'étant pas suffisamment stabilisants pour former une phase HDL $\text{Co}_3\text{Mn-OH}$. Pour rappel, la dissolution du CO_2 dans une phase aqueuse et son passage sous forme d'anion carbonates (CO_3^{2-}) est favorisée par la basicité du précipité hydroxydes suivant le déplacement des équilibres Eq.11-13 :





Afin de compléter cette étude mécanistique le séchage a été suivi par UV-Vis en réflexion diffuse. Les spectres sont présentés dans la figure 49.

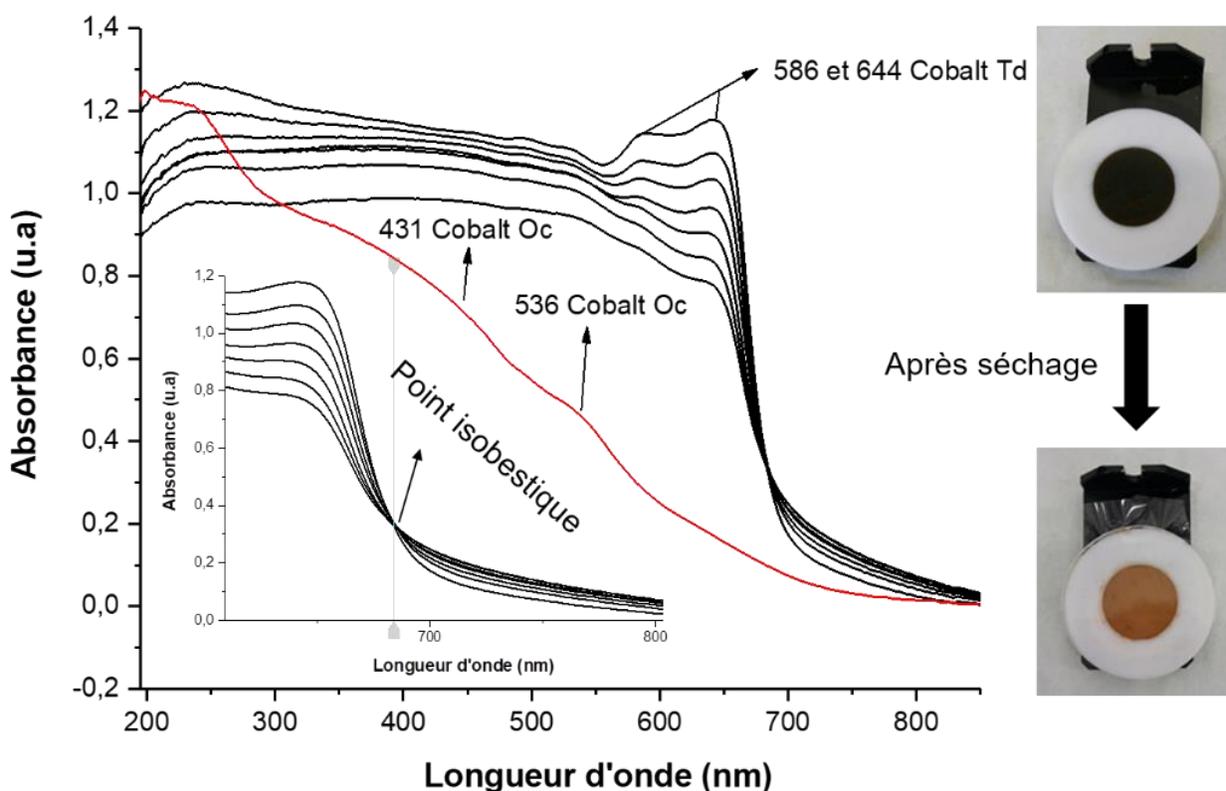


Figure 49 : Suivi du séchage de Co_3Mn par spectroscopie UV-Vis en réflexion diffuse et changement de couleur du coprécipité avant (vert) et après séchage (marron).

Le suivi s'est effectué avec un intervalle régulier de 15 min d'exposition à l'air avant chaque mesure UV-Vis. Les spectres UV-Vis montrent une transformation progressive de phase à stœchiométrie constante et sans réaction secondaire comme en témoigne le point isobestique à $\lambda = 684$ nm. A l'étape initiale du séchage, les spectres UV-Vis présentent une large bande d'absorption à $\lambda < 550$ nm et 2 bandes d'absorption, plus fines, à 586 et 644 nm, identifiables d'après Wang et al. [4] au Co^{II} tétraédrique de la phase $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$. Ces deux contributions diminuent à fur et à mesure du séchage de l'échantillon à l'air jusqu'à disparaître une fois le produit totalement séché. Le spectre du produit sec laisse apparaître les deux bandes d'absorbance caractéristique du cobalt octaédrique (Oc) à 431 et 536 nm comme attendues pour une

structure HDL. Les bandes d'absorbance très faibles observées dans la région entre 400 à 600 nm peuvent être attribuées à la présence de Mn^{II} dans le coprécipité initial, et correspondent à la transition d-d ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, cette transition est plus précisément détectable à 510 et 560 nm [5]. Toutefois la transition d-d du Mn^{III} correspondant à ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ attendue à 755 nm [6] est absente dans notre cas et certainement masquée par la forte absorbance du cobalt.

2.5 Rôle des anions intercalés : nitrate (NO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}), chlorure (Cl^-), oxalate ($C_2O_4^{2-}$)

Afin d'étudier l'effet stabilisant de l'anion intercalé (X), cinq synthèses Co_3Mn-X ont été réalisées en utilisant les sels métalliques avec l'anion désiré ($X = NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, C_2O_4^{2-}$) en conservant la même concentration en anions qu'en carbonate. Le résultat des synthèses est analysé par diffraction des rayons X (Fig. 50).

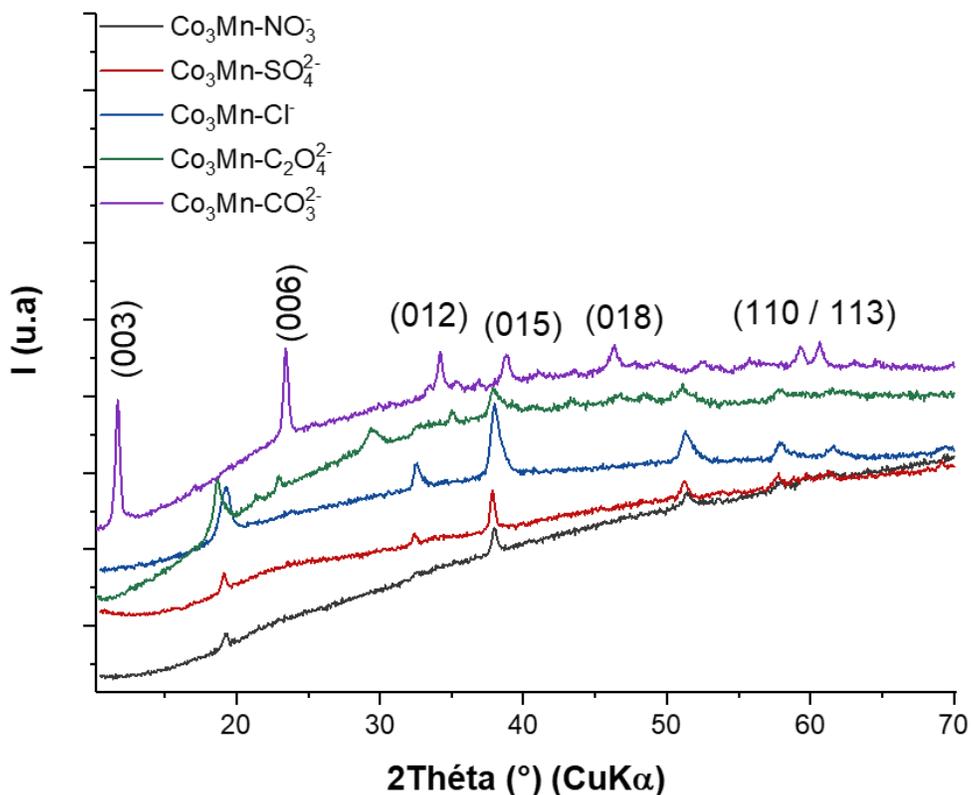


Figure 50 : Diffractogrammes X de Co_3Mn issus des synthèses en présence de différents anions.

Pour tous les anions testés, la phase HDL ne se forme que dans le cas des carbonates, montrant encore une fois le rôle clé de ces derniers pour l'obtention de cette phase. Pour les autres anions on constate globalement la formation de la phase β -Co(OH)₂, le manganèse précipitant forcément sous forme d'une phase amorphe difficilement identifiable par DRX. Dans le cas des anions oxalates, la précipitation préférentielle des oxalates de cations divalents, Mn(C₂O₄) et Co(C₂O₄) [7], empêche l'oxydation de Co(II) et Mn(II) nécessaire à la formation de l'HDL.

3 Etude structurale des phases HDL Co_RMn

3.1 Diffraction des rayons X de la série Co_RMn

Afin de déterminer les paramètres de mailles **a** et **c** des différentes phases HDL Co_RMn et de les comparer, des affinements de profils des diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été réalisés selon l'algorithme de Le Bail [8], cette méthode de simulation, qui s'affranchit de l'analyse des paramètres atomiques, est basée sur un ajustement des positions et des formes de raies.

La simulation de type le Bail a été réalisée à l'aide du logiciel Fullprof [9] en considérant les phases isostructurales à l'hydrotalcite qui présente un réseau cristallin hexagonal avec un groupe d'espace rhomboédrique R-3m (N° 166). La fonction pseudo-Voigt modifiée par Thompson-Cox-Hastings a été utilisée comme fonction de profil [10]. La ligne de base a été simulée par interpolation linéaire des intensités de points présélectionnés. Les diagrammes des différentes structures affinées sont présentés dans la figure 51. Les paramètres de maille sont présentés dans le tableau 4 et l'évolution de ces paramètres en fonction de R dans la figure 52.

Les tailles moyennes (**L**) des domaines de cohérence cristallographique des différentes phases ont été extraites de la fonction de profile, en utilisant la relation qui prend en compte la largeur intégrale β des raies et la position du pic de diffraction repérée par l'angle θ , toute en considérant que l'élargissement dû à la taille est purement lorentzien (Eq.14) [11] :

$$\beta = \lambda/D \cdot \cos\theta \quad (\text{Eq.14})$$

où β = La largeur intégrale, λ = La longueur d'onde des rayons X, D = taille du domaine de cohérence, θ = l'angle de diffraction des plans réticulaires.

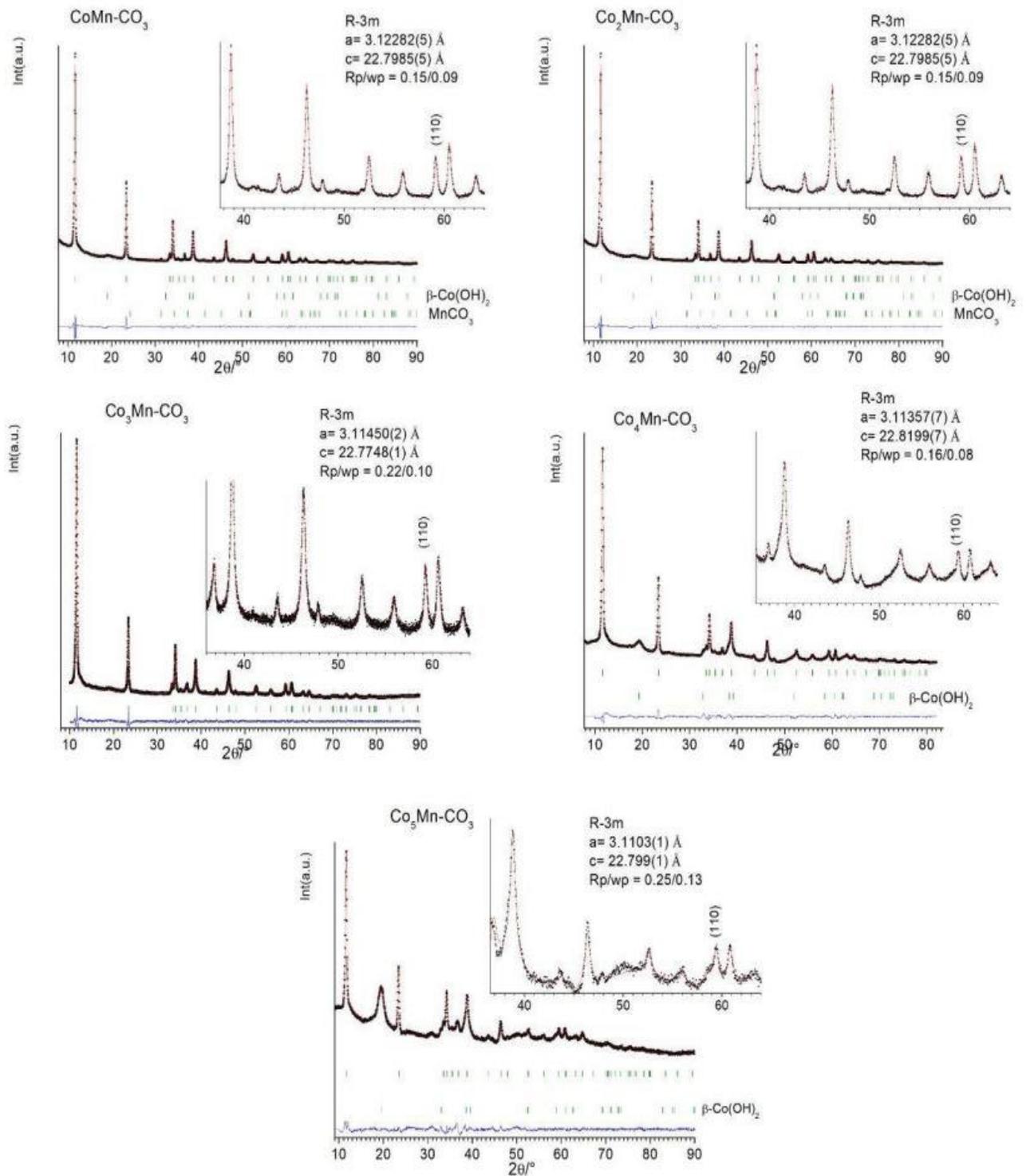


Figure 51 : Affinements par la méthode Le bail des diffractogrammes X de la série Co_RMn .

Tableau 4 : Paramètres de maille **a**, **c**, distances interlamellaires (**d**) et domaines de cohérence L des phases Co_RMn.

Co _R Mn	DRX			Domaine de cohérence
	a (Å)	c (Å)	d (Å)	L _{00l} /L ₁₁₀ (Å)
1	3,12012(5)	22,7560(4)	7,585	430/360
2	3,12282(5)	22,7985(5)	7,599	550/840
3	3,11450(2)	22,7748(1)	7,600	330/550
4	3,11357(7)	22,819(7)	7,606	340/350
5	3,1103(1)	22,799(1)	7,599	340/200

Une légère diminution du paramètre de maille **a** est observée avec l'augmentation du rapport Co/Mn. Classiquement, pour les phases HDL M^{II}M^{III}, l'augmentation du rapport M^{II}/M^{III} conduit à une augmentation de la distance M-M (d_{M-M}) et du paramètre de maille $\mathbf{a} = 2 \mathbf{d}_{110}$, du fait de rayons ioniques plus grands pour les ions divalents par rapport aux ions trivalents. $a_0 = \sqrt{2d(M-O)}$ et $d(M-O) = [(1-x)r(M^{II}) + xr(M^{III})] + r(O^{2-})$. Pour les phases HDL contenant des métaux à valence mixte cette évolution générale est insuffisante pour expliquer l'évolution du paramètre **a**, puisque le rayon ionique des cations des métaux de transition est fortement dépendant de leur configuration électronique et de la stabilisation par le champ cristallin, qui peut être fort ou faible comme dans le cas de la coexistence de cations à champ faible (Co^{II} et Mn^{II}/Mn^{III}) et à champ fort (Co^{III}). L'augmentation de la teneur en Co^{III} « low spin » à rayon ionique faible ($R_i = 0,525 \text{ \AA}$) peut expliquer ces modulations. D'autre part, la distance interfeuillelet est constante à une valeur faible $d = 7,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$, cohérente avec la présence de petits anions, tels que les carbonates CO₃²⁻, intercalés entre les feuillets HDL.

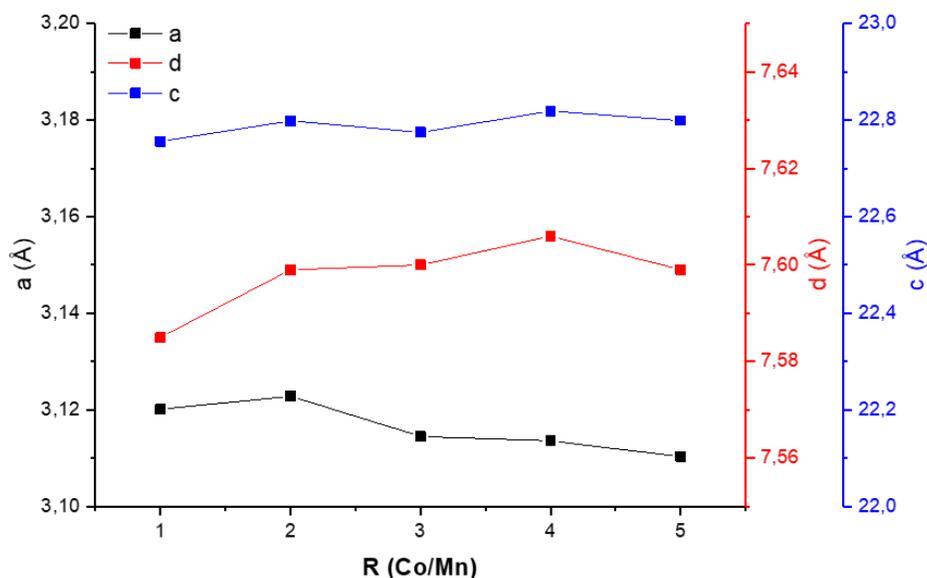


Figure 52 : Evolution des paramètres de maille pour la série Co_RMn .

D'autre part, les fortes intensités des réflexions (011) ($l = 2, 5, 8$), observées sur les diffractogrammes X, indiquent clairement une séquence d'empilement correspondant au polytype $3R_1$ le plus couramment rencontré dans le cas des matériaux HDL synthétiques. Par conséquent, un ordre des cations dans les feuillets $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ et/ou un ordre des espèces interlamellaires $[\text{X}_{x/q}^{q-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ semble peu probable. Comme mentionné par Mills et al. [12], l'ordre $\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}$ peut ne pas être détecté par diffraction des rayons X, si les couches d'empilement des feuillets HDL successives sont décalées de manière désordonnée (désordre turbostratique). D'autre part, une explication alternative assez courante est que l'ordre des cations peut ne pas être observé en raison de facteurs de diffusion atomique similaires, qui pourraient être appliqués ici avec les cations Co et Mn. La simulation des diffractogrammes par la méthode de Rietveld confirmera cette conclusion.

3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les techniques de spectroscopies vibrationnelles comme l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie Raman permettent d'apporter des informations structurales essentielles sur la structure des HDL et la relation structure/composition chimique, et en particulier sur :

- L'état de cristallinité des phases,

- L'effet de composition M^{II}/M^{III} ,
- La nature de l'anion intercalé mais aussi la présence des impuretés,
- Les forces d'interaction feuillets/espèces intercalées,
- L'état d'hydratation.

Nous avons étudié plus particulièrement l'existence d'impuretés, la modulation du rapport Co/Mn visible sur les bandes de vibrations du réseau et la structuration des anions intercalés. L'instabilité thermique de toutes les phases Co_RMn sous le faisceau ne nous a pas permis d'obtenir des spectres Raman exploitables, et cela malgré la minimisation de l'intensité du laser. Les spectres IRTF obtenus en transmission des différents échantillons sont présentés dans la figure 53.

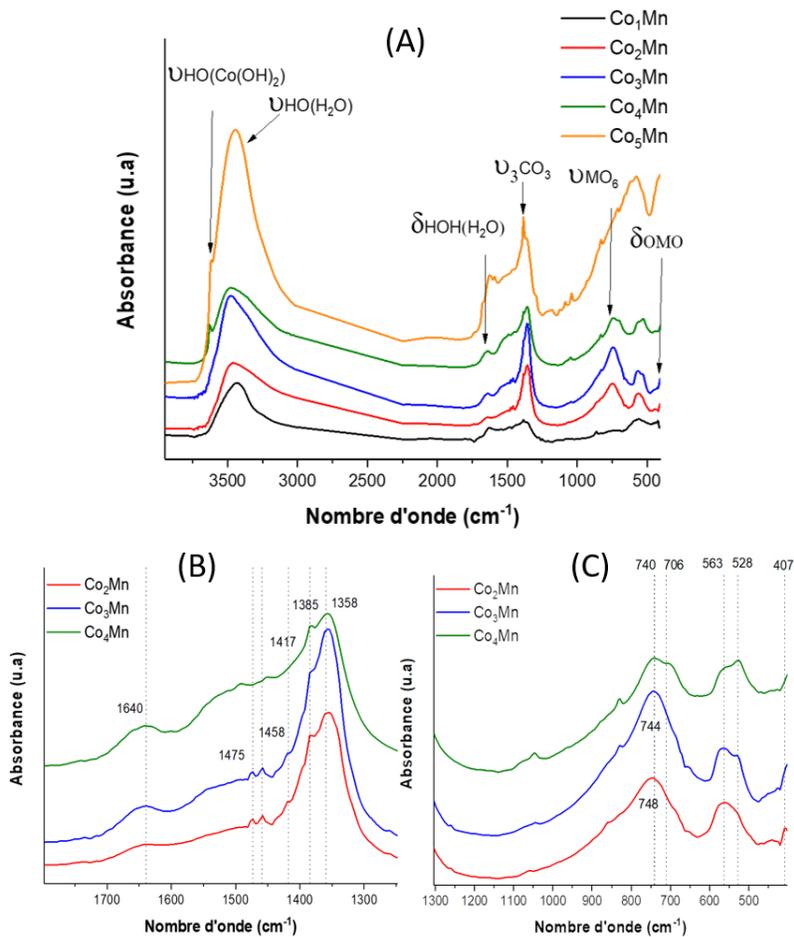


Figure 53 : Spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourier (A) Bandes de vibrations des anions carbonates et des molécules d'eau (B) Bandes de vibrations du réseau pour Co_RMn (C) ($R = 2, 3, 4$).

Les spectres des différents matériaux présentent majoritairement les bandes d'absorbances caractéristiques d'une phase HDL (Fig. 54A). Ces bandes sont identifiées et classées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Attributions des bandes d'absorption IR de la série Co_RMn .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions
3630	ν OH de $\text{Co}(\text{OH})_2$
3000-3600	νOH de H_2O et M-OH
1640	$\delta\text{H-O-H}$
1250-1550	$\nu_3\text{CO}_3^{2-}$
< 1000	$\nu\text{MO}_6 - \delta\text{OMO}$

Les spectres IR de Co_RMn pour $R = 2, 3$ et 4 montrent une grande similitude et sont typiques de phases HDL pures. Ils confirment l'intercalation des anions carbonates identifiés par les bandes $\nu_3(\text{CO}_3)$ à 1361 cm^{-1} , $\nu_2(\text{CO}_3)$ à 861 cm^{-1} et $\nu_4(\text{CO}_3)$ à 725 cm^{-1} . On note pour Co_4Mn un large massif entre 1450 et 1550 cm^{-1} qui témoigne de la présence d'anions carbonates plus libres ou physisorbés dans le réseau (Fig. 53B). Les bandes de vibrations du réseau sont bien résolues ce qui montre un ordre plus important pour ces rapports. Elles apparaissent pour ν_{MO_6} respectivement à $\nu = 706 - 748 \text{ cm}^{-1}$ et pour δ_{MOH} sous la forme d'un doublet à $\delta = 528$ et 563 cm^{-1} et pour δ_{OMO} en limite de fenêtre spectrale en dessous de 407 cm^{-1} . L'augmentation de la teneur en Co se traduit par une augmentation de l'intensité des 2 bandes à 706 et 528 cm^{-1} (Fig. 53C). On constate un élargissement des bandes de vibration pour Co_4Mn caractéristique d'une légère augmentation du désordre. La présence de la phase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ est clairement identifiée dans les échantillons Co_4Mn et Co_5Mn par la vibration $\nu\text{OH}(\text{Co}(\text{OH})_2)$ des groupements OH libres à $3619 - 3629 \text{ cm}^{-1}$. Concernant la structuration du réseau de molécules H_2O , l'élargissement des bandes de vibration νOH sur le domaine $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ s'expliquent par les fortes interactions $\text{H}_2\text{O}/\text{feuillet}$. La signature du réseau HDL s'estompe au profit de bandes plus large centrées à 567 cm^{-1} pour Co_1Mn et 580 cm^{-1} pour Co_5Mn .

3.3 Etude morphologique des phases HDL Co_RMn par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET).

La morphologie des particules HDL est déterminée non seulement par la méthode et les conditions de synthèse mais aussi par la nature du système $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$. La coprécipitation à pH constant utilisée dans notre

étude peut conduire soit à des morphologies de plaquettes agrégées en rose des sables quand un temps d'addition lent et un vieillissement sont réalisés (cas de phases Mg_2Al [13]), soit à une distribution de plaquettes hexagonales monodisperses si une coprécipitation rapide est employée avec une peptisation post-synthèse par traitement hydrothermal. Nos conditions de synthèse rapide s'apparentent à la 2^{ème} méthode même si nous n'avons pas réalisé de traitements en bombe sous pression autogène. Notre objectif était d'obtenir des plaquettes de dimensions nanométriques avec un état d'agrégation le plus faible possible afin de faciliter l'élaboration de dépôts homogènes pour la préparation des électrodes modifiées. Les matériaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables en fonction des conditions de synthèse. Les clichés MEB des cinq échantillons sous forme de poudre sont présentés dans la figure 54.

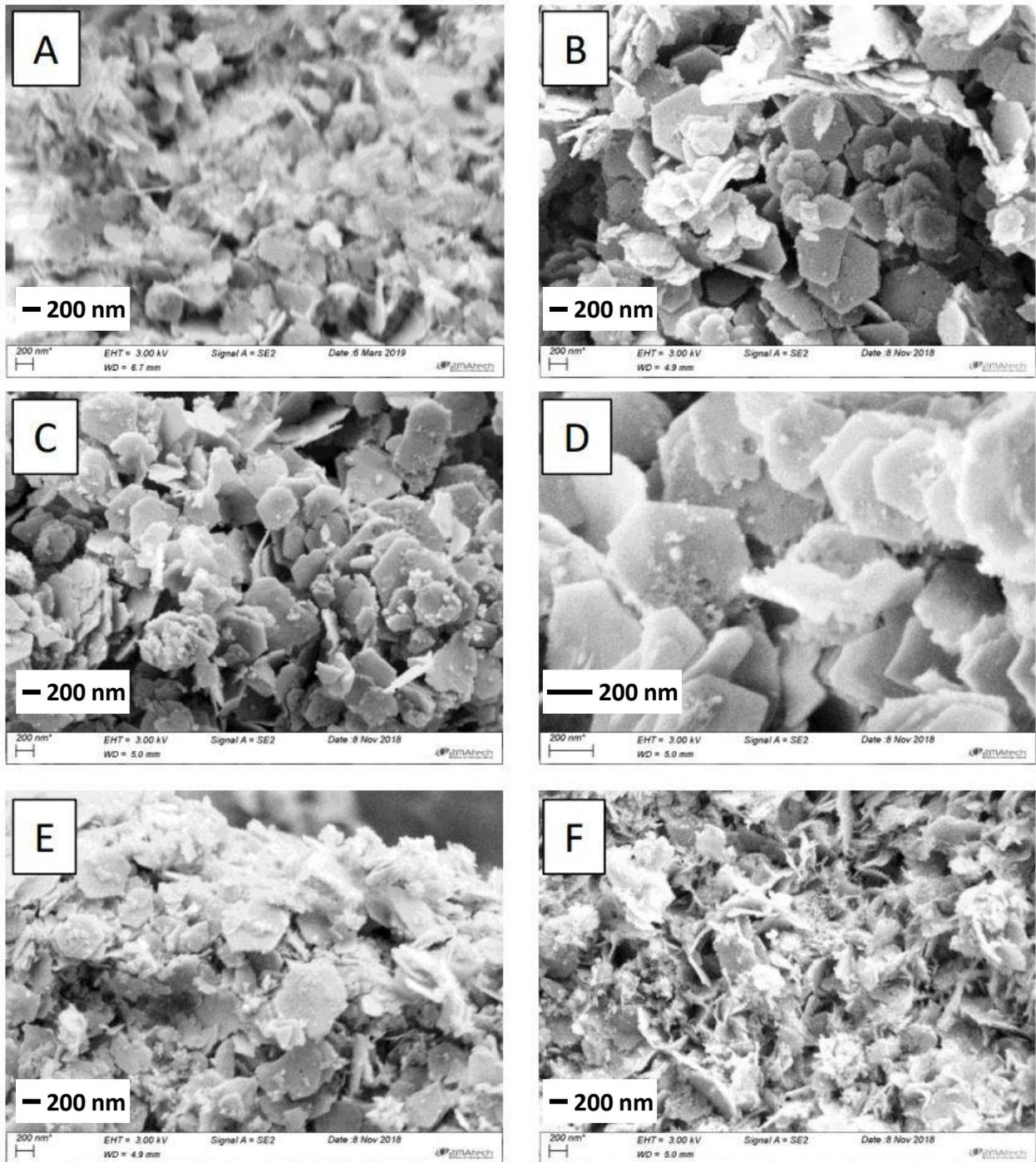


Figure 54 : Images de microscopie électronique à balayage de la série Co_RMn : Co_1Mn (x20 K) (A), Co_2Mn (x20 K) (B), Co_3Mn (x20 K) (C), Co_3Mn (x50K) (D), Co_4Mn (x20 K) (E), Co_5Mn (x20 K) (F).

Les échantillons Co_RMn ($R = 2, 3, 4$) se présentent sous la formation de petites plaquettes hexagonales, comme souhaité, avec des largeurs et des épaisseurs moyennes respectivement de 200-580 nm et 40-60 nm. Les particules bien individualisées restent néanmoins sujettes à une agrégation inter-particulaire face-à-face. Les échantillons ($R = 1, 5$) présentent une plus grande polydispersité de tailles des particules et de morphologie. Dans ces cas, les plaquettes HDL sont mal définies et mélangées avec des nanoparticules pseudo-sphériques difficilement identifiables, probablement du fait de la présence des impuretés identifiées par DRX, comme la manganite amorphe Mn_2O_3 , Co_3O_4 et du $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. En complément des analyses MEB, des images à fort grossissement ($\times 104\text{ K}$) des plaquettes de Co_3Mn ont été enregistrées par microscopie électronique à transmission (Fig. 55). On observe clairement que la formation des plaquettes se fait par croissance et agrégation mosaïque de nano-plaques orientées face à face avec un nombre assez élevé d'hétérogénéité de bord.

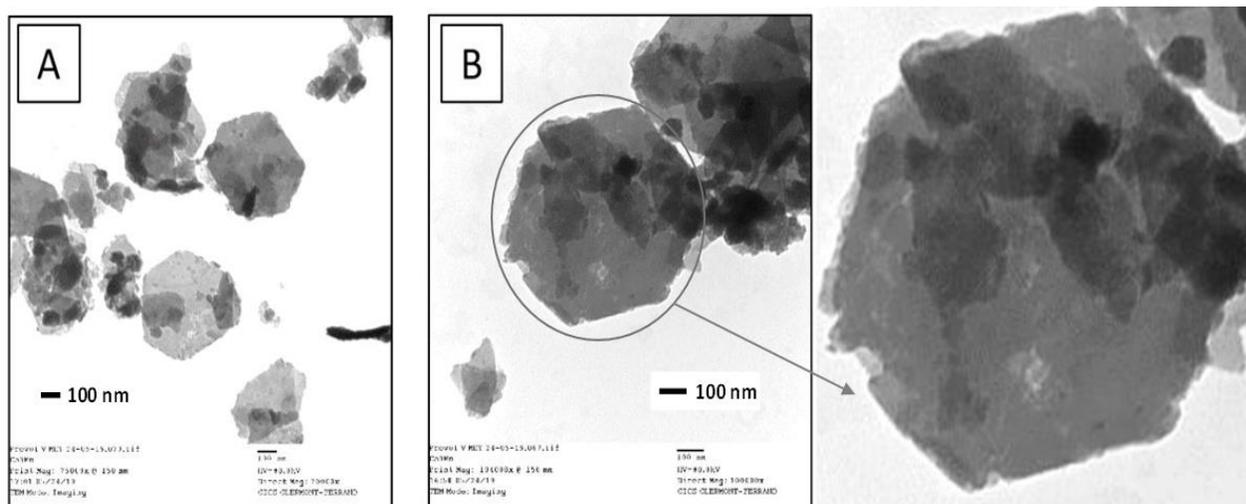


Figure 55 : Microscopie électronique à transmission de Co_3Mn : à 75 K (A), et 104 K (B) d'agrandissement.

3.4 Evolution de la composition chimique des phases dans la série Co_RMn par XPS (collaboration Dr. G. Monier, Institut Pascal) et EDS

Les compositions chimiques ainsi que les rapports Co/Mn pour la série Co_RMn ont été déterminés par deux méthodes. Pour la composition de surface, nous avons utilisé la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), pour la composition globale (cœur + surface) l'analyse élémentaire a été faite par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). En plus de la composition chimique à la surface, la spectroscopie XPS a

été utilisée comme sonde fine pour la détermination des états d'oxydation du Co et du Mn. Le spectre général XPS est présenté pour Co_3Mn dans la figure 56. La présence des éléments C, O, Mn et Co est clairement identifiable.

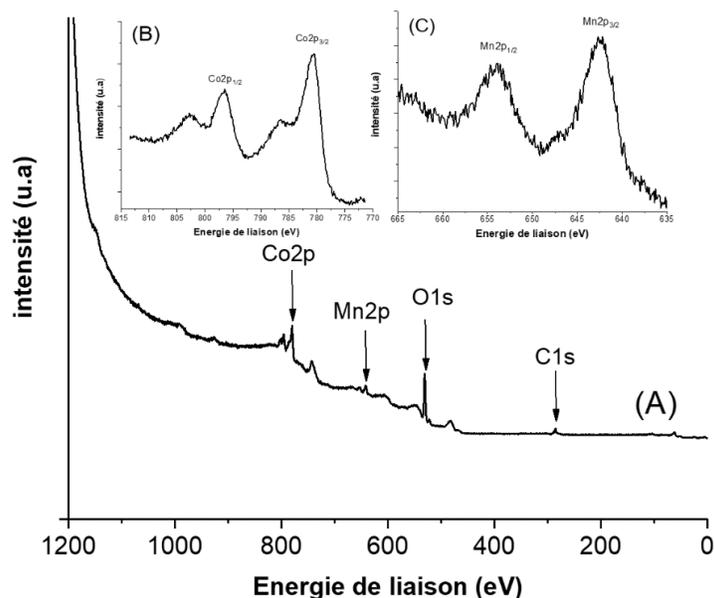


Figure 56 : Spectre XPS global de Co_3Mn (A), spectres 2p du cobalt (B) et du manganèse (C).

Les énergies de liaison (E_b) de $\text{Co}2p$, $\text{Mn}2p$ et $\text{O}1s$ ont été corrigées en fonction des charges électrostatiques qui ont été supposées égales à la différence entre l'énergie de liaison mesurée des espèces M-OH dans les $\text{O}1s$ et une valeur de référence de 531,2 eV [14]. La correction de la valeur d'énergie de liaison par rapport à l' $\text{O}1s$ ($E_{\text{M-OH}} = 531,2$ eV) conduit à une valeur d'énergie du pic $\text{C}1s$ de 284,5 eV qui correspond liaisons C-C dans le scotch de carbone utilisé pour fixer les échantillons.

La composition chimique en Co et Mn de la série Co_RMn , déterminée par XPS, peut être comparée à celle obtenue par EDS (Tableau 6). On note que les rapports Co/Mn déterminés par XPS sont en bon accord avec les données EDS, montrant que tous les matériaux présentent une homogénéité chimique élevée en surface et en cœur.

Rappelons que la longueur de pénétration de l'analyse XPS est d'environ 10 nm (une dizaine de feuillets HDL), soit une épaisseur de plaquette sondée par les deux faces de 20 nm, c'est-à-dire 33% à 50% de

l'épaisseur totale de la plaquette. Les rapports Co/Mn sont proches des rapports métalliques (R) utilisés pour les solutions salines initiales, indiquant que les conditions de synthèse assurent une coprécipitation totale des deux métaux de transition.

Tableau 6 : Compositions chimiques des phases Co_RMn mesurées par EDS et XPS.

HDL	EDS	XPS	
Co_RMn	Co/Mn	Co/Mn	M ^{II} /M ^{III}
1	1,0	1,2	0,55
2	2,0	2,6	2,60
3	3,1	3,1	2,13
4	4,0	4,3	2,19
5	5,2	5,1	4,01

L'affinement des différents spectres XPS a été réalisé par ajustement pondéré par la méthode des moindres carrés des contributions de courbes modèles gaussienne et laurentienne appliquée aux données expérimentales en utilisant le programme XPSPEAK41. Les pourcentages atomiques ont été obtenus en utilisant la formule empirique de l'intensité du signal XPS en considérant une concentration atomique homogène dans la profondeur d'analyse et un étalonnage précis du spectromètre. La formule utilisée est :

$$I_A = k \times \sigma_A(E_0) \times T(E_A) \times \lambda_i(E_A) \times \cos \theta \times N_A \text{ (Eq. 15)}$$

Et ainsi la composition de la surface de l'échantillon en élément A, C_A en % atomique, est obtenue comme suit :

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \text{ (Eq. 16)}$$

où :

I_A : la surface du pic de photoélectrons associé à l'atome A.

k : une constante liée aux conditions d'analyse.

$\sigma_A(E_0)$: la section efficace d'ionisation du photoélectron A pour une énergie incidente des photons E_0 . La section efficace totale de photoionisation correspond à la probabilité d'émission d'un électron d'un atome par unité de flux des photons incidents. Les tables de Scofield donnent les valeurs [15].

$T(E_A)$: la fonction de transmission du spectromètre à l'énergie cinétique E_A .

N_A : la concentration atomique à la profondeur z en dessous de la surface.

$\lambda_i(E_A)$: le libre parcours moyen inélastique à l'énergie cinétique E_A . La spectroscopie XPS permet d'effectuer des analyses jusqu'à une profondeur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette profondeur dépend des processus inélastiques que subissent les photoélectrons dans le solide. Un moyen simple pour obtenir le libre parcours moyen inélastique est d'utiliser le logiciel « QUASES – IMFP ».

θ : l'angle entre la normale à la surface et l'axe de collection des électrons.

Par la suite, les déconvolutions des raies de cœur Co2p et Mn2p ont été effectuées en utilisant les paramètres décrits dans les références [16] et [17] impliquant un ensemble de multiplets associé à chaque état de valence. Cette méthode est justifiée par la configuration à haut spin des ions du Co et du Mn pour la série Co_RMn , conduisant à des interactions des électrons de cœur 2p avec ceux de la bande de valence. A cela s'ajoute des raies satellites de type shake-up liées aux interactions des photoélectrons émis avec la bande de valence (excitation secondaire).

Ainsi, le spectre Mn2p_{3/2} a été divisé en 10 pics : 5 pics pour Mn^{II}, 4 pics pour Mn^{III} et 1 pic pour le satellite qui correspond à Mn^{III}. De la même manière, le Co2p_{3/2} a été modélisé par 7 pics : 2 pics du Co^{II}, 3 pics du Co^{III} et 2 pics correspondant aux satellites des deux degrés d'oxydation du cobalt. Il est à noter que les largeurs à mi-hauteur (FWHM pour full width at half maximum) de ces derniers, la proportion lorentzienne et gaussienne qui définit la fonction de profil, ainsi que la contribution en pourcentage de chaque multiplet sont fixées pour chaque degré d'oxydation. Pour finir, l'écart en énergie entre les multiplets du même degré d'oxydation est contraint par les valeurs rapportées dans les tables [16]. L'orbitale O1s de l'oxygène présente une large gamme d'énergies de liaison (525 – 535 eV) du fait de la contribution de plusieurs espèces d'oxygène. Les spectres déconvolués sont présentés dans la figure 57.

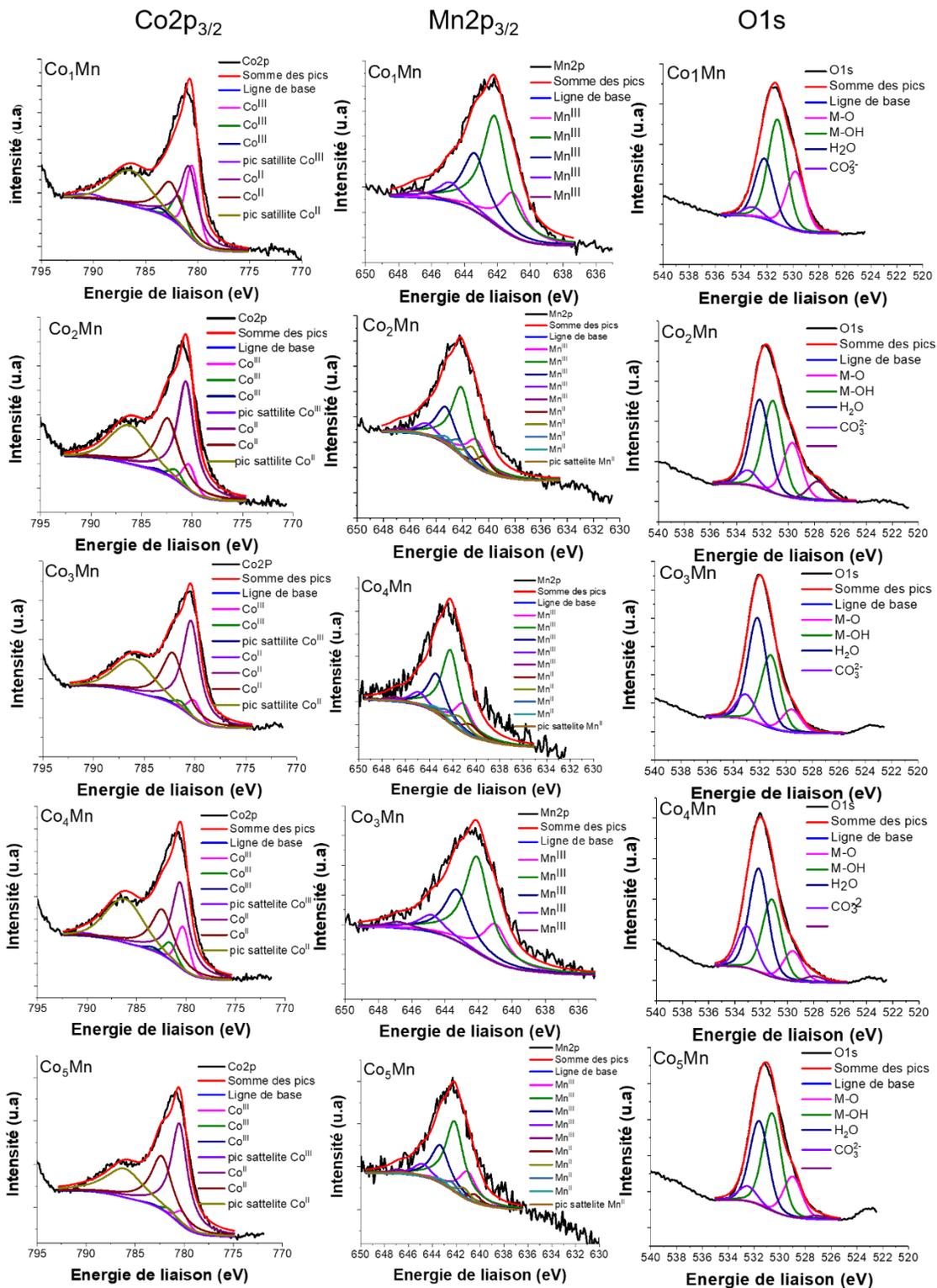


Figure 57 : Spectres XPS Co_{2p}_{3/2}, Mn_{2p}_{3/2}, et O1s pour la série Co_RMn (R = 1, 2, 3, 4, 5).

Les énergies de liaison (E_b) des composantes des multiplets du Co et du Mn et des différentes espèces d'oxygènes sont répertoriées dans le tableau 7. Pour la série Co_RMn et pour un même pic ou une même espèce on observe une très faible divergence ($<1,5$ eV) ce qui valide la méthode d'analyse.

Tableau 7 : Positions des pics XPS de $Co2p_{3/2}$, $Mn2p_{3/2}$ et $O1s$ pour Co_RMn

Espèces	Co_1Mn	Co_2Mn	Co_3Mn	Co_4Mn	Co_5Mn
E_b (eV) de $Co2p_{3/2}$					
Co(III)	780,6	780,4	780,3	780,4	780,4
	781,9	781,8	781,6	781,7	781,7
	783,6	783,4	783,3	783,4	783,4
Sat	790,6	790,4	790,3	790,4	790,4
Co(II)	780,9	780,7	780,6	780,7	780,7
	782,7	782,5	782,4	782,5	782,5
Sat	786,5	786,3	786,2	786,3	786,3
E_b (eV) de $Mn2p_{3/2}$					
Mn(II)		640,5		640,6	640,5
		641,4		641,5	641,4
		642,4		642,5	642,4
		643,3		643,4	643,3
		646,2		646,3	646,2
Mn(III)	641,2	641,1	641,1	641,2	641,1
	642,3	642,2	642,2	642,3	642,2
	643,5	643,4	643,4	643,5	643,4
	645,0	644,9	644,9	645,0	644,9
Sat	647,0	646,9	646,9	647,0	646,9
E_b (eV) de $O1s$					
M-O	529,8	529,7	529,6	529,6	529,6
M-OH	531,2	531,2	531,2	531,2	531,2
H₂O	532,2	532,2	532,2	532,2	532,2
CO₃²⁻	533,1	533,1	533,1	533,1	533,1
----		527,7		527,9	527,7

La déconvolution du pic $Co2p_{3/2}$ met clairement en évidence la coexistence des deux états d'oxydation du cobalt, Co^{II} et Co^{III} , avec une forte contribution du Co^{II} pour toutes les phases Co_RMn . Une très bonne précision dans la décomposition du spectre $Mn2p$ est plus difficile à obtenir en raison du faible décalage d'énergie entre les pics de multiplets des différents états d'oxydation. De plus, le très faible signal du $Mn3s$ nous a empêché d'identifier et de quantifier plus précisément les différents degrés d'oxydation du Mn comme cela est généralement présenté dans la littérature. La décomposition du pic $Mn2p$ montre une majorité de Mn^{III} quelle que soit la composition Co_RMn , associé à un signal du Mn^{II} de faible intensité.

Les pourcentages de chaque degré d'oxydation du Co et du Mn ont été calculés par rapport à la somme des aires des deux pics $\text{Co}2p_{3/2}$ et $\text{Mn}2p_{3/2}$. Il est à noter que la quantification avec les données XPS présente une erreur de l'ordre de 20 %. À l'exception de la phase $R = 1$, on note que ces matériaux sont constitués d'environ 70 % de Co^{II} et de 20 % Mn^{III} . Par contre, l'évolution des compositions $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ ne semble pas suivre une tendance rationnelle pour la série, il faut cependant noter que le rapport total $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ est voisin de 2 pour les phases $R=2, 3$ et 4 et il s'en écarte fortement pour $R=1$ (0,55) et $R=5$ (4,0) (Figure 58 et Tableau 6).

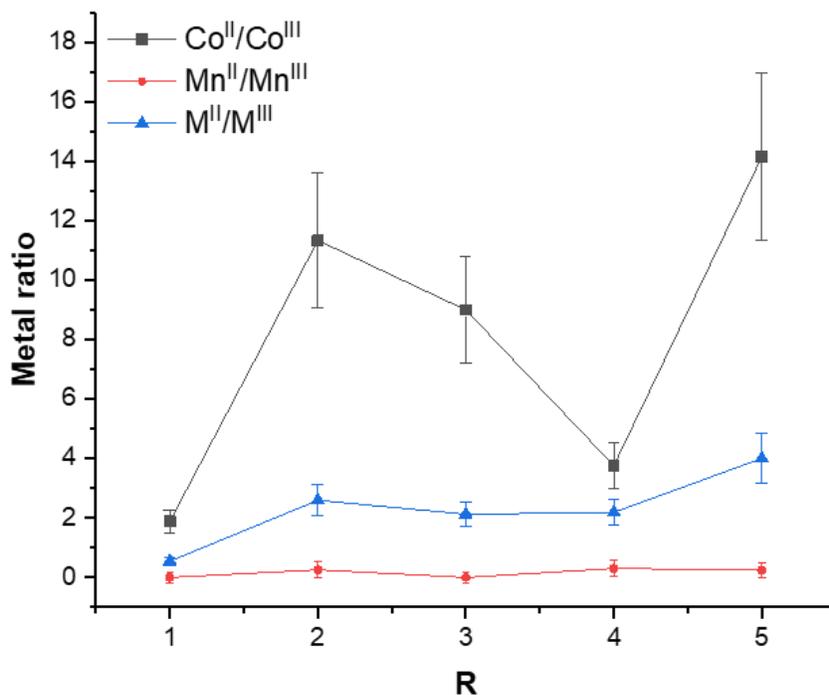


Figure 58 : Evolution des rapports $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ et $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ pour la série Co_RMn déterminé par XPS.

L'ajustement de la position du pic $\text{O}1s$ nous apporte des informations sur la nature et la proportion des espèces oxygénées et la présence d'impuretés. Le spectre $\text{O}1s$ de la phase Co_3Mn est centré à $E_b = 531,5 \pm 0,1$ eV (Fig. 58). Le signal global se décompose en cinq composantes, soit cinq espèces différentes de l'oxygène (Tableau 7). La composante principale à 531,1 eV correspond à l'oxygène des couches hydroxylées (M-OH) [18] [16]. Les autres peuvent être attribuées à l'oxygène des anions CO_3^{2-} intercalés [19] et à l'oxygène des molécules H_2O [16],[19]. Une composante mineure, située à une énergie de liaison plus faible ($529,7 \pm 0,1$ eV), pourrait être attribuée aux atomes d'oxygène impliqués dans des liaisons métal-

oxyde M-O, issus de la deshydroxylation minime des feuillets. Ces données confirment que le composé Co_3Mn est une phase HDL pure avec seulement 3% d'impureté de surface d'oxyde métallique.

La 1^{ère} conclusion qui s'impose est que dans les conditions de synthèse mises en œuvre, il y a oxydation d'une fraction des cations divalents en cations trivalents ce qui assure la formation de la structure HDL. On note que le Mn est préférentiellement oxydé (> 80% voire 100%) par rapport au Co (entre 6 et 33 %). La phase considérée comme la plus pure (R= 3) a un rapport Co/Mn (3,1) proche du rapport initial et est principalement formée de Co^{II} (89.5%) et Mn^{III} (100%) avec une faible contribution du Co^{III} (10.5%) qui conduit à un rapport $[\text{Co}(\text{II}) + \text{Mn}(\text{II})]/[\text{Co}(\text{III}) + \text{Mn}(\text{III})] = 2,13$, typique des phases $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Al}$ les plus stables.

3.5 Affinement Rietveld de la phase Co_3Mn (collaboration Prof. C. Taviot-Guého, ICCF)

Un affinement des diffractogrammes de rayons X sur poudre (positions, formes et intensités des raies diffractées) par ajustement global des paramètres atomiques (coordonnées réduites et paramètres de déplacement) selon l'algorithme de Rietveld [20] n'a été réalisé que sur la phase la plus pure Co_3Mn . Pour commencer l'affinement de la structure Co_3Mn , nous avons considéré, comme modèle structural initial, la structure monocristalline de l'hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ récemment rapportée par Zhitova et al.[13], indexée suivant une maille rhomboédrique dans le groupe d'espace R-3m (N° 166). Les atomes de Co et Mn ont été placés sur le même site (3a) en accord avec une distribution désordonnée des cations au sein des couches hydroxylées. Le rapport molaire Co/Mn a été fixé à 3,1, valeur imposée par les analyses EDS et XPS (Tableau 6). Dans ce modèle structural, l'atome de C des anions carbonates (CO_3^{2-}) et les groupements hydroxydes OH (OH1) correspondant successivement aux M-OH dans le plan et en dehors du plan du feuillet HDL, occupent le site (6c). Les atomes d'oxygène des anions carbonates et des molécules d'eau occupent un ensemble unique de sites (18g).

Nous avons d'abord supposé une distribution similaire des espèces interfoliaires, avec des taux d'occupations initiaux dérivés de la composition chimique déterminée expérimentalement par analyse thermogravimétrique (ATG) (voir Chapitre V), soit $\text{Co}_{2,27}\text{Mn}_{0,73}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,48} \cdot 1,32 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Co/Mn = 3,1). La coordonnée z de OH, la coordonnée z de C et la coordonnée x de O1 (des atomes d'oxygène de CO_3 et H_2O) sont les trois seuls paramètres atomiques affinés dans cette structure modèle ; ils ont été initialement maintenus fixes de manière à affiner les distances M-OH et C-O. Les valeurs obtenues dans ce cas sont respectivement 2,044 et 1,29 Å. Ceci conduit par ailleurs, à une seule longueur de liaison M(Co, Mn)-OH

égale à 2,044 Å. A ce stade de l'affinement, il est possible d'extraire une carte de densité électronique communément appelée carte de *Patterson* (Fig. 59). Cette carte indique une densité résiduelle observée à la position (1/3, 2/3, 1/6) correspondant au site (3b).

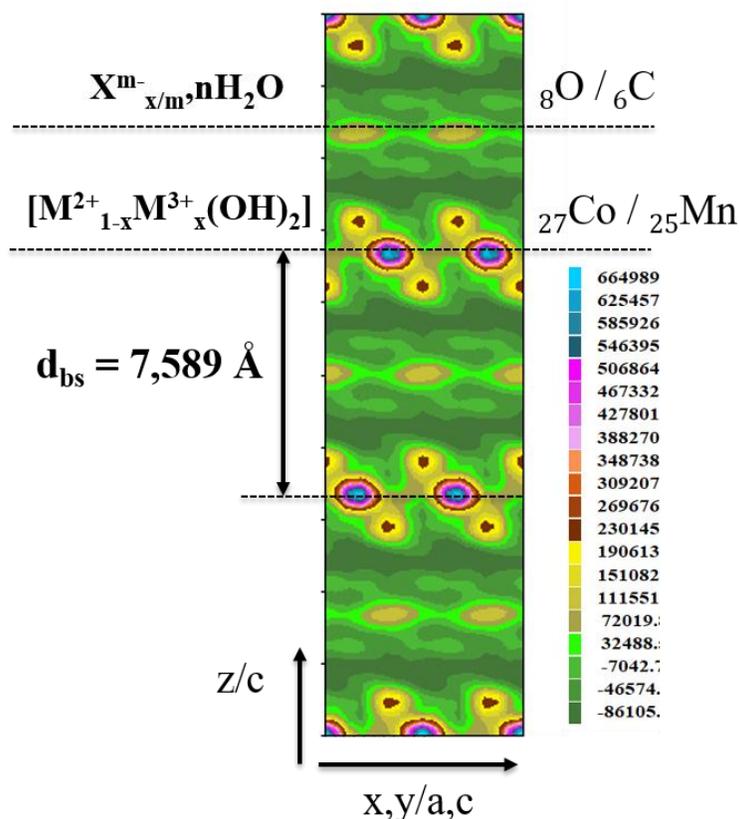


Figure 59 : Carte de densité électronique de la phase Co_3Mn suivant le plan (a,c) .

Ce site est le point médian de la ligne joignant les groupes hydroxyle de deux feuillets HDL adjacents, site adapté à une occupation par des molécules d'eau présentant des liaisons hydrogènes avec la couche d'hydroxyde des feuillets. Cette constatation nous a permis d'avancer encore plus dans l'affinement de cette structure. Cette fois-ci, les molécules d'eau ont été incluses dans cette position (3b) (symbole Ow) et leur occupation a été affinée avec celle de O1 et C sous la contrainte que leur somme soit proche de la composition interfoliaire déterminée auparavant par ATG. Enfin, il a également été possible d'affiner les facteurs d'agitation thermique isotrope (B_{iso}) des cations et des OH1 alors qu'une valeur fixe de $3,5 \text{ \AA}^2$ a été imposée aux espèces intercalées, et aux OH2 , valeur issue de la même étude [13]. A ce stade, l'ajustement est satisfaisant avec un facteur de désaccord faible $R_F = 0,072$ comme on peut le voir sur le

diffractogramme X de la phase Co_3Mn (Fig. 60). Les résultats de l'affinement sont rapportés dans les tableaux 8.

Tableau 8 : Les positions atomique affinées pour la phase Co_3Mn .

Atomes	Sites	X	Y	Z	Biso (\AA^2)	Occupation (%)
Mn	3a	0	0	0	1,92(3)	24,4
Co	3a	0	0	0	1,92(3)	75,6
OH1	6c	1/3	2/3	0,04261(8)	2,47(8)	100
C	6c	0	0	1/6	3,5	5,8
O1	18g	0,087(3)	2/3	1/6	3,5	12,9
Ow	3b	1/3	2/3	1/6	3,5	30,5
OH2	6c	0	0	0,197(1)	3,5	8,5

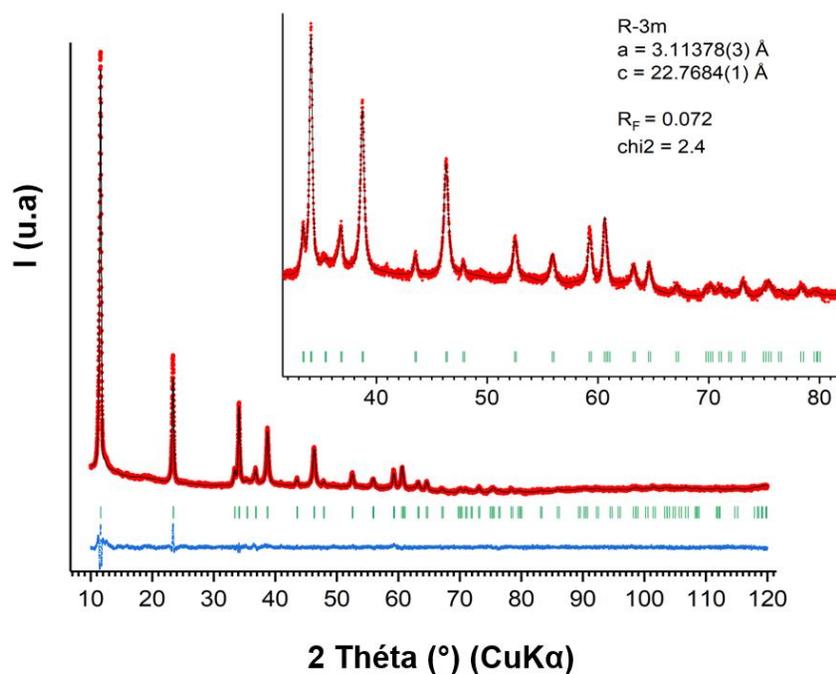


Figure 60 : Affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de Co_3Mn : profil expérimental (point noir), profil calculé (trait rouge), profil de différence résiduel (trait bleu), positions des réflexions de Bragg (traits verts).

La formule chimique issue de cet affinement structural est $\text{Co}_{2,27}\text{Mn}_{0,73}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,43}(\text{OH})_{0,1} \cdot 1,56 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_w = 328.56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) très proche de celle déterminée expérimentalement à partir des analyses élémentaires et de l'analyse thermogravimétrique. Le taux d'occupation du site c est cependant légèrement inférieur à

celui attendu (8%) ce qui nous a conduit à considérer la présence d'anions hydroxydes OH^- co-intercalés avec les anions CO_3^{2-} pour équilibrer la compensation de charge avec les feuilletts. Les OH^- ont été situés en position O1 (site 18g). Le site (18g) est idéal pour une occupation mixte des anions stabilisés par une combinaison d'interactions coulombiennes et de liaison hydrogène. Cette composition est en accord avec la décomposition du thermogramme. Compte tenu des conditions de pH de synthèse élevé (pH = 10,0), la présence d'anions OH^- intercalés n'est pas surprenante. Cette co-intercalation d'anions OH^- a aussi été rapportée par P.V. Kamath [22] pour l'affinement structural de phases HDL à base de Cu(II) et Cr(III), ou encore mise en évidence par analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse pour les phases HDL MgFe et NiFe [23]. Les représentations graphiques de la structure projetée suivant le plan (ab) et orientée suivant l'axe c sont représentées dans la figure 61.

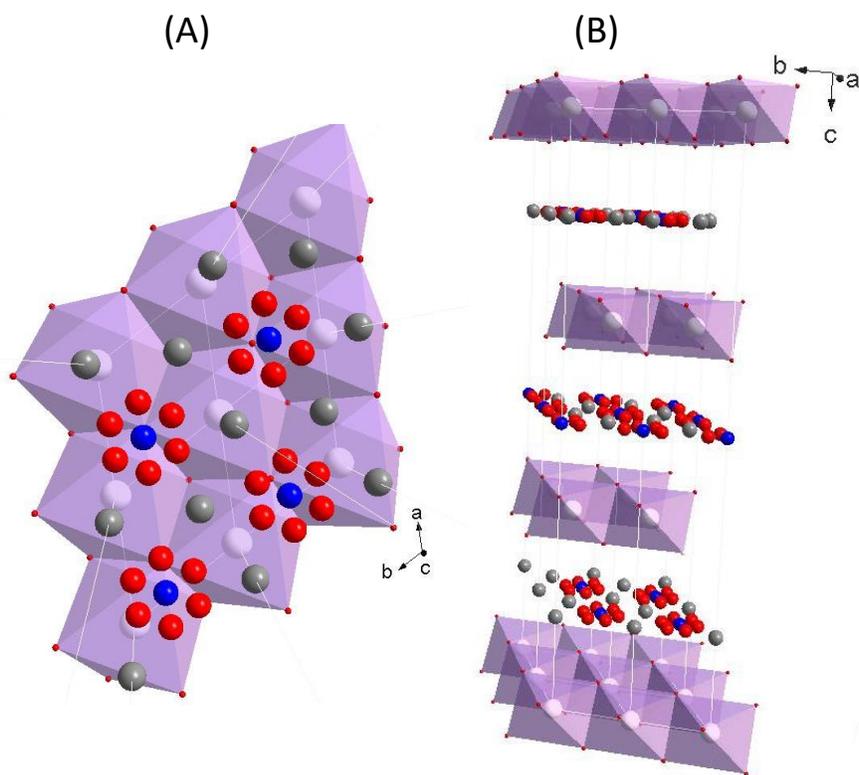


Figure 61 : A) Structure du Co_3Mn vue le long de l'axe a, B) disposition dans l'espace intercouche vu le long de l'axe c avec des anions carbonates répartis sur des sites 6c (atomes C en gris), des anions hydroxydes (OH^-) répartis dans les sites 18g (atomes O en rouge), et des molécules d'eau partageant les sites 18g et 3b (atomes en bleu).

Les résultats optimisés de l'affinement structural mettent en évidence une distorsion de l'octaèdre $M(OH)_6$ avec des valeurs d'angles (H)O-M-O(H) significativement différents de 90° et deux distances OH1-OH1 également différentes, une distance dans le plan perpendiculaire à l'axe c (Fig. 61) à $3.11378(2)$ Å et une distance hors du plan à $2.63982(2)$ Å. Ces deux distances OH-OH sont plus divergentes de celles mesurées pour $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)(H_2O)_4$, respectivement 3.0728 Å et 2.6814 Å, ce qui indique un allongement important dans le plan des octaèdres $M(OH)_6$ et un aplatissement de ces derniers perpendiculairement au plan (Tableau 9).

Tableau 9 : Distances et valeurs des angles affinées.

Distance (Å)		Angle ($^\circ$)	
Mn/Co-OH1	2,043(1)		
OH1-OH1 en dehors du plan	2,646(2)	OH1-Mn/Co-OH1	80,70(9)
OH1-OH1 dans le plan	3,11450(1)	OH1-Mn/Co-OH1	99,30(4)
C-O1	1,197(6)	O1-C-O1	120,0(4)
O1-OH1	2,928(3)		
O1-Ow	2,811(3)		
O1-OH2	3,037(11)		
OH1- Ow	2,825(2)		
OH2- Ow	3,662(6)		
OH1- Ow2	2,79(2)		

Par ailleurs, ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour les séries des HDL $M^{II}Ga-CO_3$ avec ($M^{II} = Ni, Co, Mn$) [24]. La comparaison avec la phase HDL $Co_4Ga_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ est particulièrement intéressante ; d'abord en raison de la présence du cobalt, d'autre part parce que le rapport M^{II}/M^{III} est égal à 2, équivalent à celui de Co_3Mn et enfin parce que les rayons ioniques de Ga^{III} ($0,62$ Å) et Mn^{III} ($0,65$ Å) sont proches [25]. Cette contraction axiale des feuillets est due aux répulsions électrostatiques entre cations métalliques au sein des plans cationiques. Les auteurs de cette étude ont montré par ailleurs que les distances $M---CO_3/OH_2$ et $HO---CO_3/OH_2$ reflétaient de manière réaliste les interactions entre les feuillets HDL et les espèces de l'espace interfoliaire. Les distances $M/Ga---CO_3/H_2O$ rapportées sont presque constantes dans la série $MGa-CO_3$ ($M = Ni, Co, Mn$) ($3,97 \pm 0,01$ Å), indépendamment du cation M^{II} . La distance $Co/Mn---CO_3/OH_2$ obtenue dans notre cas est $3,99293(2)$ Å, très proche de $Co/Ga---CO_3/OH_2$, et montre que l'interaction coulombienne est aussi indépendante du cation trivalent. De même pour les distances des

liaisons hydrogène OH---CO₃/OH₂, identiques dans les deux études 2,8208(9) Å pour Co₄Ga₂(OH)₁₂CO₃.3H₂O et 2,825(2) Å pour Co₃Mn (notre étude). Ces valeurs très courtes suggèrent un réseau de liaisons hydrogène fortes qui expliquent la stabilité remarquable de la phase Co₃Mn.

3.6 Spectroscopie d’Absorption X (EXAFS/XANES) (collaboration Dr. V. Briois, SOLEIL)

Les analyses XAS (XANES/EXAFS) du composé Co₃Mn ont été réalisées au seuil K du Co et du Mn au centre de rayonnement synchrotron Soleil (Plateau de Saclay – France) avec la collaboration de Valérie Briois (DR CNRS et responsable scientifique de la ligne ROCK). Cette étude nous a permis de compléter et valider les études XPS sur les degrés d’oxydation des deux éléments, d’étudier l’ordre local autour de ces deux éléments et de valider les données structurales obtenues par affinement Rietveld. Les références utilisées pour Co et Mn ont été respectivement Co^{II}O et Co^{II}Co^{III}₃O₄ et Mn^{II}O, Mn^{III}₂O₃, Mn^{IV}O₂. Les conditions expérimentales sont détaillées dans la partie expérimentale.

3.6.1 X-ray Absorption Near Edge Structure : XANES

La position en énergie du seuil d’absorption est sensible à l’état d’oxydation formel du cation absorbant. Les valeurs d’énergie de seuil correspondent à celles d’une absorbance normalisée à une intensité égale à 0,5. Pour le cation Co dans la phase Co₃Mn l’énergie de seuil ($E_s = 7718,9$ eV) et l’énergie d’absorption maximale ($E_{max} = 7727,5$ eV) correspondant à la transition 1s → 4p se situent à des valeurs intermédiaires de celles de Co dans les phases de référence CoO (100% Co^{II}) et Co₃O₄ (33% Co^{II}+66% Co^{III}) (Tableau 10 et Fig. 62A). Nous pouvons en conclure que l’état d’oxydation global est compris entre ces deux systèmes soit une composition mixte en Co^{II} et Co^{III} avec une contribution plus importante en Co^{II}. L’oxydation partielle du Co^{II} en Co^{III} est confirmée et ces résultats sont en bon accord avec les résultats XPS. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par Vialat et al. [26] dans le cas de la phase HDL CoCo obtenue sous air, comme discuté dans le chapitre bibliographique, la composition correspondant à Co^{II}_{0,85}Co^{III}_{0,15}.

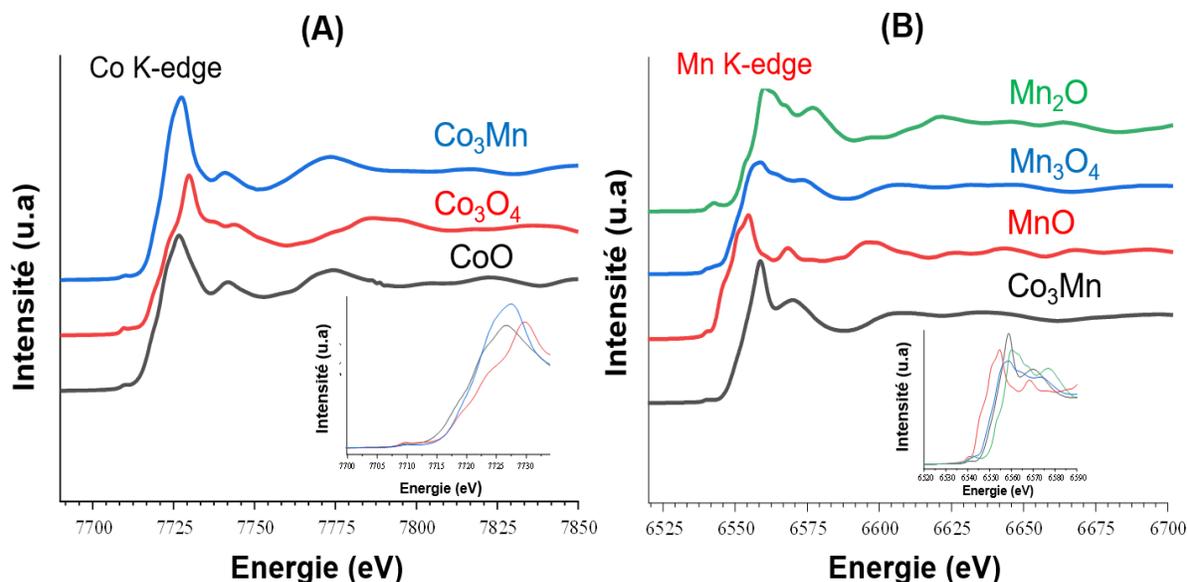


Figure 62 : Spectres XANES (A) du Co de Co_3Mn et des références CoO et Co_3O_4 et (B) du Mn de Co_3Mn et des références MnO et Mn_2O_3 .

De la même manière, la valence du manganèse peut être discutée par comparaison du spectre XANES du Mn dans Co_3Mn avec les spectres des références MnO , Mn_2O_3 , et MnO_2 (Fig. 62B). Co_3Mn présente un spectre XANES au seuil K du Mn similaire à celui de Mn_2O_3 avec une énergie de seuil pointée à 6550,3 eV contre 6549,4 eV pour Mn_2O_3 . Ce résultat permet d'identifier clairement un état d'oxydation +III du Mn dans Co_3Mn pure, confirmant ainsi les résultats XPS, et la tendance qu'a cette structure HDL à stabiliser l'état d'oxydation Mn^{III} . L'ensemble des positions est résumé dans le tableau 10.

Tableau 10 : Énergies* des seuils K d'absorption X de Co et Mn de Co_3Mn et des phases de références.

HDL	Energie de seuil K-edge (eV)	
	Co K-edge	Mn K-edge
Co_3Mn	7718,9	6550,3
CoO	7718,1	-
Co_3O_4	7720,0	-
MnO	-	6544,7
Mn_2O_3	-	6549,4
MnO_2	-	6552,3

* Les valeurs tabulées correspondent à celles d'une absorbance normalisée à une montée au seuil égal à 0,5.

3.6.2 Extended X-Ray Absorption Fine Structure : XAFS

Les transformées de Fourier ($k^3 \chi(k)$) des spectres EXAFS aux seuils K des deux métaux Co (Fig. 63A) et Mn (Fig. 63B) présentent deux pics principaux résultant des électrons rétrodiffusés par les couches des premiers et deuxièmes voisins. Le premier pic apparaît dans la région 1 - 2 Å avec un maximum à $\sim 1,6$ Å et à $\sim 1,4$ Å respectivement pour les spectres du Co et du Mn. Il correspond à la distance moyenne M-O des octaèdres $M(OH)_6$. Les spectres n'ayant pas subi de correction de phase, les distances présentées dans la figure 63 sont des distances non corrigées donc plus courtes que les distances réelles. Le 2^{ème} pic correspond à la distance M-M, c'est-à-dire Co-(Co,Mn) et Mn-(Co,Mn).

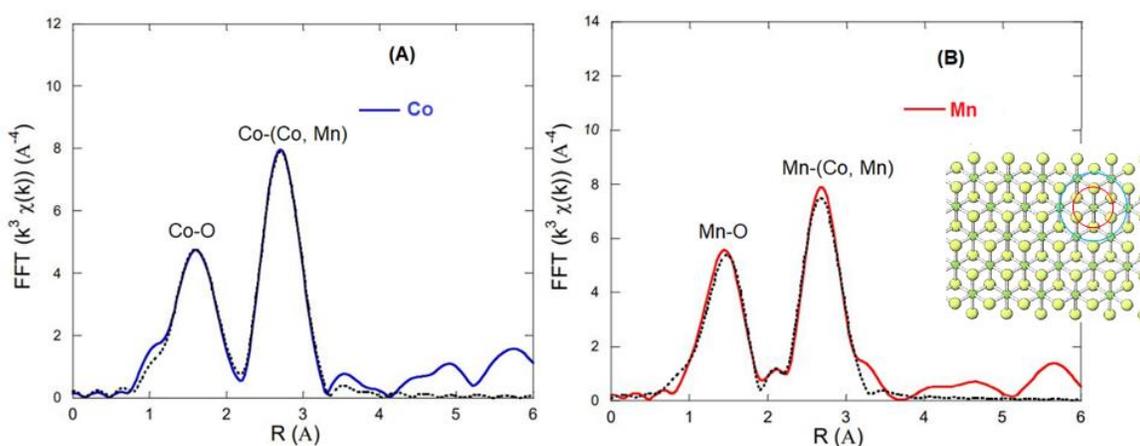


Figure 63 : Transformée de Fourier $k^3 \chi(k)$ pondérée des spectres d'EXAFS du Co (A) et Mn (B), Insert : Représentation graphique de la rétrodiffusion des 1^{er} et 2^{ème} voisins.

L'affinement de ces deux pics a permis de calculer les longueurs de liaison Mn-O (1,94 Å) (Fig. 64B) qui sont plus courtes que celle de Co-O (2,08 Å) (Fig. 64A) en raison du rayon ionique plus petit de Mn^{III} et une valeur moyenne pour Co_3Mn à 2,045 Å. Les deuxièmes pics correspondent aux distances Co-(Co, Mn) et Mn-(Co, Mn) similaires pour les deux cations, soit 3,13 Å. Comme prévu par le modèle structural utilisé pour l'affinement Rietveld du DRX basé sur un site cristallographique unique pour Co et Mn, une seule distance M-M est obtenue. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats de DRX qui donnent les distances M-O à 2,043(1) Å et M-M à 3,11450(2) Å.

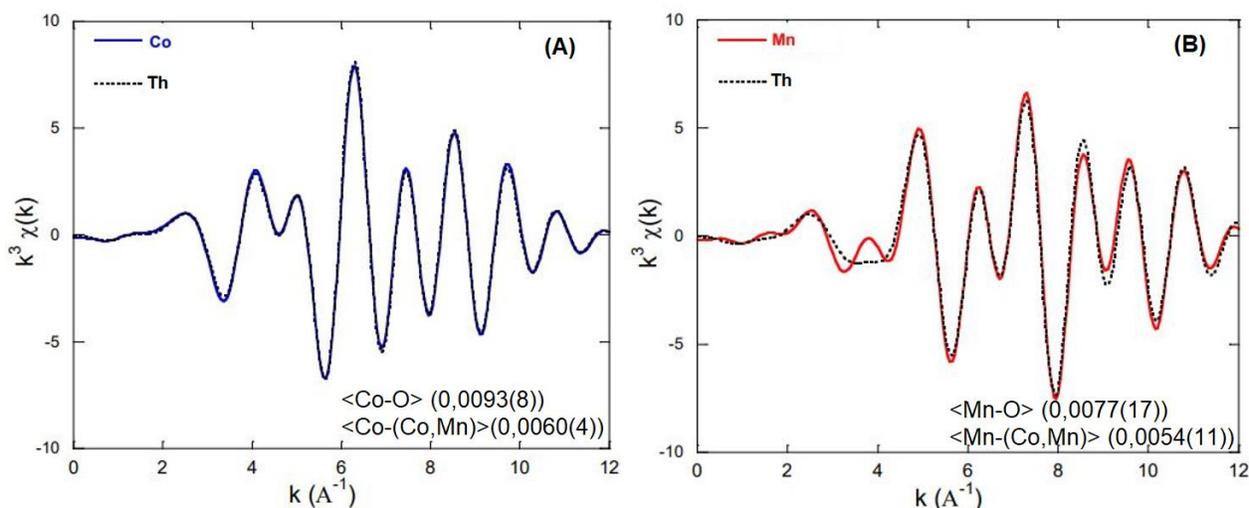


Figure 64 : Courbes du $k^3\chi(k)$ pour Co (A), et Mn (B) pour la phase Co_3Mn , déconvolué respectivement avec les deux contributions $\langle\text{Co-O}\rangle$, $\langle\text{Co-(Co,Mn)}\rangle$ pour le cobalt (A) et $\langle\text{Mn-O}\rangle$, $\langle\text{Mn-(Co,Mn)}\rangle$ (B). Les facteurs de Debye-Waller (\AA^2) sont indiqués entre parenthèse.

4 Etude de la dynamique de formation des phases Co_RMn

4.1 Suivi *in-situ* de la précipitation des phases Co_RMn par absorption des rayons X (données XAS)

Le suivi *in-situ* de la coprécipitation des deux cations Co et Mn aux seuils K des deux éléments a été réalisé à l'aide d'une cellule, développée à Soleil par V. Briois (Fig. 65) pour être adaptée aux mesures XAS enregistrées par fluorescence sous condition dynamique sur la ligne ROCK. Pour se faire une solution mixte de $\text{Co}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_{2\text{aq}}$ à une concentration totale en cations métalliques de 0,16 M et d'un rapport $\text{Co/Mn} = 3$ est ajoutée dans une solution basique mixte de soude NaOH 0,2 M et de carbonate de sodium Na_2CO_3 0,1 M, contenu initialement dans la cellule, l'addition des sels étant réalisé sous atmosphère inerte Ar. Pour mieux comprendre le mécanisme de formation de la phase HDL Co_3Mn et identifier l'étape d'oxydation des métaux trois étapes ont été réalisées : i) une étape d'addition sous atmosphère $\text{Ar}(\text{g})$ (7 min), ii) une étape de vieillissement du produit coprécipité sous $\text{Ar}(\text{g})$ (73 min), iii) une seconde étape de vieillissement sous air par simple ouverture du réacteur de synthèse (76 min). Au total 200 spectres ont été enregistrés pour suivre l'évolution du processus en fonction du temps.

Les 90 spectres XANES enregistrés au cours du murissement sous Ar et les sauts au seuil observés au cours des deux premières étapes sont présentés dans les figures 66 pour le Co et 67 pour le Mn.

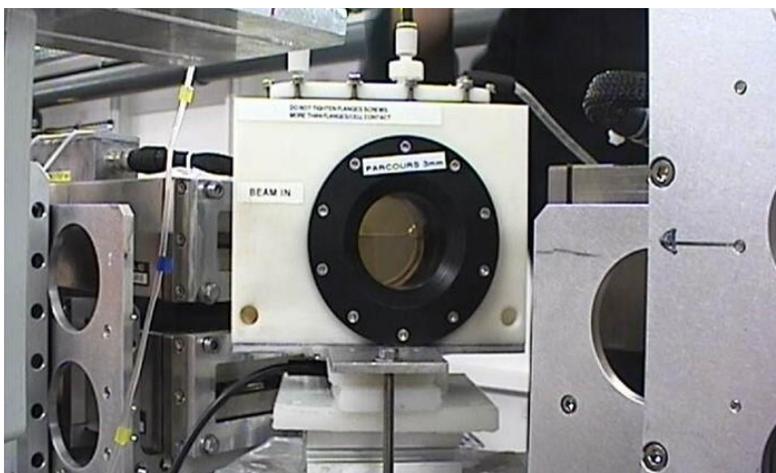


Figure 65 : Photo de la cellule utilisée pour les mesures *in situ* de XAS au cours de la réaction de la coprécipitation de Co_3Mn .

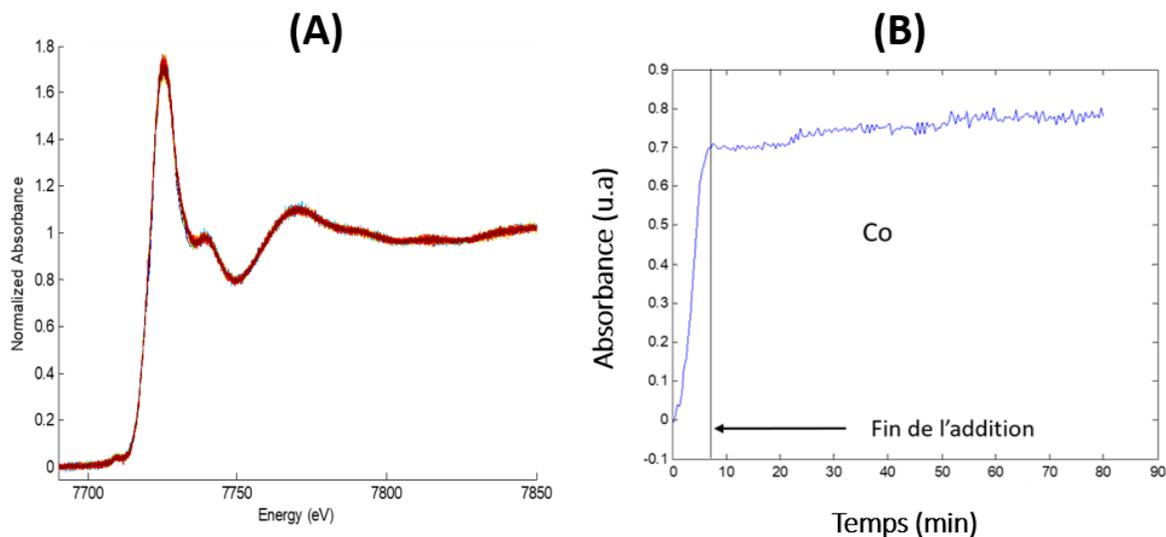


Figure 66 : A) Spectres XANES au seuil K du Co au cours du murissement sous Ar et B) évolution du saut au seuil K du Co durant l'addition des sels et le murissement sous Ar.

On remarque qu'après la fin de l'addition des sels (7 min), l'énergie du seuil d'absorption du Co ne change plus (Fig. 66A). L'énergie normalisée à 0,5 de l'absorbance au seuil est égale à 7718 eV, une valeur qui

témoigne de la présence du Co^{II} . Au cours du murissement sous air, aucun changement ou déplacement du seuil d'absorbance n'est observé pour le Co.

La précipitation est observée dès la période courte d'addition de sels métalliques, Lors de cette 1^{ère} étape, on observe pour les deux cations métalliques, un saut aux seuils d'absorption (Fig. 66B). On remarque qu'après la fin de l'addition le signal XAS du cobalt se stabilise rapidement, et reste constant durant le murissement sous $\text{Ar}(\text{g})$ (2^{ème} étape) (7-80 min, soit 90 spectres acquis), alors que le saut au seuil du Mn continu d'augmenter (Fig. 67B).

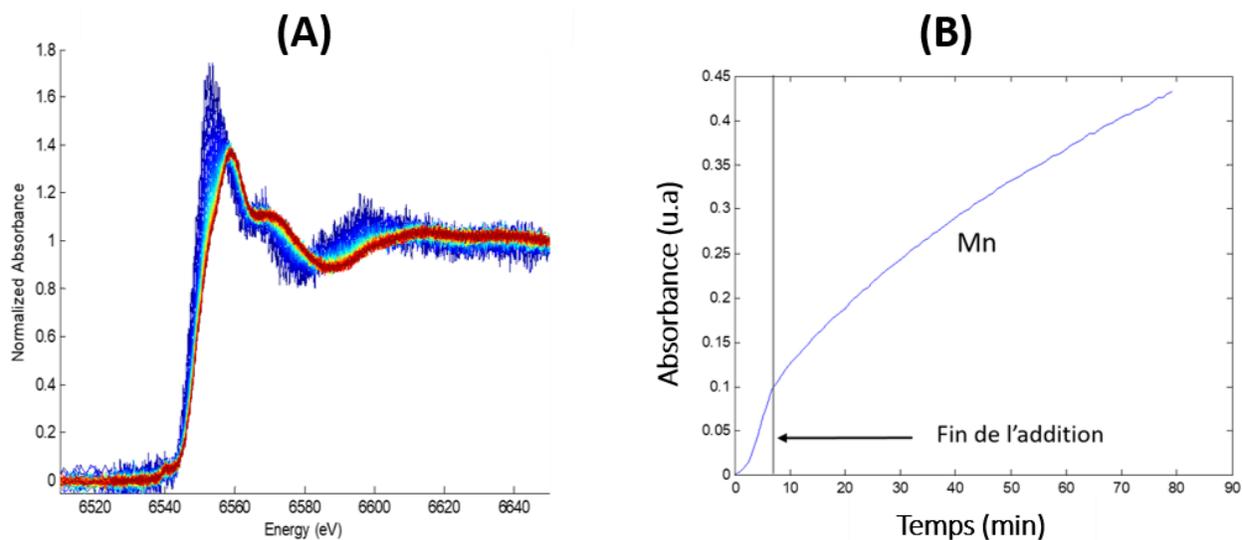


Figure 67 : A) Spectres XANES au seuil K du Mn au cours du murissement sous Ar et B) évolution du saut aux seuils K du Mn durant l'addition des sels et le murissement sous Ar.

Contrairement au Co, l'énergie d'absorption du Mn continue à augmenter progressivement pendant la période de murissement sous Ar (Fig. 67A). Le déplacement d'énergie de 6546 à 6548,5 eV correspond à un passage du Mn^{II} à une phase intermédiaire avec un mélange de deux degrés d'oxydation Mn^{II} et Mn^{III} . (Fig. 67). Au cours du murissement sous air, l'énergie au seuil du Mn augmente encore pour atteindre une valeur de 6550 eV après 90 min (Fig. 68). L'évolution de l'énergie d'absorption au cours des trois étapes, nous permet de constater l'oxydation progressive du Mn.

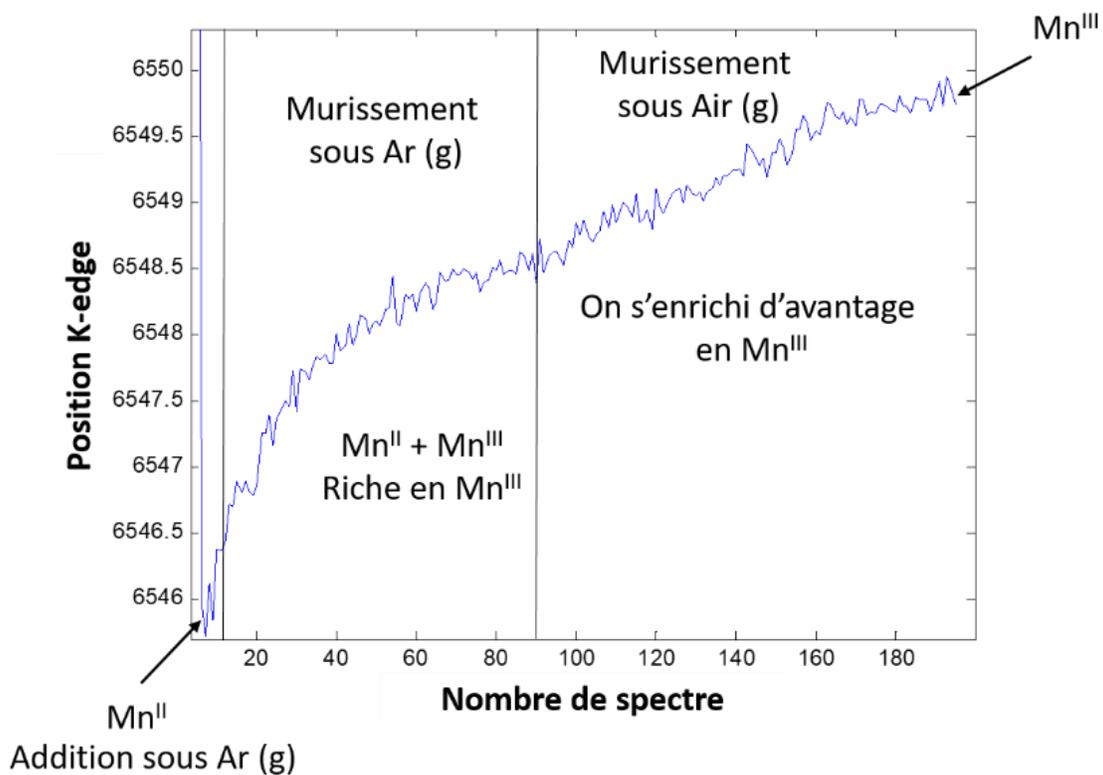


Figure 68 : Suivi XANES *in-situ* du Mn durant la totalité de la coprécipitation : addition des cations métalliques sous Ar, murissement sous Ar et murissement sous air.

Une analyse multivariée de l'évolution des seuils d'absorption des deux éléments pendant la formation de Co_3Mn a été réalisée en composantes principales, afin d'identifier le nombre d'espèces présentes pour le Mn et de suivre leurs profils de concentration au cours de la coprécipitation (Fig. 69A). Les spectres XANES associés à ces espèces sont montrés dans la figure 69B.

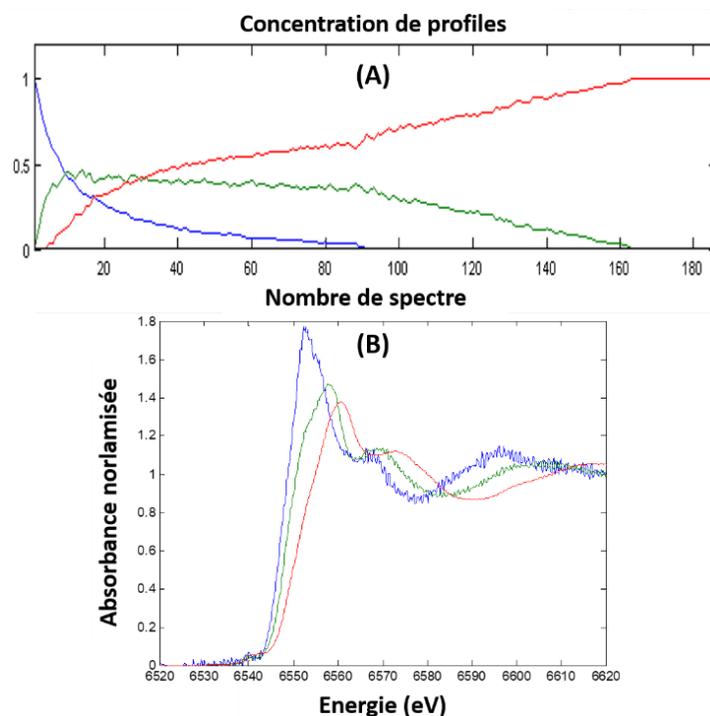


Figure 69 : A) Présentation des profils de concentration de trois espèces de Mn, B) Spectres XANES des trois espèces, état initial (bleu), durant le murissement sous Ar (vert) et sous air (rouge).

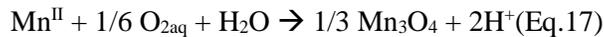
Il est important de préciser que la première espèce (courbe bleue) (Fig. 69A), qui se consomme au détriment de l'apparition de l'espèce intermédiaire (courbe verte), possède un spectre XANES (Fig. 69B) qui n'est pas représentatif du sel de départ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Toutefois, ce composé correspond à une phase riche en Mn^{II} . L'espèce intermédiaire (courbe verte) est typique d'une phase Mn_3O_4 avec un mélange de Mn^{II} et Mn^{III} , cette espèce est présente durant tout le murissement sous argon (spectres 10-90) en se consommant modérément. Une fois sous air (spectres 90-165), ce phénomène s'accroît avec une pente plus prononcée. La dernière espèce (courbe rouge), qui est caractéristique d'une phase contenant Mn^{III} dans une géométrie octaédrique (référence Mn_2O_3), se forme progressivement au détriment de la phase verte. Cette transformation semble plus rapide sous air pour former un produit unique stable à la fin de l'acquisition (spectre 180).

Il apparaît clairement que la formation de la phase Co_3Mn HDL finale n'est pas terminée à la fin de l'addition car l'oxydation du Mn se poursuit au cours du murissement sous argon et sous air. Le Cobalt se trouve dès les 1^{ères} instants de la synthèse dans un environnement proche de celui de son état final dans la phase Co_3Mn HDL, c'est-à-dire, dans un environnement $\text{Co}(\text{II})(\text{OH})_6$ (Oc) rencontré dans les phases

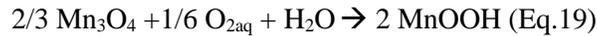
Co(OH)₂. L'oxydation du Mn(II) en Mn(III) ne semble avoir aucune influence sur sa structure locale. L'évolution des profils de concentrations des espèces du Mn suggère une 1^{ère} étape de précipitation du Mn dans un état de valence Mn(II), phase qui subit une transformation dans une phase à valence mixte Mn(II)Mn(III) et qui par un mécanisme probable de dissolution-re-précipitation conduit à l'incorporation du Mn(III) dans la phase Co₃Mn HDL finale.

4.2 Discussion sur le mécanisme de formation des phases Co_RMn

Il est connu que la précipitation des nitrates de manganèse dans un milieu basique (NaOH de pH au voisinage de 9,0) saturé en air conduit à la formation de la phase hausmannite (Mn₃O₄) presque pure, si la température de la solution est de 25 °C ou plus [27]. Cette phase se forme par oxydation partielle du Mn^{II} en présence de O₂ dissous dans le milieu et peut se convertir durant le murissement en MnOOH. Cette transformation implique deux étapes (Eq.17-18) :



Ce qui conduit à une réaction globale (Eq.19) :



Ces différentes réactions peuvent expliquer les transformations que nous avons observées en XANES lors de la formation de Co₃Mn avec le passage progressif en trois étapes du Mn^{II} en Mn^{III} octaédrique avec conversion au final de MnOOH en HDL Co₃Mn par dissolution re-précipitation.

Pour le cobalt, rappelons que le suivi du séchage sous air atmosphérique par UV-Vis (Fig. 50), nous a montré le passage d'une phase avec Co^{II}(Td) en phase Co^{II}(Oc), cette conversion est semblable à la transformation d'une phase α-Co(OH)₂ en β-Co(OH)₂ [4]. Toutefois les spectres XANES ne montrent aucun changement au cours de la synthèse. En effet, il a été rapporté que cette transformation ne peut être suivie facilement par XANES, la seule différence subtile entre les deux phases hydroxydes de cobalt réside dans l'existence d'un préseuil plus marqué pour la phase α-Co(OH)₂ [28] (Fig. 70).

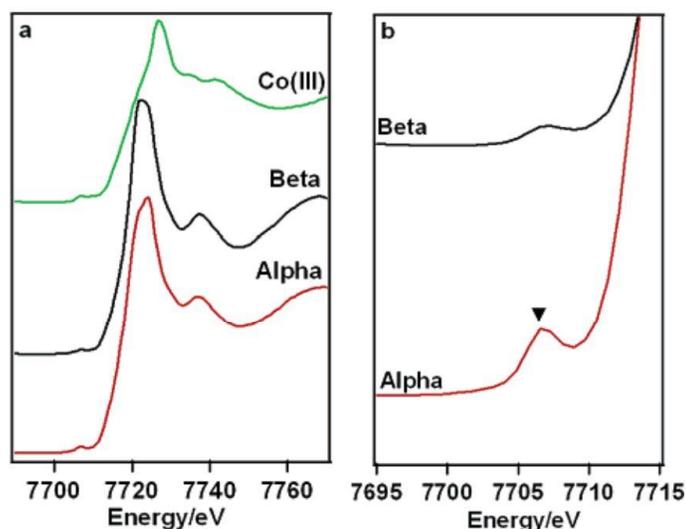


Figure 70 : Spectres XANES de α - et β -Co(OH)₂ avec Co₂O₃ (Co^{III}) comme spectre de référence. (B) Les régions de préseuil agrandies de α - et β -Co(OH)₂. Le pic de préseuil (b) associé à la transition 1s \rightarrow 3d (Extrait de [28]).

Le préseuil dans la phase α -Co(OH)₂ présente un pic plus intense que celui de la β -Co(OH)₂ (Fig. 70). Ce pic résulte du processus d'absorption d'énergie associé à la transition 1s \rightarrow 3d. L'origine de cette absorption est étroitement liée à la géométrie du cation. En effet, la symétrie ponctuelle lève la dégénérescence des niveaux 3d en orbitales moléculaires t_{2g} et e_g^* dans le cas d'un octaèdre, et e et t_2^* pour un tétraèdre. Dans l'octaèdre, seules les orbitales atomiques du métal qui participent aux niveaux moléculaires (t_{2g} , e_g^*) sont les orbitales 3d. Pour le tétraèdre, l'orbitale moléculaire $t_2^*(2)$ est composée d'orbitales du ligand et d'orbitales 3d et 4p du métal. Or au seuil K, seules les transitions vers des niveaux de symétrie p sont autorisées. C'est pourquoi un préseuil intense est observé pour la coordinance tétraédrique ; il est d'intensité plus faible pour la coordinance octaédrique. Le résultat peut être généralisé : lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique (Oh, D_{4h}, D_{3d}, ...), le préseuil est peu intense. Pour un environnement non centrosymétrique (Td, C_{4v}, ...), il est plus intense. L'intensité de cette transition est donc une bonne signature de la symétrie du site de l'atome absorbant [29]. Dans le cas de la phase α -Co(OH)₂, le rapport de Co(Oc)/Co(Td) = 2,38 avec uniquement du Co^{II} [28], rendant la différenciation des deux phases α - et β -Co(OH)₂ (uniquement de Co(Oc)) très compliquée au seuil (XANES) et au post-seuil (EXAFS) puisque les distances rapportées pour la phase α sont respectivement Co(Oc)-OH = 2,124(2) et Co(Td)-OH = 1,898(2) Å, sont très proches, indissociable sur le spectre EXAFS, et conduisent à un spectre EXAFS similaire dans les deux phases α et β -Co(OH)₂. La meilleure façon de différencier ces deux phases reste

l'UV-Vis, comme rapporté par Ma et al [28]. Malheureusement, nous n'avons pas pu vérifier l'intensité du préseuil lors du suivi du signal du Co.

Sur la base des données XANES présentées ci-dessus, des données de DRX et en cohérence avec la littérature, nous pouvons proposer un mécanisme de formation de la phase HDL Co_3Mn (Fig. 71).

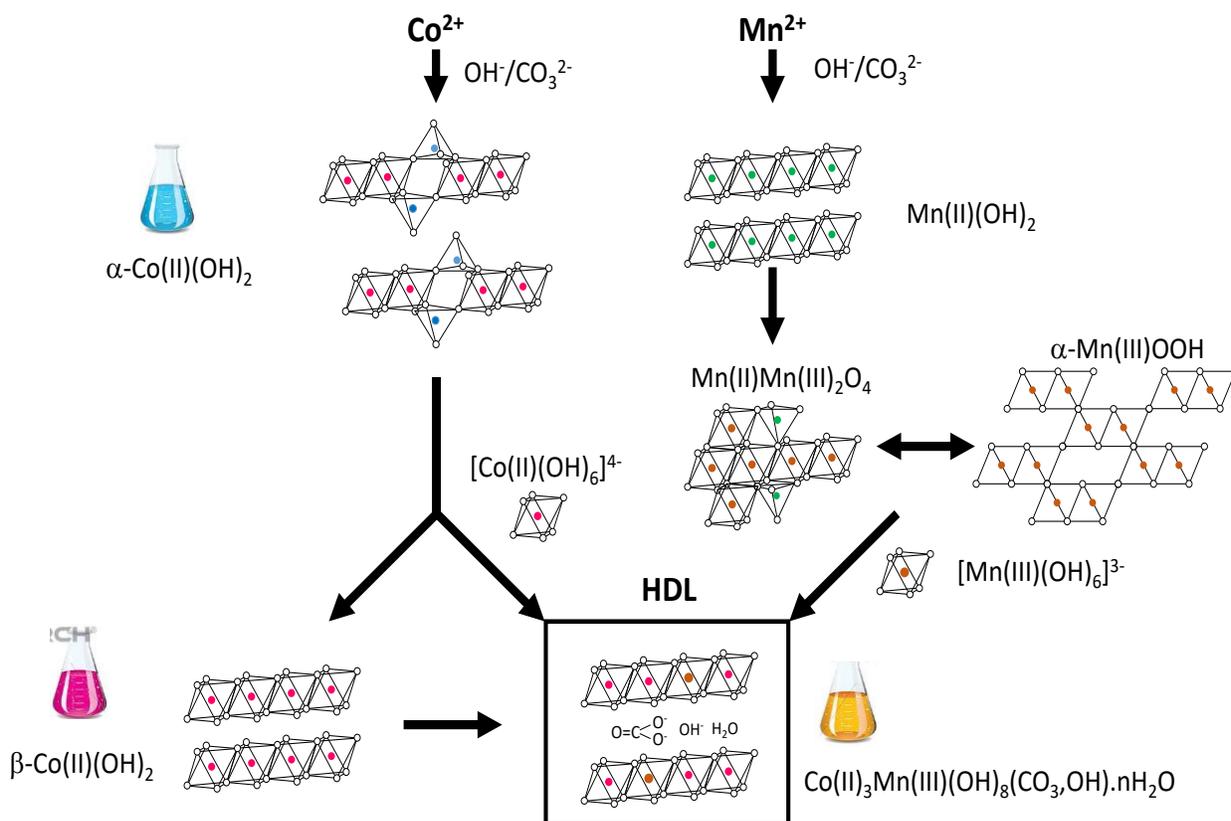


Figure 71 : Proposition d'un mécanisme de formation de la phase HDL Co_3Mn .

Deux processus présentant des cinétiques différentes semblent se dérouler en parallèle pour aboutir à la formation d'une phase unique. Un processus rapide de précipitations de la phase $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ suivi par sa transformation au cours du murissement dans la phase brucitique $\beta\text{-Co(OH)}_2$. La précipitation du Mn est plus lente. Elle n'affecte pas la structure locale du Cobalt. Elle implique une succession d'étape d'oxydation $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(II)/Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ associé à la formation de nanoclusters ou nanophases de Mn. L'incorporation in fine du Mn(III) dans la structure $\beta\text{-Co(OH)}_2$ pour former la phase HDL thermodynamiquement plus stable se fait probablement selon un mécanisme de dissolution/précipitation

des deux phases au Co et Mn, favorisé par des tailles de particules très petites. La charge des feuillets $[\text{Co}_3\text{Mn}(\text{OH})_8]^+$ est contrebalancée par l'intercalation des anions CO_3^{2-} provenant de la dissolution de $\text{CO}_2(\text{g})$ de l'air. Le changement de charge de l'HDL au cours du murissement sous air atmosphérique a été par ailleurs suivi par la mesure de la variation du potentiel zêta de la suspension au cours de temps (Fig. 72), montrant que le potentiel passe de 7 mV à une valeur de +18 mV, comme trouvé habituellement pour des phases HDL intercalées CO_3^{2-} .

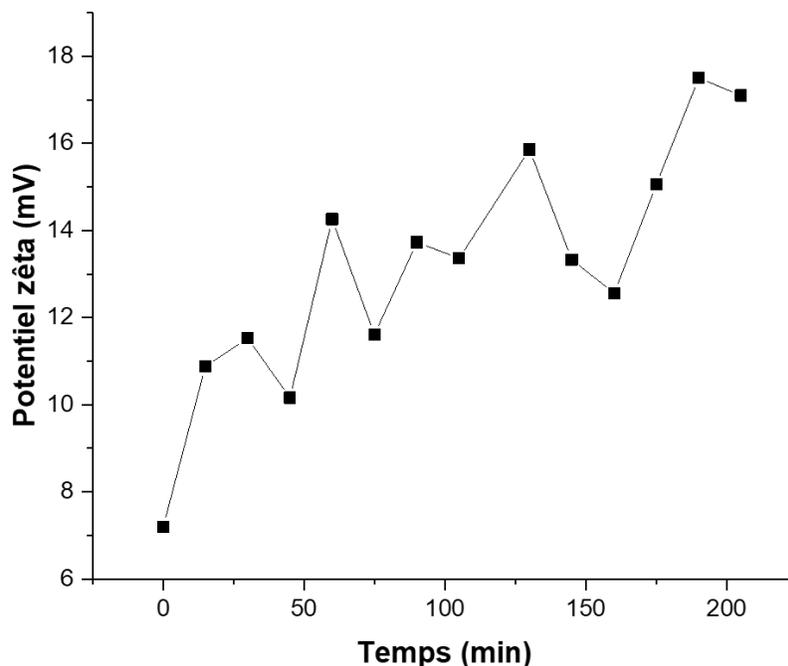


Figure 72 : Evolution du potentiel zêta au cours du murissement sous air de la phase Co_3Mn .

5 Stabilité dans le temps des phases Co_RMn

Dans cette partie nous nous intéressons au devenir de la série Co_RMn après un an de stockage à l'abri de la lumière et à l'état de suspension aqueuse à une température de 6°C . Ces suspensions ont été séchées et analysées par DRX (Fig. 74) et XAS (Fig.73 et 74).

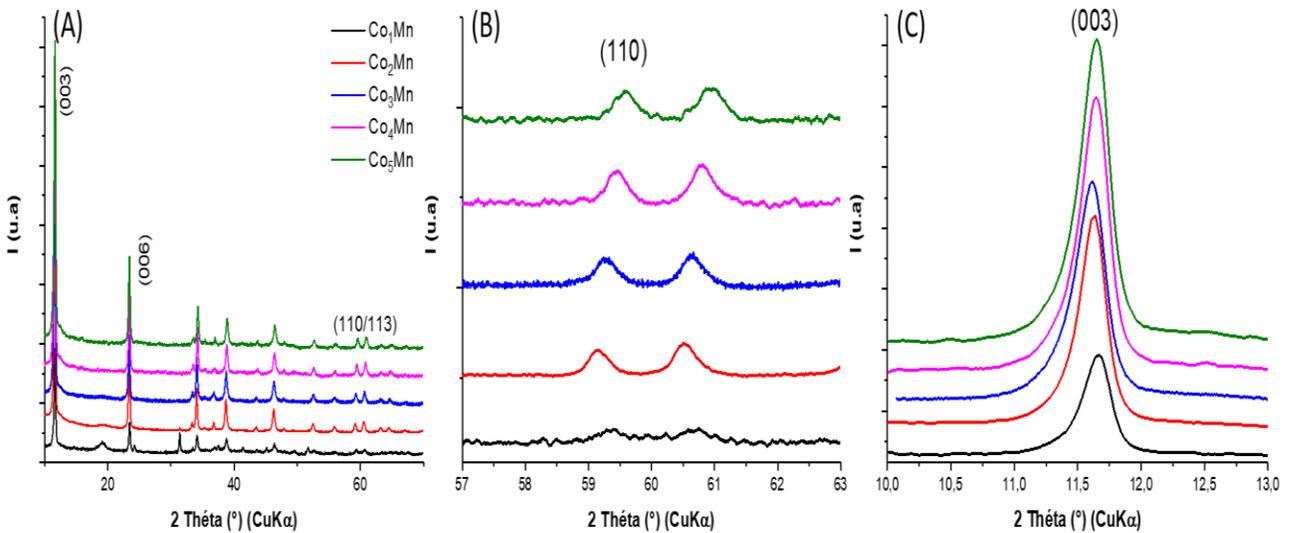


Figure 73 : Diffractogrammes X de la série Co_RMn après un an de stockage sous forme de suspension.

Les phases $R = 4$ et 5 , qui contenaient l'impureté $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ au départ, présentent maintenant un diffractogramme X d'une phase HDL propre. Cette fois-ci l'évolution du paramètre de maille a est clairement constatée. En effet, l'augmentation du rapport Co/Mn décale a vers les grands angles en 2θ (°) (Fig. 73B) à l'exception du $R = 1$ où une forte contribution de l'impureté Mn_2O_3 est remarquée. Cette impureté explique par ailleurs la présence de la phase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2 + (\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$, dans le même rapport. Pour les rapports $R = 2, 3, 4, 5$ la distance interfeuillelet d_{003} (Fig. 73C) reste constante traduisant ainsi une densité de charge du feuillelet HDL similaire pour ces composés si on suppose que la teneur en H_2O est la même pour l'ensemble des rapports.

L'analyse XANES de l'ensemble de la série Co_RMn au seuil K du manganèse montre un degré d'oxydation unique Mn^{III} (Oc) pour tous les rapports à l'exception du rapport $R = 1$, où un épaulement du seuil d'absorbance signale la présence de Mn^{II} en configuration (Td) (Fig. 74A). Du côté de l'EXAFS, la distance $\text{Mn}-(\text{Co},\text{Mn})$ est identique dans tous les cas, c'est-à-dire que le Mn voit toujours le même voisinage, avec un environnement de Mn^{III} entouré de 6 Co^{II} (Fig. 74B).

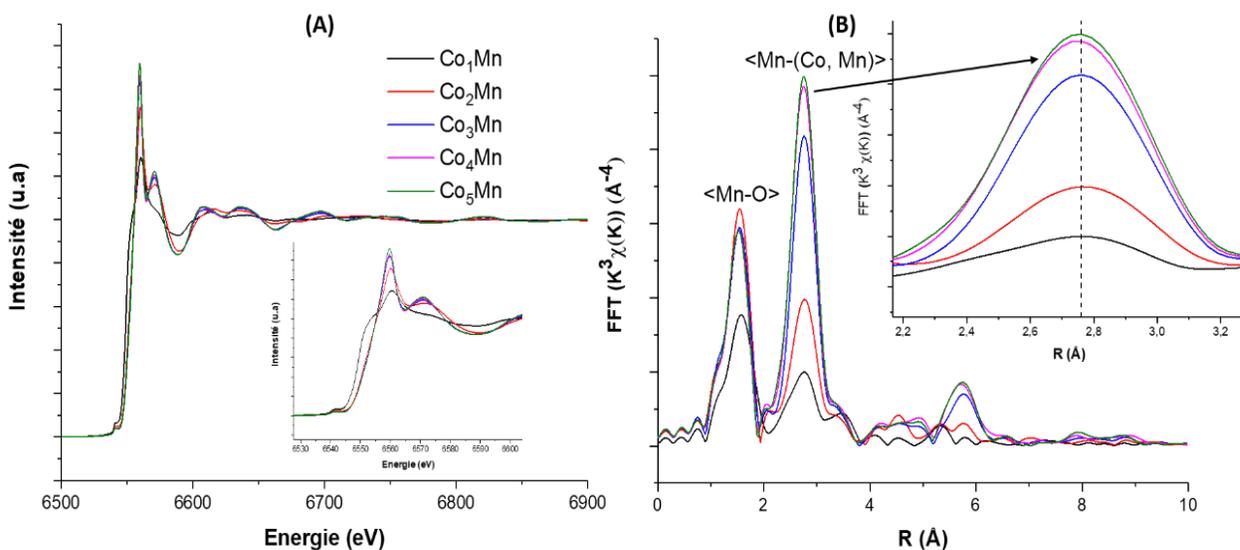


Figure 74 : Spectres XANES (A), Spectres EXAFS (B) de Mn de la série Co_RMn après un an de stockage sous forme de suspension.

Les spectres XANES du Co pour la même série se déplacent légèrement vers des énergies d'absorbances plus élevées en passant du rapport 1 au rapport 5 (Fig. 75A). Rappelons que pour le rapport Co_3Mn le Co est un mélange de 90 % de Co^{II} et 10 % de Co^{III} . On pourrait dire que pour les rapports $R > 3$, une partie du Co^{II} s'oxyde pour garder un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ compatible avec une phase HDL. De plus, la partie EXAFS (Fig. 75B) montre que sur la deuxième sphère de diffusion la distance Co-(Mn, Co) devient plus courte quand R augmente. Ce décalage vers les courtes distances est signe de l'incorporation du Co^{III} dans la matrice HDL avec deux domaines de coordination possible ; Co^{II} entouré par 6 Mn^{III} et de Co^{II} entouré de 6 Co^{III} .

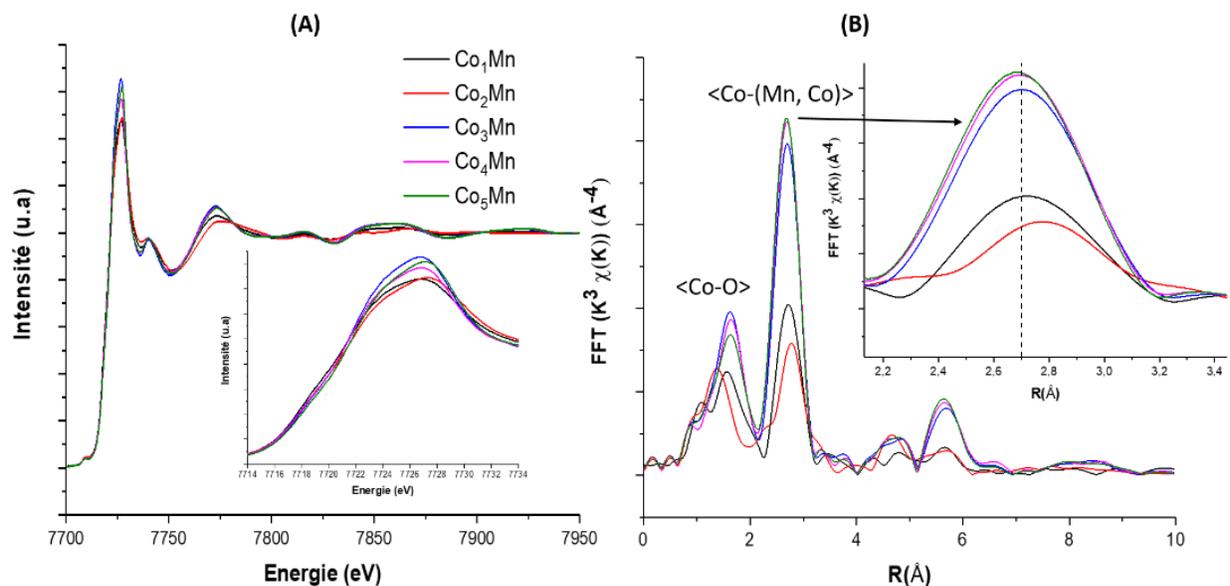


Figure 75 : Spectres XANES (A), Spectres EXAFS (B) de Co de la série Co_RMn après un an de stockage sous forme de suspension.

6 Conclusion

Ce travail a permis d'étudier en détail pour la première fois la formation de phases HDL de type Co_RMn où les cations métalliques Co et Mn peuvent adapter leur degré d'oxydation pour permettre la formation de phases HDL pures. La cinétique de formation de ces phases est fortement dépendante des conditions de synthèse, comme le rapport Co/Mn, la composition chimique des sels métalliques, le pH de coprécipitation, le contrôle de l'atmosphère en gaz au cours de la synthèse, du mûrissement ou du séchage du précipité. Elle peut varier de quelques heures à quelque mois selon le rapport R. L'incorporation d'anions carbonates dans la structure semble indispensable à la formation de ces phases. Le rapport Co/Mn R = 3 est le plus favorable à la formation rapide d'une phase HDL pure contenant majoritairement du Co^{II} et du Mn^{III} dans un rapport total M^{II}/M^{III} de 2, en accord avec la formule Co_{2,27}Mn_{0,73}(OH)₆(CO₃)_{0,43}(OH)_{0,1}·1,56 H₂O, cette phase étant stabilisée par la co-intercalation des anions CO₃²⁻ et OH⁻ et des molécules d'eau. La formation de cette phase HDL se ferait en plusieurs étapes de transformations de phases. Apparemment quel que soit le rapport R= 2, 3, 4 et 5, le Mn étant toujours sous forme de Mn^{III}, c'est le Co qui adapte son degré d'oxydation moyen (Co^{II}/Co^{III}) pour permettre la formation de la phase HDL avec un rapport M^{II}/M^{III} = 2. Lorsque l'on s'écarte de ce rapport optimal, et à l'exception du rapport R= 1, les impuretés qui apparaissaient à l'issue de la synthèse disparaissent progressivement après plusieurs mois de mûrissement pour former une phase

HDL pure bien cristallisée. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les propriétés électrochimiques de ces matériaux en regardant la modularité des degrés d'oxydation des cations Co et Mn au sein de la structure HDL sous la modulation de potentiel appliqué aux électrodes modifiées avec les HDL Co_RMn.

7 Bibliographie

1. De Bethune, A. J. (1965). Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C (Pourbaix, Marcel). *Journal of Chemical Education*, 42(10), A834. <https://doi.org/10.1021/ed042pA834>
2. Roussel, H., Briois, V., Elkaim, E., de Roy, A., Besse, J. P. (2000). Cationic Order and Structure of [Zn–Cr–Cl] and [Cu–Cr–Cl] Layered Double Hydroxides: A XRD and EXAFS Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(25), 5915–5923. <https://doi.org/10.1021/jp0000735>
3. Pugazhivadivu, K. S., Ramachandran, K., Tamilarasan, K. (2013). Synthesis and Characterization of Cobalt doped Manganese Oxide Nanoparticles by Chemical Route. *Physics Procedia*, 49, 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.10.028>
4. Wang, L., Lin, C., Zhang, F., Jin, J. (2014). Phase Transformation Guided Single-Layer β -Co(OH)₂ Nanosheets for Pseudocapacitive Electrodes. *ACS Nano*, 8(4), 3724–3734. <https://doi.org/10.1021/nn500386u>
5. Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F., García-Mendoza, C., López, R., De la Luz, V., Lee, S.-W., ... Gómez, R. (2015). Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation. *Applied Clay Science*, 118, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.030>
6. Velu, S., Shah, N., Jyothi, T. M., Sivasanker, S. (1999). Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg–Al layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33(1–3), 61–75. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00123-7)
7. Yan, Y., Wu, B., Zheng, C., Fang, D. (2012). Capacitive Properties of Mesoporous Mn-Co Oxide Derived from a Mixed Oxalate. *Materials Sciences and Applications*, 03(06), 377–383. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.36054>
8. Le Bail, A. (2005). Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction*, 20(4), 316–326. <https://doi.org/10.1154/1.2135315>
9. Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 26, 12-19.
10. Thompson, P., Cox, D. E., Hastings, J. B. (1987). Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20(2), 79–83. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>

11. Williamson, G. K., Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1), 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
12. Mills, S. J., Christy, A. G., Génin, J.-M. R., Kameda, T., Colombo, F. (2012). Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, 76(5), 1289–1336. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.5.10>
13. Touati, S., Mansouri, H., Bengueddach, A., de Roy, A., Forano, C., Prevot, V. (2012). Nanostructured layered double hydroxide aerogels with enhanced adsorption properties. *Chemical Communications*, 48(57), 7197. <https://doi.org/10.1039/c2cc31817b>
14. Koza, J. A., Hull, C. M., Liu, Y.-C., Switzer, J. A. (2013). Deposition of β -Co(OH)₂ Films by Electrochemical Reduction of Tris(ethylenediamine)cobalt(III) in Alkaline Solution. *Chemistry of Materials*, 25(9), 1922–1926. <https://doi.org/10.1021/cm400579k>
15. Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129–137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
16. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., Smart, R. St. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
17. Nesbitt, H. W., Banerjee, D. (1998). Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. *American Mineralogist*, 83(3–4), 305–315. <https://doi.org/10.2138/am-1998-3-414>
18. Yang, J., Liu, H., Martens, W. N., Frost, R. L. (2010). Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 111–119. <https://doi.org/10.1021/jp908548f>
19. Shchukarev, A., Korolkov, D. (2004). XPS Study of group IA carbonates. *Open Chemistry*, 2(2). <https://doi.org/10.2478/BF02475578>
20. Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
21. Zhitova, E. S., Krivovichev, S. V., Pekov, I., Greenwell, H. C. (2019). Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 5. Single-crystal structure refinement of hydrotalcite, [Mg₆Al₂(OH)₁₆](CO₃)(H₂O)₄. *Mineralogical Magazine*, 83(02), 269–280. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.145>

22. Jayanthi, K., Kamath, P. V. (2013). Observation of cation ordering and anion-mediated structure selection among the layered double hydroxides of Cu(ii) and Cr(iii). *Dalton Transactions*, 42(36), 13220. <https://doi.org/10.1039/c3dt50678a>
23. Frost, R. L., Erickson, K. L. (2004). Thermal decomposition of synthetic hydrotalcites reevesite and pyroaurite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(1), 217–225. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027820.58744.bd>
24. Manohara, G. V., Vishnu Kamath, P. (2010). Synthesis and structure refinement of layered double hydroxides of Co, Mg and Ni with Ga. *Bulletin of Materials Science*, 33(3), 325–331. <https://doi.org/10.1007/s12034-010-0050-8>
25. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Vialat, P., Mousty, C., Taviot-Gueho, C., Renaudin, G., Martinez, H., Dupin, J.-C., ... Leroux, F. (2014). High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure. *Advanced Functional Materials*, 24(30), 4831–4842. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400310>
27. Hem, J. D., & Lind, C. J. (1983). Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11), 2037–2046. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90219-3)
28. Ma, R., Liu, Z., Takada, K., Fukuda, K., Ebina, Y., Bando, Y., Sasaki, T. (2006). Tetrahedral Co(II) Coordination in α -Type Cobalt Hydroxide: Rietveld Refinement and X-ray Absorption Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 45(10), 3964–3969. <https://doi.org/10.1021/ic052108r>
29. (N.d.). Valérie Briois, Christophe Cartier Dit Moulin, Michel Verdaguer. Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination.. *Actualite Chimique*, 2000, 3, pp.31-40. fahal-00124993.

Chapitre III :
Caractérisations
électrochimiques des phases
HDL Co_RMn-CO₃

1 Introduction : Application des HDL en électro-catalyse - détection de H₂O₂

Après avoir décrit les synthèses, les caractérisations physico-chimiques et structurales des HDL Co_RMn dans le chapitre précédent, dans ce chapitre III nous nous intéresserons à l'utilisation des phases HDL en électro-catalyse et en particulier pour la détection de H₂O₂.

Un aperçu bibliographique montre que des matériaux hybrides, biohybrides ou des nanocomposites à base d'HDL ont été utilisés pour modifier des électrodes à des fins de détection électrochimique de polluants environnementaux ou de biomarqueurs, tels que le glucose, la dopamine ou le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [1–6]. Dans cette introduction, nous nous intéresserons à la détection de H₂O₂, une petite molécule ayant des implications dans divers processus industriels ou biomédicaux. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une réduction ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) ou une oxydation ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$) électrochimique et les chemins réactionnels dépendent à la fois de la nature du matériau d'électrode et du pH du milieu. Des électrodes modifiées avec des catalyseurs peuvent être utilisées pour diminuer la surtension ou augmenter la cinétique de transfert d'électrons. Ainsi, des électrodes modifiées avec des HDL ont été utilisées comme capteurs ou biocapteurs à H₂O₂, ces dispositifs analytiques permettant de doser le peroxyde d'hydrogène grâce à sa réduction ou son oxydation par électrochimie. Leurs caractéristiques, à savoir les conditions expérimentales optimales (nature du support, pH de la solution d'électrolyte, quantité d'électrocatalyseur déposée) et les performances (la sensibilité (S), la limite de détection (LoD), le domaine de linéarité (DL)) dépendent fortement de la nature des HDL (Tableau 11 et 12). Il faut cependant souligner que dans la majorité des cas rapportés dans la littérature et repris ci-dessous, les mécanismes d'électro-catalyse mis en jeu ne sont pas décrits.

Ainsi, un HDL monométallique CoCo [7], des HDL hybrides intercalés avec des complexes de fer (porphyrine tétraphénylsulfonate de Fe(II) (FeTSP⁴⁺) [8], l'hexacyanoferrate (Fe(CN)₆³⁻) [9]), des matériaux nano-composites combinant des HDL et des nanoparticules (NPs) d'argent [10–13] d'oxydes métalliques [14], de bleu de Prusse (BP) [15]) ou des nanodentrites (ND) d'argent [16], ou encore des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) [17] sont décrits comme de bons électro-catalyseurs pour la réduction H₂O₂ à pH neutre. De même, des biomolécules, telles que l'hémoglobine (Hb) [18–21] ou la peroxydase de Raifort (HRP) [22–25] immobilisées dans des HDL conservent leur propriété de peroxydase, ce qui a permis l'utilisation de ces biohybrides pour le dosage de H₂O₂ à pH neutre. Les sensibilités et les limites de détection rapportées pour ces capteurs et biocapteurs sont en général très bonnes

(Tableau 11). Toutefois, compte-tenu des potentiels négatifs requis pour une détermination sensible du H₂O₂, la plupart de ces capteurs doivent être utilisés sous une atmosphère saturée de N₂ ou Ar pour éviter toute interférence avec la réduction du dioxygène. Cette limitation n'est pas favorable à un couplage avec une enzyme de type oxydo-réductase, comme la glucose oxydase (GOx) par exemple, qui utilise le O₂ comme co-facteur.

Tableau 11: Détection ampérométrique de H₂O₂ par réduction électrochimique à l'aide d'électrodes modifiées à base de HDL.

HDL	Conditions de dosage	Sensibilité (mA M ⁻¹ cm ⁻²)	LoD (M)	Ref
CoCo	E _{app} = -0,45 V, pH 7,4	272	2x10 ⁻⁶	[7]
Hybrides				
Zn₂Cr-FeTSP	E _{app} = -0,4 V, pH 4,5	534	1,8x10 ⁻⁸	[8]
MgAl-Fe(CN)₆	E _{app} = -0,1 V, pH 7,0	-	2,3x10 ⁻⁶	[9]
Nanocomposites				
MnO₂NPs/Mg₃Al-NO₃	E _{app} = -0,8 V, pH 7,4	0,93	5x10 ⁻⁶	[10]
CuONPs/Mn₃Al-CO₃	E _{app} = -0,85 V, pH 7,4	-	1,3x10 ⁻⁷	[11]
Fe₃O₄@Cu_{1,7}Al-NS	E _{app} = -0,70 V, pH 7,4	-	1x10 ⁻⁹	[12]
AgNPs/Ni₂Al-NO₃	E _{app} = -0,90 V, pH 7,0	1,8	1x10 ⁻⁶	[13]
CuMgAl_{calcine}	E _{app} = -0,10 V, pH 7,0	-	5x10 ⁻⁷	[14]
BP_{NPs}/Mg₃Al-NO₃	E _{app} = -0,10 V, pH 6,0	190	3,8x10 ⁻⁷	[15]
Ag_{NDS}/Mg₂Al-CO₃	E _{app} = -0,30 V, pH 7,0	-	2,2x10 ⁻⁶	[16]
MWCNTs/Co_{1,8}Al	E _{app} = -0,35 V, pH 14,0	42	1x10 ⁻⁵	[17]
Biohybrides				
Hb@Mg₂Al-Cl_{ads}	E _{app} ≅ -0,40 V, pH 7,0	1,37	-	[18]
Hb@Mg₂Al-Cl_{cop}		3,7x10 ³	1,5x10 ⁻⁸	
Hb@Mg₃Fe-Cl		394	3,6x10 ⁻⁸	[19]
Hb@Zn₂Al-NO_{3ads}		630	-	[20]
DNA-Hb@Ni₂Al-NO₃		450		[21]
HRP@Co₂Al-NO₃		2,96	4x10 ⁻⁸	[22]
HRP@Co₂Al-NO₃		3,68	-	[23]
C_{dots}-HRP@Co₂Fe-Cl		470	4x10 ⁻⁸	[24]
HRP@Zn₂Cr-ABTS		875	2x10 ⁻⁹	[25]

En ce qui concerne la détection de H_2O_2 grâce à une réaction d'oxydation, dans la majorité des cas, la réaction est réalisée en milieu basique en utilisant des HDL contenant un seul cation électro-actif comme le nickel ou le cobalt [26] ou une phase bimétallique HDL NiFe [27] (Tableau 12). Des molécules redox, à savoir la porphyrine de fer (FeTSP) [28] et le vert de naphthol B (NGB) [29] ou des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) [17] peuvent être ajoutés dans la structure multicouche de la phase HDL CoAl pour servir de relais d'électrons afin d'améliorer le processus électro-catalytique.

Par ailleurs, grâce à la combinaison des états de valence mixte du cobalt et du manganèse, l'HDL CoMn présente des propriétés électrochimiques intéressantes en tant que catalyseur pour la réaction anodique d'évolution de l'oxygène (OER) [30, 31] ou encore pour des applications comme super-condensateurs [32–34]. Cependant jusqu'à présent, seuls Xu et al. [35] mentionnent l'utilisation de la phase HDL CoMn combinée avec des nano-particules d'or (Au_{NPs}) pour l'électro-oxydation de H_2O_2 en milieu neutre. Ils ont rapporté que cette phase est un bon support pour l'électro-déposition des Au_{NPs} (Fig. 76) conduisant de meilleures sensibilité et limite de détection que les phases composites $\text{Au}_{\text{NPs}}/\text{MgMn}$ et $\text{Au}_{\text{NPs}}/\text{CoAl}$ (Tableau 12). Ils ont montré également que la phase bimétallique CoMn pouvait jouer un rôle dans ce processus électro-catalytique mais sans l'étudier plus en détails. En outre, les oxydes métalliques, tels que l'oxyde de manganèse ou l'oxyde de cobalt, sont également rapportés comme des candidats prometteurs pour la détection de H_2O_2 . Tous ces matériaux sont décrits comme une alternative aux métaux nobles et coûteux, comme le platine [36].

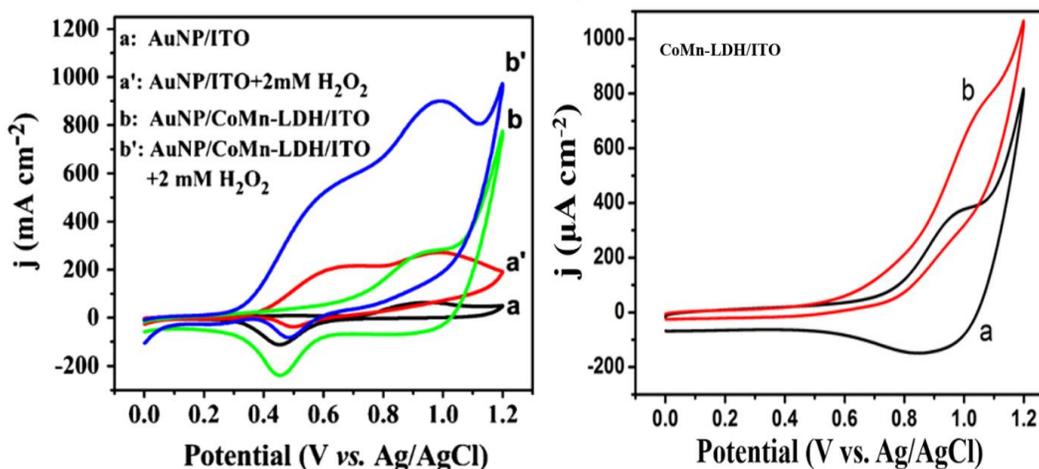


Figure 76 : Courbes de voltammétrie cyclique de différentes électrodes dans un tampon phosphate 0,1 M (pH 7,0) en absence (a, b) et présence (a', b') de 2,0 mM H_2O_2 ($\nu = 0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), d'après Xu et al. [35].

Tableau 12 : Détection ampérométrique de H₂O₂ par oxydation électrochimique à l'aide d'électrodes modifiées à base de HDL.

HDL	Conditions de dosage	Sensibilité (mA.M ⁻¹ .cm ⁻²)	LoD (M)	Références
Ni _{1,3} Al-NO ₃	E _{app} = 0,06V, pH 13,0	-	9x10 ⁻⁹	[26]
Co _{2,0} Al-NO ₃	E _{app} = 0,49 V, pH 13,0	-	5x10 ⁻⁸	[26]
Ni _{3,9} Fe-NO ₃	E _{app} = 0,4 V, pH 13,0	1704	5x10 ⁻⁷	[27]
Hybrides				
CoAl Fe ^{III} -TSPP	E _{app} ≅ 0,5 V, pH 13,0	-	1.8x10 ⁻⁸	[28]
Co ₂ Al/NGB	E _{app} = 0,38 V, pH 13,0	-	9x10 ⁻⁷	[29]
Nano-composites				
MWCNTs/Co _{1,8} Al-CO ₃	E _{app} = 0,23 V, pH 14,0	118	5x10 ⁻⁶	[17]
Au _{NPs} /Co ₃ Al-CO ₃	E _{app} = 0,55 V, pH 7,0	60	2,5x10 ⁻⁷	[35]
Au _{NPs} /Mg ₃ Mn-CO ₃		23	6x10 ⁻⁸	
Au _{NPs} /Co ₃ Mn-CO ₃		125	1x10 ⁻⁷	

Inspirés par ces considérations, nous avons réalisé dans un premier temps une étude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique (CV) de la série Co_RMn (R = 1, 2, 3, 4, 5) en milieu basique (0,1 M NaOH), milieu dans lequel la réponse électrochimique de ces matériaux est la plus importante. L'électro-catalyse d'oxydation et de réduction de H₂O₂ a ensuite été étudiée par voltammétrie cyclique en milieu neutre (Tampon Tris pH =7,0) et les performances du capteur ont été établies par chrono-ampérométrie sous condition dynamique. Cette approche expérimentale nous a permis de sonder la réactivité des phases HDL CoMn peu étudiées jusqu'à présent et de mettre en relation l'impact de leur structure sur leur électro-activité.

2 Préparation des électrodes modifiées

Les mesures d'électrochimie ont été réalisées avec une cellule à trois électrodes, la contre-électrode étant un fil de platine et l'électrode de référence une électrode Ag-AgCl. Les électrodes de travail modifiées avec les HDL ont été préparées par la méthode d'évaporation de solvant. Une goutte d'une suspension aqueuse de Co_RMn (2 mg/mL), préalablement mise sous agitation pendant une nuit, est déposée à l'aide d'une micropipette (10 -100 µL) sur la surface des électrodes en carbone et séchée dans un dessiccateur pendant 3 h. Dans cette étude, nous avons utilisé trois types d'électrodes en carbone.

- Des disques de carbone pyrographitique (PGE) de surface de $0,07 \text{ cm}^2$, préalablement polis avec de la pâte de diamant ($1 \text{ }\mu\text{m}$) et lavés avec de l'acétone, puis polis à nouveau avec de l'alumine ($0,04 \text{ }\mu\text{m}$) avant d'être rincés avec de l'éthanol, puis de l'eau et séchés sous flux d'air. Différentes quantités d'HDL ont été déposées sur ces électrodes (20, 30, 40 μg).
- Une plaque de carbone vitreux (GCE) de surface active de 1 cm^2 polie comme décrit pour les PGE. Ces électrodes de grande surface sont utilisées pour réaliser des caractérisations par MEB et XPS des films HDL avant et après traitement électrochimique dans NaOH. La quantité d'HDL déposée est de 180 μg .
- Du papier carbone (PC AvCarb MGL190), nettoyé sous sonication pendant 15 min dans i) de l'acétone, ii) de l'éthanol, iii) de l'eau distillée. Les électrodes en PC ont été utilisées dans la cellule adaptée aux mesures *operando* de XAS au synchrotron SOLEIL. La quantité de matériaux déposée sur ces grandes électrodes est de $180 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Comme le montre les clichés de MEB, le film d'HDL Co_3Mn déposé sur GCE présente une très grande homogénéité (Fig. 77A). Il est constitué de plaquettes hexagonales individuelles bien définies et presque mono-disperses. Après un traitement électrochimique en milieu NaOH, aucun changement notable de la morphologie du film n'a été observé (Fig. 77B), mettant en évidence la stabilité de film. Les images MEB du dépôt de Co_3Mn sur PC montrent que dans ce cas également le film est homogène avec des plaquettes d'HDL qui couvrent bien les fibres du papier de carbone (Fig. 78).

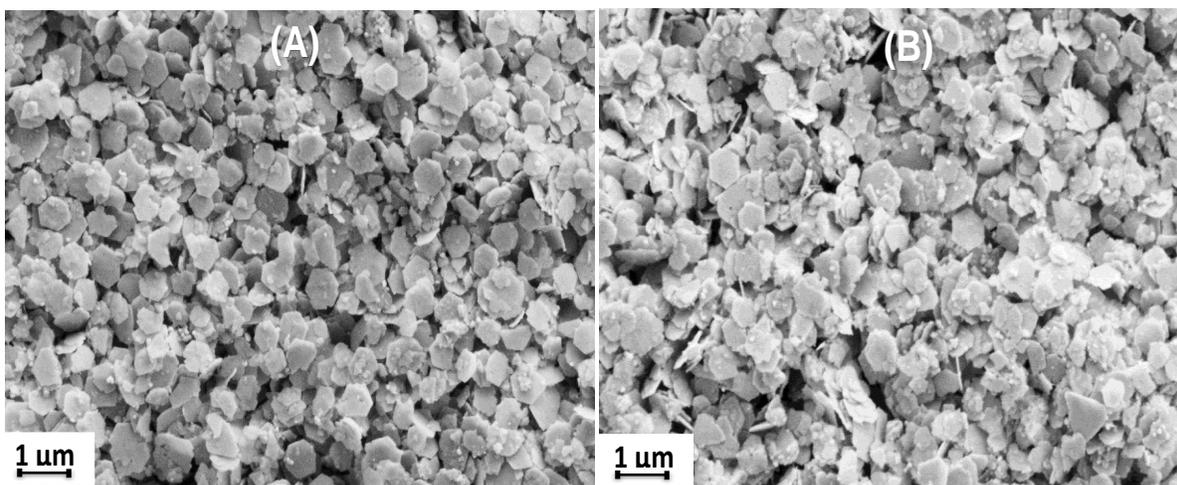


Figure 77 : Images MEB du film $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GCE}$ avant (A) et après voltammétrie cyclique dans 0,1 M NaOH.

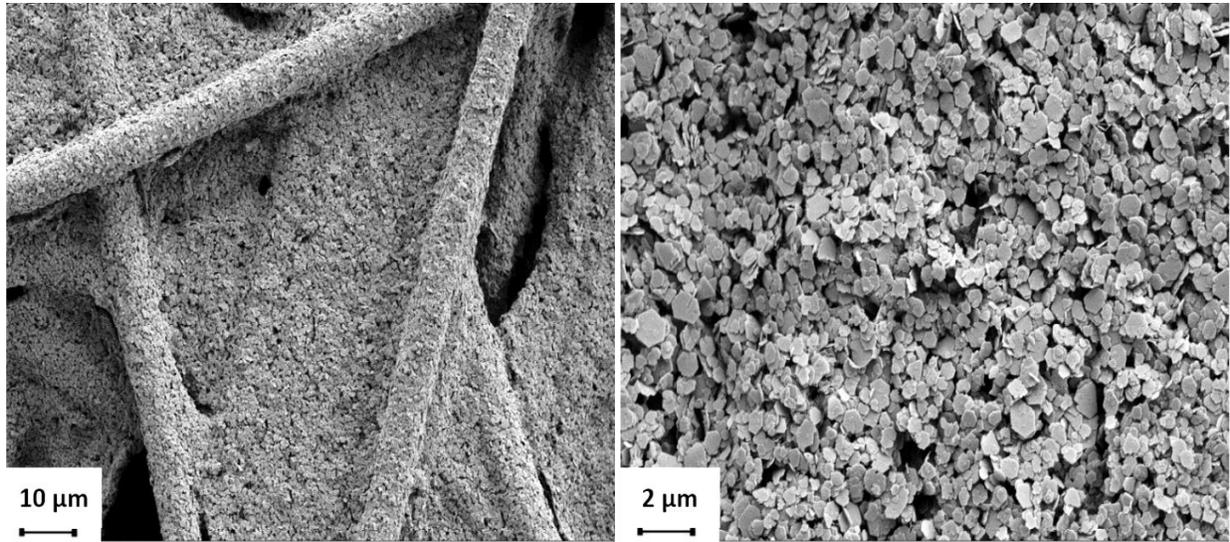


Figure 78 : Images MEB du film $\text{Co}_3\text{Mn/CP}$

D'autre part, la perméabilité du dépôt de $20 \mu\text{g Co}_3\text{Mn/PGE}$ a été étudiée par voltammétrie cyclique avec une sonde électrochimique $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1 mM) dans la solution d'électrolyte 0,1 M KCl. Dans la figure 79, nous comparons les courbes de CV sur électrode PGE nue et électrode modifiée. De manière surprenante, on remarque une intensité de courant supérieure avec l'électrode modifiée. L'évolution de l'intensité des courants de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($10 \leq v \leq 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) montre que dans les deux cas, le transfert électronique est régi par la diffusion. La diffusion de la sonde ne semble pas être gênée par la présence du film d'HDL ou la présence de l'HDL facilite le transfert d'électron. Nous avons estimé une surface électroactive pour l'électrode modifiée en utilisant la relation de Randels-Seveik (Eq.20) en considérant que le coefficient de diffusion de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ était identique à celui en solution :

$$i_{p_a} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \cdot v^{1/2} \text{ (Eq.20)}$$

où i_{p_a} = intensité du pic d'oxydation en A, n = nombre d'électron échangé, A = surface de l'électrode en cm^2 , D = coefficient de diffusion en cm^2s^{-1} , valeurs rapportées par S.J Konopka et al [37], C = concentration en mol cm^{-3} , v = vitesse de balayage en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainsi, la surface électroactive de l'électrode modifiée $\text{Co}_3\text{Mn/PGE}$ est estimée comme étant de 27 % supérieure à celle l'électrode nue.

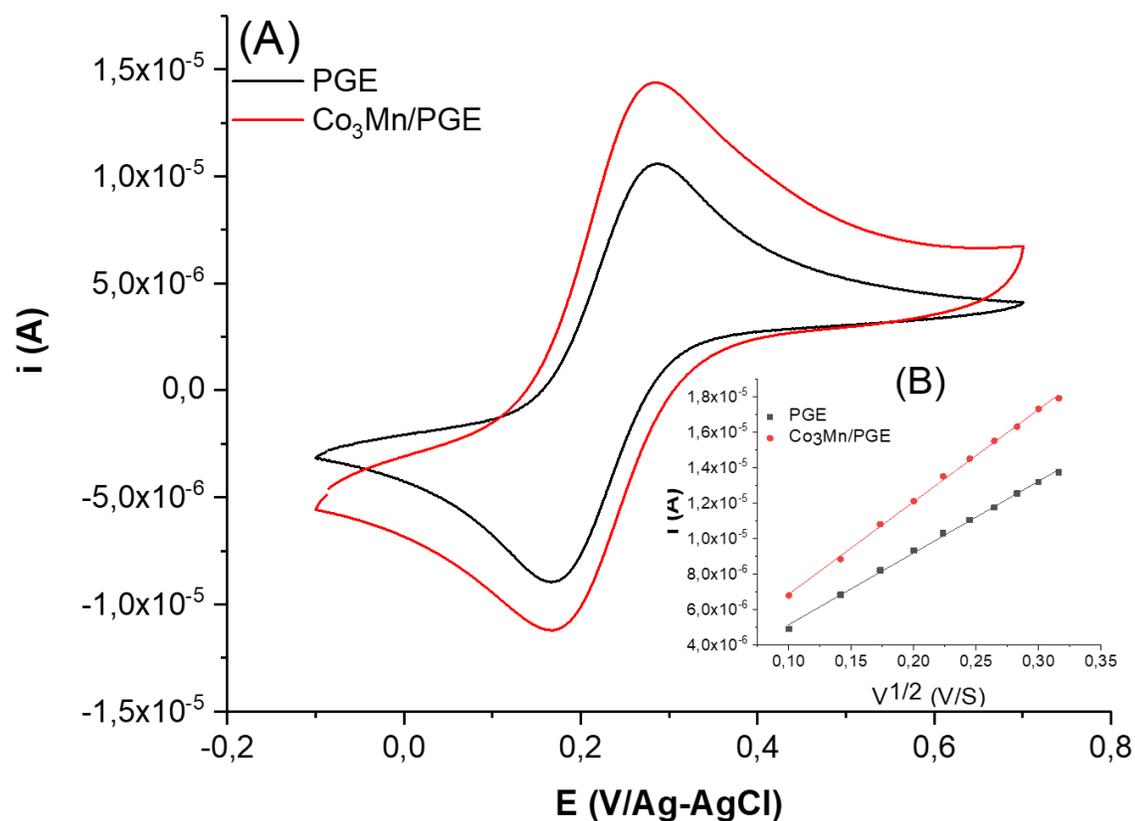


Figure 79 : Courbes de voltammétrie cyclique de 1 mM K_4FeCN_6 dans 0,1 M KCl sur PGE nue et électrode modifiée Co_3Mn/PGE ($\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (A). La variation de I_{p_a} en fonction de $\nu^{1/2}$ pour les deux électrodes (B).

3 Comportement électrochimique des films Co_RMn en milieu NaOH

3.1 Influence de la composition chimique Co/Mn des phases Co_RMn sur le signal rédox

Le comportement électrochimique de la série Co_RMn a été évalué en voltammétrie cyclique en milieu basique 0,1 M NaOH (Fig. 80).

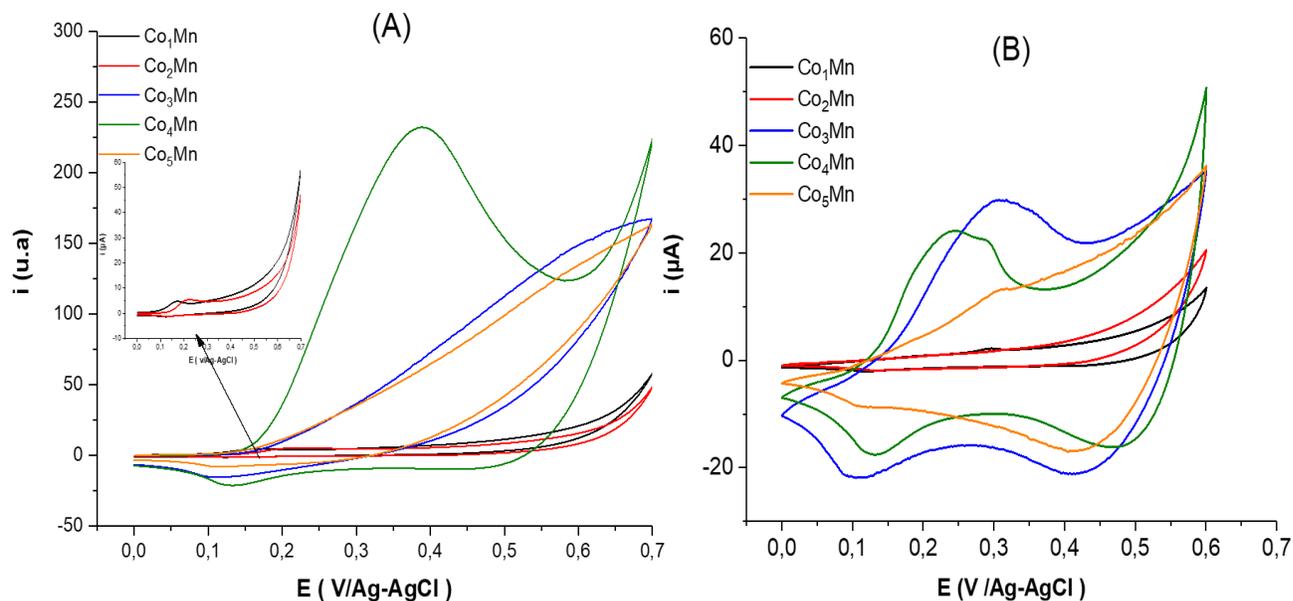


Figure 80 : Courbes de voltammétrie cyclique de Co_RMn/PGE (20 μg) 1^{er} cycle (A) et 3^{ème} cycle (B) dans NaOH 0,1 M, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Comme illustré dans la figure 80A, les premiers cycles correspondent à un pic d'oxydation irréversible de forte intensité, notamment pour R = 3, 4 et 5. Les cycles suivants affichent des signaux redox stables dont l'intensité et la position en potentiel varient également selon le rapport R (Fig. 80B). Une faible teneur en Co (R = 1 et 2) conduit à de très faibles courants. Un courant maximum a été observé pour Co₃Mn. Une électro-activité optimale a été rapportée dans la littérature pour un rapport Co/Mn égal à 2, [30],[33], cette valeur est proche de celle trouvée dans notre cas. La présence du Mn dans la structure HDL semble améliorer la réponse électrochimique. Les composés avec un rapport R plus élevé (R = 4 et 5) présentent une diminution de la réponse électrochimique avec une nouvelle contribution située à $E_{p_a} = 0,29 \text{ V/Ag-AgCl}$, correspondant à l'impureté $\beta\text{-Co(OH)}_2$. En effet, cette impureté a été observée dans ces échantillons par DRX (voir chapitre II). A titre d'identification, nous avons synthétisé le composé $\beta\text{-Co(OH)}_2$ par coprécipitation du cobalt dans un milieu basique (voir Partie expérimentale). Le diffractogramme X de ce composé est montré dans la Figure 81A. Après un premier cycle irréversible (Fig. 81B), cette phase montre en CV un signal redox situé à $E_{p_a} = 0,28 \text{ V/Ag-AgCl}$ (Fig. 81B') qui correspond à la réaction (Eq.21) [38]:



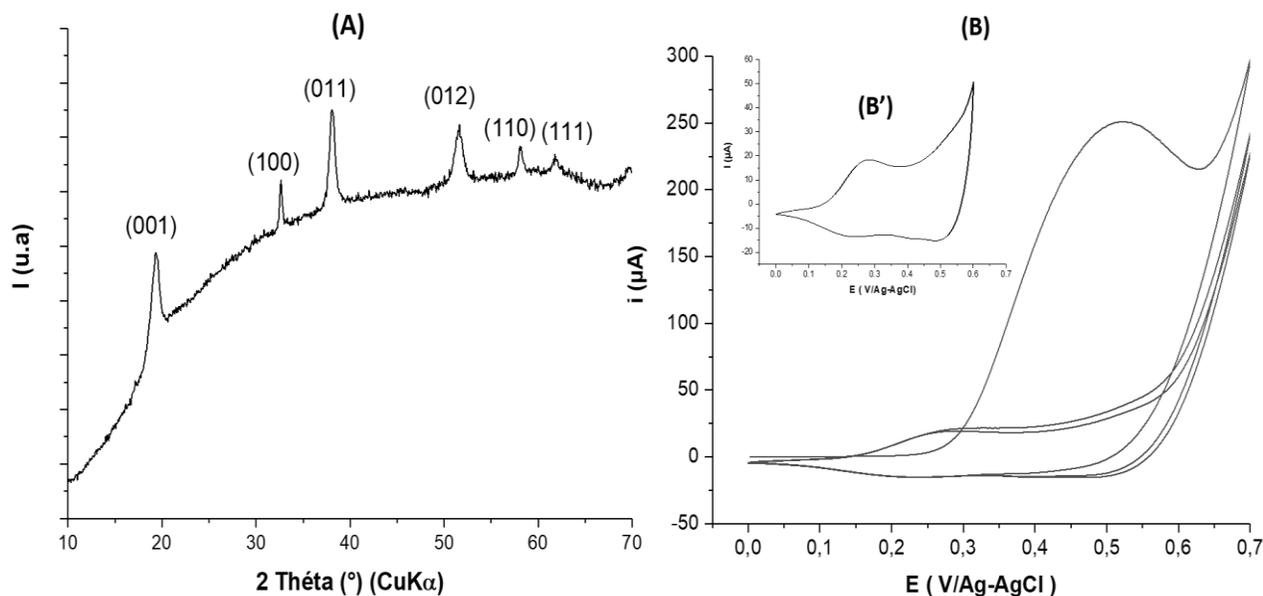


Figure 81 : A) Diffractogramme X de $\beta\text{-Co(OH)}_2$, B) Courbes de voltammétrie cyclique de $\beta\text{-Co(OH)}_2/\text{PGE}$ (20 μg) (3 premiers cycles) dans NaOH 0,1 M, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, B') 3^{ème} cycle entre 0-0,6 V/Ag-AgCl.

Le composé Co_3Mn qui présente les courants les plus importants est caractérisé par un signal quasi réversible situé à un potentiel d'oxydation $E_{p_a} = 0,32 \text{ V/Ag-AgCl}$ et de réduction à $E_{p_c} = 0,11 \text{ V/Ag-AgCl}$ (Fig. 82). La valeur de la charge anodique Q_a échangée lors de l'oxydation électrochimique peut être estimée à partir de la surface du pic mesurée en CV à faible vitesse de balayage ($\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$). La charge ($Q_a = 4 \times 10^{-4} \text{ C}$) du troisième cycle correspond à 33% de la charge initiale ($Q_a = 1,2 \times 10^{-3} \text{ C}$) enregistrée au cours du premier cycle.

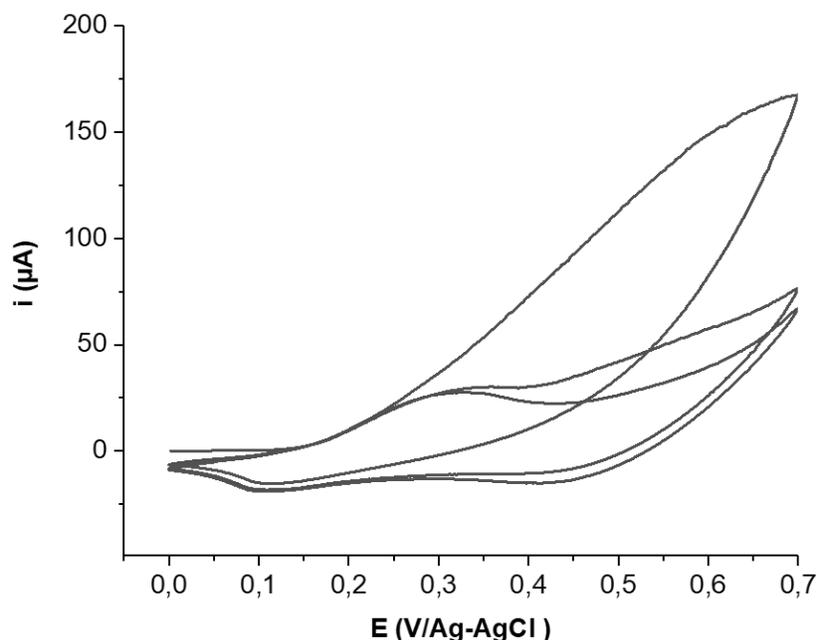


Figure 82 : Courbes de voltammétrie cyclique (3 premiers cycles) de $\text{Co}_3\text{Mn/PGE}$ ($20 \mu\text{g}$) dans NaOH $0,1 \text{ M}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2 Comportement électrique de composé Co_3Mn

Après avoir présenté les résultats obtenus par voltammétrie cyclique et afin de mieux comprendre les changements de conductivité se produisant au sein du matériau Co_3Mn après le processus d'oxydation, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été enregistrées dans une gamme de fréquence entre 25 mHz à 100 kHz avec une amplitude de 10 mV . Ces mesures sont effectuées au potentiel de circuit ouvert avant (OCP_i) et après 5 cycles de CV (OCP_f) un milieu basique $0,1 \text{ M NaOH}$ (Fig. 83). Toutes les données d'impédance ont été modélisées à l'aide du logiciel EC-Lab, à partir du circuit équivalent utilisé précédemment dans notre laboratoire pour modéliser les spectres EIS des échantillons HDL CoAl et NiAl [39]. Les composantes de ce circuit sont la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert électronique (R_{et}) qui est inversement proportionnelle de la conductance électronique du matériau, plus cette valeur est faible, plus le transfert des électrons est facilité. Les composantes capacitives (éléments à constante de phase CPE) donnent, des informations sur le comportement capacitif du matériau qui se divisent en trois parties : la double couche surfacique (CPE_{dc}), la partie faradique (CPE_{et}) et la partie diffusionnelle (CPE_d). La constante de phase n du CPE_d a été fixée à $0,5$ pour modéliser un comportement

diffusionnel du type Warburg et dans le cas de CPE_{dc} , n a été fixé à 0,9. L'ensemble des valeurs affinées sont résumées dans le tableau 13.

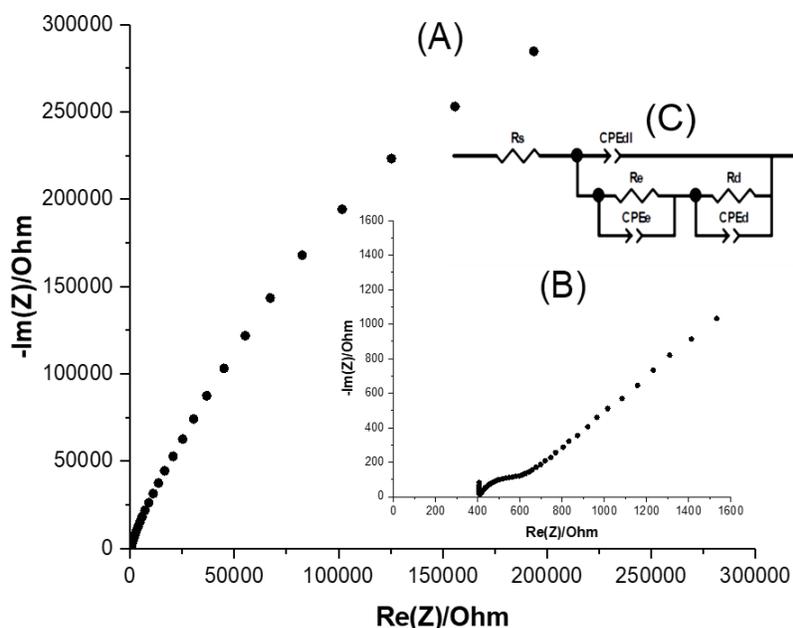


Figure 83 : Diagrammes de Nyquist des spectres EIS pour Co_3Mn/PGE avant (A) et après oxydation (B).
Le circuit équivalent utilisé pour la simulation (C).

Tableau 13 : Les paramètres issus de la simulation des spectres d'EIS avant et après oxydation de Co_3Mn/PGE .

Co_3Mn/PGE	R_{el} (Ohm)	CPE_{dc} ($10^{-6} \cdot F \cdot s^{(n-1)}$)	R_{et} (Ohm)	CPE_{et} ($10^{-6} \cdot F \cdot s^{(n-1)}$)	n (CPE_{et})	R_d (Ohm)	CPE_d ($10^{-6} \cdot F \cdot s^{(n-1)}$)
Avant CV	398	4,5	$1,03E^{+18}$	98,4	0,99	$2,2E^{+6}$	3,1
Après CV	408	5,2	130	7,9	0,95	$8,15E^{+18}$	555

La modification des propriétés conductrices du matériau avant et après l'oxydation est clairement observée. L'électrode modifiée Co_3Mn/PGE avant CV est caractérisée sur le diagramme de Nyquist par un très grand demi-cercle, alors qu'une boucle bien définie a été obtenue pour le film oxydé (Fig. 84B). Cela s'accompagne d'une nette diminution de la résistance de transfert de charge de $1,03E^{+18}$ Ohm à une faible valeur de 130 Ohm, qui correspondrait à une augmentation de la conductivité de la phase oxydée (Tableau 13).

3.3 Caractérisations physico-chimiques des films Co_3Mn avant et après oxydation

Pour mieux comprendre les changements structuraux et chimiques se produisant pendant le processus d'oxydation, des électrodes modifiées avec Co_3Mn ont également été caractérisées avant et après oxydation électrochimique en milieu NaOH par DRX, FTIR, EDS, XPS et XAS.

Des changements structuraux sont clairement observés sur les diffractogrammes X du film mince Co_3Mn déposé sur GCE après oxydation (Fig. 84A). Avant oxydation, on observe une série de raies de diffraction (00l) ($l = 3, 6, 9$) avec des intensités élevées en raison d'une orientation préférentielle des particules sur l'électrode. Après oxydation, les raies de diffraction (00l) du film Co_3Mn se déplacent vers les faibles valeurs d'angle 2θ ($^\circ$). Si on considère le maintien de la structure lamellaire, cela indique une expansion de l'espace interfoliaire de $7,588 \text{ \AA}$ à $9,767 \text{ \AA}$, soit $+2,179 \text{ \AA}$, ce qui est significativement plus élevé que les valeurs de déplacement observées précédemment au laboratoire pour la phase HDL Co_2Al après oxydation [40].

Cette expansion s'accompagne d'un changement structural du feuillet HDL et de l'interfeuillet comme le montre la comparaison des spectres FTIR (Fig. 84B). Une partie des anions carbonatés ($\nu = 1388 \text{ cm}^{-1}$) est expulsée de l'espace interlamellaire avec une augmentation simultanée de la teneur en H_2O intercalée ($\delta = 1639 \text{ cm}^{-1}$). En même temps, le feuillet HDL semble subir une déshydroxylation partielle, comme l'indique le déplacement de la bande des hydroxydes $\nu (\text{H}_2\text{O})$ (3478 cm^{-1}) vers (3488 cm^{-1}), la diminution de l'intensité de la bande $\delta (\text{M-OH})$ (740 cm^{-1}) et la perte des bandes caractéristiques $\nu (\text{M}(\text{OH})_6)$ (563 et 528 cm^{-1}) et $\delta (\text{OMO})$ (400 cm^{-1}). On peut en conclure que la transformation électrochimique de la phase Co_3Mn est assistée par une déprotonation et par une insertion des cations Na^+ hydratés ce qui expliquerait cette expansion de l'espace interfeuillet. Nous avons poursuivi cette caractérisation par des analyses de la composition chimique du matériau après oxydation. Il faut noter que le pic de $\text{Na}1s$ à 1071 eV est observé sur le spectre général XPS de l'échantillon oxydé (Fig. 85). De plus un certain pourcentage de Na a été détecté en EDS, ce qui correspond au rapport en cations métalliques $\text{Na}/(\text{Co}+\text{Mn})$ de $0,34$. Par ailleurs, les rapports Co/Mn dans le film oxydé, déterminés par EDS et XPS, sont respectivement de $3,3$ et $2,9$ ce qui peut correspondre à une faible diminution du taux de Co en surface du film après oxydation. Pour rappel, le taux dans l'échantillon de départ Co_3Mn était de $3,1$.

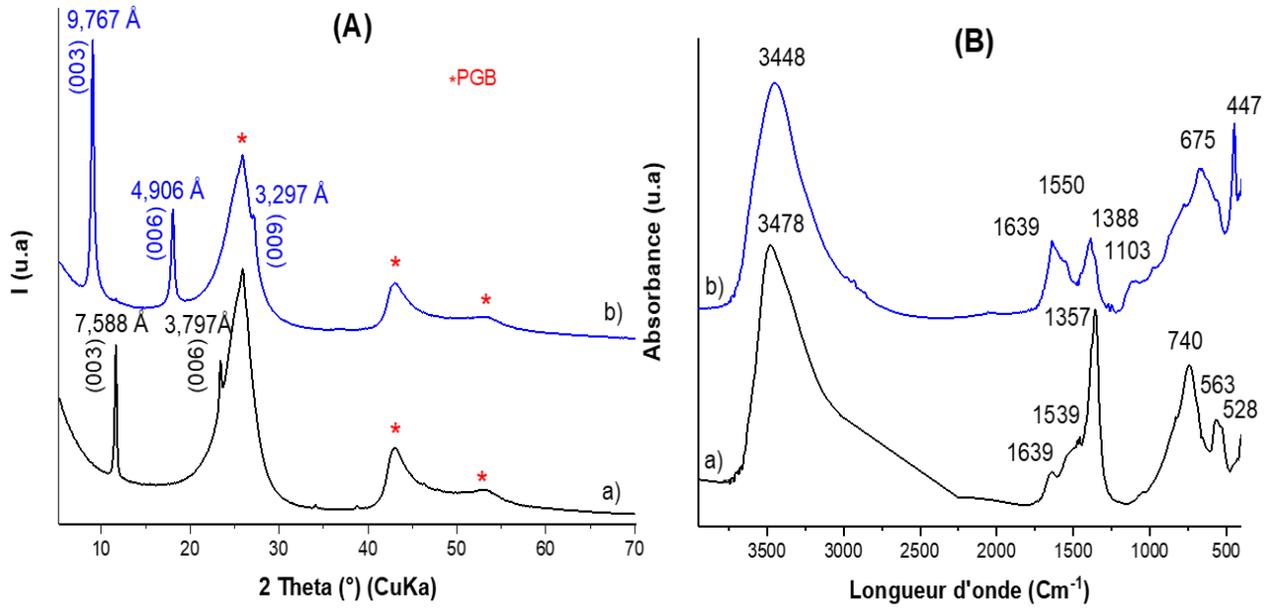


Figure 84 : Diffractogramme X (A) et spectres FTIR (B) de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GCE}$ avant (a) et après oxydation (b).

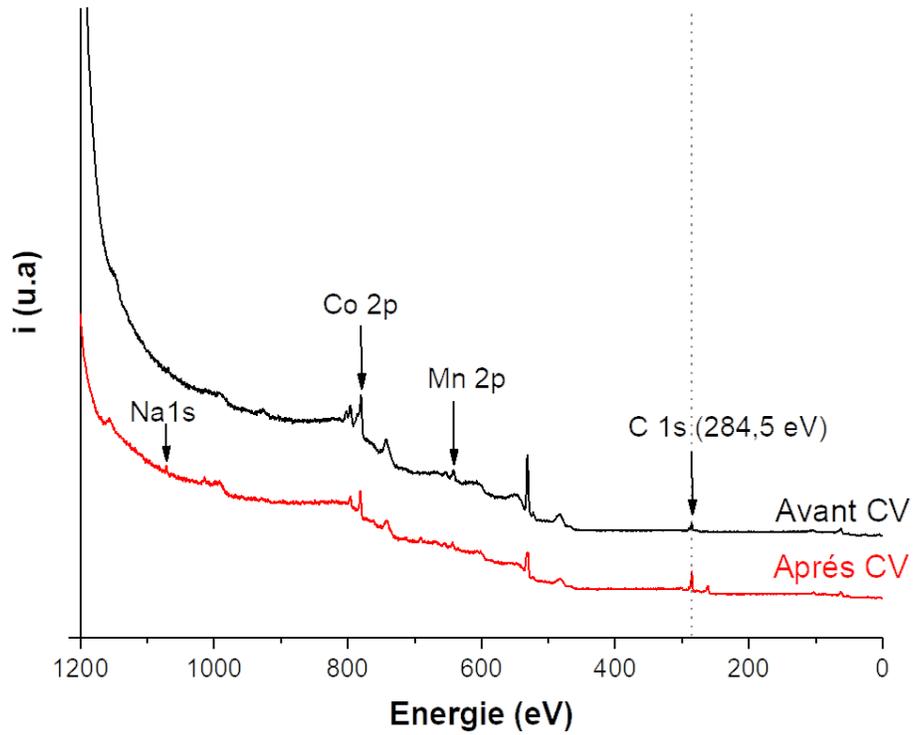


Figure 85 : Spectre XPS global de Co_3Mn avant et après CV.

L'échantillon oxydé, déposé sur une électrode de carbone vitreux, présente une meilleure conductivité et par conséquent l'effet de charge en XPS est moindre. Il est à noter que dans ce cas, le C1s est situé à 284,5 eV, une valeur identique à celle obtenue pour l'échantillon analysé avant CV avec une correction de E_b par rapport au O1s ($E_{M-OH} = 531,2$ eV) (Fig. 85). Ceci valide la calibration que nous avons effectuée. En ce qui concerne l'évolution des degrés d'oxydation du Co et Mn et de l'environnement de l'oxygène, les spectres XPS montrent de nets changements après oxydation (Fig. 86). L'évolution des pourcentages des différentes espèces extraites après déconvolution des spectres XPS, est résumée dans le tableau 14.

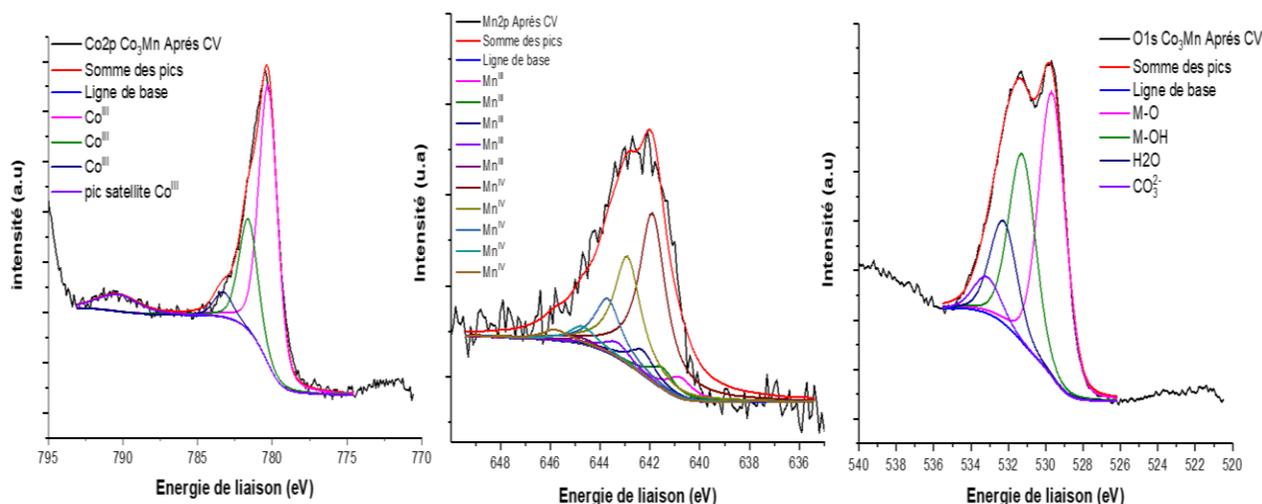


Figure 86 : Spectres XPS de Co2p, Mn2p et O1s de Co₃Mn/GCE après oxydation.

Les deux cations ont été oxydés pour atteindre 100 % de Co (III) et 100 % de Mn (IV) dans l'échantillon oxydé. Ce qui correspond à un transfert d'électrons de $-0,92e^-/MT$, conduisant à un état d'oxydation moyen de $+ 3,8/MT$. Il est également intéressant de noter la séparation du spectre O1s après l'oxydation électrochimique en deux pics distincts. La composante, située à faible énergie de liaison ($E_b = 529,8$ eV) et correspondant aux atomes d'oxygène impliqués dans les liaisons métal-oxyde (M-O) augmente, alors que la contribution, située à plus haute énergie ($E_b = 531,2$ eV) et liée aux liaisons métal-hydroxydes (M-OH) diminue [41],[42].

Tableau 14 : Energies et abondances relatives en (%) des espèces atomiques de Co₃Mn avant et après oxydation dans NaOH 0,1 M déterminées par XPS.

Abondance relative (%)				
Elément	Espèces	Avant	Après	Energie (eV) Après CV
Co2p_{3/2}	Co ^{II}	90	-	-
	Co ^{III}	10	100	780,2
				781,5
				783,2
				790,2
Mn2p_{3/2}	Mn ^{II}	-	-	-
	Mn ^{III}	100	-	-
	Mn ^{IV}		100	642,2
				643,0
				643,7
				644,5
			645,3	
O1s	M-O	3	46	529,8
	M-OH	36	26	531,2
	H ₂ O	15	14	532,0
	CO ₃ ²⁻	46	14	533,1

Afin de confirmer les changements de degré d'oxydation observés en surface du film Co₃Mn oxydé, une analyse XAS *ex-situ* au seuil K du Co et du Mn a été réalisée sur le film Co₃Mn/PC avant et après oxydation dans NaOH. De manière complémentaire à l'XPS, cette méthode permet d'analyser l'échantillon dans son volume lorsque que la mesure est réalisée par transmission ou est représentative d'épaisseurs de quelques microns lorsqu'elle est réalisée par fluorescence ce qui a été le cas des mesures sur les films. Les spectres XANES montrent clairement un déplacement en énergie de la position du saut d'absorption mesuré aux seuils K d'absorption X pour les deux métaux Co (Fig. 87A) et de Mn (Fig. 87B) après le traitement électrochimique. Ces valeurs d'énergie sont reportées dans le tableau 15 et comparées à celles des échantillons de référence comme expliqué dans le chapitre II. Il apparaît clairement que l'activation électrochimique force le Co^{II} à s'oxyder en Co^{III} et le Mn^{III} à Mn^{IV} pour former une nouvelle phase Co₃^{III}Mn^{IV} qui ne serait plus une phase HDL mais qui conserverait une structure lamellaire.

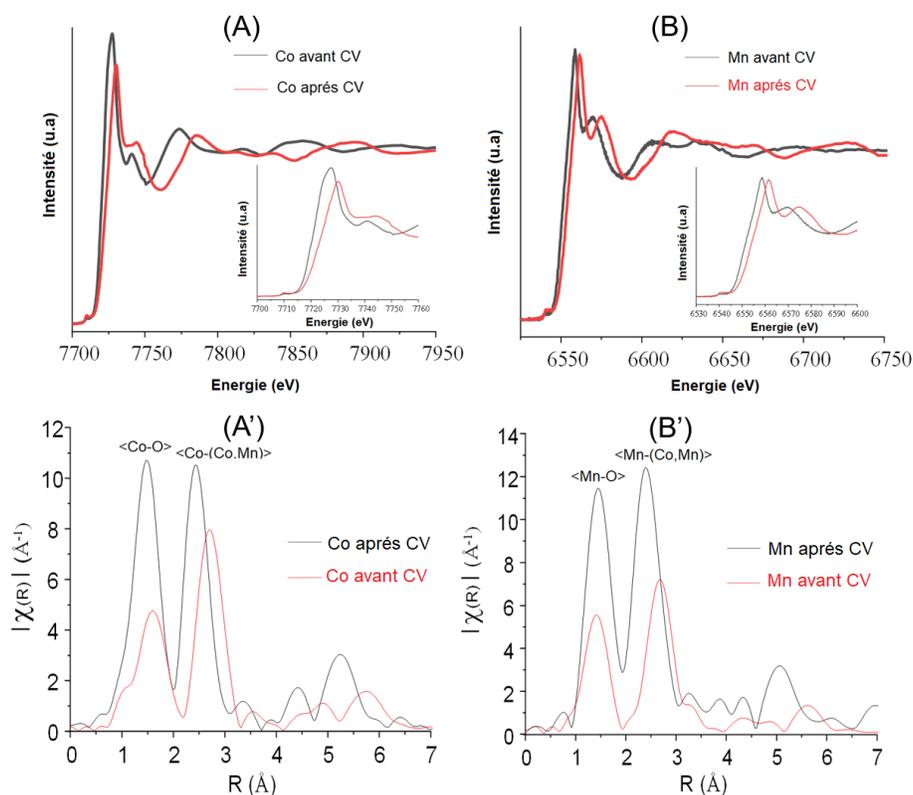


Figure 87 : Spectres XANES au seuil K du Co (A) et Mn (B) et transformées de Fourier des signaux EXAFS du Co (A') et du Mn (B') de Co_3Mn avant et après oxydation par CV en milieu NaOH 0,1 M.

Tableau 15 : Énergies* des seuils K d'absorption X du Co et Mn de Co_3Mn avant et après oxydation et des phases de références.

HDL	Energie de seuil K-edge (eV)	
	Co K-edge	Mn K-edge
Co_3Mn (avant CV)	7718,9	6550,3
Co_3Mn (après CV)	7721,5	6552,5
Co(II)O	7718,1	-
$\text{Co(II)Co(III)}_2\text{O}_4$	7720,0	-
Mn(II)O	-	6544,7
$\text{Mn(III)}_2\text{O}_3$	-	6549,4
Mn(IV)O_2	-	6552,3

* Les valeurs tabulées correspondent à celles d'une absorbance normalisée à une montée au seuil égal à 0,5.

Les données EXAFS de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PC}$ oxydé ont également été affinées comme décrit dans le chapitre II (Fig. 87 A' et B'). Il est à noter que suite à l'oxydation des deux cations, on observe la formation d'une nouvelle structure, moins distordue que l'HDL de départ, dans laquelle les distances métal-oxygène (1,90 Å) et métal-métal (2,85 Å) sont plus courtes et équivalentes quel que soit le cation. Ce qui indique le maintien de l'association des deux métaux dans une même structure (Tableau 16).

Tableau 16 : Distances atomiques dans la structure Co_3Mn avant et après oxydation, tirées de l'analyse EXAFS au seuil K de Co et de Mn. Les paramètres DW sont les facteurs Debye-Waller utilisés au carré dans l'affinement des distances.

HDL		Co-O	Mn-O	Co-(Co,Mn) (Co seuil K)	Mn-(Co,Mn) (Mn Seuil K)
Co_3Mn (avant CV)	r (Å)	2,08(1)	1,94(2)	3,13(1)	3,13(2)
	DW (Å ²)	0,0093(8)	0,0077(17)	0,0060(4)	0,0054(11)
Co_3Mn (après CV)	r (Å)	1,91(1)	1,90(2)	2,85(1)	2,85(2)
	DW (Å ²)	0,0026(6)	0,0014(15)	0,0056(6)	0,0029(15)

4 Analyse operando par XANES des films $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CP}$ sous CV (collaboration avec Valérie Briois).

L'évolution des degrés d'oxydation du Co et Mn au cours du processus électrochimique a été suivie grâce à des mesures XANES enregistrées par fluorescence sous condition dynamique sur la ligne ROCK, en collaboration avec Madame Valérie Briois (responsable de la ligne ROCK du Synchrotron SOLEIL). L'électrode $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CP}$ est fixée dans une cellule développée à SOLEIL permettant de travailler avec trois électrodes (Fig. 88), la surface de l'électrode de travail correspond à une fenêtre de 1 cm² et la quantité de HDL déposée est de 180 µg cm⁻².

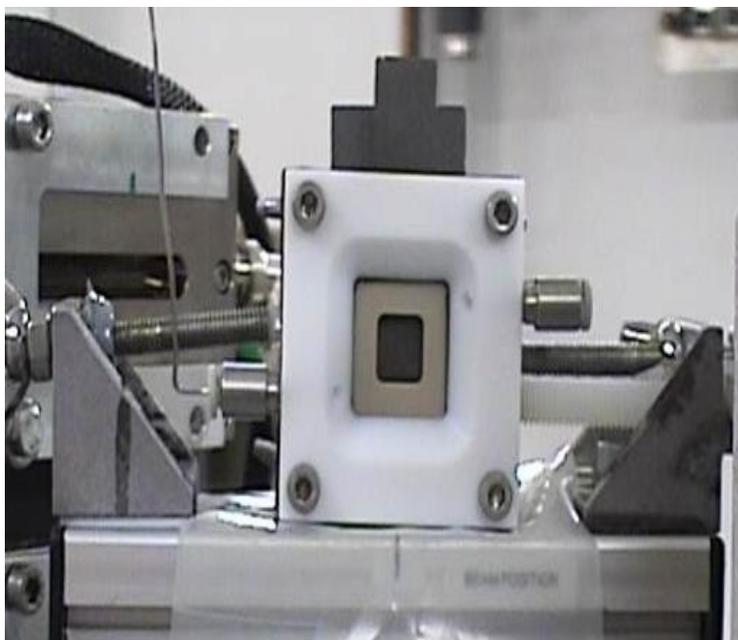


Figure 88 : Photo de la cellule utilisée pour les mesures *operando* XANES au cours de l'acquisition des courbes courant/tension des films $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CP}$ en milieu NaOH 0,1 M.

La durée d'une acquisition d'un spectre est de 250 ms. Pour améliorer le rapport signal/bruit, 50 spectres sont sommés conduisant à une résolution temporelle de 25 s. Les données XANES ont été collectées de façon simultanée au seuil du Co et Mn au cours de l'enregistrement des courbes courant/tension sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0,0 et 0,6 V/Ag/AgCl, en milieu NaOH 0,1 M. Le potentiel est modulé à faible vitesse de balayage par la méthode de voltammétrie pulsée (un saut de 10 mV toutes les 15 s, ce qui correspond à $v = 0,66 \text{ mV s}^{-1}$) au cours du 1^{er} et 5^{ème} cycle ce qui correspond aux intervalles de temps 0 – 1800 s et 2200 – 4000 s sur les spectres (Fig. 89A). Les trois cycles intermédiaires ont été réalisés en CV classique à une vitesse de 10 mV/s, intervalle de temps (1800 – 2200 s) (Fig. 89A). L'expérience est pilotée par un potentiostat Biologic. Le suivi de la position en énergie du seuil K du Co (Fig. 89B) et du Mn (Fig. 89C) nous renseigne directement sur l'évolution de l'état d'oxydation des deux cations métalliques au cours des cycles de potentiel.

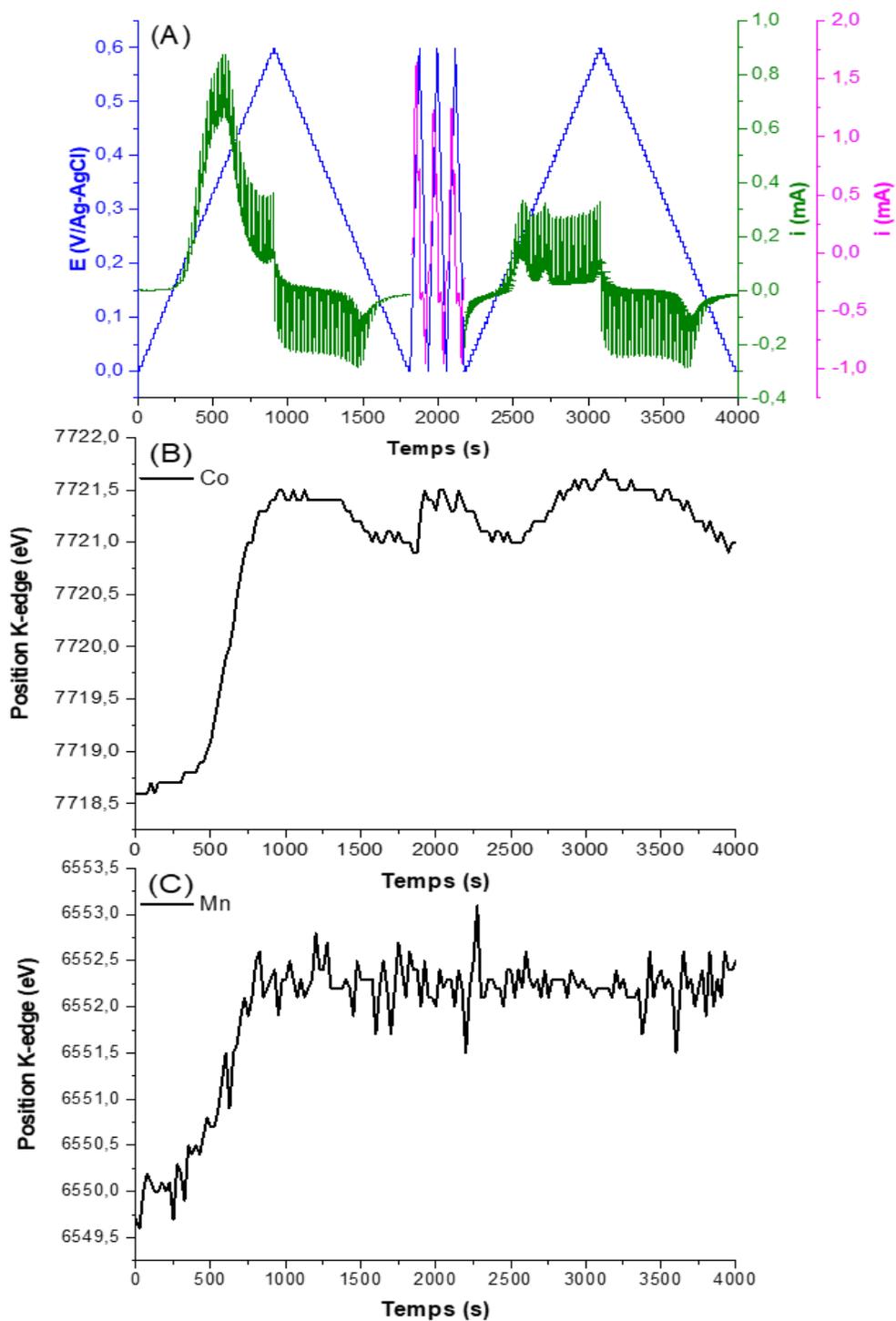


Figure 89 : (A) Courbes courant/temps/tension de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CP}$ dans NaOH 0.1 M au cours de l'enregistrement des spectres XANES, suivi du déplacement des seuils K de Co (B) et Mn (C)

On constate qu'entre le début de la mesure jusqu'à un temps de 900 s, qui correspond au potentiel d'oxydation E_f de 0,6 V/Ag-AgCl, l'énergie du seuil pour le cobalt augmente de 7718,5 à 7721,5 eV (Fig. 89B) et celle du Mn de 6550,0 à 6552,5 eV (Fig. 89C). Ces valeurs peuvent être comparées aux données obtenues pour les mesures XANES des films avant et après CV (Tableau 16) et montrent que le cobalt passe de Co^{II} en Co^{III} et que le manganèse passe de Mn^{III} en Mn^{IV} dès le premier demi-cycle. Lors du balayage retour (entre 900 s et 1800 s), le seuil d'absorption du cobalt diminue légèrement entre 7721,5 et 7721,0 eV, une partie du cobalt est donc partiellement réduite, contrairement au manganèse dont l'énergie du seuil d'absorption reste quasiment constante pendant toute la durée des cycles suivants (Fig. 89C). La réversibilité du phénomène électrochimique d'oxydation et réduction partielle du Co est clairement observée au cours du 5ème cycle, enregistré dans les mêmes conditions que le premier. Par contre pour les trois balayages intermédiaires, enregistrés à 10 mV/s, la fluctuation d'énergie est moins marquée, probablement due à une limitation de cinétique. Le pourcentage de perte métallique après le premier cycle est déterminé pour chaque élément par le saut au seuil, correspondant à une perte de 13 % de Co et 7,3 % de Mn.

Les pourcentages du cobalt et du manganèse encore électroactifs après le 1^{er} cycle ont été estimés par la méthode d'analyse multivariée MCR-ALS (*multivariate curve resolution alternating least square*), la variation de la composition en composantes principales dans les deux cas est présentée dans la figure 90, les spectres sont décalés par 500 s pour montrer la composition à l'état initial (Fig. 89).

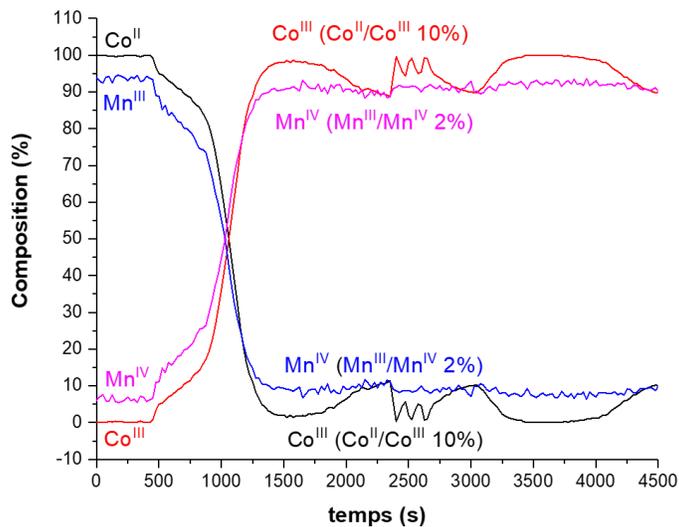


Figure 90 : Evolution de la composition des cations Co et Mn au cours des mesures XAS *operando*.

Dans le cas du cobalt lors du balayage en oxydation jusqu'à 900 s, on passe d'un état initial riche en Co^{II} à un état final riche en Co^{III} . On remarque que lors du balayage en réduction correspondant au 1^{er} et 5^{ème} cycle, le pourcentage de Co^{III} passe de 100 à 90 %, ce qui nous a permis d'estimer la quantité de cobalt encore électroactif dans la nouvelle phase formée à 10 %. De la même manière pour le Mn, une très légère fluctuation du % de Mn^{IV} nous a permis de quantifier le Mn électroactif à 1-2%, cette valeur étant très faible, nous considérons que le degré d'oxydation du Mn ne change plus après le premier cycle.

Une autre présentation des données correspondant au premier cycle est proposée dans la figure 91. Plusieurs observations peuvent être faites à partir de cette représentation. Il apparaît que le Mn s'oxyde dès que le courant anodique i_{p_a} commence à augmenter (à $E = 0,150 \text{ V/Ag-AgCl}$) (Fig. 91A), alors que la position en énergie de la rampe d'absorption du cobalt ne commence à augmenter que lorsqu'un potentiel de $0,3 \text{ V/Ag-AgCl}$ est atteint (Fig. 91B). Ceci se manifeste par un décalage du $E_{1/2}$ des déplacements d'énergie des spectres XANES vers les potentiels anodiques plus importants pour le Co ($0,410 \text{ V/Ag-AgCl}$) que pour le Mn ($0,379 \text{ V/Ag-AgCl}$). Ces deux valeurs sont supérieures au potentiel de pic d'oxydation E_{p_a} situé à $0,360 \text{ V/Ag-AgCl}$. De plus, la cinétique d'oxydation du Mn semble légèrement plus lente que celle du Co.

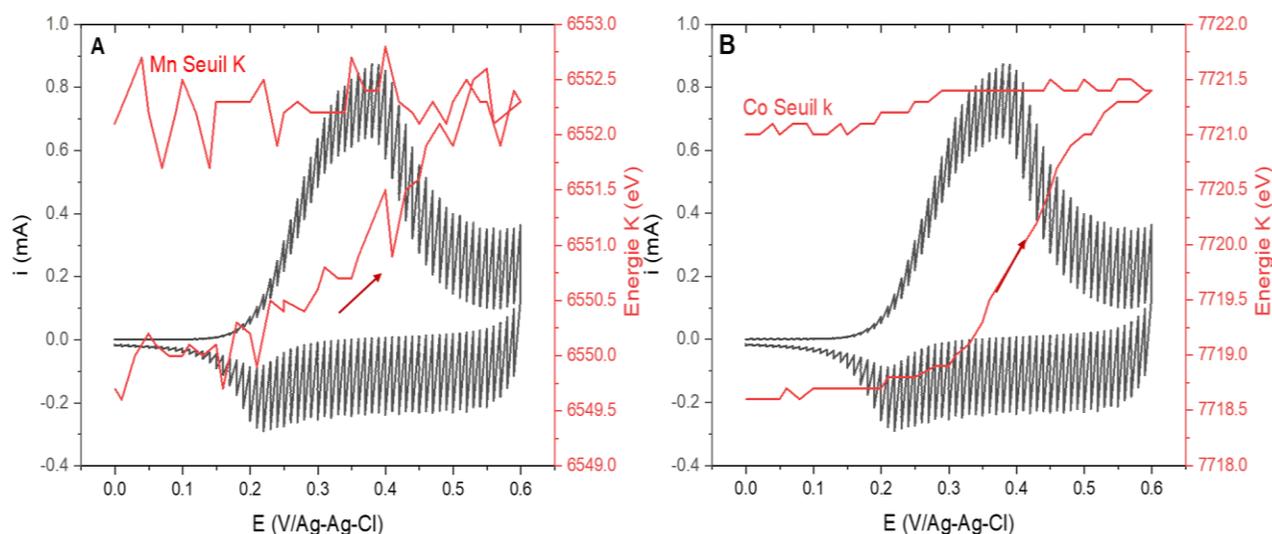


Figure 91 : Courbe de voltammétrie cyclique du 1^{er} cycle de la figure 89) associée au déplacement d'énergie mesuré en XANES aux seuils K du Mn (A) et Co (B).

Tous ces résultats suggèrent que lors du premier cycle de CV, le courant intense observé est lié à la fois à l'oxydation irréversible du Mn^{III} en Mn^{IV} et du Co^{II} en Co^{III} pour former une nouvelle phase $\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}$

partiellement deshydroxylée, de morphologie plaquettaire ayant une structure lamellaire plus ordonnée et étant plus conductrice que l'HDL de départ. Dans cette nouvelle phase, seule une partie du Co reste électroactif à un potentiel moins anodique, voisin de celui rapporté pour d'une phase $\text{CoOOH}/\text{Co}(\text{OH})_2$.

5 Etude du comportement électro-catalytique des phases Co_RMn vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu neutre.

5.1 Comportement électrochimique des films Co_RMn en milieu neutre avec et sans peroxyde d'hydrogène

Les courbes de voltammétrie cyclique de la série $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PGE}$ en milieu neutre ont été enregistrées dans le tampon 0,1 M Tris-HCl pH = 7,0 entre 0 et 0,9 V/Ag-AgCl (Fig. 92).

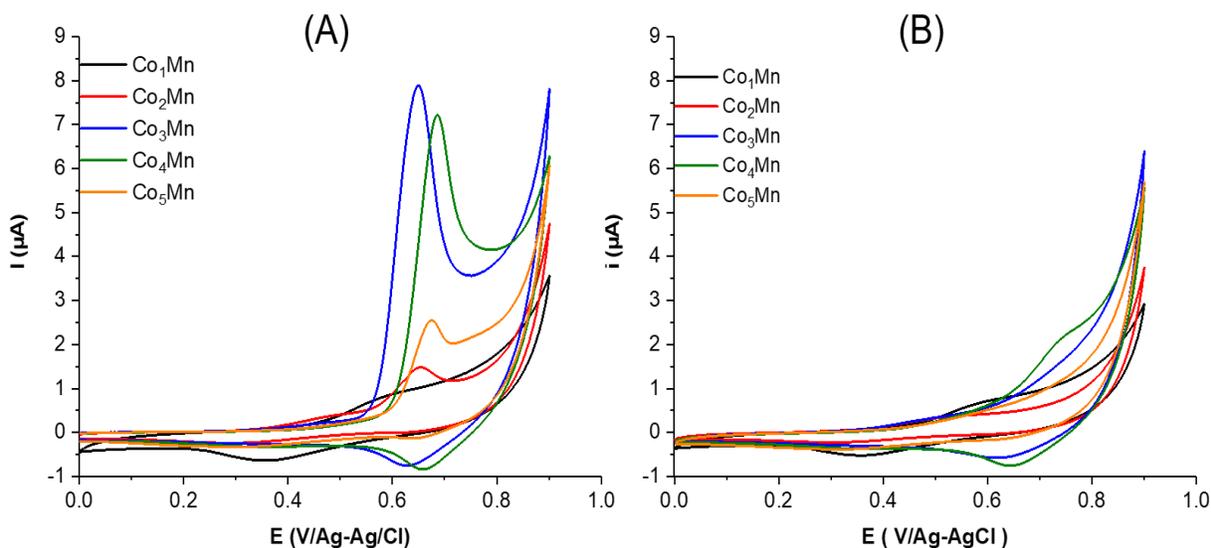


Figure 92 : Courbes de voltammétrie cyclique de la série $\text{Co}_R\text{Mn}/\text{PGE}$ (1^{er} cycle) (A) et (3^{eme} cycle) (B).

Lors du premier cycle, les courants de pics et leurs potentiels varient avec le rapport R (Fig. 92A). On note que pour le rapport $R = 3$, l'oxydation se produit à un potentiel plus bas que pour les autres rapports, avec une intensité de courant plus importante. Au cours du 3^{eme} cycle, le pic d'oxydation est situé autour de 0,62 V/Ag-AgCl est beaucoup plus faible pour tous les échantillons (Fig. 92B).

Les propriétés électro-catalytiques de la série $\text{Co}_R\text{Mn}/\text{PGE}$ vis-à-vis de l'oxydation (Fig. 93A) et de la réduction de H_2O_2 (Fig. 93B) ont été évaluées en CV. Ces courbes sont comparées à celles obtenues sur PGE nue. Que ce soit en oxydation ou en réduction, on observe qu'en présence de H_2O_2 (5 mM) les courants sont nettement plus importants que sans H_2O_2 et que sur électrode nue.

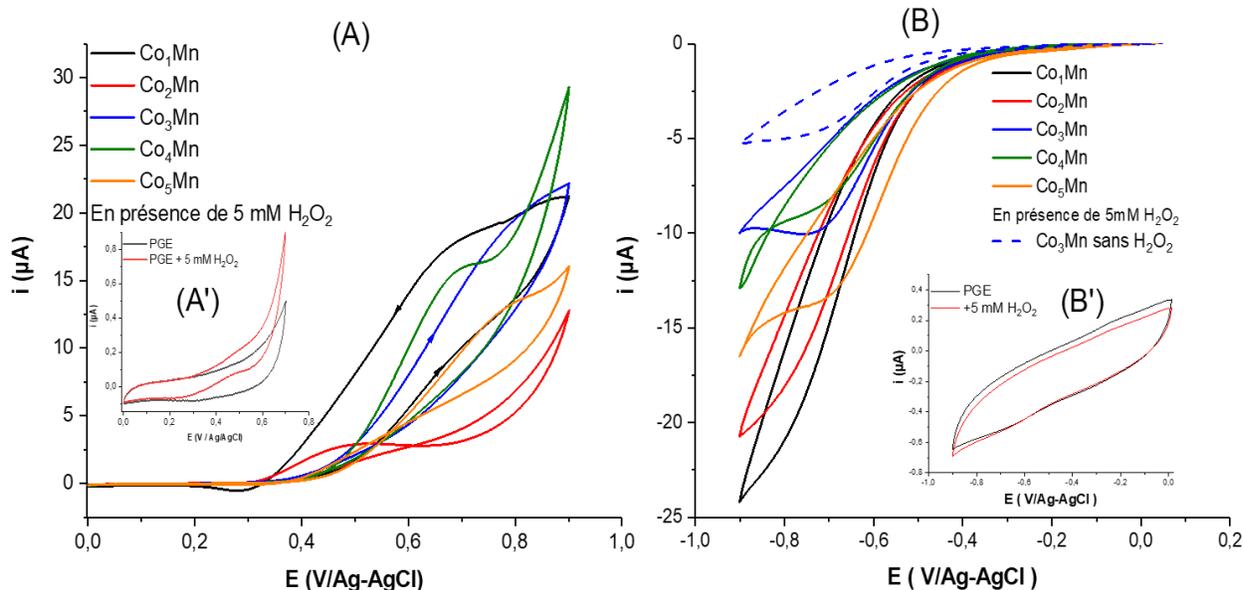


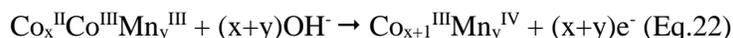
Figure 93 : Courbes de voltammétrie cyclique de $\text{Co}_R\text{Mn}/\text{PGE}$ ($1 \leq R \leq 5$) et PGE nue en oxydation (A et A'), et en réduction (sous $\text{Ar}(\text{g})$) (B, B') en présence de 5 mM H_2O_2 dans une solution tampon 0,1 M Tris-HCl pH 7,0 (3^{ème} cycle, $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'ajout de 5 mM H_2O_2 dans la solution d'électrolyte provoque une forte augmentation du courant d'oxydation (Fig. 93A). On remarque aussi que la forme des voltammogrammes et l'intensité des signaux varient avec le rapport R. Un phénomène d'hystérésis a été observé pour les échantillons à faible teneur en Co, soit $R=1$ et 2, tandis que des pics d'oxydation directe sont observés pour les autres rapports. Le courant catalytique le plus élevé a été obtenu avec le Co_3Mn . Rappelons que Xu et al. avaient également rapporté le comportement électrocatalytique d'un HDL CoMn vis-à-vis de l'oxydation de H_2O_2 [35] (Fig. 76).

En réduction, on observe le contraire puisque le phénomène d'hystérèse s'est produit avec les échantillons ayant le rapport le plus élevé ($R = 4$ et 5) (Fig. 93B) et le courant catalytique est plus élevé pour le Co_1Mn . Cela confirme que les HDL Co_RMn ont des propriétés électrocatalytiques en présence de H_2O_2 , mais le

mécanisme dépend de la contribution respective des deux métaux. Comme l'ont signalé Kuo et al.[43] pour les oxydes Co et Mn à valence mixte, la présence d'espèces multivalentes, c'est-à-dire $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$, contribue à l'amélioration des performances électrocatalytiques dans la réduction du H_2O_2 . De même, Su et al.[44] ont montré que les oxydes de cobalt nanostructurés, synthétisés photochimiquement, présentent une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction du H_2O_2 . Dans les deux cas, la performance électrocatalytique semble être fortement associée à la formation de nanostructures hiérarchiques. Récemment, Chen et al. [7] ont utilisé la phase HDL mono-métallique $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ pour la réduction de H_2O_2 démontrant l'intérêt de la valence mixte des cations en catalyse. Un comportement électro-catalytique des nanoparticules de MnO_2 dispersées dans l'argile montmorillonite [45] ou d'un nanocomposite $\text{MnO}_{2\text{NPs}}/\text{MgAl HDL}$ [10] a également été décrit. Sur la base des mécanismes décrits pour l'oxydation électro-catalytique de H_2O_2 par des oxydes mixtes [45],[46] nous pouvons proposer le mécanisme suivant, sans toutefois avoir de preuves expérimentales pour l'étayer :

Etape 1 : L'oxydation irréversible de Co_xMn conduisant à la formation du catalyseur



Etape 2 : Oxydation de H_2O_2 et régénération du catalyseur



Notre objectif étant de coupler l'activité catalytique de l'électrode avec l'activité enzymatique de la glucose oxydase, vis-à-vis de l'oxydation du glucose en présence d'oxygène, par la suite nous nous focaliserons uniquement sur la réaction d'oxydation en utilisant l'HDL Co_3Mn comme catalyseur.

5.2 Dosage ampérométrique de H_2O_2

Les courbes de voltammétrie cyclique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PGE}$ montrent clairement une augmentation du courant de pic d'oxydation en fonction de la concentration en H_2O_2 . (Fig. 94A). Dès lors, nous avons fixé le potentiel (E_{app}) à 0,65 V/Ag-AgCl, correspondant au courant maximum, pour réaliser les dosages par chrono-ampérométrie sous condition dynamique (sous agitation magnétique). Après stabilisation du courant à E_{app} , des quantités croissantes d'une solution de H_2O_2 sont ajoutées dans la solution d'électrolyte et le courant est mesuré après sa stabilisation. L'influence de la quantité de catalyseur déposée sur l'électrode (10, 20 et 40 μg) sur la réponse du capteur a été examinée. La reproductibilité des capteurs a été

réalisée avec trois électrodes différentes pour chaque quantité de catalyseur déposée. Ainsi, des courbes d'étalonnage ont pu être établies (Fig. 94B). L'équation de la partie linéaire de la courbe est obtenue par régression linéaire (Fig. 94C), la gamme de concentration (DL) étant choisie afin d'obtenir le meilleur R^2 . La sensibilité est calculée à partir de la pente de cette droite. L'ensemble des résultats sont résumés dans le tableau 17.

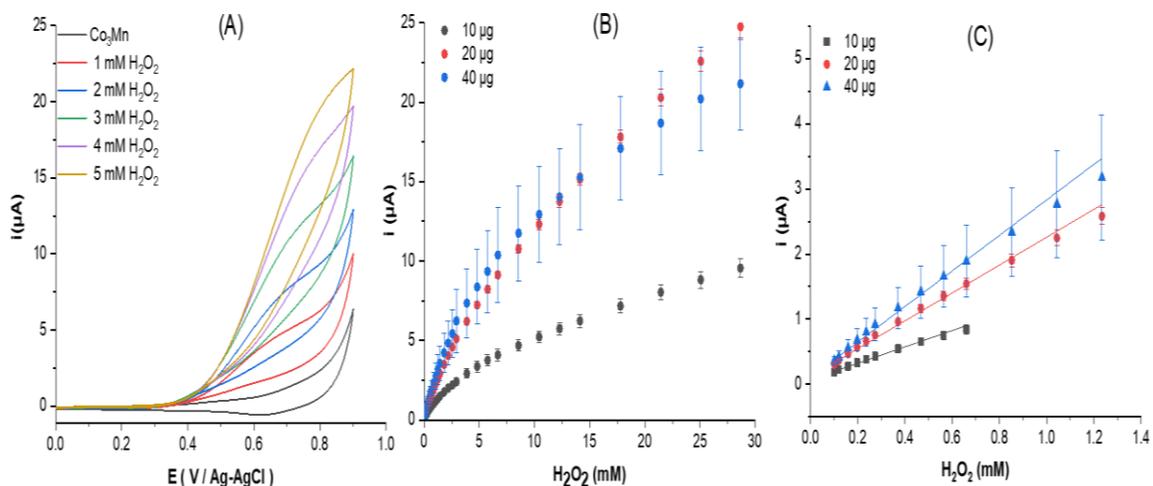


Figure 94 : Courbes de voltammétrie cyclique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PGE}$ en présence d'une concentration croissante de H_2O_2 (1 - 5 mM) (A), Courbes d'étalonnage obtenues en chrono-ampérométrie avec trois dépôts de 10, 20, et 40 μg $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PGE}$ à E_{app} 0,65 V/Ag-AgCl (B) et les domaines de linéarité respectifs (C) (Tampon 0,1 M Tris-HCl pH 7,0).

Tableau 17 : Performances électrochimiques des trois capteurs $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{PGE}$.

Dépôt (μg)	Equation de la droite (coefficient de corrélation R^2 , nombre de point (n))	Sensibilité ($\text{mA M}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	DL (μM)
10	$Y = 1,25358 (\pm 0,038)x + 0,07299 (\pm 0,00728)$ ($R^2 = 0,992$, n = 10)	17,9 ($\pm 0,05$)	100 – 660
20	$Y = 2,10717 (\pm 0,050)x + 0,13596 (\pm 0,015)$ ($R^2 = 0,994$, n = 13)	30,1 ($\pm 0,07$)	100 – 1200
40	$Y = 2,72971 (\pm 0,078)x + 0,10381 (\pm 0,015)$ ($R^2 = 0,991$, n = 13)	39,0 ($\pm 1,11$)	100 – 1200

La réponse du capteur augmente en doublant la quantité de catalyseur de 10 à 20 μg avec une bonne reproductibilité. Par contre pour le film plus épais, soit 40 μg , la sensibilité augmente légèrement mais la réponse devient moins reproductible (Fig. 94C). Cela confirme que Co_3Mn est effectivement un électrocatalyseur pour l'oxydation H_2O_2 , mais qu'une augmentation de l'épaisseur du film peut limiter la diffusion de H_2O_2 . Avec 20 μg de Co_3Mn déposés sur l'électrode, la sensibilité est de $30,1 \pm 0,07 \text{ mA.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ sur un domaine de concentration compris entre 10 et 1200 μM et la limite de détection est de 86 μM ($S/N = 3$). Le temps de réponse est estimé pour 95% du courant stabilisé, il est égal à $t_{95} = 3 \text{ s}$. Ces valeurs ne peuvent être comparées à celles rapportées pour des capteurs rapportés dans le tableau 12 puisque les études sont menées en milieu basique, à l'exception des travaux de Xu et al.[35]. Dans ce cas, une part de la catalyse est due à la présence de Au_{NPS} , ce qui conduit à une amélioration des performances du capteur ($S = 125 \text{ mA.M}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) par rapport à celle obtenue pour l'HDL seul.

5.3 Etudes des interférents

La réponse ampérométrique des composés potentiellement interférents, comme le glucose, le phosphate (Na_3PO_4), l'acétate et l'acide ascorbique à une concentration dérivant du milieu biologique, a été comparée à celle obtenue pour un ajout de 1 mM H_2O_2 (Fig. 95). Aucune variation de courant n'est observée après l'ajout de ces interférents à l'exception de l'acide ascorbique (10 μM) qui a une réponse importante égale 21 % de la réponse de H_2O_2 à 1 mM.

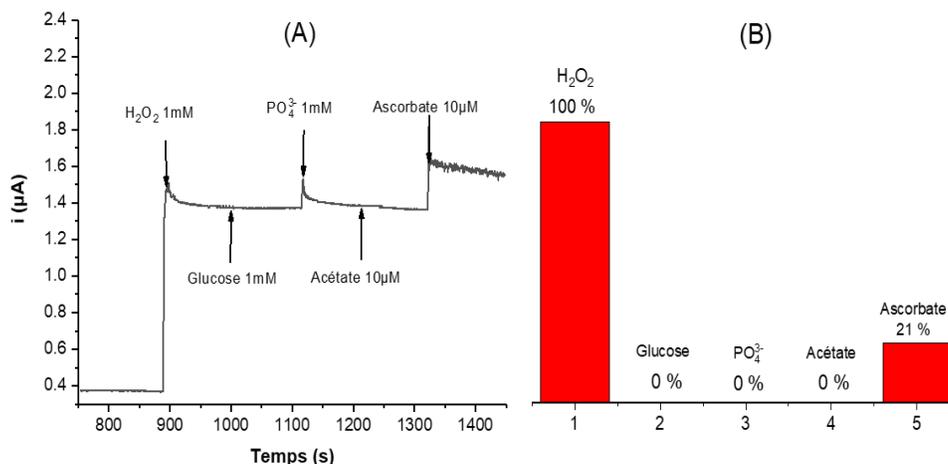


Figure 95 : A) Réponse en courant en fonction du temps du capteur $\text{Co}_3\text{Mn/PGE}$ (20 μg) après des ajouts successifs de H_2O_2 , glucose, phosphate (Na_3PO_4) et ascorbate en tampon 0,1 M Tris-HCl pH 7,0). B) Courants d'interférence en pourcentage pour ces différents composés.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électrochimiques d'une série de matériaux HDL Co_RMn en milieu basique et milieu neutre. Nous avons montré que la réponse ampérométrique des cations métalliques Co et Mn dans les feuillets dépend du rapport R. L'échantillon Co_3Mn correspond à la phase cristalline la plus pure qui présente les courants les plus importants.

Les caractérisations par DRX, FTIR, XPS et XAS *ex-situ* et *operando*, réalisées sur cet HDL de rapport particulier ($R = 3$), à l'état initial et oxydé, nous ont permis de mettre en évidence la formation d'une nouvelle phase qui se caractérise par une composition $\text{Co}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ de structure bien ordonnée. La formation de cette phase permet d'améliorer la conductivité électrique du matériau.

L'étude dynamique *operando* par XANES nous a permis d'avancer dans l'interprétation des processus redox mis en jeu dans le matériau, en particulier sur l'origine du premier cycle irréversible en oxydation qui est lié à une oxydation totale du Mn^{III} en Mn^{IV} et du Co^{II} en Co^{III} . Mais aussi de mettre en évidence qu'au cours des cycles suivants, seul le cobalt peut être réduit et puis oxydé, en opposition au manganèse qui ne se réduit plus dans la plage de potentiel étudiée.

En milieu neutre, la phase la plus électroactive Co_3Mn a permis le développement d'un capteur ampérométrique à H_2O_2 mettant en évidence les propriétés électro-catalytiques de ce matériau vis-à-vis de l'oxydation de la molécule à analyser. Ce nouveau matériau multifonctionnel sera ensuite testé pour la biodétection du glucose grâce à la co-immobilisation d'une enzyme, la glucose oxydase (GOx), à la surface de l'électrode. Ceci fera l'objet du chapitre IV.

7 Bibliographie

1. Mousty, C., Leroux, F. (2012). LDHs as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor. *Recent Patents on Nanotechnology*, 6(3), 174–192. <https://doi.org/10.2174/187221012803531556>
2. Asif, M., Aziz, A., Azeem, M., Wang, Z., Ashraf, G., Xiao, F., ... Liu, H. (2018). A review on electrochemical biosensing platform based on layered double hydroxides for small molecule biomarkers determination. *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.001>
3. Baig, N., Sajid, M. (2017). Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 16, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003>
4. Mousty, C. (2010). Biosensing applications of clay-modified electrodes: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(1), 315–325. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3274-y>
5. Mousty, C., Prévot, V. (2013). Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(11), 3513–3523. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6797-1>
6. Tang, S., Yao, Y., Chen, T., Kong, D., Shen, W., Lee, H. K. (2020). Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1103, 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.065>
7. Chen, Q., Ding, R., Liu, H., Zhou, L., Wang, Y., Zhang, Y., Fan, G. (2020). Flexible Active-Site Engineering of Monometallic Co-Layered Double Hydroxides for Achieving High-Performance Bifunctional Electrocatalyst toward Oxygen Evolution and H₂O₂ Reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(11), 12919–12929. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c01315>
8. Taviot-Guého, C., Halma, M., Charradi, K., Forano, C., Mousty, C. (2011). Structural and electrochemical characterization of metallo-porphyrins intercalated into ZnCr-layered double hydroxides: some evidence of dimer formation. *New Journal of Chemistry*, 35(9), 1898. <https://doi.org/10.1039/c1nj20400a>
9. Wang, Y., Chen, S., Ni, F., Gao, F., Li, M. (2009). Peroxidase-Like Layered Double Hydroxide Nanoflakes for Electrocatalytic Reduction of H₂O₂. *Electroanalysis*, 21(19), 2125–2132. <https://doi.org/10.1002/elan.200904644>

10. Asif, M., Aziz, A., Dao, A. Q., Hakeem, A., Wang, H., Dong, S., ... Liu, H. (2015). Real-time tracking of hydrogen peroxide secreted by live cells using MnO₂ nanoparticles intercalated layered double hydroxide nanohybrids. *Analytica Chimica Acta*, 898, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.053>
11. Asif, M., Haitao, W., Shuang, D., Aziz, A., Zhang, G., Xiao, F., Liu, H. (2017). Metal oxide intercalated layered double hydroxide nanosphere: With enhanced electrocatalytic activity towards H₂O₂ for biological applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.010>
12. Asif, M., Liu, H., Aziz, A., Wang, H., Wang, Z., Ajmal, M., ... Liu, H. (2017). Core-shell iron oxide-layered double hydroxide: High electrochemical sensing performance of H₂O₂ biomarker in live cancer cells with plasma therapeutics. *Biosensors and Bioelectronics*, 97, 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.05.057>
13. Habibi, B., Azhar, F. F., Fakkar, J., Rezvani, Z. (2017). Ni–Al/layered double hydroxide/Ag nanoparticle composite modified carbon-paste electrode as a renewable electrode and novel electrochemical sensor for hydrogen peroxide. *Analytical Methods*, 9(12), 1956–1964. <https://doi.org/10.1039/C6AY03421G>
14. Cui, L., Yin, H., Dong, J., Fan, H., Liu, T., Ju, P., Ai, S. (2011). A mimic peroxidase biosensor based on calcined layered double hydroxide for detection of H₂O₂. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(7), 3278–3283. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.12.043>
15. Jin, R., Li, L., Lian, Y., Xu, X., Zhao, F. (2012). Layered double hydroxide supported Prussian blue nanocomposites for electrocatalytic reduction of H₂O₂. *Analytical Methods*, 4(9), 2704. <https://doi.org/10.1039/c2ay25306b>
16. Yang, Z., Tjiu, W. W., Fan, W., Liu, T. (2013). Electrodepositing Ag nanodendrites on layered double hydroxides modified glassy carbon electrode: Novel hierarchical structure for hydrogen peroxide detection. *Electrochimica Acta*, 90, 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.038>
17. Heli, H., Pishahang, J., Amiri, H. B. (2016). Synthesis of hexagonal CoAl-layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for the non-enzymatic detection of hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 134–144. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.01.042>
18. Charradi, K., Forano, C., Prevot, V., Madern, D., Ben Haj Amara, A., Mousty, C. (2010). Characterization of Hemoglobin Immobilized in MgAl-Layered Double Hydroxides by the Coprecipitation Method. *Langmuir*, 26(12), 9997–10004. <https://doi.org/10.1021/la1001286>

19. Li, M., Ji, H., Wang, Y., Liu, L., Gao, F. (2012). MgFe-layered double hydroxide modified electrodes for direct electron transfer of heme proteins. *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1), 239–244. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.05.035>
20. Zhan, T., Yang, Q., Zhang, Y., Wang, X., Xu, J., Hou, W. (2014). Structural characterization and electrocatalytic application of hemoglobin immobilized in layered double hydroxides modified with hydroxyl functionalized ionic liquid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.012>
21. Liu, L.-M., Jiang, L.-P., Liu, F., Lu, G.-Y., Abdel-Halim, E. S., Zhu, J.-J. (2013). Hemoglobin/DNA/layered double hydroxide composites for biosensing applications. *Analytical Methods*, 5(14), 3565. <https://doi.org/10.1039/c3ay00038a>
22. An, Z., He, J. (2011). Direct electronic communication at bio-interfaces assisted by layered-metal-hydroxide slab arrays with controlled nano-micro structures. *Chemical Communications*, 47(40), 11207. <https://doi.org/10.1039/c1cc13941j>
23. An, Z., Lu, S., Zhao, L., He, J. (2011). Layered-Metal-Hydroxide Nanosheet Arrays with Controlled Nanostructures to Assist Direct Electronic Communication at Biointerfaces. *Langmuir*, 27(20), 12745–12750. <https://doi.org/10.1021/la2024956>
24. Wang, Y., Wang, Z., Rui, Y., Li, M. (2015). Horseradish peroxidase immobilization on carbon nanodots/CoFe layered double hydroxides: Direct electrochemistry and hydrogen peroxide sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.054>
25. Shan, D., Cosnier, S., Mousty, C. (2004). HRP/[Zn–Cr–ABTS] redox clay-based biosensor: design and optimization for cyanide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(2), 390–396. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.02.008>
26. Yin, Z., Wu, J., Yang, Z. (2011). Amperometric sensors based on Ni/Al and Co/Al layered double hydroxides modified electrode and their application for hydrogen peroxide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1970–1974. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.08.049>
27. Tao, Y., Chang, Q., Liu, Q., Yang, G., Guan, H., Chen, G., Dong, C. (2018). Highly sensitive nonenzymatic H₂O₂ sensor based on NiFe-layered double hydroxides nanosheets grown on Ni foam. *Surfaces and Interfaces*, 12, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.05.006>
28. Shao, M., Han, J., Shi, W., Wei, M., Duan, X. (2010). Layer-by-layer assembly of porphyrin/layered double hydroxide ultrathin film and its electrocatalytic behavior for H₂O₂. *Electrochemistry Communications*, 12(8), 1077–1080. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.05.031>

29. Kong, X., Zhao, J., Han, J., Zhang, D., Wei, M., Duan, X. (2011). Fabrication of Naphthol green B/layered double hydroxide nanosheets ultrathin film and its application in electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 56(3), 1123–1129. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.081>
30. Song, F., Hu, X. (2014). Ultrathin Cobalt–Manganese Layered Double Hydroxide Is an Efficient Oxygen Evolution Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136(47), 16481–16484. <https://doi.org/10.1021/ja5096733>
31. Yi, Z., Ye, C., Zhang, M., Lu, Y., Liu, Y., Zhang, L., Yan, K. (2019). One-pot synthesis of etched CoMn-layered double hydroxides efficient for oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 480, 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.227>
32. Jagadale, A. D., Guan, G., Li, X., Du, X., Ma, X., Hao, X., Abudula, A. (2016). Ultrathin nanoflakes of cobalt–manganese layered double hydroxide with high reversibility for asymmetric supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 306, 526–534. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.097>
33. Zhao, J., Chen, J., Xu, S., Shao, M., Yan, D., Wei, M., ... Duan, X. (2013). CoMn-layered double hydroxide nanowalls supported on carbon fibers for high-performance flexible energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(31), 8836. <https://doi.org/10.1039/c3ta11452j>
34. Li, M., Cheng, J. P., Wang, J., Liu, F., Zhang, X. B. (2016). The growth of nickel-manganese and cobalt-manganese layered double hydroxides on reduced graphene oxide for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 206, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.084>
35. Xu, L., Lian, M., Chen, X., Lu, Y., Yang, W. (2017). Amperometric sensing of hydrogen peroxide via an ITO electrode modified with gold nanoparticles electrodeposited on a CoMn-layered double hydroxide. *Microchimica Acta*, 184(10), 3989–3996. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2428-4>
36. Chen, W., Cai, S., Ren, Q.-Q., Wen, W., Zhao, Y.-D. (2012). Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. *The Analyst*, 137(1), 49–58. <https://doi.org/10.1039/C1AN15738H>
37. Konopka, S. J., McDuffie, Bruce. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 42(14), 1741–1746. <https://doi.org/10.1021/ac50160a042>
38. Nguyen, T., Montemor, M. de F. (2019). Metal Oxide and Hydroxide–Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering

to Need-Tailored Devices. *Advanced Science*, 6(9), 1801797. <https://doi.org/10.1002/advs.201801797>

39. Vialat, P., Leroux, F., Taviot-Gueho, C., Villemure, G., Mousty, C. (2013). Insights into the electrochemistry of $(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_2\text{Al-NO}_3$ Layered Double Hydroxides. *Electrochimica Acta*, 107, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.033>
40. Taviot-Guého, C., Vialat, P., Leroux, F., Razzaghi, F., Perrot, H., Sel, O., ... Mousty, C. (2016). Dynamic Characterization of Inter- and Intralamellar Domains of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides upon Electrochemical Oxidation. *Chemistry of Materials*, 28(21), 7793–7806. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03061>
41. Yang, J., Liu, H., Martens, W. N., Frost, R. L. (2010). Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 111–119. <https://doi.org/10.1021/jp908548f>
42. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., Smart, R. St. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
43. Kuo, C.-C., Lan, W.-J., Chen, C.-H. (2014). Redox preparation of mixed-valence cobalt manganese oxide nanostructured materials: highly efficient noble metal-free electrocatalysts for sensing hydrogen peroxide. *Nanoscale*, 6(1), 334–341. <https://doi.org/10.1039/C3NR03791F>
44. Su, C.-Y., Lan, W.-J., Chu, C.-Y., Liu, X.-J., Kao, W.-Y., Chen, C.-H. (2016). Photochemical Green Synthesis of Nanostructured Cobalt Oxides as Hydrogen Peroxide Redox for Bifunctional Sensing Application. *Electrochimica Acta*, 190, 588–595. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.092>
45. Yao, S., Yuan, S., Xu, J., wang, Y., Luo, J., Hu, S. (2006). A hydrogen peroxide sensor based on colloidal $\text{MnO}_2/\text{Na-montmorillonite}$. *Applied Clay Science*, 33(1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.03.006>
46. Ensafi, A. A., Jafari-Asl, M., Rezaei, B. (2013). A novel enzyme-free amperometric sensor for hydrogen peroxide based on Nafion/exfoliated graphene oxide– Co_3O_4 nanocomposite. *Talanta*, 103, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.063>

**Chapitre IV : Utilisation d'un
HDL $\text{Co}_3\text{Mn}-\text{CO}_3$ pour le
développement d'un
biocapteur à glucose**

1 Introduction : Biocapteurs ampérométriques à base de biohybrides GOx/HDL

Les processus de contrôle dans l'environnement, la médecine ou l'industrie alimentaire nécessitent des outils d'analyse fiables, rapides et peu coûteux. Cela stimule les efforts des scientifiques de la communauté de la chimie analytique ainsi que les chimistes des matériaux à développer de nouveaux dispositifs de détection. Parmi les différents matériaux décrits dans la littérature, les HDL sont des candidats potentiels pour ce genre d'applications grâce à une composition des feuillets et interfeuillets diversifiée, un rapport surface/volume élevés, et une biocompatibilité remarquable vis-à-vis des enzymes. Ces matériaux HDL peuvent moduler leurs propriétés physico-chimiques ; par exemple leurs propriétés électrochimiques ou optiques, lorsqu'ils sont en contact avec certains analytes. Comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre I, ces particularités les rendent adaptés au développement de plates-formes de détection [1, 2] pour le dosage de molécules d'intérêt biologique, comme H_2O_2 , l'acide ascorbique ou le glucose [3, 4], par exemple. En raison de l'importance physiologique du glucose, de la stabilité de l'enzyme glucose oxydase (GOx EC 1.1.3.4) et des résultats exposés dans les chapitres précédents, nous proposons de développer un biocapteur à GOx en immobilisant cette enzyme dans un HDL CoMn, plus spécifiquement la phase Co_3Mn , qui est un catalyseur pour la détection ampérométrique de H_2O_2 , une étape clé dans le fonctionnement d'un biocapteur à GOx.

1.1 Principe d'un biocapteur à GOx

La GOx est une enzyme souvent utilisée comme enzyme modèle stable pour tester de nouveaux biocapteurs ou des méthodes analytiques. Dans la réaction enzymatique, l'oxydation du glucose en gluconolactone est réalisée par l'intermédiaire du groupe actif flavine adénine dinucléotide (FAD) de la GOx qui est converti en $FADH_2$. Ce dernier est régénéré en FAD par le dioxygène (cofacteur de l'enzyme) avec la production du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) selon les réactions (Eq.24-25) :



La concentration en H_2O_2 est donc directement proportionnelle à la concentration de glucose. Un moyen de doser le glucose est donc de déterminer la concentration en H_2O_2 formé au cours de la réaction enzymatique.

Ce dosage peut être réalisé par le suivi, en UV-Vis par exemple, de la réaction de réduction de H₂O₂ impliquant la peroxydase de raifort (HRP) couplée à un donneur d'électrons (D), comme par exemple le tétraméthylbenzidine (TMB), l'2,2'-azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) (ABTS) ou l'o-phénylènediamine (OPD) :



Des dispositifs analytiques miniaturisés permettent d'effectuer le dosage du glucose, il s'agit de biocapteurs [5]. D'après l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un biocapteur est un dispositif intégré capable de fournir des informations spécifiques quantitatives ou semi-quantitatives grâce à un élément de reconnaissance d'origine biologique en contact direct avec un élément de transduction [6]. Ainsi, un biocapteur est constitué de macromolécules biologiques (enzyme, anticorps, bactéries,...), appelées aussi biorécepteurs, immobilisées à la surface d'un transducteur, optique ou électrochimique par exemple, qui convertit le signal de reconnaissance biologique d'une substance cible en un signal électrique mesurable après amplification (Fig. 96).

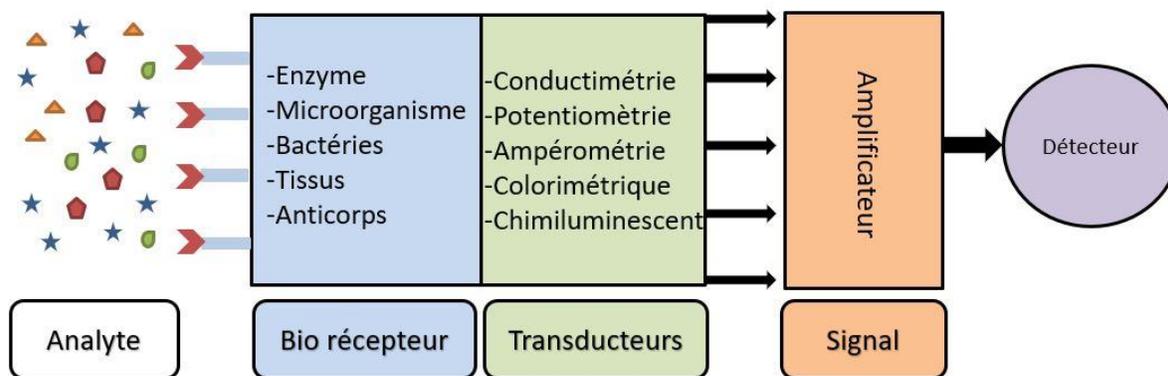


Figure 96 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un biocapteur.

En ce qui concerne les transducteurs électrochimiques, trois types de mesures peuvent être effectuées ; conductimétrique, potentiométrique et ampérométrique. Cette dernière méthode fait l'objet de notre étude, elle repose sur la mesure de l'intensité du courant issu d'une réaction d'oxydo-réduction se produisant à un potentiel imposé en fonction de la concentration de la molécule à doser. Les biocapteurs ampérométriques

peuvent être divisés en trois générations selon le type de réactions électro-enzymatiques se produisant à la surface de l'électrode (Fig. 97).

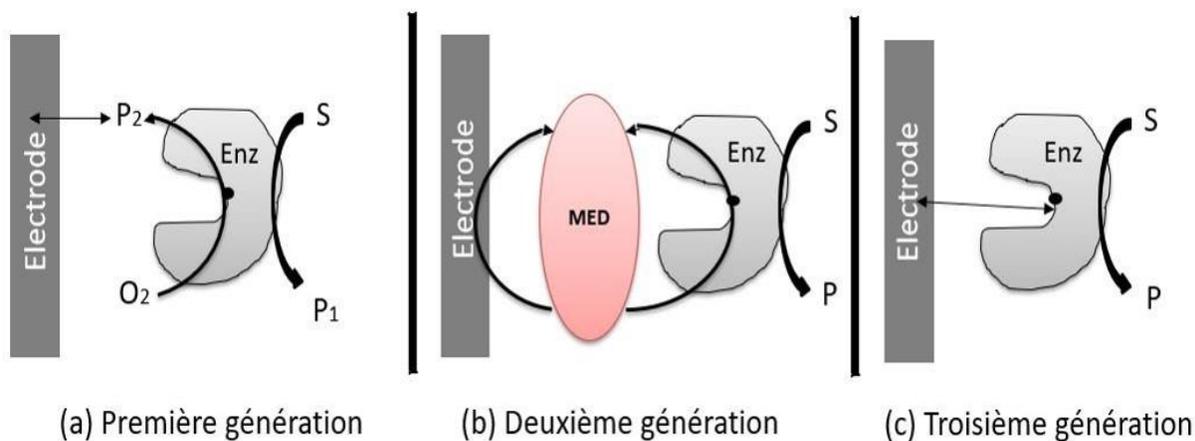


Figure 97 : Les trois générations de biocapteurs ampérométriques, (MED : Médiateur rédox).

Pour les biocapteurs de première génération, l'espèce enzymatiquement générée (P2), comme par exemple le peroxyde d'hydrogène dans le cas de la GOx, est directement oxydé ou réduit à la surface de l'électrode. Lorsque le site actif de l'enzyme n'est pas régénéré par son cofacteur naturel mais par un médiateur rédox (MED), le biocapteur est dit de deuxième génération, le transfert d'électrons s'opère alors entre l'électrode et l'enzyme *via* le MED. L'utilisation de médiateurs rédox permet d'abaisser le potentiel de détection des espèces électroactives et éviter ainsi les phénomènes d'interférences. Dans la troisième génération, plus rare, l'enzyme est régénérée par un transfert direct d'électrons de l'électrode sur le site actif de l'enzyme. Pour cela il faut qu'il soit accessible électrochimiquement, ce qui n'est pas le cas pour la GOx, où le FAD est ancré au cœur de l'enveloppe protéinique. Quelle que soit la génération de biocapteurs ampérométriques, le courant mesuré est proportionnel à la concentration en molécules à doser. Il convient de préciser que pour les biocapteurs de première génération, la détection ampérométrique de P2 (dans notre cas H_2O_2) peut être réalisée soit grâce à une réaction électrochimique directe sur l'électrode, comme l'oxydation de H_2O_2 à l'électrode de Pt (Fig. 98A), soit grâce à une réaction électro-catalytique faisant intervenir un catalyseur ou un médiateur redox immobilisés à la surface de l'électrode (Fig. 98B).

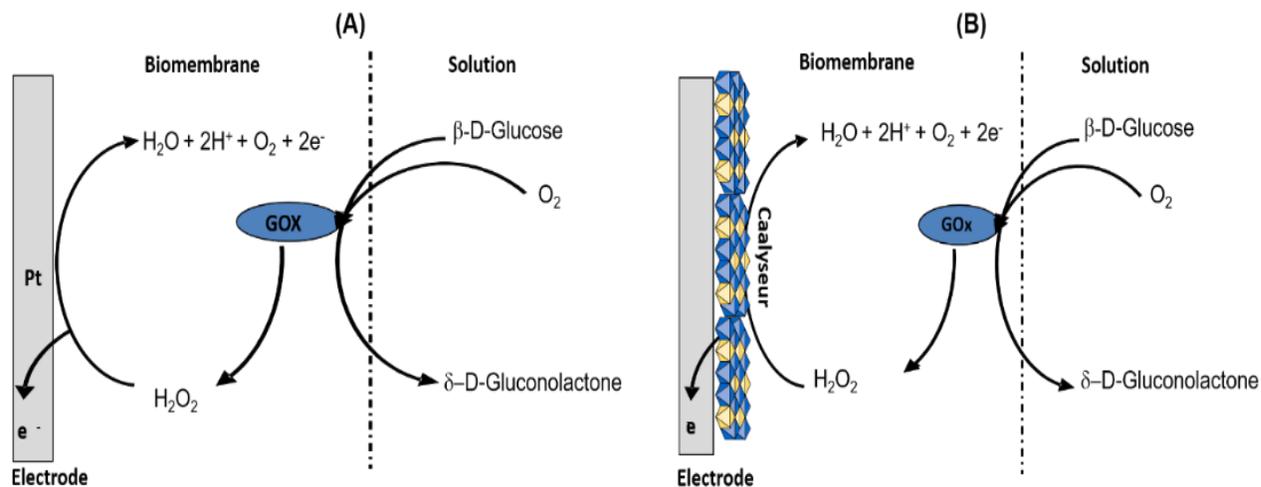


Figure 98 : Principe du biocapteur ampérométrique de première génération avec une transduction A) directe et B) catalysée.

1.2 Dosages UV-Vis du glucose avec les systèmes GOx–HDL en solution

Comme nous venons de le voir, le dosage de H_2O_2 est une étape clé dans le suivi de la réaction enzymatique GOx-glucose. L'activité de type peroxydase des MT-HDL, comme NiAl [7], CoAl [8, 9], NiCo [10], NiFe [11], CoFe [12, 13], a déjà été rapportée dans la littérature. En présence de H_2O_2 , l'oxydation de donneurs d'électrons (D) à savoir le TMB, l'ABTS ou l'OPD ou encore le luminol, est catalysée par ces MT-HDL, conduisant à une modification de spectres d'absorbance en UV-Vis de ces molécules. Les phases HDL exfoliées ou ayant une structure hiérarchiquement poreuse 3D présentent une activité catalytique plus élevée en raison d'une meilleure accessibilité des sites actifs que dans les suspensions colloïdales d'HDL volumineux [8, 9].

Ces méthodes spectrophotométriques pour la détection de H_2O_2 ont été adaptées pour mesurer la concentration de glucose après incubation avec la GOx en solution à pH neutre en y ajoutant un mélange HDL/D. Le système CoAl/TMB présente une réponse linéaire (DL) ente 25-50 μM et 400-500 μM [8, 9], avec NiCo/ABTS le domaine de linéarité (DL) se situe entre 0,5 et 100 μM [10]. Le système NiFe/TMB a une activité catalytique en solution acide uniquement (pH = 4,0-4,5). Dans ce cas le couplage avec la GOx est réalisé par une procédure en deux étapes ; la GOx et le glucose sont d'abord incubés dans des conditions de pH neutre pour permettre à la réaction enzymatique de se dérouler, puis la mesure colorimétrique est

amorcée par addition du mélange NiFe/TMB en solution acide, dans ce dernier exemple, le domaine linéaire de concentration en glucose a été établi entre 0,5 et 16 μM [11].

1.3 Dosage du glucose avec des biocapteurs GOx/HDL

Par rapport aux méthodes spectrophotométriques décrites ci-dessus, qui prennent du temps à mettre en œuvre, les méthodes électrochimiques offrent des réponses rapides et sensibles. Dans la littérature, il a été rapporté que des électrodes modifiées avec des nanocomposites HDL à base de nanoparticules (NPs) d'oxydes métalliques [15–17], des NPs [18] et des nanodentrites [19] d'argent, ou des NPs de bleu de Prusse [20] présentent une activité de type peroxydase et ont été appliqués pour la détection électrochimique de H_2O_2 à pH neutre, un pH compatible avec l'activité de la GOx. Cependant, aucun de ces électrocatalyseurs n'a été couplé avec cette enzyme pour la détection électrochimique du glucose.

Par contre, la GOx a déjà été immobilisée à la surface des électrodes par piégeage dans des matrices HDL (par exemple ZnAl [21] et NiAl [22]) ou des composites ZnAl/biopolymères qui ont une bonne biocompatibilité, comme l'alginate [23] et le chitosan [24], dans le but de développer des biocapteurs ampérométriques à glucose. La plupart de ces biocapteurs a été préparée par le dépôt sur la surface d'une électrode (Pt ou carbone) d'une solution colloïdale de biohybrides GOx/HDL où l'enzyme est adsorbée sur les matériaux HDL déjà formés [4]. Par ailleurs, le groupe de Tonelli a développé une méthode innovante basée sur le piégeage de la GOx lors de l'électrogénération de films NiAl déposé sur une électrode en Pt [25, 26].

Sur électrode de Pt, la transduction électrochimique consiste en l'oxydation directe de H_2O_2 à un potentiel E_{app} de 0,6-0,7 V/Ag-AgCl (Tableau 18). Toutefois, la détection médiée à base de HDL hybrides fonctionne généralement à un potentiel plus faible, empêchant l'interférence avec des composés facilement oxydables présents dans des échantillons réels. En effet, des espèces anioniques redox peuvent être incorporées dans l'espace interfoliaire de la structure HDL et jouer le rôle de relais d'électrons dans des réactions électrocatalytiques. Ces HDL hybrides électroactifs peuvent également servir de matrices hôtes pour les enzymes. Par exemple, Colombari et al. rapportent que les dérivés du ferrocène fonctionnalisés avec des groupements anioniques sulfonates ou carboxylates (Fc-CO_2^- ou Fc-SO_3^-) intercalés dans la structure HDL permettent l'oxydation médiée de H_2O_2 formé pendant la réaction enzymatique de la GOx avec le glucose [27]. Divers biohybrides à base d'hémoglobine ou de peroxydase de raifort (HRP) piégées dans les phases HDL ont été utilisés pour la détection ampérométrique de H_2O_2 à pH neutre [28]. Cependant, une seule

électrode bienzymatique couplant les activités de GOx et HRP immobilisées dans un HDL ZnCr-ABTS a été rapportée par notre laboratoire [29], la réaction en cascade est décrite dans la figure 99. Dans cet exemple, l'ABTS intercalé joue le rôle de navette d'électrons entre le centre redox de HRP et l'électrode.

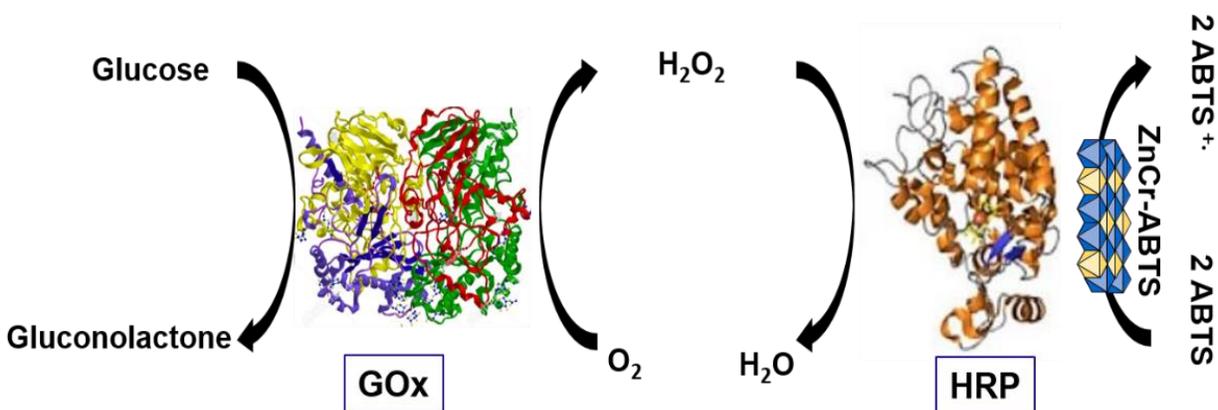


Figure 99 : Réaction bienzymatique en cascade GOx/HRP/Zn₂Cr-ABTS pour le dosage du glucose [29].

Des biocapteurs GOx/HDL de deuxième génération ont également été décrits dans la littérature. Dans ces conditions anaérobies, le FADH₂ a été réoxydé en FAD par des dérivés de ferrocène intercalés dans l'HDL [30] ou simplement mélangé avec un HDL [31]. L'ensemble des performances, sensibilité et domaine de linéarité, des biocapteurs décrits ci-dessus sont résumées dans le tableau 18.

Dans le chapitre III, nous avons montré que le matériau Co₃Mn permet la détection de H₂O₂ à pH neutre [32]. Dans ce chapitre, nous proposons une voie de transduction ampérométrique originale pour un biocapteur GOx/HDL basée sur les propriétés électrocatalytiques de ce composé HDL. Une optimisation de la réponse du biocapteur pour la détermination du glucose sera réalisée en jouant sur différentes configurations multicouches GOx/Co₃Mn, associant ou non des biopolymères (l'alginate et le K-carraghénane). Pour finir, une électrode 3D GOx/HDL poreuse sera développée à l'aide d'un feutre de carbone (CF).

Tableau 18 : Performances analytiques des biocapteurs ampérométriques GOx/HDL pour la détection du glucose.

HDL	E _{app} (V)	Sensibilité (mA M ⁻¹ cm ⁻²)	DL (M)	Ref
Oxydation directe de H₂O₂ sur le Pt				
Zn ₂ Cr-Cl	0,6	19	-	[29]
Zn ₃ Al-Cl	0,7	55	1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻³	[21]
	0,6	35	1x10 ⁻⁶ -1x10 ⁻²	[33]
Zn ₃ Al-Cl+alginate	0,6	69	2x10 ⁻⁵ -2x10 ⁻³	[23]
Zn ₃ Al-Cl+chitosan	0,6	63	1x10 ⁻⁶ -3x10 ⁻³	[24]
Ni ₂ Al-NO ₃	0,45	6,2	5x10 ⁻⁴ -1x10 ⁻²	[34]
Détection médiée de H₂O₂				
Mg ₂ Al-FcSO ₃	0,5	2,1	-	[27]
Mg ₂ Al-FcCO ₂	0,4	4,8	-	
HRP@Zn ₂ Cr-ABTS	0.0	23	3x10 ⁻⁸ -8x10 ⁻⁶	[29]
Régénération anaérobie du FAD				
Zn ₂ Cr-FcPSO ₃	0,5	68	1x10 ⁻⁷ -3x10 ⁻⁵	[30]
Zn ₃ Al-Cl-FcMeOH	0,25	60	7x10 ⁻⁶ -4x10 ⁻⁴	[31]

1.4 Préparation des biocapteurs GOx/Co₃Mn HDL par la méthode couche par couche

Les biocapteurs GOx/Co₃Mn ont été préparés par le dépôt de multicouches HDL/GOx/HDL ou HDL/GOx/biopolymère. Une suspension colloïdale Co₃Mn (2 mg.ml⁻¹) a été dispersée pendant une nuit dans des conditions d'agitation dans de l'eau pure. Les espèces, GOx, alginate et K-carraghénane, ont été dissoutes dans de l'eau pure à une concentration similaire de 2 mg.ml⁻¹. L'électrode de travail est une électrode en carbone vitreux (GCE) (de diamètre $\Phi = 0,5$ cm, surface = 0,196 cm²) polie selon le même protocole décrit dans le chapitre III. Un volume fixe, entre 5 et 20 μ l des solutions aqueuses (2 mg/ml) de HDL, GOx et de biopolymère, a été déposé successivement sur la surface de l'électrode GCE. Entre chaque étape de dépôt, les films ont été séchés sous vide à température ambiante. Les biocapteurs ont été ensuite stockés à 6 °C pendant une nuit avant leur utilisation.

Pour toutes les bioélectrodes, la quantité de GOx déposée a été fixée à 20 μ g. La quantité d'enzyme relarguée après réhydratation des biomembranes dans 1 mL de le tampon Tris 0,1 M à pH 7 pendant 10 min

a été évaluée par UV-Vis à 278 nm [35–37], ce qui nous a permis de calculer la quantité réellement immobilisée dans l'ensemble des configurations de biocapteurs (Tableau 19). La réponse ampérométrique a été enregistrée en chronoampérométrie à potentiel appliqué ($E_{app} = 0,65$ V/Ag-AgCl) avec une électrode de travail tournante placée dans un volume défini de solution d'électrolyte (20 mL de tampon Tris pH 7,0 à 30°C). Après stabilisation du signal, la mesure du courant est effectuée après des ajouts successifs d'une solution concentrée (0,01M) de glucose.

1.5 Biocapteurs $Co_3Mn/GOx/Co_3Mn$

Dans un premier temps, nous avons étudié la réponse ampérométrique de biocapteurs où la GOx est immobilisée entre deux couches de HDL Co_3Mn (Fig. 101) ; la couche externe limitant la désorption de l'enzyme tandis que le H_2O_2 généré par voie enzymatique est oxydé dans la couche interne Co_3Mn (entre l'enzyme et l'électrode). Afin d'optimiser la construction du biocapteur, une étude systématique a été menée en faisant varier la composition de la couche interne et externe en Co_3Mn (Fig. 100A). La diffraction des RX (Fig. 100B) et l'analyse MEB (Fig. 100C) des dépôts confirment l'obtention de films denses d'HDL présentant une orientation préférentielle une fois déposé sur l'électrode GCE.

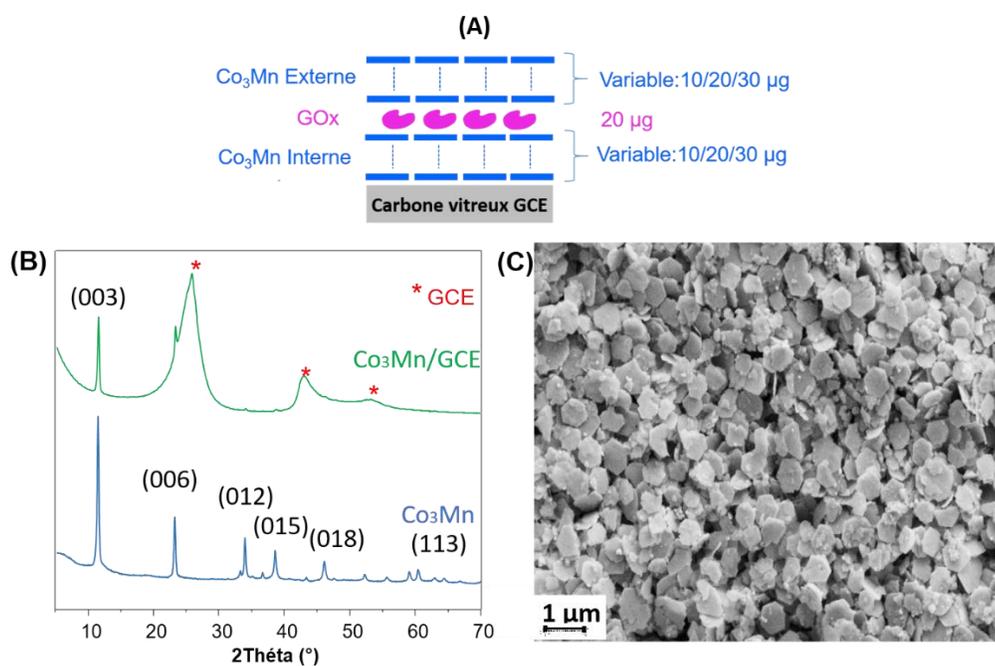


Figure 100 : (A) Configuration multicouche des biocapteurs $Co_3Mn/GOx/Co_3Mn$, (B) Diffractogramme X de Co_3Mn et Co_3Mn/GCE et (C) Images MEB de Co_3Mn/GCE .

Les courbes d'étalonnage établies pour l'ensemble des configurations testées sont présentées dans la figure 101A. Comme nous l'avons précédemment observé pour le capteur à H₂O₂, la réponse du biocapteur (la sensibilité et le courant maximum) augmente avec la quantité de Co₃Mn dans la couche interne. La quantité optimale de la couche interne a été fixée à 30 µg, car nous avons remarqué, comme précédemment pour le dosage de H₂O₂ (Chapitre III), que pour un film plus épais (40 µg) la réponse devenait moins reproductible. L'influence de la couche externe sur la réponse électrochimique semble être minimale, même si une augmentation de l'épaisseur du film permet d'améliorer légèrement la quantité d'enzyme immobilisée (Tableau 19) passant de ± 45% pour 10 µg à 55% pour les couches externes de 20 et 30 µg. Quelle que soit l'épaisseur de la couche externe, le courant maximum (I_{max} ou courant de saturation), qui est à relier à la quantité totale d'enzyme accessible par le glucose, est d'environ 2,0 µA.cm⁻². La sensibilité, calculée à partir de la pente des droites d'étalonnage (Fig. 101B), est presque constante, compte tenu de la reproductibilité de la méthode de préparation des électrodes (Tableau 19).

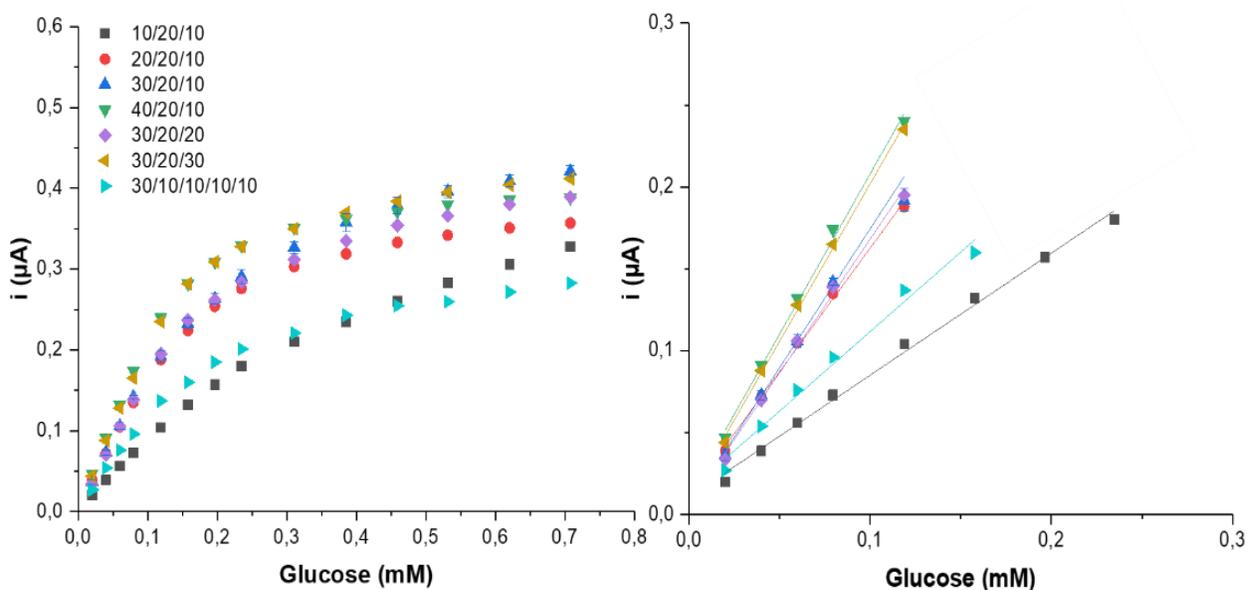


Figure 101 : A) Courbes d'étalonnage du glucose des biocapteurs Co₃Mn/GOx/Co₃Mn en fonction des quantités de dépôt des couches internes et externes. B) Domaines de linéarité obtenus pour l'ensemble des biocapteurs.

Afin d'améliorer l'immobilisation de la GOx, une autre configuration multicouche a également été testée avec la même quantité de GOx (2*10 µg) mais dispersée entre deux couches de Co₃Mn de 10 µg chacune,

la couche interne restant fixée à 30 µg HDL (30 HDL/10 GOx/10 HDL/10 GOx/10 HDL). Dans cette configuration le pourcentage de GOx immobilisé a été augmenté à 61% mais la réponse électrochimique est moins bonne. La diffusion du glucose à travers la membrane pour atteindre l'enzyme dispersée entre les différentes couches est sans doute plus limitée (Tableau 19). La reproductibilité de fabrication des biocapteurs a été testée pour la configuration optimale, Co₃Mn/GOx/Co₃Mn (30/20/10). Des mesures effectuées avec trois électrodes différentes affichent une réponse linéaire pour des concentrations de glucose comprises entre 2.10⁻⁵ et 1,2.10⁻⁴ M (Fig. 101B) avec une sensibilité de 8,0 ± 0,3 mA.M⁻¹cm⁻² et un I_{max} de 2.1 ± 0.1 µA cm⁻², montrant une bonne reproductibilité pour ce biocapteur (Tableau 19).

1.6 Effet de la couche externe

Afin d'améliorer l'efficacité d'immobilisation de la GOx et son accessibilité vis-à-vis du glucose, nous avons modifié la nature de la couche externe en remplaçant le film Co₃Mn par d'autres HDL ; Zn₂Al-NO₃ synthétisé par coprécipitation et une phase Zn₂Al intercalé avec le dodecyl sulfate (Zn₂Al-DDS) obtenue précédemment dans notre laboratoire [38]. Ces HDL ont été choisis pour leur bonne biocompatibilité vis-à-vis des enzymes [4]. Nous avons également utilisé deux biopolymères, à savoir l'alginate ou le K-carraghénane (voir partie expérimentale), ces biomatériaux ayant déjà été utilisés dans la préparation de biocapteurs enzymes/HDL afin d'augmenter la biocompatibilité des films vis-à-vis des enzymes ainsi que les propriétés d'adhésion des biohybrides sur l'électrode [23, 24, 39]. La quantité de chaque composant ; Co₃Mn_{int}/GOx/couche externe déposée sur l'électrode a été fixée à 30/20/10 µg. Chaque électrode a été préparée en triplicat. L'ensemble des résultats sont présentés dans la figure 102 et les performances, valeurs moyennes pour S et I_{max}, sont résumées dans le tableau 19.

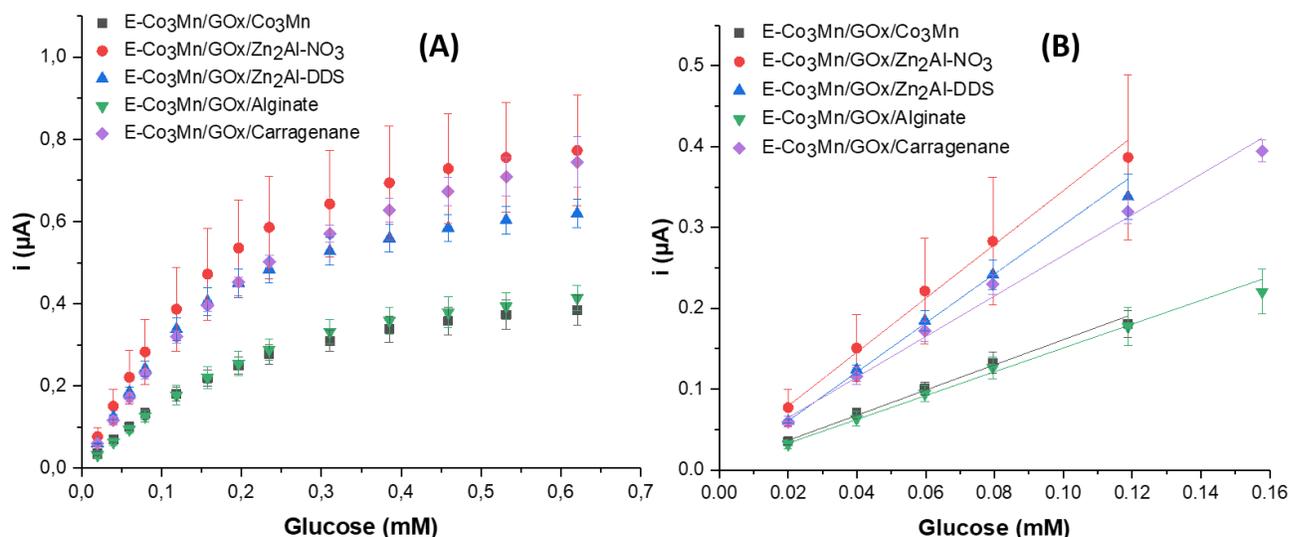


Figure 102 : A) Courbes d'étalonnage du glucose des biocapteurs Co₃Mn/GOx en fonction de la couche externe : Co₃Mn, Zn₂Al-NO₃, Zn₂Al-DDS, Alginate, Carraghénane. B) Domaines de linéarité obtenus pour l'ensemble des configurations.

De manière générale, l'efficacité d'immobilisation de la GOx a été améliorée, avec une immobilisation de 90% avec la couche externe à base de carraghénane (Tableau 19). Concernant les performances électrochimiques, la sensibilité et I_{\max} ont également été améliorés, sauf avec la couche externe en alginate qui donne une réponse identique à celle obtenue précédemment (Fig. 102A). La réponse la plus importante a été obtenue avec la couche externe de ZnAl-NO₃, cependant on observe une très grande dispersion des résultats d'une électrode à l'autre (Fig. 102B). Delors, les meilleures performances électrochimiques, avec la meilleure reproductibilité, ont été obtenues avec la couche externe au carraghénane (Tableau 19). Cette configuration de biocapteur Co₃Mn/GOx/Carraghénane donne une réponse linéaire pour des concentrations en glucose comprise entre 2×10^{-5} et $1,6 \times 10^{-4}$ M (Fig. 102B) avec une sensibilité de $12,8 \pm 0,1 \text{ mA M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ et un $I_{\max} = 4,0 \pm 0,5 \text{ µA/cm}^2$. Ces caractéristiques de biocapteur peuvent être comparées aux performances rapportées pour d'autres biocapteurs GOx/HDL (Tableau 18), montrant que la détection de H₂O₂ par le matériau Co₃Mn conduit à une sensibilité du même ordre de grandeur et sur une gamme de concentration plus étendue que les valeurs précédemment rapportées pour le biocapteur bienzymatique GOx/HRP/ZnCr-ABTS [29]. Elles sont également meilleures que celles rapportées par Colombani et al [26] pour la détection médiée de H₂O₂ avec les dérivés du ferrocène. Deux raisons pourraient expliquer les améliorations observées suivant la nature de la couche externe. L'utilisation de plaquettes d'HDL de plus petites tailles et plus déstructurées (Zn₂Al-NO₃ et Zn₂Al-DDS) offre une meilleure couverture de la couche de GOx à la

différence des cristallites monodisperses de Co_3Mn qui n'empêchent pas des chemins de diffusion pour la GOx. Concernant les biopolymères, le K-carraghénane offre un plus grand taux d'immobilisation avec le meilleur I_{max} signe d'une meilleure biocompatibilité vis-à-vis de la GOx que l'alginate.

Tableau 19 : Influence de la composition des biomembranes GOx/HDL sur les performances ampérométriques pour la détection du glucose

Quantité de dépôt (μg)	Immobilisation GOx (%)	Sensibilité ($\text{mA M}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	R^2 (n)	I_{max} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
($\text{Co}_3\text{Mn-CO}_{3\text{int}}/\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn-CO}_{3\text{ext}}$)				
10/20/10	38	4,8	0,9974 (8)	1,4
20/20/10	46	7,7	0,9971 (5)	1,8
30/20/10*	38 ± 1	$8,0\pm 0,3$	0,9950 (5)	$2,1\pm 0,1$
40/20/10	39	9,9	0,9961(5)	2,0
30/20/20	55	8,3	0,9976 (5)	2,0
30/20/30	55	9,8	0,9978 (5)	2,1
10/10/10/10/10	61	6,0	0,9980 (6)	1,5
30/20/10*				
$\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$	46 ± 14	$17,0\pm 0,7$	0,994 (5)	$4,0\pm 1$
$\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Zn}_2\text{Al-DDS}$	$62\pm 0,5$	$15,5\pm 0,5$	0,997 (5)	$3,2\pm 0,2$
$\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Alginate}$	63 ± 1	$7,5\pm 0,3$	0,994 (6)	$2,2\pm 0,2$
$\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Carraghénane}$	90 ± 2	$12,8\pm 0,1$	0,994 (6)	$4,0\pm 0,5$

*Mesures effectuées en triplicat

La stabilité du biocapteur $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Carraghénane}$ a été étudiée sur un ensemble d'électrodes préparé et stocké à 6 °C, dans une gamme de temps allant de quelques jours à un mois (Fig. 103). Chaque point correspond à une électrode différente. En effet, nous avons remarqué qu'après une première utilisation pour doser le glucose, le signal diminuait nettement. La même observation avait été faite pour le dosage de H_2O_2 , probablement dû à l'évolution de matériau au cours de la réaction catalytique. On remarque que le biocapteur présente une stabilité remarquable sur la première semaine, cette réponse électrochimique est cependant atténuée de $\approx 70\%$ au bout d'un mois de stockage à 6 °C, signe d'une perte de l'activité enzymatique de la GOx.

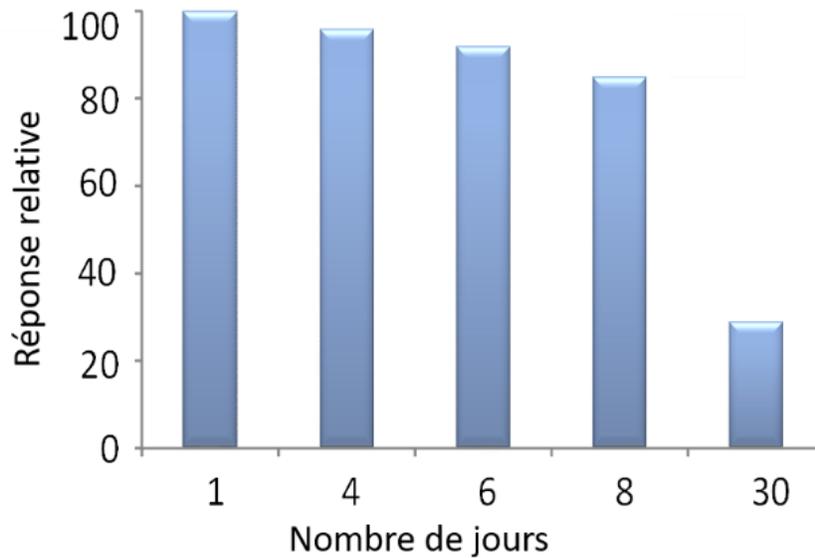


Figure 103 : Réponse relative des biocapteurs $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Carragénane}$ en fonction du temps de stockage à 6 °C.

La spécificité du biocapteur $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Carragénane}$ vis à vis du glucose a été évaluée en comparaison avec trois interférents, à savoir l'acétate, l'ascorbate et l'urate, ajoutés à la même concentration (100 μM). Comme le montre la figure 104, le temps de réponse, estimé pour 95% du courant stabilisé après l'ajout du glucose, est rapide ($t_{95} = 7$ s). La réponse relative des différents interférents sont présentés dans le diagramme (Fig. 104B). La couche externe de K-carragénane n'empêche pas la diffusion de l'ascorbate et de l'urate à travers la biomembrane permettant leur oxydation à la surface de l'électrode au potentiel appliqué.

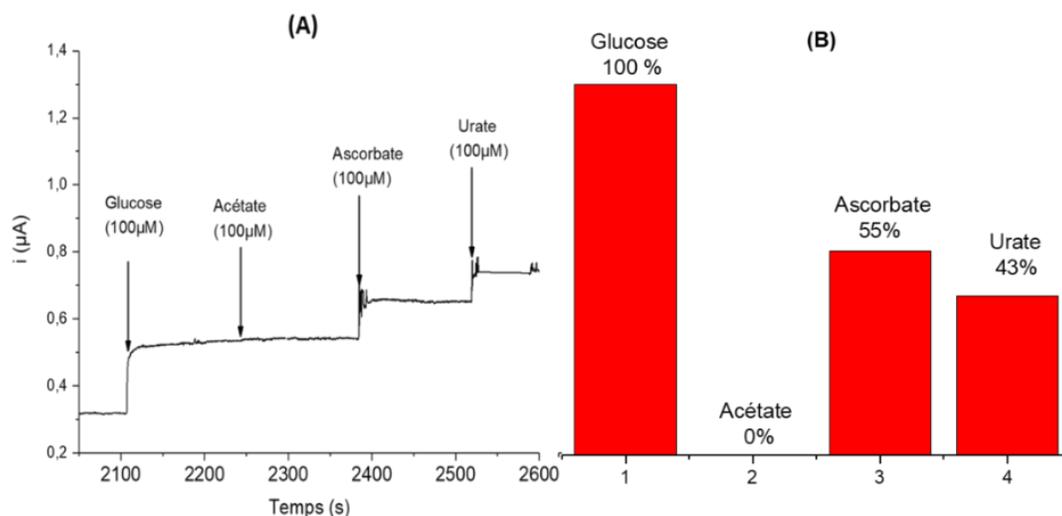


Figure 104 : Réponse en courant en fonction du temps du biocapteur $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{GOx}/\text{Carraghénane}$ après des ajouts successifs de glucose, acétate, ascorbate et urate dans un tampon 0,1 M Tris pH 7,0.

Cette étude nous a permis de montrer que les propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation de H_2O_2 du matériau HDL Co_3Mn pouvaient ouvrir de nouvelles voies d'application de ces matériaux dans des biocapteurs, en remplaçant des électrodes de Pt plus coûteuses.

2 Vers le développement d'une bioélectrode 3D GOx/HDL

2.1 Préparation des électrodes 3D Co_3Mn -CF

Dans le but d'augmenter le courant électrocatalytique du système $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}$, nous avons préparé des électrodes modifiées poreuses par imprégnation d'un feutre de carbone (CF). Avant utilisation, le CF (RVC 2000 de Mersen) de dimension (3 x 3 cm et d'épaisseur 6 mm) a été prétraité avec du HNO_3 concentré pendant 180 min pour générer des groupements oxydés en surface ($-\text{COO}^-$) et augmenter son hydrophilie, puis un nettoyage aux ultrasons a été effectué dans de l'eau désionisée, de l'acétone et de l'éthanol, pendant 15 min dans chaque milieu. Une porosité du feutre de $8,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, déterminée par intrusion de mercure, a été rapportée par Mazurenko et al [40].

L'immobilisation des particules de Co_3Mn sur le feutre de carbone a été réalisée par deux méthodes :

- La coprécipitation directe en présence du feutre dans le réacteur ; le CF est trempé dans une solution (Na_2CO_3 0,1 M + NaOH 0,2 M) dégazée par sonication pendant 20 min. Le feutre CF est ensuite fixé grâce à une pince dans le réacteur de coprécipitation contenant la solution basique dégazée pour y effectuer l'ajout des sels métalliques sous atmosphère contrôlée, comme décrit dans le chapitre II.
- L'imprégnation par percolation avec une suspension de nanoparticules de Co_3Mn fraîchement préparée : Le CF prétraité a été placé sur un filtre Büchner et une solution aqueuse de 100 mL Co_3Mn (0,08 M) est aspirée sous vide à travers le feutre.

Les feutres modifiés sont ensuite lavés plusieurs fois dans de l'eau distillée, jusqu'à ce que la solution de lavage soit limpide avant d'être séchés à l'air durant toute la nuit. La quantité de HDL immobilisé a été déterminée par pesée, à partir de la différence de masse entre le CF avant et après traitement. Par coprécipitation, la masse moyenne est de 0,11 mg/mg CF et par imprégnation post-synthèse elle est de 0,10 mg HDL/mg CF. La présence des plaquettes HDL déposées sur le feutre de carbone est confirmée par la diffraction des rayons X. (Fig. 105A et B). Les raies caractéristiques de matériau HDL apparaissent au côté de la signature du feutre carboné. Le dépôt sur le feutre n'altère aucunement la structure du matériau.

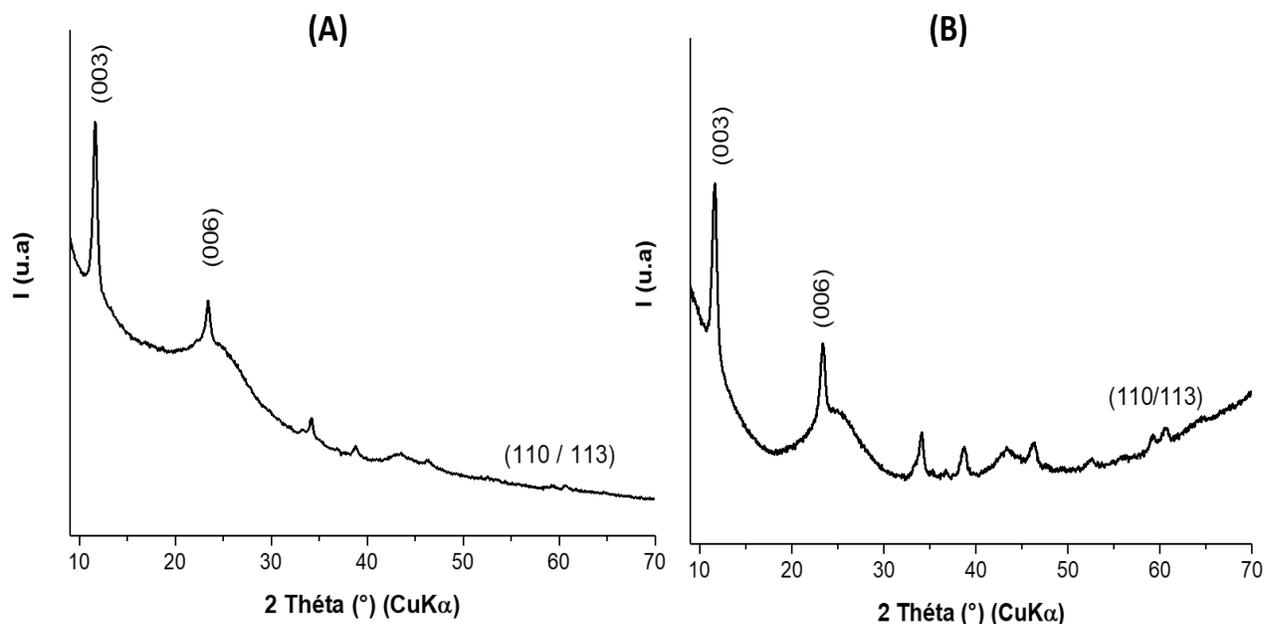


Figure 105 : Diffractogramme X de Co_3Mn -CF A) préparé par coprécipitation et B) par imprégnation post-synthèse.

La morphologie des feutres avant et après traitement par percolation est montrée dans la figure 106. Les images MEB montrent un réseau interconnecté de fibres de carbone de 10 μm de diamètre (Fig. 106 A et B). Après traitement, des nanoplaquettes hexagonales d'environ 350 nm sont disposées horizontalement sur les fibres de carbone pour former un film continu et assez homogène (Fig. 106 C et D). A certains endroits, des petits agrégats de particules sont observés au-dessus de la première couche d'HDL. Le rapport Co/Mn obtenu par EDS est de 2,7, un rapport légèrement différent de celui de la phase HDL obtenue par coprécipitation.

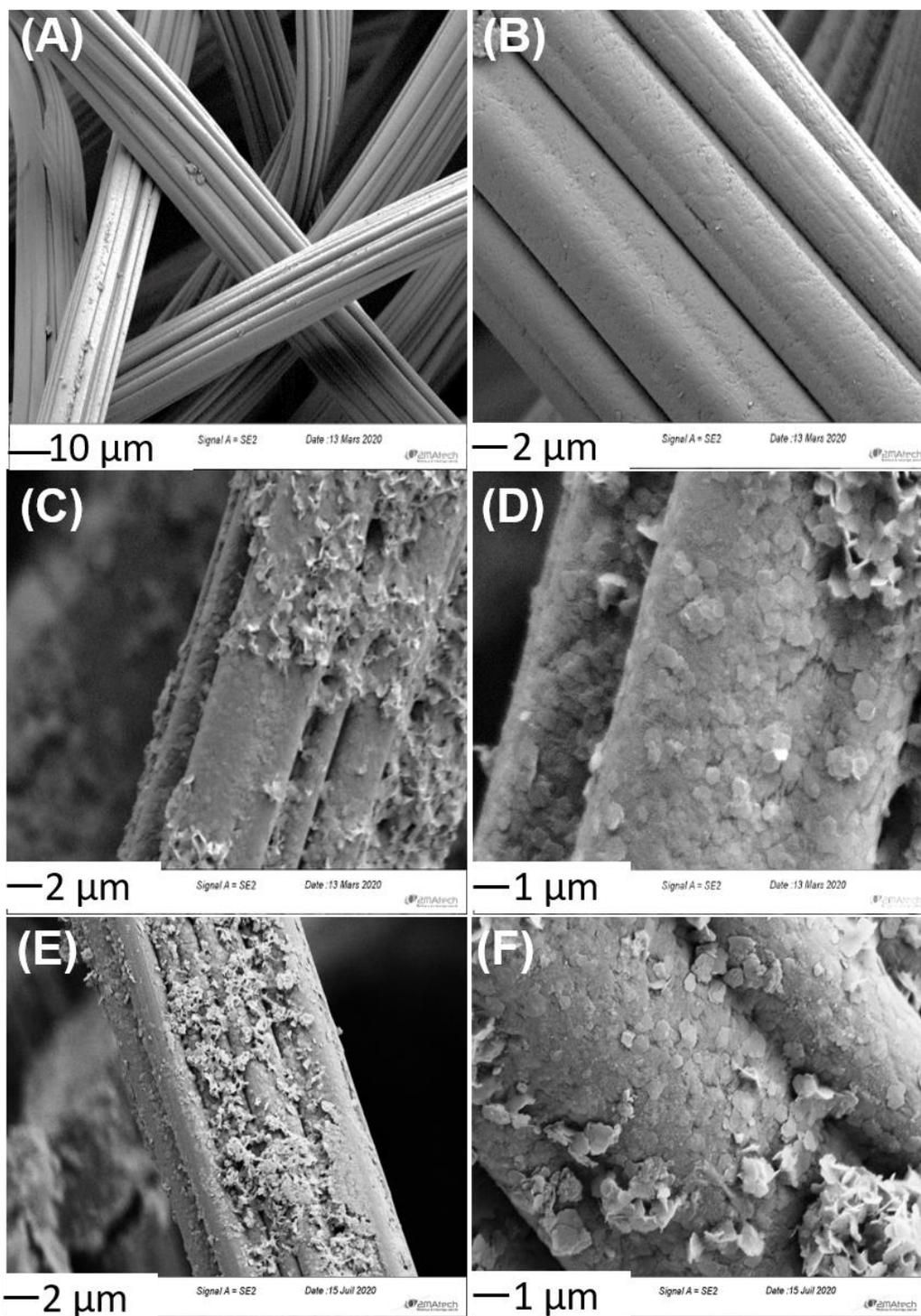


Figure 106 : Images MEB de : (A) CF prétraitées (X1K) et (B) (X5K), C) Co₃Mn/CF préparé par imprégnation (X5K), D) Co₃Mn/CF (X15K) E) GOx@Co₃Mn/CF (X3K) et F) GOx@Co₃Mn/CF (X15K).

2.2 Etude du comportement électrochimique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$

Le comportement électrochimique des feutres modifiés a été étudié à la fois en milieu NaOH et en milieu neutre (Tampon Tris pH 7). Pour cela, nous avons développé avec Joël Cellier (Assistant Ingénieur CNRS au laboratoire) une cellule qui permet de fixer le feutre de carbone de 5 mm de diamètre au fond d'une cavité en contact avec une plaque de carbone vitreux qui assure la connexion électrique. La cellule est remplie avec 2 mL de solution d'électrolyte et les deux autres électrodes (la références et la contre-électrode) sont fixées au-dessus (Fig. 107).

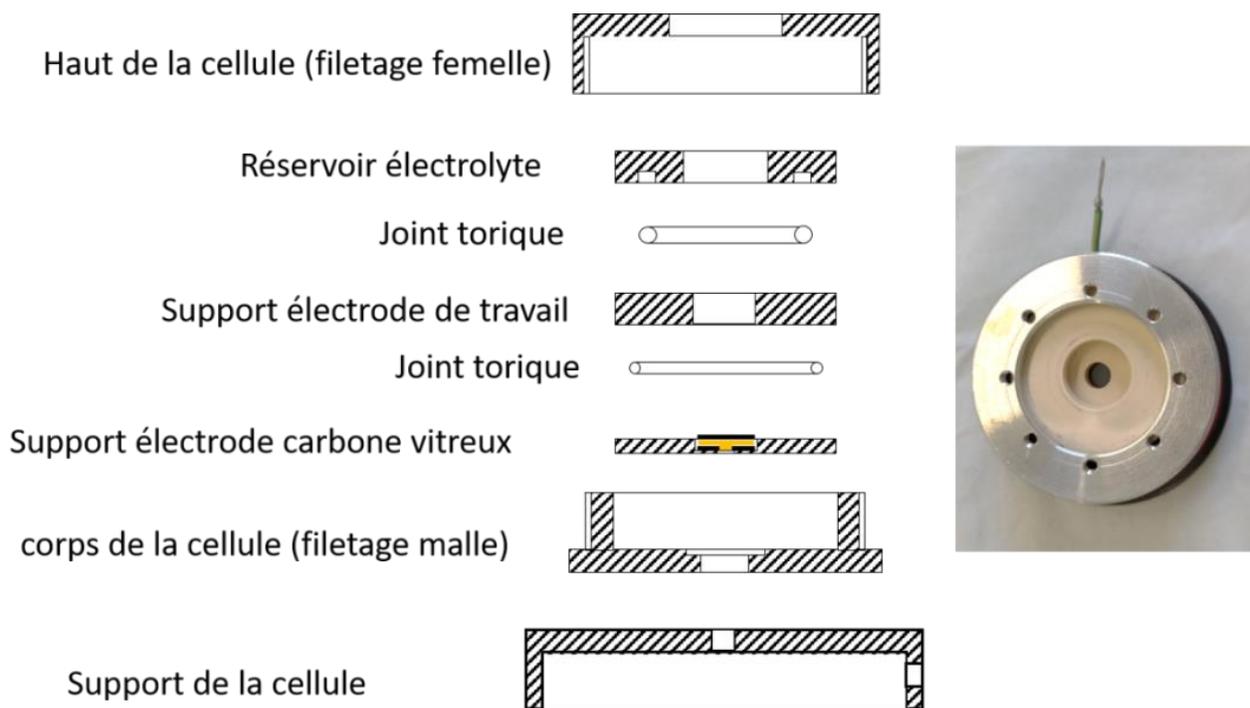


Figure 107 : Cellule électrochimique développée pour fixer l'électrode $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$.

La surface électroactive d'un cylindre CF nu ($\Phi = 5 \text{ mm}$) a été déterminée à l'aide de la relation Randles-Sevcik à différentes vitesses de balayage ($10 - 100 \text{ mVs}^{-1}$), comme décrit dans le chapitre 3 (Eq.20), en utilisant le ferrocyanure comme sonde électrochimique (Fig. 108). La surface accessible électrochimiquement correspond à $11,8 \text{ cm}^2$, valeur 8,8 supérieure à la surface géométrique extérieure du cylindre ($1,33 \text{ cm}^2$).

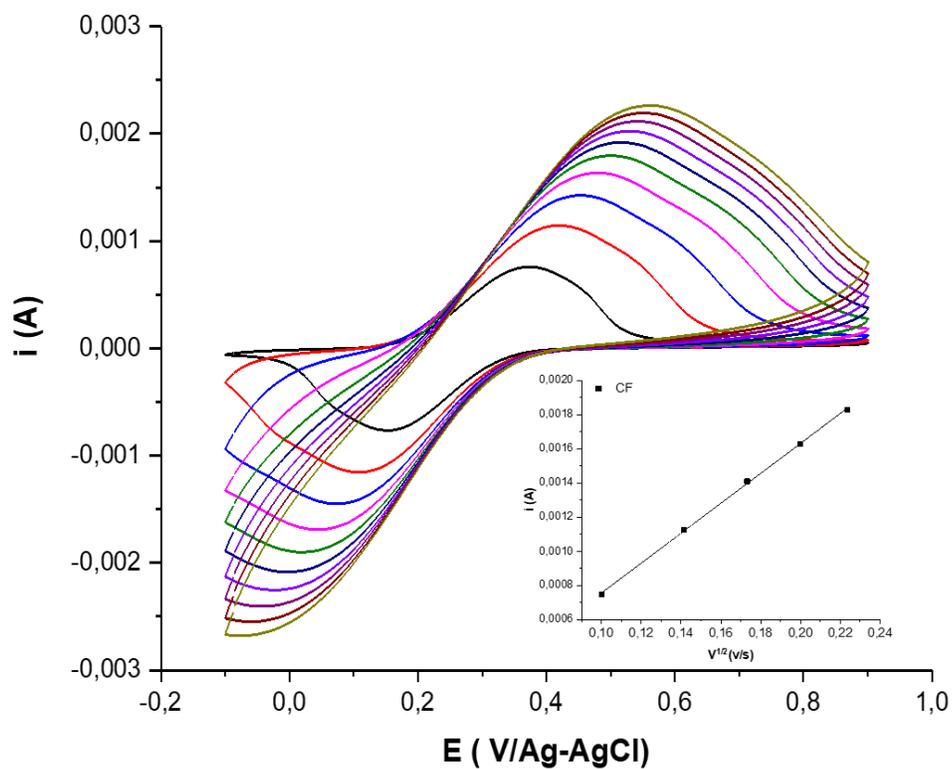


Figure 108 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution $K_4Fe(CN)_6$ 1 mM + 0,1 M KCl enregistrées à différentes vitesses de balayage ($10 < v < 100 \text{ mVs}^{-1}$) avec une électrode CF ($\Phi = 5 \text{ mm}$).

L'insertion montre la variation de I_{pa} en fonction de $v^{1/2}$

Les électrodes Co_3Mn/CF préparées par imprégnation post-synthèse (Fig. 109) et par coprécipitation (Fig. 110) ont été caractérisées par voltammétrie cyclique en milieu basique NaOH 0,1 M.

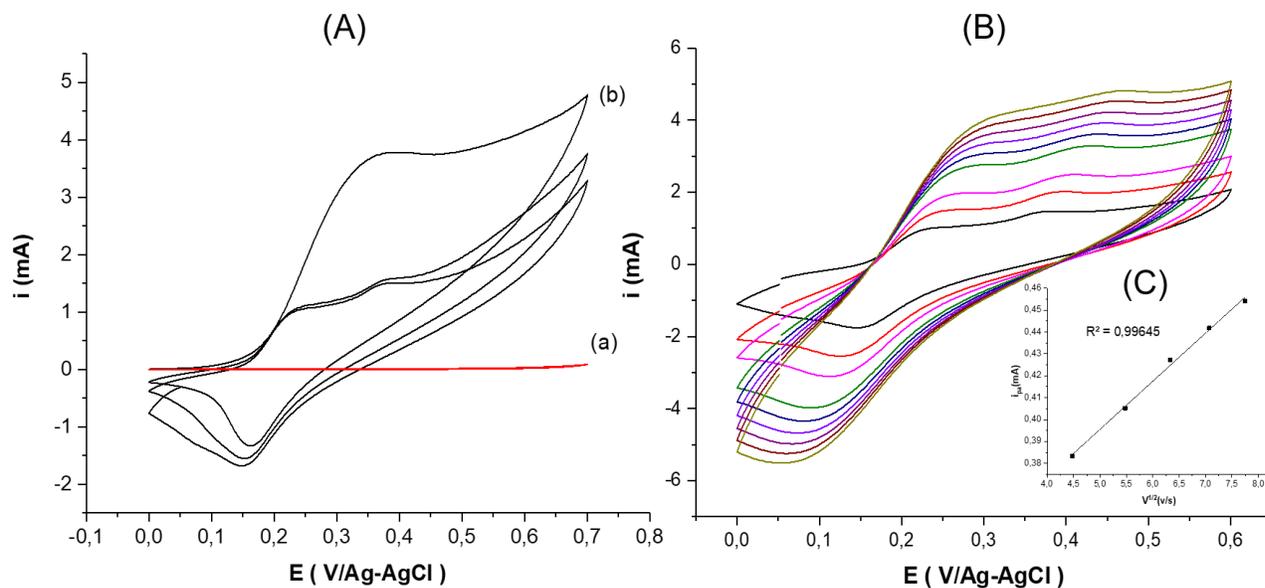


Figure 109 : Courbes de voltammétrie cyclique de : (A) CF nu, (courbe rouge) et Co₃Mn/CF préparé par imprégnation (3 premiers cycles dans NaOH 0,1 M à $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), (B) Evolution du signal en fonction de la vitesse de balayage ($v = 10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$), et (C) Variation de I_{pa} en fonction de $v^{1/2}$.

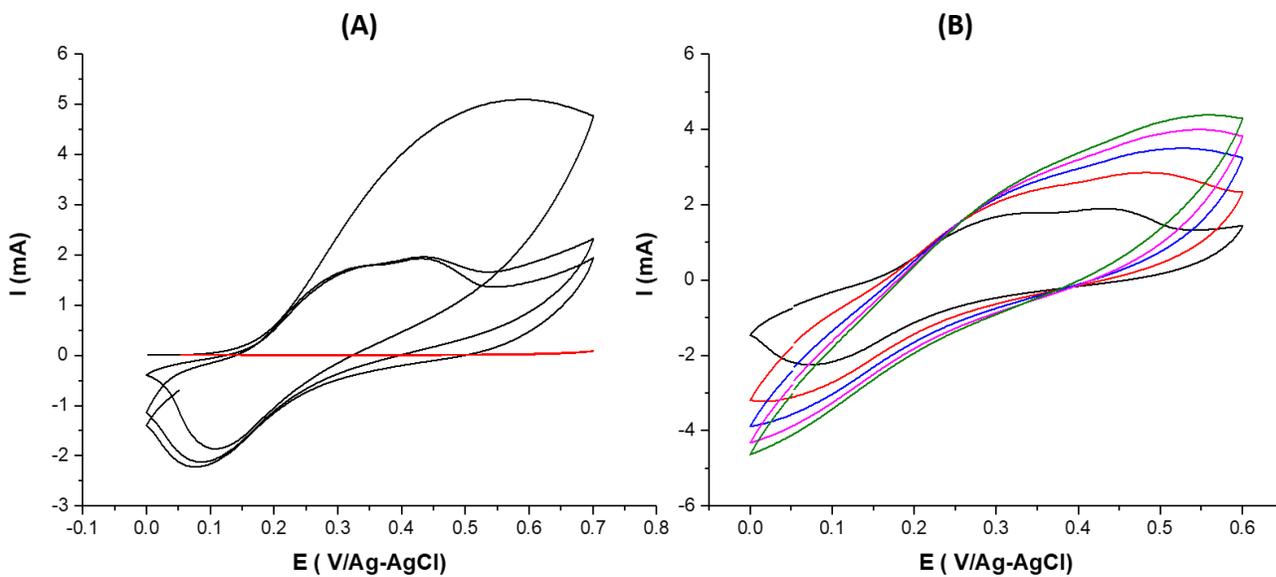


Figure 110 : Courbes de voltammétrie cyclique de : (A) CF nu (courbe rouge) et Co₃Mn/CF préparé par coprécipitation (3 premiers cycles dans NaOH 0,1 M à $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) et (B) Evolution du signal en fonction de la vitesse de balayage ($v = 10\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$).

L'évolution des voltammogrammes en fonction du nombre de cycles est semblable à celle observée précédemment sur carbone pyrolytique ou papier carbone avec cependant des intensités de courant plus importantes. Lors du premier cycle avec l'électrode $\text{Co}_3\text{Mn-CF}_{\text{perc}}$, un pic anodique intense et bien défini a été observé autour de 0,38 V/Ag-AgCl et un pic cathodique d'une plus faible intensité situé à 0,15 V/Ag-AgCl (Fig. 109A). Après ce premier transfert d'électrons quasi-irréversible, les cycles suivants sont caractérisés par deux petits pics anodiques et un pic de réduction ayant à peu près la même intensité (Fig. 109B). Le courant varie linéairement en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Fig. 109C). On peut remarquer que l'électrode préparée par coprécipitation (Fig. 110A) présente une cinétique de transfert électronique plus lente avec une différence de potentiel de pics (ΔE_p) plus importante et des signaux déformés à plus grande vitesse de balayage (Fig. 110B). Le transfert électronique semble moins efficace avec ce type d'électrode. Nous avons choisi de ne plus les utiliser pour la suite de ce travail.

L'efficacité du transfert d'électrons se produisant dans les nanoparticules CO_3Mn ancrées par percolation sur le CF ($8,5 \mu\text{g cm}^{-2}$) peut être estimée à partir de la valeur de la charge échangée ($Q_a = 4,3 \times 10^{-1} \text{ C}$) lors du premier balayage d'oxydation mesurée en CV à faible vitesse de balayage ($v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$). Si on la normalise à la quantité d'HDL déposée sur le cylindre de CF (estimée à 2 mg compte tenu qu'un cylindre ($\Phi = 5 \text{ mm}$) pèse 21 mg et que le dépôt est de 0,1 mg/mg CF), cette valeur est 3,6 plus élevée que celle trouvée avec les électrodes $\text{Co}_3\text{Mn/PGE}$ ($1,2 \times 10^{-3} \text{ C}$ pour $20 \mu\text{g}$ ou $285 \mu\text{g cm}^{-2}$). Cette différence ne reflète donc pas la différence de surface active des deux types d'électrodes, respectivement $11,8 \text{ cm}^2$ et $0,07 \text{ cm}^2$. Toutes les particules ancrées dans le feutre ne sont donc probablement pas électrochimiquement accessibles.

Comme attendu, la réponse électrochimique dans le tampon Tris, 0,1 M, pH 7,0 est plus faible qu'en milieu basique, mais l'ajout de $50 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$ conduit à une augmentation du courant d'oxydation (Fig. 111). Ce courant, mesuré à 0,9 V/Ag-AgCl, passe de 0,47 à 1,23 mA ($\Delta i = 0,755 \text{ mA}$). Cette augmentation de courant est le double du courant enregistré au niveau de l'électrode de CF nue en présence de la même quantité de H_2O_2 (Fig. 111, courbe b'). Ceci confirme le comportement électrocatalytique du CO_3Mn vis-à-vis de l'oxydation H_2O_2 .

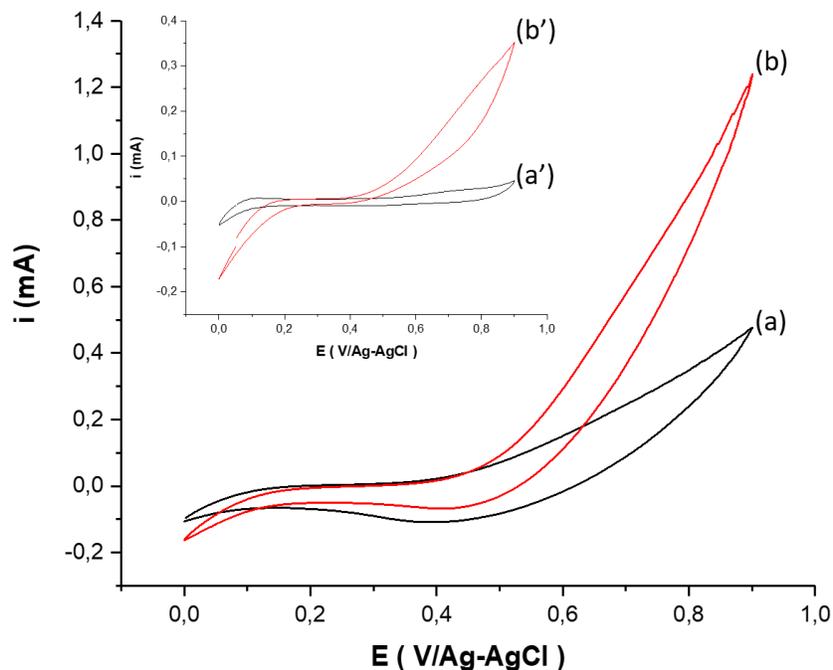


Figure 111 : Courbes de voltammétrie cyclique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$ et CF nu a et a ') avant b et b') après ajout de $50 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$ dans Tampon Tris pH 7, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

2.3 Etude du comportement électrochimique de $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$

La bioélectrode $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$ a été préparée par simple adsorption de l'enzyme sur le composite $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$. Un cylindrique de $\text{Co}_3\text{Mn}/\text{CF}$ ($\phi = 5 \text{ mm}$) est mis à tremper dans 4 mL d'une solution de GOx (2 mg/mL) pendant une nuit à $6 \text{ }^\circ\text{C}$. La quantité d'enzyme immobilisée sur la surface de l'électrode a été estimée grâce à un test d'activité enzymatique à partir du dosage de H_2O_2 formé au cours de la réaction de la GOx avec le glucose par UV-Vis à 420 nm en présence de HRP et d' ABTS (voir partie expérimentale). Pour rappel, l'activité de la GOx (U/mg) est définie comme la quantité d'enzyme catalysant l'oxydation d'une μmole de glucose par min. Elle est mesurée en UV-Vis à partir de la pente de la cinétique enzymatique (ΔA), selon l'équation :

$$\text{Activité (U/mg)} = \frac{\Delta A \cdot V_{\text{sol}}}{2 \cdot \epsilon \cdot L \cdot M_{\text{enzyme}}} \quad (\text{Eq.27})$$

où ΔA est la variation de l'absorbance de l' ABTS mesurée à 420 nm , V_{sol} le volume total de solution en (L), ϵ le coefficient d'extinction molaire ($36\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), L la longueur de la cellule (1 cm) et M_{enzyme} la

masse d'enzyme, 2 car il a deux molécules d'ABTS pour une molécule de glucose (voir Eqs 24-26). La valeur de ΔA trouvée avec l'électrode GOx/Co₃Mn/CF trempée dans la cellule UV-Vis est comparée à celles obtenues pour des quantités connues de GOx en solution, ce qui nous a permis d'estimer la quantité de GOx immobilisée à 6,5 μg . Les photos de microscopie (Fig. 106 E et F) ne montrent aucun changement de morphologie après l'immobilisation de l'enzyme.

La réponse électrochimique de cette bioélectrode a été analysée en voltammétrie cyclique dans un tampon Tris avant et après l'ajout de 50 μM de glucose (Fig. 112A) et comparée à celle obtenue sur électrode nue. On notera que la CV du GOx/Co₃Mn/CF est différente de celle obtenue avec Co₃Mn/CF sans ajout de glucose ou de H₂O₂. En présence de l'enzyme, une composante résistive apparaît sur la courbe, la même observation a déjà été rapportée par Han et al. [41]. En effet, ils ont démontré que l'immobilisation de la polyphénol oxydase (PPO) dans un composite à base de Zn₃Al/Chitosan augmente la résistance de la bioélectrode mesurée par EIS. En présence de 50 μM de glucose, la bioélectrode affiche tout de même une augmentation du courant mesuré à 0,9 V/Ag-AgCl de 0,34 mA, alors qu'aucune réponse significative n'a été observée avec le CF nu. Rappelons que la quantité d'enzyme immobilisée est plus faible que celle immobilisée dans les autres biocapteurs.

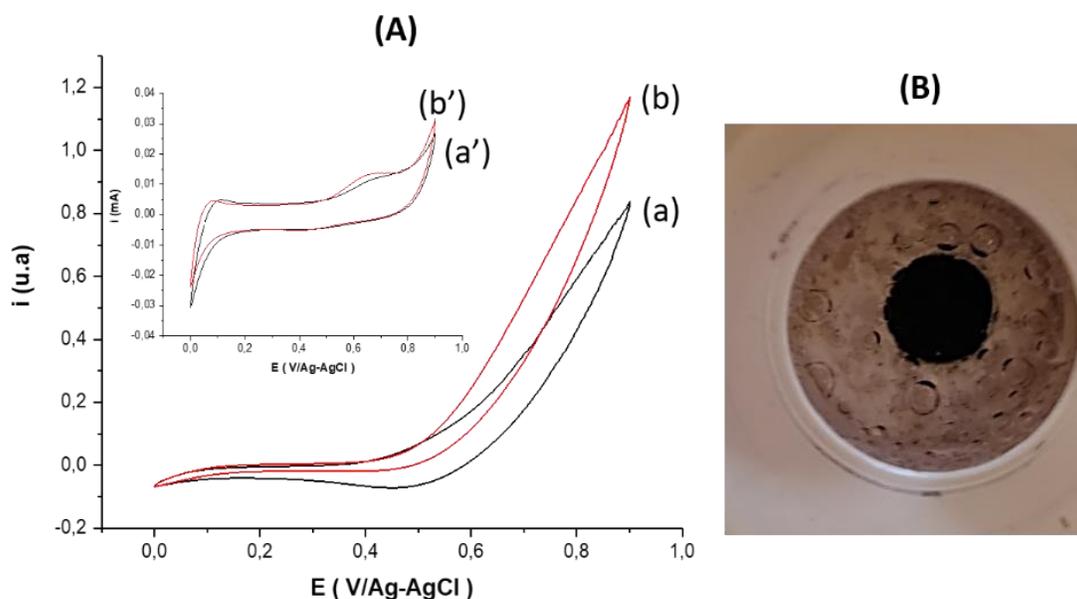


Figure 112 : A) Courbes de voltammétrie cyclique de GOx/Co₃Mn/CF a) avant b) après ajout de 50 μM glucose dans une solution tampon Tris (pH 7,0), $\nu = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) Formation des bulles d'oxygène à la surface de la bioélectrode.

Ces premiers résultats ouvrent de nouvelles perspectives d'applications pour cette bioélectrode 3D GOx/Co₃Mn/CF, par exemple dans la production d'énergie grâce à un dispositif de biopile enzymatique. Certains points devront cependant être améliorés, comme l'augmentation de la quantité d'enzyme immobilisée et la configuration de la cellule. En effet, cette dernière présente certaines limitations puisque les expériences ont été réalisées sans agitation ce qui limite le flux de glucose vers l'électrode et surtout l'élimination des bulles d'oxygène formées à la surface de bioélectrode (Fig. 112B). Une nouvelle cellule à écoulement serait à envisager pour un développement futur.

3 Conclusion

Cette étude a permis de montrer les potentialités d'application de la phase HDL Co₃Mn électroactives pour de développement de bioélectrodes à GOx. Diverses configurations ont été testées passant d'une première formulation multicouche à base de Co₃Mn uniquement à l'utilisation d'un biopolymère dans la couche externe. Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la réaction catalytique d'oxydation de H₂O₂ se produit dans la couche interne Co₃Mn et dépend donc de la quantité d'HDL déposée à la surface de l'électrode. L'utilisation du carraghénane dans la couche externe a permis d'augmenter le taux d'immobilisation de l'enzyme à 90%. La stabilité des biocapteurs Co₃Mn/GOx/Carraghénane sur une semaine de stockage à 6°C est très bonne. Cette approche multicouche, bien qu'intéressante, possède une limitation quant à la quantité de catalyseur Co₃Mn déposé sur l'électrode. Ainsi l'amélioration des performances du biocapteur nécessite d'augmenter les quantités de catalyseur Co₃Mn et de GOx immobilisés. Le passage à une bioélectrode 3D devrait apporter une solution à cette limitation. Toutefois, les performances de cette dernière doivent être encore améliorées.

4 Bibliographie

1. Tyagi, D., Wang, H., Huang, W., Hu, L., Tang, Y., Guo, Z., ... Zhang, H. (2020). Recent advances in two-dimensional-material-based sensing technology toward health and environmental monitoring applications. *Nanoscale*, *12*(6), 3535–3559. <https://doi.org/10.1039/C9NR10178K>
2. Anichini, C., Czepa, W., Pakulski, D., Aliprandi, A., Ciesielski, A., Samorì, P. (2018). Chemical sensing with 2D materials. *Chemical Society Reviews*, *47*(13), 4860–4908. <https://doi.org/10.1039/C8CS00417J>
3. Asif, M., Aziz, A., Azeem, M., Wang, Z., Ashraf, G., Xiao, F., ... Liu, H. (2018). A review on electrochemical biosensing platform based on layered double hydroxides for small molecule biomarkers determination. *Advances in Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.11.001>
4. Mousty, C., Prévot, V. (2013). Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *405*(11), 3513–3523. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6797-1>
5. Wang, J. (2008). Electrochemical Glucose Biosensors. *Chemical Reviews*, *108*(2), 814–825. <https://doi.org/10.1021/cr068123a>
6. Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., Wilson, G. S. (2001). Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification | International Union of Pure and Applied Chemistry: Physical Chemistry Division, Commission I.7 (Biophysical Chemistry); Analytical Chemistry Division, Commission V.5 (Electroanalytical Chemistry).1. *Biosensors and Bioelectronics*, *16*(1–2), 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00115-4](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00115-4)
7. Guo, Y., Liu, X., Wang, X., Iqbal, A., Yang, C., Liu, W., Qin, W. (2015). Carbon dot/NiAl-layered double hydroxide hybrid material: facile synthesis, intrinsic peroxidase-like catalytic activity and its application. *RSC Advances*, *5*(116), 95495–95503. <https://doi.org/10.1039/C5RA18087B>
8. Chen, L., Sun, B., Wang, X., Qiao, F., Ai, S. (2013). 2D ultrathin nanosheets of Co–Al layered double hydroxides prepared in l-asparagine solution: enhanced peroxidase-like activity and colorimetric detection of glucose. *Journal of Materials Chemistry B*, *1*(17), 2268. <https://doi.org/10.1039/c3tb00044c>
9. Yang, W., Li, J., Liu, M., Ng, D. H. L., Liu, Y., Sun, X., Yang, J. (2019). Bioinspired hierarchical CoAl-LDH/MFe₂O₄(Ni, Zn, Co) as peroxidase mimics for colorimetric

- detection of glucose. *Applied Clay Science*, *181*, 105238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105238>
10. Su, L., Yu, X., Qin, W., Dong, W., Wu, C., Zhang, Y., ... Feng, S. (2017). One-step analysis of glucose and acetylcholine in water based on the intrinsic peroxidase-like activity of Ni/Co LDHs microspheres. *Journal of Materials Chemistry B*, *5*(1), 116–122. <https://doi.org/10.1039/C6TB02273A>
 11. Zhan, T., Kang, J., Li, X., Pan, L., Li, G., Hou, W. (2018). NiFe layered double hydroxide nanosheets as an efficiently mimic enzyme for colorimetric determination of glucose and H₂O₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *255*, 2635–2642. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.074>
 13. Zhao, J., Xie, Y., Yuan, W., Li, D., Liu, S., Zheng, B., Hou, W. (2013). A hierarchical Co–Fe LDH rope-like nanostructure: facile preparation from hexagonal lyotropic liquid crystals and intrinsic oxidase-like catalytic activity. *Journal of Materials Chemistry B*, *1*(9), 1263. <https://doi.org/10.1039/c2tb00389a>
 14. Xie, J. X., Chen, W. J., Wu, X. X., Wu, Y. Y., Lin, H. (2017). Enhanced luminol chemiluminescence by Co–Fe LDH nanoplates and its application in H₂O₂ and glucose detection. *Analytical Methods*, *9*(6), 974–979. <https://doi.org/10.1039/C6AY02731H>
 12. Shen, W., Sun, J., Seah, J. Y. H., Shi, L., Tang, S., Lee, H. K. (2018). Needle-based sampling coupled with colorimetric reaction catalyzed by layered double hydroxide peroxidase mimic for rapid detection of the change of d -glucose levels with time in bananas. *Analytica Chimica Acta*, *1001*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.003>
 15. Asif, M., Aziz, A., Dao, A. Q., Hakeem, A., Wang, H., Dong, S., ... Liu, H. (2015). Real-time tracking of hydrogen peroxide secreted by live cells using MnO₂ nanoparticles intercalated layered double hydroxide nanohybrids. *Analytica Chimica Acta*, *898*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.053>
 17. Asif, M., Haitao, W., Shuang, D., Aziz, A., Zhang, G., Xiao, F., Liu, H. (2017). Metal oxide intercalated layered double hydroxide nanosphere: With enhanced electrocatalytic activity towards H₂O₂ for biological applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *239*, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.010>
 17. Asif, M., Liu, H., Aziz, A., Wang, H., Wang, Z., Ajmal, M., ... Liu, H. (2017). Core-shell iron oxide-layered double hydroxide: High electrochemical sensing performance of H₂O₂ biomarker in live cancer cells with plasma therapeutics. *Biosensors and Bioelectronics*, *97*, 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.05.057>
 19. Habibi, B., Azhar, F. F., Fakkar, J., Rezvani, Z. (2017). Ni–Al/layered double hydroxide/Ag nanoparticle composite modified carbon-paste electrode as a renewable electrode and novel

- electrochemical sensor for hydrogen peroxide. *Analytical Methods*, 9(12), 1956–1964. <https://doi.org/10.1039/C6AY03421G>
20. Yang, Z., Tjiu, W. W., Fan, W., Liu, T. (2013). Electrodepositing Ag nanodendrites on layered double hydroxides modified glassy carbon electrode: Novel hierarchical structure for hydrogen peroxide detection. *Electrochimica Acta*, 90, 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.038>
 21. Jin, R., Li, L., Lian, Y., Xu, X., Zhao, F. (2012). Layered double hydroxide supported Prussian blue nanocomposites for electrocatalytic reduction of H₂O₂. *Analytical Methods*, 4(9), 2704. <https://doi.org/10.1039/c2ay25306b>
 22. Cosnier, S., Mousty, C., Gondran, C., Lepellec, A. (2006). Entrapment of enzyme within organic and inorganic materials for biosensor applications: Comparative study. *Materials Science and Engineering: C*, 26(2–3), 442–447. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.077>
 23. Mignani, A., Scavetta, E., Tonelli, D. (2006). Electrodeposited glucose oxidase/anionic clay for glucose biosensors design. *Analytica Chimica Acta*, 577(1), 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.041>
 24. Ding, S.-N., Shan, D., Xue, H.-G., Zhu, D.-B., Cosnier, S. (2009). Glucose Oxidase Immobilized in Alginate/Layered Double Hydroxides Hybrid Membrane and Its Biosensing Application. *Analytical Sciences*, 25(12), 1421–1425. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.1421>
 25. Shi, Q., Han, E., Shan, D., Yao, W., Xue, H. (2008). Development of a high analytical performance amperometric glucose biosensor based on glucose oxidase immobilized in a composite matrix: layered double hydroxides/chitosan. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 31(6), 519–526. <https://doi.org/10.1007/s00449-007-0190-4>
 26. Tonelli, D., Scavetta, E., Giorgetti, M. (2013). Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(2–3), 603–614. <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6586-2>
 26. Gualandi, I., Tessarolo, M., Mariani, F., Arcangeli, D., Possanzini, L., Tonelli, D., ... Scavetta, E. (2020). Layered Double Hydroxide-Modified Organic Electrochemical Transistor for Glucose and Lactate Biosensing. *Sensors*, 20(12), 3453. <https://doi.org/10.3390/s20123453>
 28. Colombari, M., Ballarin, B., Carpani, I., Guadagnini, L., Mignani, A., Scavetta, E., Tonelli, D. (2007). Glucose Biosensors Based on Electrodes Modified with Ferrocene Derivatives Intercalated into Mg/Al Layered Double Hydroxides. *Electroanalysis*, 19(22), 2321–2327. <https://doi.org/10.1002/elan.200703985>

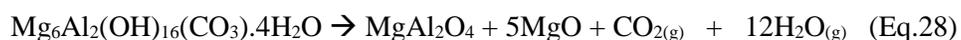
29. Taviot-Guého, C., Prévot, V., Forano, C., Renaudin, G., Mousty, C., Leroux, F. (2018). Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Advanced Functional Materials*, 28(27), 1703868. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703868>
30. Shan, D., Cosnier, S., Mousty, C. (2003). HRP Wiring by Redox Active Layered Double Hydroxides: Application to the Mediated H₂O₂ Detection. *Analytical Letters*, 36(5), 909–922. <https://doi.org/10.1081/AL-120019252>
31. Mousty, C., Forano, C., Fleutot, S., Dupin, J.-C. (2009). Electrochemical Study of Anionic Ferrocene Derivatives Intercalated in Layered Double Hydroxides: Application to Glucose Amperometric Biosensors. *Electroanalysis*, 21(3–5), 399–408. <https://doi.org/10.1002/elan.200804407>
32. Shan, D., Yao, W., Xue, H. (2007). Electrochemical study of ferrocenemethanol-modified layered double hydroxides composite matrix: Application to glucose amperometric biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(3), 432–437. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.06.007>
32. Farhat, H., Taviot-Gueho, C., Monier, G., Briois, V., Forano, C., & Mousty, C. (2020). Insights into the Structure and the Electrochemical Reactivity of Cobalt-Manganese Layered Double Hydroxides: Application to H₂O₂ Sensing. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(28), 15585–15599. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03860>
33. Shan, D., Yao, W., Xue, H. (2006). Amperometric Detection of Glucose with Glucose Oxidase Immobilized in Layered Double Hydroxides. *Electroanalysis*, 18(15), 1485–1491. <https://doi.org/10.1002/elan.200603545>
34. Mignani, A., Scavetta, E., Guadagnini, L., Tonelli, D. (2009). Comparative study of protective membranes for glucose biosensors based on electrodeposited hydrotalcites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 136(1), 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.048>
35. Ren, G., Xu, X., Liu, Q., Cheng, J., Yuan, X., Wu, L., Wan, Y. (2006). Electrospun poly(vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12), 1559–1564. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.05.005>
36. Zhao, S., Zhang, K., Bai, Y., Yang, W., Sun, C. (2006). Glucose oxidase/colloidal gold nanoparticles immobilized in Nafion film on glassy carbon electrode: Direct electron transfer and electrocatalysis. *Bioelectrochemistry*, 69(2), 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2006.01.001>

37. Razmi, H., Mohammad-Rezaei, R. (2013). Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination. *Biosensors and Bioelectronics*, 41, 498–504. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.09.009>
38. Adachi-Pagano, M., Forano, C., Besse, J.-P. (2000). Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications*, (1), 91–92. <https://doi.org/10.1039/a908251d>
39. Vialat, P., Leroux, F., Mousty, C. (2015). Hybrid Co₂Al-ABTS/reduced graphene oxide Layered Double Hydroxide: Towards O₂ biocathode development. *Electrochimica Acta*, 158, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.132>
40. Mazurenko, I., Monsalve, K., Infossi, P., Giudici-Ortoni, M.-T., Topin, F., Mano, N., Lojou, E. (2017). Impact of substrate diffusion and enzyme distribution in 3D-porous electrodes: a combined electrochemical and modelling study of a thermostable H₂/O₂ enzymatic fuel cell. *Energy & Environmental Science*, 10(9), 1966–1982. <https://doi.org/10.1039/C7EE01830D>
41. Han, E., Shan, D., Xue, H., Cosnier, S. (2007). Hybrid Material Based on Chitosan and Layered Double Hydroxides: Characterization and Application to the Design of Amperometric Phenol Biosensor. *Biomacromolecules*, 8(3), 971–975. <https://doi.org/10.1021/bm060897d>

Chapitre V : Nouvelles phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

1 Introduction

La calcination des phases hydroxydes doubles lamellaires (HDL) a été largement exploitée comme stratégie de synthèse d'oxydes mixtes métalliques très dispersés, de composition chimique variable et présentant des propriétés physico-chimiques ajustables, [1], pour des applications variées comme catalyseurs pour la synthèse organique [2], comme matériaux d'absorption de polluants [3] ou pour des procédés d'oxydation avancés pour le traitement des eaux industrielles ou de rejets [4], comme matériaux pour la vectorisation et le relargage contrôlé de médicaments [5], pour la capture et le stockage du CO₂ [6], ou encore comme matériaux d'électrode pour batteries [7]. En fonction de la composition en métaux divalents (M^{II}) et trivalents (M^{III}) du précurseur HDL et des conditions de calcination, des oxydes mixtes amorphes ou cristallisés peuvent être obtenus, mais aussi des mélanges d'oxydes ou encore un seul oxyde pur. L'intérêt d'utiliser un précurseur HDL, préparé par chimie douce en voie aqueuse, est que cette structure favorise une répartition homogène des cations métalliques dans la matrice et l'obtention d'oxydes mixtes purs à basse température. Comme l'on montré Shi-Tong Zhang et al. [8], la phase Mg₂Al-CO₃ subit, au cours de la calcination, une transformation thermique topotactique qui maintient jusqu'à 450°C la distribution cationique initiale ; au-delà, la structure s'effondre et les cations se dispersent. De manière générale, aux températures élevées de calcination (> 900°C), la phase spinelle M^{II}M^{III}₂O₄ cristallise en présence de l'oxyde du métal divalent M^{II}O [9], comme le montre l'équation 28 relative à la décomposition haute température (1000°C) de l'hydrotalcite.



Comme les HDL contenant des métaux de transition à valences mixtes, les oxydes métalliques à valences mixtes (MMO) suscitent actuellement un intérêt croissant pour des applications dans des procédés de développement durable comme la production, le stockage et la conversion d'énergie, [10–13], le traitement des pollutions [14] tel que l'oxydation des composés organiques volatils [15], ou les procédés de chimie verte [16, 17]. Cet intérêt est dû à des stabilités thermiques élevées, des propriétés acido-basiques et redox, des surfaces spécifiques et des porosités ajustables. Grâce à des états de valence ajustables, la calcination sous air des phases HDL contenant plusieurs métaux de transition 3d, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr conduit en général à des oxydes monophasés de type spinelle. Récemment, une revue sur des spinelles à base de Co, MCo₂O₄ (M = Co, Ni, Zn, Cu, Fe, et Mn) a présenté les développements actuels de ces phases [10]. La 1^{ère} partie de ce travail de thèse a montré qu'il était possible d'obtenir des phases HDL Co_RMn pures avec un

rapport Co/Mn ajustable. Il nous a semblé pertinent pour valoriser ces résultats et d'étudier les oxydes mixtes de type spinelle issus de leur calcination.

1.1 La structure spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

Une description générale et brève de la structure spinelle s'impose. Etudiée pour la première fois par Bragg en 1915 [18], elle dérive d'oxydes mixtes de formule générale AB_2O_4 (unités formulaires, avec A-B : $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}$; $\text{A}^{4+}\text{B}^{2+}$; A^{6+}B^+) par analogie à l'oxyde de magnésium et d'aluminium MgAl_2O_4 . Dans cette structure, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), où le cation A^{II} occupe les sites tétraédriques (Td) et le cation B^{III} occupe les sites octaédriques (Oc). Chaque maille contient 8 unités formulaires donc 32 anions associés à 32 sites octaédriques (Oc) et 64 sites tétraédriques (Td). Seulement 1/8 des sites (Td) (12,5%) et 1/2 des sites (Oc) (50%) sont occupés par les cations [19]. Dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est complexe. On parle alors de spinelles intermédiaires qu'on peut définir par un taux d'inversion x donné par la formule générale :



Lorsque $x = 0$, tous les cations A occupent les sites Td et tous les cations B les sites Oc ; la spinelle est dite normale ou directe.

Lorsque $x = 1$, les cations A et la moitié des cations B occupent les sites Oc et l'autre moitié des cations B occupent les sites Td ; la spinelle est dite inverse.

Lorsque $0 < x < 1$, une fraction des cations B occupent les sites Oc, on parle d'inversion partielle.

Avec une configuration d^6 pour Co^{III} et d^7 pour Co^{II} , l'énergie de stabilisation du champ cristallin favorise les cations Co^{III} en site Oc et par conséquent les cations Co^{II} en site Td et la spinelle Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) est directe ou normale. La phase Co_3O_4 , cristallise dans le système cubique, dans le groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$ (n° 227) avec un paramètre de maille $a = 8,084 \text{ \AA}$ [20]. Dans le cas de Mn_3O_4 , la configuration d^4 du Mn^{III} favorise une distorsion tétragonale en site octaédrique, due à l'effet Jahn-Teller et Mn_3O_4 cristallise dans le système tétragonal, dans le groupe d'espace $\text{I}4_1/\text{amd}$ (n° 141) avec des paramètres de maille $a = 5,7671 \text{ \AA}$ et $c = 9,4521 \text{ \AA}$ [21]. Des nombreuses études, se sont intéressées ensuite aux solutions solides mixtes $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Il a été montré que pour des phases riches en manganèse (ex. CoMn_2O_4) la phase est

tétraogonale (Fig. 113A) alors que la phase Co_2MnO_4 est cubique [22] (Fig. 113B). Une transition de phase cubique/tétraogonale, est observée à un certain taux de Mn.

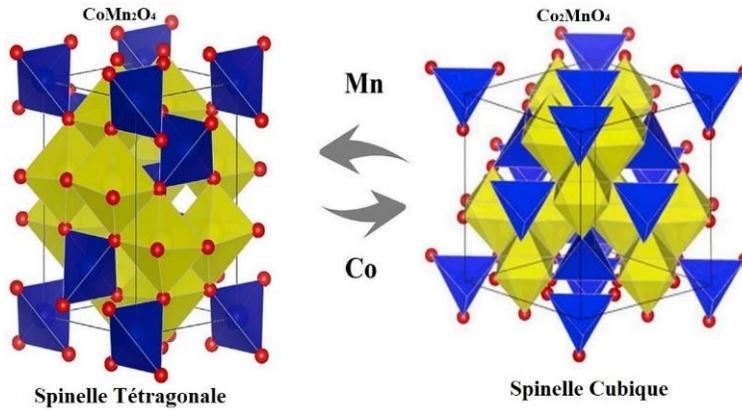


Figure 113 : Schéma de transformation structurale de la spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ tétraogonale (A) en $\text{Co}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ cubique (B) d'après [22].

L'influence du rapport $R = \text{Mn}/\text{Co}$ sur cette transition de phase est mise en évidence sur le diagramme de phase Température-Concentration obtenu sous air du système $\text{MnO}_x\text{-CoO}_x$ [23]. En effet, pour une température égale à 900°C , si $R \geq 2$, la phase est tétraogonale, pour $R = 0,5$ la phase est uniquement cubique (Fig. 114).

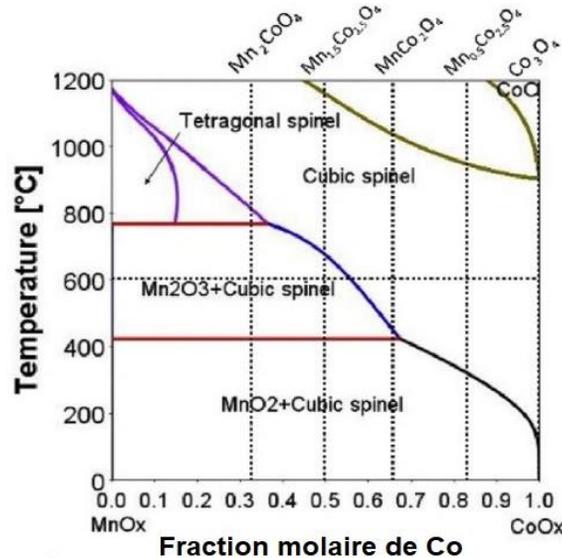


Figure 114 : Diagramme de phase du système $\text{MnO}_x\text{-CoO}_x$ d'après [23].

Zhen-Yu Tian et al. [24] ont montré que pour des films $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ déposés sur support de silicium la transition cubique-tétragonal intervenait pour une valeur de $x = 1,23$ soit un rapport $\text{Co}/\text{Mn} = 1,45$ (rapport $\text{Mn}/\text{Co} = 0,69$) (Fig. 115).

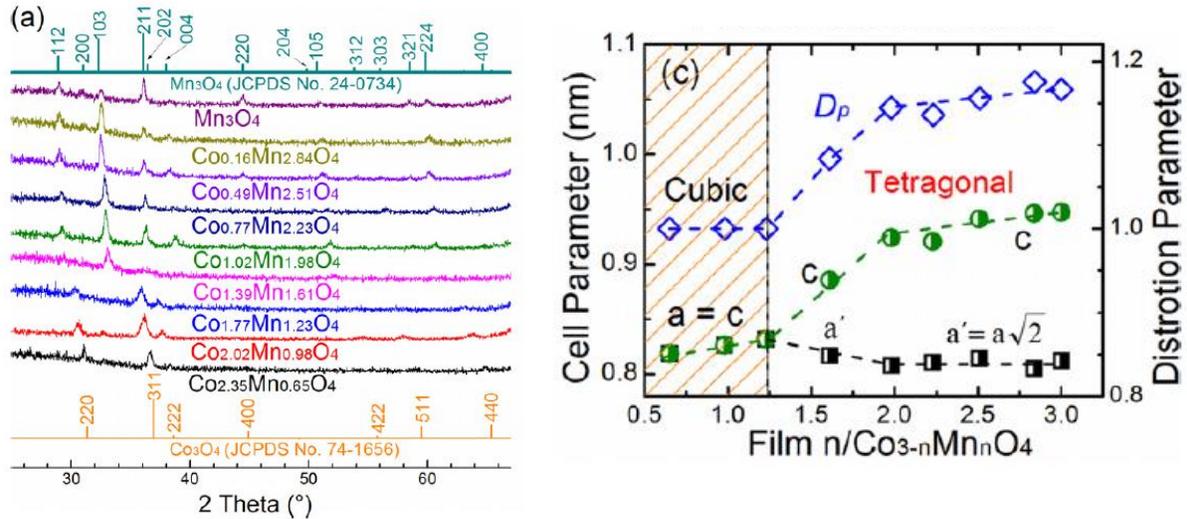
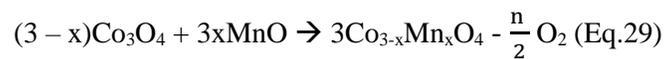


Figure 115 : Diffractogrammes RX (a) et variation des paramètres de mailles (c) de phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ d'après [24].

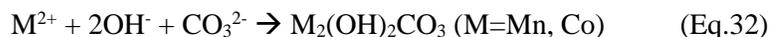
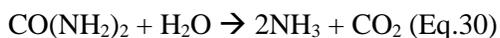
1.2 Synthèse des phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

Plusieurs méthodes de synthèses ont été mises en œuvre pour préparer ces spinelles. La méthode par voie solide dite méthode céramique, réalisée par frittage de deux solides Co_3O_4 et MnO (ou Mn_3O_4) à hautes températures ($T > 800^\circ\text{C}$) a été historiquement utilisée pour la synthèse de phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ [25–27]. La réaction de formation de la phase est la suivante (Eq.29) :



La voie liquide, avant calcination est désormais majoritairement préférée car elle permet l'obtention d'oxydes mixtes, chimiquement plus homogènes et à surfaces spécifiques et porosités élevées. Cette méthode de synthèse se fait en plusieurs étapes, une 1^{ère} étape de précipitation en voie liquide par coprecipitation des deux cations dans la proportion souhaitée soit sous la forme d'oxalates (ou autres carboxylates) mixtes $\text{Mn}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [28] (voie oxalate), soit sous la forme d'hydroxydes mixtes Mn_{1-

$\alpha\text{Co}_\alpha(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ à l'aide d'un agent basique (NaOH, $\text{NH}_{3\text{aq}}$) ou d'une base retard comme l'urée (Eq.30-32) :



Les phases coprécipitées sont finalement calcinées à des températures variables ($T \geq 400^\circ\text{C}$) [29]. Une étape intermédiaire de traitement hydrothermal [30] est parfois utilisée pour favoriser la précipitation totale des cations et s'assurer du rapport CoMn désiré. La méthode par dépôt chimique en phase vapeur (méthode CVD) a aussi été mise en œuvre pour préparer des spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ [24].

A notre connaissance, la seule phase spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, préparée à partir d'une phase HDL, est la phase CoMn_2O_4 rapportée par Pan et al [31]. Le précurseur HDL CoMn a été obtenu par coprécipitation d'acétate de Co(II) et Mn(II) par $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ à pH=10 en présence d'un mélange d'éthylène diamine/ NaNO_3 sous reflux à 80°C pendant 30min. Le précipité lavé et séché a été calciné sous Ar à 800°C pendant 2 h pour former la phase CoMn_2O_4 .

D'autres études ont montré que des phases HDL à base de Co et d'ions M^{3+} (Al, Fe, Ga, In) [32] se décomposent de manière irréversible sous air pour donner des oxydes présentant la structure spinelle. La formation de la phase spinelle quel que soit le rapport Co/ M^{3+} initial est facilitée par l'ajustement du degré d'oxydation du Co ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) au rapport contraint $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 1/2$ de la formule de la spinelle. Lorsque la décomposition est effectuée sous N_2 , l'oxydation de Co^{II} est bloquée, et l'oxyde CoO est formé. Dans ces conditions, l'empêchement de la formation de la spinelle à basse température permet la régénération de la phase HDL par réhydratation. Pour les phases mixtes CoMn, l'augmentation du taux de manganèse dans la phase spinelle $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ augmente la stabilité thermique de l'oxyde de 650°C pour Co_3O_4 jusqu'à 765°C pour $\text{Co}_{1,77}\text{Mn}_{1,23}\text{O}_4$ dans le domaine de la spinelle cubique et jusqu'à 800°C pour Mn_3O_4 dans le domaine de la spinelle tétragonale [24].

1.3 Applications des phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$

Les phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ont fait l'objet d'étude pour diverses applications dont principalement en catalyse et dans le domaine de l'énergie. Ces oxydes présentent par exemple une activité catalytique très élevée pour l'oxydation totale du toluène en CO_2 [33, 34], supérieure à celle des phases Co_3O_4 , MnO_x et $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_x$. Des réactions d'oxydation du 2-propanol [35], et du propène [24] ont aussi été publiées. D'après B.A. Jibril [36] l'activité catalytique de ces oxydes mixtes est corrélée à la valeur des énergies de bande interdite (Band gap, Bg). Les phases spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ présentent des structures de bandes associées à deux énergies de bande, reliées aux transferts de charge entre les ions O^{2-} et les cations métalliques M^{3+} et M^{2+} . Une diminution des énergies de Bg favoriserait la mobilité des oxygènes du réseau et augmenterait la réductibilité des cations métalliques. Une spinelle avec des Bg plus faibles aurait une activité catalytique plus élevée. La catalyse du propène par la spinelle $\text{Co}_{2,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_4$ illustre cette réactivité particulière. En effet, par rapport à d'autres catalyseurs la spinelle $\text{Co}_{2,35}\text{Mn}_{0,65}\text{O}_4$ oxyde totalement le propène à des températures plus basses (410°C).

Le 2^{ème} domaine d'application (en nombre de publications) des spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ concerne la réaction l'électrolyse de l'eau (water splitting) pour la production d'hydrogène (HER), le combustible renouvelable par excellence. Dans ce procédé, la réaction d'évolution d'oxygène (OER) est la réaction limitante du procédé du fait d'une barrière énergétique élevée qui doit être contournée, ainsi que de sa cinétique lente et de la grande surtension de la réaction oxydation de l'eau. Ainsi les spinelles $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ont été utilisées comme matériau d'électrode pour la réaction électro-catalytique OER [37], les performances de ces systèmes sont améliorées grâce à leurs combinaison avec des nanotubes de carbone dopés à l'azote (CTN) [38]. En photocatalyse, les systèmes les plus performants combinent un photocatalyseur à un semi-conducteur (ou cocatalyseur) qui favorise l'extraction de trous photogénérés au sein du photocatalyseur qui conduit à une réactivité de surface améliorée pour l'oxydation de l'eau (OER). Ces systèmes composites sont considérés comme des jonctions de type p-n. Mn_3O_4 et Co_3O_4 étant des semi-conducteurs de type p, les spinelles $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ dopées au Co, associées à des photocatalyseurs tels que BiVO_4 ou SrTiO_3 , ont montré des performances intéressantes pour ce type d'application [39, 40]. La présence de Co et Mn dans des valences mixtes favorise la conduction électronique, les transferts de charge et la formation des énergies de bande favorables comme le montre la Figure 116 d'après Yoshinaga et al.[39].

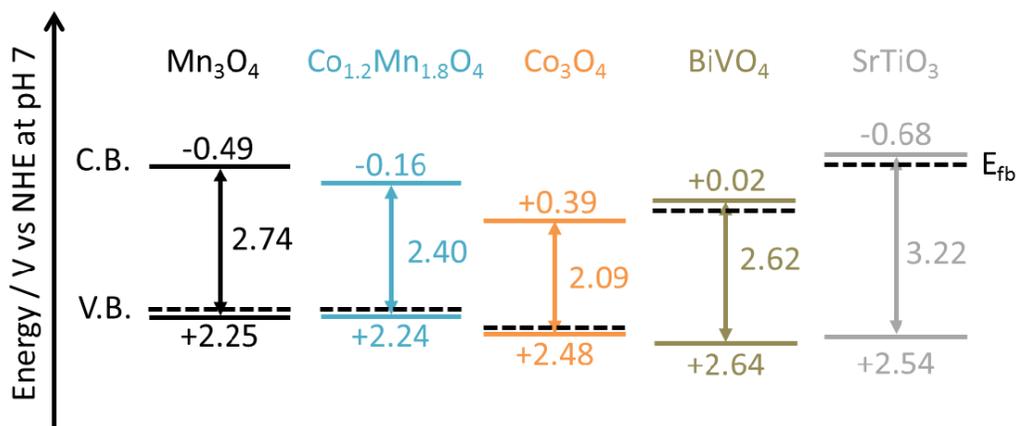


Figure 116 : Structure de bandes de spinelles à base de $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, BiVO_4 et SrTiO_3 d'après [39].

Dans ce chapitre, la transformation des précurseurs HDL Co_RMn en phases spinelles Co_RMn -Spin est décrite à l'aide des techniques ATG et DRX en température. Les caractérisations multi-techniques des phases spinelles obtenues par calcination des précurseurs HDL Co_RMn sont présentées.

2 Transformation thermique des précurseurs HDL :

2.1 Analyse thermogravimétrique de la série HDL Co_RMn

La décomposition thermique des phases HDL Co_RMn a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG). L'analyse des thermogrammes nous permet de déterminer les différents événements thermiques (domaines de température et pertes de masse) au cours de la transformation des HDL en spinelles et de calculer des compositions chimiques en accord avec les analyses élémentaires. Les analyses ont été réalisées sous air entre 20°C et 900°C avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹.

Les figures 117A et 117B présentent respectivement les thermogrammes des échantillons HDL Co_RMn . et les courbes dérivées des thermogrammes (DTG). Les pertes de masses sont continues sur tout le domaine thermique, cependant il est possible de distinguer des domaines de décomposition spécifiques, analogues à ceux identifiés dans la littérature pour les HDL, à l'exception du rapport $R = 1$. Le tableau 20 recense les différents domaines, les pertes de masses correspondantes et les masses molaires des précurseurs HDL Co_RMn , calculées à partir des pertes de masse totales, des rapports Co/Mn obtenus par EDS et des pourcentages relatifs des cations Co^{II} , Co^{III} , Mn^{II} et Mn^{III} déterminés par XPS. Globalement on trouve quatre

étapes de décomposition, correspondant aux domaines de température respectifs de 20°C – 160°C, 160°C - 460°C, 460°C – 700°C et 700°C - 900°C.

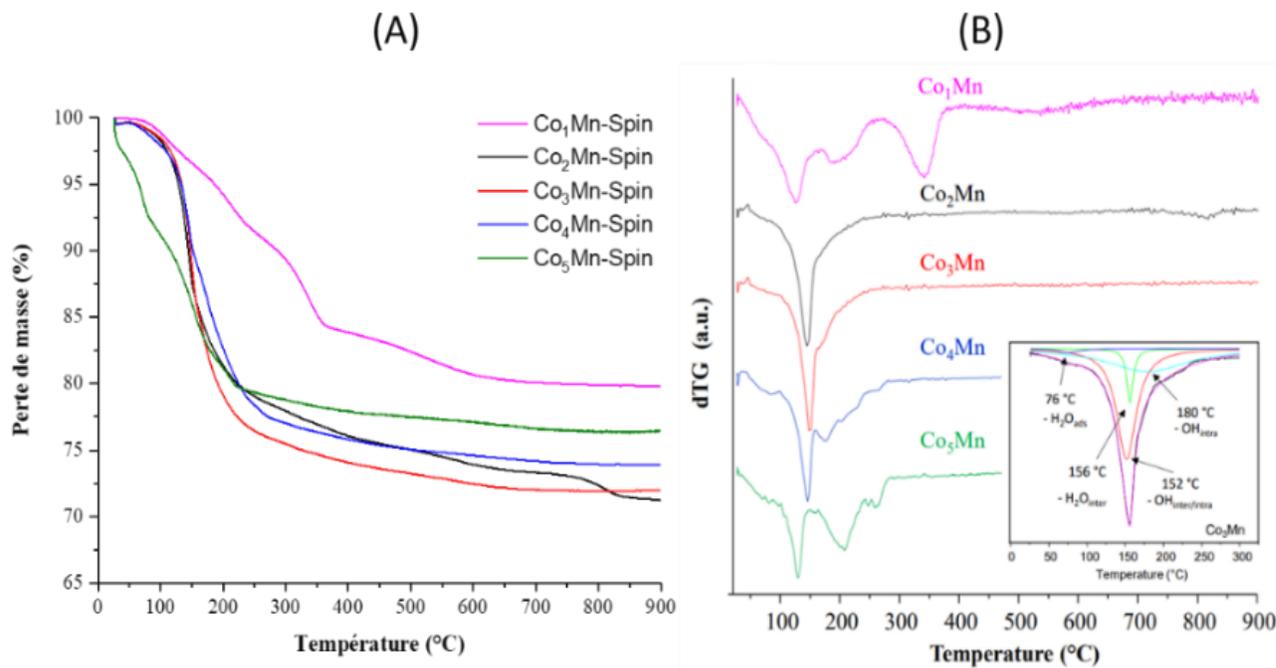


Figure 117 : Thermogrammes et courbes DTG de la série HDL Co_RMn .

La première perte de masse qui apparaît à une température inférieure à 120°C correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau. La perte de l'eau localisée dans le domaine inter-lamellaire, se fait à une température plus élevée de $T=20 - 160^\circ\text{C}$. L'analyse ATG couplée à la spectrométrie de masse met en évidence le commencement de la décomposition des carbonates dès ces basses températures (Fig. 118). La deuxième perte de masse est enregistrée entre 160 - 460°C et peut être associée au départ des groupements hydroxyles (formation d'eau) et à celui des anions carbonates de compensation (formation de CO_2) pour donner lieu à une décomposition des structures lamellaires et formation des oxydes mixtes dérivés. Les pertes de masses associées aux 3èmes et 4èmes étapes de décomposition sont plus faibles et proviennent de l'élimination des résidus CO_2 et O_2 . On notera que les HDL Co_2Mn et Co_3Mn présentent la plus grande perte de masse, cette valeur pourrait s'expliquer par la présence d'anions (OH^-) dans l'espace interfeuillet, comme trouvé par affinement du pic DTG (Fig. 117B) et aussi par l'affinement Rietveld pour ce dernier Co_3Mn (chapitre 1)

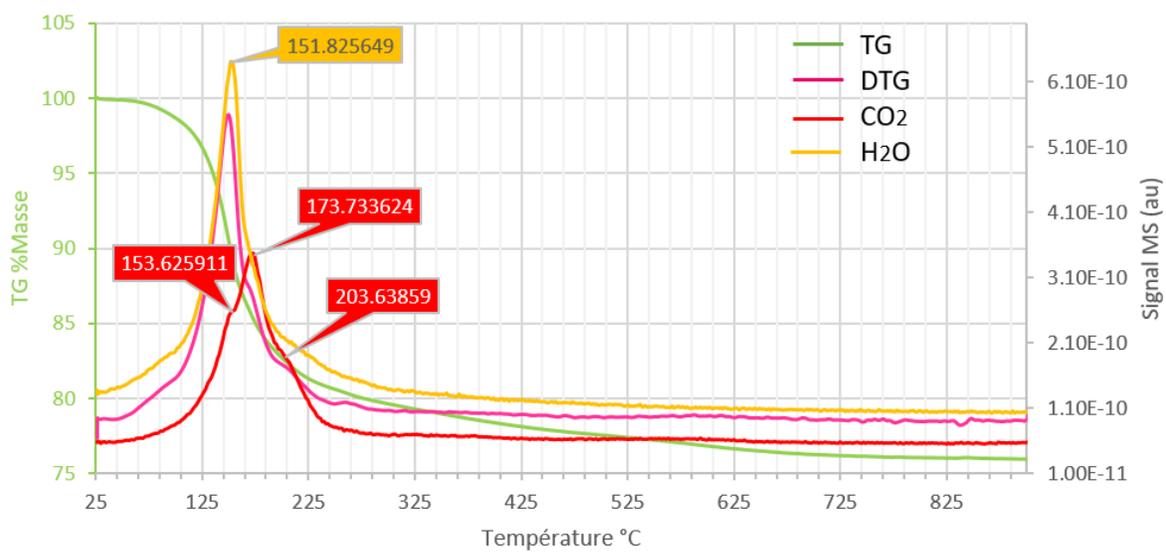


Figure 118 : Signaux TG, DTG et MS (H₂O et CO₂) de la phase HDL Co₃Mn.

Tableau 20 : Formulation des phases HDL Co_RMn.

R	Etape	Domaines de T (°C)	Perte de masse	Perte de masse	Composition chimique
			$\frac{\Delta m}{m}$ (%)	totale(%)	
1	1	20 – 167	8,26		
	2	167 – 266	5,61	24,32	
	3	266 – 406	6,67	+3,41%	-
	4	406 – 699	3,56	MnCO ₃ /Mn ₂ O ₃	
	5	699 – 900	0,22		
2	1	20 – 151	12,65		
	2	151 – 442	11,77		
	3	442 – 708	2,30	28,77	Co _{2,16} Mn _{0,84} (OH) ₆ (CO ₃) _{0,42} .2,10H ₂ O
	4	708 – 900	2,05		
3	1	20 – 161	14,86		
	2	161 – 439	11,44		
	3	439 – 702	1,69	28,03	Co _{2,28} Mn _{0,72} (OH) ₆ (CO ₃) _{0,48} .1,75H ₂ O
	4	702 – 900	0,04		
4	1	20 – 157	10,79		
	2	157 – 196	6,21		
	3	196 – 278	5,62	26,12	Co _{2,43} Mn _{0,57} (OH) ₆ (CO ₃) _{0,46} .1,34H ₂ O
	4	278 – 507	2,38		
	5	507 – 900	1,12		
5	1	20 – 137	7,38		
	2	137 – 216	8,62		
	3	216 – 279	4,37	23,64	Co _{2,46} Mn _{0,54} (OH) ₆ (CO ₃) _{0,28} .1,39H ₂ O
	4	279 – 469	1,85		
	5	469 – 900	1,42		

2.2 Etude de l'évolution structurale au cours de la calcination

L'étude *in situ* par diffraction des rayons X en fonction de la température a été réalisée à l'aide d'une chambre haute température HTK, muni d'un ruban de platine dont la position verticale a été préalablement ajustée à partir des pics de diffraction du platine ($2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ et 63°). L'objectif était d'observer la formation des phases spinelles à partir des précurseurs HDL Co_RMn. Les enregistrements ont été réalisés à

25°C, de 40°C à 200°C tous les 20°C, de 200°C à 500°C tous les 50°C et de 500°C à 1000°C tous les 100°C, soit 21 diffractogrammes par phase Co_RMn . La rampe de température appliquée est de 5°C/min. L'échantillon est maintenu 1 h à la température avant chaque enregistrement. On notera que dans ces conditions de calcination, la décomposition à une température T est plus avancée que pour les ATG. Les diffractogrammes les plus représentatifs du comportement thermique des phases HDL sont présentés sur la figure 119.

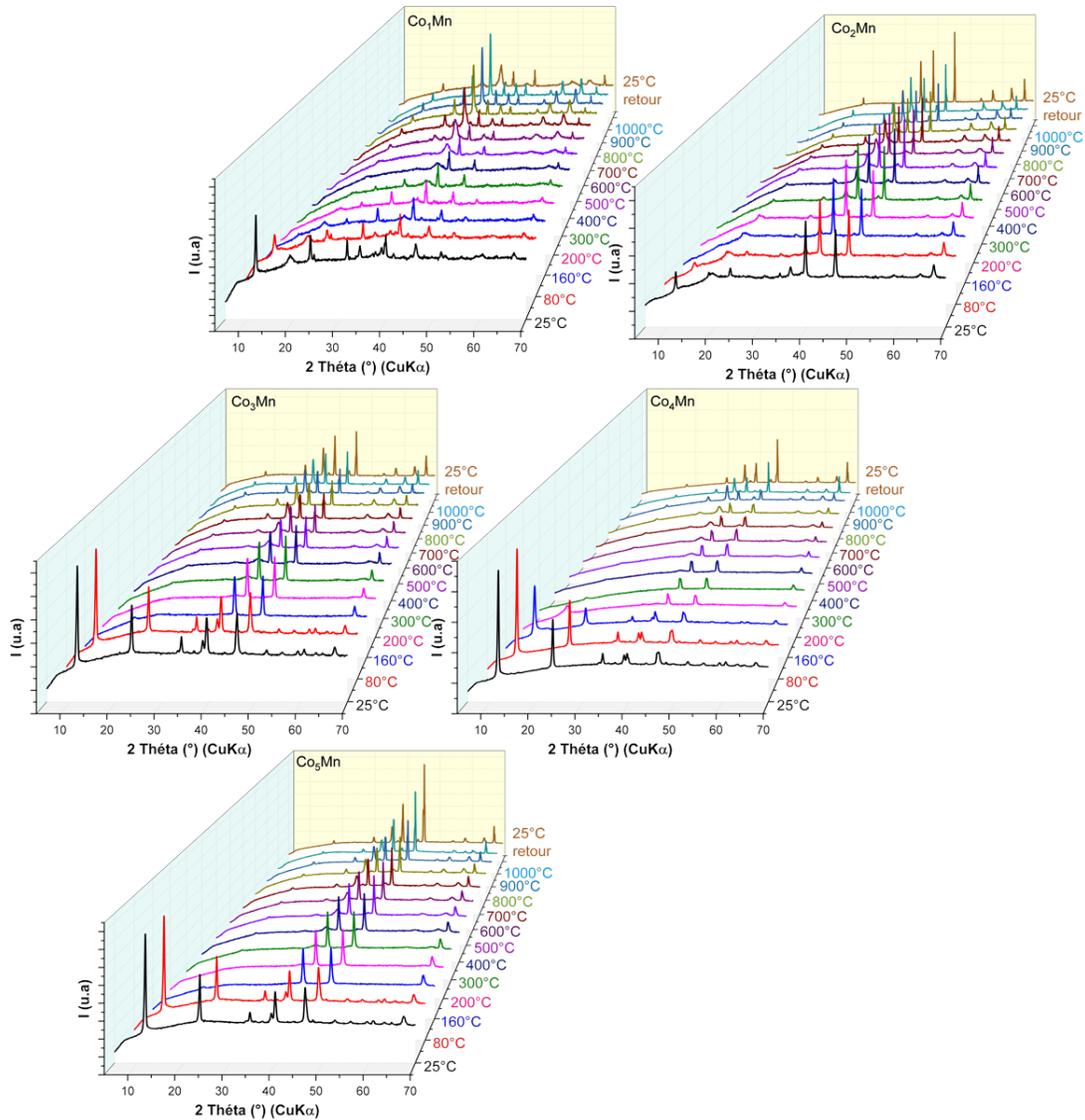


Figure 119 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour les phases HDL Co_RMn .

L'analyse du comportement des phases HDL Co_RMn aux basses températures montre que les raies de diffractions de la structure HDL se maintiennent jusqu'à une température de 80°C , au-delà les raies de diffraction disparaissent. Cette température limite très basse démontre une faible stabilité thermique des phases HDL Co_RMn . La phase Co_4Mn apparaît exceptionnellement plus stable. En accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse des gaz produits, à cette température, la déshydratation et une partie de la déshydroxylation des feuillets sont consommées. Le départ de l'eau inter-foliaire, des anions OH^- co-intercalés ainsi qu'une partie des anions carbonates CO_3^{2-} conduit dès ces basses températures à une perte de la structure HDL. Entre 80°C et 160°C , la décomposition thermique conduit à des phases totalement amorphes. Dès 160°C , la raie 311, la plus intense de la phase spinelle, apparaît à $35,9^\circ$ (2θ). Cette raie large à 160°C s'affine et se décale vers les bas theta jusqu'à 1000°C alors que les autres raies caractéristiques de la phase spinelle apparaissent (Fig. 120). On notera que la formation de la phase spinelle est observée plutôt pour les phases à faible teneur en cobalt, plus spécifiquement le rapport $R = 1, 2$ (Fig. 120A). Pour les rapports supérieurs, à $R > 3$, la formation des phases pré-spinelles est observée à partir de 400°C . Systématiquement, la cristallinité de ces oxydes augmente avec l'augmentation de la température. On notera qu'à 1000°C , les diffractogrammes X montrent des diagrammes X monophasés, composés des raies fines de la phase spinelle sans aucune impureté à l'exception du rapport $R = 1$ qui présente 2 rais supplémentaires de faibles intensités à $25,3^\circ$ et 33° (Fig. 120B).

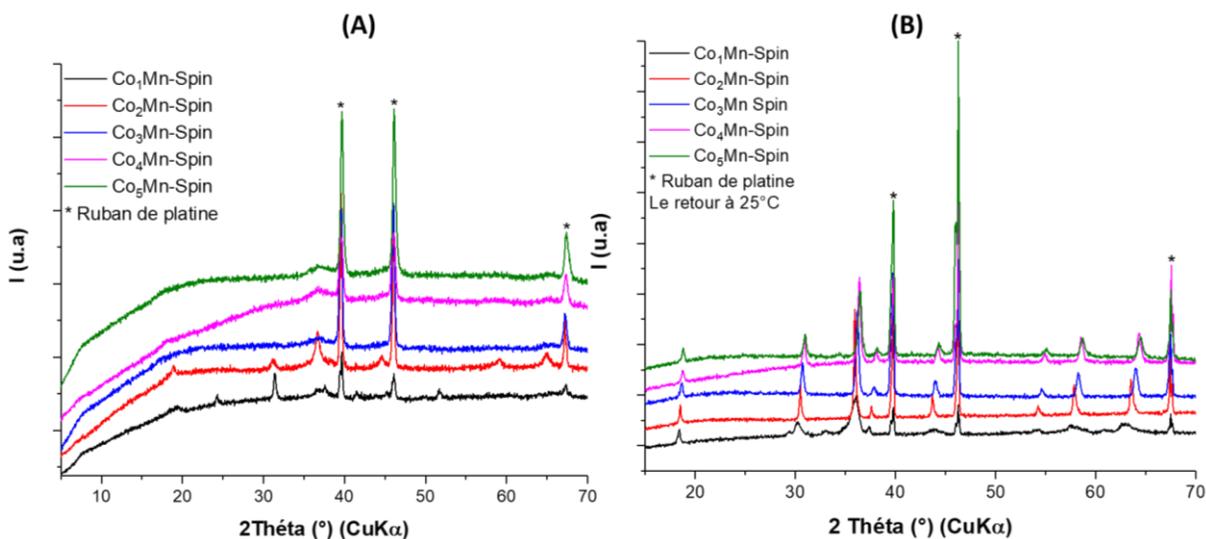


Figure 120 : Diffractogrammes X pour les phases HDL Co_RMn à 200°C (A) et à 25°C après calcination à 1000°C (B).

3 Caractérisations chimiques et structurales des phases $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$

3.1 Préparation et morphologie des phases $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$

Les phases spinelles HDL $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$ ($R = 1, 2, 3, 4, 5$) ont été préparées par séchage des suspensions HDL Co_RMn à 25°C pendant une nuit suivie d'une calcination dans un four à moufle à une température de 900°C pendant 2 h avec une vitesse de calcination de $10\text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air. Les poudres sont ensuite récupérées et broyées finement.

La série des $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$ obtenue à $T = 900^\circ\text{C}$, ont été caractérisées par MEB et les clichés sont présentés dans la figure 121. Après calcination les échantillons $\text{Co}_R\text{Mn-spin}$ conservent la morphologie plaquettaire des précurseurs HDL. Ils se présentent sous la forme de petites plaquettes de forme très hétérogènes, de taille polydisperse en moyenne entre 50 nm et 350 nm à l'exception de la phase $\text{Co}_2\text{Mn-Spin}$, pour laquelle des particules sphériques de taille inférieure à 50 nm avec un aspect fondu sont observées. Tous les échantillons présentent une forte agglomération des particules. C'est pour la phase $\text{Co}_1\text{Mn-Spin}$ que les plaquettes apparaissent plus homogènes avec des formes hexagonales. A partir de ces images il est difficile de faire une corrélation entre composition chimique et morphologie.

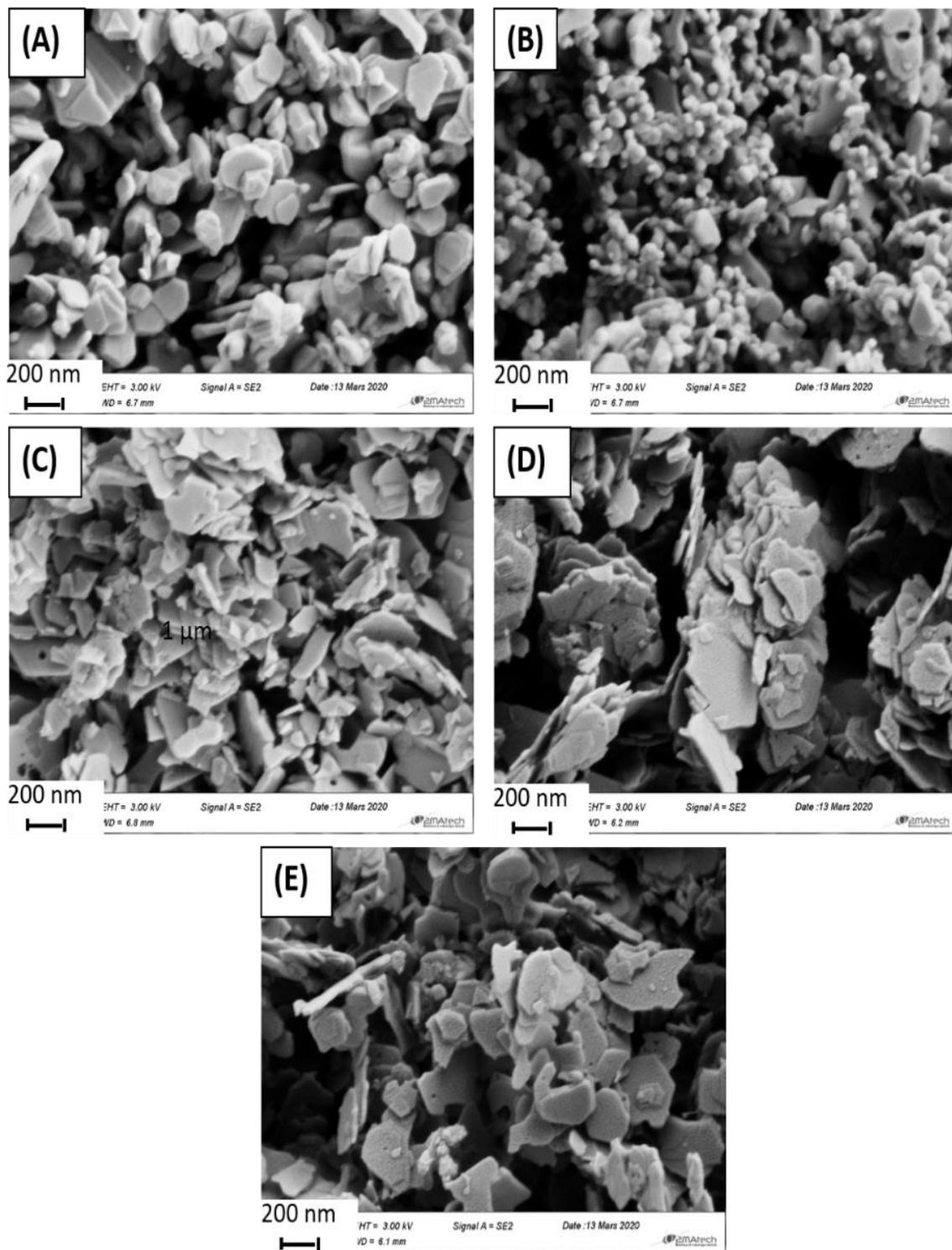


Figure 121 : Images MEB de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$: $\text{Co}_1\text{Mn-Spin}$ (x30 K) (A), $\text{Co}_2\text{Mn-Spin}$ (x3 K) (B), $\text{Co}_3\text{Mn-Spin}$ (x3 K) (C), $\text{Co}_3\text{Mn-Spin}$ (x3 K) (D), $\text{Co}_4\text{Mn-Spin}$ (x3 K) (E), $\text{Co}_5\text{Mn-Spin}$ (x3 K) (F).

3.2 Diffraction des Rayons X *ex-situ* des phases Co_RMn-Spin

La formation de phases spinelles Co_RMn-Spin (R = 1, 2, 3, 4, 5) pures est confirmée par diffraction des rayons X (Fig. 122).

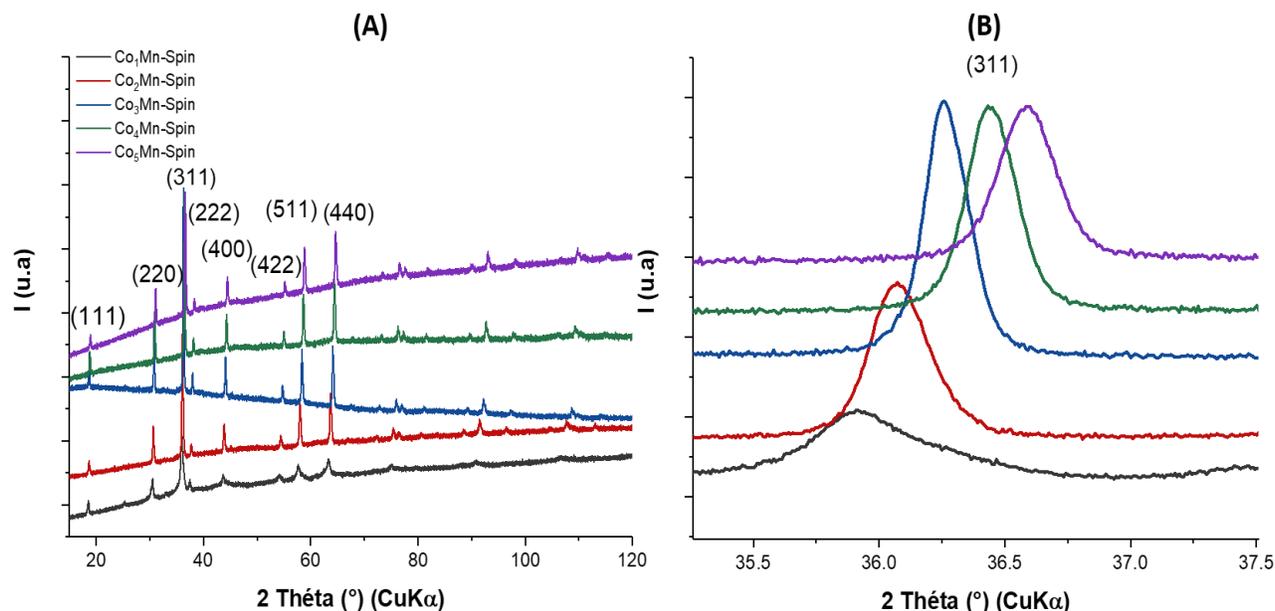


Figure 122 : (A) Diffractogrammes RX des phases Co_RMn-Spin (R = 1, 2, 3, 4, 5) et (B) déplacement de la raie (311) pour la série Co_RMn-Spin.

En effet, les diagrammes de diffraction X (Fig. 122A) révèlent la présence de raies de diffraction caractéristiques ((111), (220), (311), (400), (420), (422), (333) et (440)) de phases spinelles normales cristallisées dans un système cubique (JCPDS card no. 23-1237) avec le groupe d'espace Fd-3m (no.227). On note pour le rapport R = 1 des raies de diffraction plus larges, avec la présence de pics supplémentaires de très faibles intensités à $2\theta = 25,3^\circ$, $33,1^\circ$ et $61,1^\circ$ qui pourraient correspondre à la structure tétragonale puisqu'à ce rapport Co/Mn = 1, on s'approche de la limite de la transition structurale de la phase cubique en phase tétragonale ou encore à une contamination par Mn₂O₃ ($2\theta(222) \sim 33^\circ$). On remarque aussi que l'ensemble des distances inter-réticulaires (d_{hkl}) se déplacent vers les grands angles en 2θ quand le rapport R augmente (Fig. 122B). Cette observation a déjà été rapportée par Han et al. [26, 41]. Ceci s'explique par la diminution du paramètre de maille **a** due à la substitution progressive du cation Mn^{III} d⁴ haut spin de rayon $r_{Mn} = 0,645 \text{ \AA}$ par le Co^{III} d⁶ bas spin de rayon $r_{Co} = 0,530 \text{ \AA}$, quand R augmente. En effet, la variation du paramètre de maille **a** peut-être précisément conduite par la substitution progressive d'ions Mn^{III} par Co^{III}

de plus petit rayon ionique. Le paramètre de maille **a** moyen, a été déterminée en utilisant la relation des distances inter-réticulaires définie par l'expression [42] (Eq.33) :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Eq.33})$$

Le paramètre de maille varie de 8,26 à 8,11 Å en passant de R = 1 à R = 5 (Tableau 21).

Brik et al. [43] ont montré pour plus de 182 systèmes binaires une corrélation entre le paramètre de maille de la spinelle et les propriétés physico-chimiques des ions constitutifs. Ils proposent une relation mathématique qui permet de calculer le paramètre **a** en fonction des rayons ioniques et des électronégativités (Eq. 33) :

$$a_{\text{calc}} = 1,20740(R_{\text{M}^{\text{II}}} + R_{\text{O}}) + 2,67682(R_{\text{M}^{\text{III}}} + R_{\text{O}}) + 0,11573 (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{B}}) + 0,10840 (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{A}}) + 0,26705 \quad (\text{Eq. 34})$$

Les rayons ioniques et les électronégativités considérés sont respectivement ceux rapportés par Shannon et Prewitt [44] ($R_{\text{O}} = 3,44$, $R_{\text{Mn}} = 1,55$, $R_{\text{Co}} = 1,88$) et Pauling ($\chi_{\text{O}} = 3,44$, $\chi_{\text{Mn}} = 1,55$, $\chi_{\text{Co}} = 1,88$) en pondérant la relation en fonction de la composition et en considérant que le site Td est uniquement occupé par Co(II). Appliquée à nos compositions $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$, cette relation permet de calculer **a** (Tableau 21). La comparaison entre a_{exp} et a_{calc} montre un décalage de 0,281 (Å) mais la tendance de décroissance avec R est similaire (Fig. 123).

Tableau 21 : Paramètre de maille **a** et taille des cristallites suivant le plan (311) de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$.

Co_RMn-Spin	a_{exp} (Å)	a_{calc} (Å)	Taille des cristallites (nm)
1	8,269(2)	8,533	16,85(3)
2	8,234(3)	8,475	30,40(5)
3	8,217(5)	8,446	40,45(3)
4	8,165(4)	8,429	36,52(8)
5	8,119(6)	8,418	31,63(6)

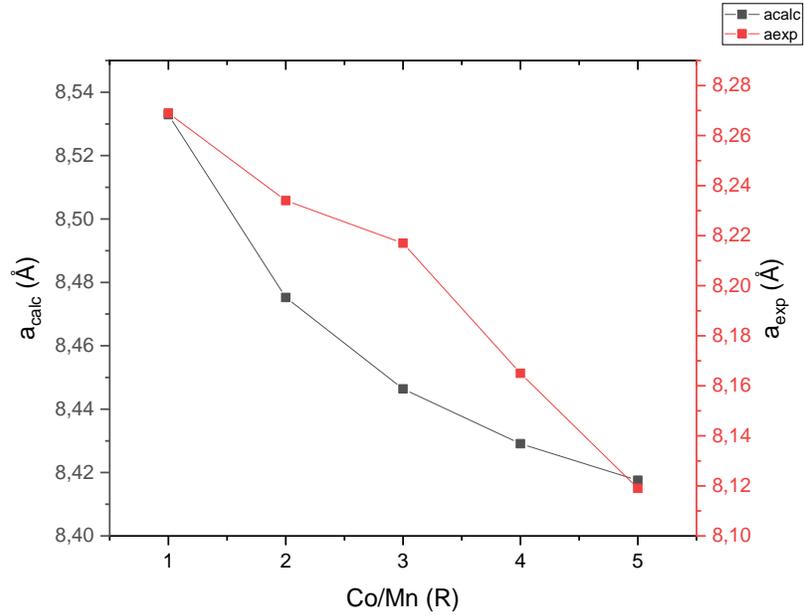


Figure 123 : Comparaison entre les valeurs de a_{exp} et a_{calc} en fonction de R pour la série $Co_RMn-Spin$.

Les tailles des domaines de cohérence cristallographique ont été estimées en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Eq.35) appliqué au pic de diffraction le plus intense soit la famille de plans (311) [45].

$$L_{311} = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos(\theta_{311})) \text{ (Eq.35)}$$

où

β = La largeur à mi-hauteur corrigée du paramètre instrumental

λ = La longueur d'onde des rayons X

K = Facteur forme = 0,9

θ_{311} = l'angle de diffraction des plans réticulaires (311)

La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du rapport Co/Mn, une valeur maximale de 40,45 nm pour le rapport R = 3, montrant une meilleure cristallinité de ce dernier. La taille diminue par la suite pour les R > 3 (Fig. 124).

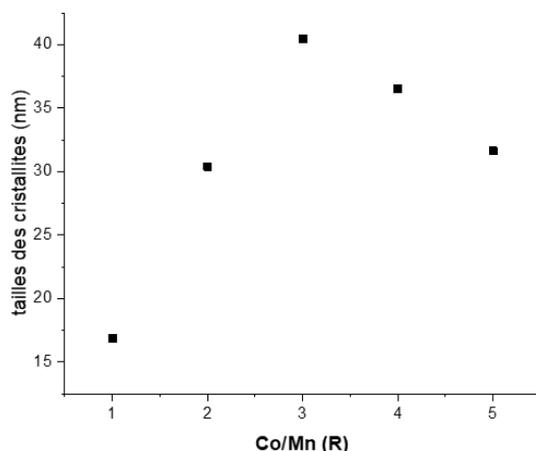


Figure 124 : Evolution des tailles de cohérence cristallographique des plans (311) en fonction de R pour la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$.

3.3 Spectroscopie Raman et infrarouge à transformée de Fourier IRTF.

Pour la structure spinelle cubique le groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$ prévoit 16 modes de vibrations $\text{RR} = \text{A}_{1\text{g}}(\text{R}) + \text{E}_{\text{g}}(\text{R}) + \text{F}_{1\text{g}}(\text{IN}) + 3\text{F}_{2\text{g}}(\text{R}) + 2\text{A}_{2\text{u}}(\text{IN}) + 2\text{E}_{\text{u}}(\text{IN}) + 4\text{F}_{1\text{u}}(\text{IR}) + 2\text{F}_{2\text{u}}(\text{IN})$ dont cinq modes actifs en raman (R) ($\text{A}_{1\text{g}} + \text{E}_{\text{g}} + 3\text{F}_{2\text{g}}$) et 4 modes actifs en infrarouge (IR) ($4\text{F}_{1\text{u}}$), les autres modes étant inactifs (IN) [46, 47]. Les spectres IRTF obtenus en transmission des différents échantillons sont présentés dans la figure 125.

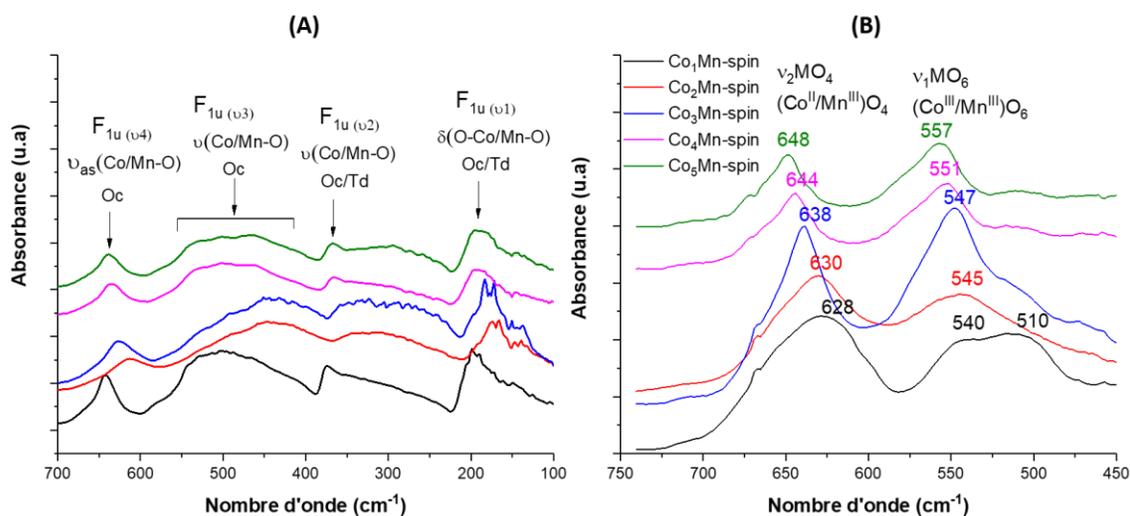


Figure 125 : Spectres IR-Lointain (A) et Infra-Rouge à Transformée de Fourier (B) de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$.

Les bandes de vibration des oxydes de métaux de transitions apparaissent à basse énergie ($< 800 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 125A). Les quatre bandes de vibration caractéristiques F_{1u} (indexées suivant la publication de Z.V. Marinković Stanojević et al. [48]) sont clairement identifiées pour toutes les spinelles: $\nu_{as}(\text{Co/Mn-O})_{Oh}$ ($610 - 640 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_s(\text{Co/Mn-O})_{Oc}$ ($420 - 520 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{as}(\text{Co/Mn-O})_{Oc/Td}$ ($365 - 375 \text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{O-Co/Mn-O})_{Oc/Td}$ ($170 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Dans le domaine $450 \text{ cm}^{-1} - 750 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 125B), deux bandes d'absorbances distinctes et nettes sont observées pour toutes les compositions $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$, attribuées aux bandes $\nu_4(\text{Co/Mn-O})_{Oh}$, $\nu_3(\text{Co/Mn-O})_{Oh}$ [49]. Une teneur croissante en Co ($R = 1 \rightarrow 5$) entraîne un déplacement significatif des bandes d'élongation ν_1 et ν_2 des polyèdres octaédriques ($\text{Co}^{III}/\text{Mn}^{III}$)- O_6 vers les nombres d'onde supérieurs, avec des amplitudes en énergie respectivement de 17 cm^{-1} et 20 cm^{-1} [22, 25]. Il est à noter pour $R = 1$ la présence d'une impureté associée à une bande de vibration à 510 cm^{-1} . Ces valeurs restent comprises entre les valeurs des deux phases spinelles pures Mn_3O_4 ($\nu_1 = 509 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 613 \text{ cm}^{-1}$) [50] et Co_3O_4 ($\nu_1 = 579 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$) [51], montrant que les deux cations partagent les deux sites dans deux degrés d'oxydation différents. Dans le domaine IR lointain (Fig. 125A), on constate la même tendance pour les bandes de vibrations à basse énergie $F_{1u}(\nu_4)$, $F_{1u}(\nu_2)$ et $F_{1u}(\nu_1)$, qui sont caractéristiques des vibrations complexes impliquant la participation simultanée des deux cations, en configuration tétraédriques (Td) et octaédriques (Oc) [24], [25]. L'ensemble des bandes de vibrations ainsi que leurs attributions sont résumés dans le tableau 22.

Tableau 22 : Attributions des bandes d'absorption IR et IR-Lointain de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$.

Composés		Attributions		
IRFT	$\nu_1 \text{MO}_6$ cm^{-1}	$\nu_2 \text{MO}_4$ cm^{-1}		
Mn₃O₄	509 (Mn ^{III})	613 (Mn ^{II} /Mn ^{III})		
1	540	628		
2	545	630		
3	547	638		
4	551	644		
5	557	648		
Co₃O₄	579 (Co ^{III})	667 (Co ^{II})		
IR- Lointain	$F_{1u}(\nu_1)$ $\delta (\text{O-Co/Mn-O})$ (Oc/Td) cm^{-1}	$F_{1u}(\nu_2)$ $\nu (\text{O-Co/Mn-O})$ (Oc/Td) cm^{-1}	$F_{1u}(\nu_3)$ $\nu (\text{O-Co/Mn-O})$ (Oc) cm^{-1}	$F_{1u}(\nu_4)$ $\nu_{\text{as}} (\text{O-Co/Mn-O})$ (Oc) cm^{-1}
1	198	374	390-565	642
2	177	337	390-565	613
3	181	359	390-565	627
4	191	364	390-565	636
5	195	366	390-565	638

Quatre des cinq modes actifs sont visibles sur les spectres Raman de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$, à l'exception de $\text{Co}_1\text{Mn-Spin}$, (Fig. 126 et Tableau 23) à des valeurs en déplacement Raman proches des valeurs publiés pour Co_3O_4 . Le mode F_{2g} relatif aux vibrations $(\text{Co}, \text{Mn})_{\text{Td}}\text{-O}$, à plus faible énergie ($<200 \text{ cm}^{-1}$) est hors de la fenêtre spectrale d'analyse. On peut noter à la différence de Co_3O_4 que les bandes d'absorption à basse énergie, F_{2g} et E_g , sont de faibles intensités. La présence de Mn^{III} semble en être la cause principale, comme le montre les spectres Raman d'une série $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,9 ; 1,0$) publiés par Meena et al.[25]. Pour la série $R = 2$ à 5 , on observe une inversion d'intensité des bandes A_{1g} et F_{2g} , avec la bande A_{1g} la plus intense pour la spinelle la plus riche en Co ($R = 5$). Cette bande subit un déplacement vers les basses énergies quand R augmente, respectivement de 674 cm^{-1} ($R = 2$) à 661 cm^{-1} ($R = 5$), soit un $\Delta\nu = 13 \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique que la substitution du Mn^{III} par le Co^{III} se fait principalement sur le site Oh, puisque ce mode en dépend.

Le composé Co_1Mn -Spin présente un spectre Raman très différent, avec trois bandes intenses et larges à 642 , 418 et 344 cm^{-1} . Ce spectre est plus proche du spectre de la spinelle CoMn_2O_4 rapporté par Widjaja et al. [53]. Toutefois, les 2 bandes intenses aux plus faibles énergies $418 - 424 \text{ cm}^{-1}$ et $341 - 344 \text{ cm}^{-1}$ sont aussi présentes sur les autres spectres dans les mêmes proportions. A ce stade l'identification de ces 2 bandes reste sans attribution.

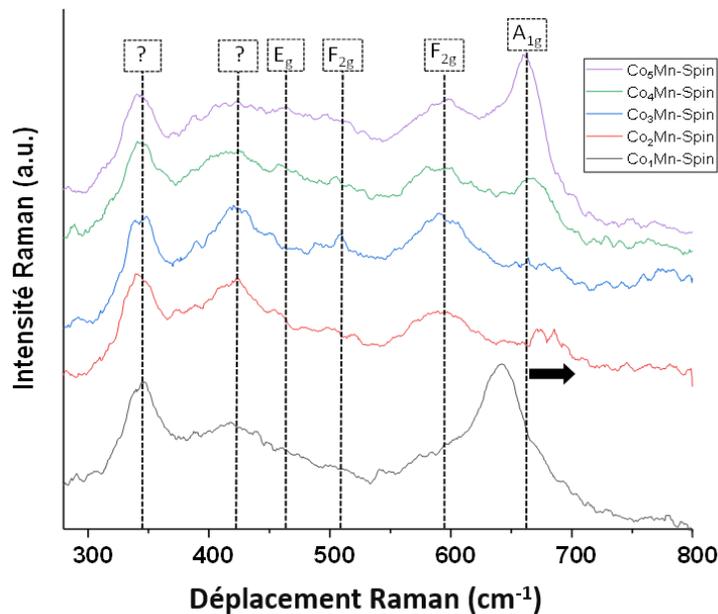


Figure 126 : Spectres Raman de la série Co_RMn -Spin.

Tableau 23 : Attributions des bandes d'absorption Raman de la série Co_RMn -Spin

E_g $\nu(\text{Mn/Co})_{\text{Oh/Td-O}}$ cm^{-1}	?	?	F_{2g} $\nu(\text{Mn/Co})_{\text{Oh/Td-O}}$ cm^{-1}	F_{2g} $\nu(\text{Mn/Co})_{\text{Oh/Td-O}}$ cm^{-1}	A_{1g} $\nu(\text{Mn,Co})_{\text{Oh-O}}$ cm^{-1}
-	344	418	-	-	642
454	341	424	502-520	591	674
452	344	421	488-509	595	678
458	343	420	506-528	589	668
463	343	423	495-514	598	661
465			506	601	670
CoMn_2O_4[53]	320	372	-	495 – 583	664

3.4 Etude de la composition chimique (Co^{II},Co^{III} et Mn^{III}) par XPS et XANES

Les compositions chimiques ainsi que les rapports Co/Mn pour la série Co_RMn-Spin ont été déterminés par deux méthodes. Pour la composition de surface, nous avons utilisé l’XPS, pour la composition globale (cœur + surface) l’analyse élémentaire a été faite par EDS. En plus de la composition chimique à la surface, la spectroscopie XPS a été utilisée comme sonde fine pour la détermination des états d’oxydation du Co et du Mn. La procédure expérimentale d’enregistrement des spectres XPS est identique à celle décrite dans le chapitre 2.

La composition chimique de la série Co_RMn-Spin, déterminée par XPS, peut être comparée à celle obtenue par EDS (Tableau 24). On note que les rapports Co/Mn déterminés par EDS sont très proches voire identiques à ceux des précurseurs HDL, contrairement aux rapports Co/Mn déterminés par XPS qui sont beaucoup plus faibles que les données EDS et XPS des précurseurs. Ce constat indique que tous les matériaux présentent une hétérogénéité chimique élevée entre la surface et le cœur. En effet, les surfaces s’enrichissent en Mn. Cette constatation a déjà été rapportée par Li et al [54] qui montrent que la surface de la spinelle MnCo₂O₄ s’enrichit en Mn quand la température de calcination passe de 300°C à 700°C. Par la suite, la discussion sur les résultats XPS ne concernera donc que l’analyse de surface des matériaux.

Tableau 24 : Composition chimique entre la surface (XPS) et le cœur (EDS) de la série Co_RMn-Spin.

Spinelle	EDS	XPS		
		Co/Mn	Co ^{III} /Co ^{II} (§)	(Mn ^{III} +Co ^{III})/Co ^{II}
Co_RMn	Co/Mn (*)	Co/Mn	Co ^{III} /Co ^{II} (§)	(Mn ^{III} +Co ^{III})/Co ^{II}
1	1,0 (1,0)	0,59	1,47(0,5)	2,47
2	2,0 (2,0)	0,88	1,11(1,00)	2,11
3	2,9 (3,1)	0,95	1,20(1,25)	2,20
4	3,9 (4,0)	1,06	1,36(1,40)	2,36
5	4,9 (5,2)	1,07	1,56(1,50)	2,56

(*) EDS des précurseurs HDL Co_RMn. (§) Rapports Co^{III}/Co^{II} théoriques attendus pour une spinelle de formule Co^{II}Co^{III}_{2-x}Mn^{III}_xO₄

Afin de déterminer les états de valence des différentes spinelles, les déconvolutions des raies Co2p et Mn2p ont été effectuées en utilisant la méthode de Biesinger et al [55] décrite dans le chapitre 2, qui associe à chaque état de valence un ensemble de multiplets, déterminés par référence à MnO et Mn₂O₃ pour le Mn2p et à CoO et CoO(OH) pour Co2p (Fig. 127). Les énergies de liaison (E_b) des composantes des multiplets pour le Co et le Mn sont répertoriées dans le tableau 25. Pour la série Co_RMn et pour un même pic ou une même espèce on observe une très faible divergence (<0,5 eV) ce qui valide la méthode d'analyse et fiabilise les résultats.

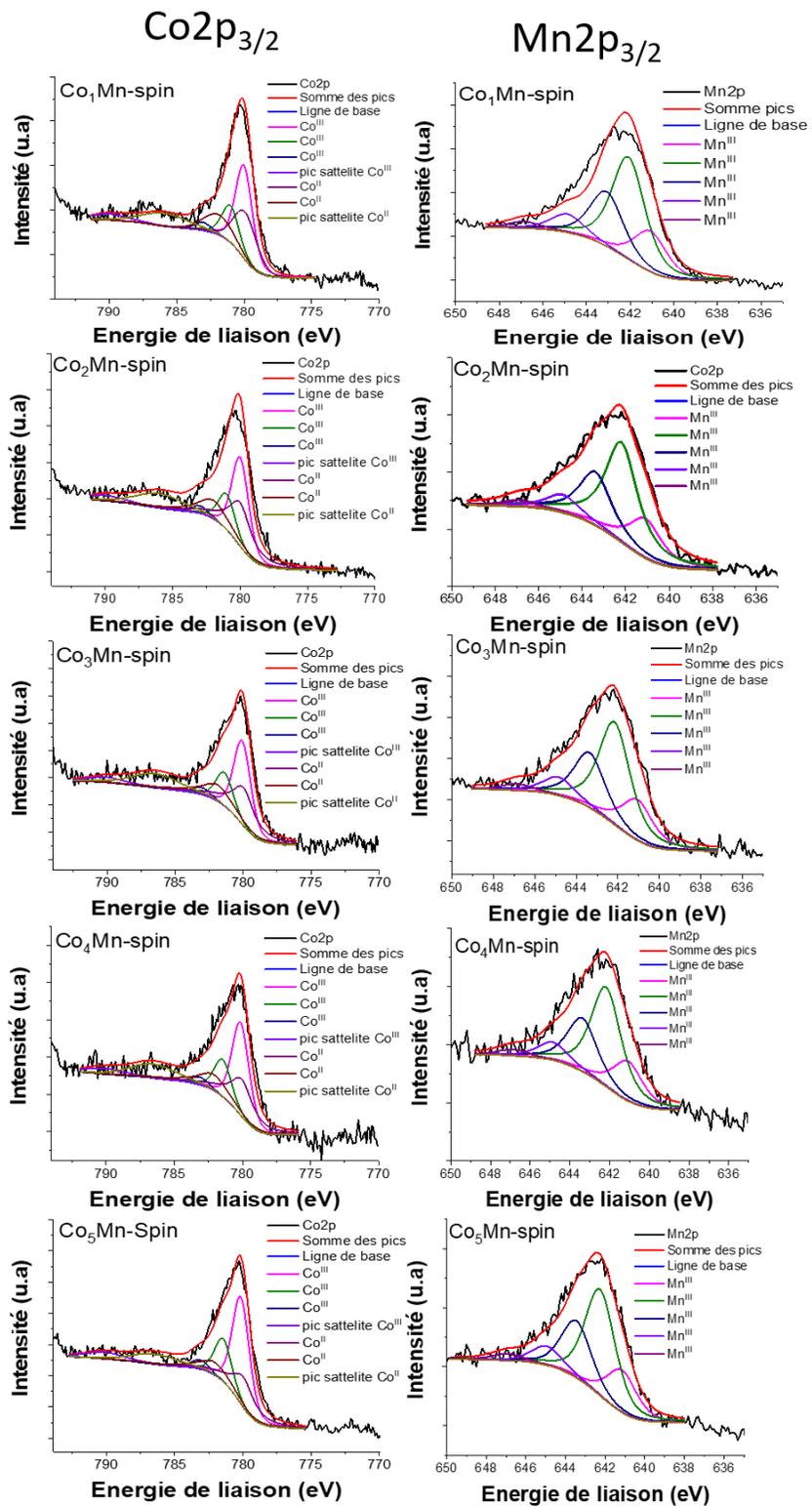


Figure 127 : Spectres XPS Co₂p_{3/2} et Mn₂p_{3/2} pour la série Co_RMn-Spin (R = 1, 2, 3, 4, 5).

Tableau 25 : Positions des pics XPS de Co2p_{3/2} et Mn2p_{3/2} dans la série Co_RMn-Spin.

Espèces	Co ₁ Mn-Spin	Co ₂ Mn-Spin	Co ₃ Mn-Spin	Co ₄ Mn-Spin	Co ₅ Mn-Spin
E_b (eV) de Co2p_{3/2}					
Co(III)	780,0	780,0	780,1	780,1	780,1
	781,3	781,3	781,4	781,4	781,4
	783,0	783,0	783,1	783,1	783,1
Sat	790,0	790,0	790,1	790,1	790,1
Co(II)	779,9	779,9	780,0	780,0	780,0
	782,1	782,2	782,3	782,3	782,3
	Sat	786,4	786,4	786,5	786,5
E_b (eV) de Mn2p_{3/2}					
Mn(III)	641,1	641,1	641,1	641,1	641,1
	642,2	642,2	642,2	642,2	642,2
	643,4	643,4	643,4	643,4	643,4
	644,8	644,9	644,9	644,9	644,9
Sat	646,9	646,9	646,9	646,9	646,9

La déconvolution du pic Co2p_{3/2} met clairement en évidence la coexistence des deux états d'oxydation du cobalt, Co^{II} et Co^{III}. La décomposition du Mn2p_{3/2} est en accord avec la présence unique de Mn^{III} quelle que soit la composition Co_RMn-Spin. On peut penser que le manganèse présente un degré d'oxydation unique Mn^{III} d⁴ en surface ou dans le cœur du matériau comme pour les précurseurs HDL. Ce résultat est confirmé par l'analyse XANES (voir ci-après). Les rapports Co^{III}/Co^{II}, (Mn^{III}+Co^{III})/Co^{II} sont résumés dans le tableau 24. A l'exception de la phase R = 1, on note que ces matériaux sont constitués en surface d'un rapport Co^{III}/Co^{II} relativement constant proche de 1,3±0,2, avec une légère croissance de ce dernier avec le rapport R = Co/Mn. Globalement le rapport M^{III}/M^{II} augmente progressivement, de 2,1 à 2,5, et reste cohérent avec une structure spinelle où le rapport M^{III}/M^{II} est égal idéalement à 2.

Les spectres XANES au seuil K du cobalt et du manganèse pour l'ensemble de la série Co_RMn sont présentés dans la figure 128. Les énergies des seuils sont regroupées dans le tableau 26 et comparées avec les valeurs de référence des phases CoO, Co₃O₄, MnO et Mn₃O₄.

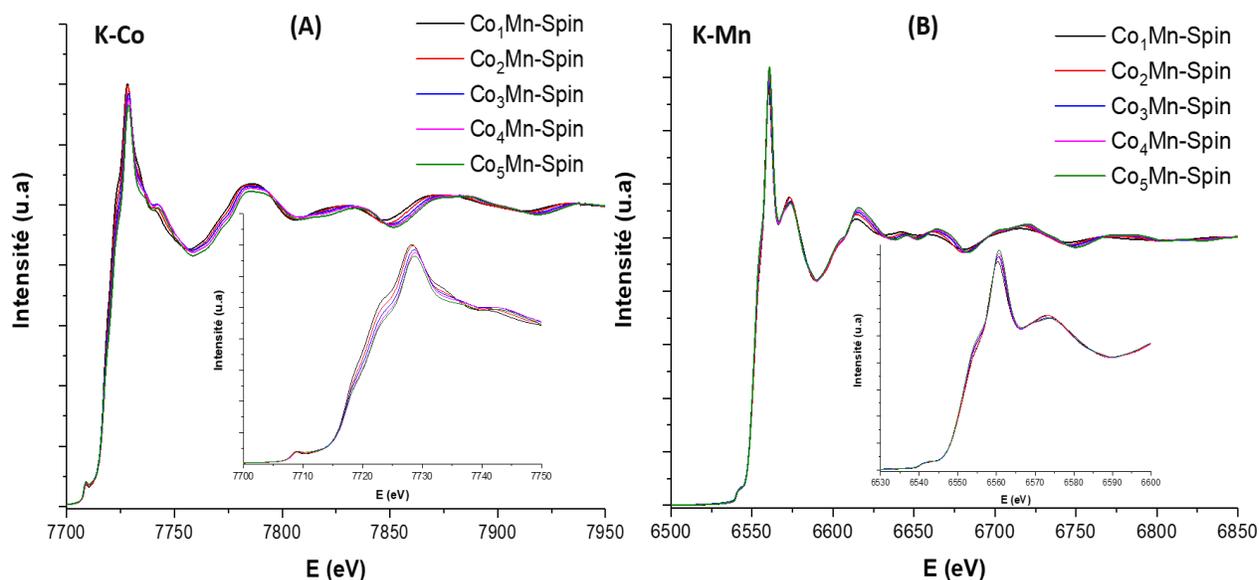


Figure 128 : Spectres XANES de la série $\text{Co}_R\text{Mn-Spin}$ au seuil K du Co (A) et du Mn (B).

Tableau 26 : Énergies* des seuils K d'absorption X de Co et Mn de la série $\text{Co}_R\text{Mn-spin}$ et des phases de références.

Composés	Energie de seuil K-edge (eV)	
	Co K-edge	Mn K-edge
1	7718,5	6549,1
2	7718,9	6549,7
3	7719,1	6549,4
4	7719,4	6549,3
5	7719,6	6549,5
CoO	7718,1	-
Co₃O₄	7720,0	-
MnO	-	6544,7
Mn₂O₃	-	6549,4
Mn₃O₄	-	6547,5

* Les valeurs tabulées correspondent à celles d'une absorbance normalisée à une montée au seuil égal à 0,5.

On note que la valeur du seuil des spectres XANES du Co se déplace légèrement vers les énergies d'absorption plus élevées quand le rapport R passe de 1 à 5 (Fig. 128A). Ce qui est cohérent avec les résultats XPS et l'augmentation du rapport $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ attendu au cours de la substitution du Mn par le Co.

On remarque d'ailleurs (Fig. 129) une grande similitude du spectre XANES de la phase R = 5, présentant le taux de Co le plus élevé, avec celui de la phase spinelle Co_3O_4 , ce qui démontre une valence mixte proche. On constate donc que la valence du Co s'ajuste à la structure spinelle.

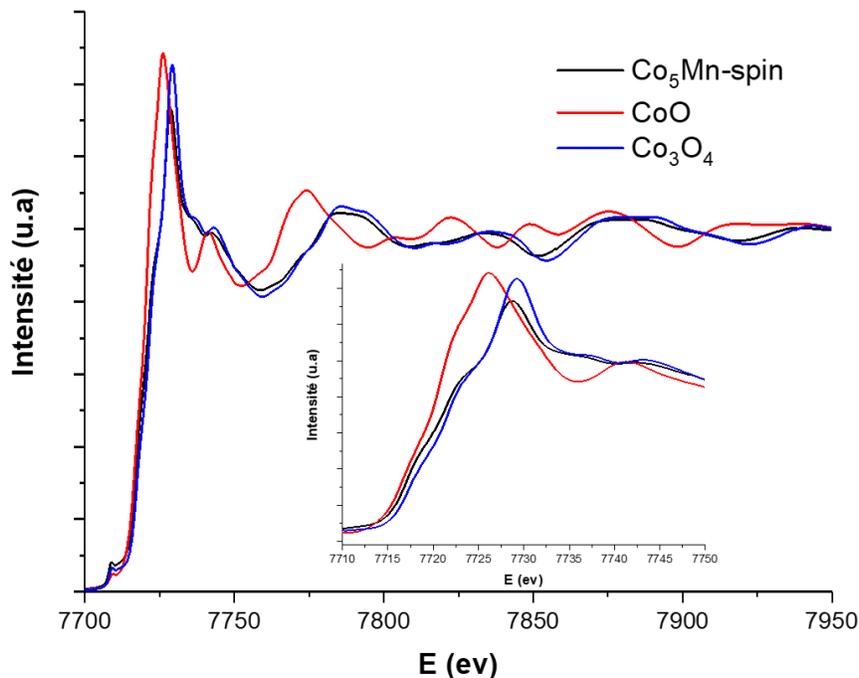


Figure 129 : Spectres XANES du Co de $\text{Co}_5\text{Mn-Spin}$ et des références CoO et Co_3O_4 .

En ce qui concerne le Mn, le spectre XANES confirme le degré d'oxydation unique Mn^{III} pour tous les rapports. On note peu de perturbation dû à la substitution du Co ce qui traduit une grande stabilité de la valence Mn^{III} . La présence d'un pré-seuil à 6543 eV, observé aussi pour Mn_3O_4 [56] mais absent pour Mn_2O_3 , indique la présence d'une fraction du Mn^{III} en symétrie tétraédrique (Td) (Fig. 130B), ce qui n'est pas observé par Bordeneuve et al.[57] pour les solutions solides $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. La préférence du Co^{III} pour le site Oc est clairement prévue par la théorie du champ cristallin avec, pour une configuration d^6 bas spin, une énergie de stabilisation (ESCC) maximale à -24 Dq. Pour les ions Co^{II} d^7 et Mn^{III} d^4 à champ faible, avec une énergie ESCC plus grande (-8 Dq pour Co^{II} contre -6 Dq pour Mn^{III}) et un rayon ionique plus grand pour Co^{II} par rapport à Mn^{III} (0,735 Å contre 0,65 Å), la prédiction est moins évidente. Même si la phase spinelle directe domine on peut s'attendre à une légère inversion ce qui positionnerait une fraction minimale du Mn^{III} en site Td.

Les spectres EXAFS (Fig. 130) aux seuils K du Co et Mn se décomposent en plusieurs couches de voisins. On note à la différence des spectres des précurseurs HDL Co_RMn une structuration mieux définie et bien identifiée [58]. La similitude des spectres EXAFS de la série Co_RMn -Spin avec celui de la spinelle Co_3O_4 plutôt que celui de Mn_3O_4 confirme l'absence de distorsion tétragonale pour nos échantillons. Le 1^{er} pic correspond à la 1^{ère} sphère de coordination des cations métalliques en site Oc et Td avec les atomes d'oxygènes. Ces 1^{ers} pics sont positionnés pratiquement aux mêmes valeurs pour Co et Mn, avec un très léger décalage vers les petites distances pour Co-O. Bordeneuve et al. [59] ont montré que pour les solutions solides $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ avec un taux x compris entre 1,75 et 3,0 (Co_3O_4) les distances $\text{M}_{\text{Oc}}\text{-O}$ et $\text{M}_{\text{Td}}\text{-O}$ étaient relativement proches et diminuaient avec l'augmentation de x entre 1,9850(9) Å et 1,9155(4) Å et entre 1,9700(9) Å et 1,9421(4) Å respectivement. Ceci est dû à la substitution du Co^{III} ($r = 0,53$ Å) de rayon ionique plus petit que celui du Mn^{III} ($r = 0,65$ Å). La même tendance est observée sur nos spectres.

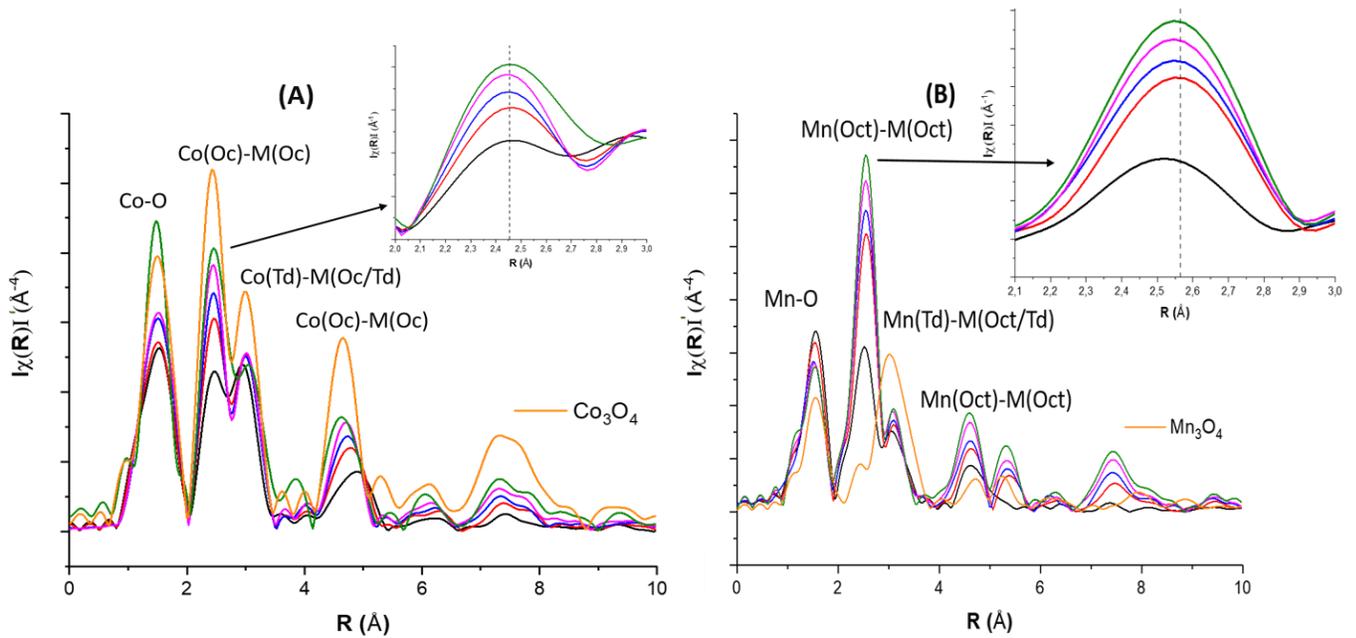


Figure 130 : Spectres EXAFS du Co (A) et du Mn (B) de la série Co_RMn -Spin.

Le 2^{ème} pic est généré par les 2^{èmes} voisins et correspond donc aux distances $\text{M}_{\text{Oc}}\text{-M}_{\text{Oc}}$. L'augmentation du taux de Co conduit à un léger raccourcissement de la distance moyenne $\text{Co}_{\text{Oc}}\text{-(Mn, Co)}_{\text{Oc}}$, on remarque la même tendance pour les distances $\text{Mn}_{\text{Oc}}\text{-(Co, Mn)}_{\text{Oc}}$ (Fig. 130A et B); la distance $\text{Co}_{\text{Oc}}\text{-(Mn, Co)}_{\text{Oc}}$ étant plus courte d'environ 0,1 Å que la distance $\text{Mn}_{\text{Oc}}\text{-(Co, Mn)}_{\text{Oc}}$. Le 3^{ème} pic à 3,0-3,2 Å (valeur non corrigée) correspond aux distances $\text{Co}^{\text{II}}_{\text{Td}}\text{-(Co, Mn)}_{\text{Oc/Td}}$ et $\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{Td}}\text{-(Co, Mn)}_{\text{Oc/Td}}$. Pour le Mn, la présence de ce pic,

d'intensité relativement faible par rapport au pic $\text{Mn}_{\text{Oc}}-(\text{Co},\text{Mn})_{\text{Oc}}$ confirme l'existence de Mn^{III} en site Td, comme dans la phase de référence Mn_3O_4 [60].

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de former des phases spinelles par calcination de phases HDL de type Co_RMn à 900 °C, le cation Co pouvant adapter son degré d'oxydation pour former des phases spinelles pures à l'exception du rapport $R = 1$. En effet, même si la composition chimique de la surface et du cœur sont différentes, avec les surfaces sont plus riches en Mn qu'en Co, les résultats XANES et XPS convergent dans le même sens. Dans toute la série Co_RMn -Spin, l'oxydation du cobalt ne dépasse pas un rapport $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}} = 2$, ce qui permet d'aboutir à des phases spinelles monophasées. L'analyse IRFT et IR-lointain montrent que les deux cations partagent les deux sites (Td) et (Oc). Cette observation est confirmée par les spectres EXAFS du Mn avec une contribution des distances Mn(Td)-Mn(Oc/Td). La présence de Mn^{III} en Td constitue une déformation intéressante, mais complique la proposition d'une répartition des cations dans les deux sites. Différentes applications, peuvent être envisagées comme photocatalyse par exemple la réduction du CO_2 . De plus, la morphologie plaquettaire des HDL est conservée après calcination, ce qui est particulièrement intéressant pour favoriser l'accessibilité des sites d'adsorption et/ou catalytiques.

5 Bibliographie :

1. Guo, Z., Feng, J., Feng, Y., Evans, D. G., Li, D. (2011). In situ synthesis of solid base catalysts for the regeneration of degradation products formed during the anthraquinone process for the manufacture of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 401(1–2), 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.013>
2. Mi, J., Lan, Z., Chen, J., Cao, Y., Jiang, L. (2016). MgAl-LDO mixed oxide derived from layered double hydroxide: A potential support for CoMo sulfur-resistant water–gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, 78, 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.031>
3. Ni, Z.-M., Xia, S.-J., Wang, L.-G., Xing, F.-F., Pan, G.-X. (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.045>
4. Xia, S., Zhang, L., Pan, G., Qian, P., Ni, Z. (2015). Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(7), 5345–5351. <https://doi.org/10.1039/C4CP03877K>
5. Shi, W., Wei, M., Jin, L., Li, C. (2007). Calcined layered double hydroxides as a “biomolecular vessel” for bromelain: Immobilization, storage and release. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 47(1–2), 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2007.04.001>
6. Ram Reddy, M. K., Xu, Z. P., Diniz da Costa, J. C. (2008). Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(8), 2630–2635. <https://doi.org/10.1021/ie0716060>
7. Huang, J., Yang, Z., Wang, R., Zhang, Z., Feng, Z., Xie, X. (2015). Zn–Al layered double oxides as high-performance anode materials for zinc-based secondary battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14), 7429–7436. <https://doi.org/10.1039/C5TA00279F>
8. Zhang, S.-T., Dou, Y., Zhou, J., Pu, M., Yan, H., Wei, M., ... Duan, X. (2016). DFT-Based Simulation and Experimental Validation of the Topotactic Transformation of MgAl Layered Double Hydroxides. *ChemPhysChem*, 17(17), 2754–2766. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600354>
9. Stanimirova, T., Hibino, T., Balek, V. (2006). Thermal behavior of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(2), 473–478. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7283-6>
10. Xun, Z., Lei, M., Qihui, C., Jie, L. (2020, May). Recent Advances in Two-dimensional Spinel Structured Co-based Materials for High Performance Supercapacitors: A Critical Review. *Chemical Engineering Journal* 387:124081.

11. Kim, J. S., Kim, B., Kim, H., Kang, K. (2018). Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, 8(11), 1702774. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>
12. Kim, H., Seo, D.-H., Kim, H., Park, I., Hong, J., Park, K.-Y., Kang, K. (2012). Multicomponent Effects on the Crystal Structures and Electrochemical Properties of Spinel-Structured M_3O_4 (M = Fe, Mn, Co) Anodes in Lithium Rechargeable Batteries. *Chemistry of Materials*, 24(4), 720–725. <https://doi.org/10.1021/cm2036794>
13. Feng, J., He, Y., Liu, Y., Du, Y., Li, D. (2015). Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising application prospects. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5291–5319. <https://doi.org/10.1039/C5CS00268K>
14. Manos, D., Miserli, K., Konstantinou, I. (2020). Perovskite and Spinel Catalysts for Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation of Organic Pollutants in Water and Wastewater Systems. *Catalysts*, 10(11), 1299. <https://doi.org/10.3390/catal10111299>
15. Li, S., Wang, D., Wu, X., Chen, Y. (2020). Recent advance on VOCs oxidation over layered double hydroxides derived mixed metal oxides. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(4), 550–560. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63446-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63446-7)
16. Vozniuk, O., Tabanelli, T., Tanchoux, N., Millet, J.-M., Albonetti, S., Di Renzo, F., Cavani, F. (2018). Mixed-Oxide Catalysts with Spinel Structure for the Valorization of Biomass: The Chemical-Loop Reforming of Bioethanol. *Catalysts*, 8(8), 332. <https://doi.org/10.3390/catal8080332>
17. Xu, Z. P., Zhang, J., Adebajo, M. O., Zhang, H., Zhou, C. (2011). Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, 53(2), 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.007>
18. Bragg, W. H. (1915). The Structure of Magnetite and the Spinels. *Nature*, 95(2386), 561–561. <https://doi.org/10.1038/095561a0>
19. Hill, R. J., Craig, J. R., Gibbs, G. V. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(4), 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>
20. Smith, W. L., Hobson, A. D. (1973). The structure of cobalt oxide, Co_3O_4 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 29(2), 362–363. <https://doi.org/10.1107/S0567740873002505>
21. Dhaouadi, H., Ghodbane, O., Hosni, F., Touati, F. (2012). Mn_3O_4 Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties. *ISRN Spectroscopy*, 2012, 1–8. <https://doi.org/10.5402/2012/706398>

22. Xu, Z., Zhang, Y., Li, X., Qin, L., Meng, Q., Zhang, G., ... Liu, Z. (2019). Template-free Synthesis of Stable Cobalt Manganese Spinel Hollow Nanostructured Catalysts for Highly Water-Resistant CO Oxidation. *iScience*, *21*, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.10.013>
23. Lankauf, K., Cysewska, K., Karczewski, J., Mielewczyk-Gryń, A., Górnicka, K., Cempura, G., ... Molin, S. (2020). $Mn_xCo_{3-x}O_4$ spinel oxides as efficient oxygen evolution reaction catalysts in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, *45*(29), 14867–14879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.188>
24. Tian, Z.-Y., Bahlawane, N., Vannier, V., Kohse-Höinghaus, K. (2013). Structure sensitivity of propene oxidation over Co-Mn spinels. *Proceedings of the Combustion Institute*, *34*(2), 2261–2268. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.182>
25. Meena, P. L., Kumar, R., Sreenivas, K. (2013). Rietveld refinement and FTIR analysis of bulk ceramic $Co_{3-x}Mn_xO_4$ compositions (pp. 1204–1205). Presented at the SOLID STATE PHYSICS: PROCEEDINGS OF THE 57TH DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2012, Indian Institute of Technology, Bombay, Mumbai, India. <https://doi.org/10.1063/1.4791482>
26. Department of Physics, Deen Dayal Upadhyaya College (University of Delhi), Shivaji Marg, Karampura, New Delhi - 110015, India, & Meena, P. L. (2015). Conduction mechanism in cobalt rich $Co_{3-x}Mn_xO_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) spinel oxide ceramics. *Applied Science Letters*, *1*(4), 110–114. <https://doi.org/10.17571/appslett.2015.01025>
27. Naka, S., Inagaki, M., Tanaka, T. (1972). On the formation of solid solution in $Co_{3-x}Mn_xO_4$ system. *Journal of Materials Science*, *7*(4), 441–444. <https://doi.org/10.1007/BF02403408>
28. El Horr, N., Guillemet-Fritsch, S., Rousset, A., Bordeneuve, H., Tenailleau, C. (2014). Microstructure of single-phase cobalt and manganese oxide spinel $Mn_{3-x}Co_xO_4$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, *34*(2), 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.010>
29. Du, X., Su, H., Zhang, X. (2019). 3D $MnCo_2O_4@CoS$ nanoarrays with different morphologies as an electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(39), 21637–21650. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.086>
30. Li, C., Han, X., Cheng, F., Hu, Y., Chen, C., Chen, J. (2015). Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. *Nature Communications*, *6*(1), 7345. <https://doi.org/10.1038/ncomms8345>
31. Pan, X., Ma, J., Yuan, R., Yang, X. (2017). Layered double hydroxides for preparing $CoMn_2O_4$ nanoparticles as anodes of lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, *194*, 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.038>
32. Radha, Thomas, G. S., Kamath, P. V., Shivakumara, C. (2007). Suppression of Spinel Formation to Induce Reversible Thermal Behavior in the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Co with Al, Fe,

- Ga, and In. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(13), 3384–3390. <https://doi.org/10.1021/jp067562a>
33. Wang, Y., Arandiyan, H., Liu, Y., Liang, Y., Peng, Y., Bartlett, S., ... Li, J. (2018). Template-free Scalable Synthesis of Flower-like $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ Spinel Catalysts for Toluene Oxidation. *ChemCatChem*, 10(16), 3429–3434. <https://doi.org/10.1002/cctc.201800598>
 34. Dong, C., Qu, Z., Qin, Y., Fu, Q., Sun, H., Duan, X. (2019). Revealing the Highly Catalytic Performance of Spinel CoMn_2O_4 for Toluene Oxidation: Involvement and Replenishment of Oxygen Species Using In Situ Designed-TP Techniques. *ACS Catalysis*, 9(8), 6698–6710. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01324>
 35. Hosseini, S. A., Salari, D., Niaei, A., Deganello, F., Pantaleo, G., Hojati, P. (2011). Chemical-physical properties of spinel CoMn_2O_4 nano-powders and catalytic activity in the 2-propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(3), 291–297. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.539093>
 36. Jibril, B. Y. (2005). Catalytic performances and correlations with metal oxide band gaps of metal-tungsten mixed oxide catalysts in propane oxydehydrogenation. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 86(1), 171–177. <https://doi.org/10.1007/s11144-005-0309-z>
 37. Lee, E., Jang, J.-H., Kwon, Y.-U. (2015). Composition effects of spinel MnCo_3O_4 nanoparticles on their electrocatalytic properties in oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, 273, 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.156>
 38. Li, G.-L., Cheng, G.-C., Yang, B.-B., Liu, C.-D., Yuan, L.-F., Chen, W.-W., ... Hao, C. (2018). One-step construction of porous mixed spinel-type $\text{MnCo}_3\text{O}_4/\text{NCNT}$ as an efficient bi-functional oxygen electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19451–19459. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.175>
 39. Yoshinaga, T., Saruyama, M., Xiong, A., Ham, Y., Kuang, Y., Niishiro, R., ... Teranishi, T. (2018). Boosting photocatalytic overall water splitting by Co doping into Mn_3O_4 nanoparticles as oxygen evolution cocatalysts. *Nanoscale*, 10(22), 10420–10427. <https://doi.org/10.1039/C8NR00377G>
 40. Zhang, L., Yang, C., Xie, Z., Wang, X. (2018). Cobalt manganese spinel as an effective cocatalyst for photocatalytic water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 886–894. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.023>
 41. Han, H., Lee, J. S., Lim, J., Park, K. R., Kim, K. M., Ryu, J. H., ... Mhin, S. (2016). Synthesis of $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ ($0.9 \leq x \leq 2.7$) nanopowders with controlled phase and composition via a gel-combustion method. *Ceramics International*, 42(15), 17168–17173. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.006>
 42. Channa, N., Khalid, M., Chandio, A. D., Mustafa, G., Akhtar, M. S., Khan, J. K., ... Kalhorro, K. A. (2020). Nickel-substituted manganese spinel ferrite nanoparticles for high-frequency applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(2), 1661–1671. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02684-0>

43. Brik, M. G., Suchocki, A., Kamińska, A. (2014). Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. *Inorganic Chemistry*, 53(10), 5088–5099. <https://doi.org/10.1021/ic500200a>
44. Shannon, R. D., Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5), 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
45. Kumar, A. M., Rao, P. A., Varma, M. C., Choudary, G., Rao, K. H. (2011). Cation Distribution in $\text{Co}_{0.7}\text{Me}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Me = Zn, Ni and Mn). *Journal of Modern Physics*, 02(09), 1083–1087. <https://doi.org/10.4236/jmp.2011.29132>
46. Diallo, A., Beye, A. C., Doyle, T. B., Park, E., Maaza, M. (2015). Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3–4), 30–36. <https://doi.org/10.1080/17518253.2015.1082646>
47. Hadjiev, V. G., Iliev, M. N., Vergilov, I. V. (1988). The Raman spectra of Co_3O_4 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(7), L199–L201. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/7/007>
48. Marinković Stanojević, Z. V., Romčević, N., Stojanović, B. (2007). Spectroscopic study of spinel ZnCr_2O_4 obtained from mechanically activated $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2–3), 903–907. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.057>
49. Preudhomme, J., Tarte, P. (1971). Infrared studies of spinels—III. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 27(9), 1817–1835. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80235-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80235-0)
50. Tian, Z.-Y., Mountapmbeme Kouotou, P., Bahlawane, N., Tchoua Ngamou, P. H. (2013). Synthesis of the Catalytically Active Mn_3O_4 Spinel and Its Thermal Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(12), 6218–6224. <https://doi.org/10.1021/jp312444s>
51. Bhowmik, R., Naresh, N. (2011). Structure, ac conductivity and complex impedance study of Co_3O_4 and Fe_3O_4 mixed spinel ferrites. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8). <https://doi.org/10.4314/ijest.v2i8.63779>
52. Gupta, H. C., Sinha, M. M., Balram, Tripathi, B. B. (1993). Lattice Dynamics of Oxide-Spinel ZnCr_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 102(2), 315–317. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1040>
53. Widjaja, E., Sampanthar, J. T., Han, X. D., Goh, E. (2008). Use of Raman microscopy and band-target entropy minimization technique to differentiate physical mixture from chemical mixture in mixed metal oxides. *Catalysis Today*, 131(1–4), 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.079>
54. Li, K., Zhang, R., Gao, R., Shen, G.-Q., Pan, L., Yao, Y., ... Zou, J.-J. (2019). Metal-defected spinel $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ with octahedral Mn-enriched surface for highly efficient oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.072>

55. Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., Smart, R. St. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
56. Wang, Z., Yang, D., Sham, T.-K. (2018). Effect of oxidation state of manganese in manganese oxide thin films on their capacitance performances. *Surface Science*, 676, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.011>
57. Zaki, A., Carrasco, J., Bielsa, D., Faik, A. (2020). Tunable Redox Temperature of a $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) Continuous Solid Solution for Thermochemical Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(6), 7010–7020. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14369>
58. Kanazawa, T., Yamaguchi, R., Uchiyama, T., Lu, D., Nozawa, S., Uchimoto, Y., Maeda, K. (2020). Structure-Activity Relationship in a Cobalt Aluminate Nanoparticle Cocatalyst with a Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst for Visible-Light Water Oxidation. *ChemPhotoChem*, 4(10), 5175–5180. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000086>
59. Bordeneuve, H., Tenailleau, C., Guillemet-Fritsch, S., Smith, R., Suard, E., Rousset, A. (2010). Structural variations and cation distributions in $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) dense ceramics using neutron diffraction data. *Solid State Sciences*, 12(3), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.018>
60. Gorlin, Y., Lassalle-Kaiser, B., Benck, J. D., Gul, S., Webb, S. M., Yachandra, V. K., ... Jaramillo, T. F. (2013). In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(23), 8525–8534. <https://doi.org/10.1021/ja3104632>

Conclusion et perspectives

Pour conclure, ce travail nous aura permis de mettre en œuvre et d'approfondir nos connaissances des phases HDL contenant des métaux de transition à valence mixte, et en particulier des HDL combinant les éléments cobalt et manganèse. Notre démarche a été de mener une étude expérimentale globale depuis la synthèse des matériaux HDL Co_RMn jusqu'aux applications électrochimiques en utilisant toutes les techniques d'analyses élémentaires et de caractérisations structurales, physico-chimiques et électrochimiques des matériaux, ceci afin de mieux appréhender la relation existante entre la structure et le comportement électrochimique.

Le bilan bibliographique réalisé sur les phases HDL-MVM à base de Co, Mn, Fe et Ni a mis en évidence la diversité des associations possibles de ces cations métalliques combinant des états de valence variés (+II et +III) dans les feuillets hydroxylés. Cette diversité de phases HDL-MVM est rendue possible grâce à un large choix de méthodes de synthèses, allant de la coprécipitation en milieu basique de simples sels métalliques ou de précurseurs complexés, à l'utilisation de procédés d'oxydation chimique ou topochimique de sels métalliques divalents, comme décrit pour les phases au Co. Cette richesse de composition démontre la flexibilité de ces cations à valence mixte à adapter leur degré d'oxydation (+II et +III) à la structure HDL pour satisfaire aux rapports molaires $M^{\text{II}}/M^{\text{III}} \geq 2$. C'est spécifiquement le cas pour le Co. Toutefois, très peu d'études ont approfondi les mécanismes de formation de ces phases, la plupart se sont intéressées à des applications tirant avantage de leurs propriétés redox en électrocatalyse, conversion d'énergie ou électroanalyse.

Ce travail est le premier concernant l'étude de la structure de phases HDL Co_RMn grâce à une approche multitechnique permettant, en particulier, la résolution structurale de l'HDL de composition Co_3Mn par un affinement de Rietveld. L'évolution des degrés d'oxydation des deux cations, Co et Mn dans les différents HDL, a été étudié par des mesures en XPS et XANES. Quel que soit le rapport $R=2, 3, 4$ et 5 , le Mn est toujours sous forme de Mn^{III} , alors que le Co adapte la proportion de ses degrés d'oxydation Co^{II} et Co^{III} pour permettre la formation de la phase HDL avec un rapport $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$ variable. L'incorporation du Co^{III} dans le feuillet conduit à l'évolution structurale de la phase HDL et à la décroissance du paramètre de maille **a** en fonction du rapport $M^{\text{II}}/M^{\text{III}}$, créant ainsi des domaines $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ dans le feuillet. Ce résultat peut être généralisé, lorsque l'on s'écarte du $R = 1$, les impuretés qui apparaissaient initialement à l'issue de la

synthèse disparaissent progressivement après plusieurs mois de murissement pour former une phase HDL pure bien cristallisée où coexistent deux domaines métalliques $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$.

Afin d'avancer dans la compréhension du mécanisme de formation de la phase Co_3Mn , ainsi que la répartition cationique des métaux dans le feuillet hydroxyde, le suivi de la synthèse par coprécipitation a été réalisé par XANES *operando*. Ces résultats montrent, au cours de la formation de la phase HDL, un changement progressif de l'état d'oxydation du Mn : $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III})$ associé à la formation simultanée de nanoclusters ou nanophases de Mn, avec parallèlement un processus rapide de précipitations de la phase $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ suivi par sa transformation au cours du murissement sous air en phase brucitique $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, démontré par un suivi par la spectroscopie UV-Vis. Sur la base de ces résultats, nous proposons pour la première fois un mécanisme de formation d'une phase HDL à base de Co/Mn, régi par deux phénomènes concomitants ; une dissolution/précipitation des deux phases au Co et Mn et une intercalation des anions CO_3^{2-} issus de la dissolution du CO_2 de l'air, pour compenser la charge du feuillet HDL. En effet, la formule globale $\text{Co}_{2,27}\text{Mn}_{0,73}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0,43}(\text{OH})_{0,1.1,56} \text{H}_2\text{O}$, confirmée par l'ATG, montre que la structure HDL est stabilisée par la co-intercalation de CO_3^{2-} , OH^- et des molécules d'eau.

Par ailleurs, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces matériaux en regardant la modulation des degrés d'oxydation des cations Co et Mn au sein de la structure HDL selon le potentiel appliqué en voltammétrie cyclique en milieu basique. Le composé Co_3Mn a montré la réponse en courant faradique la plus importante. Une étude plus poussée, par des mesures XANES *operando* couplées aux mesures en électrochimie, nous a permis de comprendre l'origine du premier cycle irréversible et son impact sur la transformation de la structure HDL et de suivre le changement des degrés d'oxydation des cations Co et Mn au cours des balayages successifs en potentiel. La nouvelle phase formée après oxydation électrochimique peut être décrite comme une structure lamellaire de composition cationique $\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}$, où le Co et Mn partagent le même site cristallographique. L'élargissement de l'espace inter-feuillet est certainement lié à la composition chimique et suggère l'insertion dans la structure de cations sodium provenant de l'électrolyte lors du processus redox comme démontré par XPS/EDS. Cette nouvelle phase présente une électroactivité basée sur le système rédox $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ où seulement 10 % du Co reste électrochimiquement actif. La singularité du rapport Co_3Mn et de l'électroactivité du système $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ pose néanmoins la question du rôle du Mn^{IV} qui même s'il ne présente pas une activité électrochimique pourrait avoir impacté la structure locale du Co. Ce pourcentage n'est pas anodin, et nous rappelle la composition cationique de départ de la phase HDL Co_3Mn ; $(\text{Co}^{\text{II}}_{0,9} \text{Co}^{\text{III}}_{0,1})_{3,1}\text{Mn}$, où 10% de Co^{III} est présent dans la structure HDL. Une hypothèse plausible, nous mène à penser que la réversibilité

électrochimique ne soit liée qu'au domaine $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ dans le feuillet HDL. Il serait intéressant d'élargir cette étude pour les HDL Co_RMn (après vieillissement) de rapports $R > 3$, là où il y a davantage de Co^{III} dans les feuillets HDL, et de regarder l'impact de la teneur en Co^{III} sur la réversibilité et l'amélioration du courant rédox des systèmes.

Nous avons aussi démontré les propriétés électrocatalytiques des HDL Co_RMn , plus spécifiquement le Co_3Mn , pour l'oxydation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), une molécule clé dans de nombreuses réactions chimiques et biochimiques. Ce travail nous a permis de développer un nouveau capteur ampérométrique à H_2O_2 efficace à un pH neutre contrairement à ceux rapportés dans la littérature et utilisant d'autres phases HDL. Nous avons montré que les performances du capteur, la sensibilité et le courant maximum, dépendaient de la quantité de Co_3Mn déposée sur la surface de l'électrode. Cela confirme que Co_3Mn est effectivement un électro-catalyseur pour l'oxydation H_2O_2 , mais qu'une épaisseur trop importante du film pouvait limiter la diffusion de H_2O_2 . Ce nouveau concept de transduction ampérométrique pour mesurer la concentration en H_2O_2 a pu être adapté de façon originale au dosage du glucose. Nous avons montré que la phase Co_3Mn peut être utilisée pour remplacer l'électrode en Pt, conventionnellement utilisée dans le développement de bioélectrodes à base de GOx. L'immobilisation de la glucose oxydase à la surface de l'électrode a été optimisée grâce à une configuration en multicouches avec le biopolymère carraghénane dans la couche externe. Ce nouveau concept de transduction ampérométrique consiste en une alternative aux capteurs colorimétriques à base de GOx/TM-HDL décrits dans la littérature. Même si des améliorations sont encore nécessaires, les premiers résultats obtenus avec la bioélectrode 3D GOx/ Co_3Mn /feutre de carbone ouvrent un nouveau champ d'applications de ces électrodes modifiées par des HDL, par exemple dans la production d'énergie ou en électrocatalyse. Il serait intéressant de tester la configuration GOx/ Co_3Mn /CF avec une couche extérieure en carraghénane pour augmenter la capacité d'immobilisation de la GOx dans ces nanocomposites.

Ces nouveaux résultats mettent en évidence, une fois de plus, la grande flexibilité et la capacité de la structure HDL à accueillir un large panel de compositions de métaux de transition. Cela renforce l'intérêt d'explorer davantage la chimie des phases HDL-MVM pour le développement durable en combinant la biocompatibilité de ces phases vis-à-vis de l'immobilisation d'enzymes à leur comportement catalytique pour explorer des nouvelles conceptions de biocapteurs ou de biocatalyseurs multifonctionnels.

Pour conclure notre étude, nous avons étudié la formation de phases Co_RMn plaquettaires de type spinelle par calcination des phases HDL Co_RMn à la température de 900°C . Dans cette série, les cations Co

s'oxydent progressivement en fonction du rapport R pour permettre la formation de phases spinelles pures. La composition chimique de la surface et du cœur sont différentes, les surfaces sont plus riches en Mn. L'originalité de ces phases est observée par analyse IRFT et IR-lointain qui montrent que les deux cations partagent les deux sites (Td) et (Oc). Cette observation est confirmée par les spectres EXAFS du Mn avec la contribution des distances Mn(Td)-M(Oc/Td). Dans un futur proche, nous envisageons d'utiliser ces matériaux pour la photodégradation de polluant organiques.

Partie expérimentale

1. Les produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés pour la préparation des phases HDL ; le nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), le nitrate de manganèse tétrahydraté ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 97%) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) ont été achetés chez Honey-well et de l'hydroxyde de sodium (NaOH , 98%) chez Acros. Les solutions d'électrolytes ont été préparées avec l'acide chlorhydrique (HCl 37%) d'Acros et la base Trizma (2-Amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$, 99,9%) de Sigma-Aldrich. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , solution à 35% en masse dans l'eau) a été fourni par Acros. Les autres molécules utilisées dans l'étude en électrochimie étaient l' α -D-Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 99% anhydre) de chez Acros, le phosphate de sodium tribasique dodécahydraté ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$), l'ascorbate de sodium ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ cristallin, $\geq 98\%$), l'acétate de sodium (CH_3COONa , $\geq 99\%$), glucose oxydase (GOx) d'*aspergillus niger* (252 U.mg⁻¹) de chez Sigma-Aldrich. Les biopolymères K-Carraghénane (E407) masse molaire entre 10000-100000 g.mol⁻¹ et alginate (E401, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6)_n$ masse molaire = $198,1059 \pm 0,0071$ g.mol⁻¹) ont été fournis respectivement par MP Biomedicals et VWR Chemicals. Tous ces produits chimiques ont été utilisés tels quels sans autre purification. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau désionisée.

2. La synthèse des produits de référence

Le composé $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ a été obtenu par précipitation d'une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,16 M dans une solution basique mixte de soude NaOH 0,2 M et de carbonate de sodium Na_2CO_3 0,1 M. La phase Co_3O_4 est obtenue par calcination de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ à 900°C dans un four à moufle sous air durant 2 heures. La phase Mn_3O_4 est obtenue suivant le même procédé ($\text{Mn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,16 M ; NaOH 0,2 M / Na_2CO_3 0,1 M) et dans la même condition de traitement thermique (900°C, air, 2 h). Les phases CoO , MnO , Mn_2O_3 et MnO_4 utilisées comme référence dans les analyses XAS ont été fournies par Valérie Briois au laboratoire Synchrotron SOLEIL (Ligne Rock).

3. Caractérisations physico-Chimiques

➤ Diffraction des rayons X sur poudre

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre θ - θ PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode Cu ($\lambda\text{K}\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$) et d'un détecteur X'Celerator. Pour l'identification des phases et l'affinement des paramètres mailles de la série d'échantillons Co_RMn , des motifs ont été enregistrés dans la plage $3\text{-}90^\circ/2\theta$ avec une taille de pas de $0,033422^\circ$. Pour l'étude structurale et la microstructurale du Co_3Mn , les données ont été enregistrées jusqu'à

120°/ 2θ avec un pas de 0,008355° pour un temps de comptage par pas de 14 s. La fonction de résolution instrumentale du diffractomètre a été déterminée avec un standard Y₂O₃ (U = 0,027834 deg², V = -0,072321 deg², W = 0,046085 deg², X = 0,103318 deg², Y = 0,032418 deg²). La simulation du diagramme de diffraction de rayons X de Co₃Mn par la méthode Le Bail a été effectuée à l'aide du logiciel FullProf et la fonction pseudo-Voigt modifiée par Thompson-Cox-Hastings a été utilisée comme fonction de profil (Eq. 34). La taille moyenne apparente des cristallites ou domaine de cohérence cristallographiques ont été calculés le long des directions [001] et [110], assimilées respectivement à l'épaisseur L₀₀₁ et aux dimensions dans le plan L₁₁₀ des plaquettes hexagonales HDL. Ainsi les tailles moyennes (L) des différentes phases ont été extraites de la fonction de profile, en utilisant la relation qui prend en compte la largeur intégrale des raies et la position du pic de diffraction repérée par l'angle θ, toute en considérant que l'élargissement dû à la taille est purement lorentzien L(2θ)

$$\Omega = \eta \times L(2\theta) + (1 - \eta) \times G(2\theta) \text{ (Eq. 36)}$$

$$\text{Avec } L(2\theta) = \frac{2}{H\pi} \left[1 + \frac{4}{H^2} \times (2\theta - 2\theta_0)^2 \right]^{-1} \text{ et } G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Ln2}{\pi}} e^{-\frac{4Ln2}{H} \times (2\theta - 2\theta_0)^2}$$

H étant la largeur à mi-hauteur définie par la loi de Caglioti, exprimée par la formule (Eq. 37) :

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \text{ (Eq. 37)}$$

➤ Diffraction des rayons X en température

La diffraction des rayons X en température qui consiste à enregistrer des diffractogrammes de rayons X à différentes températures a été réalisée sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro muni d'une enceinte chauffante ANTON PAAR HTK 16 et d'un porte échantillon en platine. Les diagrammes sont enregistrés sur la plage d'angle allant de 5° à 70°. La rampe de température appliquée est de 5°C/min. L'échantillon est maintenu 1 h à la température avant chaque enregistrement. La gamme de température utilisée est comprise entre 40 °C et 1000 °C par pas de 20 °C jusqu'à 200°C, puis de 50 °C jusqu'à 500 °C et de 100 °C jusqu'à 1000 °C.

➤ Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés en mode transmission en diluant les échantillons (2 mg) dans du KBr (200 mg), mis en forme sous forme de pastilles, avec un

spectromètre Nicolet 5700 de Thermo Scientific, sur le domaine d'énergie compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

- Microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les images microscopie électronique à balayage (MEB) ont été enregistrées en utilisant un microscope électronique à émission de champ JSM-7500F fonctionnant à une tension d'accélération de 3 KV et des grossissements de x500, x5 000, x50 000. Les échantillons à analyser ont été déposés sur des scotch doubles faces adhésifs en carbone conducteurs puis métallisés par une fine couche d'or. Les électrodes de carbone (plaque de carbone et papier carbone) modifiées par les films minces de Co_3Mn et traitées en électrochimie par voltammétrie cyclique ont été enregistrées directement sur les deux supports. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée en utilisant le même appareil avec une tension d'accélération de 20 kV.

Des images de microscopie électronique à transmission (MET) ont été prises en utilisant un microscope Hitachi 7650 à une tension d'accélération de 80 kV. Une gouttelette de la suspension colloïdale aqueuse de Co_3Mn a été déposée sur une grille de cuivre (400 mesh) couverte de carbone et mise à sécher à température ambiante.

- Analyse thermogravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse (MS)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées en utilisant un analyseur thermogravimétrique SETSYS Evolution de Setaram 92, sous flux d'air ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) dans la plage de température de 25-900 °C avec une rampe de température linéaire de 5 °C/min. Cet équipement peut être couplé à un spectromètre de masse (MS) Balzers.

- Taille de particules et potentiel zéta

Les mesures des tailles de particules submicrométriques et des potentiels zéta ont été réalisées à l'aide du nanoZS Zetasizer de chez Malvern.

- Spectroscopie XPS

Les mesures XPS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre photoélectronique à ultra-vide équipé d'une source de rayons X Omicron DAR 400 et d'un analyseur hémisphérique Omicron EA 125. La source de

rayons X est constituée d'une anode en Mg produisant une radiation de photons Mg K_{α} (1253,6 eV) fonctionnant à 300 W sous une pression résiduelle de 10^{-9} mbar. Les spectres haute résolution ont été enregistrés avec un pas d'énergie de 0,1 eV sur 1200 eV.

➤ Spectroscopie XAS

Les spectres de XAS au seuil K du Co et du Mn ont été enregistrés sur la ligne de lumière ROCK (SOLEIL synchrotron), dans deux modes ; en transmission pour les analyses *ex-situ* et en fluorescence pour l'étude dynamique (suivi de la coprécipitation et suivi *operando* des expériences de voltammétrie cyclique). Le rayonnement monochromatique a été obtenu à l'aide d'un cristal Si (111). Les spectres XANES et EXAFS ont été traités en utilisant le logiciel Athéna/Arthémis. Pour la calibration en énergie des expériences de XANES, un spectre de référence a été enregistré sur une feuille de Co ou de Mn métallique simultanément avec les spectres des composés. Les données ont été calibrées en énergie en fixant le maximum de la première dérivée de la feuille de Co métallique à 7709 eV et celle de Mn métallique à 6539 eV. La normalisation des spectres XAS a été réalisée à l'aide de l'interface graphique Python `normal_gui` développée sur la ligne de lumière Rock pour permettre la gestion rapide des données Quick-XAS. L'ajustement des moindres carrés EXAFS a été réalisé en utilisant IFEFFIT via Arthemis pour déterminer les distances et les facteurs de Debye-Waller.

4. Caractérisations électrochimiques

➤ Voltammétrie cyclique

Toutes les courbes de voltammétrie cyclique (CV) ont été enregistrées avec un potentiostat Autolab PGSTAT204 contrôlé par le logiciel NOVA (Metrohm). Les expériences ont été réalisées en utilisant une cellule à trois électrodes ; une électrode Ag-AgCl dans du KCl sat (0,197 V/ENH) comme électrode de référence, une électrode auxiliaire en platine (Pt) et des électrodes de travail en carbone (carbone pyrographitique (PGE), carbone vitreux (GCE), papier carbone (PC) et mousse de carbone (CF)), recouvertes de films minces de $Co_{x}Mn_{1-x}$. Les solutions d'électrolytes sont soit du NaOH 0,1 M ou un tampon Tris-HCl (0,1M, pH = 7). Les analyses de CV ont été enregistrées dans des fenêtres de potentiels comprises entre 0 et 0,9 V/Ag-AgCl adaptées à la réponse de chaque composé et avec une vitesse de balayage de 10 $mV \cdot s^{-1}$ pour le milieu neutre, et entre 0-0,6 V/Ag-AgCl en milieu basique.

➤ Teste d'activité enzymatique :

L'activité enzymatique de la GOx immobilisé dans la bioélectrode, a été réalisé par une immersion du cylindrique de GOxCo₃Mn/CF ($\phi = 5$ mm) dans une cuve de 3 ml contenant un mélange de HRP + ABTS préparé dans un tampon acétate 0,1 M, pH = 7, dans des proportions adéquate et suffisante suite à plusieurs essais fait au préalable dans notre laboratoire sur diverse quantité de la même enzyme GOx. La réaction de catalyse est amorcée dans notre cas par le rajout d'une concentration

➤ Chronoampérométrie

Les courbes d'étalonnage des capteurs à H₂O₂ ou des biocapteurs à glucose ont été obtenues par chronoampérométrie en utilisant un potentiostat EA161 (EDAQ), dans des conditions d'agitation ($\omega = 500$ rpm) à un potentiel appliqué de 0,65 V/Ag-AgCl, dans une cellule électrochimique à trois électrode avec une électrode de référence (Ag/AgCl), une contre électrode en platine et des électrodes de travail de carbone vitreux (biocapteurs) ou en carbone pyrographitique (capteurs) modifiées avec les phases HDL.

➤ Expériences électrochimiques *operando* (Soleil)

Les analyses électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat Biologic Science Instrument SP-150. Les expériences ont été faites dans un électrolyte de concentration 0,1 M NaOH, en utilisant une cellule à trois électrodes, comprenant une électrode Ag-AgCl comme électrode de référence, un fil de platine comme contre électrode et le papier carbone modifié par Co₃Mn (Co₃Mn/PC) comme électrode de travail.



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Evaluation of hierarchical glucose oxidase/Co₃Mn-CO₃ LDH modified electrodes for glucose detection

Hani Farhat¹, Joel Célier, Claude Forano^{2,*}, Christine Mousty^{3,*}

CNRS, Université Clermont Auvergne, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Clermont-Ferrand F-63000, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2020
Revised 2 February 2021
Accepted 22 February 2021
Available online 26 February 2021

Keywords:

CoMn layered double hydroxides
Electrocatalyst
Glucose oxidase
Glucose
Hydrogen peroxide

ABSTRACT

A glucose amperometric biosensor has been prepared by a multilayer deposition on a glassy carbon electrode of Co₃Mn-CO₃ layered double hydroxide, glucose oxidase (GOx) and a biopolymer (carrageenan), respectively. The original transduction step consists in the electrocatalytic oxidation of H₂O₂, enzymatically formed, in the Co₃Mn-CO₃ inner-layer at 0.65 V/Ag-AgCl. The sensitivity and the detection limit, obtained with this optimized bioelectrode (Co₃Mn-CO₃/GOx/carrageenan, 30/20/10 μg), are 12.8 mA M⁻¹ cm⁻² and 0.02 mM, respectively. A 3D-porous bioelectrode was also prepared by impregnation of a carbon felt (CF) with a colloidal suspension of Co₃Mn-CO₃ nanoparticles and then with GOx. The structure and the morphology of the Co₃Mn-CO₃/CF composite were characterized by X-ray diffraction and electron scanning microscopy and the bioelectrode GOx/Co₃Mn-CO₃/CF was finally tested in cyclic voltammetry in the presence of glucose.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Due to unique high surface-to-volume ratios, 2D materials that display specific electrical or optical properties are very sensitive towards interactions with analytes. Such particular ability to modulate their surface properties makes 2D materials suitable for developing sensing platforms [1,2]. For instance, 2D inorganic compounds, called Layered Double Hydroxides (LDH), have been investigated for their applications in the determination of molecules of biological interests, such as H₂O₂, dopamine or glucose [3,4]. The structure of LDH is related to that of brucite, M^{II}(OH)₂ in which some of the M^{II} cations are replaced by trivalent cations and intercalated anions between the layers maintain the electroneutrality. Their modularity, concerning i) the nature of metal cations in the sheets, i.e. multi-valent transition metals (TMs) (Mn, Fe, Co or Ni), ii) the nature of interlayer species, i.e. redox active anions, makes LDH, hybrid LDH and, composites based-LDH very good candidate materials as catalysts. These catalytic activities can be coupled advantageously with enzymatic reactions and enable the development of sensitive analytical devices [4]. Due

to these unique properties, LDHs may behave then as multifunctional materials either as supports for redox active anions, host structures for enzyme and/or co-catalysts, as illustrated below with the various glucose oxidase (GOx)/LDH systems.

Due to the physiological importance of glucose, the stability of glucose oxidase and the diversity of sensing methods, this enzyme is often used as a model enzyme to test new biosensors or analytical methods. In this enzymatic reaction, the oxidation of glucose into gluconolactone is carried out by the flavin adenine dinucleotide (FAD) component of GOx which is converted into FADH₂. The latter is re-oxidized to the FAD either by the dioxygen (the GOx cofactor) with the production of hydrogen peroxide (H₂O₂) or by a redox mediator under anaerobic conditions. One of the key points in analytical methods for glucose determination using GOx is therefore an accurate measurement of the H₂O₂ concentration whatever the optical or the electrochemical transduction method selected.

Intrinsic peroxidase-like activity of TM-LDHs, i.e. NiAl [5], CoAl [6,7], NiCo [8], NiFe [9,10], CoFe [11,12], has been reported in the literature. In the presence of H₂O₂, the oxidation of typical peroxidase substrates, i.e. tetramethylbenzidine (TMB), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS), *o*-phenylenediamine (OPD) or luminol, is catalyzed by these TM-LDHs, leading to a change in the UV-Vis absorbance spectra that enables an optical quantification of H₂O₂. Exfoliated LDH phases or 3D LDH hierarchically porous structures exhibited higher catalytic activity due to a better accessibility to active sites [6,7]. This spectrophotometric

* Corresponding authors.

E-mail addresses: hani.farhat@etu.uca.fr (H. Farhat), joel.celier@uca.fr (J. Célier), Claude.Forano@uca.fr (C. Forano), Christine.Mousty@uca.fr (C. Mousty).

¹ PhD Student.

² Professor.

³ PhD, CNRS Senior researcher.

Insights into the Structure and the Electrochemical Reactivity of Cobalt-Manganese Layered Double Hydroxides: Application to H₂O₂ Sensing

Hani Farhat, Christine Taviot-Gueho, Guillaume Monier, Valérie Briois, Claude Forano,* and Christine Mousty*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 15585–15599

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: A series of Co_RMn-LDH ($R = 1, 2, 3, 4, 5$) was synthesized by the coprecipitation method. The formation of layered double hydroxide (LDH) phases is confirmed by powder X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). The energy-dispersive X-ray analysis (EDX) shows the total coprecipitation of Co and Mn. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) result gives evidence of the joint presence of Co(II), Co(III), and Mn(III) in the LDH structures in proportion depending on the initial R value. The Rietveld refinement of the structure using the XRD data reveals that the sample with a Co/Mn ratio of 3:1 displays a pure LDH phase containing mainly Co(II) and Mn(III) with a M(II)/M(III) of nearly 2.1, in agreement with the X-ray absorption spectroscopy (XAS) results at the Co and Mn K-edges, strong hydrogen-bonding network involving CO₃²⁻/OH⁻ charge-compensating anions in the interlayers. When compared with the other Co_RMn-LDHs, the Co₃Mn-LDH displays the best redox properties in an alkaline medium (0.1 M NaOH) and in a neutral pH (Tris buffer). An in-depth study of the Co₃Mn-LDH obtained after electrochemical oxidation was also performed. The evolution of Co and Mn oxidation states under electrochemical oxidation was evidenced by XPS. Finally, the performance of the Co₃Mn-LDH-modified electrode was determined for the electrocatalytic detection of hydrogen peroxide.



INTRODUCTION

Among the nanomaterials reported in the literature for various electrochemical applications,^{1–3} layered double hydroxides (LDHs) are mentioned as emerging materials. LDHs are two-dimensional (2D) materials made by the stacking of positively charged brucite-like layers separated by intercalated charge-compensating anions and water molecules. They are represented by the general formula [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]-[X^{m-}_{x/m}nH₂O], with M²⁺ and M³⁺ being divalent and trivalent metal cations, respectively, and X^{m-} being the anionic species. Owing to their adjustable chemical composition, concerning both the metal cations (M²⁺, M³⁺, M²⁺/M³⁺) in the hydroxide layers and the intercalated anions (X^{m-}), LDHs display modulating electrochemical properties. Moreover, thanks to the recent progress in synthesis and particle structuration, LDH materials can be processed in different ways, such as well-defined nanoparticles, exfoliated nanosheets, nano- or hollow spheres, thin films coated onto planar substrates, or various 3D macroporous scaffolds leading to anisotropic materials with high surface area and enhanced diffusional properties.

LDH containing transition metals (TMs) (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) have been very recently under great investigation for energy conversion and storage,^{4–6} such as pseudocapacitors,^{7,8} Li-O₂ batteries,⁹ or electrocatalysts for water split-

ting,^{10–14} as well for electroanalytical applications.¹⁵ Indeed, the LDH structure is a unique structure that can combine mixed-valent TM cations (NiFe, NiCo, CoMnTi, CoNiFe, etc.) in its framework. In many cases, the combination of two to three different TM cations promotes a synergistic effect that improves the electroactivity of the multicomponent LDH compared to the LDH based on a single TM.^{15,16} While this synergistic effect has been reported in a study,⁷ a clear understanding of the fundamental phenomena involved (change in the electronic structure, band gap, electron hopping pathway, etc.) is still missing.^{13,16}

On the other hand, hybrid and biohybrid materials or nanocomposites based on LDH, with unique electrocatalytic properties, have been used as electrode modifiers in electrochemical sensing applications for the determination of environmental pollutants or small biomarkers, such as glucose

Received: April 30, 2020

Revised: June 17, 2020

Published: June 17, 2020





ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Current Opinion in

Electrochemistry

Review Article

Recent trends in electrochemical detection of phosphate in actual waters

Claude Forano, Hani Farhat and Christine Mousty*

This review considers recent advances, during the last 3 years, devoted to electrochemical sensors adapted for phosphate determination in actual water samples. The recognition elements are classified as follows: metal-based electrodes, modified electrodes with polymers, metal complexes, such as phthalocyanines or molybdates, and a biological element, namely the enzyme pyruvate oxidase. The classical potentiometric or amperometric methods and also more sophisticated methods, such as field effect transistors, capacitive Mott-Schottky systems or electrochemical impedimetric method, are used for the transduction of the recognition signal. Analytical performance of these recently developed phosphate sensors are compared in terms of applicability to monitoring of natural and discharge waters.

Address

Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

*Corresponding author.: Mousty, Christine (christine.mousty@uca.fr)

Current Opinion in Electrochemistry 2018, XX:XX–XX

This review comes from a themed issue on **Environmental Electrochemistry**

Edited by **Nicolas Jaffrezic-Renault and Christine Mousty**

For a complete overview see the [Issue](#) and the [Editorial](#)

Available online XX XXXX 2018

<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.008>

2451-9103/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The management of phosphorus nutrients is nowadays considered as a very high-concern societal challenge with a strong impact on industry, environment, health and economy. Indeed, phosphorus is an essential chemical element in living cells as building block of, for instance, phospholipids, nucleic acids or adenosine triphosphate which are respectively involved in cell membranes, storage/retrieval of genetic information and cell energy sources.

The main part (82%) of the production of inorganic phosphate (I-PO₄) is used as fertilizers for food production and consequently spread in the fields where most is lost into

the Environment [1]. The major concern with I-PO₄ environmental dissemination is the eutrophication of surface water reservoirs that leads to an excessive production of organic matter (mainly algae) and asphyxiation of aquatic living ecosystems. Even if chemical factors of eutrophication are not yet well understood due to a lack of chemical analysis data, total concentrations in phosphorous (P-PO₄) ranging between 10 and 30 μg.L⁻¹ [2,3] are considered as threshold values for eutrophication of surface water reservoirs (i.e. leading to a tilt from mesotrophe to hypereutrophe state). EU directives consider that 0.1 mg P-PO₄ per liter is a cause of eutrophication. Recovery processes are therefore developed for preventing excessive I-PO₄ dissemination in the environment and for contributing to a sustainable management of I-PO₄ resources. It is estimated that a full chemical I-PO₄ recovery from waste water treatment plants (WWTPs), if recycled as fertilizers, could cover nearly 20% of agrochemical demand [1]. Monitoring of I-PO₄ concentration upstream and downstream of the water treatment loop is then crucial to adjust and automate chemical treatments as well as to prevent pollution. For instance, the European regulation limits to 1 mg.L⁻¹ of P-PO₄ concentration discharge at the WWTP outflow [4]. As a matter of fact no simple analytical device exists that can measure P-PO₄ content in a continuous way either in WWTPs or in environmental reservoirs and solve this critical economic and environmental issue.

Moreover, food-grade I-PO₄ is also used in processing meat, sea-foods, beverage, bakery and vegetables for many purposes such as moisture retention, pH buffering, protein dispersion, meat texture, and stability of foam. However, excess or deficiency of I-PO₄ may cause serious human diseases. A lack of I-PO₄ (P-PO₄ < 24.8 mg/L in adult serum), called as hypophosphatemia, is an indication of malnutrition while an excess of phosphate intake may cause hyperphosphatemia (P-PO₄ > 44.6 mg/L in adult serum), considered as a mortality indicator for cardiovascular and chronic kidney disease. Consequently, addition of orthophosphate in food has recently been addressed as a potential risk for human health and cause of hyperphosphatemia [5]. Consequently, 1 mg.L⁻¹ of phosphate in drinking water is recommended by the World Health Organization as a maximum acceptable value.

It clearly appears that there is a great need for fast, reliable and inexpensive detection techniques for continuous measurement to address these environmental, economic and health concerns related phosphate processing,

Résumé

Les possibilités pour améliorer des propriétés électrochimiques des phases hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont nombreuses, que ce soit par l'intercalation d'anions électroactifs dans l'espace inter-lamellaires, ou par la présence de cations métalliques électro-actifs dans les feuillets HDL. Leurs propriétés conductrices peuvent encore être améliorées par association avec des percolants électriques. Récemment, le développement des phases HDL électro-actives à base de cations métalliques à valence mixte ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, etc.) dans les feuillets HDL a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de l'électro-catalyse.

Dans ce contexte, notre étude s'est centrée sur deux cations ; le cobalt et le manganèse. Une série d'HDL Co_RMn ($R = 1, 2, 3, 4, 5$) a été synthétisée par coprécipitation. Leurs propriétés physico-chimiques, en termes de morphologie, de composition chimique, de structure globale et locale, ont été étudiées par une approche multi-échelle en utilisant différentes techniques de caractérisation (DRX, IRTF, MEB-EDS, ATG-MS, XPS et XAS). Le mécanisme de formation de la phase Co_3Mn , a été élucidé par un suivi par Quick-XAS sur la ligne ROCK du Synchrotron Soleil. L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique de dépôts de films minces sur électrode de carbone de Co_RMn HDL, associée à des mesures XANES *operando*, a permis l'identification des espèces chimiques impliquées dans le processus redox de ces matériaux.

Les propriétés électro-catalytiques de ces HDL vis-à-vis de l'oxydation du peroxyde d'hydrogène en milieu neutre ont été mises en évidence. Ainsi nous avons développé de nouveaux concepts de capteurs et biocapteurs ampérométriques pour la détection de H_2O_2 et du glucose. Ce principe de transduction peut être proposé en remplacement de l'électrode en Pt, conventionnellement utilisée dans le développement de bioélectrodes à base de glucose oxydase. La préparation de la bioélectrode $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}$ a été optimisée par un procédé multicouche. Dans les deux cas, nous avons montré que la sensibilité des capteurs et des biocapteurs testés, dépendait de la quantité de Co_3Mn déposée sur la surface de l'électrode, confirmant le rôle électro-catalytique du matériau HDL au sein duquel s'effectue le processus d'oxydation. Finalement, nous avons étudié la possibilité de former des phases Co_RMn plaquettaires de type spinelle à partir de la calcination des phases Co_RMn HDL.

Mots clés : Hydroxydes doubles lamellaires, Relation structure/propriétés, XPS, Quick-XAS, Mesures *Operando*, Matériaux d'électrode, Propriétés électrochimiques, (Bio)-capteur, Glucose oxydase, Glucose, Hydrogène peroxyde.

Abstract

The possibilities to improve the electrochemical properties of layered double hydroxides (LDH) phases are numerous, whether by intercalation of electroactive anions in the inter-lamellar space, or by the presence of electroactive metal cations in the LDH sheets. Their conductive properties can still be improved by the association with electric percolants. Recently, the development of electroactive LDH phases based on mixed valence metal cations ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$, $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$, etc.) in LDH sheets has opened new perspectives in the field of electro-catalysis.

In this context, our study focused LDH with two metal cations; namely cobalt and manganese. A series of Co_RMn LDH ($R = 1, 2, 3, 4, 5$) was synthesized by coprecipitation. Their properties, in terms of morphology, chemical composition, global and local structure, have been studied by a multi-scale approach using different characterization techniques (XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA-MS, XPS and XAS). The formation mechanism of the Co_3Mn phase was investigated by Quick-XAS on the Synchrotron Soleil's ROCK line. The electrochemical behavior of Co_RMn LDH thin films, coated on carbon electrodes, was studied by cyclic voltammetry. The coupling of the electrochemical investigation with XANES *operando* measurements enabled the identification of the chemical species involved in the redox process of these materials.

Electro-catalytic properties of Co_RMn HDL for hydrogen peroxide oxidation in neutral pH solution have been highlighted. Therefore, new designs of amperometric sensors and biosensors have been proposed for the determination of H_2O_2 and glucose concentrations, respectively. This transduction concept can be proposed in replacement of a Pt electrode, conventionally used in glucose oxidase based bioelectrodes. The preparation of the $\text{GOx}/\text{Co}_3\text{Mn}$ bioelectrode has been optimized by a multi-layered approach. In both cases, we have showed that the sensitivity of the sensors and biosensors depends on the amount of Co_3Mn deposited on the electrode surface, confirming the electrocatalytic role of the LDH coating wherein the H_2O_2 oxidation takes place. Finally, we have studied the possibility to form layered spinel-type Co_RMn phases from the calcination of the Co_RMn HDL phases.

Keywords : Layered Double Hydroxides (LDH), Structure/Properties Relationship, XPS, Quick-XAS, *Operando* measurements, Electrode materials, Electrochemical properties, (Bio)-sensor, Glucose oxidase, Glucose, Hydrogen peroxide.