



HAL
open science

Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par l'électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique

Cherif Morcos

► **To cite this version:**

Cherif Morcos. Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par l'électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique. Génie chimique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30287 . tel-03813827

HAL Id: tel-03813827

<https://theses.hal.science/tel-03813827v1>

Submitted on 13 Oct 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 Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Chérif MORCOS

le lundi 13 décembre 2021

Titre :

Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par l'électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC- UMR 5503)

Directeur/trice(s) de Thèse :

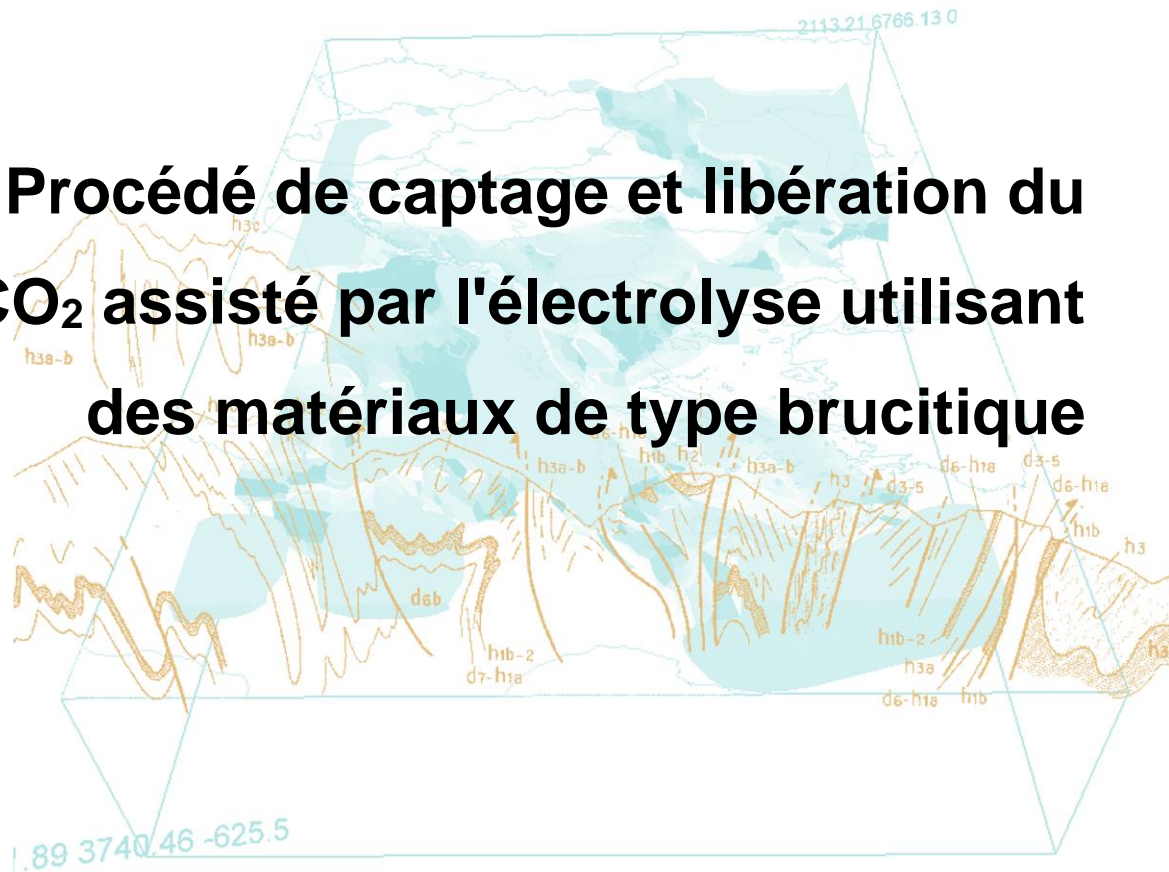
Théo TZEDAKIS - Professeur, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Stéphanie BETELU - Ingénieure/Chercheuse, BRGM - Orléans

Jury :

- Mme C. Mousty, DR émérite, IC - Clermont-Ferrand (Rapporteuse)
- Mme F. Geneste, DR, ISC - Rennes (Rapporteuse)
- Mme C. Debième Chouvy, DR, LISE - Sorbonne Université (Examinatrice)
- M P. Chamelot, Professeur, LGC - Université Toulouse III (Examinateur)
- M T. Tzedakis, Professeur, LGC - Université Toulouse III (Directeur de thèse)
- Mme S. Betelu, Ingénieure/Chercheuse, BRGM - Orléans (Co-Directrice de thèse)
- M A. Seron, Ingénieur/Chercheur, BRGM - Orléans (Co-encadrant de thèse)
- Mme A. El-Khamlichi, Ingénieure, Responsable du programme Energie, ADEME - Angers

Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par l'électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Résumé | 17 |
| Abstract | 19 |
| Introduction | 21 |
| Chapitre I : Bibliographie..... | 27 |
| I- CONTEXTE DE L'ETUDE | 27 |
| I.1- Le réchauffement climatique | 27 |
| I.2- Les émissions de CO ₂ | 28 |
| I.3- Cadre politique international et français pour la réduction du CO ₂ | 30 |
| I.4- Les stratégies pour la réduction du taux de CO ₂ | 31 |
| II- LE CAPTAGE DU CO₂ EN POSTCOMBUSTION | 32 |
| II.1- Préambule sur les procédés de captage | 32 |
| II.1.1- Les fumées issues de la postcombustion | 34 |
| II.1.2- Les techniques de séparation pour le captage en postcombustion..... | 37 |
| II.2.- Captage du CO ₂ en postcombustion par des composés aminés | 43 |
| II.2.1- Réaction chimique et cinétique entre CO ₂ et amine..... | 43 |
| II.2.2- Description du procédé | 44 |
| II.2.3- Procédés de capture utilisant la MEA..... | 46 |
| II.2.4- Procédé d'absorption par un solvant à base d'amines stériquement encombrées | 55 |

| | |
|--|-----|
| III- INTERET DES HYDROXIDES DOUBLES LAMELLAIRES POUR LE DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE CAPTAGE DU CO ₂ | 58 |
| III.1- Structure et définition..... | 59 |
| III.1.1- Les cations constitutifs des feuillets | 60 |
| III.1.2- Les anions interfoliaires | 64 |
| III.1.3- Affinité des HDLs vis-à-vis des anions carbonates..... | 66 |
| III.1.4- L'eau interfoliaire | 69 |
| III.2- Synthèse des HDLs..... | 70 |
| III.2.1- La coprécipitation..... | 71 |
| III.2.2- Influence des conditions de coprécipitation sur la synthèse des HDLs à pH variable..... | 71 |
| III.2.3- Post-traitement | 76 |
| III.3- Utilisation des HDLs pour le captage du CO ₂ | 78 |
| III.3.1- Le traitement thermique des HDLs..... | 79 |
| III.3.2- Capture en voie sèche par physisorption | 79 |
| III.3.3- Le captage du CO ₂ par des HDLs en voie aqueuse | 84 |
| III.4- Propriétés électrochimique des HDLs..... | 93 |
| III.4.1- Mécanismes redox associés au transfert d'électrons | 93 |
| III.4.2- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les argiles cationiques..... | 93 |
| III.4.3- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les HDLs..... | 95 |
| III.4.4- Mécanisme de catalyse de l'oxydation de l'eau..... | 101 |

| | |
|--|------------|
| III.4.5- Cations électroactifs constitutifs des feuillets..... | 103 |
| III.5- Paramètres influençant l'électrochimie des HDLs à base de Co ^{II} | 109 |
| III.5.1- Influence de la nature des cations associés au Co ^{II} dans la formulation des HDLs..... | 110 |
| III.5.2- Influence du rapport cationique Co ^{II} /M ^{III} | 113 |
| III.5.3- Influence de la morphologie | 115 |
| III.5.4- Influence de la nature de l'électrolyte support | 118 |
| III.6- Bilan..... | 119 |
| Chapitre II : Matériels et méthodes | 123 |
| I- SYNTHÈSE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES..... | 123 |
| I.1- Les réactifs de synthèse des HDLs..... | 123 |
| I.2- Méthodologie de synthèse et de purification des HDLs..... | 124 |
| I.2.1- La coprécipitation à pH variable | 124 |
| I.2.2- Lavage et purification des HDLs..... | 124 |
| I.2.3- Concentration en solide de la pulpe de HDL | 125 |
| I.2.4- La congélation – lyophilisation..... | 126 |
| I.3- Caractérisation physico-chimique | 127 |
| I.3.1- Diffraction des rayons X (DRX) | 127 |
| I.3.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)..... | 129 |
| I.3.3- La Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)..... | 129 |

| | |
|---|-----|
| I.3.4- Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)..... | 130 |
| I.3.5- Couplage Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) – Chromatographie en phase gazeuse (CPG)..... | 130 |
| I.3.6- Diffraction des Rayons X à Haute Température (HTDRX) | 132 |
| I.3.7- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 132 |
| I.4- Caractérisation électrochimique..... | 133 |
| I.4.1- L'électrolyte support..... | 133 |
| I.4.2- Mise en œuvre d'électrodes sérigraphiées..... | 134 |
| I.4.3- Mise en œuvre d'électrodes en mousse de carbone vitreux | 136 |
| I.5- Techniques électrochimiques | 142 |
| I.5.1- La voltammétrie cyclique | 142 |
| I.5.2- Le couplage des techniques gravimétriques (microbalance à quartz) et électrochimiques..... | 143 |
| I.5.3- La chronoampérométrie..... | 144 |

Chapitre III : Mécanisme réactionnel de formation des HDLs Co/Fe et optimisation du pH d'élaboration de matériaux électroactifs 145

| | |
|--|-----|
| I- COMPREHENSION OF THE SYNTHESIS ROUTE OF CO/FE LDH BY COPRECIPITATION METHOD AT VARIABLE PH..... | 146 |
| I.1- Introduction..... | 147 |
| I.2- Experimental | 149 |
| I.2.1- Chemicals..... | 149 |
| I.2.2- Coprecipitation methodology and solids purification..... | 149 |

| | |
|--|------------|
| I.2.3- Physical and chemical characterization of the solids | 150 |
| I.3- Results and discussion | 152 |
| I.3.1- Titration | 152 |
| I.3.2- Atomic absorption spectroscopy..... | 154 |
| I.3.3- PXRD characterization | 155 |
| I.3.4- Scanning electron microscope (SEM) | 159 |
| I.3.5- Infrared spectroscopy..... | 161 |
| I.3.6- UV-visible..... | 162 |
| I.4- Discussion | 163 |
| I.5- Conclusion..... | 166 |
| II- SELECTION OF LDH SYNTHESIS PH VALUE BY STUDYING THE ELECTRON TRANSFER OF THIN FILM OF CO/FE LDH SYNTHESIZED AT PH 7, 8, 9 AND 11 | 168 |
| III- CONCLUSION DU CHAPITRE III..... | 171 |
| Chapitre IV : Caractérisation physico-chimique et thermique du HDL Co/Fe électroactif synthétisé à pH 11 | 173 |
| I- OPERANDO X-RAY DIFFRACTION OF THE THERMAL FORMATION OF A PURE CRYSTALLINE SPINEL FROM CO/FE-BASED MATERIAL..... | 174 |
| Abstract..... | 174 |
| I.1- Introduction..... | 174 |
| I.2- Experimental..... | 177 |
| I.2.1- Materials | 177 |

| | |
|--|------------|
| I.2.2- Preparation of LDH suspensions | 177 |
| I.2.3- High Temperature X-Ray Diffraction (HTXRD)..... | 178 |
| I.2.4- Thermogravimetric analysis coupled to gas chromatography (TGA-GC) | 178 |
| I.3- Results and discussion..... | 179 |
| I.3.1- Characterization of the synthesized material..... | 179 |
| I.3.2- Thermal behavior of the synthesized material..... | 185 |
| I.3.3- Characterization of the Co ^{(III),(II)} /Fe ^{II} -based spinel structure | 192 |
| I.4- Conclusion..... | 195 |
| II- CONCLUSION DU CHAPITRE IV | 197 |
| Chapitre V : Caracterisation électrochimique et structurale opérando du HDL Co/Fe en film mince | 198 |
| I- INSIGHTS INTO ELECTROCHEMICAL, ELECTROGRAVIMETRICAL AND STRUCTURAL BEHAVIOR OF CO/FE LDH | 199 |
| I.1- Introduction..... | 199 |
| I.2- METHODS AND MATERIALS | 201 |
| I.2.1- Chemical reagents..... | 201 |
| I.2.2- Synthesis..... | 201 |
| I.2.3- Determination of the pH of zero point of net charge, pHPZNC | 202 |
| I.2.4- Electrochemical characterization | 203 |
| I.2.5- Electrogravimetric characterization of nano Co/Fe LDH coated films with EQCM..... | 203 |

| | |
|--|------------|
| I.2.6- Methodology used for treatment of the results..... | 204 |
| I.2.7- Operando EQCM coupled to GIWAXS measurements..... | 205 |
| I.3- Results and discussion | 207 |
| I.3.1- Determination of the pHPZNC by pHmetric titration | 207 |
| I.3.2- Structural behaviors of Co/Fe LDH in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ pH 9, IS 0.05M | 209 |
| I.3.3- Electrochemical and gravimetric behaviors of Co/Fe LDH in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ pH 9, IS 0.05M | 213 |
| I.4- Conclusion | 224 |
| II- CONCLUSION DU CHAPITRE V | 226 |
| Chapitre VI: Caractérisation électrochimique en pulpe du HDL Co/Fe pour un procédé de captage du CO₂ | 228 |
| I- ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CO/FE LDH SLURRY FOR A CO ₂ CAPTURE PROCESS | 230 |
| I.1- Introduction | 230 |
| I.2- Materials and methods..... | 232 |
| I.2.1- Electrochemical characterization of nano-Co-Fe-LDH slurry: chronocoulometry coupled with alkalinity measurements | 232 |
| I.2.2- Chronocoulometry | 232 |
| I.2.3- Determination of the alkalinity: | 233 |
| I.3- Results and discussion | 233 |
| I.3.1- Electrochemical characterizations | 233 |
| I.3.2- Alkalinity coupled to electrolysis | 235 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| I.4- Conclusion..... | 255 |
| II- CONCLUSION DU CHAPITRE VI..... | 257 |
| Conclusion Générale | 259 |
| Bibliographie..... | 264 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Variation de la température moyenne à la surface de la terre entre les années 1880 et 2017 [11] | 28 |
| Figure 2 : Émissions annuelles de dioxyde de carbone (CO ₂) issues de différents types de combustibles, mesurées en tonnes par an [12] | 30 |
| Figure 3 : Procédés de captage du CO ₂ en postcombustion, oxycombustion et précombustion. Schéma adapté de [25]. | 33 |
| Figure 4 : Diagramme de Sillen des carbonates ou représentation de la spéciation relative des espèces carbonées en fonction du pH, à 25°C pour une concentration totale en espèces carbonées (CMT) égale à 1 mol/L | 40 |
| Figure 5 : Schéma de principe du procédé de captage de CO ₂ par absorption chimique en postcombustion | 44 |
| Figure 6 : Solubilité du CO ₂ dans les solutions aminées MEA/MDEA à 40°C. | 47 |
| Figure 7 : Mesure de l'enthalpie $-\Delta H_{\text{abs}}$ (kJ/mol de MEA), à 40°C, en fonction du taux de charge α dans une solution de MEA à 30% (4.9 M) | 49 |
| Figure 8 : Dépense énergétique requise, au cours de l'étape de régénération du solvant MEA, en fonction du taux de charge pour différents taux d'abattement du CO ₂ [72]. | 52 |
| Figure 9 : Structure des HDLs adaptée de [106] | 60 |
| Figure 10 : Evolution du paramètre 'a' en fonction du taux de substitution pour différents cation divalents utilisés pour la synthèse de M ^{II} /Al [115]. | 62 |
| Figure 11 : Photos TEM des HDLs A) Co/Al et B) Co/Co, Zoom x 57 000 C) Photo MEB du HDL Co/Co x100 k | 63 |
| Figure 12 : Evolution de la distance basale 'd' en fonction de l'espèce intercalée [124] | 65 |
| Figure 13 : Spectres Raman et FTIR des HDLs Mg/Al à différents taux de substitution [2] | 67 |
| Figure 14 a : Spectre FTIR indiquant les différences bandes de carbonates – isotope carbone (¹³ CO ₃ ²⁻ / ¹² CO ₃ ²⁻) [5] – b : Echange de l'anion interfoliaire entre les carbonates de synthèses et les carbonates provenant du CO ₂ atmosphérique [129] | 68 |
| Figure 15 : Influence de la température de de coprécipitation sur la cristallinité des HDLs Mg/Al75 | |
| Figure 16 : Adsorption du CO ₂ sur un OMA de type Mg/Al [161] | 80 |
| Figure 17 : Capacité de sorption de l'OMA Mg/Al, comparaison CO ₂ humide et CO ₂ sec | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figure 18 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du CO ₂ de l'OMA Mg/Al - Modifié | 83 |
| Figure 19 : Schéma de principe du captage du CO ₂ par la reconstruction des OMAs | 85 |
| Figure 20 : Influence de la teneur en CO ₂ sur le temps de débouché en sortie de réacteur | 86 |
| Figure 21 : Influence de la température de la suspension d'OMA sur les performances de capture du CO ₂ [7]..... | 87 |
| Figure 22 : Influence de la concentration en solide de la suspension d'OMA Mg/Al sur la capture du CO ₂ [7]..... | 88 |
| Figure 23 Mécanisme électro-photo-catalyse des HDLs Zn-Cu/Ga proposé par [193] | 92 |
| Figure 24 : Influence de l'état redox du Fe constitutif d'une smectite sodique sur l'expansion et la contraction de l'espace interfoliaire. Adaptée de [198]..... | 94 |
| Figure 25 : Schéma illustrant l'absence de conduction de bande et la conduction par hopping dans les matériaux de type HDL. Transitions par « Nearest Neighbor Hopping » (1) et « Variable Range Hopping » (2) adapté de [212] | 96 |
| Figure 26 : Schéma du mécanisme de transfert des anions, des cations et des molécules d'eau lors des phénomènes d'oxydo-réduction du couple Ni ^(III) / Ni ^(II) dans un HDL de type Ni/Fe 6/2 en milieu KOH 1 M [206]..... | 100 |
| Figure 27 : Evolution du prix à la tonne du cobalt sur le marché mondiale depuis 2013, adapté de [258] | 109 |
| Figure 28 : A : Comparaison de la réponse électrochimique, par voltampérommétrie cyclique, de différents dépôts de HDLs 4/2 Co/Fe, Co/Al et Co/Co, dans une solution KOH 0,1 M – B : Représentation des intensités des pics d'oxydation en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage [255] | 110 |
| Figure 29 : Voltampérogrammes enregistrés pour des HDLs à base de Co/Mn dans une solution de NaOH (0,1M) et à une vitesse de balayage de 10mV/s [268] | 114 |
| Figure 30 : Clichés MEB A [273] et TEM B-C-D et E [270]–[272] de HDLs Co/Fe | 115 |
| Figure 31 : Clichés TEM A Co/Mn nanoflocon, MEB Co/Mn nanofiles B, nanoplaquettes hexagonales C et MEB Co/Fe D nanoplaquettes hexagonales [274] [275] [239] [263] | 116 |
| Figure 32 : Photographie du lyophilisateur Christ Alpha 2-4 LSC Plus..... | 126 |
| Figure 33 : Diffractogramme d'un HDL de type Ni/Fe 6/2 [206] | 127 |
| Figure 34 : Installation de couplage ATG-CPG | 131 |
| Figure 35 : Débit du CO ₂ en fonction du temps lors du traitement thermique de la calcite | 132 |
| Figure 36 : Milli-cellule électrochimique à base de carbone sérigraphié | 135 |
| Figure 37 : A- Montage de la scie à fil pour la découpe des électrodes en mousse de carbone. B- Electrodes, en mousse de carbone fabriquées au BRGM | 137 |
| Figure 38 : Montage électrochimique du réacteur double compartiment avec les électrodes en mousse de carbone | 139 |
| Figure 39 : Réacteur électrochimique double enveloppe, à deux compartiments d'une capacité de 600 mL | 140 |
| Figure 40 : Montage associé au réacteur électrochimique double enveloppe, à deux compartiments d'une capacité de 600 mL..... | 142 |
| Figure 41 : A Photographie d'une électrode de quartz recouvert d'un film de platine. B Montage électrogravimétrique | 143 |

| | |
|--|-----|
| Figure 42 : Titration curve of 100 cm ³ of a solution containing the cations mixture [Co ²⁺]= 0.15 M and [Fe ³⁺]= 0.05 M by the alkaline solution ([NaOH]= 2.8 M – [Na ₂ CO ₃]= 0.7 M) .. | 154 |
| Figure 43 : (A) Concentrations of [Fe] (blue) and [Co] (orange) in the supernatant and (B) measured conductivity as a function of the corresponding titration pH endpoint | 154 |
| Figure 44 : Powder XRD patterns obtained using the solid collected after the titration interrupted from pH 2 to 11 | 156 |
| Figure 45 : SEM with secondary electron imaging of Co/Fe LDHs synthesized at pH 7, 8, 9 and 11. | 159 |
| Figure 46 : FTIR spectra obtained using the solid collected after the titrations interrupted at pH 7-8-9-11 – Co/Fe LDH | 161 |
| Figure 47 : UV-visible absorbance of various concentrations of Fe, synthesized LDH with and without the reducing agent | 162 |
| Figure 48 : Evolution of the Co concentration versus time from pH 1.7 to 6. Results provided by AAS and conductivity measurements. | 164 |
| Figure 49 : CV curves of deposited Co/Fe-based LDHs thin films on carbon-based screen-printed electrodes at a scan rate of 1 mVs ⁻¹ , in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ pH 9 buffer solution, n _{Co} =1.1 μmol | 169 |
| Figure 50 : XRD pattern for the synthesized material | 179 |
| Figure 51 : ATR-FTIR (A,C) and Raman (B,D) spectra of the synthesized (A,B) and the heated (C,D) Co/Fe materials | 181 |
| Figure 52 : SEM images of the (A) synthesized and the (B) heated Co/Fe materials | 184 |
| Figure 53 : XRD patterns for Co/Fe LDH heated at different temperatures, from 25°C to 900°C | 186 |
| Figure 54 : XRD pattern of the (003) peak of the Co/Fe LDH at different temperatures | 187 |
| Figure 55 : Rietveld refinement for XRD patterns for (A) the obtained solids at (B) 350°C and 750°C Black, green and blue lines represent respectively the XRD solid pattern, the magnetite and the Co/Fe spinel structures. | 188 |
| Figure 56 : Evolution of (A) the crystallite size and (B) the cell parameter 'a' during the operando HTXRD | 190 |
| Figure 57 : TG curve (blue), CO ₂ flow rate (orange) and temperature (dashed red) of the experiment as function of time of the experiment | 194 |
| Figure 58: SEM image of the profile of Co/Fe LDH coating thickness | 205 |
| Figure 59: A) Experimental setup and B) electrochemical EQCM cell for operando GIWAXS measurements | 206 |
| Figure 60 : (A) pHmetric titration curve in the pH from 12 to 2 versus the volume of HCl (0.1M) added in a suspension (1 g/L) of Cl ⁻ external surface exchanged Co/Fe LDHs; (B) Difference between the recorded pH and the initial pH value (pHi) versus the recorded pH. | 208 |
| Figure 61 : XRD pattern showing the 003 and the 006 peaks of the thin Co/Fe LDH immersed in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ , pH 9.0 (IS 0.05 M) before (orange line) and after polarization (blue line). | 210 |
| Figure 62: A) LDH Co/Fe 003-peak position without polarization and under polarization and B) Zoom of the 003-LDH peak position under anodic and cathodic sweeps in the range from 6800 to 9250 s | 211 |
| Figure 63 : Electrogravimetical behavior of Co/Fe LDH films coated on platinum-based quartz electrodes in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solution (pH 9, IS 0.05 M) at (A) 0.1, (B) 1, (C) 10 and (D) 20 mV.s ⁻¹ | 213 |

| | |
|--|-----|
| Figure 64 : A: Peak Current intensity of Co ^{II} oxidation and Co ^{III} reduction versus the square root of the scan rate. B: Variation of the oxidizing limiting current versus the square root of the scan rate (for 0.1, 1, 10 and 20 mV/s, current was respectively sampled at 903, 953, 1066 and 1141 mV/SHE)..... | 215 |
| Figure 65 : E _h -pH diagram obtained for the redox couple Co ^(III) /Co ^(II) within Co/Fe-6/2-LDH in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solutions. Orange circles: data acquired at 10 mV/s in the pH range 8.65-11. Grey triangles : data acquired at pH 9 in the scan range 0.1-20 mV/s. Comparison with O ₂ /H ₂ O E _h -pH diagram (blue circles)..... | 217 |
| Figure 66 : ln(abs(I)) versus E during the oxidation of Co ^{II} and the reduction of Co ^{III} for the four investigated scan rates | 218 |
| Figure 67 : redox reactions mechanism of Co/Fe LDH involving the intercalation/déintercalation process and the modulation of the electric charge of the layers | 221 |
| Figure 68 : Cyclic voltammetry between 0.44 V/SHE and 1.44 V/SHE at a scan rate of 1 mV/s using a vitreous carbon electrode for the pure supporting electrolyte and the Mix (Co/Fe LDH slurry + sup. electrolyte) | 234 |
| Figure 69 : Chronoamperogram of the Co/Fe LDH stirred slurry during the oxidation (E = 0.84 V/SHE) and the reduction (E = 0.24 V/SHE) electrolyses for the 90 mL double compartment reactor..... | 236 |
| Figure 70 : Alkalinity titration curves for the stock solution and the LDH undergone electrolyses for the 90 mL reactor..... | 237 |
| Figure 71 : schematic representation of the electrochemical oxidation and reduction of the cobalt constituting the LDH sheets and the intercalation/deintercalation of carbonated species..... | 238 |
| Figure 72 : Pourbaix diagram (E _h /pH) for water, red lines shows the working pH interval..... | 239 |
| Figure 73 : Plot of ln(I) as function of the time of the experiment for the reduction process..... | 244 |
| Figure 74 : Chronoamperogram of the oxidation electrolysis of Co/Fe for the experiment using 1.42 mmoles of Co)..... | 246 |
| Figure 75 : Chronoamperogram for Co/Fe LDH slurry during the oxidation electrolysis | 249 |
| Figure 76 : Temporal evolution of the OCP after the interruption of the oxidation electrolysis – red dots present times where alkalinity samples were taken..... | 250 |
| Figure 77 : Voltammetric curves obtained on vitreous carbon electrode at a scan rate of 1 mV/s for the supporting electrolyte (red) and the Co/Fe LDH slurry into the supporting electrolyte (black)..... | 252 |
| Figure 78 : Chronoamperogram for Co/Fe LDH slurry during the oxidation and the reduction electrolyses | 253 |
| Figure 79 : Alkalinity titration curves for the stock solution and the LDH undergone electrolyses for the 600 mL reactor..... | 254 |
| Figure 80 : Diagramme de Sillen des carbonates ou représentation de la spéciation relative des espèces carbonées en fonction du pH, à (A) 25°C et (B) 70°C pour une concentration totale en espèces carbonées (CMT) égale à 1 mol/L | 325 |
| Figure 80 : Successive electrochemical A and B and electrogravimetric C and D curves obtained at 0.1 and 1 mV/s in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solutions (IS 0.05 M) at pH 9. | 326 |
| Figure 82 : Voltammograms obtained at 10 mV/s in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solutions (IS 0.05 M) in the pH range from 8.65 to 11 | 327 |
| Figure 83 : Evolution of ln(abs(I)) versus E obtained in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ in the pH range 8.65 to 11.00 | 328 |

| | |
|---|-----|
| Figure 84 : Evolution of $E_{\text{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH}}$ as function of the (A) scan rate and (B) the log of the scan rate | 329 |
| Figure 85 : Voltammograms obtained at 0.1 mV/s for the LDH Co/Fe thin film in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solutions (IS 0.05 M) pH 9 | 333 |
| Figure 85 : Cyclic voltammogram of Co/Fe LDH slurry (Co 0.05 mol/L) at 1mV/s obtained using carbon felt macroelectrode (S = 110 cm ²) in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ solution (pH 9, IS 0.05M) | 334 |
| Figure 87 : A part of the chronoamperogram obtained from chronocoulometry measurements at 0.84V/SHE in NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ supporting electrolyte (pH 9, IS 0.05M), in the absence (0.05 hour) and in the presence of LDH slurry (volume: 150 mL, Co/Fe LDH: 2.16 g/L; Co 1.6×10 ⁻² mol/L, 2.4 mmol, interlayer CO ₃ ²⁻ : 1.2 mmol). | 335 |
| Figure 88 : Alkalinity titration curves obtained from the stock solution S0, sample S1 and sample S2 | 337 |
| Figure 89 : Zoom of FTIR spectra on the carbonates band for reference Co/Fe (black), oxidized Co/Fe (red) and reduced Co/Fe (green) | 341 |
| Figure 90 : Voltammograms obtained for the nine syntheses of LDH-coated carbon mineral composites | 345 |
| Figure 91 : Voltammogram obtained with Co/Fe-6/2-LDH-coated carbon mineral composites. A: third synthesis, B: fifth synthesis. NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ buffer solution (pH 9, IS 0.05 M); scan rate: 0.1 mV/s | 346 |
| Figure 92 : Voltammograms of blank tests | 350 |
| Figure 93 : Alkalinity titration for Co/Fe suspension for different filters | 352 |
| Figure 94 : alkalinity equivalence points for carbonates at different cobalt concentrations and interaction time with the supporting electrolyte | 355 |
| Figure 95 : alkalinity equivalence points for hydrogen carbonates at different concentrations and interaction time with the supporting electrolyte | 355 |

RESUME

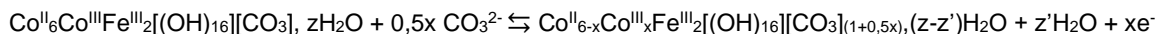
Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ADEME CALICE « Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique ». Il vise à développer une technologie de rupture dans le domaine du traitement d'effluents gazeux contenant du CO₂, en vue de sa valorisation. Le procédé repose sur la modification des valences des espèces redox actives constitutives des feuillettes du matériau pour moduler sa capacité d'échange anionique et assurer le captage et la libération du CO₂, sous forme d'anions inorganiques.

Décrits dans la bibliographie comme matériaux capables d'assurer jusqu'à 5000 cycles électrochimiques d'oxydation et de réduction, les HDLs Co/Fe ont été sélectionnés comme matériaux d'intérêt, susceptibles d'assurer le captage et la libération des anions HCO₃⁻ et/ou CO₃²⁻; les atomes de cobalt, aux degrés d'oxydation II et III, constituent les entités électroactives.

Le mécanisme de formation des HDLs Co/Fe, par coprécipitation à pH variable, a été étudié pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. La ferrihydrite, sur laquelle Co²⁺ s'adsorbe, est l'intermédiaire réactionnel clé de la synthèse des HDLs Co/Fe. L'adsorption de Co²⁺ est responsable de phénomènes d'oxydoréduction qui induisent la formation d'un HDL métastable (Fe^{II}/Co^{III}) dont l'évolution conduit au matériau HDL final (Co^{II}/Fe^{III}).

L'analyse du comportement thermique des matériaux a permis de préciser la formulation des HDLs synthétisés (Co_{3,14}Fe₂(OH)_{10,28}(CO₃)_xH₂O) et de définir leur domaine thermique d'application potentielle (inférieur à 160°C) en vue de leur utilisation dans un procédé de capture du CO₂ contenu dans des gaz chauds issus d'installations industrielles dont la température peut atteindre 600°C. Dans le cadre de l'intégration énergétique du procédé, des échangeurs thermiques, pour la récupération d'énergie ou le préchauffage de certains flux, devront par conséquent être mis en œuvre.

Le couplage des techniques électrochimiques, gravimétrique et de diffraction de rayons X, au synchrotron Soleil, a permis de déterminer le potentiel standard apparent du couple Co^{III}/Co^{II} (1,23 V/ESH), la constante cinétique d'oxydo-réduction du couple Co^{III}/Co^{II} constitutifs des feuillettes du HDL ($k^\circ = 2,5 \times 10^{-4}$ m/s, $\alpha = 0,6$, $b = 0,4$) et d'analyser les mécanismes physico-électrochimiques associés à l'oxydation de Co^{II} et à la réduction de Co^{III} de telle sorte que :



Le procédé de captage et libération du CO₂ a été mis en œuvre sur des solides de type HDLs utilisés sous forme de pulpes dans des réacteurs électrochimiques à deux compartiments, en milieu aqueux. Les analyses ont été conduites dans une solution tampon NaHCO₃/Na₂CO₃ à pH 9 (FI 0,05M).

Le couplage des électrolyses à potentiel imposé et du suivi de l'alcalinité a permis de calculer le rendement des réactions redox. Le pourcentage de Co redox actif est compris entre 5 et 12%.

Le coefficient de transport de matière électroactive vers la surface de l'électrode, k_m , est égal à $4,72 \times 10^{-5}$ m/s ; les constantes réactionnelles électrochimiques d'oxydation et de réduction du cobalt, qui quantifient l'efficacité de l'interaction matière/électrode, sont respectivement égales à $1,48 \times 10^{-3}$ s⁻¹ et $1,27 \times 10^{-3}$ s⁻¹.

Dans les conditions optimales de cyclage (0,84 et 0,24 V/ESH respectivement pour l'oxydation et la réduction de Co, avec une concentration de Co de 4×10^{-3} M), le rendement du procédé est supérieur à 170 kg de CO₂ par tonne de HDL et par cycle. Ce résultat laisse présager des perspectives intéressantes pour l'optimisation d'un procédé, assisté par électrolyse, de capture et de libération du CO₂ par des HDLs Co/Fe.

ABSTRACT

This research aims at developing and optimizing a powerful technological breakthrough in the CO₂ capture/release treatment using Layered Double Hydroxides (LDHs) that have a strong affinity for carbonate, CO₃²⁻. The electrochemical control of the oxidation state of the multiple valence cations, constituting the lamellar sheets, is the core process.

The co-precipitation of Co/Fe LDH was optimized for electrochemical cycling according to:



The combination of X-Ray diffraction, vibrational and absorption spectroscopies as well as physical and chemical analyses provides a deep insight into Co/Fe-based LDH formation mechanism. Ferrihydrite, onto which Co²⁺ is adsorbed, is the key reaction intermediate in the synthesis of LDH Co/Fe. The adsorption of Co²⁺ is responsible for redox phenomena that induce the formation of a metastable LDH (Fe^{II}/Co^{III}). The evolution of this metastable material leads to the final LDH material (Co^{II}/Fe^{III}).

The analysis of the thermal behavior of materials, by High Temperature X-ray Diffraction and by Thermo-Gravimetry coupled with Gas Chromatography, enabled to specify the formulation of the synthesized LDHs (Co_{3,14}Fe₂(OH)_{10,28}(CO₃), xH₂O) and to define their operating temperature range (less than 160 °C). As part of the energy integration of the process, heat exchangers, for energy recovery or preheating of certain flows, will therefore have to be implemented for the use of Co/Fe LDH in a CO₂ capture process in which hot gases can reach up to 600°C.

The coupling of cyclic voltammetry (in the range 0.44 -1.41 V/SHE), quartz crystal microbalance and grazing-incidence wide-angle X-ray scattering, at Synchrotron Soleil, enabled to determine the oxidation-reduction heterogeneous kinetic constant of the Co^{III}/Co^{II} redox couple constituting the LDHs brucitic layers ($k^\circ = 2.5 \times 10^{-4}$ m/s, $\alpha = 0.6$, $\beta = 0.4$).

The process of CO₂ capture and release was implemented on LDH aqueous slurries in two-compartment electrochemical reactors. The analyzes were carried out in a NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution pH 9 (I.S 0.05M).

The coupling of electrochemical measurements by electrolysis at an applied potential, and potentiometric by alkalinity titration, allowed the calculation of the efficiency of redox reactions. The percentage of electroactive Co ranges from 5 to 12%.

Furthermore, experiments showed that the mass transport coefficient (k_m) of LDHs towards the electrode is 4.72×10^{-5} m/s; the electrochemical oxidation and reduction constants of cobalt are respectively 1.48×10^{-3} s⁻¹ and 1.27×10^{-3} s⁻¹. Under optimal cycling conditions (0.84 and 0.24 V/SHE respectively for the oxidation and reduction of Co, with a Co concentration of 0.39×10^{-2} M), the efficiency of the process, for one cycle of capture and release, is higher than 170 kg of CO₂ per ton of LDH. This result suggests particularly interesting perspectives for the optimization of an electrolytically supported process of capture and release of CO₂ using Co/Fe LDHs.

INTRODUCTION

Dès l'aube de l'humanité, le progrès des êtres humains est en grande partie dû aux progrès techniques qui, selon Descartes, permet à l'homme de transformer la nature, et de la façonner à sa guise pour en faire son propre.

Depuis le début de l'industrialisation, l'impact des activités humaines sur le système terrestre s'est considérablement amplifié, de telle sorte que les stratigraphes de l'union internationale des sciences géologiques ont proposé le terme « Anthropocène »¹, Age de l'Homme, pour nommer la révolution géologique d'origine humaine, dans laquelle la planète terre a été précipitée, sans précédent, à partir du milieu du XX^e siècle.

L'accélération de la pression anthropique sur Terre est essentiellement liée, au grès des événements historiques marquants et des choix politiques et industriels, aux découvertes scientifiques et techniques relatives à l'exploitation massive des énergies fossiles depuis l'aube du 19^{ième} siècle.

Or, cette exploitation massive, qui ne cesse globalement d'augmenter, est hautement productrice de CO₂ qui compte parmi les gaz à effet de serre jouant un rôle prépondérant sur le changement climatique observé depuis une décennie.

Entre 1750 et 2019, les émissions cumulées de dioxyde de carbone, basées sur la production industrielle, représentent 1600 milliards de tonnes de CO₂, essentiellement cumulées dans la basse atmosphère, entre 0 et 15 km au-dessus du niveau de la mer.

Les grands émetteurs fixes, comme les centrales de production d'électricité au charbon, les aciéries et les cimenteries, représentent plus d'un tiers des sources d'émissions de CO₂ dans le monde.

¹ Ce constat est aujourd'hui très largement partagé par la communauté scientifique. Pour autant, l'entrée dans l'anthropocène n'est pas encore actée par la Commission internationale de stratigraphie et l'Union internationale des sciences géologiques, seules arbitres en la matière.

Le développement et l'optimisation de procédés de traitement des effluents riches en CO₂ constituent, par conséquent, l'une des voies, aux enjeux économiques et industriels majeurs. Il s'agit d'extraire le CO₂ des effluents, en vue de réduire ses rejets dans l'atmosphère, et de le valoriser directement, au travers de procédés de transformation.

Afin de répondre pleinement et de façon cohérente aux enjeux de demain, les technologies de captage doivent être éco-compatibles et permettre la séparation, à bas coût, du CO₂ des autres gaz issus des procédés industriels (N₂, O₂, H₂O, SO_x, NO_x).

Toutes les filières de captage en pré-, oxy- et post-combustion font actuellement l'objet de recherches et développements intenses. Les procédés de captage en post-combustion, étant susceptibles de pouvoir être intégrés plus facilement aux installations existantes, présentent généralement, de ce fait une maturité plus avancée.

Parmi ceux-ci, le procédé le plus avancé en termes de développement industriel est le captage en postcombustion du CO₂ par les solvants de type amines qui permet de retenir plus de 180 grammes de CO₂ par kg d'amine dans des conditions optimales d'usage. La dépense énergétique associée à la régénération du solvant est comprise entre 2,44 et 5,50 GJ/tCO₂. Ce procédé est utilisé depuis des décennies par l'industrie de traitement du gaz naturel pour la séparation du CO₂ et du H₂S.

Toutefois, tout en restant la solution la plus mature, divers freins à l'utilisation des amines doivent encore être levés dans un contexte de double défi, économique et environnemental. Nous pouvons citer, par exemple, les risques sanitaires et environnementaux, liés à l'utilisation et à la manipulation à l'échelle industrielle des amines qui nécessitent d'être dûment reconsidérés, précisés et solutionnés pour permettre un usage dont l'impact environnemental et sanitaire est contrôlé.

La recherche et le développement de procédés alternatifs au procédé aux amines, éco-compatibles et performants à bas coût est d'une importance capitale.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) sont des matériaux appelés « argiles anioniques », analogues de matériaux naturels. Leur structure dérive de la structure en couches de la Brucite (Mg(OH)₂) dans laquelle une partie des cations divalents (Mg^{II}) est substituée par des cations trivalents (Fe^{III}).

Cette substitution conduit à un excès de charges positives dans les feuillets octaédriques ; excès compensé par la présence d'anions hydratés échangeables dans l'espace interfoliaire.

Les HDLs possèdent donc une capacité d'échange anionique (CEA) intrinsèque. Celle-ci est comprise entre 200-400 meq pour 100g de solide. La CEA dépend principalement de la densité de charge des feuillets brucitiques (liée au ratio M^{II}/M^{III} dans les feuillets).

Les HDLs présentent une affinité forte pour les anions CO₃²⁻ [1]–[5]. Ils permettent, par reconstruction de la structure cristalline à partir de composés calcinés, à température modérée (300-400°C), de capturer jusqu'à 170kg de CO₂/t de solide dans une suspension aqueuse. Ces performances ont été obtenues à partir d'un flux de gaz contenant, outre le CO₂, à des teneurs comprises entre 2 et 60%, un mélange de composés gazeux (SO_x, NO_x, H₂S, O₂, N₂) dans lequel SO_x et NO_x sont susceptibles de former des espèces anioniques.

A ce jour, seule la calcination permet, en l'état actuel des connaissances, la régénération industrielle du matériau en vue de sa réutilisation et de la libération du CO₂ capté sous forme d'un flux pur. Toutefois, ce procédé n'est pas économiquement viable, en raison de la mise en œuvre des HDLs en milieu liquide pour la capture des anions impliquant, pour l'étape de régénération, des phases de séparation solide/liquide, des procédures de séchage du solide et, de pyrolyse. Ces dernières qui seuls génèrent, à elles seules, une dépense supérieure à environ 12 GJ/tCO₂ [6]–[9].

Si la régénération des HDLs par voie thermique est un facteur limitant en vue d'une application industrielle du procédé, l'utilisation des techniques électrochimiques est d'un fort intérêt pour modifier les interactions anion hôte-matrice. En effet, la capacité d'échange anionique peut être modulée par toute modification de type réduction ou oxydation des cations constitutifs du feuillet du matériau. En outre, l'électrochimie, utilisant l'électron, le réactif propre par excellence, s'avère être une méthode particulièrement pertinente en termes d'impact environnemental, mais aussi de mise en œuvre d'un procédé continu dans la perspective d'une application industrielle. Le BRGM a, par ailleurs, développé une technique de synthèse de matériaux de type HDLs, à partir de déchets, sous-produits et minéraux industriels, qui permet de disposer de matériaux à faible coût en adéquation avec l'application industrielle visée [9].

Le projet de recherche dans lequel s'inscrit le travail de thèse vise à développer une technologie de rupture de traitement des effluents gazeux riches en dioxyde de carbone (CO₂) pour une utilisation ultérieure dans des procédés de transformation. Il s'agit d'un procédé innovant,

performant et éco-compatible, de captage et de libération du CO₂, sous forme d'anions carbonates/hydrogencarbonates, par des matériaux de type HDLs.

Le procédé s'appuie sur le caractère redox réversible des cations à valence multiples constitutifs des feuillets des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Le cyclage « oxydation/réduction », associé à la « capture-intercalation/libération-désintercalation » du CO₂ par les HDLs, est réalisé par électrolyse.

Le procédé repose sur l'utilisation d'un système redox réversible unique (SRRU), c'est-à-dire, un couple oxydant/réducteur réversible constitutif des feuillets des matériaux brucitiques mis en œuvre. L'utilisation d'un SRRU présente deux avantages principaux : (i) permettre la régénération des matériaux utilisés dans le procédé et (ii) annuler le terme relatif à la tension minimale de cellule $[(E_{a i=0}) - (E_{c i=0}) = 0]$ où $E_{a i=0}$ et $E_{c i=0}$ correspondent respectivement aux potentiels anodique et cathodique lorsque le courant est égal à zéro. Ce concept ingénieux devrait permettre de diminuer la consommation électrique de manière significative : l'utilisation d'un SRRU devrait permettre l'application d'un potentiel de cellule faible ($\Delta=RI$).

Le chapitre I présente une étude bibliographique relative au captage du CO₂, focalisée en particulier, sur le procédé utilisant des solvants de type amines. Il décrit, par ailleurs, les généralités concernant les HDLs, les techniques de synthèse et de caractérisation de ces matériaux. Il présente aussi les propriétés électrochimiques des HDLs.

Le chapitre II décrit l'ensemble du matériel utilisé au cours de ce travail ainsi que les méthodes/méthodologies mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation physico-électrochimique des HDLs.

Le chapitre III est dédié à l'étude du mécanisme de formation des HDLs du type Co/Fe par la méthode de coprécipitation à pH variable. Il s'appuie à la fois sur des analyses chimiques et physico-chimiques, réalisées sur les solutions, et sur la caractérisation physico-chimique poussée des composés élaborés en fonction des valeurs de pH. Ce chapitre porte aussi sur la sélection du pH de synthèse relativement aux transferts électroniques des matériaux étudiés, en film minces, par voltampérométrie cyclique.

Le chapitre IV porte sur la caractérisation physico-chimique du HDL Co/Fe synthétisé au pH d'intérêt, par Diffraction des Rayons X à Hautes Températures, Spectroscopies d'Absorption Atomique et InfraRouge et par Thermo-Gravimétrie couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse.

Le chapitre V rapporte le comportement électrochimique, gravimétrique et structural du HDL Co/Fe, en utilisant des dépôts films minces, sous contraintes électrochimiques oxydantes et réductrices. Le couplage de la voltammétrie cyclique, de la microbalance à cristal de quartz et de la diffraction des rayons X grand angle en incidence rasante a permis d'analyser les mécanismes physico-électrochimiques associés au cyclage du couple Co^{III}/Co^{II} constitutifs des feuillets du HDL et de déterminer la constante cinétique d'oxydo-réduction.

Le chapitre VI présente les phénomènes de captage/libération des espèces carbonatées durant l'oxydation et la réduction du cobalt constitutif des feuillets du HDL dispersé en suspension (pulpe). Des électrolyses à potentiels imposés ont été réalisées en milieu NaHCO₃/Na₂CO₃, pH 9 (force ionique 0.05M). Des mesures d'alcalinité ont permis d'apprécier les phénomènes de capture et de libération des anions dans le milieu, et de fait, l'efficacité du procédé.

Les chapitres II et III, l'introduction et la synthèse de chaque chapitre ainsi que la conclusion générale sont rédigés en français. Les chapitres relatifs III, IV, V et VI sont écrits en anglais, en vue d'une valorisation ultérieure. Les chapitres III et IV sont présentés sous forme de publication.

Une partie de ce travail a été valorisée par communication orale dans le congrès international Euro Clay 2019.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I- Contexte de l'étude

I.1- Le réchauffement climatique

Le réchauffement climatique est une problématique à l'échelle mondiale. Il est caractérisé par l'augmentation de la température moyenne terrestre. Il est causé principalement par les émissions de gaz à effet de serre (GES), tels que le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote, le méthane ... L'effet de serre est un phénomène naturel qui résulte de la présence de l'atmosphère terrestre contenant des GES naturels. Cette dernière retient une partie du rayonnement solaire réfléchi par la croûte terrestre. En présence des GES ce rayonnement est retenu de façon accrue. Ce phénomène qui est responsable d'une température favorable à la vie devient dans ces conditions un élément néfaste comme par exemple l'élévation du niveau moyen des mers, la modification du climat et de ce fait la multiplication des aléas météorologiques [10]

La Figure 1 présente les anomalies de températures à la surface de la Terre depuis 1880, année prise comme référence, préalablement à la révolution industrielle.

Depuis les années 1880, la température moyenne de référence à la surface de la planète a augmenté et est maintenant supérieure d'environ 1 degré Celsius à celle observée à la fin du 19^{ème} siècle.

Depuis 1970, l'anomalie de la température croît de façon quasi-linéaire en fonction des activités industrielles mondiales. Certaines périodes montrent des ralentissements de cette croissance qui peuvent être expliquées par des aléas économiques ou géopolitiques. En particulier en 1973 et 1979 par des chocs pétroliers et la récession de 2009 avec la crise économique. L'émergence économique et industrielle des pays comme la Chine et l'Inde accentue cette croissance. Elles traduisent la dépendance humaine aux énergies fossiles afin de couvrir les besoins énergétiques. En 2009, plus de 85% des besoins énergétiques mondiaux étaient satisfaits par des combustibles fossiles tels que le pétrole et le gaz, faisant du dioxyde de carbone le principal GES avec un pourcentage d'émission de 77 %.

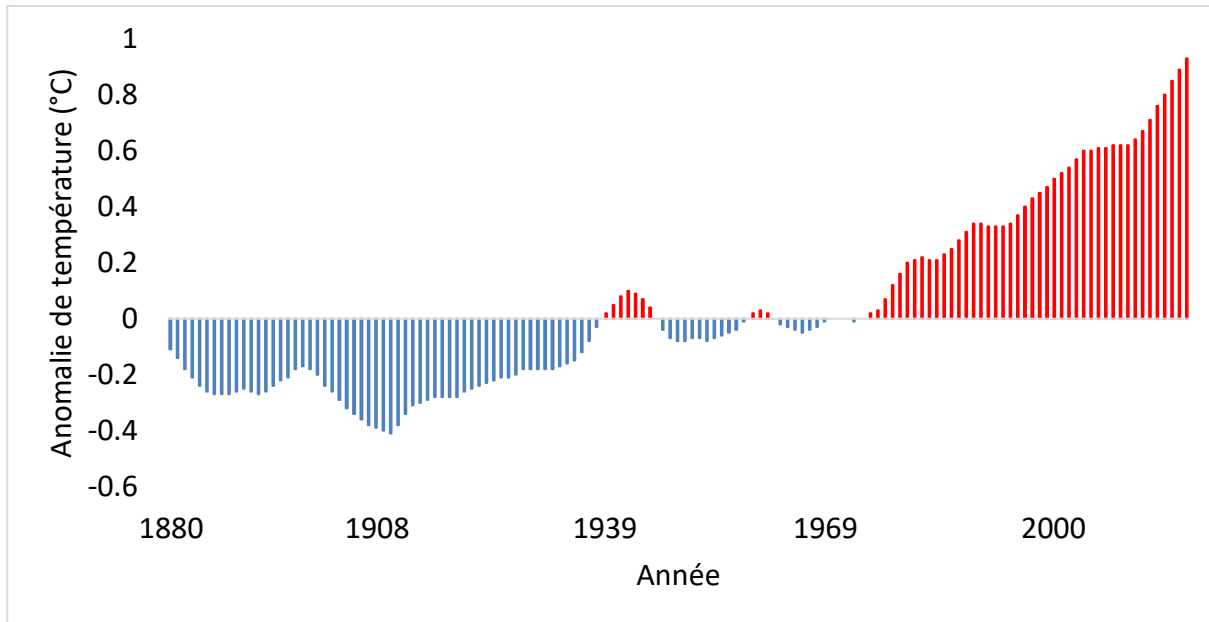


Figure 1 : Variation de la température moyenne à la surface de la terre entre les années 1880 et 2017 [11]

I.2- Les émissions de CO₂

Depuis la révolution industrielle qui a débuté dans les années 1870, les émissions de CO₂ associées à la production industrielle augmentent.

La Figure 2 montre la contribution des émissions annuelles de CO₂ liées (i) à l'utilisation de différents types de combustibles fossiles dans le domaine de la production de l'énergie, (ii) au torchage du gaz et (iii) aux activités des cimenteries.

A partir des années 1900, les émissions de CO₂ étaient causées seulement par la combustion charbon, avec une émission totale de CO₂ mondiale de 2,5 milliards de tonnes. Un siècle après (2000), l'évolution de l'industrie et des besoins énergétiques et humains ont contribué à l'augmentation de ce taux d'émission de CO₂ de dix fois (25 milliards de tonnes d'émission).

En 2017 la quantité de CO₂ émise dans l'atmosphère était de 35 milliards de tonnes ; la combustion des énergies fossiles représentait plus 98 % de ces émissions.

Ces fortes émissions de CO₂ contribuent à l'augmentation de la température (Figure 1). La corrélation entre l'augmentation des émissions de CO₂ par la combustion d'énergies fossiles

(Figure 2) et l'élévation de la température terrestre (Figure 1), conforte par ailleurs le fait que le CO₂ a une influence prépondérante sur l'évolution des températures et, par conséquent, sur le changement climatique.

Pour limiter l'augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre, un moyen serait de minimiser les rejets dans l'atmosphère de ce gaz à effet de serre. Or, à ce jour, cet objectif semble difficilement atteignable sans recours à des réglementations internationales imposant la réduction des émissions de CO₂, car les activités économiques et industrielles actuelles restent fortement dépendantes des différentes sources d'énergie carbonées.

De ce fait, la réduction des émissions de CO₂ d'origine anthropique constitue l'un des défis du 21^{ème} qui permettra de minimiser l'impact des activités humaines sur le climat.

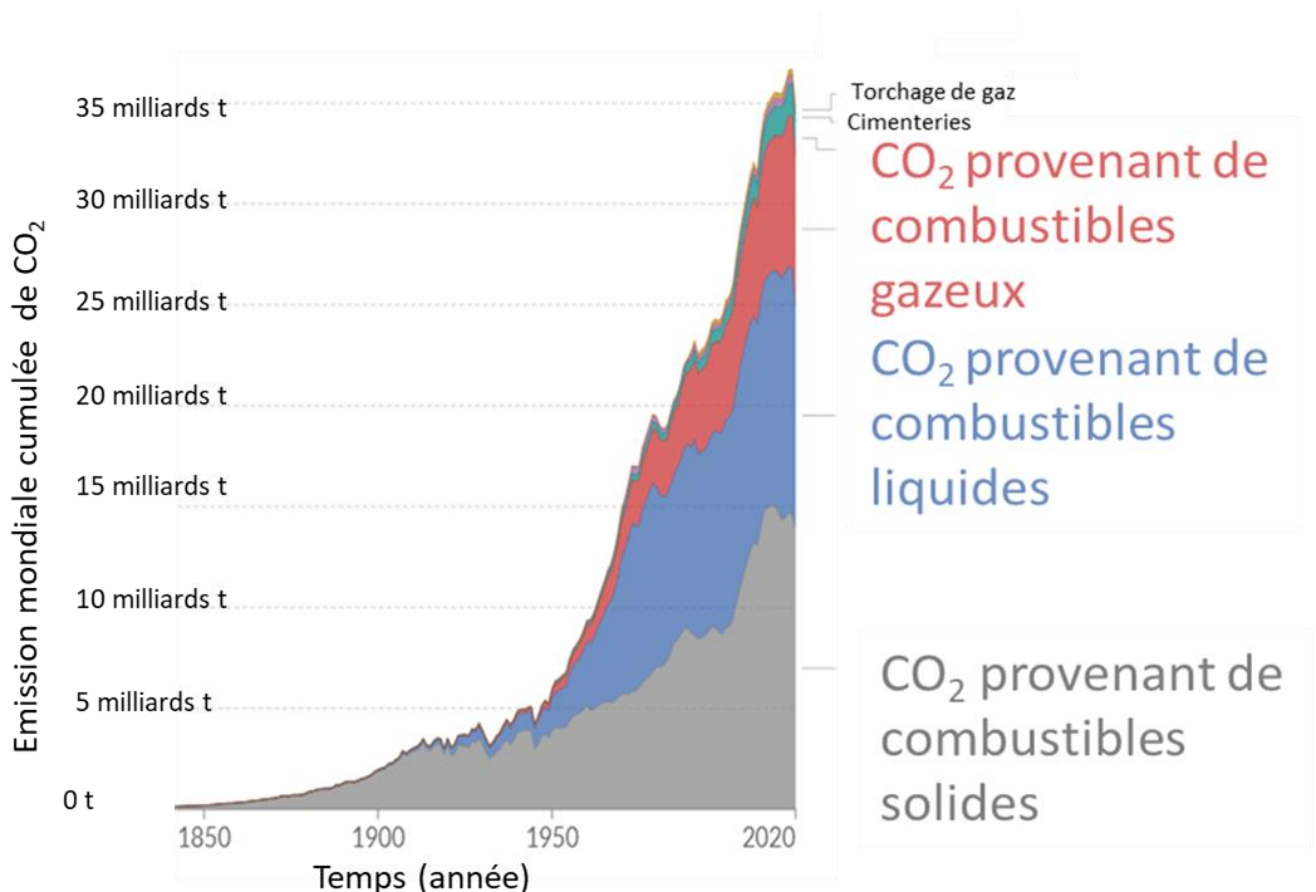


Figure 2 : Émissions annuelles de dioxyde de carbone (CO₂) issues de différents types de combustibles, mesurées en tonnes par an [12]

I.3- Cadre politique international et français pour la réduction du CO₂

En 1992, plus de 178 pays se réunissent à Rio lors de la conférence internationale de l'ONU pour discuter du changement climatique. C'est lors de ce sommet que les Conférences des Etats signataires (Conference of the Parties COP) sont nées. La première COP s'est déroulée en 1995 à Berlin. Des centaines de pays se sont réunis pour parler du réchauffement climatique.

En 1997, la troisième COP a été conduite à Kyoto, au Japon. Les négociations menées entre les membres du COP ont conduit à la signature du protocole de Kyoto le 11 décembre 1997. Le protocole engageait 37 pays dans une démarche de réduction des émissions des GES, et principalement le CO₂. C'est en 2005 que cet accord est entré en vigueur. L'objectif était de réduire de 5 % les émissions de GES par rapport aux niveaux de 1990. Plusieurs pays industrialisés comme les Etats-Unis, le Canada et l'Australie ont refusé de signer cet accord, craignant des contraintes altérant leur développement économique.

L'accord de Paris, signé en 2015, est le premier accord mondial juridiquement contraignant sur le changement climatique. Il a pour objectif de limiter le réchauffement climatique et de contenir l'élévation de la température de la planète nettement en dessous de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels.

Lors de la COP de Madrid, en décembre 2020, le terme d'urgence climatique a été employé. Au cours de cette conférence, l'Organisation des Nations Unis (ONU) a alerté sur le fait que si nous ne respectons pas l'accord de Paris, « *nous manquerons la dernière opportunité historique de limiter le réchauffement climatique à 1,5 °C* ». La prochaine COP se tiendra à Glasgow dans le courant du mois de novembre en 2021.

En Europe, la Commission de l'Union Européenne (UE) a défini, dès 1995, une stratégie visant à réduire le taux d'émission de CO₂ dans différents secteurs, spécialement celui du transport. Aussi, en 2014, le cadre d'action en matière de climat et d'énergie à l'horizon 2030 a été approuvé par l'UE. L'UE se déclare résolue à réduire ses GES d'au moins 40% d'ici 2030 par rapport aux années 1990. En France, la Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC) constitue la feuille de route

pour lutter contre le changement climatique et réduire le taux d'émission des gaz à effet de serre (GES) [13]. Adoptée pour la première fois en 2015, la SNBC a été révisée en 2018-2019. Elle donne des orientations pour mettre en œuvre, dans tous les secteurs d'activité, la transition vers une économie bas-carbone, circulaire et durable. Elle définit une trajectoire de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour atteindre la neutralité carbone dès 2050.

I.4- Les stratégies pour la réduction du taux de CO₂

L'une des solutions pour tenter d'atténuer les émissions de CO₂ réside dans un portefeuille de stratégies, comprenant la capture, le stockage ou la valorisation du CO₂ [14]. Comme a indiqué Mechthild Wörsdörfer, la directrice durabilité, technologie et perspective de l'agence internationale de l'énergie (AIE) « *Sans CCUS (carbon capture utilization and storage), impossible d'atteindre les objectifs de l'accord de Paris, ni la neutralité carbone en 2050 visée par l'Europe et d'autres pays* ».

Parmi les organismes nationaux, l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) a pour objectif le captage et la valorisation du CO₂.

Afin de répondre pleinement et de façon cohérente aux enjeux de demain, les technologies de captage du CO₂ doivent être éco-compatibles et permettre la purification du CO₂, à bas coût. Le captage du CO₂ issu des effluents industriels est réalisé en mettant en œuvre différentes techniques comme l'absorption, l'adsorption, la séparation membranaire ... Les technologies de captage et plus particulièrement les technologies de captage en postcombustion font l'objet du paragraphe II.

Après l'étape du captage, le CO₂ est comprimé afin de faciliter son transport, à l'état supercritique ou à l'état liquide, par pipelines ou par bateaux [9 -10]. Le CO₂ peut ensuite être stocké dans des formations géologiques comme les gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés ou en voie d'épuisement, les gisements de charbons inexploités ou les aquifères profonds [17]. Une alternative au stockage est la valorisation du CO₂, utilisé comme matière première. Deux voies de valorisations existent, la valorisation avec transformation chimique ou biologique du CO₂ [18]– [21], comme par exemple pour la production de l'urée, des carbonates organiques (linéaires ou cycliques) et, la valorisation sans transformation, comme par exemple l'injection du CO₂ l'extraction assisté du pétrole ou comme nutriments dans les productions agricoles sous serre. Selon l'agence internationale de l'énergie (IEA) [22] le stockage du CO₂ constitue la solution la plus mature pour gérer le CO₂ capté, la valorisation est une solution alternative. L'agence de

l'énergie et de la maîtrise de l'environnement (ADEME) privilégie la valorisation du CO₂ qui apparaît dans une voie vertueuse [23].

Quelle que soit la stratégie adoptée de stockage ou de valorisation, la purification du CO₂ par captage est une étape nécessaire.

II- Le captage du CO₂ en postcombustion

L'idée de capter le CO₂ est apparue avec les travaux de l'ingénieur Marchetti [24] qui a évoqué dès 1977 la problématique du contrôle du CO₂ dans l'atmosphère. L'intérêt scientifique pour le captage du CO₂ fut encouragé du fait du changement climatique, et en particulier de l'élévation de la température de la surface de la terre.

II.1- Préambule sur les procédés de captage

Selon la nature de l'effluent gazeux industriel à traiter, différents types de procédés de captage ont été étudiés et mis au point. Le premier procédé de capture du CO₂ a été développé pour la purification du gaz naturel. La première installation a vu le jour en 1972 aux Etats Unis pour le traitement de 0,4 à 0,5 million de tonnes de CO₂ par an dans un flux de gaz naturel. Comme les grands émetteurs fixes, parmi lesquels les centrales de production d'électricité au charbon, les aciéries et les cimenteries, représentent plus d'un tiers des émissions de CO₂ dans le monde, ce sont les premiers concernés par le développement de technologies de captage du fait des volumes émis. Trois approches sont décrites dans la bibliographie pour le captage du CO₂ adossé aux centrales à charbon : i) le captage en amont du procédé industriel, en précombustion, ii) le captage après la combustion classique en présence d'air, en postcombustion et iii) après combustion sous flux d'oxygène, en oxycombustion.

Les procédés de captage du CO₂ en postcombustion, précombustion et oxycombustion sont illustrées sur la Figure 3 [25].

En précombustion, la gazéification du combustible est mise en œuvre en présence de dioxygène. Le procédé génère des fumées contenant du dihydrogène, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Les fumées sont traitées pour éliminer les poussières et les traces d'oxydes de soufre (SO_x). L'ajout d'eau aux gaz épurés chauds, convertit le mélange monoxyde de carbone et vapeur d'eau en un mélange de dioxyde de carbone et de dihydrogène $\text{Co} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Cette réaction est appelée 'réaction du gaz à l'eau'. L'étape de purification

de dihydrogène permet ensuite l'utilisation de ce gaz comme source d'énergie. C'est à l'issue de cette étape que le procédé de capture du CO₂ est mis en œuvre. Les procédés de capture les plus communément utilisées pour traiter le flux gazeux contenant le CO₂ sont l'adsorption physique ou chimique et la séparation membranaire.

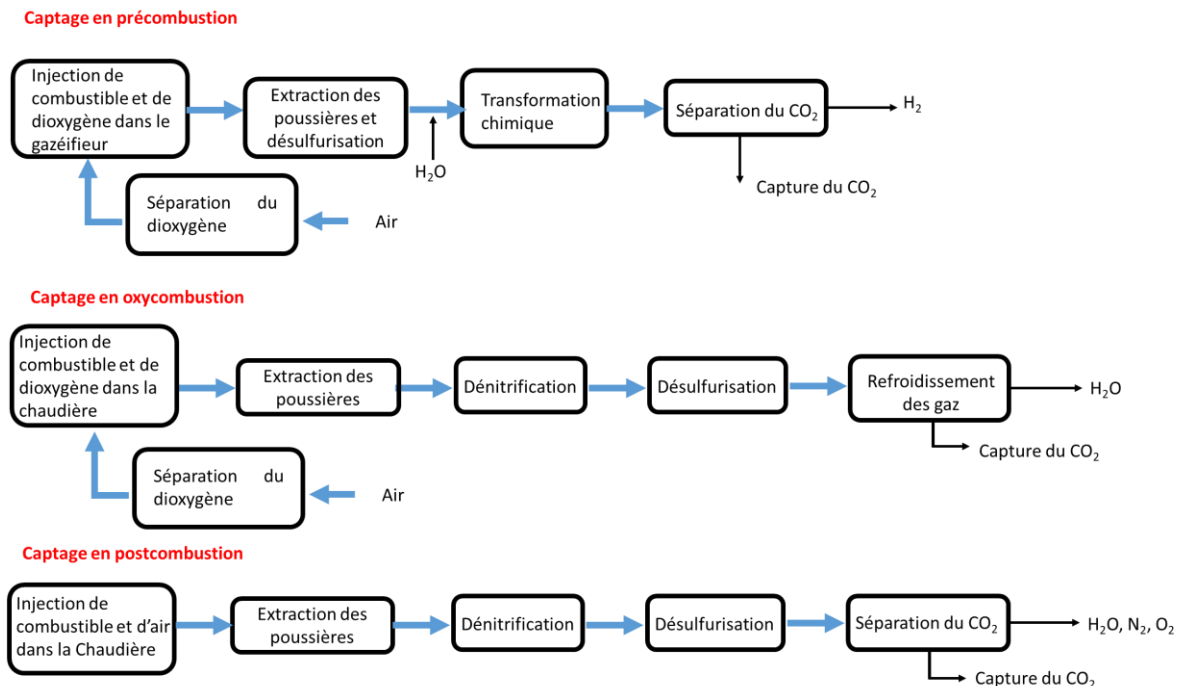


Figure 3 : Procédés de captage du CO₂ en postcombustion, oxycombustion et précombustion. Schéma adapté de [25].

Le procédé d'oxycombustion consiste à assurer la combustion du charbon en présence de dioxygène pur. Ce procédé génère des fumées contenant une teneur élevée en dioxyde de carbone associé à de la vapeur d'eau et du dioxygène. Les fumées sont traitées pour éliminer les poussières puis les traces d'oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x) issues de la combustion des fossiles. La séparation du CO₂ et de la vapeur d'eau résiduelle est réalisée par une étape de condensation. A l'issue de cette étape, une unité cryogénique permet de purifier le flux de CO₂ par condensation de la vapeur d'eau.

Dans le cas des installations de postcombustion, le combustible carboné est brûlé en présence d'air. Les fumées générées sont traitées pour éliminer les poussières, les traces d'oxydes d'azote (NO_x) et de soufre (SO_x).

A l'issue de cette étape, différents procédés de capture peuvent être mis en œuvre. Du fait de l'adaptabilité des procédés de captage aux installations en postcombustion, ces procédés sont spécifiquement décrits dans les paragraphes qui suivent après avoir détaillé la composition des fumées.

II.1.1- Les fumées issues de la postcombustion

Le Tableau 1 présente les capacités de production des centrales thermiques utilisant du gaz naturel ou du charbon et récapitule les propriétés des fumées anthropogéniques issues de la postcombustion, i.e. le débit, la température, la pression, la masse volumique et la composition [26]. Il présente aussi ces mêmes données pour une cimenterie dont la capacité de production est de 2300 tonnes par jour de clinker, un constituant du ciment.

La combustion, en présence d'air, produit généralement des gaz à basses pressions et hautes températures (> 600°C) [27], qui après passage dans des échangeurs thermiques présentent une température comprises entre 85°C et 120°C [28]. A ce stade, l'étape de pré-refroidissement permet d'abaisser la température et de condenser la majorité de la vapeur d'eau dont la teneur varie initialement entre 6% et 11% volumique, dans les fumées industrielles [29].

La concentration en CO₂ dans les fumées dépend du combustible utilisé. Dans le cas d'une centrale à cycle combiné au gaz naturel, la concentration est de l'ordre de 3-5 % volumique, alors que, pour une centrale au charbon pulvérisé, elle atteint des pourcentages compris entre 10 et 15 % volumique. Le taux de CO₂ dans ce type d'installation est donc relativement faible en raison des grandes quantités d'azote, comprises entre 65% et 80% volumique, initialement présentes dans le comburant lors de la combustion.

Quelle que soit l'entité industrielle, les fumées présentent des teneurs en poussières allant de l'unité et à quelques dizaines de milligrammes par mètre cube (mg/Nm³). Les teneurs en oxydes de soufre (SO_x) et oxydes d'azote (NO_x) sont relativement importantes. Les teneurs en NO_x sont comprises entre 25-200 mg/Nm³ pour les centrales thermiques et 800 mg/Nm³ pour la cimenterie. Pour les SO_x, ces teneurs sont comprises entre 0 et 0,35 mg/Nm³ pour les centrales thermiques utilisant le gaz naturel et entre 150 et 200 mg/Nm³ pour les centrales utilisant le charbon. Pour la cimenterie, la teneur en SO_x est de 100 mg/Nm³. C'est la raison pour laquelle, préalablement aux procédés de captages du CO₂, les fumées sont traitées par un procédé permettant l'abattement

Procédé de captage et libération du CO₂ assisté par l'électrolyse utilisant des matériaux de type brucitique

des poussières par lavage, des NO_x, par réduction catalytique sélective, Selective Catalytic Reduction en anglais (SCR), et des SO_x, par des procédés de désulfuration, desulfirization process en anglais (DeSO_x).

Tableau 1 : Propriétés typiques de fumées industrielles issus des centrales thermiques et des cimenteries adapté [26]

| | | Centrale thermique | | Cimenterie |
|---|------------------------|--------------------|--|---|
| | | Gaz naturel | Charbon Chaudière supercritique (charbon pulvérisé ^a /lit fluidisé circulant ^b) | Voie sèche, en sortie de cheminée avec broyeur vertical |
| Capacité | | 600 MWe | 600 MWe | 2300 t/j de clinker |
| Débit de fumées | Nm ³ /h | 3 300 000 | 1 700 000/1 750 000 | 250 000 |
| Masse volumique | Kg/ Nm ³ | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| Température | °C | 95-105 | 85/120 | 110 |
| Pression | bar | 1 | 1 | 1 |
| Composition : | | | | |
| CO ₂ | % vol. | 3,5 | 13.5 | 15 |
| H ₂ O | % vol. | 7 | 11/7 | 6-11 |
| N ₂ | % vol. | 75-80 | 70/75 | 65-70 |
| O ₂ | % vol. | 13,5 | 4 | 8-10 |
| H ₂ | % vol. | - | - | - |
| CO | % vol. | - | 10/25 | <0,1 |
| Ar | % vol. | 0,02 | 0,9 | 0,3 |
| CH ₄ | % vol. | - | - | - |
| Hydrocarbures | % vol. | - | - | - |
| NO _x | mg/ Nm ³ | 25-50 | 200 | 800 |
| SO _x | Nm ³ | 0-35 | 150/200 | 100 |
| H ₂ S | mg/ Nm ³ | - | - | - |
| COS | Nm ³ | - | - | - |
| HCl | ppm | - | 4 | - |
| Cl ₂ | ppm | - | - | - |
| NH ₃ | ppm | - | < 1 | - |
| HCN | ppm | - | - | - |
| Poussières | mg/ Nm ³ | < 5 | 30 | 50 |
| Métaux lourds (As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V) | µg/ Nm ³ | - | < 5 pour chacun | - |

a Gaz issu des traitements suivants : filtration, désulfuration (FGD), SCR pour les NO_x (Selctive Catalytic Reduction) b Gaz issu des traitements suivants : filtration, la désulfuration est faite dans le réacteur par ajout de chaux

II.1.2- Les techniques de séparation pour le captage en postcombustion

Le captage du CO₂ a pour objectif de purifier ce gaz présent dans le mélange gazeux résiduel. Plusieurs technologies sont en cours de développement, parmi lesquelles les procédés d'absorption et d'adsorption, la séparation membranaire et la cryogénie.

Le Tableau 2 présente différentes technologies, en cour de développement pour le captage du CO₂.

Tableau 2 : Différentes technologies en cour de développement pour le captage du CO₂ en postcombustion

| Technique | Procédé | Composé chimique | TRL | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| Adsorption | Adsorbants solides | Chaux vive (CaO) | | |
| | | Oxydes de sodium (Na ₂ O) | | |
| | Solvants physiques | Sels organiques | | |
| Cryogénie | Cryocondensation | | | |
| | Ammoniac réfrigéré | | | |
| Séparation membranaire par perméation de gaz | Membranes polymères denses | | TRL 5 | |
| | Membranes inorganiques | | | |
| Absorption | Procédés chimiques aux amines | MEA | | |
| | | Amines stériquement encombrées | | |
| | | MDEA | | |
| | | | diamines | |
| | | | Acides aminés | |
| | Solution aqueuses inorganiques | Solutions ammoniacales | | |
| | | Carbonates de potassium | | |
| | | Carbonates de sodium | | |
| | | Carbonates de calcium | | TRL 6 |
| | | Ammoniac aqueux | | |
| | Solutions organiques | Liquides ioniques | TRL 3 | |

Les technologies d'adsorption sont des procédés de capture en phase gazeuse. Elles reposent sur l'interaction entre le CO₂ gazeux et la surface d'un adsorbant. Elles consistent à faire rentrer en contact le gaz à traiter avec le solide par élévation de la pression et/ou diminution de la température. Le degré d'adsorption sur le support est déterminé par la structure de l'adsorbant

et les propriétés des composés gazeux telle que la volatilité et la polarité. Les supports utilisés peuvent être très variés. Ils sont généralement poreux et présentent une surface spécifique importante. Les zéolites, les charbons actifs et les MOFs (Metal Organic Framework) sont les adsorbants les plus couramment étudiés [26], [30], [31].

Dans le cadre du captage du CO₂ en postcombustion, la faible pression partielle du CO₂ dans les fumées et les débits importants à traiter sont pénalisants. Les adsorbants manquent généralement de sélectivité et de capacité d'adsorption, ces derniers étant comprises entre 1,5 et 4 moles de CO₂ par kg d'adsorbant.

Dans les procédés dits de séparation membranaire, via des contacteurs, les membranes assurent la séparation du CO₂ en favorisant le passage du CO₂ au détriment des autres gaz. Les membranes les plus utilisées sont fabriquées à partir de polymères organiques (élastomère et polymères vitreux) [32] afin de garantir un meilleur compromis entre sélectivité (pouvant être supérieure à >120) et perméabilité [33]. Des matériaux inorganiques à base de céramique, carbone, zéolites, verre et titane sont aussi décrits dans la bibliographie en tant que membranes [32]. Ils présentent de meilleures résistances chimiques et mécaniques [33]. Le transfert du CO₂ au travers de la membrane nécessite de comprimer les gaz en amont, ce qui pénalise la consommation énergétique du procédé [33].

Les procédés de cryogénie consistent à refroidir un mélange gazeux jusqu'à liquéfaction du CO₂ ou jusqu'à dépasser le point triple du CO₂ (T = 216 K et P = 518 kPa), afin de récupérer ce dernier sous forme solide. La cryogénie est une technologie économiquement applicable dans le cas où la concentration de CO₂ dans le mélange gazeux est supérieur à 50 %, contrainte forte pour la mise en œuvre de cette technologie pour le captage en postcombustion à l'échelle industrielle.

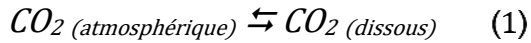
Les procédés d'absorption consistent à solubiliser le CO₂ contenu dans un flux gazeux dans un solvant liquide.

A une température donnée, et pour une solution idéale, la loi d'Henry lie la pression partielle P_A^* d'un gaz dissous, à sa fraction molaire x_A en phase liquide, à l'équilibre :

$$P_A^* = H \cdot x_A, \quad (Eq. 1)$$

avec H le coefficient de la loi d'Henry.

De ce fait, la solubilité d'un gaz augmente avec sa pression partielle. Cette propriété est mise à profit dans les procédés de captage du CO₂ par absorption, de telle sorte que :



Le transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide à l'interface est décrit par la première loi de Fick et résulte d'une différence de concentration (mol.m⁻³) exprimée par :

$$f_{CO_2} = -D \Delta C(CO_2) \quad (Eq. 2)$$

Avec f_{CO_2} la densité de flux de CO₂ (mol m⁻² s⁻¹), D le coefficient de diffusion (m² s⁻¹) et ΔC (CO₂) le gradient de la concentration de CO₂.

Après simplifications suivant le modèle du simple flux, l'équation de Fick peut s'écrire :

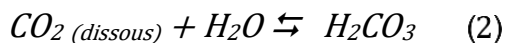
$$\Delta\Phi = k_G (P_{CO_2} - P_{CO_2,i}^*) = k_L (C_A^* - C_A), \quad (Eq. 3)$$

Où $\Delta\Phi$ est la différence de concentration (mol.m⁻³), k_G et k_L sont les coefficients de transferts au sein du gaz et du liquide (mol.m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹), P_{CO_2} est la pression partielle du CO₂ dans le gaz, C_{CO_2} la concentration du CO₂ dissous dans le liquide, $P_{CO_2,i}^*$ la pression partielle du CO₂ à l'équilibre, à l'interface liquide/gaz et C_A^* est la solubilité, à l'équilibre avec $P_{CO_2,i}^*$.

Par exemple, la solubilité du CO₂ dans l'eau milli-Q (18,2 MΩ cm), à pression atmosphérique et à 25°C, est de 34,08 mmol/L (1,5 g/L).

En solution, le CO₂ dissous s'hydrate en acide carbonique selon la réaction (2), puis se met en équilibre selon les réactions (3) et (4) dont les pKa sont respectivement égaux à 6,33 et 10,33. La concentration des trois formes d'espèces inorganiques de carbone dépend du pH et de la température de l'eau comme présenté sur les diagrammes de Silen de la Figure 4.

Le CO₂ se trouve sous formes d'anion carbonate (CO₃²⁻), d'anion hydrogencarbonate (HCO₃⁻) et de dioxyde de carbone (CO_{2(dissous)} ou H₂CO₃), selon les équilibres présentés ci-dessous :



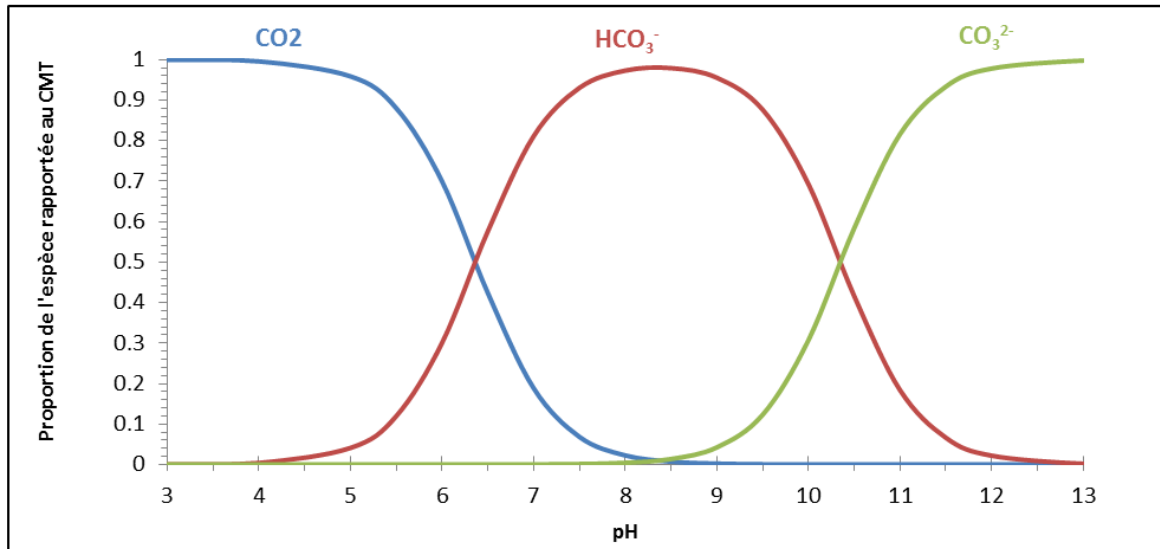
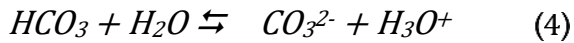
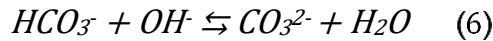
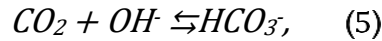


Figure 4 : Diagramme de Sillen des carbonates ou représentation de la spéciation relative des espèces carbonées en fonction du pH, à 25°C pour une concentration totale en espèces carbonées (CMT) égale à 1 mol/L

Plusieurs procédés d'absorption du CO₂ sont décrits dans la bibliographie. Ils utilisent généralement des solutions ou des suspensions aqueuses contenant des composés organiques et inorganiques et des solutions organiques. Dans ces procédés, les processus d'interactions entre les espèces dissoutes du carbone et les constituants du solvant sont généralement des réactions d'adsorption. L'ensemble 'solubilisation et réaction' constitue le mécanisme qualifié 'd'absorption réactive'.

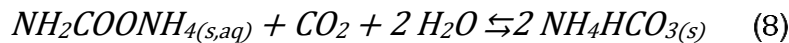
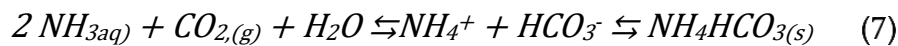
Les solutions aqueuses à base de constituants inorganiques employées pour la capture du CO₂ sont généralement des solutions utilisant des carbonates de potassium ou sodium ou des solutions ammoniacales [34]. Ces solutions ont un faible coût, une faible toxicité, un faible pouvoir de corrosion et sont facilement régénérables [35].

Les solutions de carbonate de potassium se caractérisent par une faible enthalpie de réaction pour la dissolution du CO₂ ($-\Delta H_{\text{abs}} \approx 40$ kJ par mole de CO₂ pour la réaction $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{KHCO}_3$) de telle sorte que les équilibres acido-basiques, décrits pour les réactions 1 et 2, sont déplacés pour favoriser la formation d'espèces carbonatées en solution.

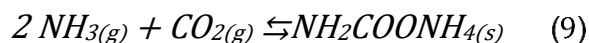


Toutefois, la faible constante de dissolution du CO₂ à 1 bar dans ces solutions carbonatées rend nécessaire la compression du gaz à traiter, entre 5 et 15 bars, ce qui pénalise le bilan énergétique du procédé [34].

Comparativement aux solutions carbonatées, les solutions à base d'ammoniac présentent une capacité d'absorption plus élevée [36], 1,2 tonne de CO₂ par tonne d'ammoniac, avec un taux de capture pouvant atteindre 99%, en raison d'une enthalpie de réaction faible avec une dépense énergétique proche de 2 GJ/t CO₂ [37]. Les principales réactions mises en œuvres sont décrites ci-dessous [38] :



Le principal obstacle à la mise en œuvre de cette technologie réside dans la grande volatilité de l'ammoniac qui est un gaz toxique et qui nécessite, en raison des normes de rejet françaises (10 ppm), la mise en place d'une section de lavage couteuse. En outre, la réaction en phase gazeuse de l'ammoniac avec le CO₂ conduit à la formation de sels d'ammonium solides qui gênent le procédé en raison du bouchage des canalisations et des vannes [39], [40].



Les procédés utilisant les suspensions aqueuses permettent l'absorption du CO₂ sur des adsorbants solides mis en œuvre en pulpes ou greffés sur des supports solides. Parmi eux, le procédé développé en 1999 par Shimizu *et al.* utilise la réaction de carbonatation de la chaux vive (CaO + CO₂ = CaCO₃) à des températures comprises entre 500 et 650 °C [41], [42]. Ce procédé a été mis en œuvre sur pilote industriel dès 2004 [42], [43]. La régénération de la chaux vive CaO, nécessite de calciner le carbonate de calcium à des températures comprises entre 800 et 900°C. Le principal avantage de cette technologie réside dans la récupération de la chaleur produite par la réaction exothermique de carbonatation pour fournir un supplément d'énergie utilisable lors de la régénération de l'adsorbant (ΔH₂₉₈ = -178 kJ/mol [44]) ; le point faible de cette technologie est la perte de la capacité d'adsorption de la chaux vive au cours du temps. En effet,

la décarbonatation thermique est responsable de la perte progressive de la porosité de la chaux vive, limitant la cinétique et la capacité de diffusion du CO₂ dans le matériau.

De nombreux travaux sont menés pour mettre au point d'adsorbants novateurs solides plus performants, parmi lesquels (i) les zéolithes, (ii) les silices mésoporeuses structurées, (iii) les réseaux d'oxydes métalliques et (iv) les charbons actifs [32]. Ces matériaux disposent de structures spécifiques aptes au captage du CO₂. Parmi eux, les matériaux hybrides formés par des oxydes métalliques liés entre eux par des liaisons organiques sont appelés Metals Organiques Framework (MOFs) [26], [30], [31]. Ils se caractérisent par un réseau poreux dont la taille des cavités peut être précisément définie en fonction des types de liaisons organiques utilisées lors des synthèses. Les procédés utilisant les MOFs présentent plusieurs inconvénients parmi lesquels, leur propre production massive à l'échelle industrielle qui nécessite un coût énergétique élevé. Quel que soit le matériau adsorbant, l'adsorption et la régénération sont contrôlées en modulant la température ou la pression [45]. Le manque de sélectivité et le recours à des pressions ou des températures élevées ne permettent pas, en l'état des connaissances, de mettre en œuvre ces matériaux dans des procédés de captage pour le traitement de flux gazeux importants à des coûts compétitifs.

Les procédés décrits dans la bibliographie utilisant des solutions organiques sont des procédés à base de liquides ioniques. Les liquides ioniques sont des sels organiques, généralement constitués de gros cations et de petits anions, qui restent à l'état liquide à des températures inférieures à la température ambiante. Par ailleurs, ils possèdent une pression de vapeur quasiment nulle ce qui permet leurs utilisations dans des applications à des hautes températures ou basses pressions [46]. Ils offrent en outre, une gamme de formulation potentiellement intéressante pour le captage du CO₂. En outre, certaines d'entre eux présentent une sélectivité pour le CO₂ avec une constante de dissolution (K_s) de 22,8 à 25°C [47]. Cette grandeur est deux à trois fois supérieure à celle du diazote et du dioxygène. Elle reste néanmoins, à la même température, relativement proche de la constante de dissolution du NO₂ (33.6) et très supérieure à celle du SO₂ (1,64).

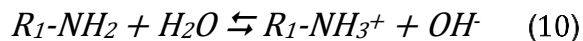
Le manque de connaissances physico-chimiques et thermodynamiques (densité, coefficient de diffusion, viscosité, tension de surface, chaleur spécifique et stabilité thermique et chimique) de ces sels organiques sont autant d'obstacles qui restent à franchir pour la mise en œuvre de pilotes utilisant les liquides ioniques.

Les composés organiques utilisés dans les solutions aqueuses mises en œuvre dans les technologies de captage du CO₂ en postcombustion sont essentiellement des amines. Les procédés d'absorption chimique utilisant les solvants aminés sont les procédés les plus avancés. Ils sont détaillés dans le paragraphe II.2.

II.2.- Captage du CO₂ en postcombustion par des composés aminés

II.2.1- Réaction chimique et cinétique entre CO₂ et amine

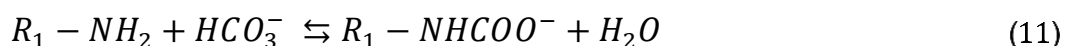
Une amine est un composé organique dérivé de l'ammoniaque (NH₃) dont au moins un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe carboné. Les composés aminés sont classés en trois catégories selon leur degré de substitution. Les amines primaires sont des composés de type R₁-NH₂, les secondaires de type R₁-R₂-NH et les tertiaires de type R₁-R₂-R₃-N ou R_n sont des groupements carbonés. Le doublet électronique libre de l'atome d'azote trivalent est à l'origine des propriétés basiques de ces composés de telle sorte que :



Différentes amines sont décrites dans la bibliographie. L'utilisation d'amines primaires est favorable à des flux de gaz à traiter caractérisés par de faibles teneurs en CO₂. C'est la raison pour laquelle la monoethanolamine (MEA) est l'amine la plus décrite dans la bibliographie. La DEA diethanolamine DEA, la methyldiethanolamine (MDEA), la diglycolamine DGA et la diisopropylamine DIPA font aussi l'objet de recherches décrites dans la bibliographie [34], [48], [49].

Les pKa des réactions R-NH₃⁺ + H₂O ⇌ R₁-NH₂ + H₃O⁺, à 40°C, sont égaux à 9,5, 8,8, 8,6, 9,4 9,5 et 9,9 pour respectivement la MEA, la DEA, la MDEA, la DMEA, la DGA et la DETA [50].

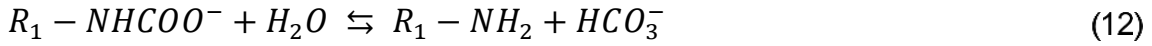
Au cours du procédé de captage, l'amine mise en œuvre réagit avec l'acide faible issu de la dissolution du CO₂ pour former un anion carbamate [51], [52]:



La constante acido-basique de cette réaction, qui dépend des paramètres physico-chimiques du procédé, est donnée par :

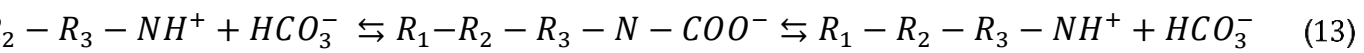
$$K_a = \frac{[R_1-NHCOO^-]}{[R_1-NH_2] \times [HCO_3^-]} \quad (Eq. 4)$$

La régénération de l'amine nécessite l'hydrolyse du carbamate selon la réaction acido-basique :



La constante de cette réaction dépend des paramètres physico-chimiques du procédé.

En présence d'amines tertiaires, l'anion carbamate est instable. L'utilisation d'amines tertiaires favorise la dissolution du CO₂ sous forme d'anions hydrogencarbonate.



II.2.2- Description du procédé

Le schéma de principe simplifié du procédé de capture du CO₂ en postcombustion utilisant les amines est illustré sur la Figure 5.

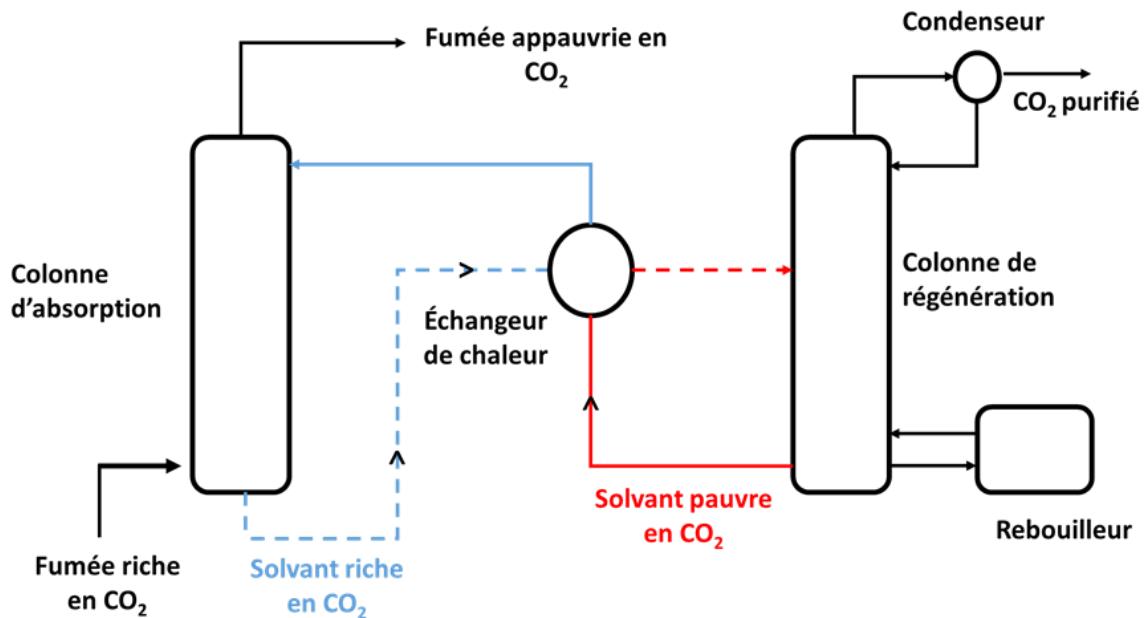


Figure 5 : Schéma de principe du procédé de captage de CO₂ par absorption chimique en postcombustion

Le procédé est mis en œuvre à l'aide de deux colonnes. La première est dédiée à l'absorption du CO₂, à 1 bar, à une température comprise entre 35 et 60°C. L'étape de régénération du solvant est effectué dans la deuxième colonne à une température comprise entre 90 et 130°C [53].

A l'issue des procédés de prétraitement (lavage, DeSO_x, SCR), les fumées avoisinent une température de 50°C à pression atmosphérique. De ce fait il est nécessaire de les comprimer, jusqu'à 1 ou 2 bars, avant injection dans la colonne d'absorption.

Le captage du CO₂ commence par l'introduction de l'effluent riche en CO₂ en pied de colonne d'absorption, à contre-courant du solvant aminé. L'absorbeur consiste généralement en une colonne à garnissage (500 m²/m³), garantissant les aires d'échanges les plus élevées entre le solvant et le gaz, en assurant la dispersion du gaz. Au sommet de l'absorbeur, le gaz est appauvri en CO₂, alors qu'au pied de l'absorbeur le solvant est enrichi en CO₂.

Le solvant enrichi en CO₂ est dirigé vers le sommet de la colonne de régénération. Au préalable il passe au travers d'un échangeur thermique pour être préchauffé à une température comprise entre 60 et 100°C. Cette étape permet de limiter la dépense énergétique au cours du processus de désorption, en limitant la gamme de température entre la colonne d'absorption et la colonne de désorption.

Dans la colonne de régénération, le solvant riche en CO₂ subit une vaporisation partielle grâce au rebouilleur se trouvant au pied de la colonne. L'élévation de la température permet de casser la liaison N-C de l'anion carbamate (R-NHCOO⁻) pour la régénération du solvant aminé. L'augmentation de la température, déplace la spéciation des espèces carbonées en solution, vers la forme du CO₂ dissous. D'autre part, elle permet d'abaisser la solubilité du CO₂, ce qui favorise sa libération dans la phase gazeuse. En général, la vapeur d'eau permet à la fois de réchauffer la phase liquide et d'entraîner le CO₂ dissous à extraire, en diminuant la pression partielle du CO₂ dans la phase gazeuse. En présence d'amines tertiaires, la vapeur d'eau est uniquement utilisée pour entraîner le CO₂ dissous.

Le condenseur qui se trouve à la sortie de la colonne de régénération, permet de condenser la vapeur d'eau. Le CO₂ obtenu, avec une pureté comprise entre 75 et 95%, est entraîné vers la sortie pour être comprimé [54]. La vapeur d'eau est recyclée en tête de colonne de désorption.

Le solvant régénéré est renvoyé vers le sommet de la colonne d'absorption.

Au préalable, il traverse l'échangeur thermique pour être refroidi. Le transfert thermique entre le solvant régénéré et le solvant riche en CO₂ permet de limiter la consommation énergétique entre les colonnes de désorption et d'absorption.

Les solvants aminés sélectionnés pour les procédés de captage doivent présenter une bonne stabilité thermique et une faible chaleur de réaction afin de minimiser les besoins énergétiques tout en limitant les phénomènes de dégradation du solvant [55]. Comme la capacité d'absorption est inversement proportionnelle à la dépense énergétique lors de la régénération du solvant, la difficulté majeure est de trouver un compromis entre une forte capacité d'absorption de l'amine sélectionnée et une faible chaleur de réaction lors de l'étape de régénération [56], [57].

Parmi les amines décrites dans la bibliographie, la MEA est le solvant le plus favorable pour l'absorption du CO₂ dans des flux gazeux se caractérisant par une faible pression partielle en CO₂.

II.2.3- Procédés de capture utilisant la MEA

La monoéthanolamine est une amine primaire qui possède un groupement amine et un groupement hydroxyle qui lui assure une solubilité et une miscibilité dans l'eau. La formule développée de la MEA est OH-CH₂-CH₂-NH₂.

II.2.3.1- Capacité d'absorption du CO₂ dans les solutions de MEA

La capacité d'absorption du CO₂ dans le solvant aminé est déterminée en traçant des isothermes d'absorption. Ce tracé permet de déterminer la pression partielle de CO₂ P(CO₂) à appliquer en fonction du taux de charge α :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{amines}}} \quad (\text{Eq. 5})$$

dans laquelle n_{CO_2} et n_{amines} représentent respectivement les nombres de moles des espèces carbonées en solution et les espèces aminées en présence.

Les isothermes d'absorption dépendent de plusieurs facteurs dont la température, la concentration en amine et le pH de la solution.

La Figure 6 [58] montre l'isotherme d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA (losange).

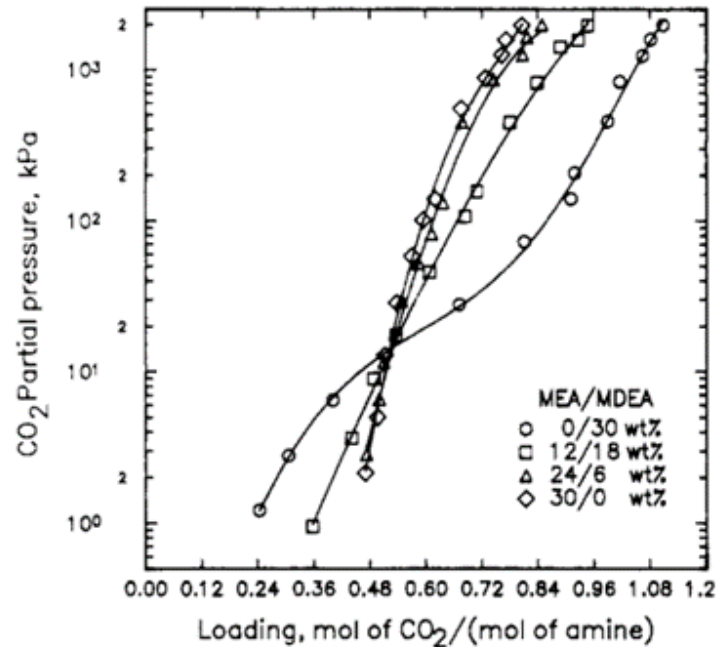


Figure 6 : Solubilité du CO₂ dans les solutions aminées MEA/MDEA à 40°C.

La pression partielle à appliquer et le taux de charge augmentent conjointement. Toutefois, l'augmentation du taux de charge d'un facteur deux nécessite une augmentation de la pression partielle du CO₂ d'un facteur voisin de mille, ce qui montre clairement l'intérêt d'utiliser cette amine pour des effluents gazeux présentant des pressions partielles en CO₂ faibles.

II.2.3.2- Constante cinétique de la réaction d'absorption

De nombreuses recherches [59]–[62] ont été consacrées à la détermination des constantes cinétiques de la réaction d'absorption du CO₂ dans le solvant MEA, en fonction des paramètres de mise en œuvre du procédé (température, concentration de MEA, pression partielle de CO₂, dimensionnement de l'absorbeur...).

Par exemple, Hikita *et al.* [62] ont proposé une corrélation entre la constante cinétique de réaction d'absorption et la température sur une large gamme de température (278,6 K à 308,4 K) et de concentration en MEA variant de 0,02 mol/L à 0,18 mol/L :

$$k = 10^{10,99 - \left(\frac{2152}{T}\right)} \quad (Eq. 6)$$

Avec k en L mol⁻¹ s⁻¹.

Comme la constante cinétique dépend fortement de la température, le développement des procédés nécessite de rechercher le meilleur compromis entre vitesse de réaction d'absorption et dépense énergétique nécessaire à l'activation de la réaction de formation du carbamate.

II.2.3.3- Enthalpie de réaction d'absorption

L'enthalpie de réaction ΔH correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons créées lors de l'étape de captage du CO₂.

Des mesures calorimétriques permettent de déterminer l'enthalpie de réaction différentielle à partir de l'équation de Clapeyron :

$$\frac{d \ln(P \text{ CO}_2)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{diff}}(\alpha)}{R.T^2} \quad (Eq. 7)$$

L'enthalpie différentielle est ensuite intégrée pour obtenir l'enthalpie de réaction $\Delta H(\alpha)$:

$$\Delta H(\alpha) = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\alpha'} \Delta H_{\text{diff}}(\alpha') d\alpha' \quad (Eq. 8)$$

La Figure 7 [63] présente l'opposé des valeurs mesurées de l'enthalpie d'absorption du CO₂, en fonction du taux de charge, pour une solution à 30% de MEA où α représente le nombre de mol de CO₂ absorbé par mol d'amine. Cette valeur de 30% en masse est la valeur de référence pour l'élaboration d'un solvant contenant la MEA. Les mesures indiquent que la réaction d'absorption est une réaction exothermique. Dans une gamme de taux de charge compris entre 0 et 1, où seule la quantité injectée de CO₂ est la variable, l'enthalpie présente un taux d'accroissement fort, quasi-linéaire. Cela indique que le CO₂ est totalement absorbé dans la solution contenant la MEA. Le maximum d'absorption est atteint à partir de $\alpha = 1$, $-\Delta H_{\text{abs}} = 55$ KJ/mol de MEA. Au-delà de cette valeur, l'enthalpie de réaction varie faiblement indiquant la saturation du solvant et la fin du phénomène d'absorption du CO₂.

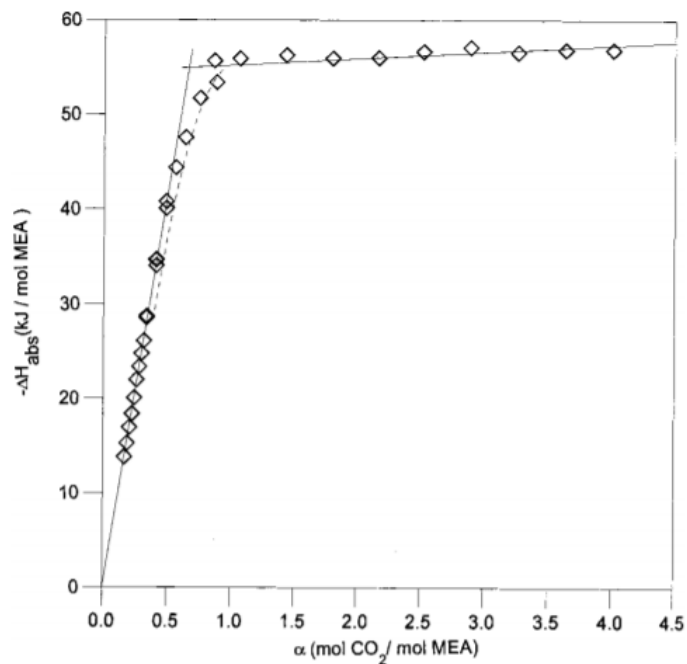


Figure 7 : Mesure de l'enthalpie $-\Delta H_{abs}$ (kJ/mol de MEA), à 40°C, en fonction du taux de charge α dans une solution de MEA à 30% (4.9 M)

La réaction d'absorption étant une réaction exothermique, l'enthalpie de réaction est un paramètre essentiel à déterminer. De sa valeur dépend l'évolution de la température et donc indirectement de la pression dans l'absorbeur [64]. Pour une solution de MEA à 42% (7 M), la capacité d'absorption est de 0,47 mol CO₂/kg amine, la cinétique d'absorption est de $4,3 \cdot 10^{-2}$ mol/s bar.m² et l'enthalpie de la réaction est de 82 kJ/mol CO₂ [65]. Parmi les critères de sélection d'un solvant aminé, la résistance à la dégradation thermique conditionne directement la pression maximale au niveau de la colonne de régénération. Celle-ci doit être choisie de sorte que la température de bulle du solvant à cette pression soit inférieure à une valeur seuil. Cette valeur seuil peut par conséquent être estimée en analysant les constantes cinétiques de dégradation thermique de la MEA.

II.2.3.4- Constantes cinétiques de dégradation de la MEA

Le Tableau 3 [63] présente la constante cinétique de dégradation de la MEA en fonction de sa concentration et de la température dans la colonne de régénération.

Tableau 3 : Constante cinétique de dégradation de la MEA en fonction de la concentration et de la température [63]

| | | | | |
|---|--------------|------|-----------|------|
| Concentration (M) | 3,5 (≈ 21 %) | 3,5 | 7(≈ 42 %) | 7 |
| Température (°C) | 100 | 135 | 135 | 150 |
| Constante cinétique de dégradation ($\times 10^{-7} \text{s}^{-1}$) | 0,03 | 1,09 | 1,34 | 8,28 |

Pour une concentration molaire en MEA de 3.5 M (soit 21 % massique), une augmentation de 35°C de la température, entre 100 et 135°C, induit une augmentation de plus de 3600 % de la constante cinétique de dégradation. A 135°C, l'augmentation d'un facteur deux de cette concentration, pour atteindre 7M (soit 42 % massique), génère « seulement » une augmentation proche 120 %. En revanche pour une concentration de 7 M, une augmentation de 15°C de la température, entre 135 et 150°C, induit une augmentation de la constante cinétique de dégradation proche de 620 %.

Ces résultats expliquent probablement les raisons pour lesquelles les teneurs en MEA citées dans la bibliographie sont comprises entre 15 et 30% en masse (soit entre 2,5 et 5 M) et les températures dans la colonne de régénération sont comprises entre 90 et 130 °C.

Bien que dégradable, la MEA présente des valeurs d'enthalpie et de cinétique de réaction ainsi que des valeurs de capacité d'absorption favorables au captage. Les valeurs de ces paramètres ont permis le développement de procédés à l'échelle industrielle pour le traitement du gaz naturel, dès 1970, et à l'échelle pilote, au début des années 80, pour le traitement des effluents gazeux issus de la combustion du charbon en vue d'utiliser le CO₂ pour la récupération du pétrole [49]. A ce jour, 25 pilotes sont installés sur des centrales réelles et traitent une petite partie du flux de gaz.

II.2.3.5- Cout des procédés de captage en postcombustion

Les coûts associés à la technologie de captage comprennent l'énergie thermique et électrique consommée pour le procédé de captage du CO₂, le coût des équipements, les produits chimiques utilisés ainsi que la séparation des autres gaz et la compression.

Dans le procédé de captage du CO₂ l'énergie nécessaire pour la régénération du solvant dans le rebouilleur est la plus pénalisante de l'ordre de 3,5 GJ/t CO₂. Les différents échangeurs thermiques consomment entre 0,5 et 1,5 GJ/t CO₂. Les besoins en électricité correspondent à une demande énergétique proche de 100 kWh/ t CO₂, soit 0,36 GJ/t CO₂.

Afin de réduire les couts de captage, des modèles de simulations ont été mis en place. Des travaux [66]–[70] ont utilisé des simulateurs commerciaux de procédés tel que ProTreat, Aspen et d'autres pour maximiser les performances. Tout d'abord, il faut identifier au sein du procédé de captage/désorption les installations ou les techniques où il est possible de réduire la consommation énergétique. Le rebouilleur constitue le principal levier sur la dépense thermique du procédé. L'énergie dispersée dans la colonne de régénération peut être réduite en diminuant le débit de solvant entrant, en préchauffant le solvant enrichi en CO₂ préalablement par contact avec le pied de la colonne de désorption avant son injection en haut de la colonne, afin de diminuer le gradient de température dans le stripeur. La pression dans le stripeur a aussi un effet sur la dépense énergétique. L'augmentation de la pression dans la colonne de régénération réduit les dépenses énergétiques. En effet, pour un taux de charge égal à 0,2 et à des pressions égales à 1, 1,4, 1,8 et 2 bars respectivement, les pénalités énergétiques calculées sont égales à 470, 380, 340 et 310 kWh/t CO₂. Toutefois la pression au sein de la colonne ne peut pas excéder 2,1 bar car au-delà de cette pression la MEA se dégrade [71]. Aussi faut-il tenir compte des couts des installations nécessaires pour imposer et maintenir une pression élevée dans la colonne, inférieure à 2,1 bars. Parmi les paramètres d'ajustements permettant d'abaisser la dépense énergétique, le taux de charge est une variable d'intérêt. La Figure 8 présente, en fonction du taux de charge, la dépense énergétique requise, au cours de l'étape de régénération du solvant MEA pour des taux d'abattement du CO₂ compris entre 80 et 99 % [72]. L'analyse de cette figure montre qu'au-delà de 0,33 l'augmentation du taux de charge conduit à une augmentation de l'énergie requise pour la régénération du solvant. De façon plus marquée, un abaissement du taux de charge à des valeurs inférieures à 0,28 conduit à une forte augmentation de cette énergie. Seule la zone comprise entre 0,28 et 0,33 amène une stabilisation de l'énergie requise pour la régénération du solvant entre 3,7 et 3,4 GJ/tCO₂. Ce domaine de taux de charge constitue la

zone optimale de travail qui permet de minimiser la dépense énergétique tout en maintenant les performances du procédé.

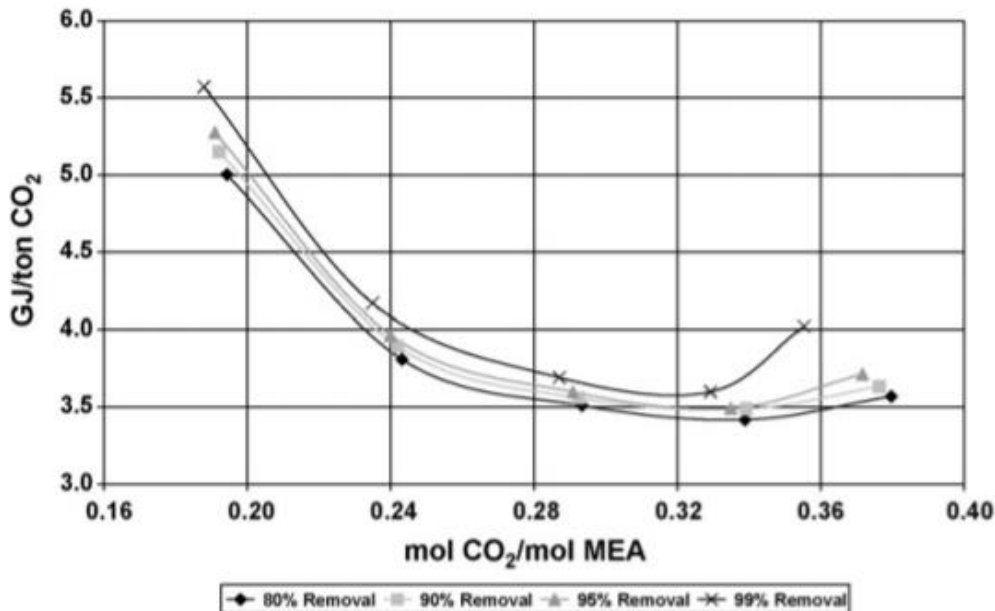


Figure 8 : Dépense énergétique requise, au cours de l'étape de régénération du solvant MEA, en fonction du taux de charge pour différents taux d'abattement du CO₂ [72].

Par ailleurs, l'implantation d'échangeurs thermiques est largement mise en œuvre en amont du procédé de capture sur les flux des fumées à traiter. L'ensemble de ces actions permet une diminution effective de l'énergie jusqu'à 3,6 GJ/tCO₂.

Dans ce contexte où la pénalité énergétique résulte des interactions complexes entre les propriétés physico-chimiques du solvant et les conditions mises en œuvre du procédé, il apparaît nécessaire de considérer l'ensemble du procédé de captage et son intégration avec l'installation industrielle pour l'analyse du coût énergétique. La dépense énergétique minimale déterminée par modélisation et mentionnée dans la bibliographie est de 0,72 GJ/tonne de CO₂ [73].

D'autres facteurs sont susceptibles d'influencer le coût du procédé de captage, comme la teneur en CO₂ contenu dans les fumées qui dépend du type d'énergie fossile utilisé. Le Tableau 4 présente le coût du procédé de captage dans les centrales thermiques, utilisant le charbon ou le gaz naturel, et dans les cimenteries. Ces données, converties en GJ/t CO₂, à partir des données fournies en \$/kg ou en \$/jour, sont issues des travaux réalisés en 2018 par Bui *et al.* [74], date à

laquelle le prix de l'électricité aux Etats-Unis, était de 10,53 centimes de dollar le kWh. Ces données ont été optimisées en considérant une intégration énergétique du procédé de captage dans l'environnement industriel considéré.

Tableau 4 : Cout du procédé de captage en postcombustion des gaz des centrales thermiques issus de la combustion de charbon, gaz naturel et d'autres déchets carbonés [74]

| Type de centrale | Emission (t CO ₂ /jour) | Dépense énergétique (GJ/tCO ₂) | Dépense énergétique (GJ/jour) |
|------------------|------------------------------------|--|-------------------------------|
| Charbon | 8590 | 1,54 | 13 |
| Gaz naturel | 3010 | 2,02 | 6 |
| Cimenterie | 9020 | 1,37 | 12 |

L'émission anthropique de CO₂ d'une centrale à charbon (8,59 millions de kg/jour) est le double de celle générée par une centrale utilisant le gaz naturel. Ce résultat s'explique partiellement en raison des teneurs de CO₂ plus élevées dans les fumées industrielles issues de centrales à charbon que dans celles provenant de centrales au gaz naturel, comme préalablement présenté dans le Tableau 1.

La consommation énergétique liée au procédé de captage est inversement proportionnelle à la concentration de CO₂ dans la fumée industrielle. En effet, les étapes de capture et de libération sont facilitées par l'augmentation de la concentration en CO₂. De ce fait, pour la centrale à charbon considérée, la dépense énergétique ramenée au GJ/jour produit est le double de celle observée pour la centrale à gaz.

II.2.3.6- Les procédés existants utilisant la MEA

Deux procédés utilisant la MEA comme unique solvant, à l'échelle industrielle, sont les procédés Econamine™ [75], [76] et Kerr- McGee/ABB [77]. Les conditions d'usage ainsi que les performances de ces procédés sont comparées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Conditions d'usages et performances des procédés insudtriels utilisant la MEA

| | Kerr-McGee/ABB Lummus Crest Process | ECONAMINE™ Fluor Daniel |
|-----------------------------------|--|-----------------------------|
| Solvant utilisé | MEA (15% - 20%) | MEA (30%) |
| Consommation de solvant | 0,45 kg/t CO ₂ | 1,5-2 kg /t CO ₂ |
| Tolérance pour le SO ₂ | <100 ppm | < 10 ppm |
| Régénération du solvant | 5-6,5 GJ/t CO ₂ | 4,2 GJ/t CO ₂ |

Le procédé d'absorption Econamine FG™®, basé sur l'utilisation d'un solvant contenant 30% en masse de MEA a été breveté en 2001 et testé à l'échelle commerciale entre 1991 et 2005. Le procédé peut traiter des fumées contenant jusqu'à 3% de CO₂ avec une capacité de capture de

320 tonnes de CO₂ par jour [78]. La formulation du procédé Econamine FGSM®, plus performant, a permis de réduire la taille de réacteur et les débits des solvants.

Le procédé McGee/ABB Lummus Crest, qui utilise la MEA à une concentration massique comprise entre 15% à 20% [79], présente une capacité de captage de 400 tonnes de CO₂ par jour. L'installation la plus importante permet de capter jusqu'à 800 tonnes de CO₂ par jour [54], [80].

La consommation du solvant aminé pour le procédé Kerr-McGee/ABB est de 0,45 kg/ t CO₂, alors que pour le procédé Econamine la consommation est de 1,5 à 2 kg/ t CO₂ en utilisant la MEA à 30%. La régénération du solvant compte le plus en termes de dépense pour les procédés de captage utilisant les solvants aminés. Pour les procédés Kerr-McGee/ABB et ECONAMINE™ la demande énergétique pour la régénération est de 5.6 et 4.2 GJ/t CO₂.

Si la quantité d'amine et la consommation du solvant dans le procédé Econamine semblent défavorables par rapport au procédé Kerr-McGee (30% contre 15 - 20% et 2 contre 0,45 kg/t CO₂), ce procédé est moins énergivore (4.2 GJ/t CO₂ contre 5 - 6,5 GJ/tCO₂) et présente une tolérance aux impuretés tel que le SO₂ dix fois supérieure.

Si le procédé utilisant MEA est efficace et potentiellement économique après intégration industrielle, il présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients.

II.2.3.7- Inconvénients des procédés utilisant la MEA

Comme expliqué précédemment, la dégradation de la MEA est le premier inconvénient de ce procédé de captage. Si les solvants aminés se dégradent sous l'effet de la température, ils se dégradent aussi en présence d'oxydants tels que le dioxygène, les SO_x et les NO_x, pour générer des produits de dégradation comme l'ammoniac, le formaldéhyde, le glycoaldéhyde, les acides acétiques, formiques et glycoliques ou ainsi que les sels organiques issus des réactions acido-basiques entre le solvant et les acides générés. Cette dégradation conduit à une perte de solvant qui doit être compensée et qui représente un coût opératoire supplémentaire. Les produits de dégradation sont corrosifs et peuvent être responsables de la dégradation des équipements. Les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte, et celles où la température est la plus élevée, sont les plus exposées à la corrosion, i.e. partie haute de la colonne de régénération, dans le condenseur de tête, et dans le bas de colonne d'absorption. La forte corrosivité des amines primaires comme la MEA est due à l'impossibilité de désorber complètement le CO₂ qui

reste sous forme d'ion carbamate MEA-COO⁻ dans la solution régénérée ; cet ion agit comme un sel d'acide thermiquement stable. Sa concentration dans la solution est directement reliée à la chute du pH du mélange. Ces anions carbamates et anions de sels stables agissent de manière indirecte sur la corrosion en se complexant avec les ions ferreux ou ferriques issus de la corrosion des équipements industriels [81] [82]. Ils empêchent la formation d'un film d'oxyde ferreux susceptible d'atténuer l'attaque de l'acier carbone par les gaz acides. La vitesse de corrosion augmente, en présence d'oxygène dans les fumées, avec le taux de charge α . Les fuites résultantes de la dégradation des installations peuvent conduire à la migration du solvant et de ses produits de dégradation jusqu'aux nappes phréatiques. Or, la MEA ainsi que certains de ces produits de dégradation, comme les nitrosamines et des nitramines sont des composés cancérigènes, toxiques et mutagènes [83]. C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de la MEA nécessite l'emploi de produits anticorrosion et anti-dépôt tel que l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) difficilement biodégradable et tout aussi toxique [51].

Outre sa dégradabilité, la MEA présente une certaine volatilité comprise entre 0,45 et 0,55, tel que démontré dans les travaux de McLees [84]. Ces pertes génèrent des surcoûts et sont aussi à l'origine d'un impact environnemental fort.

Pour conclure, si les procédés utilisant la MEA ont fait l'objet de pilotes de démonstration à l'échelle semi-industrielle, ils présentent un certain nombre d'inconvénients. Avec un cout de procédé proche de 3.6 GJ/t CO₂, la pénalité énergétique compte parmi ces inconvénients. La dépense énergétique minimale évaluée après modélisation à 0,72 GJ/tonne de CO₂ reste encore à démontrer [73].

D'autres solvants « aux amines » ont été proposés et caractérisés dans la bibliographie pour le captage du CO₂ en postcombustion [85], [86].

II.2.4- Procédé d'absorption par un solvant à base d'amines stériquement encombrées

Parmi les amines primaires et secondaires, il existe des amines ayant la particularité de contenir un site azoté stériquement encombré. C'est par exemple le cas de la 2-amino-2-méthyl-1-propanol – AMP ou la 2-amino-2 méthyl-1,3-propanediol – AMPD [87], [88]. Contrairement à la MEA, ces amines ne subissent pas de dégradation oxydative en raison de l'encombrement du site azoté. Pour la même raison, de telles amines présentent le même comportement que des amines tertiaires [88], [89], en raison de l'instabilité des anions carbamates [90]. Cette propriété

est à l'origine d'une diminution de l'enthalpie de réaction et par conséquent de l'abaissement significatif du coût énergétique de régénération du solvant.

Par exemple, la consommation énergétique d'un procédé développé, depuis 1990, par Mitsubishi Heavy Industries (MHI) et Kansai Electric Power (KEP) utilisant de telles amines stériquement encombrées a été évaluée à 2,44 GJ/tCO₂ [91]–[93]. Néanmoins ces bénéfices sont atténués par une cinétique de réaction plus faible. Il n'en demeure pas moins que le procédé utilisant le solvant nommé KS-1 développé par MHI et KEP présente un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés utilisant la MEA. Par exemple, l'énergie de régénération, les débits et la dégradation du solvant ainsi que les pertes et les phénomènes de corrosion sont respectivement diminués de 20, 40, 90, 90 et 65% [26]. Ce solvant est néanmoins trois à quatre fois plus onéreux que la MEA.

Entre 1999 et 2012, MHI et KEP ont commercialisé et implanté dix pilotes de captages du CO₂, dont la capacité pouvait atteindre 450 tonnes de CO₂ par jour, sur des unités de torchage ou de production de gaz naturel [26]. Ces unités pilotes de traitement se sont avérées relativement performantes. La robustesse du procédé a été démontrée sur des fumées de postcombustion pour le captage de 10 t.CO₂/j, sous réserve d'éliminer strictement toutes les impuretés [94], [95].

II.2.4.1- Procédé d'absorption par un solvant à base de MDEA

La MDEA est une amine tertiaire dont la formule chimique est CH₃ – N – (CH₂ – CH₂ – OH)₂. Comme pour les amines stériquement encombrés, l'utilisation de MDEA favorise la dissolution du CO₂ sous forme d'anions hydrogénocarbonates. Ce phénomène contribue à une diminution de l'enthalpie de la réaction d'absorption comparativement à la réaction d'absorption du CO₂ dissous en présence de MEA responsable de la formation de l'anion carbamate. En effet, la valeur d'enthalpie mesurée pour une solution de MDEA est de -50,8 kJ/mol alors que celle mesurée pour solution de MEA est de -55 kJ/mol dans des conditions identiques de mesures [96].

Comparativement à la MEA, la MDEA apparaît comme un solvant plus performant pour la capture du CO₂ à des pressions partielles élevées, supérieures à 20 kPa. En effet, l'isotherme d'absorption du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA, présenté Figure 6, montre que la pression partielle à appliquer au système, augmente simultanément avec le taux de charge ciblé. L'isotherme présente un point d'inflexion pour une valeur de α égale à 0,5. Pour des taux de charges identiques et inférieurs à 0,5, la pression partielle de CO₂ à appliquer dans le cas de l'utilisation de la MDEA est sensiblement supérieure à celle nécessaire pour la mise en œuvre de la MEA. Par exemple, pour un taux de charge égal à 0,48, la pression partielle de CO₂ à appliquer

est quatre fois plus importante pour la MDEA que pour la MEA. Au-delà de 0,5, la tendance est inversée. Pour un taux de charge égal à 0,7, la pression partielle de CO₂ à appliquer est de l'ordre de vingt fois plus importante pour la MEA que pour la MDEA.

La robustesse de ce solvant a été éprouvée *in-situ* pour le captage du CO₂ en postcombustion. En effet, dans le cadre du projet C2A2, EDF, DOW Chemical et ALSTOM, avec le soutien de l'ADEME, ont implanté un pilote semi-industriel de démonstration, sur le site de la centrale charbon du Havre, en France. Le procédé nommé Advanced Amines Process (AAP), a utilisé un solvant à base de MDEA, nommé Ucarsol™ FGC 3000. Il a permis de traiter 25 tonnes CO₂/jour sur une durée de 4 mois entre juillet et octobre 2013.

Les recherches ont été conduites en utilisant un débit de solvant compris entre 12 et 25 tonnes/h et des températures, en entrée de la colonne d'absorption, comprises entre 36 et 45°C. L'étape de régénération a été réalisée à 130°C. Dans ces conditions, la consommation énergétique atteignait 2,6 GJ/t CO₂ pour un taux d'abattement de 90% du CO₂, sur un flux de gaz, préalablement traité pour l'abattement des poussières, des SO_x et des NO_x, de 2500 à 5000 Nm³/h présentant une teneur en CO₂ comprise entre 10 et 12 %.

Les risques sanitaires et environnementaux, liés à l'utilisation et à la manipulation des amines à l'échelle industrielle, constituent un frein pour la mise en œuvre de ce procédé.

Dans ce contexte à double défi, économique et environnemental, d'autres adsorbants sont en cours de développement. Une des voix prometteuses est l'utilisation des Hydroxydes Doubles Lamellaires qui présentent une forte affinité pour les anions CO₃²⁻.

III- Intérêt des Hydroxides Doubles Lamellaires pour le développement d'un procédé de captage du CO₂

Les matériaux argileux sont des matériaux lamellaires répertoriés dans deux grandes classes ; les argiles cationiques et les argiles anioniques. Les argiles cationiques sont constituées de cations divalents et trivalents structurés en feuillets chargés négativement. La neutralité de la structure est assurée par des cations interfoliaires hydratés. Les argiles anioniques sont, quant à elles, majoritairement constituées de feuillets octaédriques chargés négativement. Parmi ces matériaux, le groupe le plus étudié est celui des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs). Ces matériaux ont été découverts par Hochstetter [97], en 1842, et furent appelés 'hydrotalcite'. L'hydrotalcite est un matériau naturel dont la formule chimique est : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

Les argiles anioniques sont peu abondantes dans la nature, contrairement aux argiles cationiques. Pour autant leur synthèse est assez aisée ce qui permet l'élaboration de compositions très variées. La diversité de leurs compositions et leurs propriétés physico-chimiques spécifiques permettent aux hydroxydes doubles lamellaires de trouver de nombreuses applications dans des domaines très variés. En particulier, les HDLs peuvent être utilisés dans l'industrie chimique comme catalyseurs basiques et redox [98], [99], dans les procédés industriels en tant que retardateurs de flammes [100], [101], mais aussi dans des applications à visées environnementales pour le piégeage des polluants inorganiques (nitrates, phosphates, chromates ...) et organiques (pesticides et herbicides) [102]–[105]. Par ailleurs, la problématique du réchauffement climatique due aux GES, et en particulier au CO₂, a conduit au développement de procédés de capture utilisant des HDLs ou leurs produits de dégradation par traitement thermique, les oxydes mixtes amorphes (OMAs). Ce point sera détaillé dans les paragraphes qui suivent.

La structure et les propriétés physico-chimiques des HDLs sont décrites dans ce chapitre. Plus particulièrement, la capacité de capture des espèces anioniques mais aussi la grande surface spécifique ainsi que les propriétés de surface, font de ces matériaux des adsorbants physiques et chimiques de grand intérêt. Ce chapitre constitue un cheminement vers le développement d'un procédé novateur de captage du CO₂ par les HDLs assisté par électrochimie.

III.1- Structure et définition

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) présentent une structure (Figure 9) qui dérive de celle de la brucite Mg(OH)₂ par substitution d'une partie des cations divalents (ex : Mg^{II}) par des cations trivalents (ex : Al^{III}). Cette substitution génère un excès de charge positive dans les feuillets octaédriques, compensé par la présence d'anions hydratés échangeables dans l'espace interfoliaire. Les HDLs peuvent être décrits par la formule chimique suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n}, yH_2O]^{x-}$, avec M^{II} un cation divalent (Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ...), M^{III} un cation trivalent (Al³⁺, Fe³⁺ ...). Aⁿ⁻ est l'anion interfoliaire (CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ ...), et n la charge de l'anion, y correspond à la quantité d'eau interfoliaire. x est la fraction molaire ou le taux de substitution des cations divalents, avec $x = M^{III}/[M^{II} + M^{III}]$. Cette valeur est généralement comprise entre 0,2 et 0,33 [98]. Il est à noter que la densité de charges des feuillets est proportionnelle au taux de substitution.

Certains auteurs tendent à représenter les HDLs au travers de formules chimiques faisant apparaître de façon systématique deux cations trivalents de telle sorte à définir le composé en fonction de son rapport molaire $M^{II}/M^{III} = M^{II}/2$. Par exemple pour l'hydrotalcite dont la formule chimique est Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃, 4H₂O, le rapport molaire est de 6/2. Telle que spécifié précédemment les ratios les plus communément rapportés ($0,2 \leq x \leq 0,33$) sont compris entre 8/2 et 4/2.

La formulation fait apparaître deux domaines distincts dans le matériau : le feuillet octaédrique et l'espace interfoliaire.

Sur la Figure 9, qui présente la structure d'un HDL, les cations constitutifs des feuillets sont situés au sein des couches d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des oxygènes ou des groupements hydroxyles. Les anions interfoliaires hydratés sont des anions carbonates. La distance interfoliaire ou distance basale 'd' représente les épaisseurs cumulées de l'espace interfoliaire et de la couche brucitique.

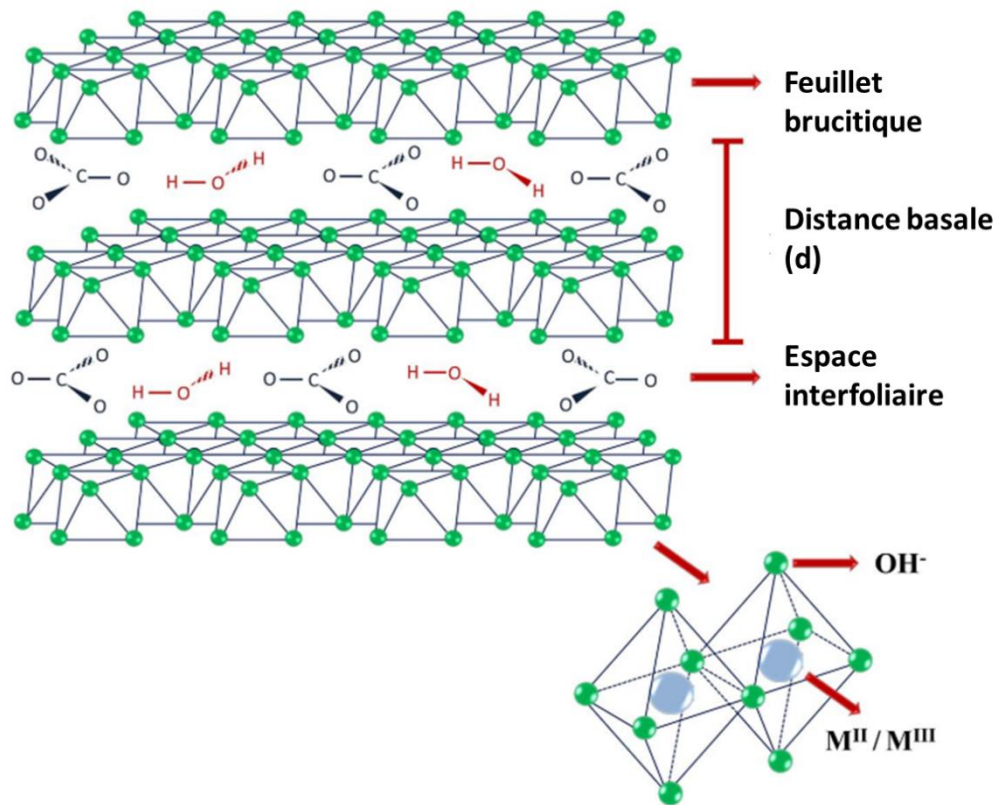


Figure 9 : Structure des HDLs adaptée de [106]

D'après la bibliographie, la majorité des HDLs appartiennent au système cristallin de symétrie hexagonale [107]. Ce système cristallin est caractérisé par les paramètres 'a' et 'c', où a est la distance cation-cation. Le nombre de couches brucitiques, de deux ou de trois dans la maille cristalline, définit respectivement les structures 2H et 3H, avec $c = 2c'$ ou $c = 3c'$, où c' est la distance interfoliaire [108].

III.1.1- Les cations constitutifs des feuillets

La structure des HDLs peut intégrer différents cations bivalents, comme par exemple Co, Ni, Mg et Zn ..., et trivalents, comme par exemple Al, Fe, Ga et Cr Le Tableau 6 illustre différentes combinaisons binaires de cations divalents et trivalents mentionnées dans la bibliographie pour lesquelles la synthèse de HDLs a été réalisée avec succès.

Tableau 6 : Exemples d'association de cations métalliques bivalents et trivalents utilisés dans la bibliographie pour synthèse de HDLs [109]

| | | Cations bivalents | | | | | | | Li [♦] |
|--------------------|------------------|-------------------|----|----|----|----|----|----|-----------------|
| | | Mg | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ca | |
| Cations trivalents | Al | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |
| | Cr | | | | | | | | |
| | Fe | ■ | ■ | ■ | | ■ | ■ | ■ | |
| | Co | | ■ | ■ | ■ | | | | |
| | Ni | | | | ■ | | | | |
| | Ga | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | |
| | Ln | | | | ■ | | | ■ | |
| | Ti ^{♦♦} | | | ■ | | | | | |

La synthèse de HDLs associant des mélanges de plusieurs cations divalents ou trivalents de types Mg-Zn/Al, Cu-Mg/Fe et Mg/Al-Fe est aussi décrite dans la bibliographie [110]–[112].

La règle de Radoslovich [113] prévoit que chaque cation trivalent est entouré par six cations divalents, ce qui interdit le contact entre les cations trivalents. C'est probablement la raison pour laquelle la fraction molaire x des cations trivalents est généralement comprise entre 0,2 et 0,33. Pour autant, la bibliographie mentionne des succès pour la synthèse de HDLs présentant des fractions molaires à l'extérieur de l'intervalle compris entre 0,2 et 0,33, comme par exemple les compositions de types 8/2 et 10/2 [114]

La nature et le ratio des cations influent sur le paramètre de maille 'a'. La Figure 10 montre l'évolution du paramètre 'a' en fonction du taux de substitution en cation trivalent, pour différents cations divalents utilisés pour la synthèse de M^{II}/Al.

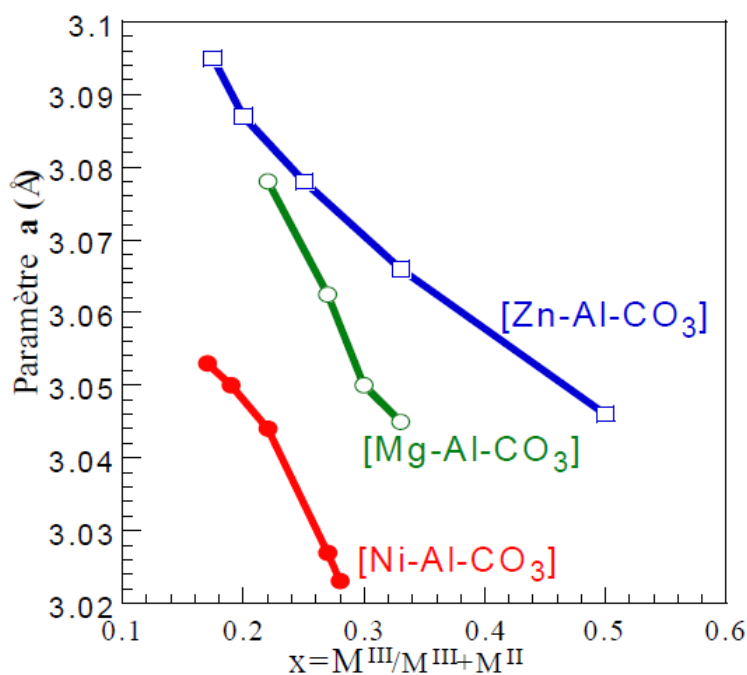


Figure 10 : Evolution du paramètre 'a' en fonction du taux de substitution pour différents cation divalents utilisés pour la synthèse de M^{II}/Al [115]

On remarque dans un premier temps que plus le taux de substitution des cations divalents par de l'aluminium est important et plus le paramètre de maille 'a' diminue. Cela est dû au fait que le rayon ionique de l'aluminium (54 pm) est plus petit que celui des cations divalents (Zn, 74 pm ; Mg, 72 pm ; Ni, 69 pm). En revanche, les pentes des courbes du paramètre de maille en fonction du taux de substitution diffèrent selon la nature du cation divalent. La pente la plus faible est observée pour les composés de type Zn/Al. Ce phénomène peut être expliqué par la faible différence d'électronégativité de l'aluminium (1,61) vis-à-vis du zinc (1,65). Les plus fortes pentes observées pour les composés Ni/Al et Mg/Al peuvent probablement s'expliquer (i) en raison de la forte électronégativité du nickel (1,91) pour les composés Ni/Al et (ii) en raison de la combinaison des paramètres rayon ionique plus grand et électronégativité plus faible (1,31) du Mg pour les composés Mg/Al.

La nature et le ratio des cations influent aussi sur la morphologie, la texture, la solubilité et le point de charge nulle, en fonction des paramètres physico-chimiques. Talib *et al.* [114] ont synthétisé avec succès des HDLs à base de Zn/Al à pH 7,5 à différents ratios molaires 4/2, 6/2, 8/2, 10/2 et 12/2. Pour des ratios supérieurs à 6/2, des impuretés de type ZnAl₂O₄ et ZnO ont été observées. Selon les auteurs, la cristallinité des HDLs diminue lorsque le ratio molaire augmente. Ce phénomène a aussi été observé par Dutta *et al.* [116]. Outre la nature des cations et les taux de

substitution étudiés, des conditions physico-chimiques de synthèse optimisées pourraient probablement permettre l'obtention de produits purs et cristallins.

Vialat *et al.* [117] ont étudié l'influence de la nature du cation trivalent en substituant, dans des HDLs à base de Co^{II} avec un rapport molaire de 4/2, Al^{III} par Co^{III}. La caractérisation par DRX des deux types de produits montre que les composés synthétisés sont des produits purs. Le HDL Co/Al présente une cristallinité bien supérieure à celle du HDL Co/Co. Les clichés de Microscopie Electronique à Transmission (MET) des deux HDLs sont présentés sur la Figure 11 A et B et le cliché MEB des HDLs Co/Co est présenté sur la Figure 11 C.

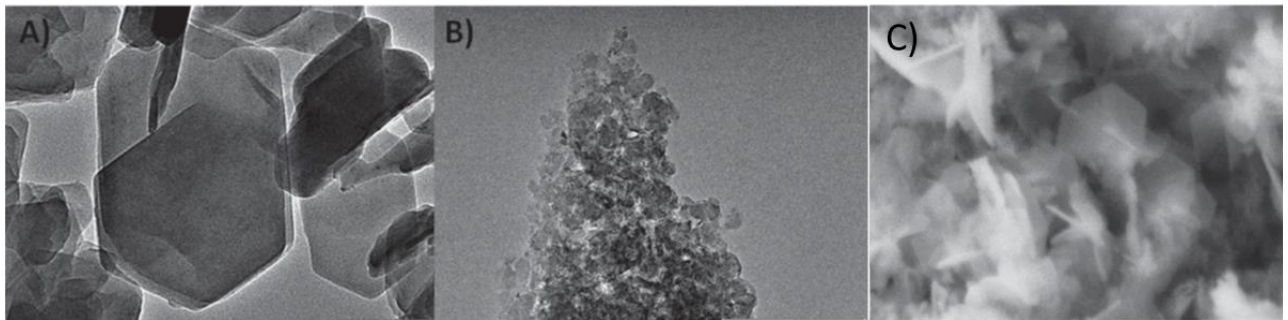


Figure 11 : Photos TEM des HDLs A) Co/Al et B) Co/Co, Zoom x 57 000 C) Photo MEB du HDL Co/Co x100 k

Les HDLs de type Co/Al sont constitués de plaquettes hexagonales dont les dimensions sont comprises entre 200 à 250 nm. Cette morphologie est caractéristique des composés de type HDL. A échelle identique, les HDLs de type Co^{II}/Co^{III} apparaissent comme des particules globulaires agglomérés, en accord avec les résultats obtenus par DRX. Une étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer des plaquettes agglomérées pour ce dernier composé avec un grandissement de 100 000, permet d'apprécier des particules ultra-divisées avec une morphologie en mousse et des plaquettes agglomérées présentant des dimensions comprises entre 50 et 200 nm.

La nature et la composition des cations constitutifs des HDLs influent sur le point de charge nulle (PCN) défini comme le pH pour lequel les charges positives provenant de la composition chimique du HDL et les charges variables, positives ou négatives résultant respectivement de la protonation et de la déprotonation des hydroxyles pendants, s'équilibrent. Par exemple, pour des HDLs de type Ni/Fe 4/2 et 6/2, les PCN mesurés sont respectivement égaux à 6,8 et 8,0 [118].

Aussi, pour des HDLs de type Mg/Fe avec des ratios compris entre 7,5/2 et 3,5/2 la valeur de PCN est comprise entre 10,9 et 10,30 [119]. Pour des HDLs de type Mg/Al-Fe [120], les PCN mesurés pour des de taux de substitutions comprises entre 5,1/2 et 1,7/2 sont égaux à 11,11 et 10,5. De ces expériences, il en ressort que la valeur du PCN est dépendante du taux de substitution et qu'elle est inversement proportionnelle à celui-ci.

La nature des cations constitutifs des feuillets des HDLs peut avoir une influence sur la solubilité du produit synthétisé, plus particulièrement la valeur de pH et les conditions physico-chimiques du milieu. Bocclair *et al.* [121], [122] et Johnson *et al.* [123] ont étudié la solubilité de HDLs 4/2 contenant de l'aluminium comme cation trivalent et du zinc, du cobalt, du nickel et du magnésium comme cations divalents. Les HDLs contenant du magnésium sont les moins solubles, avec un pKs égal à 25,4. Pour les cations divalents, Co, Zn, et Ni, les pKs sont plus faibles, et égaux respectivement à 22,9, 20,8 et 20,0. Si ces résultats montrent que les HDLs à base des métaux de transitions sont plus solubles, ceux à base de cobalt sont les moins solubles de la série étudiée.

La nature et le ratio des cations influent encore sur l'affinité et la capacité d'échange anionique, ainsi que sur la capacité de formation d'oxydes mixtes amorphes et les possibilités de reconstruction des structures HDLs par effet mémoire. Ces trois dernières propriétés seront détaillées par la suite.

III.1.2- Les anions interfoliaires

Plusieurs espèces anioniques peuvent s'intercaler dans l'espace interfoliaire des HDLs ; il peut s'agir d'anions mono et polyvalents. Ces espèces peuvent être inorganiques, comme par exemple CO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, NO₃⁻..., ou organiques, comme par exemple l'EDTA, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT²).

Les espèces interfoliaires ont une grande influence sur la distance basale, comme montre la Figure 12.

² Le PEDOT est un polymère conducteur utilisé comme médiateur redox dû à sa grande conductivité (3.065 S cm⁻¹)

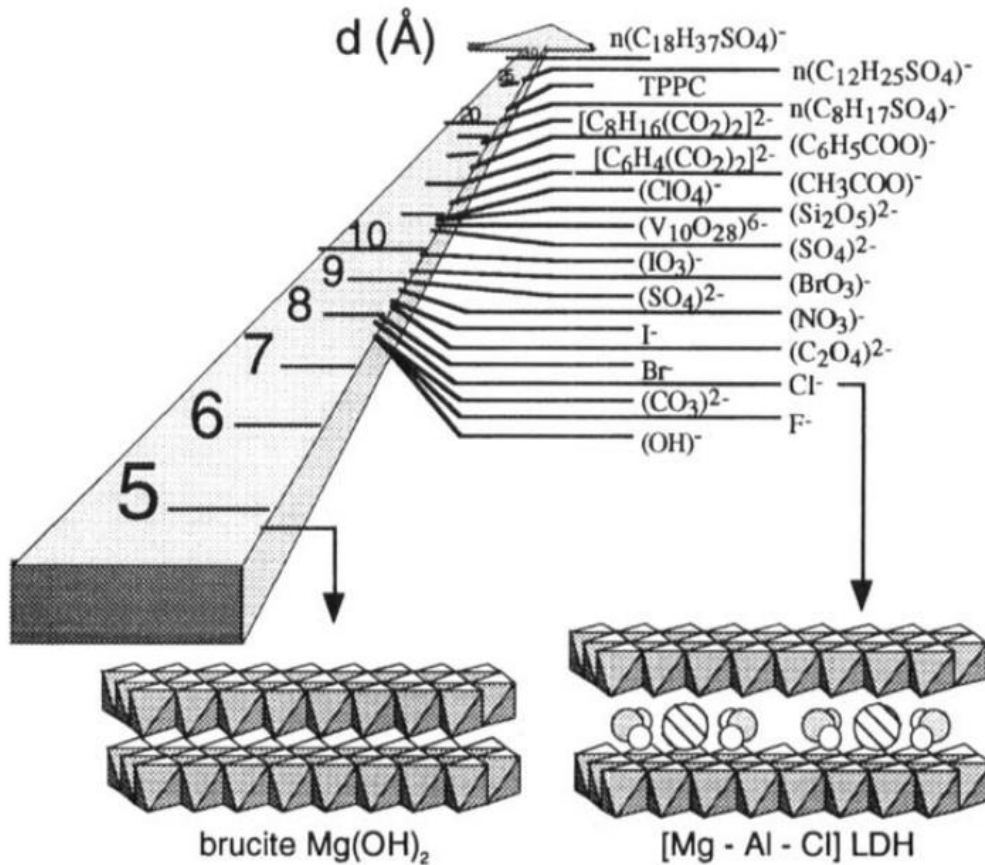


Figure 12 : Evolution de la distance basale 'd' en fonction de l'espèce intercalée [124]

De Roy *et al.* [124] ont indiqué qu'il n'existe aucune limite pour intercaler des espèces anioniques dans l'espace interfoliaire. La seule contrainte est que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions expérimentales.

Le ratio des cations constitutifs des feuillets brucitiques (M^{II}/M^{III}) a une grande influence sur la capacité d'échange anionique (CEA) du matériau. Plus la fraction molaire des cations trivalents augmente, et plus la capacité d'échange anionique augmente. Cette capacité augmente d'autant plus que la cristallinité augmente [125]. En moyenne, la CEA est comprise entre 200-400 meq pour 100g de solide.

Par ailleurs, la nature et le ratio des cations constitutifs des feuillets ont une influence sur la nature et la proportion des anions intercalés. Par exemple, Wang *et al.* [125] ont montré que l'intercalation des anions pertechnetate (TcO_4^-) atteint une capacité optimale pour un HDL Ni/Al avec un rapport $M(II)/M(III)$ égale à 3 ; $x = 0,25$. Delorme *et al.* [126] ont aussi clairement démontré l'influence de la composition cationique de HDLs de type $Mg_4/Al_{2-x}-Fe_x$ sur leur affinité anionique. Si le HDL de type Mg_4Al_2 , présente une affinité pour les anions carbonates et sulfates, à hauteur

respectivement de 90% et 10% de la CEA, dans une solution équi-chargée d'anions carbonates, sulfates et nitrates, l'incorporation graduelle du cation trivalent Fe dans le feuillet brucitique modifie progressivement le pourcentage de carbonates et de sulfates dans l'espace interfoliaire. Au-delà de 75% de substitution, les auteurs remarquent l'intercalation de l'anion nitrate, à l'état de traces. Lorsque la substitution du fer vis-à-vis de l'aluminium est totale, la quantité de nitrates dans l'interfoliaire est proche de 4% ; les quantités de carbonates et sulfates sont alors respectivement égales à 90 et 7%. La coexistence d'anions dans l'espace interfoliaire a aussi été démontré par [109], [127].

Il n'en demeure pas moins que les HDLs présentent une très forte affinité envers les anions carbonates [128]. Cette propriété est développée au paragraphe suivant.

III.1.3- Affinité des HDLs vis-à-vis des anions carbonates

Les HDLs présentent généralement une forte affinité pour les anions carbonates [1]. Par exemple, la constante d'équilibre pour des HDLs de types Mg/Al 6/2 d'échange anionique est égale à 1,84 pour les anions carbonates. Cette constante est égale à 1,39, 1,42 et 0,24 respectivement pour les anions sulfates, hydroxyles et chlorures.

Dans l'interfoliaire, l'anion carbonate peut aussi se trouver en présence de son acide conjugué (HCO₃⁻). Bitteto *et al.* [2] ont démontré la coexistence des anions carbonates/hydrogénocarbonates dans l'espace interfoliaire de HDLs de type Mg/Al synthétisés à pH 11 à température ambiante, maturés à 100 °C pendant 20 heures et lavés trois fois dans l'eau déionisée. Ces HDLs ont été synthétisés avec différents taux de substitution, compris entre 0,2 et 0,33. Lors de la caractérisation de ces composés par Raman et FTIR (Figure 13), des bandes associées aux anions carbonates sont observées à 1400, 1100 et 600 cm⁻¹ par spectroscopie Raman et à 1400, 1360 et 1080 cm⁻¹ par spectroscopie FTIR. Les bandes observées à 1625 et 1050 cm⁻¹ par spectroscopie Raman et 1618, 1300 et 1000 cm⁻¹ par spectroscopie FTIR ont été attribués aux anions hydrogénocarbonates.

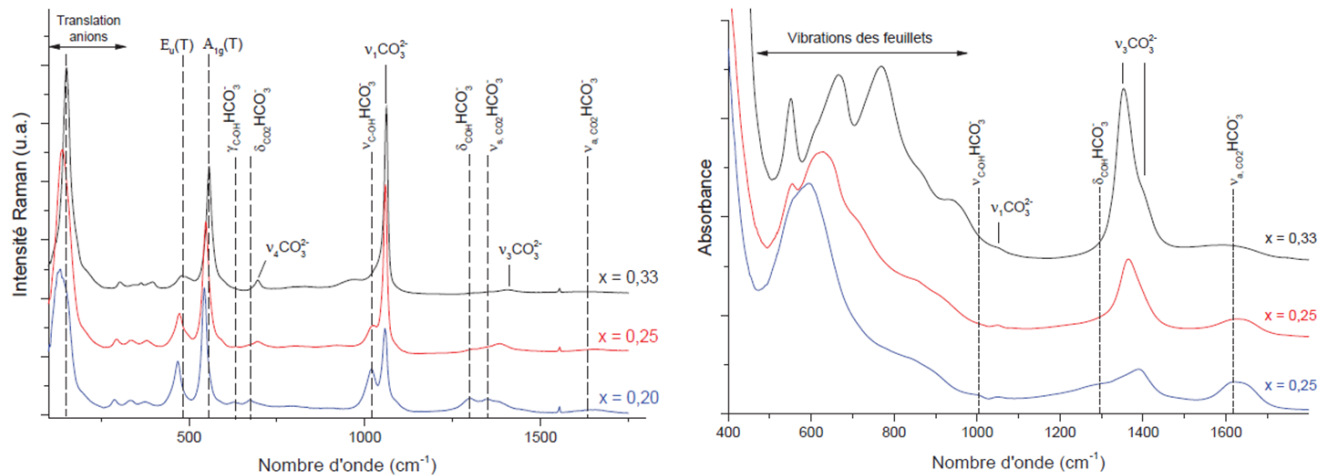


Figure 13 : Spectres Raman et FTIR des HDLs Mg/Al à différents taux de substitution [2]

La Figure 13 montre que la quantité d'hydrogencarbonates présente dans l'espace interfoliaire est inversement proportionnelle au taux de substitution x (~ 0 % pour $x = 0,33$, ~ 25 % pour $x = 0,25$, et ~ 65 % pour $x = 0,20$). Di Bitetto *et al.* [2] ont expliqué ce phénomène en postulant que les faibles taux de substitution et par voie de conséquence les faibles densités de charges sont plus favorables aux anions monovalents. Ce postulat est en accord avec les travaux de Torres-Dorante *et al.* préalablement présentés dans le cadre de la capture des anions nitrates [3]. Dans les travaux présentés par Di Bitetto *et al.*, la valeur à l'équilibre du ratio $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ dans l'espace interfoliaire est atteinte après 30 minutes. Il est à noter néanmoins que l'espèce carbonate reste l'espèce prédominante dans l'espace interfoliaire, même pour le taux de substitution le plus faible.

En plus des travaux présentés par Di Bitetto, les travaux mentionnés par Ishihara *et al.* [4] tendent à démontrer que les HDLs sont en équilibre dynamique avec le milieu dans lequel ils sont introduits. Par exemple, Ishihara *et al.* ont étudié cet équilibre pour des poudres de HDLs contenant des anions carbonates marqués au carbone 13 ($^{13}\text{CO}_3^{2-}$) et mis en contact avec l'atmosphère. Les résultats sont présentés sur la Figure 14 –a.

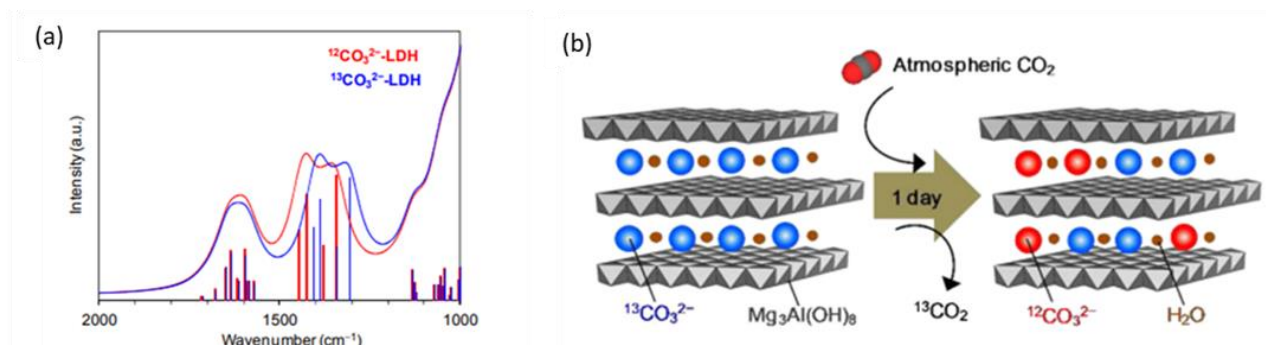
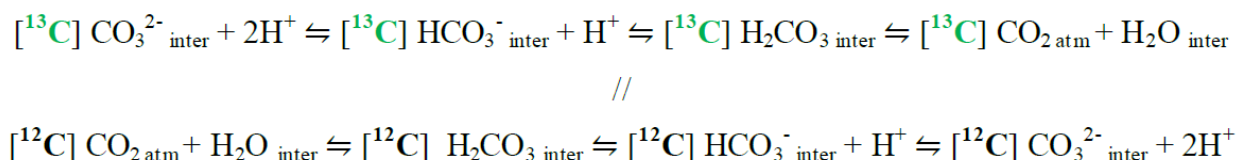


Figure 14 a : Spectre FTIR indiquant les différences bandes de carbonates – isotope carbone (¹³CO₃²⁻/¹²CO₃²⁻) [5] – b : Echange de l’anion interfoliaire entre les carbonates de synthèses et les carbonates provenant du CO₂ atmosphérique [129]

Le spectre FTIR (Figure 14 – a) présente deux bandes caractéristiques des carbonates ¹³CO₃²⁻ à 1329 et 1400 cm⁻¹ (stretching C-O) après synthèse, tandis que les carbonates ¹²CO₃²⁻ issus du CO₂ atmosphérique sont observés à 1367 et 1440 cm⁻¹. La vibration C-O est progressivement déplacée vers un nombre d’onde plus élevé quand l’échantillon de HDL est en contact avec l’air. Ce phénomène a aussi été observé par Di Bitetto *et al.* qui ont proposé le mécanisme d’échange des carbonates issus du CO₂ atmosphérique [130] :



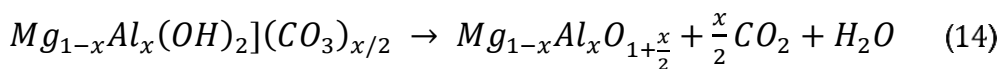
Ce phénomène d’équilibre dynamique est aussi observable en milieu aqueux. En effet, la concentration et la spéciation des espèces inorganiques en solution peuvent aussi influencer sur la nature des espèces interfoliaires. Par exemple, Li *et al.* [131] ont analysé la nature des anions interfoliaires présent dans des HDLs de type Ni/Al, en fonction du pH de synthèse. Ils ont observé que les matériaux synthétisés jusqu’à pH 8 contenaient majoritairement des anions nitrates, à hauteur de 97 % et des traces de carbonates à hauteur de 3 %. En revanche, à partir de pH 9, la tendance s’inverse, avec une quantité d’anions carbonates proche de 80 %.

III.1.4- L'eau interfoliaire

Dans la structure des HDLs, on distingue classiquement trois types d'eau selon le type de liaison et donc d'énergie avec laquelle la molécule d'eau interagit avec le matériau [132]:

- L'eau hygroscopique ou physisorbée qui correspond aux molécules d'eau adsorbées à la surface externe du matériau. Cette eau est faiblement liée à la structure.
- L'eau interfoliaire, qui correspond à l'eau d'hydratation des anions interfoliaires et à l'eau en interaction avec les feuillets.
- L'eau de structure qui correspond aux groupement hydroxyles de la couche octaédrique. Cette eau est fortement liée à la structure.

Ces trois types d'eau sont mis en évidence lors de traitements thermiques par analyses thermogravimétriques. De telles analyses ont été réalisées par Marappa [132] sur des composés de types Mg/Al ($x= 0,25$ et $0,33$) contenant des anions carbonates dans l'espace interfoliaire. Ces travaux ont montré que l'eau hygroscopique est vaporisée à une température proche de 100°C. L'eau interfoliaire est libérée à une température plus importante, comprise entre 100°C et 250°C. Quelle que soit la nature de l'anion dans l'espace interfoliaire, les profils des thermogrammes présentent un épaulement à 150°C, qui pourrait être attribué au départ de l'eau en interaction avec les feuillets. La contribution de l'eau d'hydratation des anions nitrates se situe à une température inférieure alors que la contribution de l'eau d'hydratation des anions carbonates se situe à une température supérieure. Ce phénomène est attribué à l'énergie d'hydratation, plus élevée pour les anions divalents. Enfin le départ de l'eau de structure est observé à une température supérieure à 250°C. Le départ de cette eau coïncide avec la décomposition du HDL et le départ des anions carbonates sous forme de CO₂:



En outre, en comparant la charge des anions intercalés, les auteurs ont montré que la nature des anions influe aussi sur la teneur de l'eau dans l'espace interfoliaire, avec une teneur plus importante en présence d'anions divalents. En effet, pour une même composition et rapportée au même taux de substitution, la quantité d'eau dégazée des HDLs contenant des anions carbonates est supérieure à celle des HDLs contenant des anions chlorures ou nitrates [132].

Par analogie aux argiles cationiques, l'espace interfoliaire est contrôlé par un équilibre entre des forces d'attraction et de répulsion [133]–[135]. Cet équilibre est plus facilement modélisé en considérant des énergies potentielles [133]–[135].

L'énergie potentielle d'attraction est essentiellement électrostatique. Elle résulte principalement de l'attraction coulombienne entre la charge positive excédentaire induite par la substitution des cations constitutifs des feuillets et la charge négative portée par les anions interfoliaires [133]–[135]. Des interactions répulsives de types Van der Waals entre les couches adjacentes contribuent également à l'énergie potentielle totale d'interaction [133]–[135]. L'énergie potentielle de répulsion provient essentiellement de l'énergie potentielle d'hydratation des anions dans l'espace interfoliaire. En effet, l'eau d'hydratation des anions constitue la majeure partie de l'eau interfoliaire (i.e. l'eau en interaction avec les feuillets constitue la partie minoritaire). Les molécules d'eau assurent un continuum en se liant les unes aux autres par des liaisons hydrogènes [133]–[135].

Par analogie avec les argiles cationiques [136], il est possible de postuler que le gonflement dû à la répulsion de la double couche peut être réduit par de fortes forces d'adsorption sur les feuillets et sur les bordures des feuillets. En fonction du PCN, ces forces permettent l'adsorption d'anions, en deçà du PCN, ou de cations, au-delà du PCN [137]. Par analogie avec les argiles cationiques [133], ces forces d'attraction coulombienne assurent probablement une certaine cohésion entre les particules de HDLs contre la répulsion de la double couche.

III.2- Synthèse des HDLs

Plusieurs méthodes sont utilisées pour synthétiser les HDLs. La synthèse par coprécipitation est la méthode la plus usuellement utilisée. Dans une moindre mesure, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales et la synthèse par voie électrochimique sont utilisés par certains auteurs. Les techniques par échange anionique et reconstruction (basée sur "effet de mémoire") sont plus spécifiquement mises en œuvre pour l'obtention de HDLs mono-anioniques. Selon la méthode de synthèse utilisée, les caractéristiques physico-chimiques des matériaux élaborés, comme par exemple, la morphologie, la cristallinité, la nature de l'anion interfoliaire et la taille des cristallites, peuvent être notablement différentes.

Dans le cadre de ce travail, la synthèse des HDLs a uniquement été réalisée par coprécipitation. Cette méthode ainsi que l'influence des paramètres de synthèse sont détaillées dans le paragraphe suivant.

III.2.1- La coprécipitation

La coprécipitation est basée sur l'ajout d'une solution basique dans une solution de sels contenant les cations constitutifs des HDLs recherchés. Généralement la solution basique contient l'anion à intercaler. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir une grande variété de compositions relativement aux cations constitutifs des feuillettes et aux anions interfoliaires. Il existe deux variantes de coprécipitation : la coprécipitation à pH constant (à faible sursaturation) et la coprécipitation à pH variable (à forte sursaturation).

La coprécipitation à pH constant consiste à ajouter la solution de sels dans un réacteur contenant une solution aqueuse dont le pH est préalablement fixé à la valeur retenue pour la synthèse. Le pH de cette solution est réglé, par l'ajout d'une solution basique, à une valeur généralement comprise entre 8,5 et 11, ce qui limite généralement la formation de composés intermédiaires. Cette solution saline est susceptible de contenir l'anion à intercaler qui peut aussi être apporté par la solution basique.

La coprécipitation à pH variable consiste en l'ajout de la solution basique dans la solution saline contenant les cations de sorte à amener le pH à une valeur souhaitée. L'avantage de cette méthode est que les tailles de cristallites sont petites. Les produits synthétisés sont généralement de bonne pureté et bien cristallisés. La coprécipitation à pH variable conduit à la précipitation des cations trivalents à bas pH (Fe^{III} pH \geq 2, Al^{III} \geq 3,5). Ces composés sont des intermédiaires réactionnels qui permettent la formation à plus haut pH du HDL [138]. Cette méthode de synthèse est celle qui a été utilisée pour cette étude. Les paragraphes suivants détaillent, uniquement l'influence des conditions opératoires sur cette méthode de synthèse.

III.2.2- Influence des conditions de coprécipitation sur la synthèse des HDLs à pH variable

La structure, la morphologie et d'autres caractéristiques physico-chimiques des HDLs, peuvent être influencées par les conditions de coprécipitation, en particulier, le pH du milieu réactionnel, la concentration de la solution basique et sa vitesse d'ajout.

III.2.2.1- Le pH de synthèse

La valeur finale du pH de coprécipitation est un facteur pouvant influencer fortement sur différentes propriétés du HDL, comme par exemple la cristallinité, la taille des cristallites, la morphologie et la nature anions interfoliaires.

L'étude du mécanisme réactionnel de formation des HDLs de type Mg/Al 4/2 par Seron *et al.* [138] a permis de mettre en évidence l'influence du pH sur la cristallinité et la composition du matériau synthétisé. Ces auteurs ont montré, par DRX, l'obtention d'un HDL Mg/Al pur, mais peu cristallin, de type 4/2, à partir d'un pH de synthèse final égal à 8,5. A partir de pH 10, la coprécipitation est totale, i.e. les cations Mg²⁺ et Al³⁺ sont totalement précipités. Au-delà de ce pH, et jusqu'à pH 13, les auteurs ont montré que la cristallinité des matériaux synthétisés augmentait avec le pH de synthèse. Ce phénomène peut probablement être expliqué par le caractère amphotère de l'aluminium, qui est remobilisé dans un processus de dissolution – reprécipitation qui favorise l'augmentation de la cristallinité et la tailles des particules.

Panda *et al.* [139] ont montré que l'ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH à concentration variable, comprise entre 1 et 0,1 M (1, 0,5, 0,25, et 0,1 mol/L), dans une solution contenant un mélange, de cations métalliques et de Na₂CO₃, dont le pH et la concentration des espèces du carbone ne sont pas précisés, permettait l'obtention de particules pures cristallines, de l'ordre du nanomètre, de HDL de type Mg/Al-CO₃. Dans les conditions de opératoires sélectionnées, les auteurs ont remarqué que la concentration de la solution en NaOH modifiait la taille des cristallites des HDLs synthétisés. Par exemple, pour un pH final de synthèse égal à 9, les tailles de cristallites des HDLs synthétisées sont égales à 2,42, 2,08, 1,97 et 1,65 nm, respectivement pour des concentrations de NaOH égales à 1, 0,5, 0,25, et 0,1 mol/L. Les tailles des cristallites ont été calculées à partir de la raie (003) des diffractogrammes en utilisant la loi de Scherrer. Les auteurs expliquent ce phénomène en raison, de l'influence de la concentration en OH⁻ sur le pH fixé par un apport goutte à goutte. Les auteurs expliquent aussi ce résultat par l'influence de la concentration en cations Na⁺ dans la solution mère. En effet, comme évoqué préalablement, au-delà du PCN, les cations de type Na⁺ s'adsorbent sur la surface externe des feuillets. L'adsorption des Na⁺ à la surface des nucléis, génèrent une couche dite de passivation qui empêche les cations de la solution de diffuser vers les nucléis ; ce qui ralentit sensiblement le phénomène d'Ostwald, croissance des particules par dissolution-reprécipitation.

La morphologie des HDLs peut être fortement influencée par la valeur de pH de coprécipitation [140]. Les clichés obtenus par Wang *et al.*, par microscopie électronique à balayage (MEB) ont

montré que des HDLs Mg/Al–CO₃, synthétisés à une valeur de pH respectivement égales à 8, 9, 10 et 12 étaient constitués de nanoparticules, particules ayant au moins une dimension inférieure à 10 nm, de tailles égales à 3,5, 5,8, 6,3 et 9,8 nm. Les tailles des cristallites ont été calculés à partir des diffractogrammes, en utilisant l'équation de Scherrer. Au MEB, les auteurs ont observé que les particules sont constituées d'agglomérats d'une taille moyenne égale à 200 nm. Respectivement pour des valeurs de pH de 9, 10 et 12, la morphologie évoluait de la pierre à la fleur et enfin en plaquettes micrométriques.

De même, l'influence du pH sur les anions intercalés dans l'espace interfoliaire a été étudiée par Li *et al.* [131] sur des composés de type Ni/Al 4/2. L'obtention d'un HDL a été observée à partir d'un pH égal à 7. Les mesures réalisées par FTIR sur les solides élaborés à cette valeur de pH, montrent la présence des anions nitrates et carbonates dans l'espace interfoliaire avec une prépondérance forte des anions nitrates.

Au-delà d'un pH de synthèse égal 7, et ce jusqu'à 13, l'intensité de la bande d'absorbance à 1384 cm⁻¹ attribuée aux nitrates dans l'espace interfoliaire diminue alors que les bandes d'absorbance à 1375 et 1365 cm⁻¹ attribuées aux carbonates augmentent. Les mesures réalisées par DRX, confirment ce résultat. En effet, la distance interfoliaire des HDLs synthétisés à pH 7, $d = 8,8 \text{ \AA}$, est en accord avec la présence majoritaire des nitrates dans l'espace interfoliaire. A pH 10, la distance basale est égale à 7,8 Å, en accord avec la présence prépondérante d'anions carbonates dans l'espace interfoliaire. Par ailleurs, l'étude de Wang *et al.* [140] a également confirmé l'échange des anions nitrates (NO₃⁻) par des hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) puis par des carbonates (CO₃²⁻) dans l'espace interfoliaire alors que le pH augmente respectivement de 8 à 9 puis jusqu'à 10 et enfin 12. Ces études ont montré que l'obtention d'un HDL contenant des anions carbonates dans l'espace interfoliaire est favorisée par un pH de synthèse supérieur ou égal à 10, en accord avec la spéciation des espèces inorganiques du carbone, décrite dans les diagrammes de Sillen. Ces résultats reflètent les observations préalablement établies, à savoir que les HDLs sont en équilibres dynamiques avec le milieu d'interaction.

III.2.2.2- Influence de la concentration de la solution basique

Pour la majorité des synthèses par coprécipitation, la solution basique, utilisée, est constituée d'un mélange de NaOH et de Na₂CO₃. Panda *et al.* [139] ont observé que la cinétique de formation des HDLs est ralentie par l'utilisation d'une solution basique dépourvue de carbonate de sodium. Ils ont aussi montré qu'une concentration de NaOH inférieure à 0,25 M gênait l'augmentation de la taille des particules de HDLs formées.

La présence de carbonates dans la solution basique favorise la cristallinité des matériaux élaborés, de par l'interaction des carbonates avec les feuillets constitutifs du matériau. Miyata [128] a suggéré la mise en œuvre d'une solution de NaOH à 2 M pour la formation d'un HDL Mg/Al avec plusieurs anions interfoliaires, Cl⁻ et NO₃⁻. Les produits synthétisés présentaient une cristallinité parfaite et une absence d'impureté dans les diffractogrammes enregistrés. Selon Corma [141], le rapport molaire entre les carbonates et les cations doit être égal à 0,66 et le rapport OH⁻/(M²⁺+M³⁺) doit être égal à 2,25 afin d'obtenir un HDL cristallin.

III.2.2.3- Influence de la vitesse d'ajout de la solution basique

Pour la synthèse par coprécipitation à pH variable, la vitesse d'ajout de la solution basique influence le mécanisme de formation des HDLs. Ainsi, un ajout lent du réactif basique permet d'atteindre un état d'équilibre des espèces précipitées à partir des cations trivalents avant la précipitation des cations divalents qui amènera à la formation des composés de type HDLs. Dans le cas d'un ajout rapide de la solution basique, l'état de quasi-équilibre n'est pas atteint et des espèces métastables peuvent persister en suspension et conduire à la formation d'impuretés [98], [122]. Grégoire [142] a étudié l'influence de la vitesse d'ajout de la solution basique sur la structure des HDLs. Il a observé que les positions des raies de DRX, attribuées aux HDLs, ne sont pas modifiées en fonction de la vitesse d'ajout. Il est à noter que les conditions opératoires de post-synthèse, des HDLs obtenus, sont différentes pour les deux techniques d'ajout. Une caractérisation du domaine interfoliaire des HDLs par FTIR a montré que ce paramètre n'avait pas d'influence sur l'organisation du domaine interfoliaire. Cette observation semble cohérente pour un traitement thermique post-synthèse d'une durée supérieure à 20 h, pour les deux techniques d'ajout. Il a noté que ces observations sont possibles pour les systèmes Ni/Fe et Ni/Al. A partir de ces résultats, la vitesse d'ajout de la solution basique peut ou pas influencer sur la structure du HDL tout en dépendant de la composition chimique des feuillets.

III.2.2.4- Influence de la température de coprécipitation

La température de coprécipitation a une influence sur la formation des matériaux HDLs. Généralement la coprécipitation est effectuée à température ambiante, ou à une température fixée par un thermostat, pouvant aller jusqu'à l'ébullition de l'eau.

Par exemple, Climent *et al.* [143] ont étudié l'influence de la température de coprécipitation sur la cristallinité des HDLs de type Mg/Al-CO₃ 6/2 synthétisés à pH 12, à partir d'une solution basique

contenant NaOH et Na₂CO₃. La Figure 15 montre les diffractogrammes obtenus par DRX, des solides synthétisés respectivement à 25, 40, 60 et 100°C.

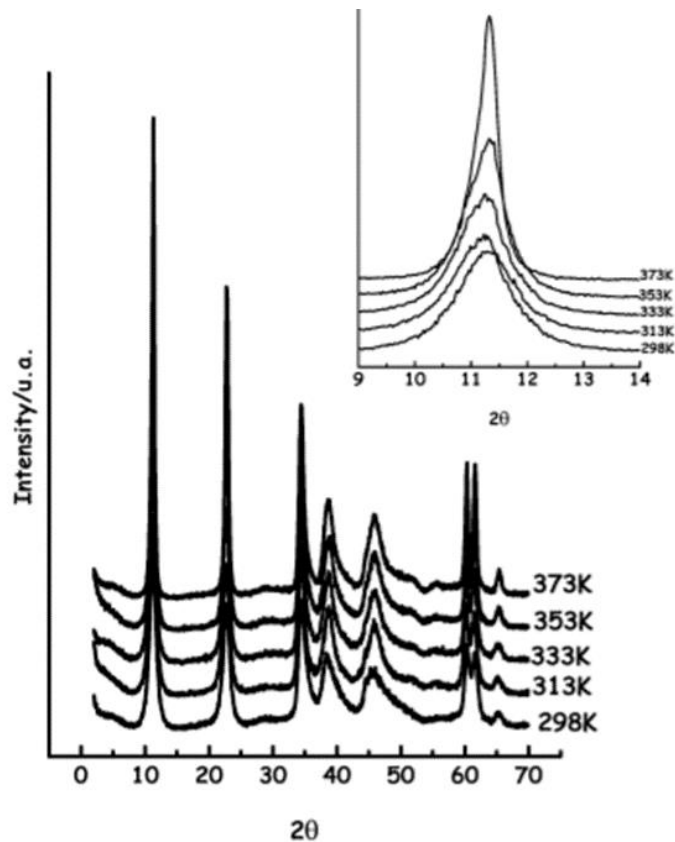


Figure 15 : Influence de la température de de coprécipitation sur la cristallinité des HDLs Mg/Al

Les différents diffractogrammes montrent que, quelle que soit la température, les HDLs synthétisés sont des matériaux purs et parfaitement cristallins. La cristallinité des produits formés augmente avec la température. La taille des cristallites, calculée à partir de l'équation Scherrer, augmente avec la température, à partir de 40°C. Pour des températures inférieures à 40°C, la taille des cristallites est égale à 80 Å. Au-delà, les tailles des cristallites sont égales à 80, 93 et 120 Å pour des températures respectivement égales à 40, 60 et 100°C. Une température de synthèse par coprécipitation a été fixée à 35°C.

Si, dans le cadre de l'obtention de HDLs Mg/Al, les résultats indiquent que la cristallinité et la taille des particules augmentent en fonction de la température de synthèse, il n'en demeure pas moins qu'une attention particulière doit être portée quant à la composition chimique des matériaux synthétisés, en raison de la possible formation d'impuretés, favorisée par l'élévation de la température. En effet, la bibliographie rapporte que, quelle que soit la température de l'ambiante

jusqu'à l'ébullition, l'apparition de structures annexes, comme par exemple des spinelles, peut être observée [144]–[147].

Dans une moindre mesure, d'autres paramètres comme la vitesse d'agitation et la durée de coprécipitation peuvent avoir une influence sur les caractéristiques des matériaux élaborés mais celle-ci reste limitée.

Outre la température, toutes les conditions opératoires de synthèse doivent faire l'objet d'une attention particulière pour l'obtention de matériaux purs et adaptés en cristallinité, en taille et en morphologie à l'application ciblée.

III.2.3- Post-traitement

Afin d'optimiser la taille des cristallites, la cristallinité et la pureté du produit final, des traitements post synthèses peuvent être appliqués à la suspension de HDL obtenue à l'issue de l'étape de coprécipitation : la maturation et le lavage. Par ailleurs, un traitement thermique de post-synthèse peut être appliqué aux HDLs après l'obtention d'une poudre sèche afin de générer les Oxydes Mixtes Amorphes (OMAs).

III.2.3.1- La maturation

La maturation est une étape qui consiste à maintenir la suspension, sous agitation mécanique, à une température généralement choisie supérieure à la température de synthèse. Il en résulte des phénomènes de réactivation de la nucléation et de croissance cristalline [148] par le biais du murissement d'Ostwald, tel que décrit précédemment. En outre, la température élevée augmente le mouvement brownien des particules de HDLs. Dans des conditions optimales cela limite l'agrégation des nanoparticules coprécipitées. Des phénomènes parasites, comme par exemple l'agrégation des particules, peuvent aussi être observés. Tous ces phénomènes dépendent à minima, de la température, de la composition chimique, des caractéristiques physico-chimiques des espèces précipitées, de la nature et de la concentration des espèces dissoutes dans le milieu et de la viscosité de la suspension.

La maturation peut être conduite à pression atmosphérique ou à pression imposée. Par exemple, Xu *et al.* [149] ont démontré, pour un HDL de type Mg/Al-Cl 4/2, qu'à pression atmosphérique, une augmentation de la température de 80 à 125 °C pour une durée égale à 8 heures engendre la croissance des particules de 90 à 125 nm. Pour une durée de maturation de 16h, les

agglomérats sont constitués de particules dont la taille est supérieure à 4 µm pour des températures égales à 125 ou 150°C. Le traitement hydrothermal, à une température allant jusqu'à 140 °C, permet l'obtention de HDLs à forte cristallinité. Cependant, un traitement hydrothermal prolongé ou une température trop élevée peut provoquer une réaggrégation de grosses particules surmontant leur répulsion électrostatique [149].

La maturation du solide en suspension est un paramètre d'intérêt qui peut faire l'objet d'une attention particulière en fonction de l'application visée pour l'utilisation des particules de HDLs.

Ultérieurement à l'étape de coprécipitation ou de maturation, plusieurs autres traitements doivent être mis en œuvre pour l'obtention du solide purifié.

III.2.3.2- Obtention d'un composé mono anionique purifié

Un composé HDL mono-anionique purifié peut être obtenu après séparation solide/liquide, échange anionique et lavage.

- **La séparation solide/liquide**

La séparation solide/liquide est réalisée par centrifugation. Cette première étape a pour but d'éliminer l'excès de solution basique et les impuretés dissoutes durant la coprécipitation afin de disposer d'un solide concentré en vue des étapes ultérieures [138].

- **L'échange anionique**

Comme préalablement présenté, l'obtention de HDLs mono-anionique n'est pas aisée, même pour les anions à forte affinité comme les carbonates. Relativement aux conditions physico-chimiques de synthèse, l'anion carbonate est souvent l'espèce majoritaire dans l'espace interfoliaire. Toutefois, les mesures réalisées par FTIR peuvent indiquer la présence d'autres anions, contre-ions des espèces métalliques introduites en solution pour l'obtention des HDLs.

Pour l'obtention de HDL mono-anionique, il est possible de procéder à l'échange anionique. Cette méthode, proposée pour la première fois par Bish *et al.* [150], consiste à mettre en œuvre le matériau HDL à échanger dans une solution concentrée de l'anion à intercaler. Cette technique permet l'échange d'une/des espèce(s) anionique(s) présente dans l'espace interfoliaire par celle désirée, tout en conservant la structure cristallographique du HDL. L'échange est favorable

lorsque l'anion, initialement présent dans l'espace interfoliaire, présente une faible affinité pour le HDL. Cette méthode peut par conséquent être utilisée pour l'obtention de HDLs mono-carbonate.

Malgré une moindre affinité des HDLs pour les anions mono-chargés, cette méthode est plus généralement utilisée pour l'obtention de HDLs hydrogénocarbonates, chlorures ou nitrates [151]–[155]. L'élaboration de ces compositions spécifiques nécessitent de réaliser l'échange sous atmosphère contrôlée. Malgré ces précautions, la présence d'anions carbonates résiduel est souvent révélée par FTIR.

- **Le lavage**

Le lavage est une étape au cours de laquelle la suspension de HDL, placée dans des boyaux de dialyse, est introduite dans un grand volume d'eau déminéralisée. Du fait des gradients de concentrations, la migration des espèces chargées en solution est favorisée au travers de la membrane, ce qui permet la purification du produit à l'issue de plusieurs séquences de dialyse [138].

III.3- Utilisation des HDLs pour le captage du CO₂

Les HDLs présentent une grande affinité vis-à-vis des anions carbonates. C'est la raison pour laquelle un certain nombre de travaux se sont attachés à développer des procédés de captage du CO₂ en utilisant les HDLs comme précurseurs d'adsorbants. En l'état actuel des connaissances, seul le procédé de calcination permet la régénération des solides avant leur réutilisation [6]–[8].

En effet, les HDLs forment des composés nommés oxydes mixtes amorphes (OMAs) par traitement thermique à une température modérée, dans la plage de températures 200-500 °C [156], [157]. L'obtention d'OMAs résulte à la fois d'un phénomène de déshydroxylation de la structure couplée à la vaporisation des anions interfoliaires. Le procédé d'obtention des OMAs par traitement thermique est décrit par la suite.

Les OMAs sont capables d'adsorber physiquement le CO₂ via un phénomène de sorption directe, sous atmosphère gazeuse contenant du CO₂. La physisorption se produit lorsque le gaz CO₂ est en contact avec la surface d'un solide; les forces impliquées sont Van der Waals, la dispersion de London et la répulsion intermoléculaire [158].

Les OMAs possèdent en outre une capacité remarquable à régénérer leur structure cristalline HDL d'origine en solution aqueuse contenant du CO₃²⁻, via « effet mémoire ».

Ces deux possibilités de piégeage du CO₂, comme adsorbants ou pièges anioniques, sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

III.3.1- Le traitement thermique des HDLs

Les oxydes mixtes amorphes (OMAs) sont dérivés du traitement thermique de HDLs dans une plage de température intermédiaire, située entre 200 et 400°C [156], [157]. Ils sont formés par la déshydroxylation de la couche de HDL et le départ des anions interfoliaires. Deux mécanismes sont proposés pour la formation des OMAs à partir de la calcination des HDLs [159]–[161].

Le premier mécanisme consiste à la substitution partielle de M(II) (Mg²⁺) par M(III) (Al³⁺) dans le réseau M(II)-O (MgO), ce qui conduit à une charge positive dans la structure. Ainsi les ions O²⁻ deviennent insaturés. Pour chaque insertion ou substitution d'un cation trivalent par un divalent, deux sites de M(II)-O (Mg-O) actifs sont ainsi formés.

Le deuxième mécanisme consiste en une migration partielle du cation trivalent des sites octaédriques du HDL jusqu'à des sites tétraédriques dans la structure des OMAs lors du traitement thermique. Ce départ de cations trivalents conduit à des lacunes octaédriques et à la formation de trois espèces actives M(II)-O autour du cation trivalent.

III.3.2- Capture en voie sèche par physisorption

Du fait de la haute température des effluents gazeux issus des procédés en postcombustion, les études de captage du CO₂ se sont particulièrement intéressées aux matériaux de type OMAs dont la stabilité physico-chimique est assurée jusqu'à des températures proches de 500°C. Les OMAs sont capables d'adsorber physiquement le CO₂, en voie sèche.

Deux technologies sont employées pour le procédé d'adsorption/désorption du CO₂ sur les OMAs : (i) l'adsorption modulée en température (Temperature Swing Adsorption – TSA) et où l'adsorption est réalisée à pression atmosphérique et (ii) l'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption – PSA). Le mode de désorption du CO₂ diffère en fonction des technologies. En TSA la désorption est réalisée en augmentant la température et en PSA la désorption se fait en diminuant la pression [162], [163].

III.3.2.1- Mécanisme de capture en voie sèche utilisant les OMAs

Le mécanisme d'adsorption du CO₂, en voie sèche sur les OMAs, implique deux étapes réactionnelles: (i) la diffusion du CO₂ vers la surface et les pores de l'OMA, (ii) l'adsorption de la molécule de CO₂ sur la surface de l'OMA [159], [160]. La Figure 16 illustre le phénomène d'adsorption du CO₂ à la surface d'un oxyde mixte de type Mg/Al. Une interaction faible entre le carbone du CO₂ et l'oxygène du matériau OMA assure l'adsorption [161].

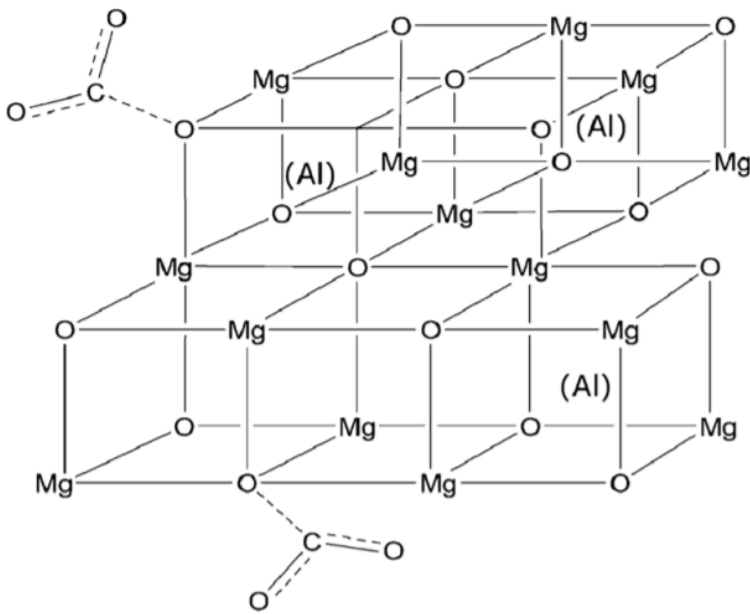


Figure 16 : Adsorption du CO₂ sur un OMA de type Mg/Al [161]

III.3.1.2- Influence de différents paramètres

Le captage du CO₂ par voie physique sur les OMAs est influencé par différents facteurs physico-chimiques parmi lesquels la composition chimique des OMAs, la teneur en eau de l'effluent gazeux, la température et la pression de l'effluent gazeux à traiter.

- **Composition chimique des OMAs**

La composition chimique joue un rôle important sur l'adsorption du CO₂ dans les OMAs. Elle influe sur la structure du matériau et, plus particulièrement, sur la surface spécifique des OMAs.

Les résultats issus des expérimentations de Wang *et al.* [159] ont montré que le système CaCoAl présente une capacité d'adsorption du CO₂ plus élevée que celle du composé Co/Al, pouvant atteindre 1,39 mmol de CO₂ par gramme d'OMA, lors du traitement d'un effluent gazeux contenant 8% de CO₂ dans de l'azote à 350 °C et 1 bar. Les tailles des pores du matériau influent fortement sur l'adsorption du CO₂. Yu *et al.* [164] ont étudié les tailles des pores en fonction de la teneur en cobalt dans un HDL CoMg/AL. Ils ont observé que plus le composé de type HDL contenait de cobalt et plus la taille des pores était importante (de 11,6 nm à 24.8 nm). L'incorporation du cobalt dans les HDLs et les OMAs est d'un grand intérêt car il impacte leur capacité d'adsorption du CO₂. Palomares *et al.* [165] ont étudié l'effet de la teneur en cobalt dans un OMA issu d'un HDL CoMg/Al. Ils ont observé l'augmentation de la surface spécifique pour les OMAs contenant du cobalt : 173 m²/g pour une composition contenant 10% de cobalt, contre 110 m²/g pour ceux qui ne contiennent pas de Co.

- **Influence de la teneur en vapeur d'eau dans les effluents gazeux**

La capacité d'adsorption du CO₂ par les OMAs est influencée par la teneur en vapeur d'eau dans les effluents gazeux. Reddy *et al.* [166] ont étudié l'influence de la vapeur d'eau dans l'effluent gazeux sur la capacité de capture du matériau vis-à-vis du CO₂. La Figure 17 montre qu'elle augmente de 2,09 % pour l'effluent contenant la vapeur d'eau, portant la quantité de CO₂ adsorbé de 0,61 mmol de CO₂/g_{OMA} pour l'effluent sec à 0,71 mmol/g_{OMA} pour l'effluent humide.

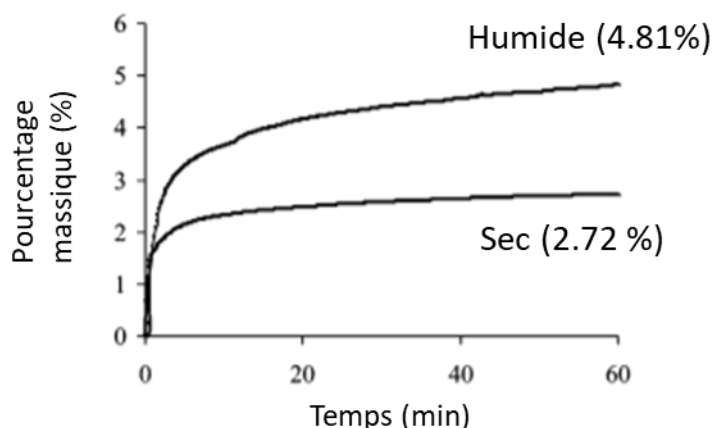


Figure 17 : Capacité de sorption de l'OMA Mg/Al, comparaison CO₂ humide et CO₂ sec

- **Influence de la pression**

La capture du CO₂ par adsorption physique peut s'effectuer dans une large gamme de pression. Les études ont montré que la capacité de capture augmente en même temps que la pression [160], [167]–[171].

Moreno *et al.* [168] ont étudié l'effet de la pression, comprise entre 1 et 4350 kPa, sur la capacité d'adsorption du CO₂ par un OMA obtenu lors d'un traitement thermique, à 350 °C, d'un HDL Mg/Al. A basses pressions (<500 kPa), la capacité d'adsorption évolue linéairement avec l'augmentation de la pression. A des pressions équivalentes à 10, 40, 100 et 500 kPa les capacités d'adsorption mesurées sont respectivement de 0,2, 0,3, 0,38 et 0,7 mmol de CO₂ par gramme d'OMA. A partir de 500 kPa, la courbe de l'isotherme d'adsorption suit une variation exponentielle en fonction de l'augmentation de la pression. A des pressions égales à 1000, 2500 et 4350 kPa, les capacités d'adsorption sont respectivement de 1, 2,5 et 5,8 mmol de CO₂ par gramme d'OMA. Ces observations, montrent que l'OMA peut être utilisé comme adsorbant à des pressions faibles ou élevées, allant jusqu'à 4000 kPa.

- **Influence de la température**

La température influe sur la capacité d'adsorption du CO₂ par les OMAs. Cette température est généralement comprise entre 30 et 600°C [160], [169], [172]–[175]. Pour les procédés en postcombustion, la température des effluents gazeux est généralement supérieure à 200°C, c'est la raison pour laquelle la majorité des travaux d'adsorption est effectuée dans une gamme de températures allant de 200 à 400°C [176]–[178].

Gao *et al.* [160] ont étudié l'influence de la température sur la capacité d'adsorption d'un OMA obtenu à partir d'un HDL Mg/Al 3/1 contenant des carbonates dans l'espace interfoliaire. L'adsorption du CO₂ à partir de ces OMAs a été réalisée à une pression de 1 atmosphère et à un débit constant de CO₂, égal à 20 mL/min. Dans un premier temps, ils ont étudié la température optimale de calcination du HDL sur la capacité d'adsorption. La capacité de capture maximale (0,73 mmol/g) a été obtenue à partir d'un OMA calciné à 400 °C. En dessous de cette température, la structure du HDL était encore présente, et au-delà de cette température, un composé de type spinelle MgAl₂O₄ commence à se former. L'influence de la température d'adsorption a été étudié en utilisant un OMA obtenu à 400°C (Figure 18).

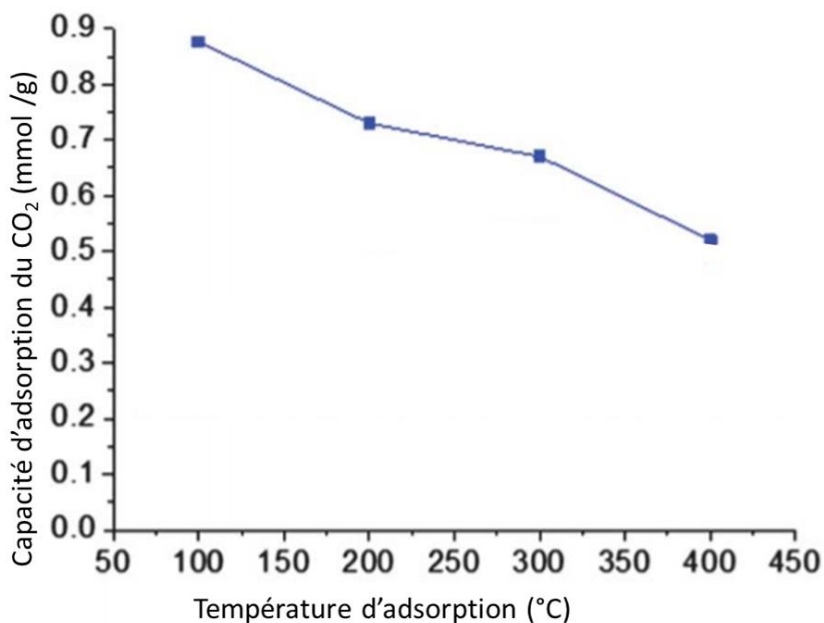


Figure 18 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du CO₂ de l'OMA Mg/Al - Modifié

L'allure de la courbe sur la Figure 18 montre que la température a une grande influence sur la capacité d'adsorption du CO₂. A une température égale à 100°C, la capacité d'adsorption est égale à 0,88 mmol de CO₂ par gramme d'OMA, alors qu'à 400°C, cette capacité est égale à 0,54 mmol/g OMA. A des températures moyennes, entre 200 et 300 °C, la capacité d'adsorption, reste assez élevée, proche de 0,7 mmol de CO₂ adsorbé par gramme d'OMA. C'est la raison pour laquelle, les OMAs sont considérés comme l'un des adsorbants prometteurs pour la capture du CO₂ à des températures intermédiaires situées entre 200 et 350 °C, qui sont proches des températures des effluents après passage sur les échangeurs thermiques [176].

III.3.1.3- Bilan énergétique de l'adsorption du CO₂ en voie sèche

Le bilan énergétique de la sorption de CO₂ peut être évalué en mesurant la chaleur d'adsorption du CO₂ en utilisant des techniques calorimétriques [179]. L'étude menée par S. Radha [180] rapporte des informations sur le bilan énergétique d'adsorption du CO₂ par les OMAs de type Mg/Al. Pour les oxydes mixtes, les valeurs initiales des enthalpies d'adsorption sont comprises entre : -119 et -94 kJ/mol de CO₂.

A ce jour, la technologie TSA par modulation de la température est la plus développée pour réaliser des cycles d'adsorption/désorption du CO₂. Toutefois, cette méthodologie est, en l'état actuels des connaissances, un facteur énergétique limitant l'application industrielle du procédé [156], [160], [181], [182]. La haute température constitue aussi un facteur limitant la durée de vie du procédé du fait de la dégradabilité des OMAs et de la formation non réversible de composés de structure spinelle. C'est la raison pour laquelle, certains auteurs se sont attachés à étudier le captage du CO₂ en voie aqueuse, en utilisant les propriétés de reconstruction des HDLs calcinés.

III.3.3- Le captage du CO₂ par des HDLs en voie aqueuse

Du fait de la propriété effet mémoire, en présence d'une solution anionique, les OMAs peuvent intercaler chimiquement les anions lors de la reconstruction du HDL.

Cette méthode nécessite la calcination du HDL pour obtenir l'OMA correspondant. L'oxyde mixte est ensuite mis en contact avec une solution carbonatée. Ce contact conduit à la régénération de la structure HDL et à l'intercalation des anions carbonates dans l'espace interfoliaire.

Cette spécificité du HDL a été mise en œuvre dans le cadre du projet CAPCO₂. Les travaux réalisés au BRGM ont permis de capter par intercalation le CO₂ sous forme de carbonate à l'aide d'un OMA formé à partir d'un HDL Mg/Al.

III.3.3.1- Mécanisme de capture en voie humide utilisant des OMAs

Le schéma de principe du captage du CO₂ en voie humide par les OMAs est illustré sur la Figure 19. Il présente à droite la structure d'un HDL carbonaté qui subit un traitement thermique, à une température égale à 350°C, et l'obtention d'un OMA. L'oxyde formé est mis en contact avec une solution contenant du CO₂ dissous sous forme de carbonates. Le pH d'équilibre de la suspension contenant les OMAs (Mg/Al) est situé à des valeurs voisines de 11 ce qui favorise la dissolution du CO₂ et la formation de l'espèce carbonate en solution. Les carbonates présents dans la solution sont ensuite capturés et intercalés dans l'espace interfoliaire des HDLs formés par reconstruction.

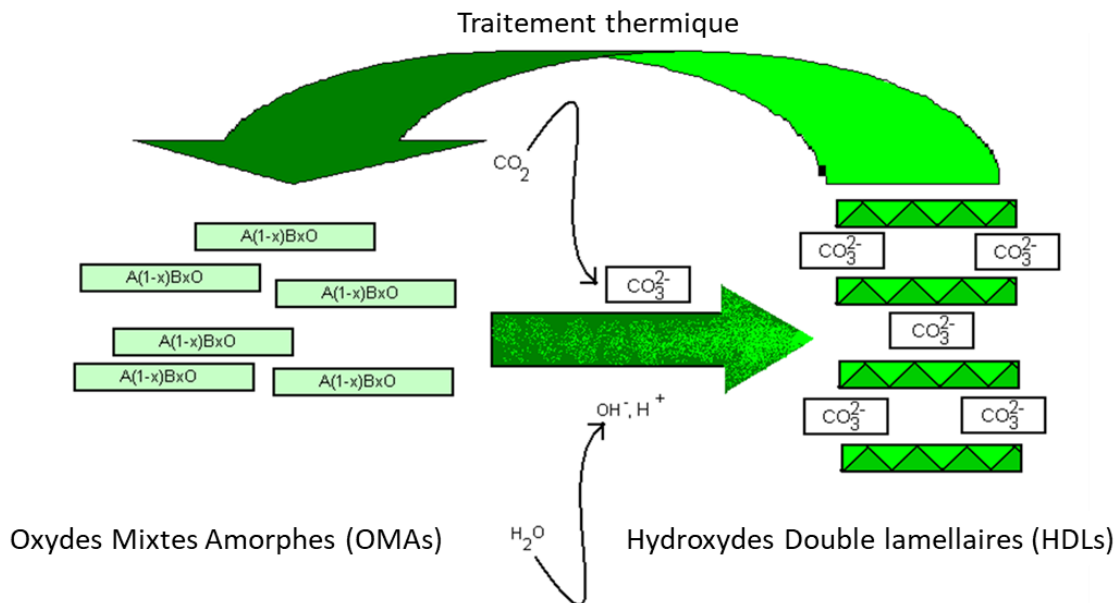


Figure 19 : Schéma de principe du captage du CO₂ par la reconstruction des OMAs

III.3.3.2- Influence des différents paramètres

Dans le cadre du projet CAPCO₂, Seron *et al.*[7] ont évalué l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la performance du procédé utilisant l'OMA Mg/Al pour le captage du CO₂.

- **Influence de la teneur en CO₂ du flux gazeux**

Des essais de capture à 30°C, dans une suspension concentrée à 50 g/L, ont été réalisés en étudiant l'influence de la teneur en CO₂ de l'effluent gazeux à traiter. La concentration en CO₂ influence le point du débouché, qui correspond au moment à partir duquel le procédé n'est plus suffisamment efficace pour délivrer un flux de gaz épuré, de son CO₂, à 98%. La Figure 20 montre l'influence de la teneur en CO₂ sur le temps de débouché en sortie du réacteur à 30°C et à une concentration solide égale à 50 g/L.

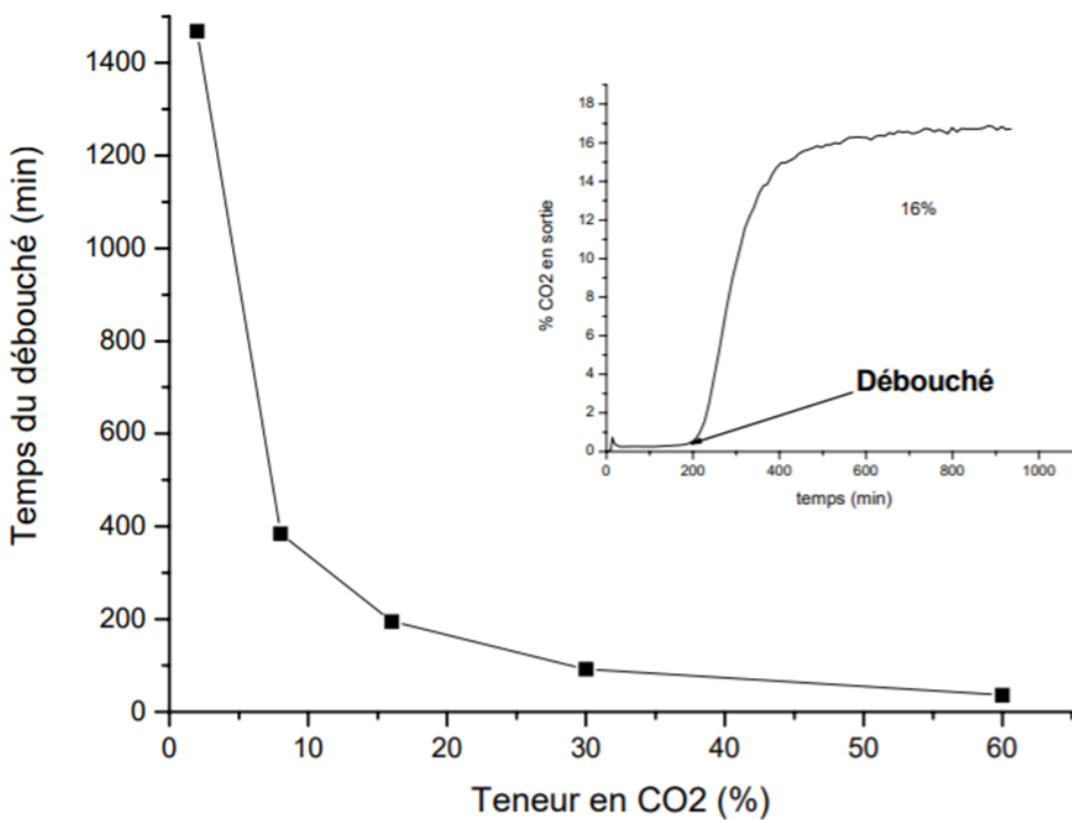


Figure 20 : Influence de la teneur en CO₂ sur le temps de débouché en sortie de réacteur

Le temps de débouché en sortie de réacteur est inversement proportionnel à la teneur en CO₂. A une teneur en CO₂ égale à 10% le temps de débouché est égal à 300 min, cependant pour une teneur égale à 60% la sortie du CO₂ a lieu au bout de 20 min. En effet, ce point est considéré comme le temps à partir duquel la majorité des OMAs initialement introduit dans le réacteur ont recristallisé sous forme de HDLs ayant des carbonates dans l'espace interfoliaire.

- **Influence de la température de la suspension**

L'influence, sur la capacité de capture du CO₂, de la température de la suspension contenant les OMA Mg/Al a été étudiée. Des essais ont été réalisés à des températures égales à 15, 30 et 60 °C, en utilisant une suspension de 50 g/L d'OMA et une teneur en CO₂ égale à 16%. Le suivi du CO₂ capté est déduit de la mesure de la teneur en CO₂ de l'effluent en sortie du réacteur. Le pourcentage de CO₂ en sortie est inversement proportionnel au taux de carbonates intercalés dans l'espace interfoliaire de l'HDL reconstruit. La Figure 21 montre les performances de capture, en fonction de la température de la suspension d'OMA.

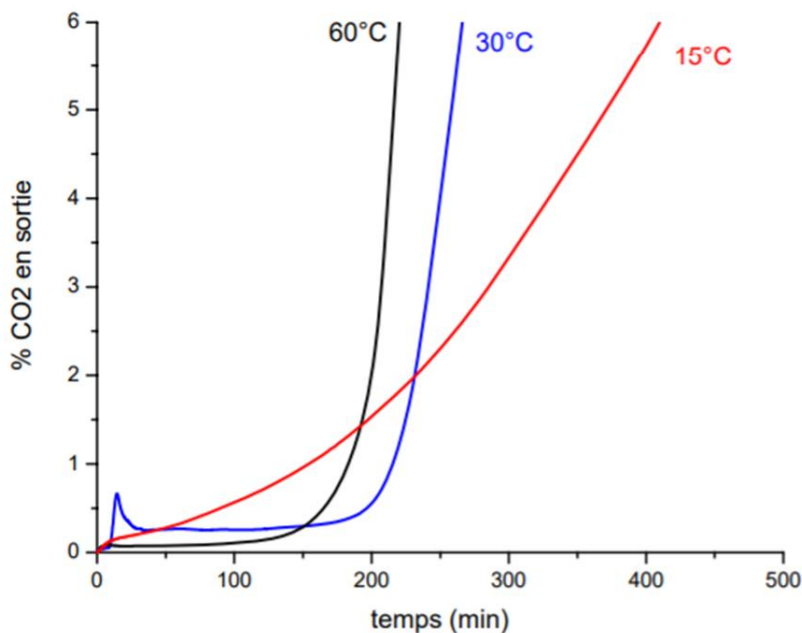


Figure 21 : Influence de la température de la suspension d'OMA sur les performances de capture du CO₂ [7]

Un palier, caractérisant l'intercalation des carbonates, est observé au cours de la période initiale des expériences réalisées à 30 et 60°C. Il est suivi d'une augmentation rapide du pourcentage du CO₂ en sortie du réacteur, correspondant à la saturation du solide par les anions carbonates. La durée de ce palier d'intercalation varie en fonction de la température, à 60°C la durée du palier est de 150 min or à 30°C la durée est de 200 min. Le pourcentage de CO₂ en sortie de réacteur, est plus faible à 60°C (0,25 %) qu'à 30°C (0,48 %), indiquant une quantité adsorbée plus faible et une cinétique plus rapide à 60°C.

Pour l'expérience réalisée à 15°C, une augmentation graduelle du taux de CO₂ en sortie du réacteur a été observée en absence d'un palier d'abattement du CO₂.

Ces comportements montrent que la température influe sur la cinétique et le taux capture des carbonates. Ceci peut être due à une augmentation de la cinétique de dissolution du CO₂ et de capture des anions CO₃²⁻ en augmentant la température.

- **Influence de la concentration solide de la suspension**

L'influence, sur la capacité de capture des carbonates, de la concentration solide de la suspension d'OMA dans le réacteur a été évaluée. La Figure 22 illustre les essais réalisés à différentes concentrations solides, égales à 25, 50 et 100 g/L, à 30°C et à pour une teneur en CO₂ égale à 30% [7].

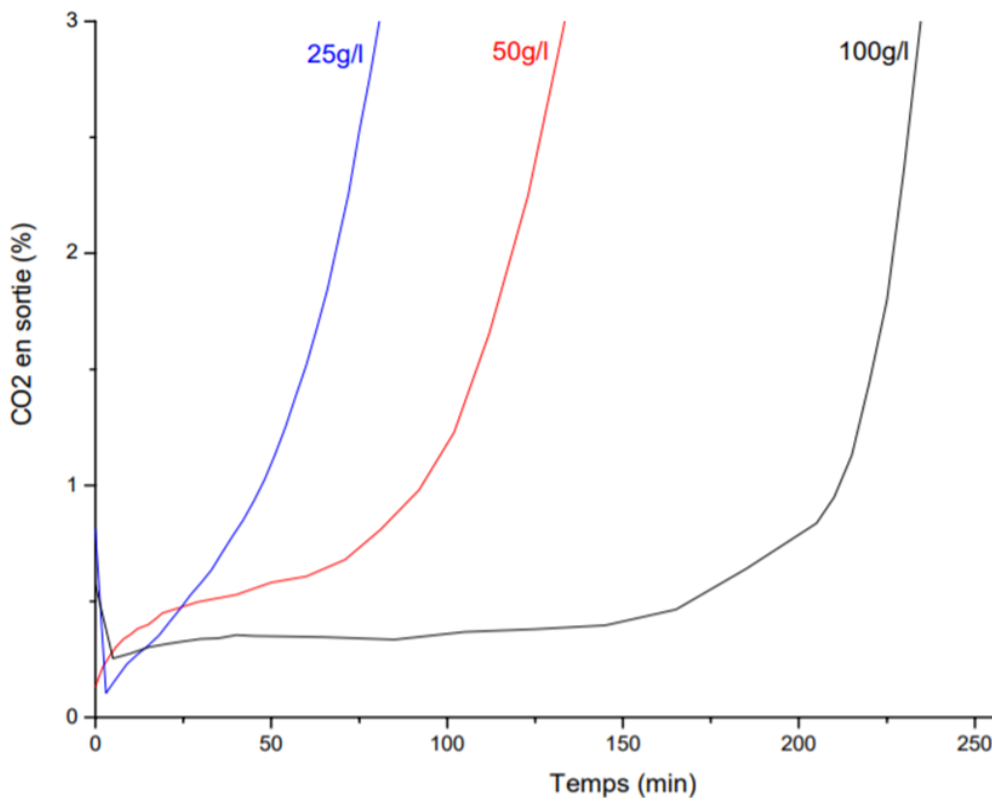


Figure 22 : Influence de la concentration en solide de la suspension d'OMA Mg/Al sur la capture du CO₂ [7]

Les résultats des expériences montrent que la concentration en solide a une grande influence sur l'efficacité du procédé d'intercalation. Pour un apport de CO₂ constant, la durée du palier d'intercalation des carbonates, est proportionnelle à la concentration en solide. Pour une concentration égale à 25 g/L, le rendement de capture de la suspension est trop faible pour éviter l'apparition de fuites de CO₂ en sortie. A des concentrations égales à 50 et 100 g/L, les points de débouchés sont respectivement situés environ à 75 et 175 min, ce qui montre que la capacité de capture augmente en fonction de la concentration solide d'OMA dans la suspension. Ces résultats sont à corrélérer avec la capacité d'échange anionique des HDLs.

III.3.3.3- Bilan énergétique de l'intercalation des CO₃²⁻ en voie humide

Dans le cadre du projet CAPCO₂, l'étude énergétique du procédé de captage du CO₂ en voie humide par les OMAs a été réalisée à l'aide d'un montage couplant un microcalorimètre et un chromatographe en phase gazeuse. Ce couplage permet de quantifier le taux de CO₂ capturé et l'énergie nécessaire pour cette capture.

Deux expériences, avec deux concentrations d'OMA différentes, ont été réalisées afin de calculer l'énergie nécessaire à l'intercalation des anions carbonates dans la structure du HDL, en couplant un calorimètre à une chromatographie gazeuse. Pour des concentrations solides d'OMA égales à 47,8 et 46,1 g/L, les dépenses énergétiques nécessaires à la capture sont égales à 151 et 138 kJ/ mol de CO₂, soit 3,4 et 3,1 GJ/tCO₂.

La dépense énergétique liée à la régénération du matériau par traitement thermique du HDL carbonaté, reste le facteur limitant du procédé de captage par voie humide. Les recherches menées au BRGM dans le cadre du projet CAPCO₂, ont permis d'estimer l'énergie nécessaire, à l'étape de régénération thermique des HDLs Mg/Al, à 12 GJ/tCO₂. Il faut noter que cette valeur est nettement supérieure à celle trouvée par les amines et qu'elle n'inclue pas les étapes de séparation solides/liquides ni de séchage du solide.

Si la régénération des HDLs par voie thermique est un facteur limitant en vue d'une application industrielle du procédé, l'utilisation des techniques électrochimiques est d'un fort intérêt pour modifier les interactions anion hôte-matrice. L'électrochimie, utilisant l'électron, s'avère en outre être une méthode particulièrement pertinente en termes d'impact environnemental, mais aussi en termes de mise en œuvre d'un procédé continu dans la perspective d'une application industrielle pour le captage du CO₂ par intercalation et libération des espèces anioniques dissoutes. En effet, la capacité d'échange anionique pourrait être modulée par toute modification de type réduction ou oxydation des cations métalliques constitutifs du feuillet des HDLs. La mise en œuvre d'un tel procédé permettrait d'abaisser la demande énergétique. En effet, l'utilisation d'un système redox réversible unique à l'anode et à la cathode permet d'annuler le terme relatif à la tension minimale de cellule. Un tel procédé apparaît comme alternative innovante aux procédés utilisant des amines. D'autant plus que les HDLs comptent parmi les matériaux les plus prometteurs pour la valorisation du CO₂ sous forme de vecteurs énergétiques, de type hydrocarbures et alcools, par photo-chimie [183]. Après avoir décrit très brièvement le processus de conversion du CO₂ à partir de HDLs, par photo-catalyse, les propriétés électrochimiques des HDLs sont analysées dans le paragraphe III-4, en vue la mise en œuvre d'un procédé de captage du CO₂ (cœur de ce travail de recherche).

III.3.4- Réduction et conversion du CO₂ par photo-catalyse

Le processus de conversion photo-catalytique du CO₂ en produits chimiques à valeur ajoutée (CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₅OH, C₂H₄, CH₃OH, HCOOH, ...) est une approche prometteuse pour la valorisation de ce gaz. Le processus est basé sur le concept de la photosynthèse naturelle : un matériau semi-conducteur est utilisé comme photo-catalyseur en présence d'un agent réducteur (par exemple H₂) pour la conversion du CO₂ en produits chimiques utiles sous l'irradiation lumineuse [184]–[187]. La photosynthèse artificielle nécessite simultanément les processus de réduction de CO₂ et d'oxydation de H₂O, exigeant la double fonction des photo-catalyseurs. Le processus de conversion photo-catalytique se déroule en plusieurs étapes : (i) l'absorption de la lumière par le semi-conducteur, (ii) la création d'une paire électron-trou, (iii) la migration vers la surface des électrons et des trous, (iv) la réception et le piégeage des électrons et des trous par des sites de surface du matériau et (v) le transfert de charge et les réactions redox à la surface du photo-catalyseur. Les électrons induisent de façon concomitante la réduction de l'eau et la formation d'hydrogène moléculaire ainsi que les réactions de réduction du CO₂. Un ensemble de réactions concurrentes conduit à l'obtention d'un mélange de produits de réduction. Les trous permettent l'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire. L'optimisation de la cristallinité permet

d'optimiser les paires d'électrons-trous. La présence de co-catalyseurs favorise la cinétique redox à l'interface.

Le potentiel redox du matériau est l'élément principal pour la réaction de photo-catalyse [188]–[191]. Un potentiel électrochimique très oxydant correspond à un électron très lié. Inversement, un potentiel très réducteur correspond à un électron faiblement lié. Les niveaux d'énergie des bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs doivent par conséquent encadrer les niveaux d'énergie associés à chaque demi-réaction associée aux couples CO₂/CH₄, H⁺/H₂ et O₂/H₂O dont les niveaux d'énergies sont respectivement égaux à -0,24 eV, -0,41 eV et 0,82 eV [192].

Parmi les matériaux semi-conducteurs, les HDLs comptent parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réduction du CO₂ par photo-chimie [183]. En effet, les niveaux d'énergies de bandes de conduction et de valences de HDLs encadrent les niveaux d'énergies des couples CO₂/CH₄ et H₂O/O₂. C'est par exemple le cas des HDLs Co/Al dont l'énergie des bandes de conduction et de valence se situent respectivement à -1,14 et 0,96 eV [193].

Le réacteur photochimique est constitué d'un réservoir contenant les HDLs dispersés. A des températures proches de l'ambiante, la cinétique et la sélectivité de réduction du CO₂ sont encore relativement faibles [183], même si des HDLs hybrides ont été synthétisés. En outre, le mécanisme de conversion est mal connu. La mise au point de techniques de caractérisation *in-situ* devrait permettre d'appréhender conjointement mécanismes et cinétiques de réactions afin d'améliorer l'efficacité des HDLs.

Comparativement aux procédés photo-chimiques, les procédés électro-photo-chimiques permettent d'adapter les niveaux de Fermi des photo-matériaux grâce à l'imposition d'un courant ou d'une tension, et par conséquent d'accroître le rendement de photo-réduction du CO₂ [194]. Ils permettent en outre, de séparer les produits des réactions anodiques et cathodiques grâce à des réacteurs à double compartiments. Chaque réacteur est équipé d'au moins une photo-électrode ; i.e. une photo-anode et/ou photo-cathode.

Après avoir démontré que l'ajout de cuivre sous forme Cu^{II} dans la composition chimique d'un HDL Zn/Al 6/2 augmentait l'adsorption du CO₂ gazeux sous forme d'hydrogénocarbonate à la surface des feuillets des HDLs, Ahmed *et al.* [195], ont proposé un mécanisme de photo-électro-réduction du CO₂ avec formation de méthanol, tel qu'indiqué Figure 23.

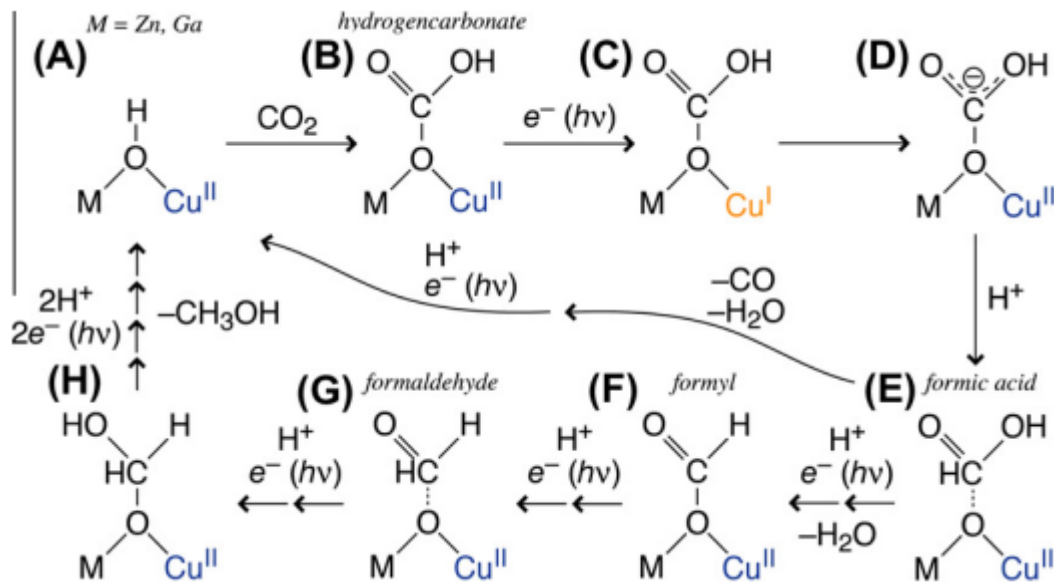


Figure 23 Mécanisme électro-photo-catalyse des HDLs Zn-Cu/Ga proposé par [195]

Après l'étape d'adsorption du CO₂ sous forme d'hydrogencarbonate (étape comprise entre A et B), les étapes B, C, D, E, F, G et H sont liées à des réactions photo-électrochimiques qui assurent la formation d'un produit chimique à haute valeur ajoutée. Les électrons et les photons fournis au système permettent la réduction de Cu^{II} en Cu^I (étape C). La réaction d'oxydoréduction entre le Cu^I et l'atome de carbone, initialement présent sous forme de C^{IV} conduit à la réoxydation de Cu^I en Cu^{II} et à la réduction de C^{IV} en C^{III} (étape D). A nouveau, les électrons et les photons fournis au système permettent la réduction de Cu^{II} en Cu^I (étape C). Les réactions successives d'oxydoréductions entre Cu^I et l'atome de carbone engendrent la formation du méthanol, dans lequel l'atome de carbone est au degré d'oxydation (-II).

Wang *et al.* [193] ont synthétisé des HDLs Co/Al 2/1 par la méthode de coprécipitation pour la conversion de CO₂ atmosphérique et d'eau en CH₄, à partir du couple Co^{II}/Co^I constitutif des feuillettes des HDLs. Les nanofeuillettes du HDL Co/Al synthétisés ont été actifs pendant 55 heures d'irradiation avec du CO₂ atmosphérique, sous contrainte électrochimique, à une concentration de 400 ppm, avec une production de CH₄ avoisinant 4,3 μmol g⁻¹h⁻¹.

La réduction du CO₂ par électro-photo-catalyse semble être un moyen prometteur pour la valorisation du CO₂. Ce procédé nécessite néanmoins de lever un certain nombre de verrous

scientifiques et techniques, comme par exemple l'augmentation des cinétiques de réactions, de l'efficacité de conversion et de l'efficacité énergétique [196], [197].

III.4- Propriétés électrochimique des HDLs

La mise en œuvre d'un procédé électrochimique en rupture pour la capture et libération du CO₂ sous forme de carbonates ou d'hydrogénocarbonates, nécessite à la fois l'utilisation de HDLs constitués de métaux de transition à valences multiples et la maîtrise des propriétés électrochimiques de ces matériaux.

III.4.1- Mécanismes redox associés au transfert d'électrons

De nombreux travaux, réalisés sur l'étude des propriétés redox des HDLs par électrochimie rapportent l'activité redox des éléments de transition au sein des feuillets : oxydation et/ou réduction des cations métalliques constitutifs des feuillets. Ces phénomènes redox sont à l'origine de la modification de la charge des feuillets. Dans la bibliographie, deux théories tentent d'expliquer la compensation de l'excès de charge induit par ces modifications. Le mécanisme le plus communément détaillé est celui impliquant un phénomène de protonation/déprotonation des groupements hydroxyles de surfaces. Le second mécanisme implique l'intercalation/désintercalation des espèces anioniques hydratées dans/depus l'espace interfoliaire.

La bibliographie relative à l'étude et à la modélisation de ces mécanismes de compensation dans des matériaux de type HDLs est relativement limitée. Comparativement, la bibliographie est beaucoup plus abondante sur de tels phénomènes observés dans les argiles cationiques. Pour une meilleure appréhension des phénomènes induits par les modifications redox au sein des HDLs, le paragraphe suivant détaille les aspects mécanistiques de transfert de matières au sein des argiles cationiques, et plus particulièrement les smectites dioctaédriques, i.e. les montmorillonites, les bédellites et les nontronites, qui contiennent du fer redox actif.

III.4.2- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les argiles cationiques

Pour la nontronite 2/1, la réduction chimique d'une proportion limitée de Fe^(III) induit un excès de charges négatives qui est compensé par l'intercalation de cations dans l'espace interfoliaire [198], [199], comme illustré sur la Figure 24 adaptée de [200], au travers d'un travail de modélisation, pour une smectite ferrugineuse sodique.

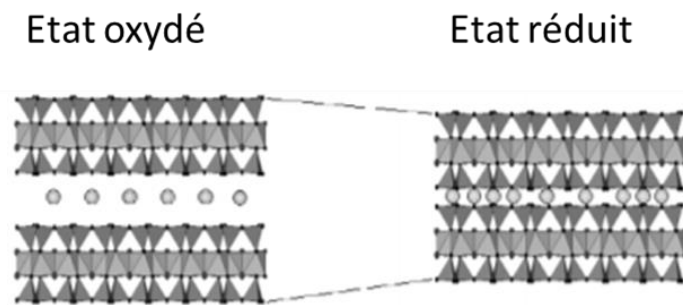


Figure 24 : Influence de l'état redox du Fe constitutif d'une smectite sodique sur l'expansion et la contraction de l'espace interfoliaire. Adaptée de [200]

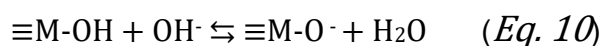
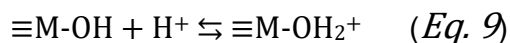
Cet excès de charge peut aussi être compensé par la sorption de protons sur les groupements hydroxyles structuraux, pouvant conduire à la déshydroxylation partielle de la structure. Ces mécanismes dépendent des distorsions induites par la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} [198].

De plus, comme préalablement expliqué, la teneur en eau dans l'espace interfoliaire est contrôlée par l'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion entre les feuillets et les anions hydratés. Les réactions redox, qui modifient la charge des feuillets et, par voie de conséquence, l'équilibre entre ces forces, sont responsables des phénomènes de désintercalation et d'intercalation de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (phénomènes de gonflement) [136], [200]–[202]. La Figure 24 [200], illustre l'influence de l'état redox du Fe constitutif d'une smectite, sur les phénomènes d'hydratation et de déshydratation, induisant l'expansion ou la contraction de l'espace interfoliaire.

En outre, les argiles cationiques présentent une charge de surface, variable causée par la réactivité des groupements hydroxyles fonctionnels en fonction du pH. En particulier, la réactivité des groupements hydroxylés de bords de feuillets des argiles dépend fortement de la valeur de pH du milieu.

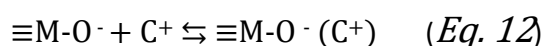
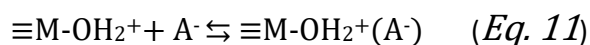
La charge structurale, due aux substitutions dans les feuillets des argiles cationiques, constitue la charge permanente de surface car elle ne dépend pas des conditions physico-chimiques de la suspension d'argile. La charge dite variable, est dû à la protonation/déprotonation, en fonction de la valeur du pH, des groupements hydroxyles présents sur les surfaces basales externes des particules, mais surtout à la présence de liaisons libres dues à la rupture du réseau cristallin en bordure des feuillets.

En fonction de la valeur du pH, ces groupements peuvent se protoner ou se déprotoner. Ces phénomènes rendent la charge de bordure variable en fonction de la composition chimique de la solution de telle sorte que :



avec M le cation métallique constitutif des feuillets, et par conséquent les surfaces externes du HDL, en accord avec la théorie de Brönsted-Lowry.

Les sites ainsi chargés peuvent adsorber des cations ou des anions de telle sorte que :



Où A⁻ et C⁺ sont respectivement des anions ou des cations présents dans l'électrolyte.

L'adsorption d'anions est consécutive à la protonation de la fonction Métal-OH de la couche externe du matériau lorsque la valeur de pH est inférieure à la valeur du PCN. Inversement, l'adsorption de cations est consécutive à la déprotonation de la fonction Métal-OH de la couche externe du matériau lorsque la valeur de pH est supérieure à la valeur du PCN.

III.4.3- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les HDLs

Les phénomènes redox et physico-chimiques associés aux HDLs peuvent être décrits et explicités par analogie avec les phénomènes observés pour les argiles cationiques. Les réactions redox impliquant l'oxydation ou la réduction des cations constitutifs des feuillets devraient permettre de moduler la charge électrique positive des feuillets, et par voie de conséquence, la capacité d'échange d'anions (CEA), pour maintenir l'électroneutralité. L'oxydation et la réduction devraient aussi être responsables de la désorption ou la sorption des protons sur les groupements hydroxyles situés sur les surfaces externes. En effet, l'excès de charges positives des feuillets suite à l'oxydation d'une partie des cations constitutifs des feuillets, devrait rendre plus labile l'atome d'hydrogène des groupements ≡M-OH. Les phénomènes redox devraient aussi moduler

l'hydratation des anions dans l'espace interfoliaire. Les groupements OH situés sur les surfaces externes des HDLs devraient aussi être impliqués dans les réactions acido-basiques de Brønsted-Lowry. En effet, le pH est un paramètre essentiel dans la spéciation des groupements de surface.

En effet, certains auteurs ont montré le transfert, pour partie réversible, d'anions, de cations, et de molécules d'eau [137], [203]–[208] lors de phénomènes électrochimiques d'oxydation et de réduction des cations constitutifs des feuillets des HDLs.

Le transfert électronique de l'électrode de travail vers les cations possiblement redox actifs constitutifs des feuillets dépend de l'accessibilité électronique de ces cations [137], [209]. La conductivité du matériau est un paramètre essentiel. Les HDLs sont connus pour être relativement peu conducteurs (10^{-6} - 10^{-3} Sm⁻¹) [210]. En effet, le manque d'électrons libre dans le réseau cristallin freine la conduction électrique dans le matériau (conduction de bandes) (Figure 25). La conduction électronique s'effectue par saut d'électrons entre atomes ionisés (Figure 25). Ce mécanisme est nommé 'hopping mechanism' [211]. Pour ce faire, il est nécessaire que le matériau comporte à la fois des sites accepteurs et des sites donneurs d'électrons ; ces derniers, qui portent la charge excédentaire, doivent être majoritaires [212]. Ce mécanisme peut être décrit comme une réaction redox interne entre les formes oxydées et réduites des métaux de transitions, constitutifs des feuillets [137], [209], [213].

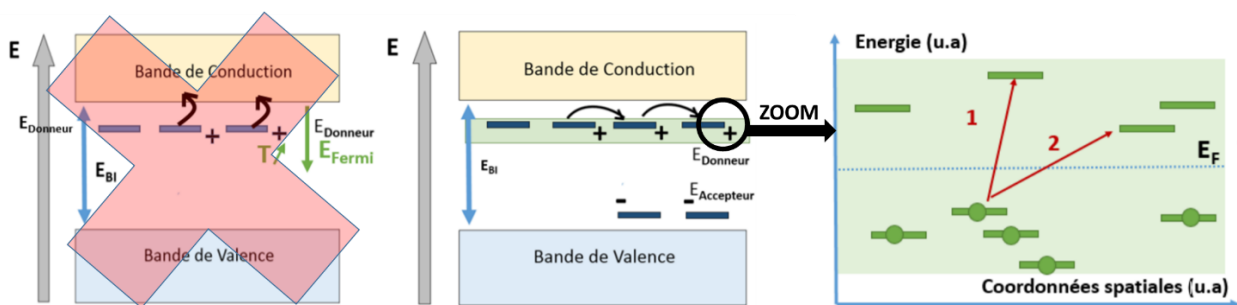


Figure 25 : Schéma illustrant l'absence de conduction de bande et la conduction par hopping dans les matériaux de type HDL. Transitions par « Nearest Neighbor Hopping » (1) et « Variable Range Hopping » (2) adapté de [214]

En fonction des propriétés intrinsèques des matériaux, lorsque la température est favorable, l'énergie thermique favorise le déplacement des électrons entre sites voisins les plus proches. Ce mécanisme est appelé « Nearest Neighbor Hopping ». Lorsque la température n'est pas favorable, l'énergie thermique est alors plus faible que la dispersion en énergie de l'ensemble

des sites vers lesquels les électrons peuvent se déplacer. Dans ces conditions, un mécanisme dit « Variable Range Hopping » opère. Si la différence en énergie entre deux sites voisins est importante, il devient plus favorable pour le porteur de sauter sur un site plus éloigné en distance mais plus proche en énergie.

Relativement aux transferts d'ions qui permettent de compenser la charge induite par les phénomènes d'oxydation et de réduction de cations constitutifs des feuillets, certains auteurs ont mis en évidence l'intercalation réversible d'anions interfoliaires [137], [206], [208], [215]–[218]. D'autres ont observé le transfert de cations [206], [216], [218].

Par exemple, Taviot *et al.* [215] qui ont travaillé sur un HDL de type Co/Al-NO₃, en vue d'une utilisation comme matériau de stockage d'énergie (batteries), en milieu KOH et LiOH 1 M, par voltampérométrie cyclique à 50 mV/s, ont suggéré un mécanisme d'oxydoréduction du couple Co^(III)/Co^(II) constitutif des feuillets. Selon ces auteurs, l'oxydation d'une partie du Co^(II) en Co^(III) est responsable de l'expulsion de cations, et, dans une moindre mesure, de l'insertion d'anions. Inversement, la réduction du Co^(III), préalablement oxydé, génère l'insertion de cations et dans une moindre mesure l'expulsion d'anions. Ces phénomènes ont été mis en évidence par couplage des techniques électrochimiques et gravimétriques. Les auteurs n'ont néanmoins pas détaillé outre mesure les interactions entre le matériau et les ions, de l'électrolyte support, transférés à l'interface. Par analogie aux phénomènes redox décrits pour les argiles cationiques, le phénomène d'insertion d'anions dû à l'oxydation du Co^(II) en Co^(III) peut probablement s'expliquer par l'intercalation, dans l'espace interfoliaire, des anions OH⁻.

Par analogie aux phénomènes redox décrits pour les argiles cationiques, le phénomène d'insertion d'anions dû à l'oxydation du Co^(II) en Co^(III) peut probablement s'expliquer par l'intercalation, dans l'espace interfoliaire, des anions OH⁻. Le phénomène d'expulsion des cations peut résulter de la désorption des cations des surfaces externes des HDLs. Ce phénomène peut avoir deux origines, une origine redox, en raison de la labilité des cations des groupements ≡M-OH, favorisée par l'oxydation de Co^(II) en Co^(III), comme expliqué préalablement, et une origine physico-chimique, liée aux propriétés acido-basiques des groupements ≡M-OH qui voient le pH décroître à leur interface, en raison des propriétés électro-catalytiques des HDLs vis-à-vis de l'eau. En effet, les HDLs sont connus pour favoriser l'oxydation de l'eau ; ce phénomène sera décrit par la suite, au paragraphe III.4.4- Mécanisme de catalyse de l'oxydation de l'eau. Au cours de l'oxydation, la diminution du pH à l'interface engendre la désorption des cations adsorbés sur les groupements ≡M-O⁻ situés sur les surfaces externes des HDLs.

La prépondérance du phénomène de sorption/désorption des cations au cours des cycles d'oxydation et de réduction du cobalt, peut être expliquée par la vitesse de balayage élevée (50mV/s). Bien que dans l'électrolyte support, le coefficient de diffusion de OH⁻ (5,270×10⁻⁹ m²/s) est environ 2,7 fois plus important que celui de K⁺ (1,960×10⁻⁹ m²/s), la cinétique de diffusion des OH⁻ dans l'espace interfoliaire doit être inférieure à celle des ions K⁺ à la surface du matériau. De ce fait, la vitesse de balayage élevée (50 mV/s) favorise le comportement pseudo-capacitif des HDLs au détriment de la propriété d'échange d'anions.

Duquesne *et al.* [208] ont établi un mécanisme de transfert entre HDL (Ni/Fe) et électrolyte support en fonction du potentiel appliqué, en couplant les analyses électrochimiques à des techniques physico-chimiques (Ac-électrogravimétrie, in-situ DRX, EDX et XPS). L'EQCM, également appelée électrogravimétrie cyclique, est une méthode basée sur le couplage entre la voltampérométrie cyclique et les mesures gravimétriques via un dispositif utilisant une microbalance à quartz, Quartz Crystal Microbalance, en anglais, QCM. Cette méthode permet d'enregistrer les variations de masse d'un film mince qui recouvre une électrode métallique déposé sur un cristal de quartz au cours d'un processus électrochimique. Les variations de masses sont calculées à partir de l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f_m = -\frac{S\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_0^2} \Delta m = -K_s \Delta m \quad (Eq. 13)$$

Où : Δf_m est le changement de fréquence du résonateur à quartz (Hz), Δm est le changement de masse(g), ρ est la densité du quartz (g/cm³), μ_q est le module de cisaillement du quartz pour cristal taillé, f_0 est la fréquence de résonance du mode fondamental (Hz), S est la surface active sur le quartz correspondant à l'électrode métallique et k_s est le facteur de sensibilité théorique (Hz. g⁻¹.cm²).

Le couplage dynamique entre la gravimétrie et l'impédance électrochimique permet d'accéder à des informations pertinentes sur la cinétique [219], le transport [220], l'identification et la concentration relative des espèces au sein de ces matériaux [221] lors des processus redox.

Pour l'étude des mécanismes de transfert, Duquesne *et al.* ont travaillé en milieu KOH 1 M. Ce milieu à pH 14, a judicieusement été sélectionné largement au-delà du PCN du HDL Ni/Fe (8,6) afin de favoriser et de mettre en évidence le phénomène de transfert de cations sur les sites ≡M-O⁻ présents sur les surfaces externes des particules des HDLs, induit par la catalyse de l'oxydation de l'eau. Les expériences, réalisées par électro-gravimétrie, ont été menées à 10 mV/s

sur un HDL Ni/Fe dans un électrolyte support KOH 1M, entre 0,45 et 0,75 V/ESH, après l'établissement d'un plateau traduisant un pseudo-équilibre physico-électro-gravimétrique où les phénomènes redox conduisent à des phénomènes gravimétriques cycliques totalement réversibles. La vitesse de 10 mV/s a été sélectionnée afin d'observer conjointement les phénomènes de transfert de cations et d'anions. Les expériences par Ac-électrogravimétrie ont été conduites à des potentiels compris entre 0,575 et 0,675 V/ESH. Les analyses par DRX *insitu* ont été réalisées sur le solide sec, sur un film mince d'or préalablement déposé sur du milar, à un potentiel réducteur de 0,450 et un potentiel oxydant de 0,640 V/ESH. Les analyses par XPS ont été conduites sur le solide sec après interaction chimique, puis électrochimique, avec l'électrolyte. L'ensemble des résultats issus de toutes ces analyses a permis d'établir les mécanismes et les cinétiques de transfert des anions, des cations et des molécules d'eau lors des phénomènes d'oxydo-réduction du couple Ni^(III)/Ni^(II) dans un HDL de type Ni/Fe 6/2 en milieu KOH 1 M. Les mécanismes de transfert liés aux phénomènes d'oxydo-réduction sont illustrés sur la Figure 26.

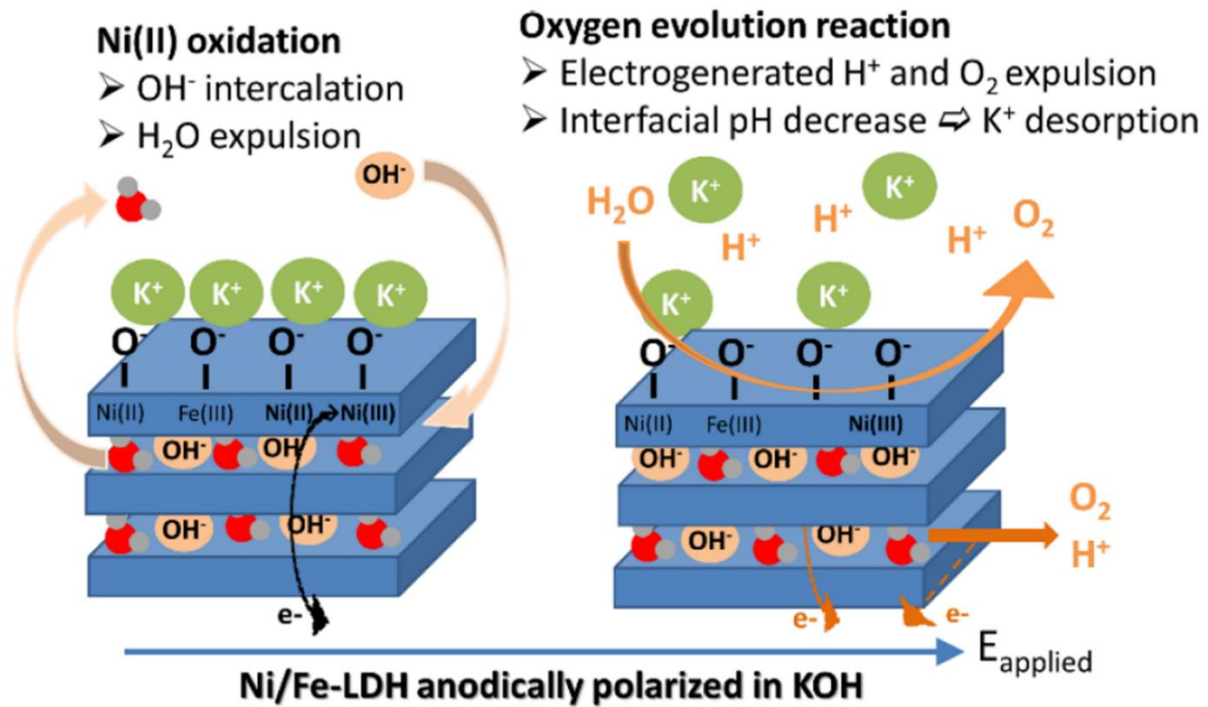


Figure 26 : Schéma du mécanisme de transfert des anions, des cations et des molécules d'eau lors des phénomènes d'oxydo-réduction du couple Ni^(III)/ Ni^(II) dans un HDL de type Ni/Fe 6/2 en milieu KOH 1 M [208]

L'oxydation de Ni^{II} en Ni^{III} au-delà de 0,570 V/ESH, induit un excès de charges positives des feuillets qui est compensé par l'intercalation des anions OH⁻. Ce phénomène engendre une modification de l'équilibre des interactions entre les feuillets et les anions interfoliaires responsables de la contraction des feuillets, et par conséquent de l'expulsion de molécules d'eau de l'espace interfoliaire. De même que Duquesne *et al.*, d'autres auteurs tel que Roto *et al.* [206] avaient déjà observé une perte d'eau interfoliaire lors de phénomènes d'oxydation des cations métalliques constitutifs des HDLs, sans établir le cheminement mécanistique.

A des potentiels plus anodiques, le phénomène d'oxydation de l'eau, concomitant à l'oxydation de Ni^{II}, devient prépondérant. L'oxydation de l'eau, qui induit une diminution du pH à l'interface HDL/électrolyte, génère la désorption des cations physisorbés sur les sites ≡M-O⁻ situés sur les surfaces externes des HDLs.

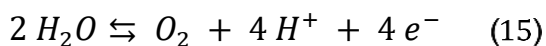
Au cours de la réduction, à 0,67 V/ESH, lorsque l'intensité du courant est proche de 0 A, le pH à l'interface retrouve la valeur de l'électrolyte support. Ce phénomène est responsable de la sorption des cations K⁺ sur les sites ≡M-O⁻ présents sur les surfaces externes des particules des HDLs. Le phénomène de réduction du Ni^{III} en Ni^{II} est responsable de la ré-intercalation de l'eau et de la désintercalation des anions OH⁻, préalablement intercalés, dans l'espace interfoliaire.

La catalyse de l'oxydation de l'eau est responsable d'une modification du pH à l'interface des matériaux. Elle influe, par conséquent, sur les charges de surface du matériau. Si ce phénomène concomitant à l'intercalation et à la désintercalation des anions dans/de l'espace interfoliaire, est susceptible de générer des dépenses énergétiques supplémentaires. La modification des charges de surface en deçà du PCN est néanmoins susceptible de conduire à l'adsorption d'espèces anioniques en complément des phénomènes d'intercalation. Quel que soit son rôle, la catalyse de l'oxydation de l'eau est un phénomène qu'il convient d'examiner.

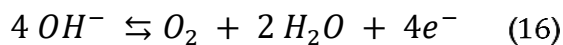
III.4.4- Mécanisme de catalyse de l'oxydation de l'eau

L'oxydation de l'eau est un processus redox qui conduit à la formation de dioxygène. Les demi-équations redox de l'oxydation de l'eau, s'écrivent :

dans un milieu dont le pH est inférieur à 5,



Et au-delà de pH 5,5



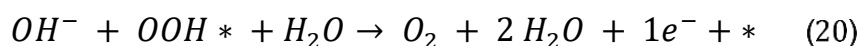
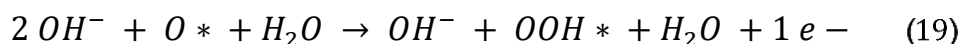
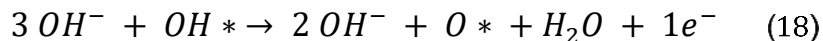
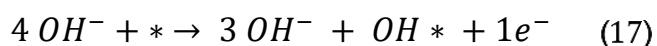
Les potentiels standards des couples O₂/H₂O et O₂/OH⁻, à 25°C et sous une pression partielle de 1 bar de dioxygène, sont respectivement égaux à 1,230 et 0,404 V/ESH.

En électrochimie, l'oxydation de l'eau est généralement un processus qui accompagne la réaction anodique de l'espèce redox mise en jeu dans la réaction. En effet, ce processus peut générer des dépenses énergétiques non-profitables à la réaction anodique recherchée.

Toutefois, dans le cadre de la politique de développement durable, la production de dioxygène natif constitue un enjeu majeur pour le développement de procédés qui mettent en œuvre des

réactions d'oxydations, comme par exemple des procédés environnementaux de dégradation des composés organiques par oxydation. Pour ce faire, la génération d'oxygène natif peut être favorisée par des matériaux qui catalysent la réaction d'oxydation de l'eau. L'utilisation de ces matériaux dans des procédés d'oxydation permet d'abaisser les besoins énergétiques de la réaction d'oxydation souhaitée, comparativement à des traitements par voie thermique [222]. La catalyse peut être induite par électrochimie. Dans ce cas, le défi réside dans la sélection des catalyseurs. Le mécanisme de l'oxydation de l'eau, catalysé par les HDLs dépend des métaux constitutifs des feuillets du matériau [223]–[226]. Parmi les catalyseurs, les HDLs, et plus particulièrement ceux composés de cobalt et de fer, comptent parmi les catalyseurs les plus prometteurs [227], [228]. C'est la raison pour laquelle ce mécanisme est décrit par la suite.

Au-delà de la neutralité, le mécanisme réactionnel de Langmuir Hinshelwood, qui nécessite la réaction de quatre anions OH⁻ pour l'obtention d'une molécule de dioxygène est décrit ci-dessous [229], [230]. Il implique uniquement des réactions d'oxydation, d'éléments adsorbés à la surface du matériau, dans lesquelles seul l'atome d'oxygène est l'élément électroactif :



dans lesquelles :

- * est le site actif d'adsorption et d'oxydo-réduction du matériau. Certains auteurs [231]–[233] proposent que ces sites actifs sont des défauts neutres, liés à l'oxydation du métal de transition dans la structure du matériau de tel sorte que $\text{M}^{\text{II}}-(\text{OH})_2 \rightarrow \text{M}^{\text{II}+\delta} \text{O}^\delta(\text{OH})_{2-\delta} + \delta e^- + \delta \text{H}^+$, dans le cas où δ est compris entre 0 et 1,5, et dans lequel le degré d'oxydation de l'oxygène reste fixé à –II.
- OH*, O* et OOH* sont des entités chimiques adsorbées sur les sites actifs du matériau.

L'adsorption oxydante de l'anion OH⁻ de l'électrolyte sur un site actif du matériau constitue la première étape du mécanisme. L'hydroxyle adsorbé (OH*) réagit ensuite avec un autre anion OH⁻ de l'électrolyte qui est oxydé pour former avec l'espèce préalablement adsorbée un atome

d'oxygène adsorbé en libérant une molécule d'eau. Cet atome d'oxygène adsorbé (O^{*}), au degré d'oxydation zéro, réagit avec un nouvel OH⁻ de l'électrolyte qui est oxydé pour former un intermédiaire réactionnel adsorbé de formule OOH^{*} et libérer une molécule d'eau. OOH^{*} réagit avec un dernier anion OH⁻ de l'électrolyte pour générer une molécule de dioxygène, deux molécules d'eau et régénérer le site d'adsorption. Chacune des étapes oxydantes d'adsorption des réactifs, de formation et de désorption de produits met en jeu une variation d'enthalpie libre de réaction qui dépend de l'énergie de liaison entre le site actif du catalyseur et les espèces adsorbées [234], [235]. D'après Subbaraman *et al.* [233], qui a travaillé avec des hydroxydes de métaux, l'activité catalytique augmente lorsque la force de la liaison Métal-OH_{adsorbé} diminue. En effet, une force de liaison Métal-OH_{adsorbé} trop élevée empêche la réaction (18). Ainsi, les matériaux constitués des cations divalents Mn, Fe, Co et Ni présentent une activité catalytique croissante en accord avec la décroissance de l'énergie de liaison Métal-OH_{adsorbé}, corrélée au taux de remplissage de la couche électronique d. L'activité catalytique est corrélée avec la configuration géométrique (environnement tétraédrique ou octaédrique) et électronique (nombre et répartition des électrons sur la couche d) du cation électroactif.

Dans les structures HDLs Ni/Fe et Co/Fe 6/2, Dionigi *et al.* [229] considèrent que l'étape limitante du mécanisme de la catalyse de l'oxydation de l'eau est la déprotonation de l'espèce intermédiaire OOH^{*} (19). Elle présente en effet la variation d'enthalpie libre de réaction la plus élevée, $2,73 \times 10^{-22}$ kJ/mol. Pour autant la variation d'enthalpie libre de la réaction est tout aussi élevée ($2,69 \times 10^{-22}$ kJ/mol). Les deux réactions semblent aussi limitantes l'une que l'autre.

Pour la mise en œuvre d'un procédé visant l'intercalation et la désintercalation d'anions par le biais d'électrolyses, la difficulté réside dans la sélection des cations constitutifs des feuillets pour favoriser le mécanisme d'échange d'anions lors des phénomènes d'oxydo-réductions de tout ou partie des cations redox actifs constitutifs des feuillets des HDLs.

III.4.5- Cations électroactifs constitutifs des feuillets

Dans un contexte visant à utiliser les propriétés redox des HDLs, la sélection des métaux de transition apparaît primordiale pour assurer à la fois la conductivité électronique des HDLs et le caractère redox réversible des cations constitutifs des feuillets.

Les métaux de transition du groupe d comme le cobalt, le nickel, le manganèse ou le fer qui possèdent plusieurs degrés d'oxydation, dont les valences II et III, sont autant de candidats pour la formulation de HDLs potentiellement électroactifs. Les couples redox des cations métalliques

'libres' correspondants aux métaux de transitions préalablement cités ainsi que leur potentiel standard sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Potentiels standards et gamme de potentiels redox des couples de cations métalliques, de différents métaux de transitions, libres et inclus dans des structures HDLs

| Couple redox | E° (V/ESH) [236] | E (V/ESH) |
|-------------------------------------|------------------|--|
| Ni ^{III} /Ni ^{II} | 2,56 | 0,6 et 0,52 [208] |
| Co ^{III} /Co ^{II} | 1,84 | 0,8 ; 0,64 [237] |
| Mn ^{III} /Mn ^{II} | 1,51 | -0,03 [238] |
| Fe ^{III} /Fe ^{II} | 0,77 | [-1,2 ; -0,8] Mg/Fe 4/2 NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ FI 0.1 pH 9 [239] |

La notion de potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox (Eh) est une notion liée à la prédiction thermodynamique du sens de la réaction entre les oxydants et les réducteurs présents dans un système. Une valeur basse de potentiel redox favorise la présence d'espèces dites réduites, tandis qu'une valeur haute favorise les espèces oxydées.

Lorsque les métaux sont liés, i.e. coordonnés dans un complexe ou dans une structure, comme dans une structure HDL, les potentiels apparents des couples redox sont généralement abaissés.

- **Le fer**

Le couple Fe³⁺/Fe²⁺ présente un potentiel standard de 0,77 V/ESH lorsque les cations se trouvent libres en solution. Toutefois, le couple redox Fe^{III}/Fe^{II} voit son potentiel très largement abaissé quand il est inclus dans une structure HDL. En effet, les travaux de Duquesne *et al.* montrent que le potentiel d'oxydoréduction de ce couple, inclus dans une structure HDL de type Mg/Fe 4/2, se situe sur une gamme de potentiel comprise entre -1,2 et -0,8 V/ESH, dans une solution à pH 9 de NaHCO₃/Na₂CO₃ présentant une force ionique (FI) de 0,1 M [240]. Les deux inconvénients majeurs, limitant l'utilisation du couple redox Fe^{III}/Fe^{II} présent dans une structure de type HDL, résident dans le fait que la gamme des potentiels d'oxydoréduction de ce couple se situe dans une gamme inférieure à celle des potentiels d'oxydoréduction du couple O₂/OH⁻ et dans la gamme des potentiels d'oxydoréduction du couple H₂O/H₂. Les phénomènes concomitants parasites (réduction de l'eau et du dioxygène) à la réduction du Fe^{III} engendreraient des dépenses énergétiques supplémentaires. Toutefois, l'introduction du Fe^{III} dans une structure de type HDL améliore significativement la conductivité de ces matériaux [210]. Cette propriété pourrait être expliquée par le fait que le Fe^{III} est un accepteur d'électron, qui peut faciliter le saut d'électron par 'hopping' (cf. paragraphe III.4.3- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les HDLs). C'est la raison pour laquelle, la synthèse de HDLs incluant Fe^{III} pourrait être bénéfique, en vue de leur utilisation dans des applications électrochimiques. D'autant plus que le fer est le quatrième

élément abondant sur Terre. Il est présent dans de nombreux minéraux, dont les oxydes de fer, comme la magnétite (Fe₂O₃), les oxyhydroxydes, comme la goethite (FeOOH), les sulfures, comme la pyrite (FeS₂) les phyllosilicates comme la biotite (K(Mg,Fe)₃(Al,Fe)Si₃O₁₀(OH)₂) et les HDLs, comme la fougérite (Fe^{II}₄Fe^{III}₂(OH)₁₂ (SO₄), 4 H₂O). Du fait de son abondance et de son utilisation massive dans de nombreux domaines essentiels au développement économique, sous forme pure ou d'alliage par exemple, la production mondiale du minerai de fer en 2017, s'élevait à 70 tonnes par seconde, soit 2,2 milliards de tonnes par an. Du fait de sa production massive, la valeur de ce métal sur le marché mondial s'élève à 100 euros la tonne. De plus, il présente l'avantage d'avoir un faible impact environnemental et d'être faiblement toxique. Le Fe^{III} compte par conséquent parmi les éléments à inclure dans la formulation d'un HDL, en vue de sa mise en œuvre dans des procédés électrochimiques.

- **Le manganèse**

Le couple Mn³⁺/Mn²⁺ présente un potentiel standard de 1,51 V/ESH lorsque les cations se trouvent libres en solution. De même que pour les couples redox du fer, le couple redox Mn^{III}/Mn^{II} voit son potentiel abaissé lorsqu'il est lié, en particulier dans une structure HDL. Obayashi *et al.* [238] qui ont synthétisé, par électrochimie, des HDLs de type Mn/Al avec différents ratios II/III, ont démontré, en milieu KOH 2 M, par voltampérométrie cyclique à 50mV/s la présence d'un couple redox réversible du manganèse à un potentiel proche -0,03 V/ESH ; largement en deçà de la gamme de potentiels d'oxydation de l'eau. Toutefois, les auteurs n'ont pas identifié les valences des espèces du manganèse en présence. Cet élément présente un grand nombre d'états de valences (II, III, IV, V et VII), d'où la difficulté à déterminer les espèces actives du signal observé par électrochimie. Qiu et Villemure [204], qui ont étudié le comportement électrochimique de HDLs de type Mg/Mn, par voltampérométrie cyclique, en milieu tampon phosphate à pH 7,9 et enregistré des pics d'oxydation et de réduction respectivement à 0,24 et 0,48 V/ESH, suggèrent plutôt la présence du couple Mn^{IV}/Mn^{III}. Selon ces auteurs, la réduction par voie électrochimique du manganèse, en deçà d'une valence de III, ne se produirait pas, même après plusieurs heures d'électrolyse à des potentiels négatifs, probablement du fait d'un gap énergétique trop important. A ce jour, l'utilisation de HDLs contenant Mn^{III} est rapportée dans la bibliographie pour la mise en œuvre de super-condensateurs [238], [241]–[244]. Des études approfondies sont encore nécessaires pour maîtriser les couples redox du manganèse dans les HDLs, d'autant plus que des phénomènes de dissolution/reprécipitation d'impuretés sont rapportés dans la bibliographie [238], [245]. En outre, la synthèse chimique de HDLs contenant du manganèse n'est pas aisée, essentiellement en raison de l'obtention d'impuretés de type Mn₂O₃, Mn₃O₄ et MnCO₃, dont la formation est favorisée au vu des données thermodynamiques. Le recours à l'utilisation d'agents

chimiques pour contrôler le potentiel redox de la solution de synthèse apparaît essentiel afin de minimiser la présence de Mn₂O₃ et Mn₃O₄. Certains auteurs ont, par exemple, recours à l'utilisation de persulfate de sodium (Na₂S₂O₈) [246] pour la synthèse de Mn^{II}/Mn^{III}. Eviter ou minimiser la présence d'anions carbonates dans la solution de synthèse apparaît tout aussi essentiel, afin d'éviter la formation d'espèces carbonatées. Des auteurs ont rapporté l'obtention de HDLs chlorure et nitrate purs et parfaitement cristallins [247]. Le manganèse est le douzième élément le plus abondant et le quatrième métal le plus utilisé dans le monde. Il est présent à l'état naturel dans de nombreux minéraux, dont des oxydes de manganèse, comme la pyrolusite (MnO₂), des oxydes mixtes comme l'hydrate mixte de baryum et de manganèse ((Ba,H₂O)₂Mn₅O₁₀) et des carbonates, comme la rhodochrosite (MnCO₃). Cet élément, qui présente une faible toxicité, est, à ce jour, vendu à un prix de 2000 euros la tonne. Le manganèse apparaît, par conséquent, comme un élément particulièrement intéressant pour être intégré dans une structure HDL pour une utilisation en électrochimie. A ce jour, la maîtrise des propriétés électrochimique des HDLs contenant du manganèse, et plus particulièrement la difficulté à contrôler son état d'oxydation, ainsi que les phénomènes de dissolution/reprécipitation d'impuretés au cours des cycles électrochimiques constituent un frein pour l'utilisation de ces composés dans des procédés assistés par électrolyse.

- **Le nickel**

Le couple Ni³⁺/Ni²⁺ présente un potentiel standard de 2,56 V/ESH lorsque les cations se trouvent libres en solution. De même que pour les couples redox du fer, du manganèse et du cobalt, le couple redox Ni^{III}/Ni^{II} voit son potentiel abaissé quand il est lié, et en particulier inclus dans une structure HDL. Par exemple, Duquesne *et al.* [137], qui ont synthétisé des HDLs de type Ni/Fe, ont démontré, en milieu KOH 0,1 M, par voltampérométrie cyclique à 10 mV/s, que les potentiels d'oxydation et de réduction, du couple Ni^{III}/Ni^{II}, étaient respectivement de 0,6 et 0,52 V/ESH. Si le phénomène d'oxydation de l'eau, à ces conditions, est prépondérant à partir d'un potentiel égal à 0,65 V/ESH, il n'en demeure pas moins qu'il est concomitant avec l'oxydation de Ni^{II} en Ni^{III}. Les processus redox ainsi que les phénomènes associés, de transfert d'anions, de cations et de molécules d'eau, ont été préalablement décrits au paragraphe III.4.3- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les HDLs. L'utilisation d'un HDL contenant le couple redox Ni^{III}/Ni^{II} semble appropriée pour la mise d'un procédé de capture et de libération d'anions. La catalyse de l'oxydation de l'eau peut néanmoins générer des dépenses énergétiques supplémentaires qui ne profitent pas au procédé de capture et libération d'anions par électrolyse. Pour ce faire, il est par conséquent nécessaire d'optimiser la nature de l'électrolyte support et le potentiel à appliquer, lors des électrolyses, afin de maximiser le phénomène de capture et de libération des anions.

D'autant plus que le nickel occupe le vingt quatrième rang en terme d'abondance sur Terre. Il est présent dans de nombreux minéraux, tels que les sulfures, comme la pentlandite ((Ni,Fe)₉S₈), les arséniures, comme la niccolite (NiAs), les arséniates, comme l'annabergite (Ni₃As₂O₈, 8 H₂O) et les silicates, comme la garniérite ((Ni,Mg)₃(Si₂O₅)(OH)₄) et les oxydes, comme la limonite ((Fe,Ni)O(OH),nH₂O). Il existe, par ailleurs des ressources sous-marines, situées entre 4000 à 6000 m de profondeur, sous la forme de gisement de nodules nickélifères. Les gisements sulfurés, silicatés et latéritiques (les limonites), sont exploités pour la production du nickel. Les gisements sulfurés constituent 30 % des réserves et ressources mondiales de nickel. L'extraction du nickel issu de ces gisements représente 55% de la production mondiale. Le nickel est un des métaux les mieux recyclés, avec par exemple, un taux de récupération en France de 80%, ce qui correspond à 80% des besoins du pays. Actuellement, le prix du nickel s'élève à 16 000 euros la tonne.

- **Le cobalt**

Le couple Co³⁺/Co²⁺ présente un potentiel standard de 1,84 V/ESH lorsque les cations se trouvent libres en solution. De même que pour les couples redox du fer et du manganèse, le couple redox Co^{III}/Co^{II} voit son potentiel abaissé quand il est lié et en particulier inclus dans une structure HDL. Vialat *et al.* [237] ont observé, par voltampérométrie cyclique, à 5 mV/s, les pics d'oxydation et de réduction du couple Co^{III}/Co^{II} à des potentiels proches de 0,8 et 0,64 V/ESH, en milieu KOH 0,1 M. Dans ces conditions, le potentiel redox du couple Co^{III}/Co^{II} se situe sur le domaine de l'oxydation de l'eau. De ce fait, il est impératif d'optimiser les conditions opératoires lors des électrolyses afin de limiter la catalyse de l'oxydation de l'eau pour l'application visée pour ce travail de thèse. Comparativement aux HDLs incluant le couple Ni^{III}/Ni^{II}, la présence du couple Co^{III}/Co^{II} dans les HDLs améliore significativement la conductivité et la réversibilité du transfert électronique [210], [237], [248]–[250].

Selon Vialat *et al.* [239], qui ont étudié par impédance électrochimique, à des potentiels égaux à 0,23 et puis à 0,70 V/ESH, les propriétés de HDLs Co/Al, en milieu KOH 0,1 M, ont démontré que la cinétique de transfert des électrons est plus rapide que celle de la diffusion des anions. Le transfert d'électrons associé au processus redox mis en avant par Vialat, est celui de la compensation de charges par désorption/sorption des atomes d'hydrogènes labiles de la liaison ≡M-OH puis, par désorption/sorption des K⁺ en milieu KOH 0,1 M. En accord avec les modèles proposés par Scholz et col. [251]–[253], le processus faradique est défini plus comme un comportement pseudo-capacitif. C'est la raison pour laquelle, les HDLs synthétisés avec du cobalt, sont utilisés comme des électrodes capacitives, plus généralement en voltampérométrie

cyclique, à des vitesses de balayage élevées de potentiel, supérieures à 10 mV/s. Toutefois, comme décrit par Duquesne *et al.* [137] ce phénomène de sorption/désorption des cations peut aussi être expliqué en raison des variations significatives du pH à l'interface HDL/électrolyte, en raison de la catalyse de l'oxydation de l'eau, comme expliqué préalablement au paragraphe III.4.3- Phénomènes redox et physico-chimiques dans les HDLs. L'abaissement de la vitesse de balayage ainsi que la sélection de l'électrolyte support devraient néanmoins permettre de favoriser et de démontrer les propriétés d'échanges d'anions suite aux processus d'oxydo-réduction. Selon les conditions de synthèses, les matériaux HDLs synthétisés à partir du cobalt présentent une cristallinité marquée [254], [255]. Pour autant, ces synthèses conduisent fréquemment à l'obtention de HDLs accompagnés d'impuretés, de types spinelles [144]–[147]. Le cobalt présente une toxicité relativement élevée comparé aux autres cations métalliques. Depuis cinq ans, cet élément est l'un des métaux les plus communément utilisés pour l'élaboration de matériaux nécessaires à certaines applications électroniques comme par exemple les batteries [256], des électrodes pour la détection du peroxyde d'hydrogène [257], [258] et comme des supercondensateurs [259]. C'est la raison pour laquelle le prix de ce métal a triplé depuis 2016, comme le montre la Figure 27. Le prix du cobalt augmente continûment depuis 2016 et d'une façon très marquée depuis 2017 sans marquer de pause. Actuellement, le prix du cobalt sur le marché mondial atteint 50 000 € la tonne.

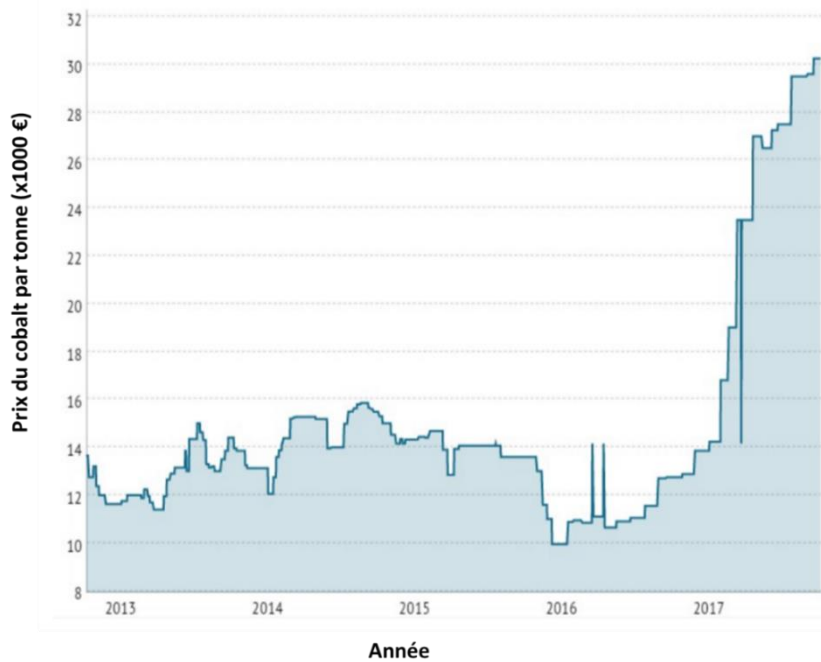


Figure 27 : Evolution du prix à la tonne du cobalt sur le marché mondiale depuis 2013, adapté de [260]

L'utilisation de Fe^{III} apparaît incontournable pour l'obtention de HDLs « conducteurs ». L'utilisation de Mn^{II}, Ni^{II} et Co^{II} apparaît particulièrement intéressante pour l'application visée. L'incorporation de Mn^{II} dans la structure des HDLs ainsi que le développement de procédés électrochimiques utilisant ces matériaux restent, à ce jour, des verrous scientifiques et techniques majeurs qu'il est nécessaire de lever. Incorporés dans l'HDL, le couple redox Ni^{III}/Ni^{II} présente un potentiel plus anodique que celui du couple Co^{III}/Co^{II}. Si de telles formulations de HDLs sont connues pour favoriser la catalyse de l'oxydation de l'eau, l'utilisation du couple Co^{III}/Co^{II} devrait permettre de minimiser cette réaction parasite, du fait de la position respective du potentiel d'oxydoréduction. Ce sont les raisons pour lesquelles, dans ce travail de thèse, le cobalt divalent a été sélectionné comme cation électroactif constitutif des feuillets brucitiques des HDLs.

III.5- Paramètres influençant l'électrochimie des HDLs à base de Co^{II}

Les HDLs à base de Co^{II} ont plus particulièrement été étudiés en électrochimie pour la mise en œuvre dans des supercondensateurs. Ces études ont été menées en milieu alcalin, essentiellement KOH, LiOH et NaOH. Les auteurs ont rapporté l'influence, sur les réactions redox et sur les performances des matériaux, de la nature du cation trivalent constitutif des feuillets, de l'incorporation d'un cation divalent supplémentaire dans la formulation des HDLs, du rapport des

cations métalliques divalents et trivalents, de la morphologie des matériaux et de la nature de l'électrolyte support.

III.5.1- Influence de la nature des cations associés au Co^{II} dans la formulation des HDLs

La bibliographie rapporte que la nature des cations trivalents, voire d'un second cation divalent, incorporés dans des HDLs à base de Co^{II}, influe sur la réponse électrochimique des matériaux ainsi élaborés.

Plus particulièrement, P. Vialat [257] a étudié l'influence de la nature du métal trivalent sur la réponse électrochimique de HDLs 4/2 contenant du Co^{II}, en incorporant Al^{III}, Fe^{III} et Co^{III} dans la structure. La Figure 28 – A montre les voltampérommétries cycliques, réalisées à une vitesse de balayage égale à 5 mV/s dans une solution de KOH à 0,1 M, sur des films de HDLs Co/Fe, Co/Al et Co/Co.

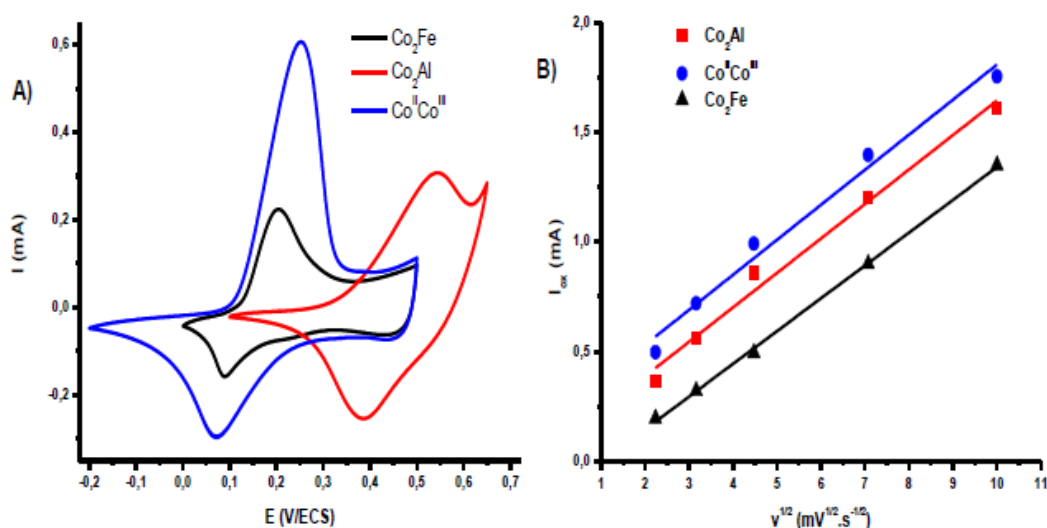


Figure 28 : **A** : Comparaison de la réponse électrochimique, par voltampérommétrie cyclique, de différents dépôts de HDLs 4/2 Co/Fe, Co/Al et Co/Co, dans une solution KOH 0,1 M – **B** : Représentation des intensités des pics d'oxydation en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage [257]

Les courbes intensité-potential, enregistrées pour les films minces de HDLs, montrent un pic d'oxydation et un pic de réduction attribués au couple redox Co^{III}/Co^{II}. Les pics anodiques et cathodiques se situent respectivement à 0,44, 0,33, 0,785, 0,63, 0,49 et 0,31 V/ESH pour les

HDLs Co/Fe, Co/Al et Co/Co. Le pourcentage de cobalt électroactif, déterminé par Vialat, est de 10 % pour les systèmes Co^{II}/Fe^{III} et Co^{II}/Al^{III} ce qui montre que la charge échangée lors de la réaction électrochimique est la même en présence des cations aluminium et fer, alors que ce pourcentage est de 28% pour le système Co^{II}/Co^{III}. L'incorporation d'un élément métallique à valences multiples, (Co^{III} et Fe^{III}) dans la structure des HDLs favorise l'oxydation de Co^{II} en Co^{III}, probablement en raison de la présence de sites accepteurs d'électrons, qui améliorent la conduction électronique par le mécanisme de hopping tel que défini dans les travaux de Miller *et al.* [212]. Les voltampérogrammes enregistrés pour les HDLs Co/Fe, Co/Al et Co/Co présentent respectivement des différences de potentiel, de pics anodique et cathodique, de 110, 150 et 180 mV. La différence des potentiels d'oxydation et de réduction (ΔE_p) d'un couple redox reflète la réversibilité du système électrochimique étudié. A 25°C, et pour un électron échangé cette valeur doit être proche de 60 mV lorsque le système est totalement réversible [261]. De ce fait, le couple Co^{III}/Co^{II} apparaît comme étant le plus réversible lorsqu'il est présent au sein d'une structure HDL de type Co/Fe. De ce fait, l'incorporation de fer dans la structure de HDLs contenant du Co apparaît favorable pour l'obtention d'un système redox pseudo-réversible, comparativement aux autres cations trivalents étudiés. Le tracé de l'intensité des pics d'oxydation observés pour les différents HDLs en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire (Figure 28-B), ce qui reflète un régime diffusionnel.

La composition chimique des HDLs influe aussi sur le nombre de cycles électrochimiques réalisés. Le Tableau 8 présente les performances électrochimiques, en terme de nombre de cycles électrochimiques, des HDLs contenant du cobalt divalent en fonction de la nature des cations trivalents et de l'association d'un cation divalent supplémentaire.

Tableau 8 : Comparaison des cycles électrochimiques en fonction de la composition des HDLs à base de cobalt

| Type de HDL | Electrolyte support | Vitesse de balayage (mV/s) | Domaine de potentiel (V/ESH) | Nombre de cycles électrochimiques | Ref |
|------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-------|
| Co/Co 4/2* | KOH 0,1 M | 5 | [0,3 ;0,7] | 100 | [117] |
| Co/Al 6/2* | KOH 2 M | 5 | [0,2 ;0,7] | 2000 | [262] |
| Co/Al* | KOH 1 M | 10 | [0,2 ;0,8] | 3000 | [263] |
| Co-Ni/Al 4-2/2** | KOH 2M | 50 | [0,2 ;1,9] | 5000 | [264] |
| Co/Fe 6/2** | KOH 2 M | 20 | [0,2 ;1,8] | 5000 | [265] |
| Co-Ni/Fe 2-2/2** | KOH 4 M | 25 | [0,2 ;1,8] | 20 000 | [266] |

* utilisation dans le domaine des supercapacités, ** utilisation pour la catalyse de l'oxydation de l'eau

Vialat *et al.* [117] ont synthétisé des HDLs Co/Co et ont observé que le nombre de cycles électrochimiques est limité à 100 cycles. La bibliographie rapporte d'ailleurs que l'utilisation de HDLs monométalliques comme par exemple Co^{II}/Co^{III} mais aussi Ni^{II}/Ni^{III}, limite le nombre de cycles électrochimiques [117], [267], [268]. Cette moindre performance peut probablement s'expliquer par la présence, dans la structure cristalline du matériau, d'un cation unique, électromobilisable en totalité. Un changement de valence répété, durant les cycles électrochimiques, est de nature à modifier les longueurs de liaisons dans le réseau cristallin voire à générer des défauts cristallographiques qui peuvent conduire à une déstabilisation rapide de la structure cristalline du matériau.

Les travaux de Guoxiang, Loh et Ma [262] [263] [265] tendent à confirmer cette hypothèse. En effet, l'association d'un cation métallique trivalent non-électro-mobilisé, permet de multiplier, à minima par dix le nombre de cycles électrochimiques supportés par le matériau. Ce cation dont l'état redox n'est pas modifié assure une certaine stabilité de la structure pendant les cycles électrochimiques.

En effet, d'après la bibliographie, l'introduction de Al^{III} dans la formulation du matériau stabilise sa structure et permet, de ce fait, d'accroître le nombre de cycles électrochimiques réalisables sans dégradation notable du matériau [263], [267]. Loh *et al.* [263] qui ont synthétisé des HDLs à base de Co/Al, ont réalisé jusqu'à 3000 cycles électrochimiques avant que les performances de ces HDLs, en tant que supercapacités, diminuent drastiquement.

La substitution de Al^{III} par un cation métallique redox comme Fe^{III} semble encore augmenter l'efficacité électrochimique des HDLs. Zhou *et al.* [269] ont réalisé jusqu'à 5000 cycles sans dégrader les capacités électrochimiques d'un HDL Co/Fe, dans l'électrolyte KOH 2 M. L'augmentation du nombre de cycles électrochimiques peut s'expliquer par la présence de Fe^{III} dans la structure qui favorise, à la fois, la stabilité de la structure cristalline du fait d'un degré d'oxydation constant au cours des cycles et le transfert électronique par le mécanisme de hopping, en raison de son caractère accepteur d'électrons.

Par rapport à un HDL de type Co/Al, et à électrolyte identique, l'incorporation de Ni^{II} dans la structure du HDL permet multiplier par 2,5 le nombre de cycles électrochimique. En comparaison, la substitution de Al^{III} par Fe^{III} a permis à Li *et al.* [266] de réaliser jusqu'à 20 000 cycles électrochimiques tout en conservant à minima 90% des performances de supercapacités. Cette performance correspond à un travail continu du matériau pendant 15 jours. La capacité augmente d'au moins 5% au cours des mille premiers cycles, puis diminue progressivement

jusqu'à se stabiliser à 90 % de la capacité entre les cycles 5000 et 20 000. Par rapport aux performances obtenues par Li *et al.* [266], pour la catalyse de l'oxydation de l'eau, l'utilisation d'un HDL de type Co-Ni/Fe, pour la capture et la libération d'anions, dans un domaine plus restreint de potentiels, limité à l'oxydation et à la réduction du/des cation(s) électroactif(s) (0,2 - 0,8 V/ESH), permettrait très probablement d'augmenter notablement le nombre de cycles électrochimiques.

D'après les résultats obtenus dans l'ensemble des publications détaillées dans ce paragraphe, la nature du cation trivalent des HDLs a une grande influence sur la durée de la réponse électrochimique. La présence de Al^{III} et l'incorporation d'un second cation divalent comme Ni^{II} favoriseraient la stabilité de la structure cristalline au cours des cycles électrochimiques. Quelle que soit la formulation des HDLs, l'utilisation de Fe^{III} semble incontournable pour assurer la conductivité du matériau et le maintien de la structure.

III.5.2- Influence du rapport cationique Co^{II}/M^{III}

Le rapport molaire des cations métalliques constitutifs des feuillettes du HDL influence la conductivité du matériau et, par conséquent, les transferts électroniques.

Pour un HDL Co/Mn, Farhat *et al.* [270] ont étudié la réponse électrochimique par voltampérométrie cyclique, à une vitesse de balayage égale 10 mV/s, en faisant varier le rapport Co/Mn de 2/2 à 10/2, dans un électrolyte support NaOH à 0,1 M, en vue d'une application pour la détection du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Les analyses par DRX montrent l'obtention de HDLs cristallins avec une assez bonne pureté. L'impureté Mn(OH)₂ a été détectée pour le composé 2/2. La présence de Mn(CO₃) est observée pour les composés 2/2 et 4/2. β-Co(OH)₂ est l'impureté la plus souvent signalée. Le composé 6/2 est le HDL le plus pur de la série. La Figure 29 présente le comportement électrochimique des HDLs synthétisés.

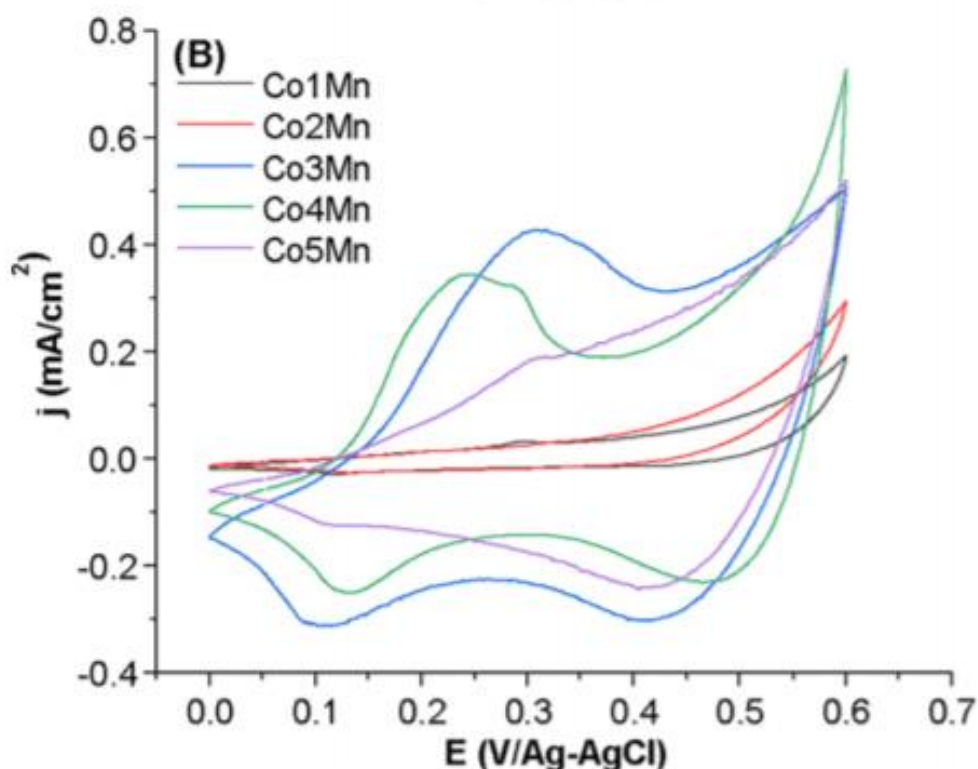


Figure 29 : Voltampérommes enregistrés pour des HDLs à base de Co/Mn dans une solution de NaOH (0,1M) et à une vitesse de balayage de 10mV/s [270]

Les voltampérommes montrent un comportement électrochimique différent en fonction du ratio Co/Mn étudié. Sans s'attacher plus de détails aux phénomènes redox observés, les auteurs ont simplement sélectionné le composé ayant un rapport Co/Mn égal à 3 pour la mise en œuvre de leur capteur, parce que les phénomènes d'oxydoréduction successifs des couples Mn^{IV}/Mn^{III} et Co^{III}/Co^{II} présentaient la charge la plus forte en oxydation et en réduction. Ces résultats montrent l'intérêt de synthétiser des HDLs de type 6/2 pour l'obtention de composés cristallins, purs et électroactifs.

Pour un HDL (Co_xNi_{1-x})₂Al, Vialat *et al.* [271] ont étudié l'effet de la substitution du nickel par du cobalt dans la structure. Lors de mesures conduites par voltampérométrie cyclique, à 5 mV/s dans une solution KOH à 0,1 M, les auteurs ont montré que l'insertion progressive de cobalt dans la structure augmentait à la fois la réversibilité du couple Co^{III}/Co^{II} et l'intensité du signal. Ainsi pour le taux de substitution le plus élevée Co/Al, la charge échangée (150 C.g⁻¹_{HDL}) était multipliée d'un facteur 25 par rapport au composé Ni/Al (5 C.g⁻¹_{HDL}).

La teneur en cobalt dans la structure du HDL a un effet sur l'électroactivité du matériau.

III.5.3- Influence de la morphologie

Généralement les HDLs synthétisés qui incluent du cobalt divalent se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, de largeurs comprises entre quelques nanomètres et quelques microns [241] [265], [272]–[275] Figure 30.

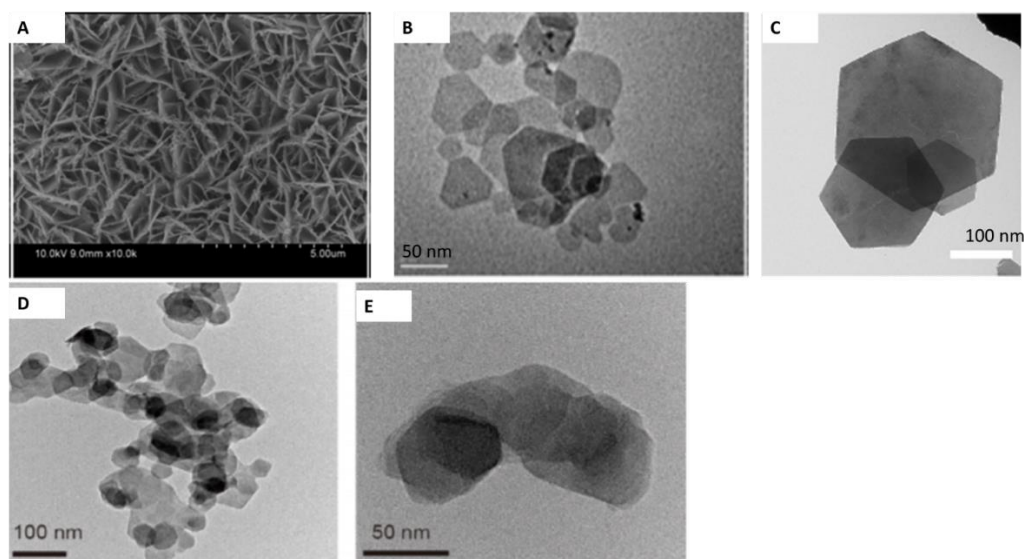


Figure 30 : Clichés MEB A [275] et TEM B-C-D et E [272]–[274] de HDLs Co/Fe

Selon les conditions physico-chimiques de la synthèse, en particulier la température, la nature et la concentration des espèces en solution, la morphologie peut être modulée. D'autres morphologies de type nano-flocons, fils et roses de sables peuvent aussi être observées. La Figure 31 présente quelques morphologies de HDLs de type Co^{II}/Mn^{III} et Co^{II}/Fe^{III}.

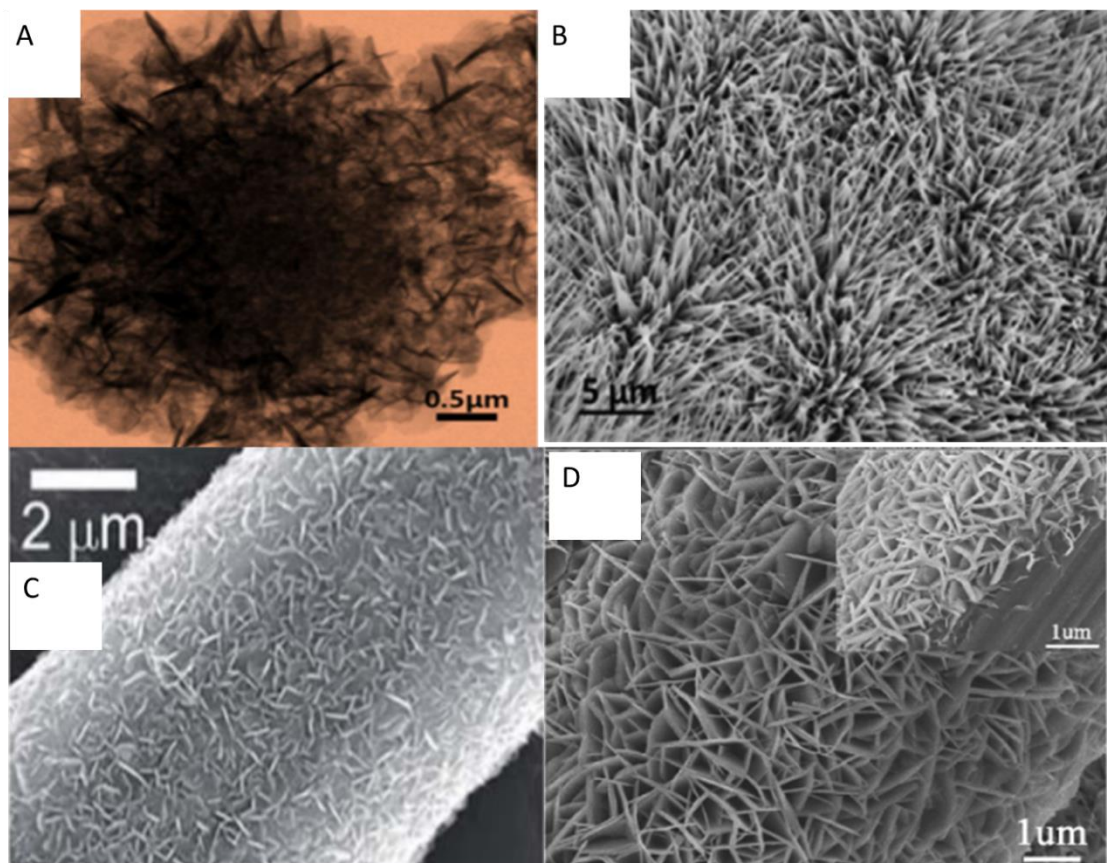


Figure 31 : Clichés TEM A Co/Mn nanoflocon, MEB Co/Mn nanofiles B, nanoplaquettes hexagonales C et MEB Co/Fe D nanoplaquettes hexagonales [276] [277] [241] [265]

L'influence de la morphologie de ces HDLs sur le nombre de cycles électrochimiques est présentée dans le

Tableau 9. Le nombre de cycles électrochimique maximum que peuvent supporter ces matériaux a été établi en comparant les données présentées par différents auteurs [276] [277] [241], qui ont analysé les performances de ces HDLs en tant que supercapacités. Les auteurs ont focalisé leurs travaux sur l'étude de l'évolution de la capacité en fonction des cycles électrochimiques.

Tableau 9 : Influence de la morphologie de HDLs à base de Co^{II}/Mn^{III} et de Co^{II}/Fe^{III} sur le nombre de cycles effectués par voltampérométrie cyclique à 10 mV/s

| Morphologie | Conditions opératoires | Nombre maximal de cycles électrochimiques | Ref |
|-----------------------------------|--|---|-------|
| Nano-flocons agglomérés Co/Mn 4/2 | KOH 1 M E : [0 ; 0,7] V/ESH à 5 mV/s | 2000 | [276] |

| | | | |
|---|--|------|-------|
| Réseaux de Nanofils de longueur inférieure à 2 µm Co/Mn 4/2 | LiOH 1 M E : [0 ; 0,8] V/ESH à 10 mV/s | 3000 | [277] |
| Nano plaquettes hexagonales de 80 nm de longueur et de 5 nm d'épaisseur Co/Mn 6/2 | LiOH 1 M E : [0,2 ; 0,8] V/ESH à 10 mV/s | 6000 | [241] |
| Plaquettes hexagonales inférieures à 1 µm Co/Fe 6/2 | KOH 2M E : [0,2 ; 1,8] V/ESH à 20 mV/s | 5000 | [265] |

Quelle que soit leur morphologie, les HDLs à base de cobalt divalent permettent de réaliser plusieurs milliers de cycles électrochimique. Les composés présentant des morphologies nanoflocons agglomérées, réseaux de nanofils et plaquettes hexagonales nanométriques, (Figure 31) permettent respectivement un nombre maximal de cycles électrochimiques de 2000, 3000 et 5000 ou 6000. Au-delà, la diminution progressive de la performance des HDLs devient pénalisante. Les composés présentant une morphologie plaquettaire apparaissent comme les plus performants pour un usage en tant que supercapacités. Cette caractéristique s'explique probablement en raison d'un meilleur arrangement du réseau cristallin des HDLs. Au-delà de la persistance électrochimique, une étude de l'évolution potentielle de la structure cristalline fait défaut pour pouvoir envisager un usage intensif de ces matériaux.

Les travaux présentés dans ce paragraphe mettent en évidence l'intérêt d'utiliser le cobalt pour la synthèse de HDLs en vue de l'utilisation du couple Co^{III}/Co^{II} comme couple redox constitutif des feuilletts. En effet, comparativement à l'utilisation du nickel, l'insertion du cobalt dans la structure du matériau augmente la réactivité électrochimique (nombre de cycles électrochimiques, quantité de charge échangée) et la réversibilité des phénomènes. En outre, la synthèse de HDLs 6/2, contenant Co^{II}, apparait parfaitement adaptée pour l'obtention de composés cristallins, purs et électroactifs.

III.5.4- Influence de la nature de l'électrolyte support

L'électrolyte support assure l'électroneutralité du circuit électrochimique grâce aux phénomènes de migrations, entre les électrodes, et de diffusion, aux électrodes, des ions. De ce fait, sa nature, son pH et sa force ionique sont des paramètres qu'il est nécessaire d'optimiser. Vialat *et al.* [237] ont étudié la réponse électrochimique de films de HDLs à base de Co et Ni dans des solutions de KOH, LiOH et NaOH à des concentrations égales à 0,1 M. Ils ont observé par voltampérométrie cyclique, à une vitesse de balayage égale à 5 mV/s, que la position du pic d'oxydation de l'élément électroactif dépend fortement du cation dans l'électrolyte support. Pour les systèmes Co/Ni et Co/Al, le pourcentage de cobalt électroactif calculé, à partir de la charge induite lors du balayage de potentiel, était supérieur dans les solutions contenant du NaOH (11%) par rapport aux autres solutions [197], [198]. Su *et al.* [218] ont observé le même effet de la nature des cations de l'électrolyte sur la réponse électrochimique pour les systèmes Co/Al. Ils suggèrent que certains cations de l'électrolyte puissent s'insérer dans les cavités octaédriques des feuillets brucitiques. Les rayons ioniques des cations Li⁺, Na⁺ et K⁺ sont respectivement de 0,68, 0,95 et 1,33 Å; le rayon ionique de O^{II} dans les cavités octaédriques (OH)₆ est égale à 1,40 Å. La valeur des rayons ioniques des cations, rapportée à celle de l'oxygène permet d'évaluer la possibilité d'insertion du cation dans l'octaèdre, sans distorsion critique de celui-ci. Ainsi, un rapport compris entre 0,414 et 0,732 indiquerait l'insertion possible du cation dans l'octaèdre [218]. Pour les ions Li⁺ et Na⁺, ce rapport est compris entre 0,414 et 0,732, alors que pour K⁺, le rapport est supérieur à 0,732. C'est la raison pour laquelle Li⁺ et Na⁺ sont susceptibles de s'insérer dans les cavités octaédriques des HDLs, et ainsi d'augmenter la conductivité du matériau. Selon ces observations, l'utilisation d'un électrolyte à base de Li⁺ devrait permettre de meilleures performances, dans la mesure où il possède la densité de charge la plus élevée. Les meilleures performances observées pour Na⁺ peuvent probablement s'expliquer en raison de son énergie de déshydratation plus faible (405 kJ/mol pour Na⁺ et 520 kJ/mol pour Li⁺).

L'utilisation d'un électrolyte à base de Na⁺ apparaît appropriée pour les études électrochimiques.

Dans cette partie, la réactivité électrochimique des HDLs contenant du cobalt a été montrée par l'apparition de pics électrochimiques en voltammétrie cyclique dans différentes solutions tampons. Les dépôts réalisés de HDLs à base de cobalt résistent même après des milliers de cycles électrochimiques en gardant la même structure et morphologie. Il a été montré des valences multiples de cobalt (II, III et IV) au sein d'une même structure lors de l'oxydation et de la réduction.

Le couplage électro-gravimétrique a permis d'identifier l'intercalation des anions dans l'espace interfoliaire des HDLs à base de Co/Fe ; ce qui est un cœur de plusieurs procédés comme le captage du Cl⁻ pour la désalinisation de l'eau ou le captage des espèces carbonatés pour la réduction du taux de CO₂.

III.6- Bilan

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) sont des matériaux dont la structure cristalline est constituée d'octaèdres hydroxylés, de type M(OH)₆, organisés en feuillets, dans lesquels l'association de cations (Mⁿ⁺), généralement divalents et trivalents, est à l'origine d'un excès de charges positives dont l'électroneutralité est assurée par la présence d'anions hydratés échangeables, intercalés entre les feuillets octaédriques [98], [107].

La synthèse de HDLs constitués de cations à valence multiple [109], [111], [113] permet d'envisager la modulation de leurs propriétés physico-chimiques, par électrochimie, pour la mise en œuvre d'un procédé en rupture, de captage du CO₂ [117], [137], [203]–[208]; l'oxydation puis la réduction des cations électroactifs constitutifs des feuillets permettant la capture puis la libération des espèces anioniques inorganiques dissoutes du carbone purifiées, en vue d'une valorisation.

Selon les données issues de l'étude bibliographique, les HDLs sont des matériaux peu conducteurs ($10^{-6} - 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$) [280]. La conduction électronique s'effectue par saut d'électrons entre atomes ionisés [137], [209], [213]. Pour ce faire, il est nécessaire que le matériau comporte à la fois des sites accepteurs et des sites donneurs d'électrons ; ces derniers, qui portent la charge, doivent être majoritaires. Ce mécanisme, nommé 'hopping mechanism', peut être décrit comme une réaction redox interne entre les formes oxydées et réduites des métaux de transition constitutifs des feuillets [211], [213], [214].

Dans un contexte visant à utiliser les propriétés redox des HDLs, la sélection des métaux de transition apparaît donc primordiale pour assurer à la fois la conductivité électronique au sein de la structure cristallographique des HDLs et le caractère redox réversible des cations constitutifs des feuillets.

Les métaux de transition du groupe d comme le cobalt, le nickel, le manganèse et le fer, qui possèdent plusieurs degrés d'oxydation, dont les valences II et III, sont autant de candidats pour la formulation de HDLs potentiellement électroactifs. L'incorporation de Mn^{II} dans la structure

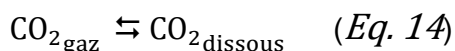
des HDLs ainsi que le développement de procédés électrochimiques utilisant ces matériaux restent, à ce jour, des verrous scientifiques et techniques majeurs, liés essentiellement à la difficulté de maîtriser la valence de l'élément [204], [238]. Incorporés dans des HDLs, le couple redox Ni^{III}/Ni^{II} présente un potentiel plus anodique que celui du couple Co^{III}/Co^{II} [137], [237]. Si de telles formulations de HDLs, à base de cobalt et de nickel, sont connues pour favoriser la catalyse de l'oxydation de l'eau, l'utilisation du couple Co^{III}/Co^{II} devrait permettre de minimiser cette réaction parasite, du fait de la position respective des potentiels d'oxydation et de réduction de cet élément. En outre, comparativement aux HDLs incluant le couple Ni^{III}/Ni^{II}, la présence du couple Co^{III}/Co^{II} dans les HDLs améliore significativement la conductivité et la réversibilité du transfert électronique [248]–[250].

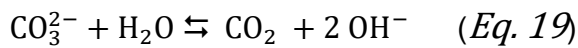
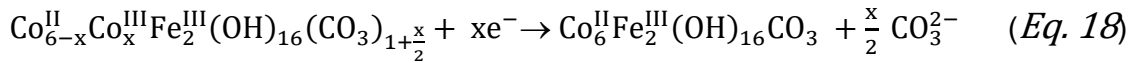
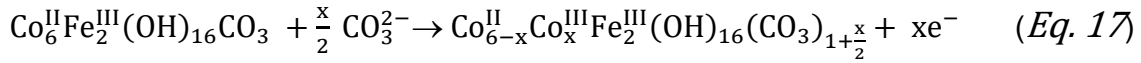
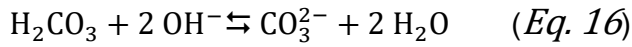
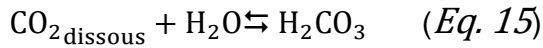
Intégré dans la formulation de HDLs, le Fe^{III} favorise le transfert électronique par le mécanisme de hopping, en raison de son caractère accepteur d'électrons [137], [208]. Son degré d'oxydation est 'invariant' au cours des cycles électrochimiques, sur le domaine de stabilité de l'eau, à des potentiels supérieurs à zéro. Le Fe^{III} assure, de ce fait, une certaine stabilité de la structure cristalline [265], [266]. Il présente, de plus, l'avantage d'être abondant et produit à faible coût. Par ailleurs, il présente un faible impact environnemental et est faiblement toxique. Le Fe^{III} compte, par conséquent, parmi les éléments à intégrer dans la formulation des HDLs, en vue de leur mise en œuvre dans des procédés électrochimiques.

Les HDLs de type Co^{II}/Fe^{III}, présentant un ratio molaire M(II)/M(III) égal à 6/2 et 4/2, permettent un cyclage électrochimique de plusieurs milliers de cycles [265], [266], [269]. Une morphologie plaquettaire hexagonale offre les meilleures performances, probablement en raison d'un arrangement optimal des atomes dans le réseau cristallin [241], [272]–[274]. Les composés HDLs Co/Fe 6/2 sont décrits dans la bibliographie comme les plus purs et les plus cristallins. Ils offrent, de ce fait, les meilleurs rendements électrochimiques en terme de transfert de charges [117], [270].

S'appuyant sur les données issues de l'étude bibliographique, les HDLs de type Co^{II}/Fe^{III} 6/2 ont été sélectionnés, dans le cadre de ce travail de thèse, pour la mise en œuvre d'un procédé, en rupture, de captage du CO₂.

Une séquence simplifiée des réactions chimiques et électrochimiques pouvant être mises en œuvre à partir de HDLs de type Co^{II}/Fe^{III} 6/2 est décrite ci-dessous :





Dans le cadre de ce travail de thèse, seules les réactions d'oxydoréduction, en milieu aqueux, dans des suspensions contenant les HDLs ont été étudiées.

L'oxydation de Co^{II} en Co^{III} devrait induire un excès de charges positives des feuillets compensé par l'intercalation des anions CO₃²⁻ et/ou HCO₃⁻. Ce mécanisme de compensation de charge est décrit dans la bibliographie comme un phénomène relativement lent [137], [208], [209], [215]. L'optimisation des conditions opératoires d'électrolyses (potentiels redox et/ou courant appliqués, nature et concentration des ions constitutifs de l'électrolyte support, température, géométrie des électrodes, temps de résidence, ...) devrait permettre de maximiser le transfert des anions [218], [225], [226], [237], [241], [266], [272]. En accord avec la bibliographie, l'oxydation du Co^{II} en Co^{III} devrait engendrer une modification de l'équilibre des interactions entre les feuillets et les anions interfoliaires responsables de la contraction des feuillets, et par conséquent de l'expulsion de molécules d'eau de l'espace interfoliaire [136], [200], [208], [215].

Dans le cadre de ce travail, la catalyse de l'oxydation de l'eau sera considérée comme un phénomène parasite, concomitant à l'oxydation de Co^{II}. Cette réaction est susceptible de générer des dépenses énergétiques supplémentaires, qui ne sont pas susceptible de profiter au procédé de capture et libération d'anions par électrolyse [223]–[226]. Cette réaction est responsable d'une modification de la valeur du pH à l'interface des matériaux, et par conséquent, influe sur leurs charges de surface. Les modifications des charges de surface sont susceptibles de favoriser les phénomènes de sorption/désorption d'ions, cations ou anions, sur les sites ≡M-O⁻ et ≡M-OH₂⁺ générés sur les surfaces externes des HDLs, de part et d'autre du point du charge nul (PCN) du matériau [222], [229], [230]. La modification des charges de surface en deçà du PCN, lors de la catalyse de l'oxydation de l'eau, est par conséquent susceptible de conduire à l'adsorption de

surface d'espèces anioniques, en complément des phénomènes d'intercalation [137], [208], [240]. L'optimisation des conditions opératoires d'électrolyse devrait permettre de maximiser les phénomènes de capture et de libération des anions, à moindre coût.

L'électrolyte support assure l'électroneutralité du circuit électrochimique grâce aux phénomènes de migration, entre les électrodes, et de diffusion, aux électrodes, des ions. De ce fait, sa nature, son pH et sa force ionique sont des paramètres qu'il est nécessaire d'optimiser. Les HDLs à base de Co^{II} ont, plus particulièrement, été étudiés en électrochimie pour la mise en œuvre de supercapacités [241], [257], [261]–[263], [265], [266], [276], [277]. Ces études ont été menées en milieu alcalin, essentiellement KOH, LiOH et NaOH. La bibliographie rapporte que Li⁺ et Na⁺ sont susceptibles de s'insérer dans les cavités octaédriques des HDLs. Coordonnés aux atomes d'oxygène, ces cations permettent de réduire la résistivité des matériaux [218], [225], [226]. En effet, comme dans les membranes de verre pour la mesure de pH, ces ions permettent le passage d'un courant infime. Les meilleures performances des HDLs, en terme de capacités, ont été observées en milieu NaOH, probablement en raison d'une énergie de déshydratation 1,3 fois plus faible pour Na(H₂O)₆⁺ que pour Li(H₂O)₆⁺ [218]. Ce sont les raisons pour lesquelles, dans le cadre de cette thèse, un électrolyte à base de Na⁺ a été systématiquement utilisé pour les études électrochimiques.

L'optimisation du pH de synthèse des matériaux a permis de mettre en œuvre des HDLs Co/Fe électrochimiquement actifs pour le captage et la libération du CO₂ dissous sous forme d'anions inorganiques.

Le mécanisme de formation des HDLs Co/Fe, par coprécipitation à pH variable, a été étudié pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11.

L'analyse du comportement thermique des matériaux a permis de préciser la formulation des HDLs synthétisés et de définir leur domaine thermique d'application potentielle en vue de leur utilisation dans un procédé de capture du CO₂.

L'analyse des mécanismes et des cinétiques physico-électrochimiques associés à l'oxydation de Co^{II} et à la réduction de Co^{III} a été étudié à partir de films minces.

Le procédé a ensuite été mis en œuvre dans des réacteurs électrochimiques double enveloppe, à l'aide de HDL en suspension (pulpe).

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente les produits chimiques, les appareillages, les dispositifs expérimentaux, et les méthodes utilisés pour i) la synthèse des HDLs Co/Fe, ii) les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des matériaux et iii) le suivi des phénomènes de capture et de libération des anions.

I- Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les HDLs Co/Fe utilisés ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH variable.

I.1- Les réactifs de synthèse des HDLs

Le nitrate de cobalt(II) hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de fer(III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ont été sélectionnés comme réactifs pour l'apport de cations métalliques constitutifs des feuillets du HDL. Ces sels de métaux (normapur, pureté 99,8%) ont été fournis par Merck-Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). Le ratio Co(II)/Fe(III) est de 6/2, soit la fraction molaire des cations trivalents x est égale à 0,25. La solution basique utilisée pour coprécipiter le HDL Co/Fe est une solution mixte d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium.

Le Tableau 10 présente la nature et les concentrations des espèces chimiques, utilisées lors de la synthèse du HDL Co/Fe 6/2.

Tableau 10 : Espèces chimiques utilisées pour la synthèse du HDL Co/Fe

| | Espèces chimiques | Masse molaire (g/mol) | Concentration (mol/L) |
|----------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| HDL Co/Fe 6/2 | Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 404 | 0,2 |
| | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 291 | 0,6 |
| Titrant | NaOH | 40 | 2,8 |
| | Na ₂ CO ₃ | 106 | 0,7 |

I.2- Méthodologie de synthèse et de purification des HDLs

I.2.1- La coprécipitation à pH variable

Toutes les coprécipitations des HDLs ont été réalisées à une température de 35°C, température choisie pour favoriser la cristallisation.

Les solutions de nitrates de cations métalliques sont introduites dans le réacteur de synthèse préalablement thermostaté. Les solutions sont agitées et maintenues en températures pendant 20 minutes préalablement à l'ajout de la solution basique. La solution basique carbonatée est ensuite injectée dans le réacteur thermostaté. Le suivi de l'évolution du pH au cours de l'injection de la solution basique permet de stopper le système lorsque la valeur du pH de la suspension atteint le pH de coprécipitation. Deux méthodes d'ajout de la solution basique ont été utilisées, l'ajout par une pompe péristaltique et l'ajout à l'aide d'un titrateur Tiamo. La vitesse minimale d'injection est de 3,9 µL/s. Les vitesses d'ajout en fonction de la méthode utilisée, ont été optimisées, permettent une consommation progressive, modérée et quantitative des réactifs. Elles permettent le maintien d'un pseudo-équilibre thermodynamique dans la solution/suspension afin de générer des particules relativement organisées.

I.2.2- Lavage et purification des HDLs

Le produit de coprécipitation est une suspension visqueuse qui comporte les HDLs synthétisés, mais aussi des impuretés de type ions hydroxydes, anions carbonates, hydrogencarbonates, nitrates, cations sodium, voire des hydroxydes de cations métalliques solides. Les hydroxydes de cations métalliques constituent des impuretés qu'il est nécessaire d'identifier.

Les excès de charge, dues aux cations et aux anions en surplus, sont éliminés au cours d'une étape de lavage.

Deux étapes sont nécessaires pour obtenir un produit purifié :

- La séparation solide/liquide : la pulpe de HDL est centrifugée pendant 15 min à 3300 tours/min pour séparer le solide de la phase aqueuse contenant le surplus de base et de nitrates dissous. Le culot de centrifugation (phase solide) est redispersé dans de l'eau milliQ ; le produit de cette dispersion est nommé suspension de HDL. Le surnageant, solution en équilibre avec les HDLs dans la pulpe à l'issue de la coprécipitation, est prélevé pour des analyses chimiques. Cette solution contient les surplus de sels dissous et possiblement des cations métalliques non précipités.
- Le lavage : la suspension de HDL est introduite dans des tubes de dialyse pour un lavage quotidien à l'eau milliQ, pendant 5 jours.

I.2.3- Concentration en solide de la pulpe de HDL

La détermination de la concentration en solide des pulpes de été réalisée en deux étapes :

- en chauffant, à 105°C, dans une étuve, un volume préalablement pesé d'une suspension de HDLs pendant deux heures. Cette température permet d'éliminer l'eau de la suspension ainsi que l'eau physisorbée sur les particules de HDLs.
- en pesant, immédiatement après la sortie de l'étuve, la masse de l'échantillon préalablement chauffée.

Le calcul de la différence de masses entre la suspension et l'échantillon sec permet de déduire la concentration en solide de type HDL dans la suspension analysée (g/LSuspension).

I.2.4- La congélation – lyophilisation

La caractérisation des solides contenus dans les suspensions est une étape essentielle pour déterminer la composition chimique, la cristallinité, la morphologie, la texture et la pureté des produits de synthèse. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer de matériaux sous forme de solide. Les étapes de congélation et de lyophilisation permettent l'obtention de particules dont (i) la composition chimique et (ii) la morphologie, obtenues au cours des étapes de synthèse, sont maintenues.

L'étape de congélation permet le passage à l'état solide de l'eau contenue dans la suspension. Cette étape est effectuée à -80°C, pendant 24 heures. Cette étape est suivie d'une étape de lyophilisation qui consiste à sublimer l'eau contenue dans la masse congelée, par tirage sous vide, à une pression de 0,02 mbar pendant 12 heures. Cette étape a été réalisée à l'aide d'un lyophilisateur *Christ Alpha 2-4 LSC plus*, présenté sur la Figure 32.



Figure 32 : Photographie du lyophilisateur Christ Alpha 2-4 LSC Plus

I.3- Caractérisation physico-chimique

I.3.1- Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est la technique de caractérisation de choix pour déterminer la cristallinité et la structure des HDLs. Les raies de diffraction, leur intensité et leur arrangement sont caractéristiques de produits analysés. Le diffractogramme permet d'accéder aux distances interréticulaires d_{hkl} . L'analyse de l'intensité des réflexions hkl permet de déterminer l'arrangement atomique dans la maille. Ces données permettent d'extraire des renseignements sur l'arrangement des feuillets et sur l'espace interfeuillelet.

Le diffractogramme d'une phase HDL est présenté en Figure 33, utilisant une anticathode en cuivre avec $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$.

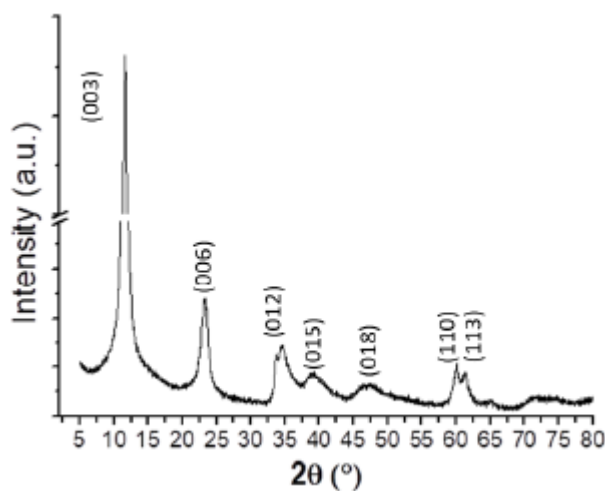


Figure 33 : Diffractogramme d'un HDL de type Ni/Fe 6/2 [208]

Les diffractogrammes obtenues à partir des HDLs sont généralement indexés en considérant des structures rhomboédriques comportant une maille hexagonale triple. Selon cette structure, la formule liant les indices de Miller (hkl), les distances d_{hkl} et les paramètres de mailles a et c est la suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = 4 * \frac{h^2+hk+l^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (Eq. 20)$$

Le diffractogramme peut être divisé en trois zones distinctes :

- A faibles angles (0° à 30°), de fortes réflexions indexées *00l* permettent la détermination du paramètre de maille c^* , correspondant à l'épaisseur d'un feuillet associé à un espace interfoliaire. Dans cette zone, les réflexions (003) et (006) sont observables. Pour un polytype à 'n' couches, le paramètre de maille 'c' est égal à $n \times c^*$; et dans un système rhomboédrique (polytype 3R), 'l' est un multiple de 3 et le paramètre de maille c est égal à $3 \times c^*$.
- Dans la région angulaire intermédiaire, se situant entre 30° et 50°, une série de réflexions de type (01l) permet la détermination du type d'empilement des feuillets. Pour un empilement de type rhomboédrique, la somme (k+l-h), des indices de Miller, doit être un multiple de 3. Aussi, ces réflexions permettent de vérifier le calcul du paramètre de maille 'c' en utilisant la formule de structure (Eq. 20).
- Entre 50° et 65°, deux réflexions (11l) sont présentes. La raie (110) permet de déterminer le paramètre de maille 'a' grâce à la formule

$$a = 2 \times d(110). \quad (\text{Eq. 21})$$

Ce paramètre, indépendant du type d'empilement, représente la distance entre deux cations plus proches voisins au sein d'un feuillet. La position de cette réflexion dépend par conséquent du type de cation présent dans le matériau ainsi que de la densité de charge x des feuillets.

En plus de permettre le calcul des paramètres de mailles et l'observation de la cristallinité des HDLs, des exploitations plus poussées rendent possible la détermination l'épaisseur des cristallites le long de l'axe 'c'. Ce calcul est mené en utilisant la formule de Scherrer ;

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}. \quad (\text{Eq. 22})$$

avec t la taille de cristallites (nm), K la constante de Scherrer égale à 0,9, λ est la longueur d'onde des rayons X, β la largeur à mi-hauteur de la réflexion et θ l'angle de la réflexion.

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre de rayons X *Bruker D8 Advance* (Palaiseau, France) équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été menés entre 5° et 75° avec une vitesse de balayage de 0,03°/2 θ par seconde. Le logiciel *DIFFRAC Suite* a permis le traitement des diffractogrammes.

I.3.2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour identifier la nature des espèces minérales présentes par l'intermédiaire des vibrations de structures observées entre 400 et 900 cm⁻¹. Elle a aussi été utilisée pour identifier les espèces anioniques présentes au sein des HDLs par le biais de vibrations observées entre 1200 et 1600 cm⁻¹ [98].

Les expériences ont été conduites en transmission avec un appareil *Buker Equinox 55 spectrophotometer*, en utilisant des pastilles constituées de HDL et de bromure de potassium, support qui présente l'avantage de ne pas absorber dans l'infrarouge moyen (4000 à 400 cm⁻¹). Le protocole de réalisation des pastilles est détaillé ci-après. Une masse de 0,5 mg de HDL a été broyée finement en présence de 150 mg de KBr, à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. Le mélange ainsi broyé a été introduit dans un moule (*Grasbey Specac*, Orpington, United Kingdom) entre deux masselottes polies, puis soumis à une pression de 10 tonnes pendant 2 à 4 minutes. La pastille ainsi obtenue présente une surface de 0,2 cm² et d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres.

Afin de minimiser toute présence de pics relatifs à l'eau physisorbée sur la surface de l'échantillon, les pastilles ont été séchées dans une étuve à 60°C pendant 12h. Les pastilles sont ensuite disposées dans un porte-échantillon, dans le compartiment de mesure du spectromètre sur le trajet du faisceau incident. La première étape de l'analyse consiste à enregistrer un spectre simple-faisceau de référence sur l'air ambiant. Ce spectre sera utilisé pour soustraire la réponse du CO₂ gazeux présent dans l'atmosphère environnante du spectre de la pastille HDL+KBr.

I.3.3- La Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique a été utilisée pour déterminer la concentration des cations métalliques constitutifs des feuillets et d'en déduire le ratio M(II)/M(III). Pour ce faire, un volume précis de la suspension de HDL à analyser a été filtré (Millex-VV, 0,1 µm, Merck) puis dissous dans l'acide nitrique afin de casser la matrice de HDL Co/Fe et de libérer les cations métalliques en suspension.

Les solutions obtenues contenant les éléments métalliques ont été analysées par le spectromètre *VARIAN SCPECTRAA 220Z-DUTSCHER* en utilisant le logiciel *SpectrAA*.

La limite de quantification est de 0,1 mg/L (1,79 µmol/L) pour le fer et de 0,05 mg/L (0,85 µmol/L) pour le cobalt.

I.3.4- Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

Les analyses par ATG ont permis d'affiner la composition chimique des matériaux synthétisés ; de préciser le taux d'hydratation des HDLs ainsi que le nombre de groupement hydroxyles présent au sein des feuillettes. Les mesures ont été conduites, sur des masses comprises entre 2 et 4 mg de HDL, entre 35 et 800°C, à la vitesse de 5°C par minute en utilisant un appareil *Mettler Toledo DSC1/ATG State instrument*.

Le rapport molaire (M^{II}/M^{III}) a été au préalable déterminé par spectroscopie d'absorption atomique est conservé lors de la pyrolyse de l'HDL, seuls les ions hydroxyles ainsi que les anions interfoliaires présents au sein de la structure sont libérés par la pyrolyse. La difficulté est généralement d'associer chaque perte de masse aux espèces libérées de l'HDL.

I.3.5- Couplage Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) – Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Afin de solutionner la question de la spéciation des espèces interfoliaires libérées lors du traitement thermique, un couplage ATG-CPG (CO₂) semble pertinent pour quantifier le taux de CO₂ provenant des composants carbonatés de l'espace interfoliaire.

L'analyse d'un HDL Co/Fe carbonaté, à partir d'un couplage ATG-CPG a permis de déterminer la quantité de composés carbonatés libérés. Une masse de HDL, préalablement séché à l'étuve à 50°C pendant 12h, est introduite dans les creusets, et subit un traitement thermique. Les variations de masses sont suivies grâce à un équipement de type ATG entre 25°C et 800°C avec une vitesse de montée en température de 5°C par minute. Le dispositif utilisé est constitué d'un four *Nabertherm B150* (30°C-3000°C, Lilienthal/Germany) et d'une balance *Precisa Gravimetrics* (AG, Dietikon, Switzerland). La variation de masse est enregistrée en fonction du temps à l'aide du logiciel Link Manager.

Un flux d'azote, de 30 L/h contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique (*Supervision débitmètre*), circule dans l'enceinte du four et entraîne le CO₂ libéré par le HDL vers l'analyseur de gaz. Le gaz humide sortant du four circule, dans un premier temps, dans un réfrigérant thermostaté à 5°C puis, dans une colonne contenant du silica-gel, afin de délivrer à la CPG un gaz sec. Enfin

le flux gazeux est introduit dans la CPG (*MicroGC 3000, Agilent*) équipée d'une colonne de 8 mètres ; le gaz vecteur utilisé est l'hélium et le temps d'injection est de 50 milli-seconde. L'installation du couplage ATG-CPG est présentée sur la Figure 34.



Figure 34 : Installation de couplage ATG-CPG

Pour observer la fiabilité du taux de détection du CO₂ par la CPG, une masse de calcite (CaCO₃ –Mw =100 g/mol) de 2.589 g a été utilisée lors du traitement thermique. Cette masse constitue un nombre de mol total de calcite égale à 0.02589 moles. La Figure 35 présente le débit de CO₂ détecté par la CPG lors du traitement thermique de la calcite en fonction du temps.

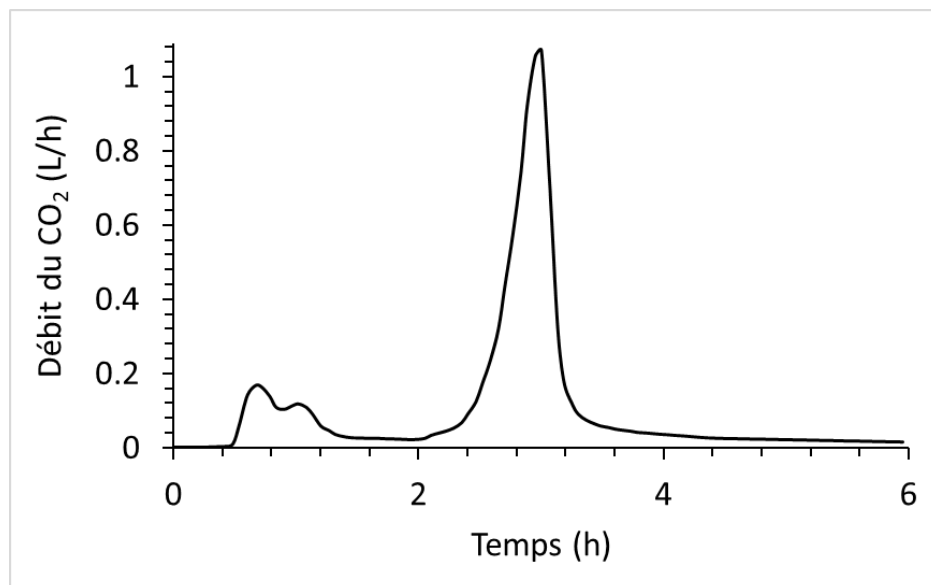


Figure 35 : Débit du CO₂ en fonction du temps lors du traitement thermique de la calcite

L'intégration de cette courbe fournit le volume de CO₂ émit lors du traitement (0.6329 L), et en divisant par le volume molaire du CO₂ (24.47 L/mol), on obtient le nombre de mol de CO₂ (0.02586 moles). Le nombre de moles théoriques correspond au nombre de moles détectées par la CPG (99.9%) ce qui confirme la fiabilité de cette méthode.

I.3.6- Diffraction des Rayons X à Haute Température (HTDRX)

Afin de suivre la réactivité du HDL Co/Fe 6/2 en fonction de la température, et ainsi de déterminer le domaine d'utilisation possible des matériaux synthétisés, des diffractogrammes ont été enregistrés à différentes températures comprises entre 25 et 900°C pour des temps d'acquisition de 15 minutes minimum. La chambre en température est une *XRK900 d'Anton Paar*. Le traitement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide du logiciel *DIFFRAC Suite*.

I.3.7- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est utilisé pour étudier la morphologie des HDLs, en particulier la taille et l'aspect des particules. En effet, selon les réactifs utilisés, le mode de synthèse et les traitements post-synthèses, la morphologie et la taille des particules peuvent différer [281].

L'appareil utilisé pour les clichés de MEB est un *Tescan Mira 3 Scanning Electron Microscope* (Tescan Orsay France).

Pour l'analyse de la morphologie des HDLs Co/Fe 6/2, 40 µL d'une suspension à 1,3 g/L ont été déposés sur des quartz recouverts d'un film d'or et séchés à la température ambiante du laboratoire (21 °C). Les dépôts ainsi obtenus ont été recouverts d'une couche de platine, assurant la conduction électrique et la possibilité d'analyser la morphologie à haute résolution.

I.4- Caractérisation électrochimique

Dans cette partie, les matériaux d'électrodes, la mise en œuvre des électrodes, le matériel et les montages électrochimiques sont présentés. Différents types d'électrodes de travail ont été testés. Les électrodes à base de carbone sérigraphiées et les électrodes de quartz recouvertes d'un film d'or ou de platine ont été utilisées pour la caractérisation électrochimique des HDLs, déposés en films minces. Les performances et la robustesse des électrodes de feutre de carbone et de mousse de carbone ont été éprouvées lors des expériences menées sur les pulpes de HDLs Co/Fe.

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées en utilisant un potentiostat-galvanostat Princeton Applied Research PAR, 4000+, piloté par le logiciel Versa-Studio et commercialisé par la société High Tech Detection Systems.

I.4.1- L'électrolyte support

Des solutions tampon de NaHCO₃/Na₂CO₃ ont été utilisées comme électrolyte support pour les caractérisations électrochimiques, à des pH compris entre 8,7 et 11 (pH = 8,7, 9,0, 9,2, 10,0, 10,6, 11,0). La force ionique de l'ensemble des tampons préparés est égale à 0,05 M.

La préparation des solutions tampons est reportée dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Préparation des solution tampon NaHCO₃/Na₂CO₃ à une force ionique de 0,05 M à différents pH

| Solution tampon : Mono-hydrogénocarbonate de sodium / carbonate de sodium | | | |
|--|----------------|----------------|--|
| NaHCO₃/Na₂CO₃ | | | |
| A=mL de NaHCO₃ 1M and B= mL de Na₂CO₃ 1M | | | |
| pH | mL de A | mL de B | Force ionique = 0.05 T=25°C Volume total = 1L |
| 8,65 | 36,90 | 3,72 | |
| 9,00 | 38,40 | 3,87 | |
| 9,50 | 22,65 | 9,10 | |
| 10,50 | 3,52 | 15,40 | |
| 11,00 | 0,90 | 16,15 | |

Pour la préparation de solutions tampon à des pH supérieurs à 11, l'ajout de OH⁻ a été effectué pour atteindre la valeur de pH souhaitée.

I.4.2- Mise en œuvre d'électrodes sérigraphiées

La sérigraphie est une technique d'impression qui permet la reproduction fidèle d'un motif sur tous types de supports. Appliquée à l'électrochimie depuis 1990, elle permet de réaliser rapidement et en série des électrodes reproductibles de toutes tailles et de toutes formes [282]–[285]. Elles sont obtenues par dépôt, sur un support isolant, d'une fine couche d'encre conductrice, passant à travers un pochoir, permettant la connexion électrique. La sérigraphie apparaît comme une méthode de choix pour la réalisation, au laboratoire, d'électrodes reproductibles à base de carbone permettant de générer rapidement de sets de données.

Le carbone, d'une grande inertie chimique, permet de réaliser des électrodes d'un usage aisé et d'un coût raisonnable. Modifiées en masse ou par un film mince, les électrodes à base de carbone sérigraphiées permettent de caractériser des matériaux de type métaux, oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxides [286], [287].

Ces raisons expliquent le choix d'électrodes sérigraphiées à base de carbone pour la conception d'électrodes modifiées par un film de HDL.

La Figure 36 donne l'exemple d'une milli-cellule électrochimique à base de carbone sérigraphié, utilisée comme capteur pour l'analyse des HDLs déposés en film mince.

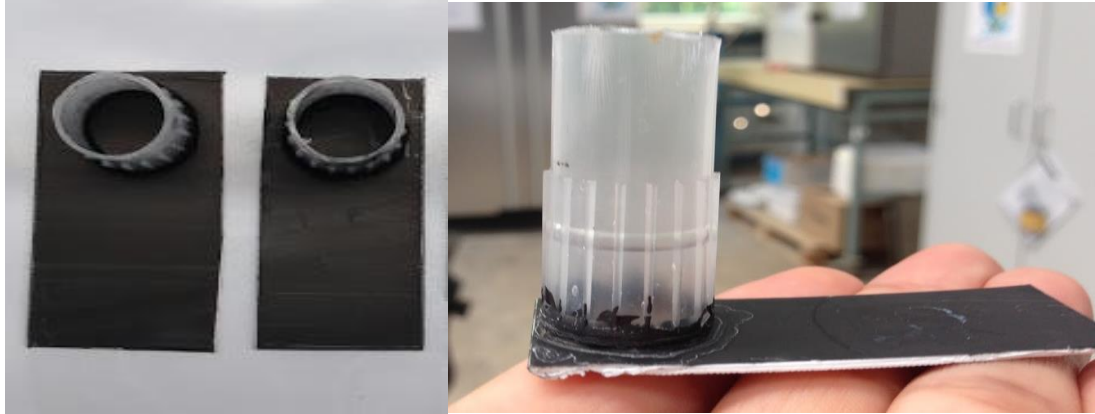


Figure 36 : Milli-cellule électrochimique à base de carbone sérigraphié

L'électrode de travail a été réalisée à partir d'un dépôt d'un polymère thermoplastique à base de carbone (Electrodag PF-407A) sur une surface de polystyrène préalablement découpée (5 cm x 2 cm). Une cuisson de l'électrode dans l'étuve à 60°C pendant 12 heures a été réalisée pour évaporer le solvant contenu dans l'encre à sérigraphié afin de solidifier le polymère.

Un cône de pipette découpée pour former la cellule de travail (1,5 cm²) a été collée sur la surface de carbone. Le cône de pipette collé sur la surface de carbone délimite la surface de l'électrode de travail et assure de rôle de cellule.

Montage électrochimique

Les expériences ont été menées dans la milli-cellule électrochimique à base de carbone sérigraphié présentée Figure 36, dans laquelle un film mince de HDLs a été déposé. Pour ce faire, une centaine voire plusieurs centaines de microlitres d'une suspension diluée de HDL a/ont été déposée(s) sur la surface de travail. L'eau contenue dans la suspension a été évaporée par chauffage à l'étuve, à 50°C. Le temps d'évaporation dépend du volume de suspension déposée. Généralement, quatre heures de séchage sont nécessaires par centaine de microlitres déposée. Pour une réutilisation des surfaces de travail, les électrodes sont trempées dans un flacon en polyéthylène contenant une solution de HNO₃ 10% pendant 12 heures. Le flacon est ensuite inséré dans un bain à ultrasons (*nettoyeur ultrason 5,75l bac de maintenance ELMASONIC P60H*) pendant 30 minutes avec une fréquence de 80 kHz qui convient particulièrement au nettoyage de pièces délicates et de très petits calibres. Les électrodes sont ensuite abondamment rincées (i) à l'eau du robinet afin de neutraliser toute trace d'acide et à (ii) l'eau milliQ pour minimiser toute trace d'impureté.

Le montage électrochimique est constitué :

- de la milli-cellule électrochimique à base de carbone sérigraphié. Le cône de pipette collé sur la surface de carbone délimite la surface de l'électrode de travail (1,5 cm²) et assure de rôle de cellule.
- d'une électrode de référence, nommé ECS, au calomel saturé (ECS ; KCl_{sat}). Elle est mise au contact de l'électrolyte à l'aide d'un prolongement en verre (pont électrolytique) possédant un fritté à son extrémité. Le pont électrolytique est remplie de KCl 3M.
- d'une contre électrode de platine. Cette électrode est une grille de platine de 3 cm de côté, replié trois fois sur elle-même. Afin de minimiser l'influence des réactions pouvant se produire à la contre électrode, le maillage de platine a été inséré dans un fritté en verre rempli de l'électrolyte support contenu dans la cellule.

I.4.3- Mise en œuvre d'électrodes en mousse de carbone vitreux

Des électrodes à base de mousse de carbone vitreux (Goodfellow- VC 003838) ont été utilisées pour la caractérisation électrochimique des HDLs Co/Fe en suspension. Ces électrodes ont été sélectionnées en raison de la porosité (96,5%) qui les caractérise, afin de maximiser le transfert électronique entre le matériau d'électrodes et les sites redox actifs des HDLs. Ces électrodes sont commercialisées sous formes de plaques de 10×10×2 cm.

Une scie à fil MURG 24 ESCIL (69680 Chassieu France- diamètre du fil 0,6 – vitesse de défilement 20 m/s) a été utilisée pour découper soigneusement les plaques de mousse de carbone vitreux en 10×3,2×2 cm. Le montage de la scie est présenté à la Figure 37-A.

La mousse de carbone est un matériau relativement hydrophobe. L'utilisation de ce matériau permet de freiner la migration, par capillarité de l'électrolyte support vers le contact électrique. Pour cela, la partie supérieure de l'électrode a été plongée dans l'encre sérigraphiée sur 2 cm de hauteur pour y remplir la porosité.

Le volume de travail dans les suspensions de HDL est de 4×2×2 cm. Le caractère hydrophobe du matériau permet, via un traitement électrochimique détaillé par la suite, de rendre uniquement hydrophile la surface de travail en contact avec la suspension.

Le contact électrique entre la mousse de carbone et la pince crocodile est assuré par une plaque de cuivre de 2,3×5×0,1 cm. Cette plaque est préalablement recouverte d'encre sérigraphiée pour limiter l'oxydation du cuivre.

Enfin, le maintien de la plaque de cuivre avec la mousse de carbone est assurée par une gaine thermo-rétractable. La Figure 37-B présente deux électrodes de mousse de carbone, réalisées au BRGM, photographiées de face et de côté.

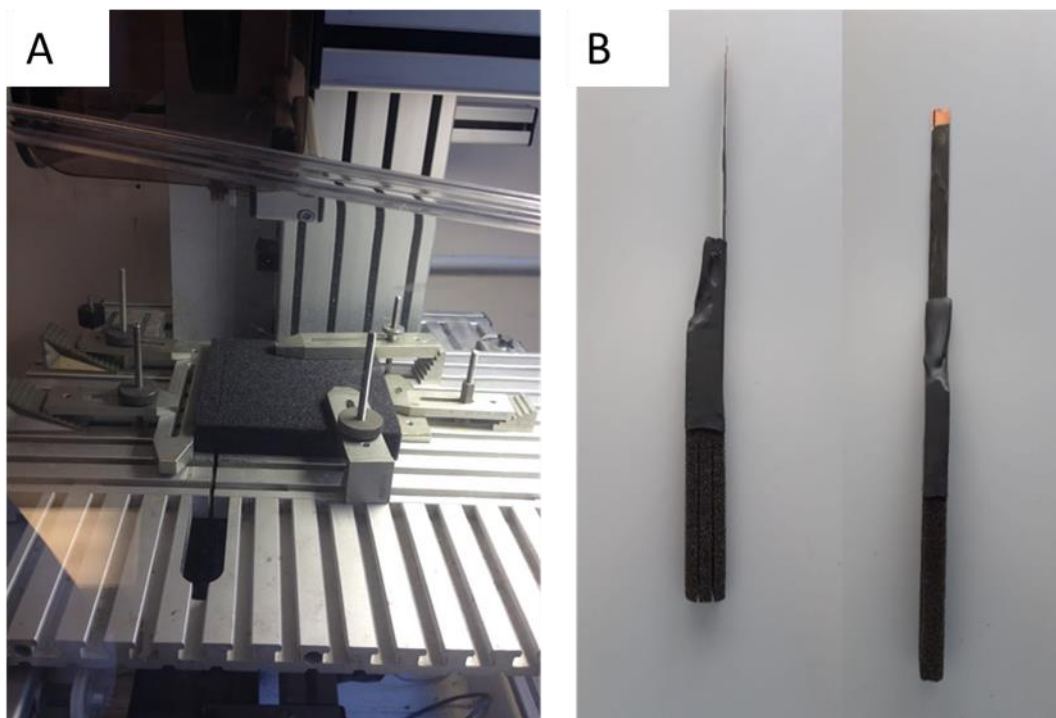


Figure 37 : A- Montage de la scie à fil pour la découpe des électrodes en mousse de carbone.
B- Electrodes, en mousse de carbone fabriquées au BRGM

La surface de travail est rendue hydrophile par traitement électrochimique. Ce traitement a pour objectif de générer des groupements oxygénés sur la surface du matériau. Cette étape de traitement de surface consiste à plonger l'électrode de travail dans de l'acide nitrique (1%) et imposer un potentiel de 1,64 V/ESH pendant 2 heures. Les électrodes sont ensuite abondamment rincées (i) à l'eau du robinet afin de neutraliser toute trace d'acide et à (ii) l'eau milliQ pour minimiser toute trace d'impureté.

Les expériences électrochimiques menées avec les électrodes en mousse de carbone ont été réalisées dans deux réacteurs à double compartiment ; le premier d'un volume de 90 mL et un deuxième de 600 mL.

Montage de la cellule électrochimique à deux compartiments de 90 mL

Dans la cellule électrochimique de 90 mL (fournie par le LGC), les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par une membrane poreuse de verre, de porosité 4, de 10 à 16 µm, recouverte de part et d'autre d'un film d'agarose, dopé en KNO₃, d'une centaine de micromètres. Ce pont salin assure la conduction ionique en limitant le mélange de l'anolyte et du catholyte. Le protocole de fabrication du pont salin est présenté Annexe 2.

Le montage électrochimique de la cellule est présenté sur la Figure 38. Deux macro-électrodes en mousse de carbone plongent dans chacun des compartiments. L'électrode de travail qui joue successivement le rôle d'anode et de cathode plonge dans 90 mL d'une suspension de HDL diluée dans un volume d'électrolyte. L'électrode de référence ECS est introduite dans le même compartiment que l'électrode de travail.

La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Le compartiment de la contre électrode n'est pas agité pour limiter les transferts intercompartiment.

Ce montage électrochimique a été réalisé pour (i) démontrer la faisabilité en pulpe des phénomènes d'oxydoréduction et de capture et libération des espèces anioniques carbonatées et ainsi que pour (ii) optimiser la concentration solide de la suspension de HDL (rapportée au volume de l'électrode).

Le suivi de l'alcalinité de la suspension est assuré par titration pH-métrique, à l'aide du titrateur Tiamo – Metrohm (Villebon-sur-Yvette, France). Pour ce faire, trois millilitres de suspension ont été prélevés à l'issue de chaque électrolyse en maintenant la contrainte électrochimique. Ce volume est filtré à 0,1 µm, à l'aide d'un filtre Millex-VV, PVDF – MERCK. Cette taille de pore a été sélectionnée pour éliminer toute trace de HDL. Deux millilitres du filtrat ont été dosées à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 10⁻² M.

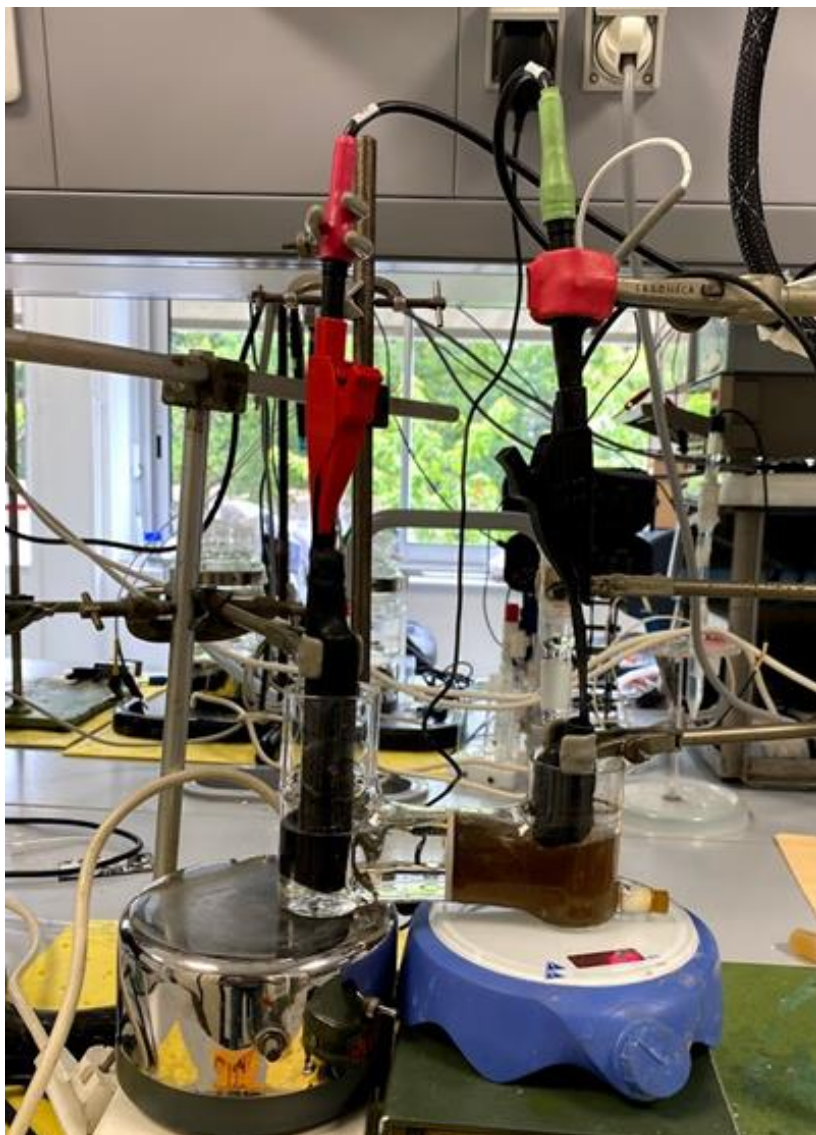


Figure 38 : Montage électrochimique du réacteur double compartiment avec les électrodes en mousse de carbone

Montage du prototype de réacteur de laboratoire, à deux compartiments de 600 mL

Un prototype de cellule électrochimique double enveloppe, à deux compartiments joints et thermostatés, d'une capacité de 2×150 mL, avec jonction thermorégulée, a été conçu par Théo Tzedakis (LGC). Dans un contexte de changement d'échelle et de suivi du procédé, ce prototype de cellule a été adapté par le BRGM et la société VERAL, entreprise PME spécialisée dans l'élaboration à façon de verreries, pour l'élaboration du réacteur électrochimique double enveloppe à deux compartiments d'une capacité de 2×600 mL présenté Figure 39.

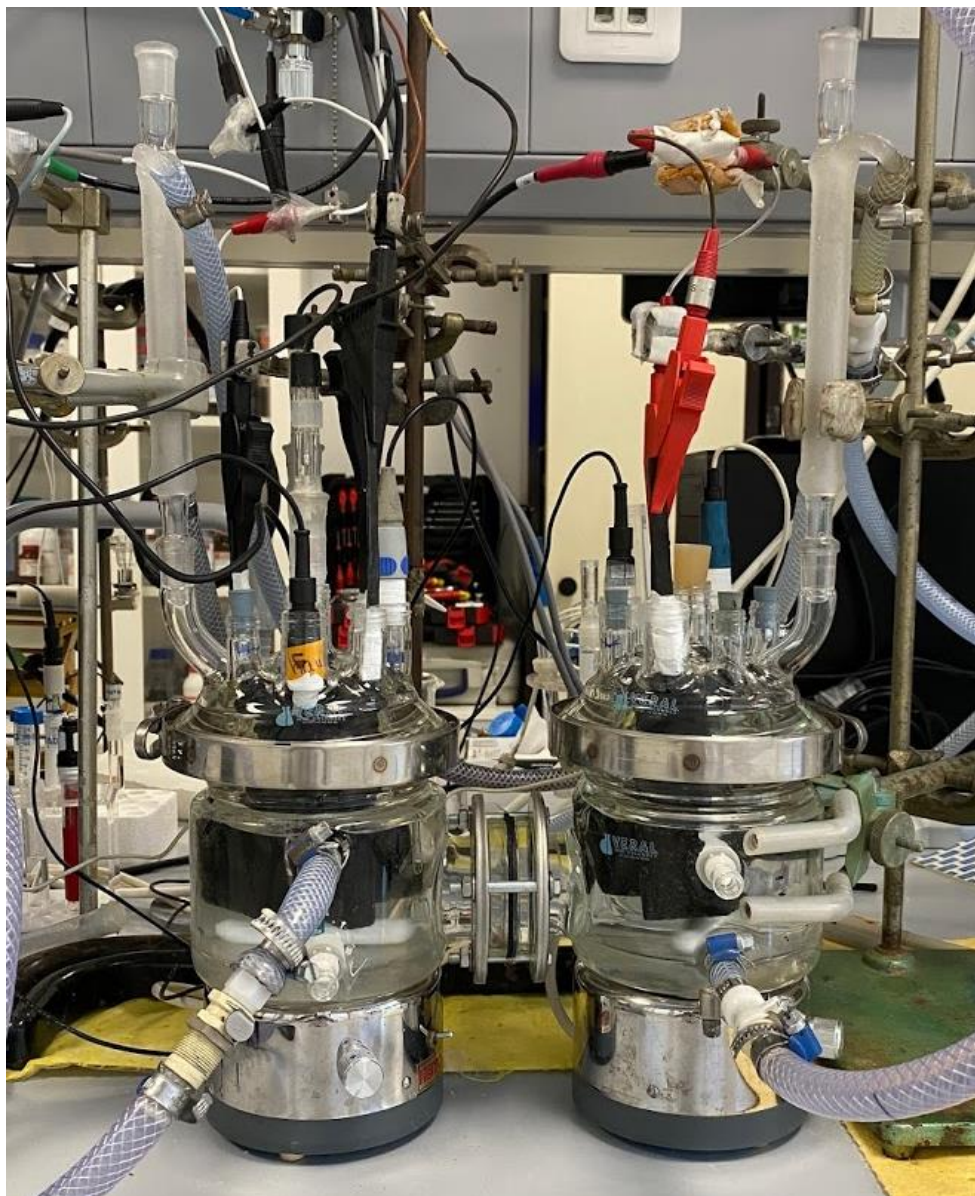


Figure 39 : Réacteur électrochimique double enveloppe, à deux compartiments d'une capacité de 600 mL.

Le réacteur est équipé de deux cellules individuelles inversées de 600 mL, fermées hermétiquement par un couvercle. Chaque cellule est équipée de deux voies, permettant la circulation de la pulpe entre les deux compartiments. Les voies de circulation sont positionnées respectivement sur la partie basse et la partie haute du cylindre de la cellule. Les deux compartiments sont séparés par une membrane cationique Nafion (Nafion™ perfluorinated membrane 117 – Merck). Cette membrane limite la migration d'anions et assure la neutralité électrique dans le réacteur, par la migration de cations entre les deux compartiments. Un disque de membrane a été découpé à la dimension de la jonction entre les deux compartiments.

Pour rendre la membrane souple et malléable, le disque a été plongé dans l'eau du robinet, bouillante, pendant 30 minutes, avant d'être disposée entre les deux compartiments. L'étanchéité est assurée par deux joints en caoutchouc, serrés avec quatre vis. Le réacteur est maintenu à une température de 25°C, à l'aide d'un bain thermostat Lauda, grâce à sa double enveloppe. L'agitation, dans les deux compartiments, est assurée par un agitateur magnétique. Chaque compartiment est recouvert d'un couvercle percé de neuf trous. Un réfrigérant, thermostaté à 5°C avec de l'eau glycolée, à l'aide d'un bain thermostat (Lauda ECO RE 415 S (LAUDA DR.R. WOBSEER GMBH & CO. KG, Lauda-Königshofen, Allemagne), est positionné à l'extrémité d'un tube coudé, pour recondenser les vapeurs d'eau et limiter l'évaporation dans les réacteurs.

Dans chaque compartiment, plongent une électrode combinée de pH, commercialisée par la société s::can, une électrode de conductivité Mettler-Toledo, une électrode de platine Mettler-Toledo. La référence de l'électrode de pH a été utilisée comme référence pour l'électrode de platine. L'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, température, potentiel en circuit ouvert de l'électrode de Platine) est suivie grâce à :

- un pH-mètre WTW (délivrant un signal de sortie en V pour la température et le pH) ; chaque sonde de température est plongée dans le fluide contenu dans le bac thermostaté des thermostats
- un conductimètre Heito-lab (MPC 350 multi-paramètres – Paris)
- une centrale d'acquisition, de marque Keithley 2700 Data Acquisition System (Keithley Instruments, Inc. Cleveland, OH, USA) d'acquisition, gérée par un ordinateur via le logiciel Xlinx. Le pas d'acquisition été fixé à 2 secondes.

Dans chaque compartiment plongent aussi des électrodes en mousse de carbone reliées au potentiostat-galvanostat (Princeton Parstat AMETEK). L'intensité de chaque électrode de travail a été enregistrée à l'aide de la centrale d'acquisition, qui dispose de voies spécifiques pour l'enregistrement du courant. Ces 'milliampèremètres' ont été branchés en série dans le circuit. Un ensemble de trois bandes de carbone jouent le rôle de macro-électrode de travail, dont la polarité change successivement, en boucle : anode puis cathode. Elle plonge dans 600 mL d'une suspension de HDL diluée dans un volume d'électrolyte. Cette macro-électrode est reliée à l'électrode de référence ECS. Un ensemble de deux bandes de carbone jouent le rôle de contre électrode. Elles plongent dans une solution de 600 mL d'électrolyte. Le montage est présenté sur la Figure 40.

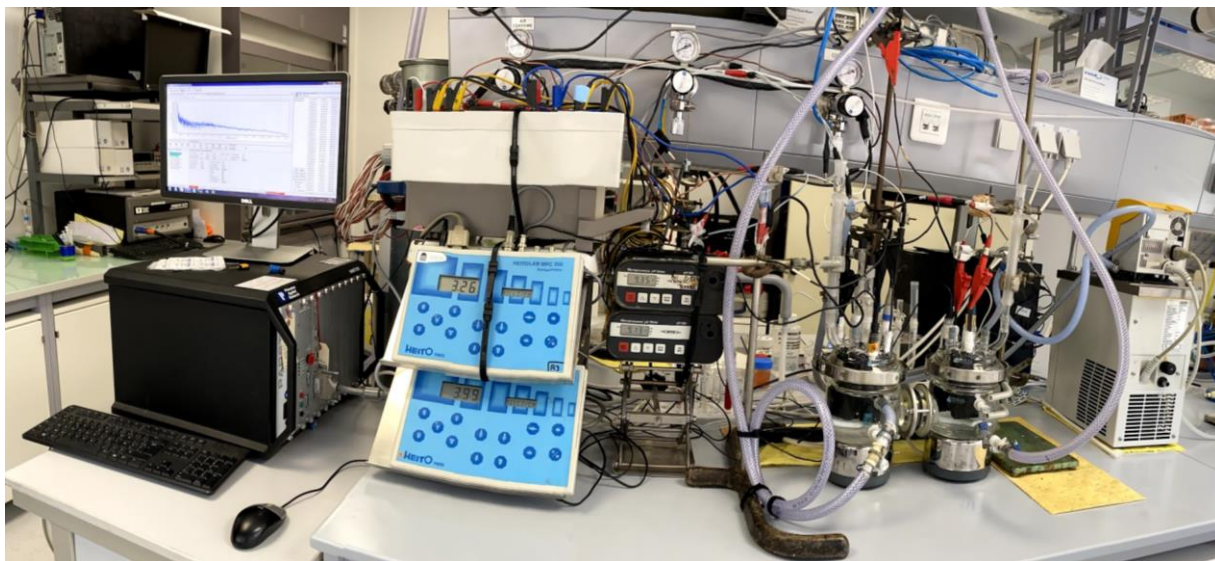


Figure 40 : Montage associé au réacteur électrochimique double enveloppe, à deux compartiments d'une capacité de 600 mL

I.5- Techniques électrochimiques

La plupart des techniques électrochimiques (notamment la voltampérométrie, la chronocoulométrie, la microbalance à quartz, la spectrométrie d'impédance électrochimique), se prêtent aisément, du fait de leur rapidité et sensibilité, à des études mécanistiques et de caractérisation des systèmes (détermination du nombre d'électrons, protons, accès à des constantes de vitesses, mise en évidence d'intermédiaires).

I.5.1- La voltammétrie cyclique

Les techniques voltampérométriques sont des microélectrolyses qui consistent à appliquer une variation de potentiel à l'électrode de travail par rapport et à enregistrer le courant qui résulte de l'oxydation ou de la réduction d'une substance électroactive. Lors de la mesure du courant, les solutions sont toujours au repos de manière à ce que seul le processus de diffusion intervienne.

La Voltammétrie cyclique (CV) se base sur l'étude de la relation entre le potentiel balayé par l'électrode et le courant enregistré à ce potentiel. Le balayage du potentiel à une vitesse imposée (vitesse de balayage ou scan rate), permet d'observer le comportement du système dans une direction (d'un potentiel E1 à un potentiel E2) et inversement. L'inversion de la direction de balayage permet d'observer à la fois le comportement en oxydation et en réduction, et de déterminer la réversibilité des réactions.

Les voltampérométries cycliques dans cette étude ont été menées sur le domaine d'électroactivité de l'eau. Le courant enregistré représente le rapport entre la charge Q (coulomb) et le temps (sec). Cette charge échangée au cours des phénomènes rédox permet de calculer le nombre de mol d'électron transféré ainsi que le nombre de mol de cation métallique redox actif, oxydé ou réduit (n) au sein des feuillettes des HDLs Co/Fe.

1.5.2- Le couplage des techniques gravimétriques (microbalance à quartz) et électrochimiques

Le couplage des techniques gravimétriques et électrochimiques a été utilisée pour l'identification, la quantification et la cinétique des espèces transférées [219], [221], la concentration et le transport de ces mêmes espèces au sein des matériaux [220], [221], la perte ou le gain de masse associés. L'électro-gravimétrie cyclique (EGC), qui combine voltampérométrie cyclique (VC) et MBQ, a permis de mesurer simultanément (i) les variations de masses et de courants et (ii) le transfert électronique lors des polarisations.

Les dépôts de HDLs, en films mince, ont été effectués comme suit. Quarante microlitres d'une suspension à 1,3 g/L ont été déposés sur des quartz recouvert d'un film d'or ou de platine et séchés à la température ambiante du laboratoire (21 °C). La Figure 41-A montre une électrode en platine nue avant le dépôt de HDL. Après l'étape de séchage, l'électrode est prête pour la caractérisation électrochimique. Le montage électrogravimétrique est présenté sur la Figure 41-B.

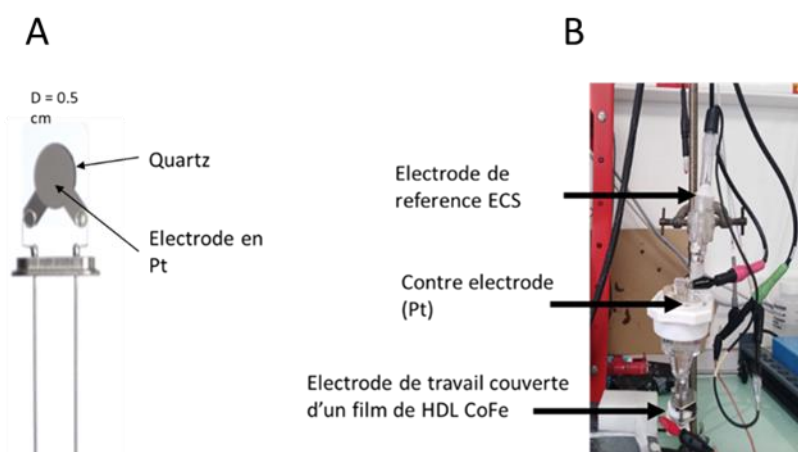


Figure 41 : A Photographie d'une électrode de quartz recouvert d'un film de platine. B Montage électrogravimétrique

Le montage a été réalisé avec un système à trois électrodes, dans une cellule adaptée de 40 mL. Le montage est constitué d'une électrode de travail en platine (0.2 cm²), un fil de platine plongé dans un tube capillaire contenant l'électrolyte support comme contre électrode et une électrode de référence ECS.

I.5.3- La chronoampérométrie

Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à potentiel imposé et suivre la variation de l'intensité de l'électrode de travail en fonction du temps. L'intégration du courant permet de mesurer la quantité d'électrons transférées au cours de l'électrolyse.

La chronoampérométrie a été utilisée lors des expériences menées dans le réacteur double compartiment. Préalablement à toute expérience, l'électrolyte support subit une électrolyse au potentiel à appliquer à la suspension. Une fois le courant d'électrolyse stabilisé à une valeur proche du zéro, une quantité connue de suspension de HDL Co/Fe concentrée est introduite dans la solution. Si le potentiel imposé permet d'engendrer l'oxydation du Co^{II} constitutif des feuillettes, l'intensité du courant observé augmente jusqu'à une valeur maximale, puis décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur stabilisée, proche du zéro courant. L'intégration du courant permet de quantifier le nombre de moles d'électrons échangés lors de l'électrolyse.

CHAPITRE III : MECANISME REACTIONNEL DE FORMATION DES HDLS CO/FE ET OPTIMISATION DU PH D'ELABORATION DE MATERIAUX ELECTROACTIFS

Comme le montre l'examen de la bibliographie (Chapitre I), le pH de synthèse des HDLs a une influence majeure sur la nature, la structure et la morphologie des composés élaborés. Il influence par conséquent sur les propriétés électrochimiques des matériaux.

Préalablement à l'optimisation du pH de synthèse de matériaux électroactifs, ce chapitre porte sur l'analyse du mécanisme de formation des composés de types HDL Co/Fe à pH variable en étudiant, en fonction du pH, l'évolution chimique des solutions, physico-chimiques des suspensions et cristallochimiques des intermédiaires réactionnels formés. Les analyses ont été réalisées au cours de titrations acido-basiques d'une solution de Co^{II} et de Fe^{III}, en milieu nitrate, par une solution basique de Na₂CO₃ et NaOH. En vue de la mise en œuvre de ces matériaux dans un procédé de captage et libération des anions carbonates assisté par des techniques électrochimiques, l'étude par voltampérométrie cyclique, du transfert des électrons au sein de films minces de HDLs synthétisés a permis de sélectionner la valeur du pH de synthèse pour laquelle les HDLs présentent des propriétés de transfert de charges maximisées.

Le contenu de ce chapitre est rédigé en anglais sous forme d'article, en vue de la valorisation du travail dans une publication à soumettre.

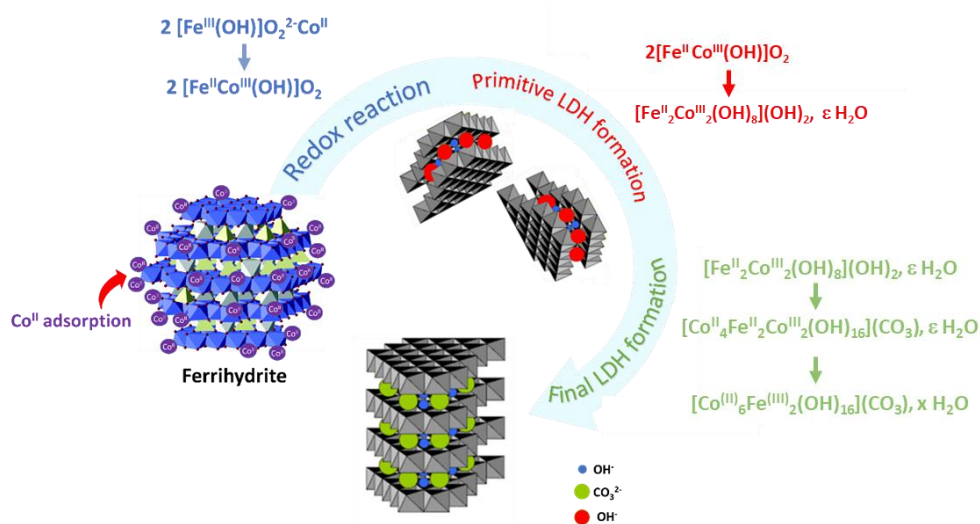
I- Comprehension of the synthesis route of Co/Fe LDH by coprecipitation method at variable pH

Cherif Morcos^{1,2}, Alain Seron^{1*}, Ioannis Ignatiadis¹, Stéphanie Betelu^{1*}

¹ BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 02, France

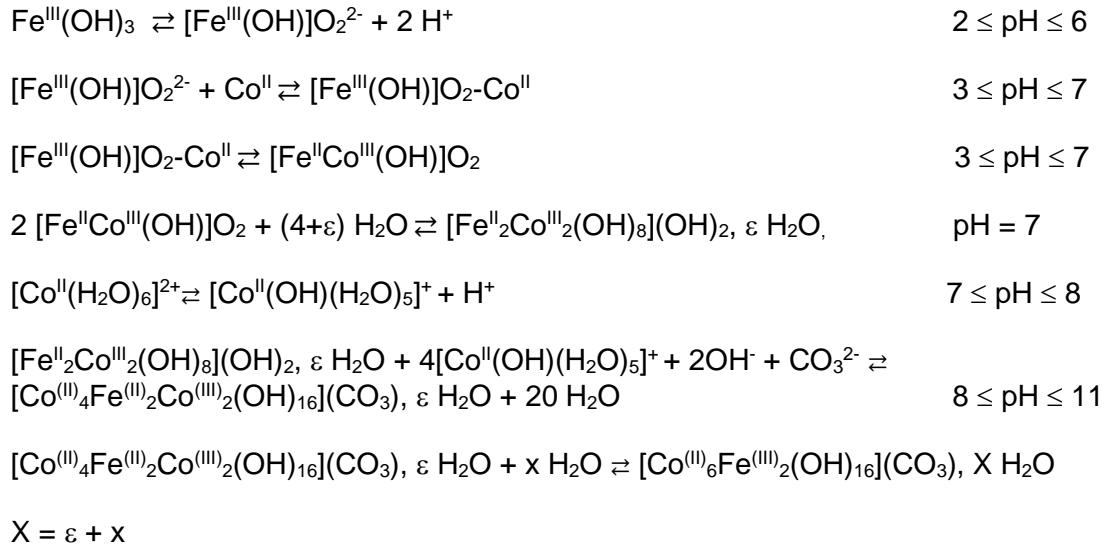
² LGC, UMR-CNRS-5503. 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

Corresponding authors: s.betelu@brgm.fr ; a.seron@brgm.fr



Schematic representation of ferrihydrite and LDH respectively adapted from Hiemstra, T.; Zhao, W. Reactivity of ferrihydrite and ferritin in relation to surface structure, size, and nanoparticle formation studied for phosphate and arsenate. *Environ. Sci. Nano.* **2016**, *3*, 1265-1279 and Sokol, D.; Salak, A.; Ferreira, N.; Mário, G.S.; Beganskiene, A.; Kareiva, A. Bi-substituted Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2018**, *85*, 221-230.

The combination of X-Ray diffraction, vibrational and absorption spectroscopies as well as physical and chemical analyses provides a deep insight into Co/Fe-based LDH formation mechanism. Co^{II} sorption on ferrihydrite, from pH 3, is the promotor of redox reaction between Fe^{III} of ferrihydrite and sorbed Co^{II}, which progressively induces the decrease of ferrihydrite crystallinity versus pH. The combination of such phenomenon with hydrolysis of both sorbed Co^{III} and free Co^{II} generates a primitive hydroxylated Fe^{II}/Co^{III} LDH at pH 7. Above pH 7, free Co^{II} hydrolysis pursue. It is responsible for local dissolution of the primitive LDH, reprecipitation and then 3D organization of Co^{II}₄Fe^{II}₂Co^{III}₂ LDH. The progressive incorporation of Co^{II} into the LDH structure is responsible for two phenomena: the decrease of the coulombic attraction between the positive surface layers and concomitantly the relative redox potential evolution of the redox species, such as Fe^{II} re-oxidizes to Fe^{III} while Co^{III} re-reduces to Co^{II}, for the obtainment of a Co^{II}₆Fe^{III}₂ LDH. The nature of the interlamellar species (OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ and NO₃⁻) depends on the mobility and the speciation of anions versus pH. The whole mechanism is described by:



Highlights

- Ferrihydrite is the keystone for the Co/Fe based LDH formation.
- Co^{II} adsorption on ferrihydrite prevents goethite formation.
- Adsorbed Co^{II} progressively reduces ferrihydrite until the formation of a Fe^{II}/Co^{II} nuclei and further primitive LDH.
- Co^{II} hydrolysis is responsible for local dissolution of the primitive LDH, reprecipitation and then 3D organization of Co^{II}₄Fe^{III}₂Co^{III}₂ LDH.

Keywords

Co/Fe LDH formation mechanism, reaction intermediates, ferrihydrite, Co/Fe redox reactions

I.1- Introduction

Layered Double Hydroxides (LDHs) are a group of minerals, consisted of stacked brucite-like layers. They can be represented by the general formula $[M_{1-x}^{\text{II}}M_x^{\text{III}}(\text{OH})_2] (A^{n-})_{x/n}, m\text{H}_2\text{O}$, where M^{II} (e.g. Mg²⁺, Co²⁺, ...) and M^{III} (e.g. Fe³⁺, Al³⁺, ...) are respectively the divalent and trivalent cations, x is the molar ratio M^{III}/(M^{II}+M^{III}) [109]. According to the above-mentioned formula, m is the number of water molecules intercalated in interlamellar space of the LDH structure. The positive charge, induced by the trivalent cations, is compensated by exchangeable anions A^{n-} located in the interlamellar space which distance depends, among others, on the size and the nature of the intercalated anion (CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ ...).

LDHs are well known for their anionic exchange - capacity (AEC) in the interlamellar space [288], which varies between 2-3 meq/g [289], [290]. Bibliography shows several synthesis routes such as co-precipitation, urea hydrolysis method and sol-gel method [291] for synthesizing a broad range of particle sizes ($1\text{nm} < d < 10\mu\text{m}$) of LDH with various morphologies, leading to a large spectrum of specific surface area values up to $\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$. The synthesis route is also responsible for a diversity of intercalated anions (CO_3^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- ...) with a variable affinity depending on the anions, in dynamic equilibrium with the media, and the LDH formulation [138], even if CO_3^{2-} tends to have the highest affinity for the most of LDHs [2]. For these reasons, LDHs have attracted significant interest for industrial and environmental applications [98], [138].

Co-precipitation is the most common synthesis route. Two ways of coprecipitation are used: (i) with high supersaturation and (ii) with low supersaturation. The low supersaturation consists in adding a solution of cationic salts to an alkaline aqueous solution containing the desired anions maintaining the pH at the selected value. The high supersaturation method consists in adding into the cationic solution the alkaline aqueous solution containing the anion to be intercalated by varying the pH until reaching the desired value. This method promotes nucleation at the expense of the particles' growth, and consequently gives crystallites of small sizes.

Many studies were achieved in order to understand the coprecipitation processes and the mechanisms leading to the formation of LDHs. For the synthesis of LDHs containing Mg/Al, Mg/Fe, Co/Al and Cr/Zn Bocclair *et al.* [121], [292] showed that two buffered regions are observed during the titration of the solution containing both divalent and trivalent cations by an alkaline solution. The first region of the titration curve is attributed to the consumption of added hydroxyl (OH^-) anions by precipitation of the trivalent cation; the second buffered region concerns consumption of added hydroxyl anions during LDH formation. For a Mg/Al and Ni/Fe LDHs, Radha *et al.* [293] proposed a mechanism which consists in the precipitation of a trivalent cation into an amorphous phase which dissolves before the coprecipitation of divalent and trivalent cations for the obtainment of LDHs. For a Ni/Fe LDH, Grégoire *et al.* [294] showed the precipitation of akaganeite ($\beta\text{-Fe}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$) as precursor on the first plateau, at the beginning of the titration. The presence of Ni^{2+} in the media prevented the transformation of the akaganeite to goethite. Indeed the progressive increase of the pH leads akaganeite to be negatively charged. In such conditions, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reacts with the hydroxyl surface of the akaganeite to form a cationic complex $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$. The hydroxylation of this cationic complex continues until a neutral complex $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ which by an olation reaction [295], form a lamellar $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{OH})_{1-\delta}(\text{H}_2\text{O})_\delta]^+$ phase.

This positive phase may be adsorbed on the oxygen atoms of the hydroxyl groups of the negative ferric phase. This adsorption may assist the diffusion of iron from the akaganeite to the Ni hydroxide phase; generating the LDH layers. After the formation of the Ni/Fe LDH, the β -Fe^{III}O(OH,Cl) and the α -Ni hydroxide phases were reported, using Raman spectroscopy, even after a hydrothermal treatment.

In recent years, many studies have been produced concerning the use of Co/Fe LDHs for application in catalysis or supercapacitor [241], [261]–[263], [265], [266], [276], [277]. As a result compounds based on cobalt and iron represent a major stack of the development of advances technologies. The comprehension of the mechanisms of formation of such compounds is thus of prime interest.

The present work investigates the formation mechanism of Co/Fe LDH by coprecipitation using the high super-saturation route, at 35°C [138]. Both pH and conductivity were monitored all along the titration for the investigation of the physical and chemical parameters of the solution, while atomic absorption spectroscopy determined the residual concentrations of the M^{II} and M^{III} cations. PXRD characterization of the solids obtained at different pH allowed determining their structure, crystallinity and purity. The nature of the interlamellar anions was studied by FTIR spectroscopy.

I.2- Experimental

I.2.1- Chemicals

All chemicals (normapur, more than 99.8% of purity) used for the Co/Fe LDH synthesis were supplied by Merck-Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany): Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Na₂CO₃, NaHCO₃ and NaOH. KBr (>99% of purity) used for FTIR experiments was supplied by Merck. Fe-standard solutions 1000 ppm (Fe(NO₃)₃ in HNO₃ 0.5 M), ammonium acetate, acetic acid, hydroxylamine hydrochloride and phenanthroline 1,10 hydrochlorate were used for UV-Visible measurements.

I.2.2- Coprecipitation methodology and solids purification

Coprecipitation of mixture of trivalent Fe(NO₃)₃ and divalent Co(NO₃)₂ cations was investigated via the continuous injection of an alkaline titrant until reaching the desired pH, in the range from 2 to 11. Nine titrations were performed using Co^{II} (0.15M) and Fe^{III} (0.05 M) mixture (100 mL)

were titrated using NaOH (2.8 M) / Na₂CO₃ (0.7 M) solution. Initial pH value of the Co^{II}/Fe^{III} solution was 1.8.

The titrant was added accurately at 3.9 μL/s using an automatic titrator Metrohm model Titrand; technology Dosino, under vigorous stirring (500 rpm). Experiments were conducted under air atmosphere in a thermo-regulated 150mL cylindrical Pyrex double-walled water-jacketed reactor at 35°C (DC10-P5/U thermostat bath, Haake, Germany). During titration, the measurements of pH, conductivity and temperature were continuously recorded with a data acquisition system (Keithley Instruments, model 2700, Cleveland, OH, USA) controlled via KickStart software.

After the pH reached the desired value, the obtained slurries were centrifuged at 4000 rpm to eliminate the supernatants containing remaining reagent residues. Then, the resulting slurry underwent five dialysis steps in milliQ water to remove the residual reagents. To allow structural characterizations of the solids, powders were obtained by freeze-drying the slurry at -80°C and 0.02 mbar using a Christ Alpha 2-4 LSCPlus.

I.2.3- Physical and chemical characterization of the solids

Obtained solids were ground, using an agate pestle and mortar. In order to determine the nature of the crystalized phases, powder X-ray diffraction (PXRD) analyses were recorded from 2θ = 5–75° by a Bruker D8 Advance diffractometer (Palaiseau, France) using a copper anticathode (λ Kα ≈ 1,54 Å). The lattice parameters were calculated using the following equations:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (Eq. 23)$$

for orthorhombic crystalline systems,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (Eq. 24)$$

for trigonal crystalline systems,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (Eq. 25)$$

for hexagonal crystalline systems.

The average LDH crystallite sizes were calculated using Debye-Scherrer equation with $t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$, where t is the crystallite size (nm), K is the Scherrer's number usually taken as 0.9, λ is the incident wavelength (0.1542 nm), β is the full width at half maximum (FWHM) values of the peak and Θ_{hkl} is the Bragg angle of the peak.

Surface morphology was studied by Scanning Electron Microscope (SEM) with secondary electron imaging, using a Tescan Mira 3 equipment. Synthesized LDH slurries obtained at pH 7, 8, 9 and 11 were diluted 100 times in water. 30 μ L of the diluted suspension were deposited on the plots and then dried at room temperature.

Atomic absorption spectroscopy (AAS) method using Spectra AA 220 FS VARIAN instrument (Le Plessis-Robinson, France) was used in order to quantify the amount of remaining metal cations in the filtered (0.1 μ m) and acidified (pH < 1) supernatant.

FTIR transmission spectroscopy (Bruker Equinox 55 FTIR spectrophotometer Palaiseau, France) was performed, in the range 4000-400 cm^{-1} , on pellets prepared using 150 mg of KBr and 0.5 mg of solid powder, which were pressurized using a manual hydraulic press (10 tons) (Grasbey Specac, Orpington, United Kingdom).

Ultraviolet visible (UV-visible) experiments were performed using a Varian UV/visible Carry 50 spectrophotometer and a 1 cm cuvette cell. It was used for iron speciation determination. UV-visible spectrum of $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ complex was recorded in the range from 800 to 300 nm for Fe concentrations ranging from 1 to 5 mg/L. For this purpose, Fe^{III} standard solutions were diluted in a reducing and a complexing acetate buffer 0.1 M, pH 5.6. Hydroxylamine was used as Fe^{III} reducer and phenanthroline as Fe^{II} complexing agent. The reducing and complexing buffer consists in 25 mL of the acetate buffer containing 0.02 % of phenanthroline and 14 g/L of hydroxylamine. The calibration curve was established by plotting the absorbance measured at $\lambda_{\text{Max}} = 510$ nm versus Fe concentration. For solid analyses, 10 mg of solids were dissolved into 10 mL of HNO₃ 4%. 700 μ L of the latter solution were added to 25 mL of the complexing buffer with or without phenanthroline. Fe^{II} was determined in the absence of hydroxylamine. Total Fe was determined in the presence of phenanthroline. Following Beer Lambert law, the absorbance coefficient ϵ was deduced from the slope of the plotted absorbance calibration curve at

$\lambda_{\text{Max}} = 510\text{nm}$ as function of the molar concentration of $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ and is equal to $12048 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

I.3- Results and discussion

I.3.1- Titration

Figure 42 shows the titration curve of mixed $\text{Co}^{2+}(\text{NO}_3)_2$ (0.15 M) - $\text{Fe}^{3+}(\text{NO}_3)_3$ (0.05 M) solution by the alkaline solution from the initial pH to 11.

The initial solution is an acidic media (pH~1.8) due to the cations, which have the ability to produce hydronium ions. This acidity is a function of the size, the charge and the electronegativity of the cations. The smaller the cation the more acidic it will be and the higher the electronegativity of the metal ions the more acidic it will be [296].

When adding the first drops of the alkaline titrant into the solution of the metallic cations, pH rises slowly, in agreement with the H^+ consumption. At pH ~ 2.1, the pH reaches a first plateau, in agreement with the simultaneous precipitation of Fe^{III} . At around pH~2.3, the precipitation of both H^+ and Fe^{3+} is completed. This first plateau is followed by a rapid increase of the pH value until another buffered area starts at pH 6.2, in agreement with the coprecipitation of the metallic cations and the LDH formation [121], [292]. The two pH values 4 and 8.2 are the equivalent points of respectively $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ and $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ acid-base couples. Finally, while alkaline solution adding is pursued, pH rises up to the pH value of the alkaline solution (pH>11).

According to the ionic composition of the metallic solution, the conductivity should be equal to 62 mS/cm, in which NO_3^- accounts for 32 mS/cm, H^+ for 11, Fe^{3+} for 10.1 and Co^{2+} 8.3 mS/cm. The initial measured conductivity is 38 mS/cm because the concentration of the dissolved salts exceeds 10^{-2} M, which is the highest limit of applicability of the Kohlrausch law. Nevertheless, conductivity was used as an indicator to investigate the evolution of the physical and chemical parameters during the titration. The recorded conductivity is plotted on Figure 42 (orange line) versus the added alkaline solution volume. For a better insight, Figure 43 exacerbate the conductivity variations versus pH values, showing conductivity greatly fluctuates, in the pH ranges 1.8 - 2.6, during the Fe^{III} precipitation and 6.6 – 7.8, during the LDH coprecipitation. Such an erratic behavior clearly shows the effects of concomitant phenomena inducing transfer of ionic species into the solution, in agreement with precipitation-dissolution phenomena. During the titration, conductivity is dominated by the presence of NO_3^- , which concentration (0.45 M) does

not evolve significantly versus time. As the conductivity linked to the concentration of nitrate anions is constant versus time, the observed decreasing evolution of the conductivity is successively linked to the activity of H⁺ which is rapidly consumed (1.8 < pH < 2.3), the activity of Fe³⁺, which precipitates at pH 2.2-2.3, and the activity of Co²⁺. From pH 2.3 (Figure 42, orange line), any decrease in conductivity is thus linked to Co²⁺ behavior, that will be discussed thereafter, until coprecipitation, in the pH range 7-8. The increasing changes in conductivity are related to the gradual increase, in the solution, of Na⁺ concentration, total inorganic carbon rising and, to a lesser extent, to OH⁻ ions. Surprisingly, conductivity only increases from pH 8, whereas it should have increased from pH 2.3, after the precipitation of both H⁺ and Fe³⁺, where Na⁺ concentration reached 0.2 M (10 mS/cm). At pH 8, Na⁺ concentration reached 0.6 M (30 mS/cm). The first decrease in conductivity in the pH range from 2.3 to 6 and then the plateau observed from pH range 6 to 8 demonstrates that Co²⁺ is responsible for the conductivity evolution from pH 2.3 to 8. The absence of any increase in conductivity in this pH range tends to demonstrate Na⁺ sorption phenomenon. In agreement with bibliography [218], the value of the ionic radii of cations, related to that of oxygen, assess the possibility of Na⁺ insertion into an octahedral lattice, without further critical distortion. A cation/O^{II} radii ratio between 0.414 and 0.732 would indicate possible insertion of the cation [197], [198]. The ionic radius of Na⁺ is 0.95 Å and the one of O^{II} in an octahedral site is 1.4 Å. Na⁺ is thus able to insert into an octahedral lattice ($r(\text{Na}^+/\text{O}^{\text{II}})$ is 0.68). In addition, and because of the high concentration of Na⁺, it should also adsorb on the external surfaces of the Fe^{III} precipitates, in agreement with higher pH values than point of zero net charge (PZNC) [139]; indeed, above PZNC, solid surface charges are negative. In addition, in the pH range 6-8, the increase in HCO₃⁻ into the solution should slightly increase conductivity up to ~ 4 mS/cm. The stability of the conductivity, in such a pH range is linked with HCO₃⁻ intercalation into the LDH interlamellar space. Above pH 8, the increase in the conductivity is linked to the increase of both Na⁺ and CO₃²⁻ from the alkaline solution.

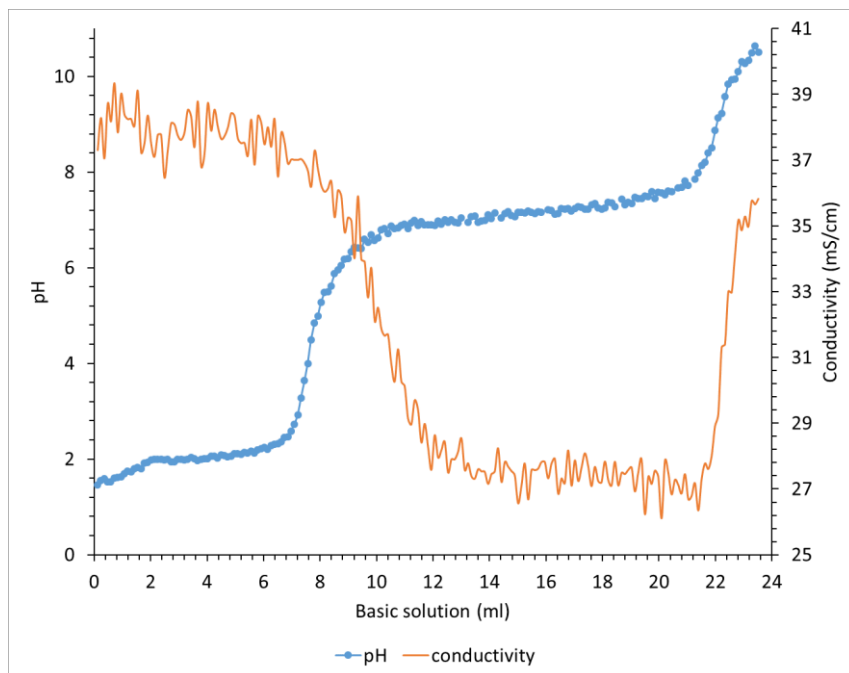


Figure 42 : Titration curve of 100 cm³ of a solution containing the cations mixture [Co²⁺]= 0.15 M and [Fe³⁺]= 0.05 M by the alkaline solution ([NaOH]= 2.8 M – [Na₂CO₃]= 0.7 M)

I.3.2- Atomic absorption spectroscopy

For each titration pH value, the supernatant extracted from the centrifugation was analyzed by AAS to quantify the amount of Co²⁺ and Fe³⁺ (Figure 43).

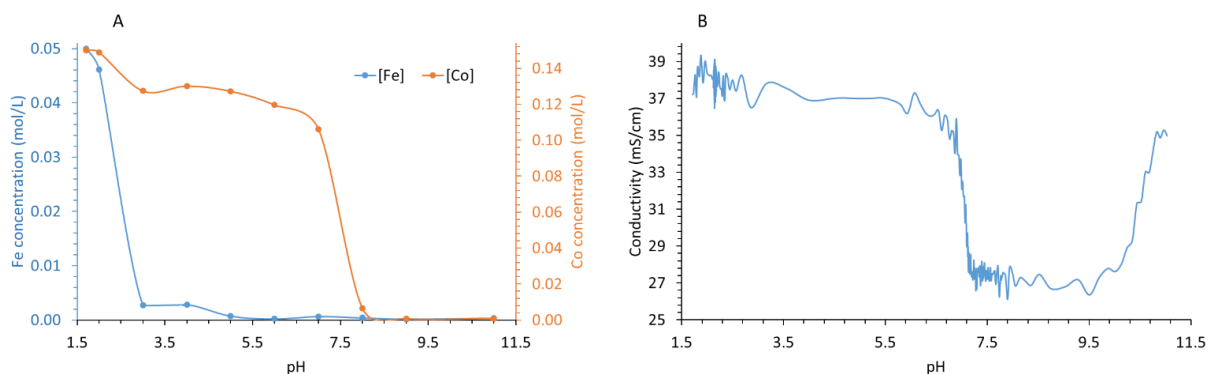


Figure 43 : (A) Concentrations of [Fe] (blue) and [Co] (orange) in the supernatant and (B) measured conductivity as a function of the corresponding titration pH endpoint

A small decrease of the iron concentration at pH 2 translates the beginning of the precipitation of the [Fe]. From pH 2 to 3, the sharp decrease of the concentration of [Fe] in the solution is in agreement with the precipitation of iron species. Surprisingly, iron concentration remains constant from pH 3 to 4 at 2.7×10^{-3} M, which is near 5% of the initial concentration. This concentration decreases progressively to become close to zero at pH 8. According to bibliography, k_s values of expected precipitated iron species are usually extremely low ($10^{-44} - 10^{-37}$) [297], [298]. The results of this work suggest the presence of Fe²⁺ in the media.

Regarding [Co], its concentration remains constant until pH 2 (0.15 M). From pH 2 to pH 3, [Co] concentration sharply decreases, with a loss of 15 % from the initial concentration (from 0.15 M to 0.127 M). This result suggests Co²⁺ adsorption onto iron precipitates, with a ratio between adsorbed cobalt and precipitated iron close to 1/2. From pH 3 to 5, the Co concentration remains constant. Beyond this pH value, Co concentration decreases progressively; the kinetic decrease of the [Co] concentration accelerates from pH 7 to 8. The [Co] behavior is in agreement with the change in conductivity between pH 2.3 and 8. The concentration is near zero from pH 9.

I.3.3- PXRD characterization

Solids obtained after each partial titration were characterized by PXRD to determine the nature of the obtained crystalline phases (Figure 44); when the LDH was obtained, its lattice parameters were calculated (table 1).

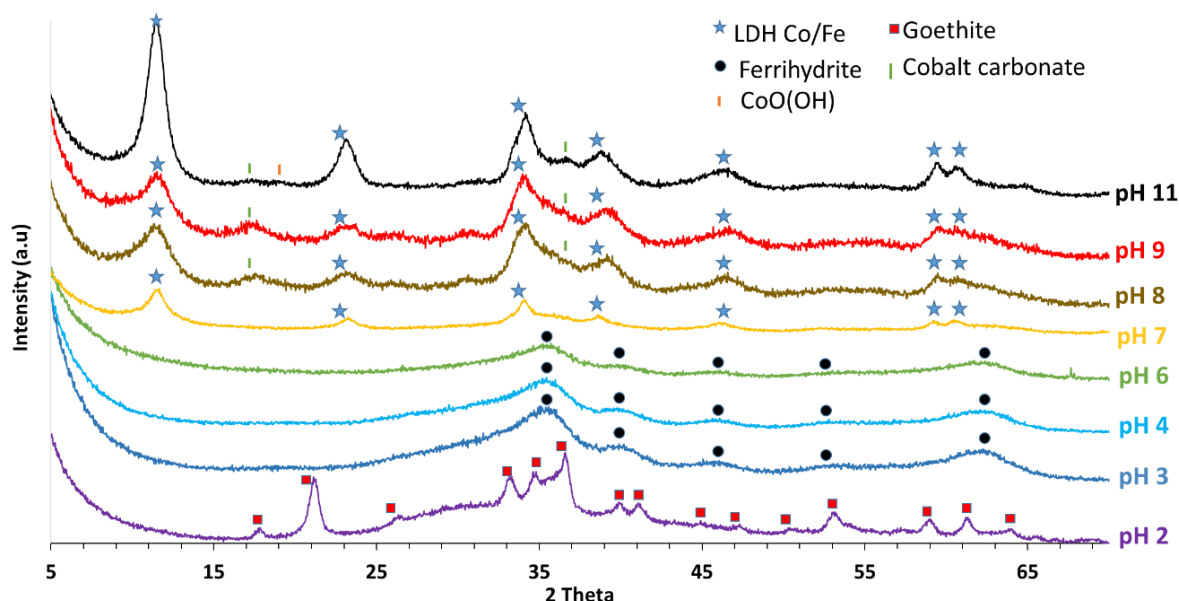


Figure 44 : Powder XRD patterns obtained using the solid collected after the titration interrupted from pH 2 to 11

table 1 : XRD data for the solids obtained from pH 7 to 11

| Solid obtained from pH 7 to 11 | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH of synthesis | 7 | 8 | 9 | 11 |
| d(003) | 7.59 | 7.61 | 7.68 | 7.76 |
| c parameter (Å) | 22.74 | 24.40 | 28.58 | 23.96 |
| a parameter (Å) | 3.12 | 3.11 | 3.10 | 3.11 |
| t crystallite size (nm) | 2.9 | 4.2 | 4.5 | 6.3 |

As revealed by PXRD, goethite is the main mineral phase obtained at pH 2 (JCPDS 01-073-0522 (I)), in agreement with diffraction peaks located at 17.85°, 21.1°, 33.16°, 34.62° and 36.58° that enable to calculate the d_{hkl} . From the collected XRD data and the orthorhombic crystalline system, the calculated lattice parameters ($a= 4.38$, $b= 9.93$, $c= 3.10$) are in agreement with bibliography [299]. The goethite diffraction bands are superimposed on two wide diffraction bumps, in the range from 25° to 45° and in the range from 55° to 70°, showing the presence of ferrihydrate amorphous phase. Indeed, ferrihydrate is a form of iron oxy-hydroxide which usually formed in the course of iron mineralization with relatively poor crystallinity [300]. Ferrihydrate is thermodynamically unstable and can readily recrystallize to goethite, magnetite and lepidocrocite [300]–[302]. The presence of goethite is in agreement with the thermodynamic transformation of ferrihydrate to goethite, probably linked to washing steps.

From pH 3 up to pH 6, ferrihydrate is the only crystalline phase evidenced by PXRD diffraction peaks located at 35.42°, 39.87°, 45.61°, 52.81° and 62.09°, in agreement with (JCPDS 01-073-8408).

According to Maillot *et al.* [303] who synthesized various ferrihydrites that were characterized by XRD, using Co-K alpha, ferrihydrites synthesized in this study are 5 L structures, at pH 3 and 4; 4 L structure is observed at pH 6. The higher the pH the lower the relative intensity of diffraction bands, i.e. the lower the ferrihydrite crystallinity. From pH 3 to 6, ferrihydrite particle size is calculated from the peak at 35°. It is respectively 9.3, 7.4 and 3.2 nm at pH 3, 4 and 6. The higher the pH, the smaller the particle size.

Ferrihydrite features small particle sizes, large specific area. It is moreover modeled as a mixture of a defect free phase and a defective phase, that ranges from 33 to 50 % in a Fh-6L [304]. Ferrihydrite is thus well known and used for its high surface reactivity, such as metal adsorption [305]–[307], probably due to the presence of the defective phase. Moreover, the binding ability of metal were demonstrated to slow down [308], nay impeded [309] the ferrihydrite transformation rate to other crystalline iron phases. Such a behavior is also explained by metal substitution [310], [311] in ferrihydrite structure during dissolution-reprecipitation phenomena. In comparison with the evolved ferrihydrite to goethite observed at pH 2, and in agreement with the results provided by AAS and conductivity in the pH range 3-6, the maintaining of ferrihydrite structure is attributed to the presence of both Na⁺ and Co²⁺ in the media, which can adsorb on ferrihydrite. As previously discussed, Na⁺ can insert into octahedral lattices and/or bind on negatively charged =M-O⁻ surface sites of ferrihydrite. Co²⁺ (ionic radius 7.2 pm) could be able to substitute Fe³⁺ (ionic radius 6.7 pm), in agreement with dissolution-reprecipitation phenomena. Co²⁺ adsorption on the negatively charged =M-O⁻ surface sites is nevertheless the kinetically most probable hypothesis. Both Co²⁺ and Na⁺ compete for such adsorption sites. The cation exchange process favors uptake of the divalent species versus monovalent ones. Co²⁺ is thus the predominant sorbed cation until Na⁺ reaches a concentration value high enough to compete with Co²⁺. It is thus assumed that both Co²⁺ and Na⁺ sorption on the negatively charged =M-O⁻ surface sites of ferrihydrite nuclei generate passivation layers which significantly slow down the ferrihydrite degradation to goethite by limiting iron transfer between nuclei.

From pH 7, PXRD patterns show characteristic Co/Fe LDH structures [312]–[314], associated with some impurities. The reflection peaks at 17.5°, 26.8°, 33.9°, 35.4° and 39.5 are characteristic of Co(CO₃)_{0.5}(OH), 0.11 H₂O (JCPDS 00-048-0083 (N)); at pH 11, the reflection band observed at 18.54° is in agreement with the presence of CoO(OH) (JCPDS 01-072-2280), the other bands are superimposed with the LDH diffractions peaks. The position of the LDHs diffraction peaks, indexed table 1, are in agreement with a hexagonal structure (JCPDS 00-050-0.235 (N)) and were used to calculate the d_{hkl} , the lattice parameters and the particle size.

The (110) peak at ~59° allowed the determination of the *a* lattice parameter value, which is equal to the double of the distance at (110); $a = 2 \times d(110)$. This value is directly related to the distance between adjacent cations in the LDH structure. The variation of the synthesis pH did not have any effect on the value of the 'a' lattice parameter, which was constant ~3.10 Å from pH 7 to 11.

The (003) peak at ~ 11° allowed the determination of the basal spacing *c'*; as d_{003} is directly equal to the thickness of one brucite like layer and one interlayer spacing. As shown table 1, the increase in the pH synthesis value lead the d_{003} to shift towards lower angles; the interlayer space *c'* increased from 7.59 Å (pH 7) to 7.76 Å (pH 11). According to bibliography, the basal spacings of 7.59, 7.61, 7.68 and 7.76 Å obtained respectively at pH 7, 8-9 and 11 are in agreement with the successive predominance of OH⁻, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ in the interlamellar space [98]. According to [109], the (012), (015) and (018) line observed in diffractogram recorded at pH 11 show strong reflections, which are correlated to a predominant CO₃ interlayer anionic species. Moreover, the positions of the reflections (012)-(015) at intermediate angles (35°- 45°) helped to calculate the *c* parameter using the equation linking the Miller's indices to the lattice parameter in an hexagonal crystalline system [313]. The ratio between the *c* parameter and the *c'* reflects the layer periodicity along the *c* axis. For the solid obtained respectively at pH 7, 8, 9 and 11 the ratio are 2.9, 3.2, 3.7 and 3. In agreement with bibliography [109], the *c/c'* ratio convergence to 3 reflects a perfect periodicity at a structural scale along the *c* axis, and confirms the homogeneous distribution of interlayer anion species. The divergence reflects the loss of periodicity at a structural scale, because of imperfections, such as interlamellar heterogeneous repartition of anions [109].

The crystallite sizes, calculated from the (003) peaks, varies linearly from 3 to 6 nm versus pH in agreement with [140], [280], [315]. The Ostwald maturation should pursue versus time during the alkaline solution adding. Particles are slightly smaller. This specificity is probably due to the passivation phenomenon induced by Na⁺ sorption on the negatively charged =M-O⁻ surface sites of ferrihydrite and LDH nuclei. The latter is in agreement with the characteristic stagnancy of the conductivity values in the pH range 7-10.

I.3.4- Scanning electron microscope (SEM)

Figure 45 shows SEM with secondary electron imaging of the Co/Fe LDHs synthesized at pH 7, 8, 9 and 11.

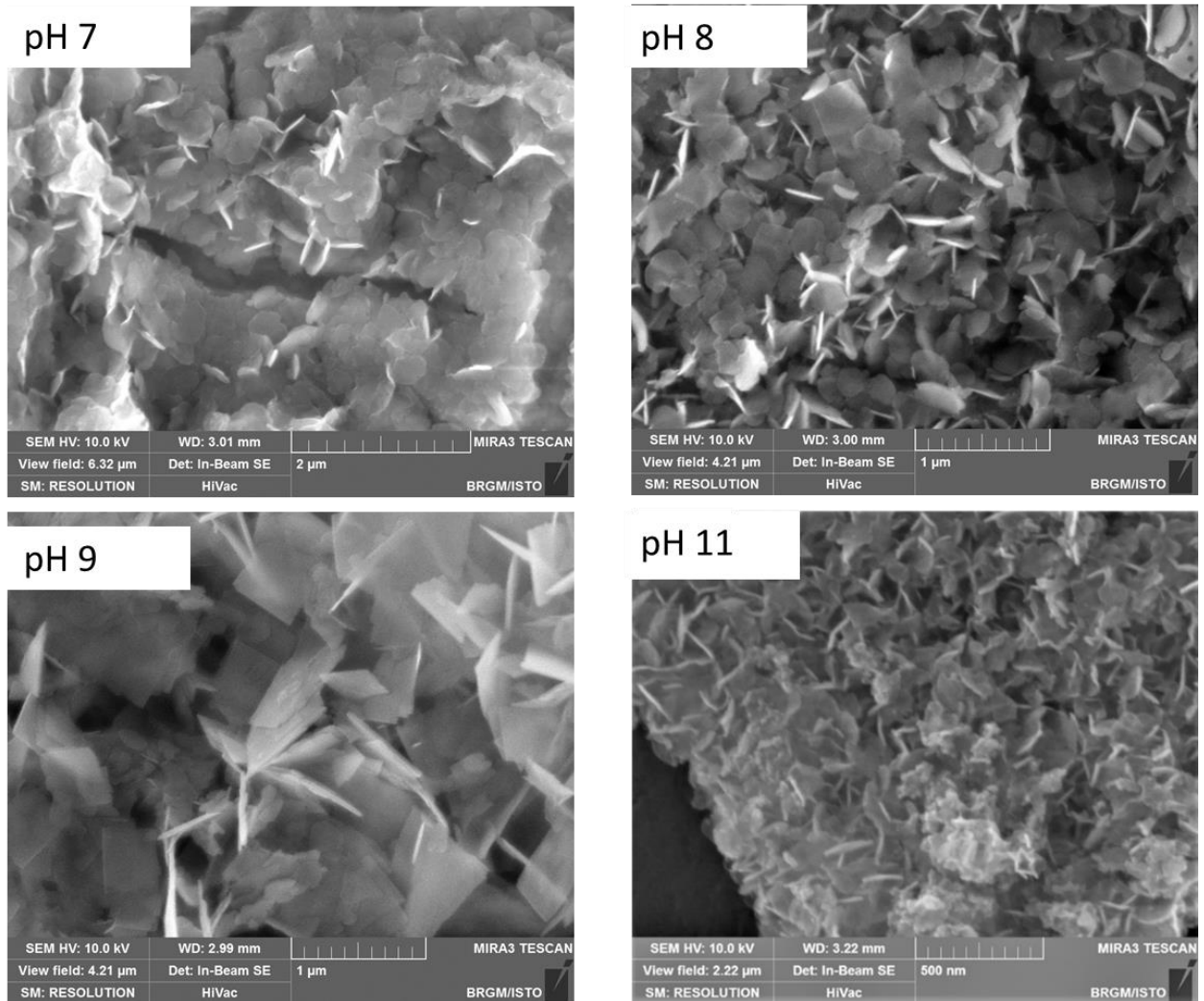


Figure 45 : SEM with secondary electron imaging of Co/Fe LDHs synthesized at pH 7, 8, 9 and 11.

The Co/Fe compounds resulting from the synthesis at pH 7, 8, 9 and 11 are composed of agglomerated platelet particles of pseudo-hexagonal shape. The particles show hexagon side lengths from 200 to 300 nm and thickness between 20 to 40 nm. The hexagonal morphology of these particles is in good agreement with the usual morphology of LDH particles [272]–[274].

I.3.5- Infrared spectroscopy

Figure 46 shows the FTIR spectrum of the LDH synthesized at pH 7, 8, 9 and 11 in the range from 1800 to 1100 cm⁻¹.

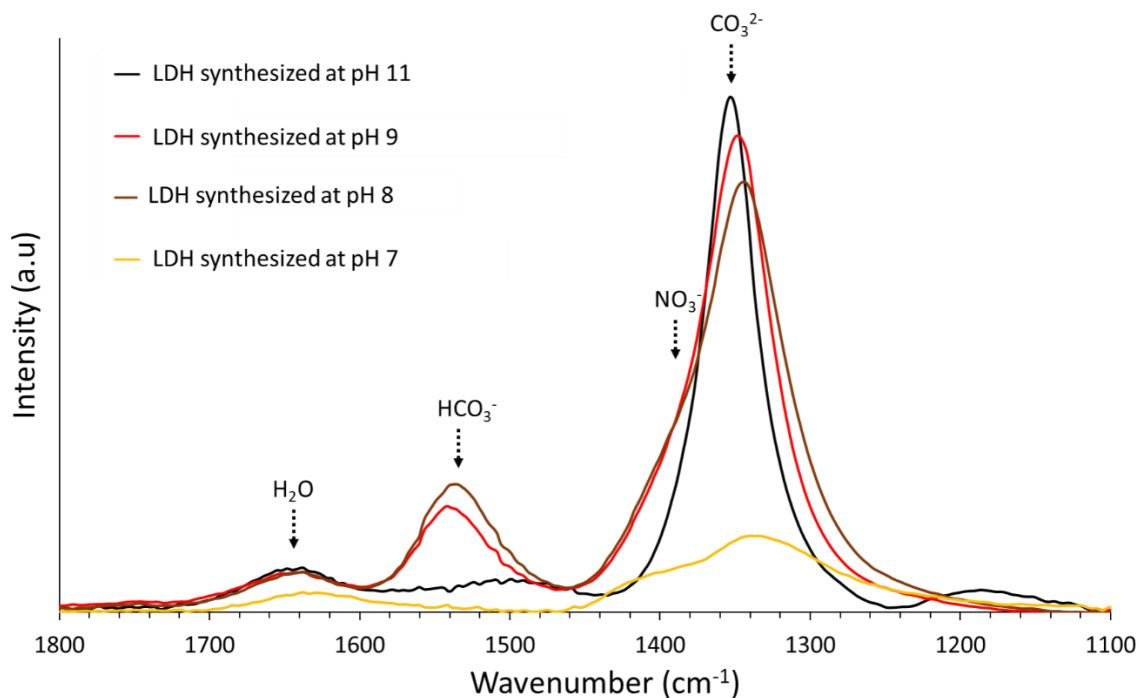


Figure 46 : FTIR spectra obtained using the solid collected after the titrations interrupted at pH 7-8-9-11 – Co/Fe LDH

The bands observed at 1640, 1540, 1380 and 1352 cm⁻¹ are respectively related to the presence of interlamellar water [316], hydrogenocarbonates [30],[2], nitrates and carbonates [2], [142], [318], [319]. Nitrates and carbonates are the only interlamellar anions observed at pH 7. As the hydroxyl anions are quite difficult to be differentiated in FTIR, this result is in good agreement with XRD data in which OH⁻ were deduced from the basal spacing as the predominant interlamellar anion. At pH 8, 9 and 11, the FTIR spectrum shows a drastic increase of water, hydrogenocarbonates, nitrates and carbonates. The carbonates bands increase versus pH, while both nitrates and hydrogenocarbonates progressively decrease. These observations are in good agreement with the tendency observed by XRD in terms of interlamellar anions deduced from basal spacing in which HCO₃⁻ is predominant at pH 8 and 9 while CO₃²⁻ is the predominant interlamellar anion at pH 11. Data provided by FTIR enrich the investigations by XRD measurements.

I.3.6- UV-visible

Figure 47 shows the plotted UV visible spectra of 1, 2, 3, 4 and 5 mg/L $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ standard solutions (dotted lines). It also shows the UV spectra of the dissolved Co/Fe LDHs synthesized at pH 7, 8 and 9 (solid lines). The measurements were conducted in the presence or the absence (mentioned "without R") of the Fe^{III} reducing agent from 300 to 650 nm.

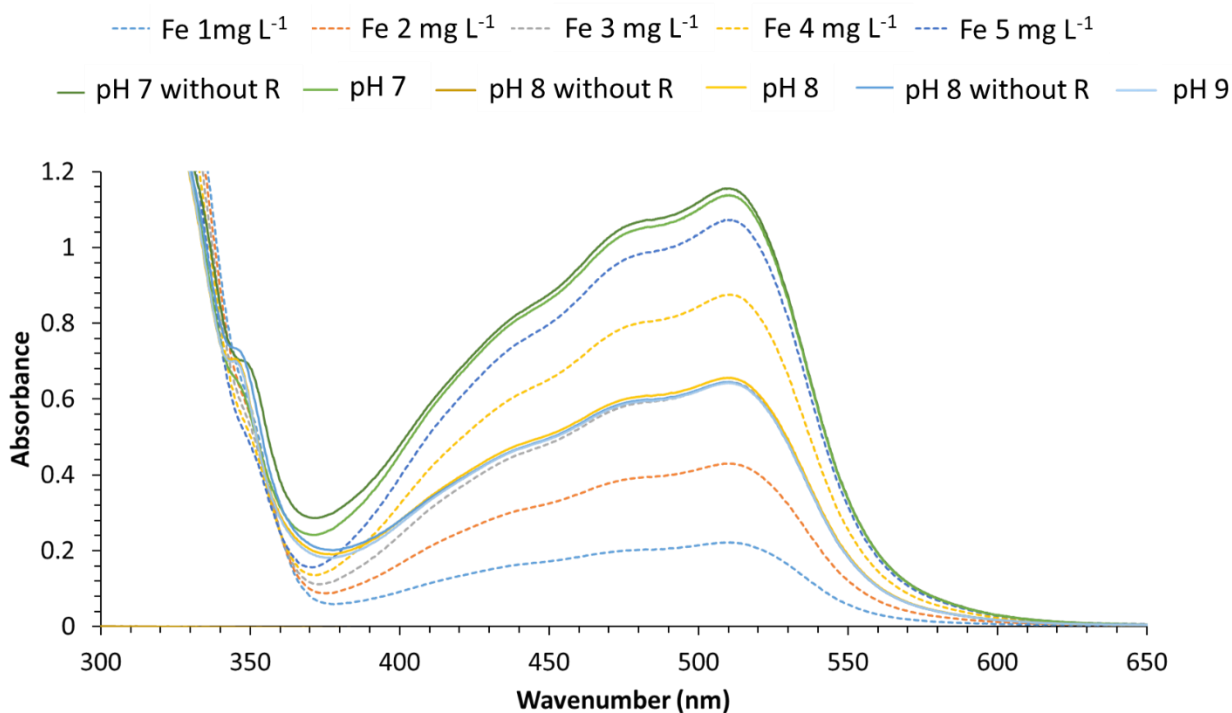


Figure 47 : UV-visible absorbance of various concentrations of Fe, synthesized LDH with and without the reducing agent

The $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ standard solutions spectra present four absorption bands, respectively at 511, 476, 440 and 408 nm [320], which are characteristic of a low spin complexed Fe^{II}. The recorded absorbance of the dissolved LDHs shows the same shape as the analyzed standard $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ solutions, whatever the analyzed sample, in the presence or in the absence of the Fe^{III} reducing agent. These results tend to demonstrate that all the LDHs iron is present as Fe^{II}. Nevertheless, the addition of Co^{II} to a $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{3+}$ standard solution, in which $(C_{12}H_8N_2)_3$ is complexed to Fe^{III}, at equimolar concentration of Fe^{III}, is responsible for the progressive total reduction of $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{3+}$ to $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ that strongly colors the solution.

In any case, the Fe^{II} concentration in the solutions coming from LDH synthesized at pH 7 is two times the Fe^{II} concentration coming from LDH synthesized at pH 8 and 9. These results are in

good agreement with AAS measurements conducted on the LDH synthesis supernatants and strengthen the fact that the LDH synthesized at pH 7 is a M^{II}/M^{III} 2/2 and the ones at pH 8 and 9 are 3/1.

I.4- Discussion

The monitoring of pH and conductivity carried out during the titrations completed by PXRD characterizations of solids, UV visible characterization of dissolved solids and AAS analyses on the supernatants, allowed determining the intermediates speciation involved in the pathway to the LDH formation.

- From pH 2 to 6, the precipitation of the trivalent cation Fe^{III} begins. In this step, formation of Ferrihydrite is confirmed. Co²⁺ and Na⁺ sorption on the negatively charged =M-O⁻ surface sites of ferrihydrite nuclei generate passivation layers that maintain the ferrihydrite structure, i.e. avoiding degradation to goethite by limiting iron transfer between nuclei.

From AAS measurements, the adsorption capacitance of the Co²⁺ on the ferrihydrite was evaluated following this equation at pH 6:

$$Q = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (Eq. 26)$$

where C₀ and C_t are the initial and the equilibrium mass concentrations of cobalt, V is the volume of the solution and m is the weight of the ferrihydrite deduced from precipitated iron, by using the chemical formula Fe(OH)₃ [321]. Q is the adsorption capacity expressed in mg of sorbed Co²⁺ per g of ferrihydrite and is equal 220 mg/g at pH 6. This result is in good agreement with bibliography [305], [307], [322], [323]. Figure 48 shows the evolution of Co²⁺ concentration versus time in the pH range 1.7 to 6. In addition to data provided by SAA, Co²⁺ concentrations were calculated by using conductivity measurements.

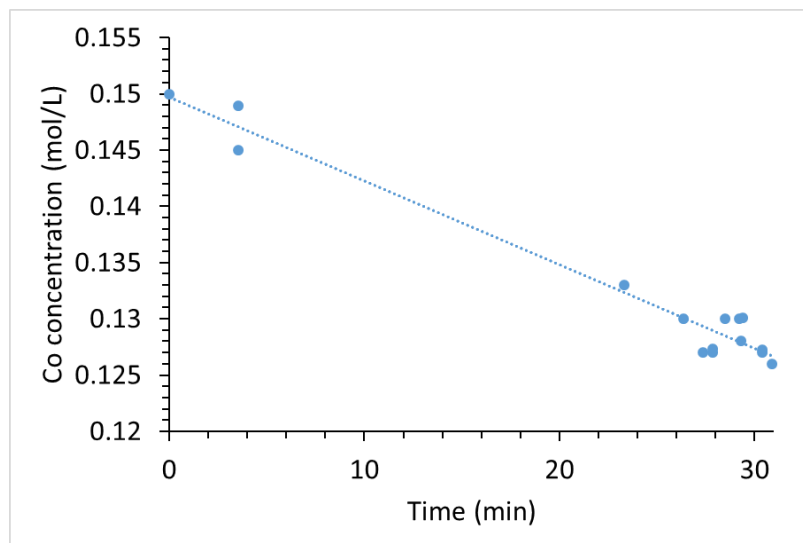


Figure 48 : Evolution of the Co concentration versus time from pH 1.7 to 6. Results provided by AAS and conductivity measurements.

Co²⁺ concentration decreases linearly versus time with a regression coefficient (R²) of 97%.

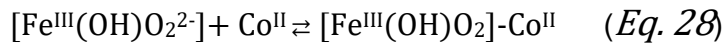
The adsorption equilibrium kinetic of Co²⁺ on ferrihydrite is of a zero order ($\alpha = 0$); this behavior can be explained by the cobalt concentration in solution which is 3 times higher than Fe³⁺. The adsorption kinetic constant is 2.07×10^{-7} mol/min.

Co^{II} adsorption on ferrihydrite is responsible for the decrease in the Co^{III}/Co^{II} redox potential such as, versus pH, Co^{II} becomes a reducing agent of Fe^{III} in ferrihydrite [321], [324]–[327]. When sorbed on ferrihydrite, Co^{II} is oxidized to sorbed Co^{III} in agreement with electron transfer to Fe^{III} atoms which reduce to Fe^{II} [324], [326]–[330]. Simultaneously, both sorbed Co^{III} and free Co^{II} hydrolysis are responsible for H⁺ generation, which allowed local dissolution of ferrihydrite. Such phenomenon is highlighted by conductivity fluctuations in the pH range 6 to 7.5. These latter are in agreement with the progressive decrease of the ferrihydrite crystallinity and particle size versus pH. The sequential adsorption-precipitation occurring onto the ferrihydrite surface sites generates the Fe^{II}/Co^{III} LDH nuclei clusters. Those positive charges nuclei attract anions. At pH 7, the association of nuclei and anions generates a primitive 3D organized Fe^{II}/Co^{III} layered structure. Above pH 7, Co^{II} hydrolysis pursues. It is responsible for local dissolution of the primitive LDH, reprecipitation and then 3D organization of Co^{II}₄Fe^{II}₂Co^{III}₂ LDH, whose particle size and crystalline organization increase with the pH.

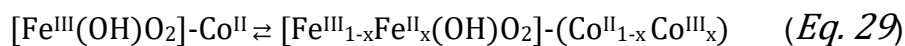
The progressive incorporation of Co^{II} into the LDH structure is responsible for two concomitant phenomena. The more the Co^{II} is integrated into the LDH, the more the relative difference between the redox potentials evolves, such as Co^{III}/Co^{II} becomes higher than that of Fe^{III}/Fe^{II}. This shift allows the reverse oxydoreduction such as Fe^{II} oxidizes to Fe^{III} while Co^{III} reduces to Co^{II} within the LDH structure, for the obtainment of Co^{II}₆Fe^{III}₂ LDH. In the same time, the progressive incorporation of Co^{II} into the LDH structure is responsible for the decrease of the coulombic attraction between the positive surface layers and thus for the progressive hydration of the material which is responsible for the progressive increase of the interlamellar space.

The nature of the interlamellar species (OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ and NO₃⁻) depends on the mobility and the speciation of anions versus pH. Indeed, at pH 7 the LDH is mainly hydroxylated in agreement with the OH⁻ mobility 5.3×10⁻⁹ m/s which is nearly 3.0 and 4.5 times higher than respectively the one of NO₃⁻ and HCO₃⁻. At pH 8 and 9, and then at pH 11, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ are successively the predominant anions in the interlamellar space, in agreement with inorganic carbon speciation.

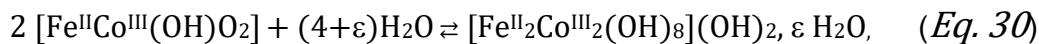
Following the information from the analyses, a proposed mechanism of formation of the LDH Co/Fe could be illustrated as follow:



Ferrihydrite loses its protons and the divalent cobalt is sorbed onto the charged surface.

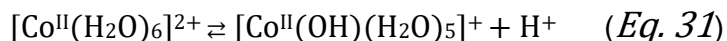


x progressively increases until reaching 1 such as [Fe^{III}_{1-x}Fe^{II}_x(OH)O₂]-Co^{II} transforms to [Fe^{II}Co^{III}(OH)O₂] which reacts with H₂O such as :

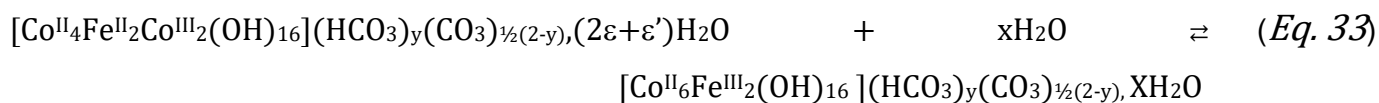
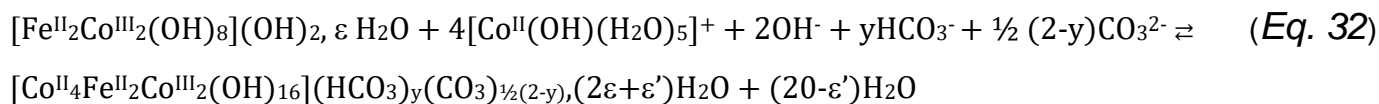


Obtention of a Fe^{II}/Co^{III} LDH in agreement with SAA and UV analyses, with predominant OH⁻ anion in the interlamellar space in agreement with XRD analysis.

In the same time, in solution, Co^(II) hydrolyses such as:

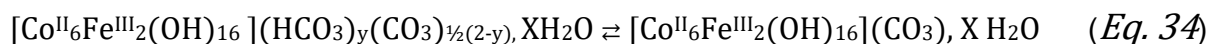


Such a phenomenon is responsible for local dissolution/precipitation and 3D organization such as Co^{II} progressively integrates the structure of the primitive LDH in agreement with:



Where $X = 2\varepsilon+\varepsilon'+x$, and Fe^{II} oxidizes while Co^{III} reduces.

With the decrease of y versus pH, the solid becomes



1.5- Conclusion

This study focused on the formation mechanisms of the Co/Fe LDH. It was investigated by the mean of reaction intermediates characterization during pH-metric titration interrupted at several pH values.

The monitoring of pH and conductivity carried out during the titrations completed by PXRD characterizations of solids, UV visible characterization of dissolved solids and AAS analyses on the supernatants, allowed determining the intermediates speciation involved in the pathway to the LDH formation.

XRD patterns indicated the precipitation of Fe^{III} as Ferrihydrite in the pH range 3-6. The maintaining of such a structure is explained by Co^{II} and Na^I adsorption onto ferrihydrite, as demonstrated by both conductivity measurements in the slurry and AAS analyses of the solutions. Co^{II} adsorption on ferrihydrite is responsible for modifying the relative position of the potential of Co^{III}/Co^{II} and Fe^{III}/Fe^{II} redox couples, such as versus pH, Co^{II} becomes a reducing agent of Fe^{III} in ferrihydrite. Sorbed Co^{II} is thus oxidized to sorbed Co^{III} in agreement with electron transfer to Fe^{III} atoms that reduce to Fe^{II} in ferrihydrite structure. This phenomenon is responsible for the

decrease of the ferrihydrite crystallinity. In the same time, at $6 \leq \text{pH} \leq 7$, both sorbed Co^{III} and free aqueous Co^{II} hydrolysis drive the transformation of the in progress amorphization ferrihydrite to positively charged Fe^{II}/Co^{III} brucitic-like nuclei, in agreement with dissolution-precipitation phenomena, that were highlighted by conductivity fluctuations. At pH 7, these charged nuclei organize into 3D Fe^{II}/Co^{III} LDH primitive structure, mainly hydroxylated, in agreement with the OH⁻ mobility which is nearly 3.0 and 4.5 times higher than respectively that of NO₃⁻ and HCO₃⁻. Above pH 7, Co^{II} hydrolysis pursues. It is responsible for local dissolution of the primitive LDH, reprecipitation and then 3D organization of Co^{II}₄Fe^{II}₂Co^{III}₂ LDH, whose particle size and crystalline organization increase versus pH. The progressive incorporation of cobalt into the LDH structure is responsible for the inversion of the Co^{III}/Co^{II} and of Fe^{III}/Fe^{II} redox potentials such as Fe^{II} re-oxidizes to Fe^{III} while Co^{III} re-reduces to Co^{II}, for the obtainment of a Co^{II}₆Fe^{III}₂ LDH. As shown by PXRD and FTIR characterizations, at pH 8 and 9, and then at pH 11, HCO₃⁻ and CO₃²⁻ are successively the predominant anions in the interlamellar space, in agreement with inorganic carbon speciation.

Acknowledgments:

This work was funded by ADEME and BRGM-LGC partnership (CALICE project 2018-2022). The authors thank Aicha EL KHAMLICHI (ADEME) for supporting the project. The authors also thank Nicolas MAUBEC for XRD characterizations, Cédric DUEE for SEM images, Abdeltif LAHFID for infrared analyses and Kaoutar EDDARRAJI for UV visible measurements. Marinus Kluijver from Olivet France, corrected the English of the manuscript.

II- Selection of LDH synthesis pH value by studying the electron transfer of thin film of Co/Fe LDH synthesized at pH 7, 8, 9 and 11

The electron transfer investigation of Co/Fe LDHs obtained at pH 7, 8, 9 and 11 was carried out by cyclic voltammetry (CV) at steady state. CV were carried out on thin films of LDH using carbon-based screen-printed electrodes at a scan rate of 1 mVs⁻¹ between 0.44 and 1.14 V/SHE, in a NaHCO₃/Na₂CO₃ pH 9 buffer solution (ionic strength 0.1 M). The thin films were obtained by depositing 100µL of slurries, such as the number of moles of cobalt (n_{Co}) was equal to 1.1 µmol, onto the 0.2 cm² surface. Drops were dried at 40°C for two hours.

Figure 49 shows the CV curves of the Co/Fe-based LDH thin films on the screen-printed electrode. The obtained voltammograms were compared to a nude electrode (buffer).

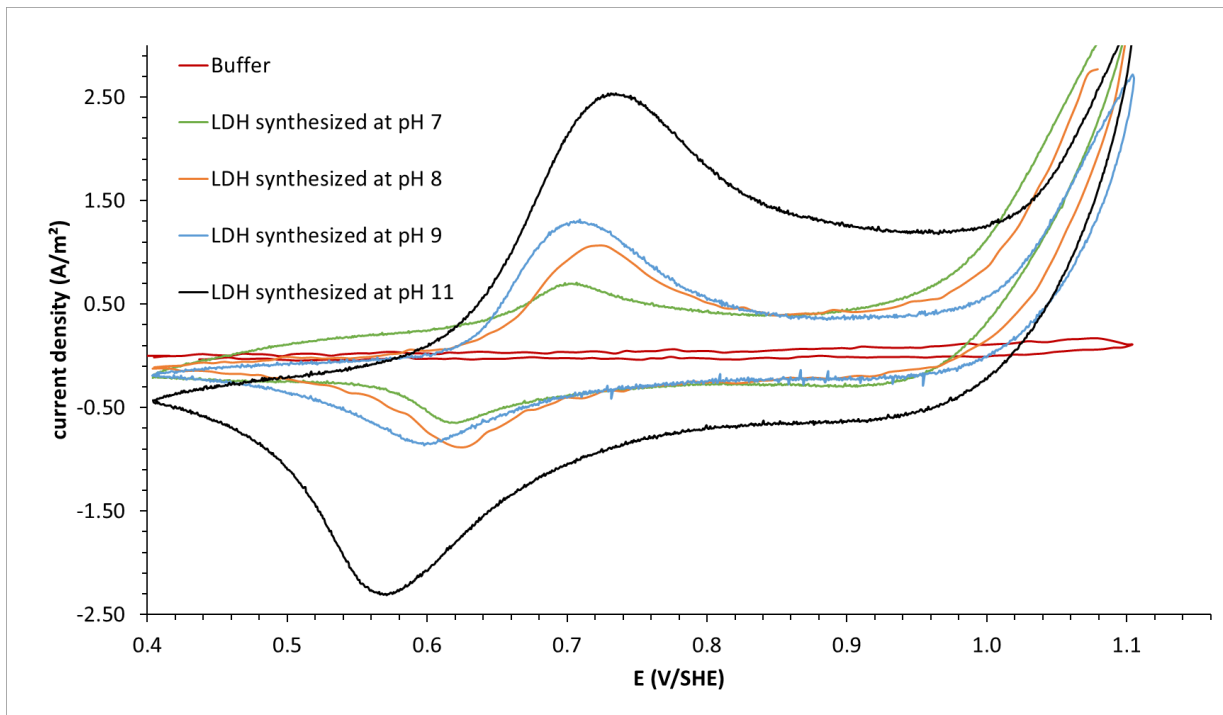


Figure 49 : CV curves of deposited Co/Fe-based LDHs thin films on carbon-based screen-printed electrodes at a scan rate of 1 mVs⁻¹, in NaHCO₃/Na₂CO₃ pH 9 buffer solution, n_{Co}=1.1 μmol

For the recorded CV of the nude electrode (Buffer), the $i=f(E)$ curve is a flat line and does not show any peak, signifying the absence of any electrochemical reaction occurring in the selected potential range. With Co/Fe-based LDHs thin films, all the recorded curves, starting from the oxidation (0.4 to 1.2 V/SHE) shows an anodic peak followed by a potential range (0.85 to 1.05 V) where the magnitude of the current remains constant. During the backward scan (1.2 to 0.4 V/SHE) a similar constant current at 1 to 0.7 V precedes the cathodic peak appears. All signals are attributed to the cobalt constituting the LDH sheets ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$).

The charge induced during the anodic and the cathodic sweep was calculated by integrating the peak surface area (Table 2).

Table 2 : Electrochemical properties of Co/Fe LDHs synthesized at variable pH (extracted from Figure 49 after cyclic voltammetry at 1 mV/s between 0.4 and 1.1 V/SHE , in NaHCO₃/Na₂CO₃, pH 9)

| Coprecipitation synthesis final pH | 7 | 8 | 9 | 11 |
|---|------|------|-------|-------|
| Anodic peak potential E _{ox} (mV/SHE) | 747 | 760 | 751 | 775 |
| Anodic charge (mC) | 6.3 | 14 | 19 | 42 |
| Anodic electroactive moles (n.moles) | 65.2 | 145 | 196.8 | 435.2 |
| Cathodic peak potential E _{red} (mV/SHE) | 658 | 668 | 636 | 610 |
| Cathodic charge (mC) | 5.2 | 13.5 | 15.0 | 23.0 |
| Cathodic electroactive moles (n.moles) | 53.8 | 140 | 145.4 | 238.3 |

The induced charge, for the oxidation and the reduction sweep increases as function of the pH of synthesis. The charge is correlated to the electroactive moles number of cobalt during the reaction, and so the electroactive number of moles increases as function of the pH.

This electrochemical study shows that the pH synthesis has an effect on the electrochemical response. The evolution of the crystallinity during the synthesis affects the electroactivity of the LDH. LDHs synthesized at pH 11 were the most electroactive LDHs; that is the reason why, for further chemical, physical and electrochemical work, LDHs were synthesized at pH 11.

III- Conclusion du Chapitre III

Le suivi de l'évolution des paramètres physico-chimiques des suspensions, l'analyse chimique des solutions et la caractérisation physico-chimique des solides générés au cours de titrations acido-basiques d'une solution de Co^{II} (0.15M) et de Fe^{III} (0.05 M) en milieu nitrate par une solution basique mixte de Na₂CO₃ (1M) et NaOH (0.7 M), à des pH compris entre 2 et 11, a permis de préciser le mécanisme de formation des HDLs du type Co/Fe 6/2.

L'étude par diffraction de rayons X des solides obtenus à des pH compris entre 3 et 6 confirme la précipitation de Fe^{III} sous forme de ferrihydrite. L'absence de transformation de la ferrihydrite en goethite s'explique par la sorption de Co^{II} et de Na^I à sa surface. Le phénomène de sorption a été mis en évidence par des mesures de conductivité, réalisées dans la suspension et, par les analyses chimiques, réalisées sur les solutions. La sorption de Co^{II} sur la ferrihydrite est responsable de la modification de la position relative du potentiel redox des couples Co^{III}/Co^{II} et Fe^{III}/Fe^{II} telle que, en fonction du pH, Co^{II} devient un agent réducteur de Fe^{III} dans la ferrihydrite. Le Co^{II} sorbé est ainsi oxydé en Co^{III} sorbé, en accord avec un transfert d'électrons vers des atomes de Fe^{III} de la structure ferrihydrite, qui se réduisent en Fe^{II}. Ce phénomène est responsable d'une diminution progressive de la cristallinité de la ferrihydrite en fonction de l'augmentation du pH. Dans le même temps, à des pH compris entre 6 et 7, l'hydrolyse de Co^{III} sorbé et de Co^{II} en solution entraînent des variations de pH à l'interface ferrihydrite/solution. Ce processus provoque, par des phénomènes de dissolution-reprécipitation mis en évidence par les fluctuations de la conductivité, la transformation de la ferrihydrite en nucléis Fe^{II}/Co^{III} de type brucitique chargés positivement. A pH 7, ces nucléis chargés s'organisent en une structure tridimensionnelle primitive de type HDL Fe^{II}/Co^{III}. D'après les données issues des analyses par FTIR, ce HDL primitif est principalement hydroxylé. Au-delà de pH 7, l'hydrolyse de Co^{II} se poursuit. Elle est responsable de la dissolution locale du HDL primitif, de la reprécipitation puis de l'organisation 3D du HDL Co^{II}₄Fe^{II}₂Co^{III}₂, dont la cristallinité augmente en fonction du pH. L'incorporation progressive du cobalt dans la structure du HDL est responsable de l'inversion des potentiels redox des couples Co^{III}/Co^{II} et Fe^{III}/Fe^{II} tel que Fe^{II} se ré-oxyde en Fe^{III} tandis que Co^{III} se re-réduit en Co^{II}, pour l'obtention d'un HDL Co^{II}₆Fe^{III}₂. Comme mis en évidence par les caractérisations DRX et FTIR, à pH 8 et 9, puis à pH 11, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ sont successivement les anions prédominants dans l'espace interfoliaire, en accord avec la spéciation du carbone inorganique.

L'étude du transfert des électrons en film mince des HDLs synthétisés à pH 7, 8, 9 et 11 a permis de démontrer que les HDLs synthétisés à pH 11 présentaient la capacité de transfert d'électrons la plus élevée, à savoir 42 mC sur une de 1,5 cm² (280 C/m²). C'est la raison pour laquelle, par la suite, en vue de la mise au point d'un procédé électrochimique de capture du CO₂ utilisant des HDLs, l'ensemble des travaux ont été réalisés à partir de HDLs de type Co/Fe synthétisés à pH 11.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET THERMIQUE DU HDL CO/FE ELECTROACTIF SYNTHETISE A PH 11

Ce chapitre porte particulièrement sur l'étude du comportement thermique du matériau élaboré.

En effet, les températures des gaz chauds issus d'installations industrielles peuvent avoisiner 600°C. Afin de permettre une intégration du procédé dans une installation industrielle, il est indispensable de connaître finement les propriétés thermiques du matériau utilisé et tout particulièrement sa stabilité thermique.

L'analyse du comportement thermique, entre 25 et 900°C, du HDL synthétisé à pH 11 a permis de mieux définir son domaine thermique d'application potentielle, pour la mise en place d'un procédé de capture sur des gaz issus des fumées industrielles de postcombustion. Elle a permis de déterminer la nature des différentes phases formées au cours du traitement thermique du HDL.

Au préalable, des caractérisations par Diffraction des Rayons X, Spectroscopies d'Absorption Atomique, InfraRouge à Transformée de Fourier et Raman ont permis de déterminer la structure et la cristallinité du matériau, la quantité de cobalt et de fer composant la structure lamellaire et de qualifier les anions présents dans l'espace interfoliaire. Les affinements Rietveld des diffractogrammes ont permis de déterminer les proportions des phases cristallines présentes. Le couplage de la Spectroscopie d'Absorption Atomique, de la Chromatographie en Phase Gazeuse et des analyses ThermoGravimétriques a permis de quantifier les anions et l'eau présents dans l'espace interfoliaire.

I- Operando X-Ray diffraction of the thermal formation of a pure crystalline spinel from Co/Fe-based material

Cherif Morcos^{1,2}, Alain Seron¹, Nicolas Maubec¹, Ioannis Ignatiadis¹, Stéphanie Betelu¹

¹ BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 02, France

² LGC, UMR-CNRS-5503. 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

Abstract

Cobalt iron layered double hydroxide (LDH) nanoparticles were synthesized by coprecipitation method. Solids were analyzed by XRD, AAS, ATR-FTIR, Raman, MEB and undergone a thermal study using HTXRD, CPG-ATG from 25 to 900°C. LDH structure was maintained up to 150°C and beyond this temperature, a spinel structure revealed. The evolution of crystallographic parameters of the obtained structures during the thermal treatment and the Rietveld simulations revealed the co-presence of a magnetite and a Co/Fe spinel phase. At 900°C the unique observed phase was the Co/Fe spinel, which suggests a redox reaction occurring during thermal treatment.

I.1- Introduction

Structure of Layered Double Hydroxides (LDHs) also called anionic clays, consists in a stacking of cationic sheets of hydroxylated octahedron. A partial substitution of the divalent cations, constituting the brucite-like layer, by trivalent cations involves a positive charge of the layer, which is balanced by interlamellar hydrated anions. LDHs can be described by this general formula $[M^{II}_x M^{III}_y (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n}, y H_2O$, where M^{II} and M^{III} are respectively the divalent and trivalent cations. A^{n-} is the interlamellar anion compensating the excess of positive charge, x is the molar ratio $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$, y is the number of water molecules. In general, water molecules are expected to be associated with the hydration sphere of the anions in the interlamellar space through hydrogen bonding. Some more water is also adsorbed on the external surface of the material; it is called physisorbed water. These are well known to have less energy bonds compared to the intercalated water [132].

When LDHs undergo a calcination treatment, generally in the temperature range 400-500°C, the interlayer water molecules are lost. Depending on the LDH precursor and the operating conditions (calcination time, temperature, gas atmosphere composition...) [160], calcination treatment is

also responsible for de-hydroxylation and loss of interlayer anions (decarboxylation via CO₂ degassing for carbonate-based LDHs) [331]. Structural hydroxyls groups, water molecules as well as hydrated anions are subjected to evolve versus temperature leading to new M^{II}/M^{III}-based stable structure, such as layered double oxides and/or spinels depending on the thermal treatment and the nature of the cations, which can further or operando be characterized.

Several studies investigated the thermal behavior of the LDHs and quantified the cumulated amount of intercalated water and interlamellar anions using the thermal gravimetric analysis (TGA) [127], [312], [332], [333]. Indeed, thermal analysis curves does not allow differentiating exactly the mass loss resulting from i) dehydroxylation, interlamellar water departure and ii) outgassed anions, due to overlapping of the phenomena. In order to remedy this ambiguity, researches combined the thermal analysis to other techniques. Tao *et al.* [334] coupled TGA to Infrared Emission Spectroscopy (IES) in order to study the thermal properties of the synthesized Mg/Al LDH. This coupling helped to identify and quantify the departure of water and anions in the interlayer space throughout the evolution of both mass loss and IR peak intensity as function of the temperature. For a better insight, combining gas analysis techniques, such as mass spectroscopy (MS) or gas chromatography (GC), to TGA significantly helped for interpreting the mechanism of the thermal degradation of the Mg/Al LDHs [335] [336]. TGA-MS was used to differentiate and quantify physisorbed water, interlamellar water molecules released from the hydration sphere of intercalated anions and interlamellar water molecules hydrogen bonded to the metal hydroxide layers [132]. The experiments showed that for a carbonated LDH, the majority of interlamellar water is anion hydration water, while for chloride or nitrate LDH, water is mainly bonded to the hydroxylated metals. For carbonated Mg/Al LDHs, TGA-GC was used to determine and to quantify the total amount of CO₂ outgassed from the LDH and therefore to deduce the total amount of carbonated anions [336]. Ross *et al.* [337] showed that all the CO₂ was released, in one step, in the range 400°C and 600°C whatever the x ratio between 0.2 to 0.33. Miyata [108] showed no CO₂ detection until 500°C, for Mg/Al with x ratio between 0.2 to 0.33. These results are in contrast to other studies where several CO₂ outgas were observed. Hibino *et al.* [336] observed five CO₂ maxima evolutions by GC by heating Mg/Al LDH (x=0.33). The CO₂ maxima appeared at 180°C, 380°C, 600°C and 900°C respectively. They suggest that the remaining carbonate anions are strongly trapped inside the calcined material. Other studies showed that CO₂ adsorption on three and four-coordinated O²⁻ edges and corners (O_{3c}, O_{4c}) is more likely to occur [161]. With regards to bibliography, the quantification of CO₂ outgassed from the LDH is not fully detailed in the bibliography for LDHs containing transition metals, such as Co/Fe LDH.

In addition to these techniques, to quantify the departure of anions and water molecules, the thermal evolution of the LDH structure can be monitored by High Temperature X-Ray Diffraction HTXRD [12]–[17]. HTXRD is useful to study changes in the LDH structure throughout the temperature evolution. The decreasing of the basal spacing (d_{003}) as function of the temperature indicates the shrinkage of the structure and is in agreement with the departure of interlamellar molecules [336], [338], [342], [343]. In addition to this shrinkage, at a specific temperature, the LDH structure disappears in benefits to other structures. The temperature at which occurs the structure change mainly depends on the cations constituting the sheets, anions in the interlayer space and crystallinity of the synthesized material [144]–[146].

Generally, the LDH structure passes through an amorphous intermediate mixed oxide phase (Mixed Metal Oxide MMO and Layered Double Oxide LDO). The spinel structure, specially iron based spinels such as Co/Fe LDH containing transition metals have attracted much attention because of their magnetic, electronic and catalytic properties [344]–[346]. The spinel structure, is a mixed metal oxide, with a general formula of AB_2O_4 , where A and B are respectively divalent and trivalent cations. The Bravais lattice of the conventional unit cell of this structure is a face-centered cubic (fcc) therefore the spinel crystallizes in a cubic crystalline structure [347]. Spinel structure can be crystallized within two kinds of lattices for cation occupancy. Generally, A and B cations occupy, respectively, tetrahedral and octahedral sites. This coordination is called normal spinel. When the divalent cations occupy the octahedral sites and the trivalent cations are divided between tetrahedral and octahedral sites, it is called inverse spinel. Actually, most spinel structures, especially ferrites and cobalt ferrites [347]–[351], adopt a structure between these two extremes (normal and inverse). Thus the structural formula can be written as $[M^{II}_{1-i}M^{III}_i]_{Td} [M^{II}_2M^{III}_{2-i}]_{Oh} O_4$, where i represents the inversion degree or the fraction of divalent cations in octahedral sites, Td and Oh are respectively the tetrahedral and octahedral sites [347]–[354]. As mentioned in the bibliography, cobalt ferrites spinel shows tendency to crystallize mostly as an inverse spinel with an inversion degree in the range 0.68 - 0.7 [347], [348], [355], [356]. This type of spinels have shown a growing interest in recent years due to their magnetic and catalytic properties [344]–[346], [357]. Cobalt ferrites spinels can be used as super-capacitors for energy storage [358]–[362], as anodes for Li batteries [358], [363]–[368] and for fuel cells due to their high capacity for the oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) [369]–[376].

This structure can be synthesized at ambient temperature [147], [377], [378], but principally is obtained after calcination of LDHs. For cobalt based spinels, Pérez-Ramírez *et al.* [379] studied the thermal decomposition of Co-Al LDH.

They obtained a poorly crystallized spinel phase at a temperature of 200°C, which gained crystallinity furthermore during the thermal process. They observed another oxide during the thermal treatment (325°C-750°C); CoO, which is obtained only in an anoxic media.

Consequently, this study focuses on the thermal degradation of the Co/Fe LDH already synthesized by the coprecipitation method by varying the pH. The evolution of the structural aspects was studied for the materials during the thermal treatment. We focused on the formation and the crystallinity of the spinel structure during the thermal treatment of the synthesized LDH. The decarbonation of the LDH was also studied by coupling the TG technique to GC.

High Temperature X-Ray Diffraction was used in pursuance of examining thermal reactivity of the synthesized products by determining the phases at temperature in the range 25°C-900°C.

HTXRD and TGA-GC were performed to investigate the structural changes of the synthesized material as function of the temperature, in the range from 25°C to 900°C. Raman and attenuated total reflection infra-red (ATR-FTIR) spectroscopies were held on both the synthesized and the heated material. SEM-EDS technique was used for morphological characterizations.

I.2- Experimental

I.2.1- Materials

All chemicals (normapur, more than 99.8% of purity) were supplied by Merck-Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany): Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Na₂CO₃, and NaOH.

I.2.2- Preparation of LDH suspensions

LDHs were synthesized by the coprecipitation method in a jacketed reactor controlled by a thermostat bath [138]. It was performed under air, at 35°C, at variable pH, until reaching pH 11, using a peristaltic pump (3.6 mL/min). Co and Fe salts were previously dissolved in a Milli Q 18 MΩcm water to obtain a molar ratio of Co^{II}/Fe^{III} equal to 6/2. The solution that contained cobalt(II) nitrate at 0.15 M and iron(III) nitrate at 0.05 M (100 mL) was titrated with an alkaline solution containing NaOH 2.8 M and Na₂CO₃ 0.7 M. After the coprecipitation step, the slurry was centrifuged at 4000 rpm to eliminate the supernatant. Then, the concentrated slurry underwent a dialysis in water for 5 days. Dried powder of the synthesized solid was obtained by freezing part of the concentrated slurry at -80 °C and freeze-drying the frozen solid at a pressure of 0.02 mbar

using a freeze-dryer Christ Alpha 2-4 LSCPlus. The powder was stocked in a sealed flask at 20°C, under a relative humidity level of 30%.

The quantification of the amount of the cations constituting the solid (10 mg) was determined by Atomic absorption spectroscopy (AAS) method using Spectra AA 220 FS VARIAN instrument (Le Plessis-Robinson, France). 10 mg of the solids were dissolved in 20 ml of suprapur HNO₃ 70%. Experiment was reproduced five times.

I.2.3- High Temperature X-Ray Diffraction (HTXRD)

HTXRD, in the range from 4 to 80° (2 Theta) with a scan rate of 0.03°2θ/second, was held in the temperature range 25-900°C, with a heating speed of 10°C/min. When the temperature reached 900°C, it was maintained for operando HTXRD during 7 hours.

The XRD apparatus used a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Palaiseau, France) and a copper anticathode ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). The temperature chamber is an Anton Paar XRK900. The processing of the patterns was carried out by the DIFFRAC Suite software.

Spectragryph – optical spectroscopy software was used for the determination of the full width at half-maximum FWHM and the smoothing of the XRD patterns.

The average crystallite sizes were calculated using Debye-Scherrer equation with $t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}}$, where t is the crystallite size (nm), K is the Scherrer's number usually taken as 0.9, λ is the incident wavelength (0.1542 nm), β is the full width at half maximum (FWHM) values of the peak and θ_{hkl} is the Bragg angle of the peak.

I.2.4- Thermogravimetric analysis coupled to gas chromatography (TGA-GC)

Thermogravimetric analysis coupled to gas chromatography (TGA-GC) was performed between 25°C and 900°C, at a temperature rise rate of 5°C per minute. Thermogravimetric analysis used a Nabertherm B150 furnace (30°C-3000°C, Lilienthal/Germany) and a Precisa Gravimetrics balance (AG, Dietikon, Switzerland). 1.487 g of the synthesized solid was introduced into a crucible, and undergone the heat treatment. The mass change was recorded versus time using the Link Manager software. A nitrogen flow of 30 L/h, controlled by a mass flow meter (Supervision flowmeter), flew through the furnace chamber and carried the CO₂ released by the material.

The humid gas leaving the furnace first circulated in a refrigerant thermoregulated at 5°C and then in a column containing silica gel. These steps were carried out in order to condense the water vapor. Finally the gas circuit was introduced into the GC (MicroGC 3000, Agilent) equipped with an 8-metre PPU column. For GC analysis, helium was used as gas carrier and the injection time was 50 msec. Experiment was reproduced five times.

I.3- Results and discussion

I.3.1- Characterization of the synthesized material

I.3.1.1- Atomic Absorption Spectroscopy

The atomic absorption spectroscopy was held in order to quantify and determine the chemical ratio for the synthesized solid. For 10 mg of the synthesized solid, it was found that the number of moles of cobalt and iron respectively were equal to 6.08×10^{-5} and 2.10×10^{-5} mol with a relative standard deviation of 2%. The ratio Co/Fe is equal to 2.88, in agreement with Co/Fe 5.8/2.

I.3.1.2- X-Ray Diffraction

Figure 50 shows the X-RAY diffraction pattern of the synthesized material.

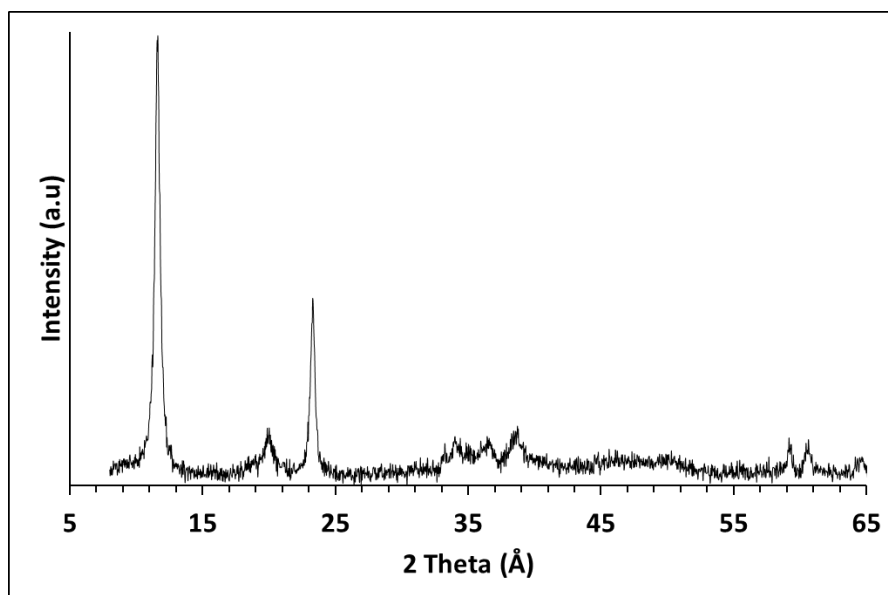


Figure 50 : XRD pattern for the synthesized material

The reflection peaks present at 11.64°, 23.30°, 34.36°, 38.71°, 45.63°, 59.17° and 60.62° are characteristic of a LDH structure [312]–[314]. The reflection peaks at 20.62°, 37.00°, 48.89 and 50.78° are characteristic of CoO(OH) and those at 18.54°, 30.42°, 35.81°, 37.46°, 43.48°, 53.95° and 57.50° are characteristic of a cobalt-based spinel structure in the solid. Rietveld refinement method applied to the XRD pattern indicated that the synthesized material is composed of 75% of Co/Fe LDH, 21% of cobalt iron oxyhydroxides and 4% of a cobalt-based spinel phase. The ideal Co₃O₄ phase crystallizes in a spinel-like structure Co^{II}Co^{III}₂O₄ with an a cubic lattice parameter 'a' of 8.084 Å [380].

By coupling the AAS analysis to the Rietveld refinement, it was possible to calculate the total number of moles of cobalt and iron incorporated into the LDH phase. For 100 g of solids, AAS confirms the presence of 0.61 moles of cobalt and 0.21 moles of iron. For the same weight of solid, the Rietveld refinement affirms the presence of 21 g of CoO(OH) ($M_w = 92 \text{ g/mol}$ – $n = 0.23$ moles) and 4 g of Co₃O₄ ($M_w = 241$ – $n = 0.016$ moles). By subtracting the total number of cobalt moles from the cobalt-based spinel and the cobalt oxy-hydroxyde phases, it is possible to obtain the number of moles of cobalt constituting the sheets of the LDH (0.33 moles). According to AAS analysis and Rietveld refinement, the ratio Co/Fe in the LDH constituting the sheets is 1.56 which implies a 3.14/2 ratio.

The XRD lines of the LDH are characteristic of a rhombohedral 3R-1 polytype [381]. The first peak (003) at 11.64° allows the determination of the basal spacing c' (7.6 Å); as d_{003} is directly equal to the thickness of one brucite like layer and one interlayer spacing. This value is characteristic of the presence of carbonates in the interlamellar space [312]–[314]. The crystallite size along the c axis, calculated using the Scherrer's formula, is equal to 18.16 nm. The peak (110) at ~59.17° allows determination of the 'a' lattice parameter value (3.120 Å). Finally, the positions of the reflections (012)–(015) at intermediate angles (35°–45°) allowed the calculation of the c parameter (22.8 Å) which is the thickness of the stacked layers along the c axis [313]. The c/c' ratio equal to 3, confirms the rhombohedral 3R-1 polytype [381].

I.3.1.3- ATR-FTIR and Raman spectroscopy

The ATR-FTIR spectrum of the synthesized material is presented Figure 51-A. The bands are listed Table 3.

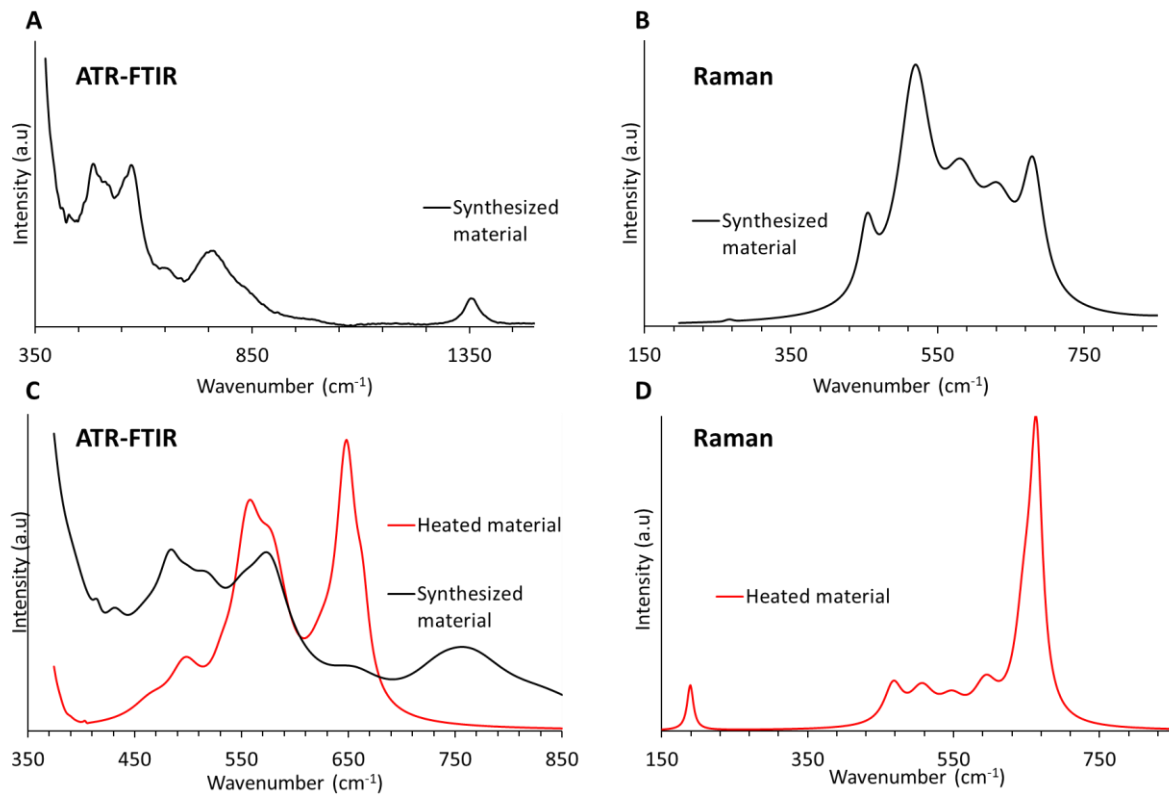


Figure 51 : ATR-FTIR (A,C) and Raman (B,D) spectra of the synthesized (A,B) and the heated (C,D) Co/Fe materials

Three characteristics peaks are associated to the presence of Co/Fe LDH in the solid, 388 cm^{-1} for Co-O bending vibration, 498 cm^{-1} for Fe-O and 516 cm^{-1} for Co-OH vibration [382] [383] [142]. The presence of carbonates anions in the interlamellar space was established by the presence of several bands and specially the one at 1355 cm^{-1} [384]. The Co-O vibration at 575 cm^{-1} is a characteristic band of CoO(OH) [332]. In addition to the distinctive bands at 550, 575, 654 cm^{-1} for Co-O, the presence of the Co-based spinel is manifested by the two characteristics M-O vibrations bands at 482 and 600 cm^{-1} [384], [385] [386].

Table 3 : ATR-FTIR bands assignments of the synthesized and the heated Co/Fe materials

| Wavenumber of the synthesized material (cm ⁻¹) | Wavenumber of Co/Fe-based solid after the heat treatment of the synthesized material (cm ⁻¹) | Assignments | REF |
|--|--|--|---------------------------|
| 388 | | Co-O stretching vibration mode characteristic in LDH and spinel structure | [382] |
| | 391 | Co-O octahedral band for spinel | [385] |
| 460 | 464 | Fe-O octahedral stretching vibration characteristic of spinel structure | [387] [388] |
| 482 | | Fe-O octahedral stretching mode characteristic of spinel structure | [383] |
| 498 | 496 | Fe-O stretching mode characteristic of LDH and spinel structures | [383] [142] |
| 516 | | Co-OH vibration mode characteristic of LDH | [389] |
| 550 | 553 | Co-O stretching vibration mode in spinel structure | [382] |
| 575 | 578 | Co-O octahedral stretching vibration characteristic of a spinel Co ₃ O ₄ Co-O stretching vibration in CoO(OH) | [384], [385], [390] |
| 600 | | Fe-O tetrahedral stretching vibration characteristic of spinel structure | [383] |
| | 625 | Co-O tetrahedral stretching vibration characteristic of spinel structure | |
| 654 | 662 | Co-O tetrahedral stretching vibration mode characteristic of a spinel Co ₃ O ₄ | [384], [385] [386] |
| 734 – 764 – 838 | | Bands characteristic of CO ₃ ²⁻ | [384] |
| 1355 | | Symmetric stretching of CO ₃ ²⁻ | [384] |

The Raman spectrum of the synthesized material, realized between 200 and 800 cm⁻¹, is presented Figure 51-B. The associated bands with their assignment are listed Table 4.

Table 4 : Raman assignments bands of the synthesized and the heated Co/Fe materials

| Wavenumber of the synthesized material (cm ⁻¹) | Wavenumber of Co/Fe-based spinel after the heat treatment of the synthesized material (cm ⁻¹) | Assignments | REF |
|--|---|---|---------------------------|
| | 189 | Symmetric stretching of oxygen with tetrahedral cation | [391] |
| 265 | | FeO(OH) characteristic band of LDH | [392] |
| 453 | | Co-OH characteristic band of LDH | [393], [394] |
| | 468 | Asymmetric stretching of oxygen with tetrahedral cation | [395] |
| 519 | 517 | Symmetric stretching mode of Co-OH LDH v2 Symmetric stretching mode of Co-O in spinel | [396] [388] |
| 582 | 588 | Symmetric stretching vibration of Co-O in spinel | [397] - [388] |
| 632 | 632 | Symmetric stretching vibration of Fe-O in spinel F ₂ -g mode | [395] |
| | 660 | Spinel characteristic band | [398] |
| | 680 | Band characteristic spinel Co/Fe oxide A ₁ -g mode Fe(OH) bending vibration | [392], [393], [399] |

Three characteristics Raman bands of LDH are observed in the 250 to 600 cm⁻¹ region, i.e. 265, 453 and 519 cm⁻¹ [393], [394]. The bands at 582, 632 and 680 cm⁻¹ are attributed to the presence of Co-based spinel structure in the solid [397] [388]. The characteristic bands of the cobalt oxyhydroxide should be combined with the characteristic bands of the LDH and some of the spinel.

I.3.1.4- SEM-EDS

The SEM image (Figure 52-A) shows the morphology of the synthesized material.

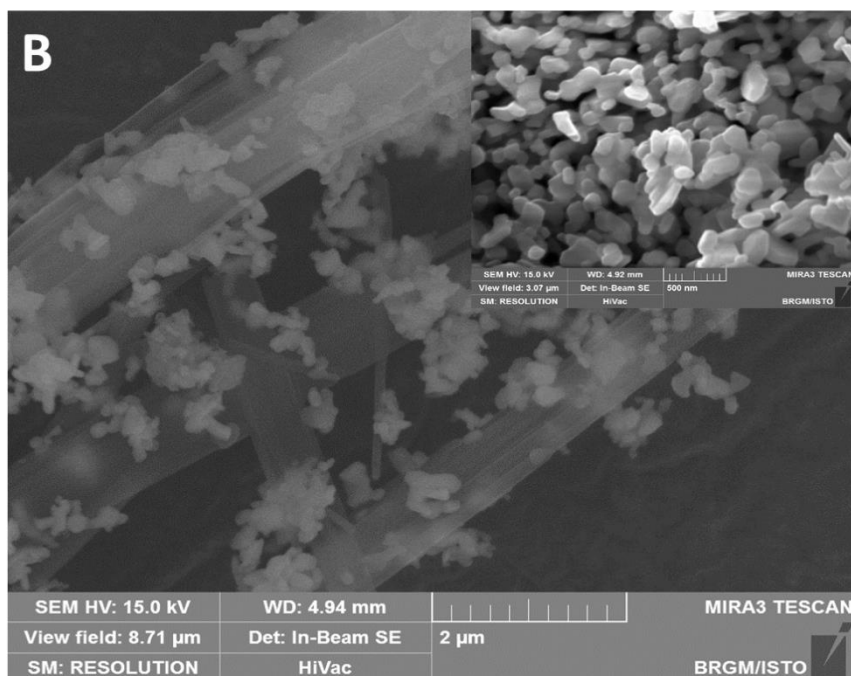
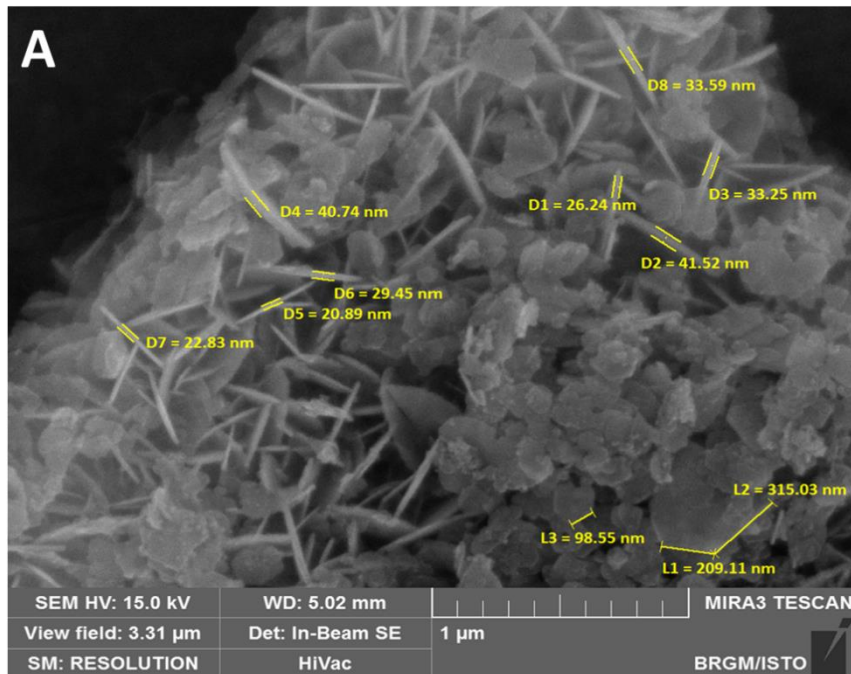


Figure 52 : SEM images of the (A) synthesized and the (B) heated Co/Fe materials

The Co/Fe compound resulting from the synthesis is composed of agglomerated platelet particles of pseudo-hexagonal shape. These particles are divided into two groups, which are distinguished by their size. The smallest ones show hexagon side lengths close to 100 nm. Those nano-flakes particles are in good agreement with the presence of the CoO(OH) [400]. The largest particles show hexagon side lengths from 200 to 300 nm. The thickness of those largest particles is between 20 and 40 nm. The hexagonal morphology of these particles is in good agreement with the usual morphology of LDH particles [272]–[274]. Several spots were pointed by EDS technique in order to determine the chemical composition of the synthesized material. It was found that the Co/Fe ratio is equal to 2.84 ± 0.07 , which is in good agreement with the ratio found by AAS.

I.3.2- Thermal behavior of the synthesized material

I.3.2.1- High Temperature X-Ray Diffraction (HTXRD)

Figure 53 shows the operando 3D-HTXRD patterns of the synthesized material during the heat treatment, in the range from 25°C to 900°C. Table 6 gives the indexations and the positions of the peaks of the main structures observed during the operando HTXRD, from which were deduced the d_{hkl} . It is worth noting that no divalent cobalt oxide CoO was observed.

The initial LDH structure observed at 25°C tends to be totally decomposed above 150°C. For a better insight into the LDH behavior in such a range of temperatures, the evolution of the (003) diffraction line and its position versus temperature, from 25°C up to 160°C, are respectively presented Figure 54 and listed Table 5. Between 25°C and 80°C, sharp and intense peaks were observed (Figure 53). The peak position and intensity did not change in this range of temperature, which means that the LDH structure is stable up to 80°C. Above 80°C, the intensity decreases and the position of the peak slightly shifts towards higher angles. This shift is well remarked at 120°C and 140°C while the intensity drastically decreases and the peak broadens, until disappearing at 160°C. The angular shift towards higher angles is correlated with the decrease of the basal spacing from 7.6 Å at 25°C to 6.59 Å 140°C. Such a shrinkage of 1 Å is explained by the deintercalation of the interlamellar water [340], [401], [402]

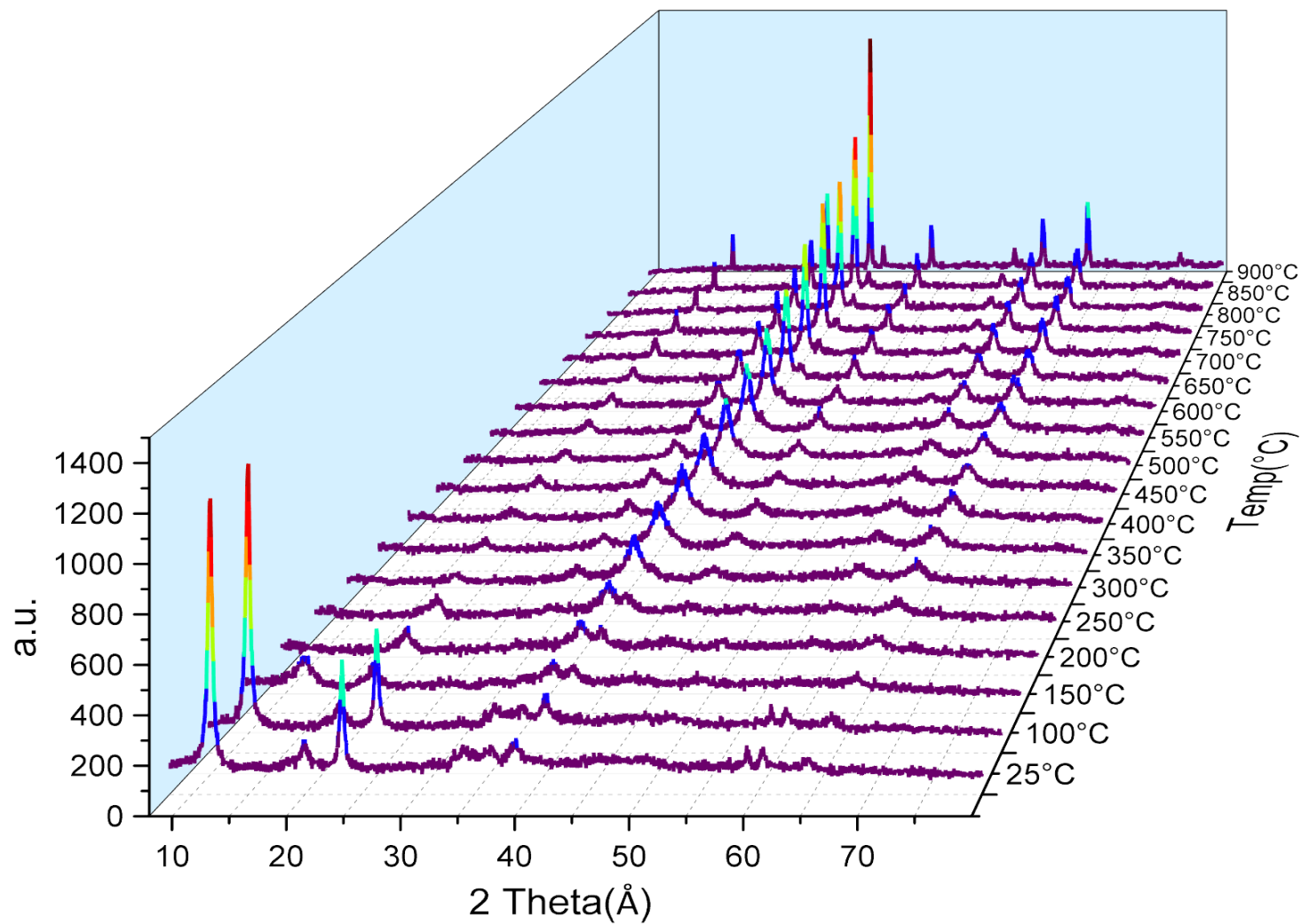


Figure 53 : XRD patterns for Co/Fe LDH heated at different temperatures, from 25°C to 900°C

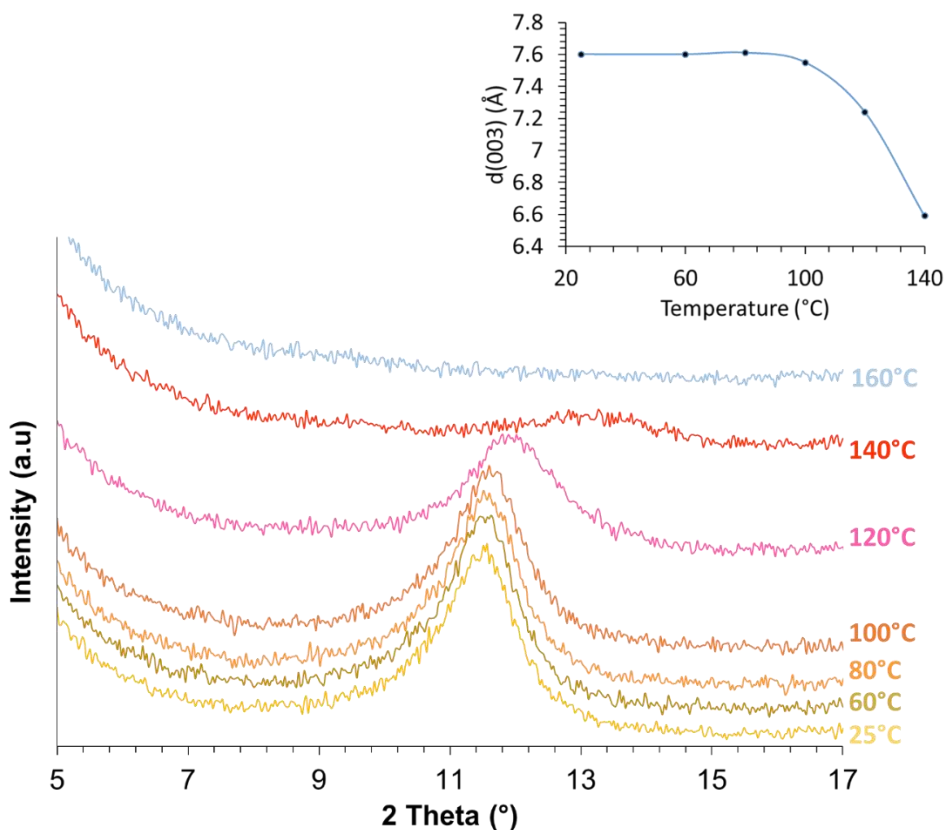


Figure 54 : XRD pattern of the (003) peak of the Co/Fe LDH at different temperatures

Table 5 : Evolution of the Co/Fe-based LDH d(003) during the operando HTXRD in the range from 25°C to 160 °C

| Temperature (°C) | 25 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 2 Theta (°) | 11.64 | 11.63 | 11.62 | 11.72 | 12.22 | 13.42 | - |
| d(hkl) (Å) | 7.60 | 7.60 | 7.61 | 7.55 | 7.24 | 6.59 | - |

The cobalt oxyhydroxyde phase observed at room temperature, is decomposed in the range 250°C-300°C.

The cobalt-based spinel phase, initially observed at room temperature (Figure 53), evolves during the whole thermal treatment, in terms of line positions and crystallinity. The peaks of the evolved Co-based spinel become narrower by increasing the temperature. Starting from 300°C, the Rietveld refinement clearly demonstrates the presence of a mixture of magnetite (green lines) and Co/Fe-based spinel (blue lines), as presented Figure 55 for the XRD patterns obtained at 350°C and 750°C.

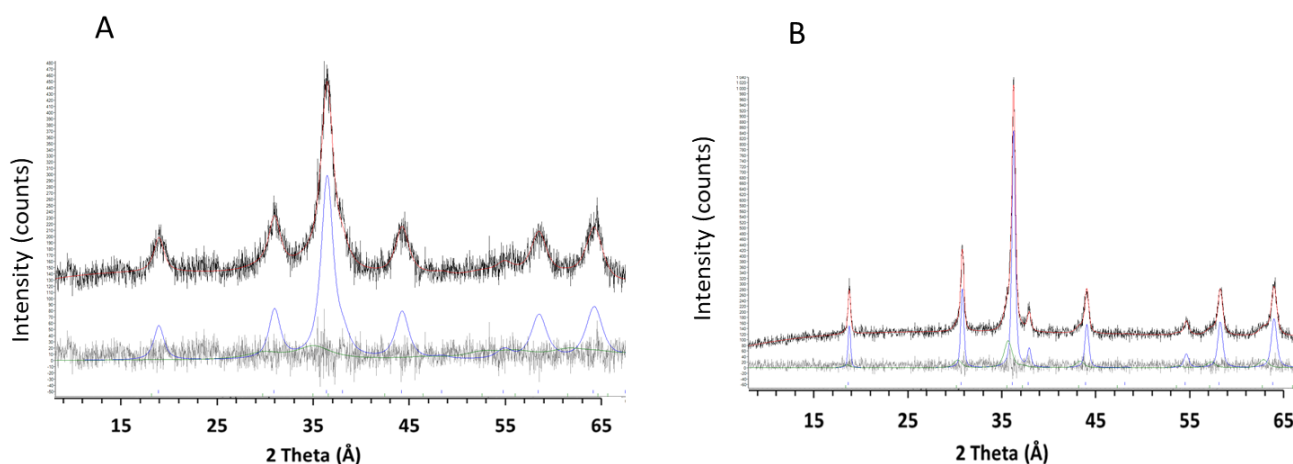


Figure 55 : Rietveld refinement for XRD patterns for (A) the obtained solids at (B) 350°C and 750°C Black, green and blue lines represent respectively the XRD solid pattern, the magnetite and the Co/Fe spinel structures.

Table 6 gives the indexations and the positions of both spinel peaks (magnetite and Co/Fe-based spinel).

Table 6 : Indexing the peaks of the diffraction pattern obtained at 25°C and at 900°C during the operando HTXRD of the Co-Fe based-LDH

| | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Co/Fe based-LDH (25°C) | | | | | | | |
| 2 Theta | 11.64 | 23.30 | 34.36 | 38.71 | 45.63 | 59.17 | 60.62 |
| Indexation | (003) | (006) | (012) | (015) | (018) | (110) | (113) |
| Co/Fe-based spinel (900°C) | | | | | | | |
| 2 Theta | 18.54 | 30.42 | 35.81 | 37.46 | 43.48 | 53.95 | 57.50 |
| Indexation | (111) | (220) | (311) | (222) | (400) | (422) | (511) |
| Fe ₃ O ₄ Magnetite (700°C) | | | | | | | |
| 2 Theta | 18.36 | 30.18 | 35.55 | 37.19 | 43.21 | 53.61 | 57.15 |
| Indexation | (111) | (220) | (311) | (222) | (400) | (422) | (511) |

The determination of the two crystalline phases and their proportion into the solid was performed by Rietveld simulations. Table 7 reports the evolution of the mass percentages of the two-spinel structures during the heat treatment.

Table 7 : Evolution of the mass percentages of the Co/Fe spinel and magnetite during the operando HTDRX

| Temperature (°C) | 250 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Co/Fe based spinel mass % | - | 85 | 88 | 93 | 91 | 84 | 80 | 97 |
| Magnetite mass % | - | 15 | 12 | 7 | 9 | 16 | 20 | 3 |

During the thermal treatment, the percentage of the Co/Fe-based spinel increases while the magnetite spinel content decreases. At 900°C, the unique observed phase is a Co/Fe-based spinel. Those results suggest redox reactions implying both cobalt and iron, the oxidation of Co^{II} to Co^{III} and the reduction of Fe^{III} to Fe^{II} [403]. They also suggest the incorporation of iron coming from magnetite into the Co/Fe-based spinel. For a better insight into the thermal redox reaction, the evolution of the crystallographic parameters of the evolved Co/Fe-based spinel was investigated throughout the crystallite size, the lattice parameter and the I_{220}/I_{222} ratio versus temperature. Indeed in the range from 250°C to 900°C, the evolution of the FWHM of the (311), the shift of the (311) position to lower angles and the I_{220}/I_{222} ratio of the Co/Fe-based spinel, observed Figure 53 and detailed Table 8, reveal changes in term of particle sizes (Figure 56-A), cell parameter (Figure 56-B), and cation distribution (Table 8, I_{220}/I_{222}).

Table 8 : Evolution of the crystallographic parameters of the Co-Fe based-spinel during the operando HTXRD in the range from 250°C to 900°C

| Temperature (°C) | 250 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2 Theta (°) (311) | 36.66 | 36.61 | 36.43 | 36.30 | 36.23 | 36.22 | 36.14 | 35.81 |
| d_{311} (Å) | 2.45 | 2.45 | 2.46 | 2.47 | 2.47 | 2.48 | 2.48 | 2.50 |
| I_{220}/I_{222} | - | 0.86 | 1.06 | 1.12 | 1.21 | 1.50 | 1.58 | 1.59 |

Figure 56-A (red circles) shows the evolution of the crystallite size of the evolved Co/Fe-based spinel during the operando HTXRD, from 250 to 900°C. When the temperature reached 900°C, it was maintained for operando HTXRD during 7 hours.

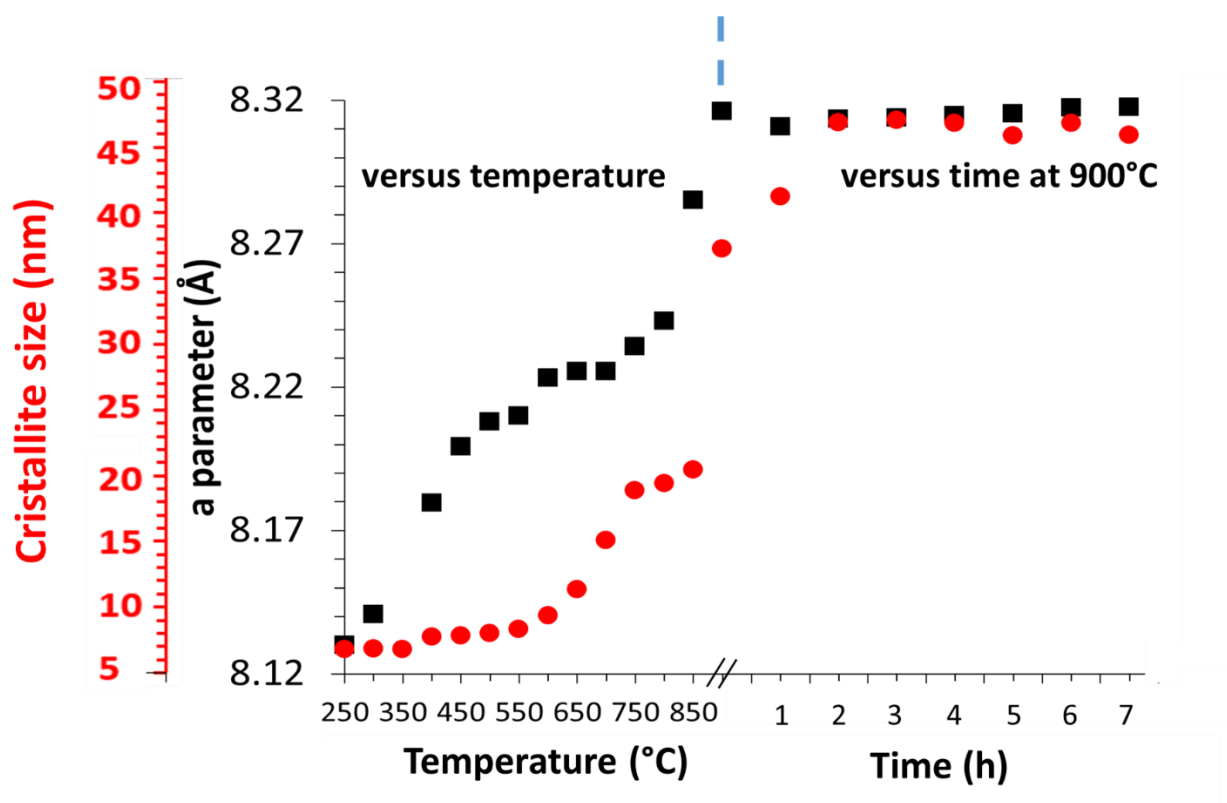


Figure 56 : Evolution of (A) the crystallite size and (B) the cell parameter 'a' during the operando HTXRD

From 250°C to 350°C, the crystallite size of the Co/Fe-based spinel is 7.05 ± 0.02 nm. From 400°C, it slightly increases to reach a plateau until 550°C. In that range of temperature, the crystallite size is 8.4 ± 0.2 nm. From 600°C, it increases linearly. At 750°C, the crystallite size is 20 nm. From 750°C to 850°C, it reaches a pseudo-plateau; the crystallite size is 20.2 ± 0.6 nm. In such a range of temperature, the crystallite size behavior versus T is in agreement with Taguchi *et al.* [343] who investigated operando, every 200°C, a cobalt-aluminum-based spinel. In the range from 400°C to 800°C, their cobalt-aluminum-based spinel increases from 20 nm to 53 nm. At 900°C, the crystallite size increases drastically to reach ~40 nm, it is twice the crystallite size at 800°C. The maintenance of the temperature at 900°C is responsible for the linear increase in the crystalline size during the two first hours. From this time, the crystalline size is 50.3 ± 0.4 nm. This trend was also observed by Nordhei *et al.* [404] for zinc, cobalt and nickel ferrites spinels, by heating their samples at 500°C up to 12 hours.

Figure 56-B (black squares) shows the evolution of the cell parameter 'a' of the evolved Co/Fe-based spinel during the operando HTXRD, in the range from 250°C to 900°C. As spinels crystallize in a cubic system, the equation below was used to determine the lattice parameters:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (Eq. 35)$$

From 250°C to 450°C, the cell parameter increases linearly, from 8.12 to 8.20 Å. Until reaching a first pseudo-plateau in the range from 500°C to 550°C. It reaches a second pseudo-plateau in the range from 600°C to 700°C. Above 700°C, the cell parameter exponentially increases until reaching 8.31 Å at 900°C.

The cell parameter and the crystallite size evolutions are out of phase versus temperature. In the two ranges, from 250°C to 550°C and from 750°C to 850°C, the 'a' parameter increases hardly while the crystallite size reaches a pseudo-plateau. Conversely, when the cell parameter reaches a pseudo-plateau, from 600°C to 700°C, the crystallite size increases rapidly. At 900°C, the cell parameter has reached its maximum constant value versus time (8.315 ± 0.002); which indicates that there was no more change in the crystalline structure. In the same time, the crystallite size increases reaching its maximum stable value after 2 hours.

This increase of the cell parameter versus temperature is likely caused by local distortions in the lattice, cation distribution in the spinel structure or lattice defects caused by oxygen vacancies [343], [405], [406]. An increase of the crystalline structure is observed due to thermal expansion of the cell parameter 'a'. The lattice parameter of a spinel phase is nevertheless typically conditioned by the size of its B-octahedral sites [407], [408]. Moreover, the expansion of the crystalline structure reveals an increase in the size of the octahedral sites due to cobalt integration. In addition, several studies showed that the cation distribution have the strongest effect on the lattice parameter [343], [405], [406], in agreement with the I_{220}/I_{222} ratio evolution versus temperature, which is related to the distribution of the cations in octahedral sites. The increases in the I_{220}/I_{222} ratio translates incorporation of cations in the octahedral sites [343], [405], [406], [408]. Table 8 presents the I_{220}/I_{222} ratio versus temperature for the Co/Fe-based spinel. Those ratios were calculated as soon as the peaks were intense enough.

The evolution of the crystallographic parameters of the evolved Co/Fe-based spinel until reaching a unique Co/Fe-based spinel can be explained by the oxydo-reduction reaction between the residual O₂ gas content and tetrahedral Co^{II} to octahedral Co^{III}. As the lattice parameter of a spinel

phase is typically conditioned by the size of its B-octahedral sites [407], this hypothesis is supported by the ionic radii of Fe^{III} 67 pm, Co^{III} 63 pm and Fe^{II} 74 pm. This hypothesis is also in good agreement with the obtainment of a unique Co^{(III),(II)}/Fe^{II}-based spinel phase. The inclusion of Fe^{III} into a Co^{II}-containing structure is responsible, depending on the physical and the chemical conditions for the evolution of the relative redox potential of the redox species. This redox potential of Co^{III}/Co^{II} should be slightly inferior than the Fe^{III}/Fe^{II} redox potential into the structure; i.e. the ΔE ($E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} - E_{\text{Co(III)/Co(II)}}$) should be in the range from -0.25 to 0.25 V, such as the redox reaction implying Fe^{III} and Co^{II} is equilibrated. The presence of magnetite in the temperature range 250-800°C, with a percentage lower than 20%, ascertain this hypothesis. The temperature increase is responsible for the enhancement of the oxydo-reduction kinetics. Above 800° C, this phenomenon is magnified. In addition to this equilibrated oxydo-reduction reaction, the presence of Co^{III}, within the cobalt oxyhydroxide and the Co-based spinel, into the synthesized material probably promoted the generation of the unique Co^{(III),(II)}/Fe^{II}-based spinel phase under the thermal treatment. These results are in good agreement with those obtained by Estournes et al.[409] who studied the thermal behavior of Co/Fe LDH and observed via Mössbauer analyzes the presence of Fe^{II} in the final spinel.

I.3.3- Characterization of the Co^{(III),(II)}/Fe^{II}-based spinel structure

I.3.3.1- SEM-EDS

Figure 52-B shows the morphology of the Co^{(III),(II)}/Fe^{II}-based spinel in two different magnifications. The thermal treatment of the pseudo-hexagonal synthesized particles give way to a compound made up of a mixture of fibrous particles and granular sphere-like particles whose size is around 200 nm. The thickness of these later particles is between 50 and 100 nanometers. The fibrous particles have lengths which can reach several tens of μm ; their diameters are between 50 nm and 1 μm . Several spots targeting the fibrous particles and the granular particles were aimed by the EDS technique. It was found that the Co/Fe ratio was equal to 2.92 ± 0.06 for both; i.e. the fibrous structure is an assemblage of the granular sphere-like particles.

I.3.3.2- Raman and ATR-FTIR spectroscopy

Figure 51 C and D shows the ATR-FTIR and Raman spectra of Co^{(III),(II)}/Fe^{(III),(II)}-based spinel. The band assignments are listed Table 3 and Table 4. Five distinctive bands in the Raman spectrum at 550, 575, 654 cm^{-1} for Co-O and at 482 and 600 cm^{-1} are characteristic of M-O vibrations in Co/Fe spinel [384], [385] [386]. For the ATR-FTIR, the bands at 582, 632 and 680 cm^{-1} are

attributed to the presence of Co-based spinel structure in the solid [397] [388]. The tetrahedral ions vibrate along the line joining the cation and neighboring oxygen ions, while the octahedral cations vibrate in a direction perpendicular to the axis joining the tetrahedral metal ion and oxygen ion [410]. The infrared active modes of tetrahedral and octahedral site complexes of normal spinel ferrites (including Fe^{III} and Fe^{II}) are due to the symmetry T_{1u} [411]. This gives rise to two clear FTIR absorption lines. The presence of perfect order (i.e., only divalent cations at the tetrahedral and trivalent cations at the octahedral sites) give rise to these un-split bands. However, in case of inverse and mixed spinel ferrites, the variation of the bond strengths between the same cation present at two sites (tetrahedral and octahedral) and their strong interaction with each other, broadens and, in some cases, splits the tetrahedral and octahedral IR absorption bands. Hence, four infrared absorption bands are often observed in spinel ferrites due to the cation distribution in tetrahedral and octahedral sites [380].

I.3.3.3- Thermogravimetric analysis coupled to gas chromatography (TGA-GC)

The thermal behavior of the synthesized Co/Fe-based material is shown Figure 57. The residual weight percentage is shown by the blue line, while the orange line shows the CO₂ flow rate followed by GC analysis. The recorded temperature is plotted as function of the time of the experiment (red dashed line).

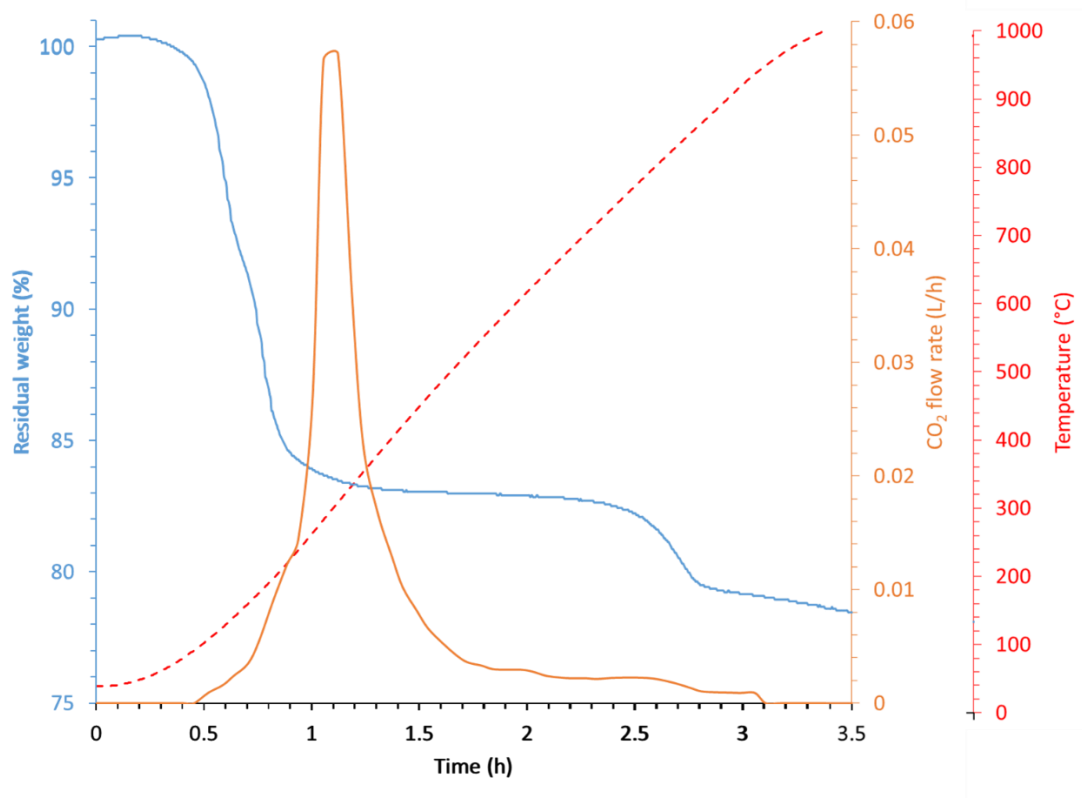


Figure 57 : TG curve (blue), CO₂ flow rate (orange) and temperature (dashed red) of the experiment as function of time of the experiment

The observed mass remains constant from room temperature until 50°C. Above 50°C, a mass decrease is observed until reaching 100°C. In agreement with the HTXRD which demonstrates the stability of the LDH structure through the maintaining of the d(003) until 100°C, the mass decrease observed on the TG curve, in the range from 50 to 100°C, is linked to the departure of physisorbed water.

From 100°C, the TG curve drastically decreases until reaching a plateau in the range from 450 to 800°C. In the temperature range 100 to 450°C, two inflexion points are observed at 130 and 180°C, which demonstrates the presence of a pseudo-plateau between these two values, approximatively in the range from 140 to 170°C. This temperature range is linked to the transition period between LDH degradation and cobalt oxy-hydroxide de-hydroxylation. From XRD data, a LDH type structure is maintained up to 140°C. From 100 to 120°C, the d(003) decrease, from 7.55 Å to 7.24 Å, is in agreement with interlamellar water departure. Above 120°C, the interlamellar distance decrease, from 7.24 Å to 6.59 Å, is too high to be explained only based on water departure. The charge increase due to Co^{II} to Co^{III} oxidation reinforces coulombic charges and consequently attraction between anions and LDH positively charged layers [240]. This

phenomenon should pursue until 170°C, in agreement with the pseudo-plateau (140-170°C). Above 170°C and until nearly 300°C, the cobalt oxyhydroxide de-hydroxylation takes place, in agreement with HTXRD data. Both phenomena induce spinel-type structure formation, which is observed by TGA via the pseudo-plateau in the range from 300 to 750°C. Starting from 750°C, a mass decrease of about 2.8% is observed. According to bibliography, this loss is attributed to oxygen departure from spinel structure [412]–[415]. The initial existence of vacancies into the generated spinel is strengthened by XRD data that shows the enhancement of the spinel crystallinity versus temperature.

Regarding the GC experiment shown in Figure 57, the CO₂ release is observed above 100°C. It progressively but slowly increases to reach a first inflexion slope at around 160°C. It then shows a shoulder at about 220°C. Above 220°C, a drastic increase of the outgassed CO₂ is observed until reaching a maximum at 300°C. From 300°C, the outgassed CO₂ drastically decreases until 400°C. From then, the outgassed CO₂ drags until 950°C, temperature at which CO₂ flow rate is nil.

From 100°C to 160, the observed CO₂ flow rate is linked to edge and interlamellar carbonates of the LDH structure due to de-hydroxylation [2], [336], [416]–[418]. Although LDH decomposes at 160°C, the maximum CO₂ flow rate is observed in the range from 150 to 400°C. This CO₂ release delay is attributed to the adsorption of the carbonate anions to the spinel structure in agreement with [159]–[161] which depends on specific surface, particle size and morphology of the crystalline structure. Thus, above 400°C CO₂ decreases progressively according to its dilution in the continuous N₂ flow.

According to CPG, AAS, TGA and XRD Rietveld refinement, the chemical formula of the LDH is proposed: [Co_{3.14}Fe₂(OH)_{10.28}](CO₃), 2H₂O

I.4- Conclusion

The characterization of the synthesized solids revealed the obtention of a carbonated Co/Fe layered double hydroxide. In situ HTXRD with Rietveld refinement, TG coupled to GC have been used in order to investigate the thermal evolution of Co/Fe LDH. XRD patterns showed that the Co/Fe structure was maintained up to 140°C, and upon this temperature, the formation of a poorly crystallized cobalt ferrite spinel manifested. Rietveld simulation revealed the presence of magnetite and a Co/Fe spinel phase during the thermal treatment. The treated spinel evolved during the thermal study; the crystallinity increased, a unique Co/Fe spinel phase was found and

the FWHM decreased which involved the increase of the particle size, up to 50 nm at 900°C. The evolution of the crystallographic parameters of the evolved Co/Fe-based spinel until reaching a unique Co/Fe-based spinel can be explained by the oxydo-reduction reaction between Fe^{III} and Co^{II} to Fe^{II} and Co^{III}, assuming that the octahedral Fe^{III} oxidizes the tetrahedral Co^{II} for the obtainment of both Co^{III} and Fe^{II} in octahedral sites.

The coupling TG-GC helped to calculate the total CO₂ outgassed from the LDH, therefore the total amount of carbonates ions. AAS helped to determine the molar ratio of the metals constituting the lamellar sheets. By coupling the three techniques, we could determine the total amount of bivalent and trivalent cations. The total amount of hydroxyl groups and the amount of interlamellar water. The formula of the Co/Fe LDH is [Co_{3.14}Fe₂(OH)_{10.28}](CO₃), (H₂O)₂.

II- Conclusion du Chapitre IV

La caractérisation thermique du HDL Co/Fe, telle que menée dans ce chapitre, montre que sa structure cristalline commence à se dégrader dès 120 °C. Cette dégradation conduit à une modification puis à une disparition progressive de la structure brucitique au profit de la formation d'une phase de type spinelle qui devient la phase prépondérante à 160°C.

La température des gaz de postcombustion est variable selon le type de combustible fossile mais généralement supérieure à 600°C. De ce fait, afin d'utiliser les matériaux de type HDL Co/Fe dans un procédé de captage du CO₂ en postcombustion il sera nécessaire, comme pour les procédés utilisant les amines, de mettre en place une étape préalable de pré-cooling [419], qui abaissera la température finale du gaz à une température strictement inférieure à 160°C, afin d'éviter le plus possible la dégradation du matériau adsorbant.

CHAPITRE V : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET STRUCTURALE OPERANDO DU HDL CO/FE EN FILM MINCE

Après avoir réalisé les analyses et caractérisations physico-chimiques nécessaires pour identifier la structure, la morphologie, la composition de l'espace interfoliaire et la stabilité thermique du HDL, le comportement physico-chimique, sous contrainte électrochimique, des HDLs Co/Fe synthétisés à pH 11 a été étudié sur des dépôts de ces matériaux en films minces,

- par voltampérométrie cyclique, dans des solutions à base de NaHCO₃ et de Na₂CO₃, à des pH compris entre 8,6 et 11,
- par couplage des techniques électrochimiques, gravimétriques et structurales, par couplage opérando de la Voltampérométrie Cyclique, la MicroBalance à Quartz et la Diffraction de Rayons X aux grands angles en incidence rasante, en milieu NaHCO₃/Na₂CO₃, à pH 9 (force ionique 0,05 M), pour des vitesses de balayage comprises entre 0,1 et 20 mV/s. L'analyse du comportement de la structure cristalline des HDLs Co/Fe sous contrainte électrochimique a été réalisée opérando au Synchrotron Soleil, sur la ligne SIXS.

Cette étude a permis de déterminer le potentiel standard apparent du couple Co^{III}/Co^{II}, la constante cinétique d'oxydo-réduction et d'analyser les mécanismes physico-électrochimiques associés à l'oxydation de Co^{II} et à la réduction de Co^{III}. Elle a aussi permis de sélectionner la valeur de pH la plus appropriée du tampon pour l'étude de la capture et de la libération des espèces inorganiques dissoutes du carbone dans les HDLs en pulpe.

I- Insights into electrochemical, electrogravimetric and structural behavior of Co/Fe LDH

Stéphanie Betelu¹, Cherif Morcos^{1,2}, Elise Duquesne³, Denis Limagne⁴, Cyrille Bazin³, Catherine Debiemme-Chouvy³, Sylvain Grangeon¹, Ioannis Ignatiadis¹, Hubert Perrot³, Michel Goldman⁴, Theo Tzedakis², Alain Seron¹

¹ BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans Cedex 02, France

² LGC, UMR-CNRS-5503. 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

³ Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, LISE, UMR 8235, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

⁴ Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris (INSP), UMR 7588, 4 place Jussieu, Paris, France

I.1- Introduction

CO₂ capture and valorisation are, according to present knowledge, possible solutions, involving economic and industrial challenges, for reducing atmospheric CO₂ emissions. Although chemisorption using amine-based solvents (MEA) is the farthest advanced in terms of industrial development (performances: 0.4 tCO₂/tMEA; energy cost: 1-3GJ/tCO₂), various obstacles to its use must be overcome. Notably health and environmental risks associated with the use and handling of amines must be duly specified and verified for industrial-scale facilities. Given this two-fold challenge, both economic and environmental, the development of alternative eco-compatible and efficient processes is crucial for cost-effective post-combustion CO₂ capture/release.

A layered double hydroxide (LDH) material consists of stacked positively charged brucite layers due to the substitution of some divalent M^{II} cations by trivalent M^{III} cations [109]. This excess of positive charges is compensated by the presence of exchangeable hydrated anions in the interlayer space. The general structural formula of LDH is $[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-x/n}) \cdot mH_2O$, and the anion exchange capacity can reach 2-3 meq g⁻¹.

Synthesized LDHs bearing electroactive metal cations within their sheets enable reversible electrochemical oxidation and reduction. This specific property makes it ultimately possible to control the ion exchange capacity and thus to envisage breakthrough electrolysis processes for the capture and release of ions.

LDHs have been extensively investigated in electrochemical applications [239], [420] particularly in the development of energy storage devices such as electrochemical capacitors [263]–[265], [421]. Moreover LDH containing transition metals offer high redox materials and abundant basic sites used as heterogeneous catalysts [257], [422]–[425].

The redox mechanism remains complex because it involves several reactions; electron transfer, neutralization of the charge by the intercalation or the deintercalation of anions, water exchange and cations sorption [137], [215]–[221]. According to Taviot *et al.* [215], who synthesized Co/Al LDH, the oxidation of part of Co^{II} to Co^{III} is responsible for the expulsion of cations, and, to a lesser extent, for the insertion of anions. Conversely, the reduction of Co^{III}, previously oxidized, generates the insertion of cations and to a lesser extent the expulsion of anions. These phenomena have been demonstrated by coupling electrochemical and gravimetric techniques. Duquesne *et al.* [137], [208] have established a redox transfer mechanism between Ni/Fe LDH and the supporting electrolyte as a function of the applied potential, by coupling *in situ* electrochemical analyzes to physicochemical techniques. The excess of charge induced by the oxidation of Ni^{II} is compensated by the intercalation of OH⁻. This phenomenon is responsible for the contraction of the LDH sheets, and consequently the expulsion of interlamellar water molecules [206]. During the cathodic sweep, the reduction of Ni^{III} is responsible for the re-intercalation of water and the de-intercalation of OH⁻ anions previously intercalated. All these studies were achieved in alkaline media at a pH values higher than 12, in KOH, NaOH, LiOH and CsOH.

Moreover, several parameters can affect those redox phenomena involving cations, anions and water transfer, as the electrochemical scan rate, the nature and concentration of used supporting electrolyte and the type of electrode.

This research aims at developing a powerful technological breakthrough in the CO₂ capture, using Layered Double Hydroxides (LDHs) that have a strong affinity for CO₃²⁻ [1]–[5] and have good potential for the development of CO₂ capture processes [6], [8]. The electrochemical control of

the oxidation state of the multiple valence cations, constituting the lamellar sheets, is the core process for CO₂ capture as anions.

In this study, the electrochemical, gravimetric and structural behaviors of Co/Fe in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions was investigated operando by coupling Cyclic Voltammetry, Quartz Crystal Microbalance and Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering at Synchrotron Soleil (SIXS line). It allowed the determination of the apparent standard potential and the kinetic constant of Co^{III}/Co^{II} redox couple and the physico-electrochemical mechanisms occurring during the redox sweeps. The pH of zero point of net charge (pH_{PZNC}) is the pH resulting from the cancellation of the positive charge originating from the chemical composition of the LDH and the variable charges resulting from the protonation/deprotonation of the hydroxyls of the outlayers. Before any investigations, pH_{PZNC} was preliminary determined as it can play a key role on ion electro-adsorption onto the external surface of the LDH nanosheets, in agreement with the pH changes at the material/electrolyte interface [137].

I.2- METHODS AND MATERIALS

I.2.1- Chemical reagents

All chemicals (normapur, >99.8 %) were supplied by Sigma-Aldrich (Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Na₂CO₃, NaHCO₃ and NaOH). All solutions were prepared using Milli-Q 18 MΩcm water.

I.2.2- Synthesis

LDH particle synthesis consists in: (i) co-precipitation of Co/Fe by increasing pH, at 35°C and (iii) purification via centrifugation and dialysis.

An alkaline solution containing 2.8 M of NaOH and 0.7 M of Na₂CO₃ was added accurately under vigorous stirring, using a titrator (Titrande Metrohm; technology Dosino) combined to a pH/Temperature electrode (iTrodes Metrohm), to a solution containing 0.15 M of Co(NO₃)₂·6H₂O and 0.05 M of Fe(NO₃)₃·9H₂O. The injection of the basic solution was directed, via the Tiamo program, to the response of the pH electrode with the instruction to inject only if the drift of the electrode potential was less than 10 mV. The final pH of synthesis was 11.

The resulting slurries were centrifuged for 15 min at 3300 rpm in order to roughly eliminate the non-precipitated metal cations and the excess of dissolved salts. The concentrated LDHs slurry were then dialyzed four times for 24 hours, using milliQ water 18 MΩcm, for fine elimination of remaining non-precipitated metal cations and excess of dissolved salts. They were thereafter carbonate exchanged via dialysis in a carbonated solution (1 M Na₂CO₃) for 24 hours. They were finally dialyzed again four times, for 24 hours, using milliQ water 18 MΩcm for the obtainment of Co/Fe LDH pure phase.

I.2.3- Determination of the pH of zero point of net charge, pH_{PZNC}

The determination of pH_{PZNC} is standardized using the potentiometric titration method [426]–[430]. It has to be done in NaCl-based (from 0.001 to 0.1 M) slurries (1 g /L) by adding NaOH (0.1 M) or HCl (0.1 M) solutions. The incorporation of NaCl in the slurry lead to external surface anionic exchange of sorbed CO₃²⁻ by Cl⁻. This avoids the presence of CO₃²⁻ on the LDH external surface, which can lead to an overestimation of pH_{PZNC} of the material because of acido-basic properties of CO₃²⁻ anions. Experiments were thus conducted using Cl⁻ external surface exchanged Co/Fe LDHs.

In addition, all the experiments realized for the determination of pH_{PZNC} were conducted in a glove box (Jacomex, France) under a 99.999% N₂ atmosphere to kept samples preserved from atmospheric CO₂.

I.2.3.1- Sample preparation for the determination pH_{PZNC}

LDHs slurries (150 mL) were dialyzed during 4 days, using NaCl 3 M. They were then dialyzed for 24 hours, four times, using milliQ water 18 MΩcm. For each Co/Fe LDH slurry, three samples 20mL, 1 g/L) were then prepared for potentiometric titration

I.2.3.2- Sample titration for the determination pH_{PZNC}

The sample titration was performed using a titrator (Titrande Metrohm; technology Dosino) combined to a pH/Temperature electrode (iTrodes Metrohm). The titration was performed using NaOH 0.1 N standardized solution (Alfa Aesar) and HCl 0.1 N standardized solution (Alfa Aesar). The first titration was performed from the natural pH of the slurries (pH_{NM-CO/Fe-LDH} = 7.91; pH_{M-CO/Fe-LDH} = 8.60) to pH 12. The second titration was performed in the pH range from 12 to 2. The injection of the titrant was directed via the Tiamo program (2 μL/s).

For each slurry, data acquired between pH 7.91 or 8.60 to 12 and from 12 to 7.91 or 8.60 (i.e from back and forwards value) were superimposed. In agreement with [193] the intersection between the ΔpH versus the initial pH curve and the $\Delta\text{pH}=0$ is the pH_{pzc} .

I.2.4- Electrochemical characterization

The electrochemical behavior of the nano-Co/Fe LDH materials was investigated using thin-coated films and slurries.

All experiments were done at a constant temperature ($T = 25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). They were conducted in NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH = 8.65, 9, 9.23, 10, 10.6, 11, ionic strength 0.05 M) buffer solutions. Annex 3 presents the procedure of the pH buffer samples manufacturing. The pH of the electrolyzed solutions was monitored with a commercial glass electrode (InLab®423 Combination pH Micro Electrode - Mettler Toledo) which was daily calibrated.

Electrochemical experiments used a Parstat 4000+ (AMETEK, France) potentiostat-galvanostat, interfaced to a PC system with PAR's Versa studio software. All potentials were measured with respect to a saturated calomel electrode (SCE), inserted in a lugging capillary containing KCl 3 M; this introduces a junction potential of <1 mV at 25°C, measured by the voltage difference between a protected and an unprotected SCE. All potential values herein are expressed in millivolt (mV) with respect to the standard hydrogen electrode (mV/SHE). A platinum wire supplied by Bioanalytical Systems (UK) was used as a counter electrode (CE); it was separated from the working-electrode compartment by a glass frit. The counter-electrode compartment was filled with NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH=9, ionic strength 0.05 M) buffer solution.

I.2.5- Electrogravimetric characterization of nano Co/Fe LDH coated films with EQCM

Electrochemical Cyclic Voltammetry was coupled with Quartz Crystal Microbalance (QCM 922 WinEchem Seiko EG&G, AMETEK).

EQCM measurements were achieved on platinum resonators working electrodes (WE, SCI-QA-A9M-Pt(M)-25, AMETEK) with a 0.2 cm² surface area. Experiments were conducted, in a divided cell (modified SCI-QCMCELL, AMETEK) [431] .

The frequency change Δf of the quartz resonator is proportional to the mass change Δm according to the Sauerbrey relation [432]–[434]:

$$\Delta m = -\frac{S\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_0^2} \Delta f_m = -K_s \Delta f_m \quad (\text{Eq. 36})$$

where S is the active surface of the gravimetric sensor, ρ_q is the density of quartz ($2.648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), μ_q is the shear modulus of quartz ($2.947 \times 10^{11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$), f_0 is the fundamental resonance frequency of the quartz, and K_s is the sensitivity factor.

Electrochemical blank tests are presented annex 8. Before any experiment, the surface of the platinum resonators were washed with diluted nitric acid 10%. They were then abundantly rinsed with tap water and Milli-Q water. Before coating, LDH slurries (1.63g/L) was ultra-sonicated for 30 minutes to ensure LDH dispersion for providing smaller and more uniform LDH particles.

For the coating, except otherwise stated, the nano Co/Fe LDH suspension (1.63 g/L) was drop casted (40 μL) onto the platinum resonators and dried at 60°C during one hour and a half. The coating thickness was $\sim 350 \text{ nm}$ (data acquired by SEM). The volume of the coating film was 2.10^{-12} m^3 .

Investigations were carried out under Cyclic Voltammetry (CV). CV was performed in the range from 0.44 to 1.14 V/SHE at potential scan rate of 0.1, 1, 5, 10 or 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

I.2.6- Methodology used for treatment of the results

I.2.6.1- Determination of the Co(II) oxidized content

For the calculation of the number of mole of Co^{II} oxidized, the Faraday law was applied in agreement with the following equation : $Q_{\text{ox}} = ne^-Fdn$ with Q = charge (Coulomb), with ne^- is the number of electron involved in the Co^{III}/Co^{II} redox reaction (1), F : Faraday constant =96500, dn : number of mole of Co. For each mole of Co^{II} oxidized or reduced, a half mole of CO₃²⁻ or a mol of HCO₃⁻ is intercalated or deintercalated.

I.2.6.2- Determination of the kinetic parameters

Logarithmic analysis (Tafel law, $I = I^\circ \exp(\alpha n F \eta / RT)$) of the current flowing through the platinum resonator versus the potential was achieved for the $I=f(E)$ data, in order to determine the kinetic

parameters (i^0 , α , β , k^0) of the involved redox system (Co^{II}/Co^{III}), using $k = I/(nFS[C] \exp(anF(E - E_{I=0})/RT))$; Where k is the rate constant for heterogeneous reactions, $[C]$ is the concentration of the electrochemical specie, α is the electrochemical transfer coefficient, n is the number of electrons and $E - E_{I=0}$ is the over-potential. The concentration was determined by calculating the number of moles of electroactive cobalt (integration from $I=f(E)$), multiplied by the thickness of the LDH film divided by the surface of the electrode. α was determined from the slope of plotting $\ln(I)$ versus E and k^0 (standard rate constant) was determined by extracting data at I^0 ; $k^0 = I^0S/(n \times F \times e \times n_{Co})$, where e (334 nm) is the average thickness of the coating film (Figure 58) and n_{Co} , the number of Co moles deduced from the integration of the Co³⁺ reduction during the cathodic sweep.

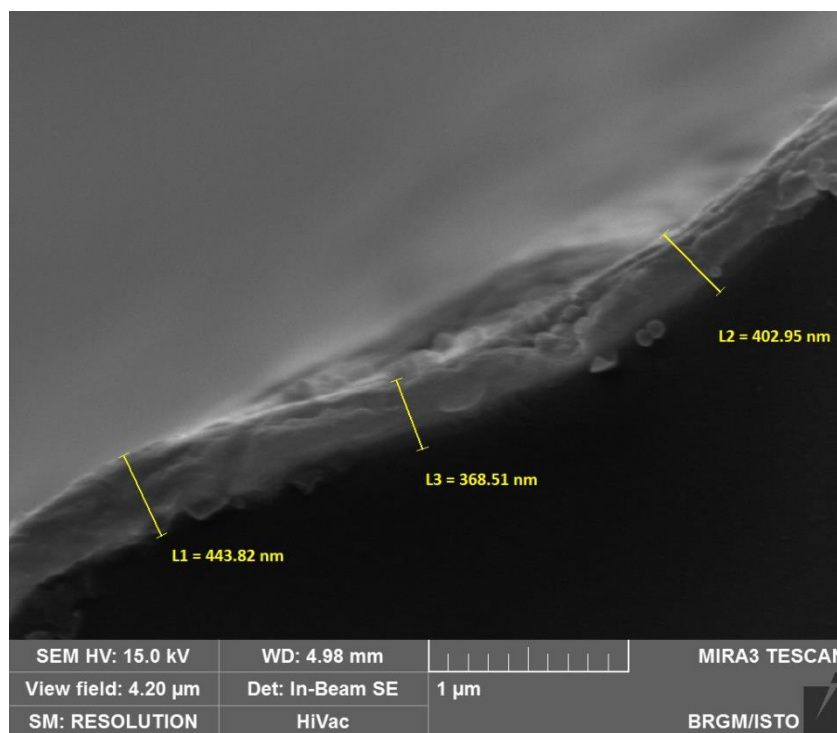


Figure 58: SEM image of the profile of Co/Fe LDH coating thickness

I.2.7- Operando EQCM coupled to GIWAXS measurements

A home-designed, made and improved imprinted electrochemical cell was used at synchrotron SOLEIL (SIXS line, Saint-Aubin, France) to simultaneously record, (i) the current induced by the polarization as a marker of the redox state of the material, (ii) the mass variation of the electrode due to exchange of species for charge compensation, and (iii) the interlayer distance, i.e. the shift of the 003 reflection versus electrochemical cycles. Figure 59 A and B show the experimental setup and the EQCM cell for operando GIWAXS measurements.

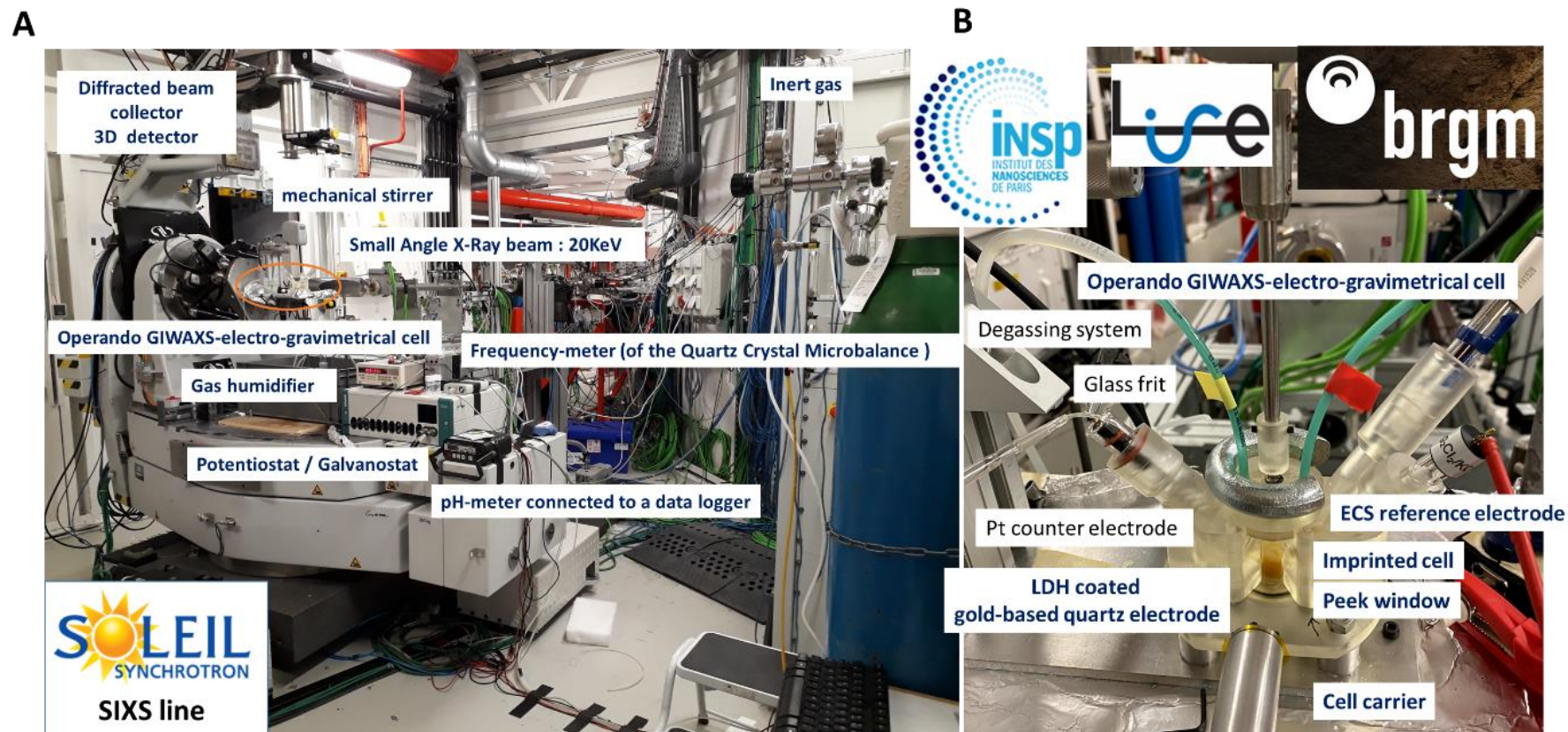


Figure 59: A) Experimental setup and B) electrochemical EQCM cell for operando GIWAXS measurements

Experiments were conducted in a divided cell. The platinum-wire counter electrode was separated from the working-electrode compartment by a glass frit which was continuously deaerated (humidified N₂, 99.99%, 1bar). EQCM measurements were performed using a three-electrode system connected to an Autolab potentiostat/galvanostat electrochemical workstation coupled with a lab-made QCM device. All the potentials of the saturated calomel reference electrode (SCE) were converted to the standard hydrogen electrode (SHE). The working electrode (WE) was a 9 MHz-gold patterned quartz substrate coated with a thin film of Co/Fe-LDH. Frequency changes (Δf) of the quartz crystal resonator were simultaneously monitored with the current. Two kapton windows enabled the synchrotron X-ray monochromatic beam to pass through 2 cm of electrolyte to reach the LDH coated sample. The energy required for the photons was 20 keV; in such conditions only 20 percent of the beam was then transferred. The spot surface was 1000×50 μm^2 (horizontally × vertically) reached the quartz at the grazing incidence 0.05 radian and the diffracted beam was recorded in Q-range between 0.7 and 1.5 (Å^{-1}). The pH of the bulk solution, monitored using a commercial glass electrode (InLab®423 Combination pH Micro Electrode - Mettler Toledo) during electrolyses, remained constant at a value of 9.00 ± 0.15 .

The position of the 003-peak (in Q-range) was converted into 2 theta ($^\circ$) using a copper anti-cathode wavelength ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

I.3- Results and discussion

I.3.1- Determination of the pHPZNC by pHmetric titration

In order to determine the physico-chemical behavior of the targeted material in aqueous media, detailed studies of the amount of electric charges at the surface of the solid and of its chemical stability as a function of pH value were carried out. This work made it possible to define the aqueous medium pH ranges allowing the use of a 6/2 Co/Fe LDH type compound.

Figure 60-A shows the Cl⁻ based Co/Fe 6/2 LDH pHmetric titration curve in the pH range 12-2.

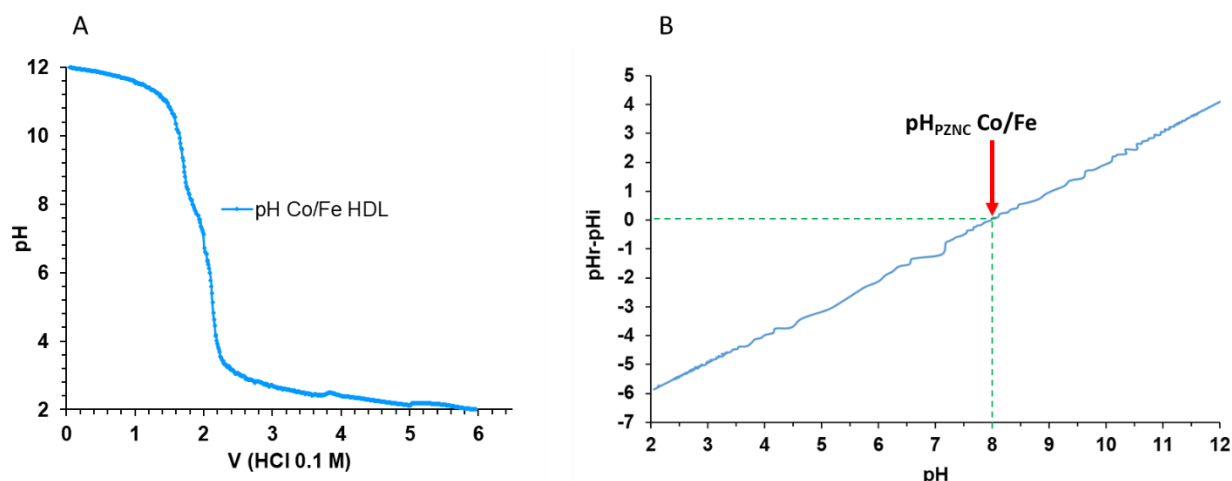
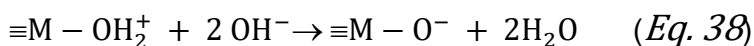
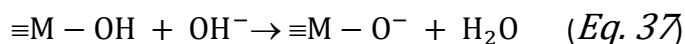
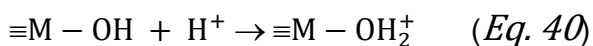
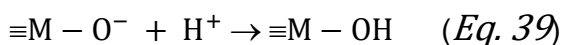


Figure 60 : (A) pHmetric titration curve in the pH from 12 to 2 versus the volume of HCl (0.1M) added in a suspension (1 g/L) of Cl⁻ external surface exchanged Co/Fe LDHs; (B) Difference between the recorded pH and the initial pH value (pHi) versus the recorded pH.

The neutralization of the protons from hydroxyl groups, present on the surface of the LDHs sheets was performed using NaOH solution 0.1 M by increasing pH from 8.0 for the Co/Fe LDH up to 12, in agreement with the following equations



Further decrease in pH results in the protonation of the O⁻ sites according to the two following reactions:



Concomitantly, after the $\equiv\text{M}-\text{OH}$ sites neutralization, the excess of OH⁻ can be neutralized in agreement with the following equation:

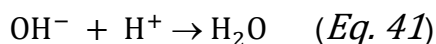


Figure 60-A shows three inflection points, respectively at 1.69 mL (pH 9.4), 2.01 mL (pH 6.0) and 3.33 mL (pH 2.4).

The first inflection point corresponds to the neutralization of O⁻ on the external surface of the LDH such as $\equiv\text{M-O}^- + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{M-OH}$, for that 84 μmol of H⁺ were involved in the neutralization reaction. The second inflection point, which is relatively closed to the first one (7.91), is attributed to the neutralization of the excess of OH⁻ ions (involved in reaction $\equiv\text{M-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{M-O}^- + \text{H}_2\text{O}$ when pH was increased up to the neutral pH value of the investigated slurries) by H⁺, in agreement with $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. 32 μmol of H⁺ were used for the neutralization.

The continuous addition of HCl to reach a pH = 2 protonates $\equiv\text{M-OH}$ sites according to $\equiv\text{M-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{M-OH}_2^+$, in agreement with the third inflection point that was observed at $V_{\text{equ}3} \sim 2 \times V_{\text{equ}1}$. In the same time, LDH dissolution makes the third inflection point difficult to be precisely measured. 204 μmol were used for the protonation of the OH sites for the third inflection point.

Figure 60-B shows the difference between the recorded pH (pH_r) and the initial pH value (pH_i) versus the recorded pH. The intersection between the ΔpH (pH_r - pH_i) and the $\Delta\text{pH}=0$ indicates the pH_{PZNC} [193]. At this pH, the amount of H⁺ cations are equal to the amount of OH⁻ anions and thus no charge is present on the surface of the LDH, which is by definition the point of zero net charge.

The pH_{PZNC} value of the Co/Fe LDH is 8.0. Results also show the strong resistance of the Co/Fe 6/2 LDHs particles versus pH.

I.3.2- Structural behaviors of Co/Fe LDH in NaHCO₃/Na₂CO₃ pH 9, IS 0.05M

A series of nine experiments were held on Co/Fe LDH to investigate the electrochemical and electro-gravimetric behaviors of Co/Fe LDH in NaHCO₃/Na₂CO₃. A series of five polarization cycles were conducted in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions, in the pH range 8.65-11 (pH = 8.65, 9, 9.23, 10, 10.6, 11, ionic strength 0.05 M), between 0.4 and 1.14 V/SHE at 10 mV/s, in order to position $E_{\text{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH}}$ into a E_H/pH diagram, in agreement with $(E_{\text{Co(II)/Co(III)}} - E_{\text{Co(III)/Co(II)}})/2$. This experiment was also conducted such as to select the most appropriate pH for further investigation of the physico-electrochemical capture and release of dissolved inorganic carbon species. In parallel, a series of four cyclic-electrogravimetric measurements (EQCM) were held

in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions, at pH 9 (ionic strength 0.05 M) to investigate the influence of the scan rate (ν) on the nature on the $E_{\text{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH}}$ value and on the reversibility of the transferred species associated with the oxidation and the reduction of cobalt constituting the LDH sheets. The structural evolution of Co/Fe LDH was also monitored operando by GIWAXS coupled with EQCM. Experiments were conducted in the absence of any polarization and under EQCM measurements. For this purpose, (i) the current induced by the polarization as a marker of the redox activity of the material, (ii) the mass variation of the electrode induced by exchange of species for charge compensation, and (iii) the interlayer distance given by the position of the 003 reflection versus electrochemical stress were simultaneously followed.

I.3.2.1- Structural evolution of Co/Fe LDH immersed in NaHCO₃/Na₂CO₃, pH 9.0 (IS 0.05 M) mol/L during operando GIWAXS in the absence of polarization

Figure 61 (orange line) shows the 003 and 006-Bragg peaks of the thin Co/Fe-LDH coating immersed in NaHCO₃/Na₂CO₃, at pH 9.0 and IS 0.05 M in the absence of any polarization. In such experimental conditions, the 003-peak position, the intensity and the FWHM remained constant versus time (Figure 62-A). The calculated basal spacing 7.6 Å is in agreement with the presence of CO₃²⁻ as the predominant specie in the interlayer space [1], [108], [128], [435].

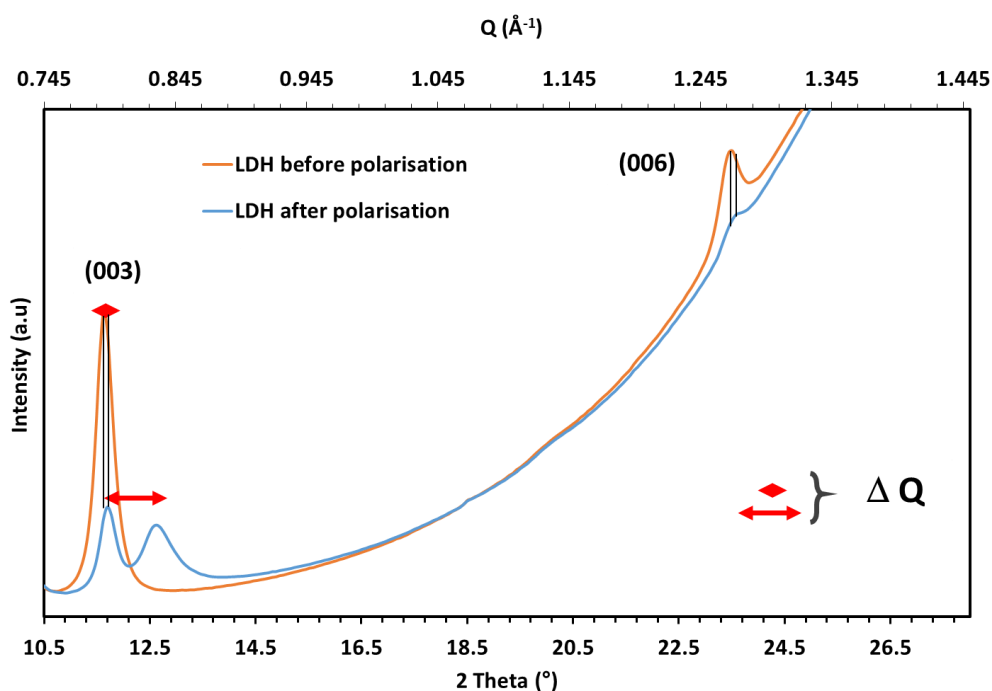


Figure 61 : XRD pattern showing the 003 and the 006 peaks of the thin Co/Fe LDH immersed in NaHCO₃/Na₂CO₃, pH 9.0 (IS 0.05 M) before (orange line) and after polarization (blue line).

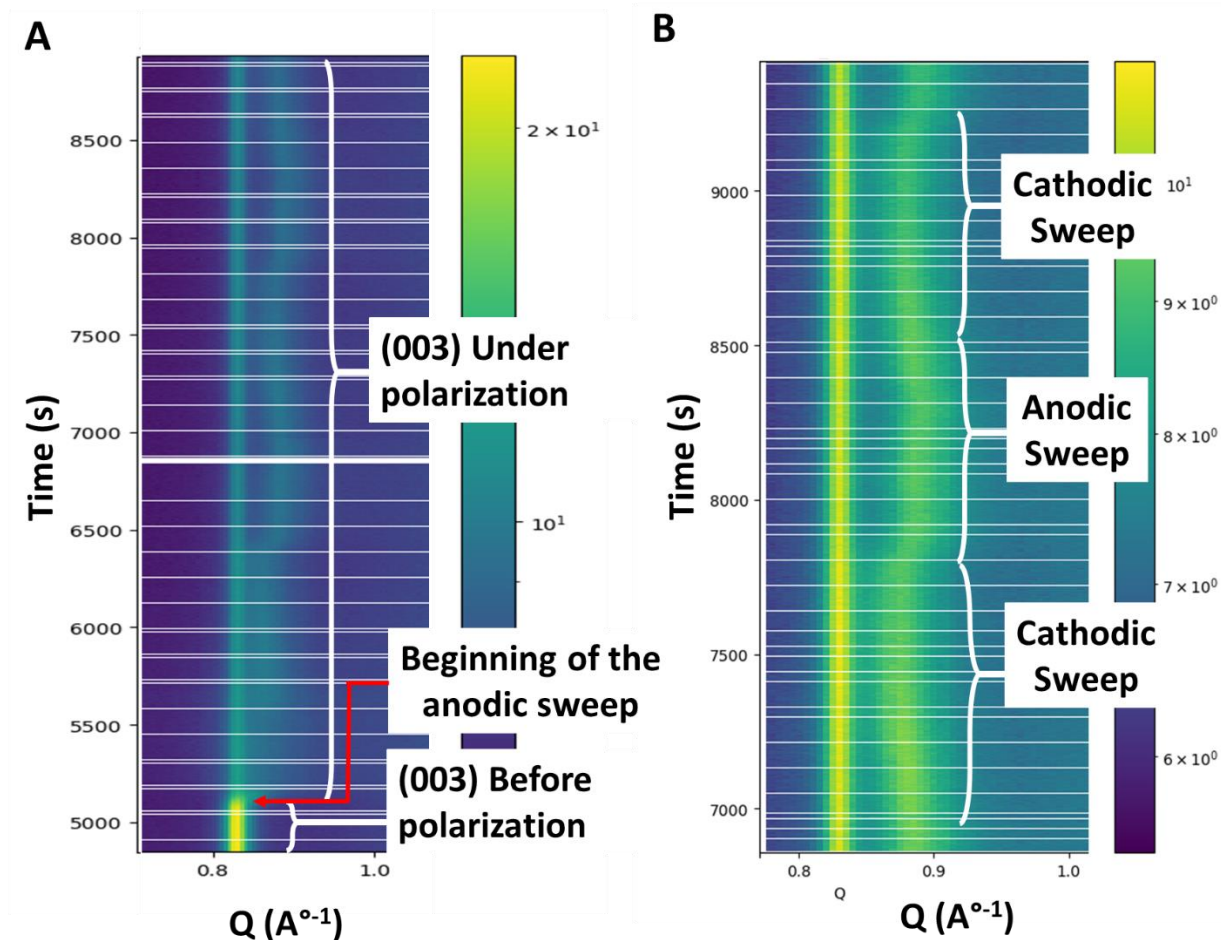


Figure 62: A) LDH Co/Fe 003-peak position without polarization and under polarization and B) Zoom of the 003-LDH peak position under anodic and cathodic sweeps in the range from 6800 to 9250 s

I.3.2.2- Structural evolution of Co/Fe LDH immersed in NaHCO₃/Na₂CO₃, pH 9.0 (IS 0.05 M) during operando GIWAXS under polarization

Co/Fe LDH underwent 20 polarization cycles, in the range from 444 mV to 1144 mV/SHE, at 1, 5, 10 and 20 mV/s. Figure 62-A shows the (003) evolution from the beginning of the polarization during the 3 first cycles at 1 mV/s. Figure 62-B shows the (003) reflection evolution during the fourth and the fifth cycles at 1 mV/s. The main differences between the XRD patterns acquired before (Figure 61, orange line), during (Figure 62-A and Figure 62-B) and after (Figure 61, blue line) the electrochemical treatment are the position and intensity of the (003) reflections.

The partial oxidation of Co^{II} to Co^{III} is responsible for the evolution of the pristine material such as the (003) reflection of the pristine material is slightly shifted towards higher Q (+0.005 Å⁻¹) i.e. towards lower layer-to-layer distance (Figure 62-A). After the electrochemical treatment (Figure 61), the (003) and (006) reflection positions of the pristine material are affected in the same way; i.e they respectively reached 0.830 Å⁻¹ and 1.665 Å⁻¹ compared to initial Q values at 0.825 Å⁻¹ and 1.660 Å⁻¹ (Figure 61). This change displays slight but not reversible hydration process of interlayers.

The (003) reflection of the electrogenerated Co^{II}/Co^{III}Fe material oscillates around a stationary value (Figure 62-A and Figure 62-B), in the Q range from 0.895 Å⁻¹ to 0.910 Å⁻¹, depending on the oxidizing or reducing current, in agreement with the scan rate (v). The weak magnitude of this shifted band does not allow identifying the (006) reflection of the electrogenerated material. Nevertheless, the sheet bending and/or collapsing is in agreement with the modification of the density of the local order of Co atom-neighboring bonds [436]. The non-return of the (003) reflection position of the electrogenerated LDH to the (003) reflection position of the pristine material clearly demonstrates the obtainment of some irreversibly oxidized Co^{III} atoms.

In comparison with the pristine LDH, the presence of irreversibly oxidized Co^{III} atoms should enhance the conductivity of the electrogenerated material, in which another fraction of the oxidized cobalt atoms oscillates between valences III and II, during the electrochemical sweeps. The oscillation of the electrogenerated LDH (003) reflection around a stationary value clearly demonstrates Co^{III}/Co^{II} reversible oxidation-reduction reactions within the LDHs sheets.

As observed for nickel in Ni/Fe LDH in Duquesneet *al.* [137], the redox modulation of Co oxidation state should be responsible for the modulation of the anion exchange capacity and the electrostatic attraction between anions and positively charged layers of the LDH, which states expansion/collapse process. The electrostatic attraction between anions and positively charged layers, when Co^{II} becomes oxidized, is responsible for the collapsing of the adjacent layers and H₂O deintercalation from basal spacing. On the contrary, when Co^{III} becomes reduced, the decrease of the coulombic attraction between the positive surface layers makes water molecules intercalation easier. The presence of irreversibly oxidized Co^{III} centers prevents the electrogenerated material to hydrate. The layer-to-layer distance oscillation of the electrogenerated LDH is thus a direct indicator of both anti-correlated phenomena of anions intercalation/deintercalation into/from and water deintercalation/intercalation from/into basal space, resulting from electrochemical treatment.

I.3.3- Electrochemical and gravimetical behaviors of Co/Fe LDH in NaHCO₃/Na₂CO₃ pH 9, IS 0.05M

Whatever the scan rate (ν), electrochemical and electro-gravimetical steady states, regarding current or/and mass versus the applied potential, were observed from the third sweep (Annex 4 Figure 81, cycles 3, 4 and 5).

Annex 4 (Figure 82, 5th sweeps) and Figure 63 (5th sweeps) respectively show the electrochemical and the electro-gravimetical behavior of Co/Fe LDH film in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions, in the pH range from 8.65 to 11.00, at 10 mV/s, and at pH 9 in the scanning rate range 0.1 - 20 mV/s. Annex 4 Figure 83 , plots $\ln(\text{abs}(I))$ versus E.

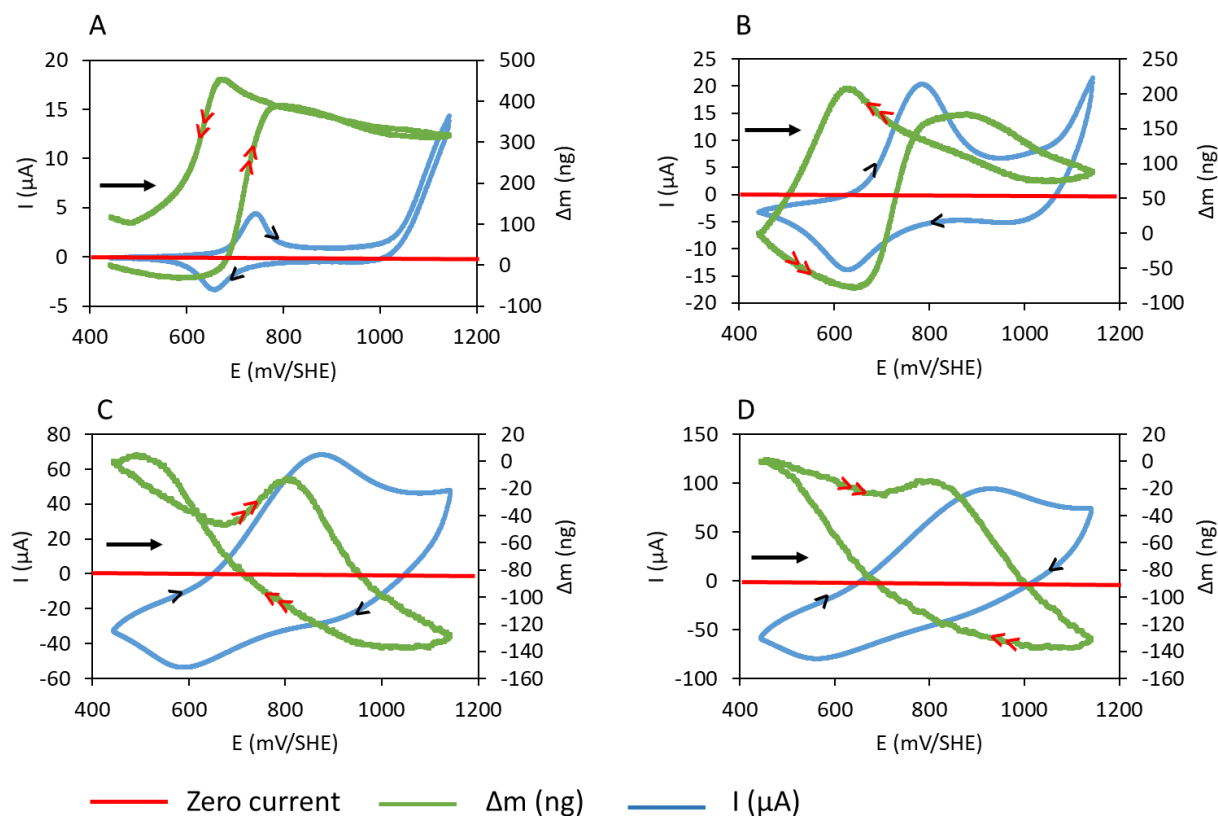


Figure 63 : Electrogravimetical behavior of Co/Fe LDH films coated on platinum-based quartz electrodes in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution (pH 9, IS 0.05 M) at (A) 0.1, (B) 1, (C) 10 and (D) 20 mV.s⁻¹

Whatever the investigated pH (Annex 4, Figure 82) or scan rate (Figure 63), the broads anodic and cathodic peaks observed on the voltammograms are respectively characteristics of Co^{II} oxidation and electro-generated Co^{III} reduction within Co/Fe LDH layers [117], [237], [261], [265], [266], [270]. Annex 4 (table 12) summarizes the characteristics of Co^{III}/Co^{II} redox couple within the Co/Fe LDH, at 10 mV/s in the pH range 8.65 – 11.00, and at pH 9 in the scanning rate range 0.1 - 20 mV/s.

At 0.1 mV/s (Figure 63 A), during the anodic sweep and beyond the Co^{II} oxidation peak, the current decreases and reaches a plateau in the range from ~ 800 to ~ 1000 mV/SHE ($I \sim 1 \mu\text{A}$), in agreement with a mass transfer limitation during the Co^{II} oxidation that pursues. Such a plateau is also observed whatever the scan rate, but in a lesser extent, in the range from 940 to 960 mV at 1 mV/s, 1070 to 1090 mV at 10 mV/s and 1130 to 1141 mV at 20 mV/s (Figure 63).

Above 1000 mV, the Oxygen Evolution Reaction (OER) is responsible for the increase of the magnitude of the oxidizing current.

At pH 9, contrary to the oxidation peak potentials of Co, the potential at which OER takes place, $1036 \pm 22 \text{ mV}$, is nearly independent of the scan rate (Annex 4 Figure 83). At 0.1 mV/s, OER current, which is exponentially shaped from 1000 mV, reached a "pseudo-plateau" from 1130mV, in agreement with the interfacial oxidation of OH⁻. Voltammogram carried out in the range from 340 to 1342 mV (Annex 4, Figure 86) clearly highlights this phenomenon by the obtainment of such a pseudo-plateau, in the range from 1100 to 1200 mV. Above 1200 mV, the exponential shaped current indicates water molecules oxidation from the bulk solution; i.e. H₂O oxidation occurs when interfacial OH⁻ cancelled. Under the investigated conditions, OER is thus rather attributed to the oxidation of OH⁻ than water molecules coming from the bulk.

Above 0.1 mV/s, interfacial OH⁻ oxidation tends to overlap with the Co^{II} to Co^{III} oxidation peak whereas the potential at which OER occurs remains unaffected ($1036 \pm 22 \text{ mV}$). This behavior is in agreement with the presence of an irreversible Co^{III}/Co^{II} redox system.

Annex 4, Figure 84 shows the evolution of $E_{\text{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH}}$ value versus scan rate (Figure 84 A) and versus the log of the scan rate (Figure 84 B), in the range 0.1 to 20 mV/s. Figure 64 A shows the evolution of the peak current intensity of Co^{II} oxidation and Co^{III} reduction versus the

square root of the scan rate. Figure 64 B shows the current intensity of the oxidizing limiting current versus the square root of the scan rate.

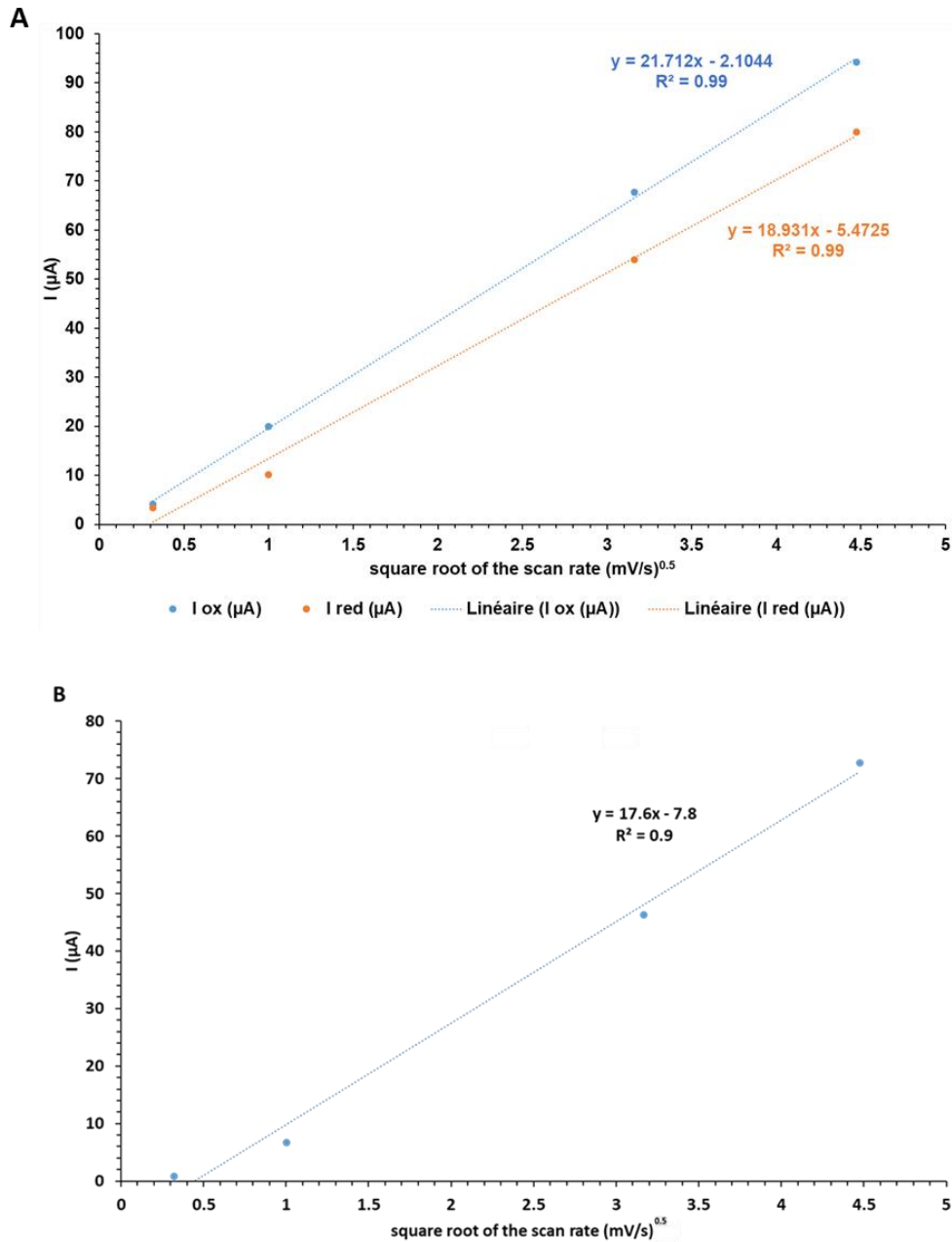


Figure 64 : A: Peak Current intensity of Co^{II} oxidation and Co^{III} reduction versus the square root of the scan rate. B: Variation of the oxidizing limiting current versus the square root of the scan rate (for 0.1, 1, 10 and 20 mV/s, current was respectively sampled at 903, 953, 1066 and 1141 mV/SHE).

I.3.3.1- Electrochemical evolution of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus pH and scan rate

The differences (ΔE_p) between the peak potentials of the oxidation ($E_{p_{Ox}}$) and the reduction ($E_{p_{Red}}$) of cobalt ranges from 95 mV, for experiments conducted at pH 9 at 0.1 mV/s, in agreement with a quasi-reversible electron transfer reaction, to 365 mV, for experiments conducted at pH 11 at 10 mV/s, in agreement with non-reversible electron transfer. The lower the pH, the lower the scan rate, the higher the reversibility of the electron transfer, in agreement with the evolution of the Co^{III}/Co^{II} redox system at the interface depending on ν and pH.

- **Evolution of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus scan rate**

Annex 4, Figure 84-B shows the polynomial evolution of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus the log of the scan rate in the range 0.1 to 20 mV/s. This behavior reflects a semi-rapid charge transfer in agreement with the obtainment of a linear regression of I_p versus $\nu^{0.5}$ (Figure 64).

The evolution of the involved redox system at the interface depending on ν is clearly highlighted when plotting E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus ν . Indeed, Annex 4, Figure 84 shows the linear evolution of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus ν , until 10 mV/s. Above 10 mV/s, E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} is shifted, in agreement with the co-occurrence of another redox reaction i.e. the oxygen evolution reaction (OER). The linear evolution of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus scan rate, in the range from 0.1 to 10 mV/s, nevertheless leads to assume that E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} can be calculated using $(E_{Co(II)/Co(III)} - E_{Co(III)/Co(II)})/2$ for further calculation of E^o_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} by plotting E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus pH.

- **Investigation of E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} versus pH**

Figure 65 shows the E_h-pH Pourbaix diagram obtained for the redox couple Co^{III}/Co^{II} within Co/Fe-6/2-LDH in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions at 10 mV/s (orange circles). E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} (V/SHE) $\approx -0.57 \times \text{pH} + 1.23$ shows a near Nernstian behavior in the investigated pH range. Figure 65 also shows E_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} provided by data acquired at pH 9 in the scan range 0.1 - 10 mV/s (grey triangles). E^o_{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH} = 1.23 ± 0.02 V was extrapolated beyond the ranges of pHs and scan rates. Data are compared to E_{O₂/H₂O} = 0.06 × pH + 1.23 (blue circles).

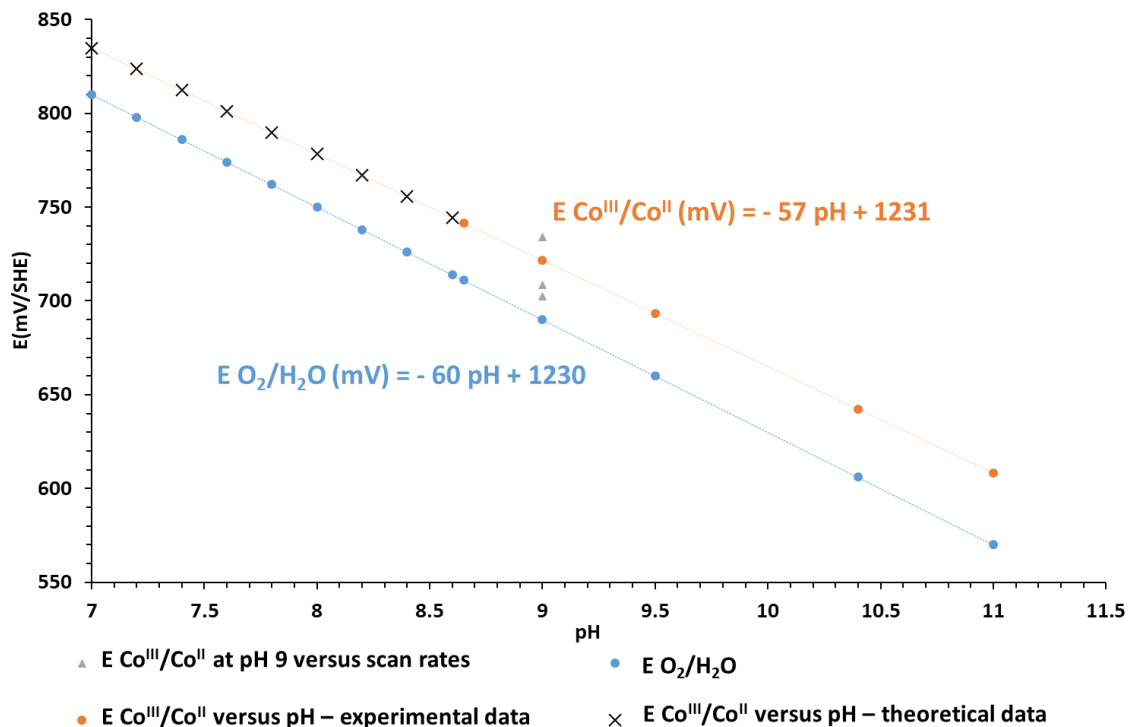


Figure 65 : E_h -pH diagram obtained for the redox couple $Co^{(III)}/Co^{(II)}$ within Co/Fe-6/2-LDH in $NaHCO_3/Na_2CO_3$ buffer solutions. Orange circles: data acquired at 10 mV/s in the pH range 8.65-11. Grey triangles : data acquired at pH 9 in the scan range 0.1-20 mV/s. Comparison with O_2/H_2O E_h -pH diagram (blue circles)

Whatever the investigated pH or the investigated scan rate, $E_{Co^{(III)}/Co^{(II)}-Co-Fe\ 6/2\ LDH}$ is slightly higher than E_{O_2/H_2O} established by thermodynamic, which means that, whatever the operating conditions and without any overvoltage linked to the water oxidation, the oxidation of $Co^{(II)}$ within Co/Fe LDH should lead to the concomitant catalysis of water oxidation. Data provided by plotting $\ln(\text{abs}(I))$ versus E (Annex 4 Figure 83) demonstrates the overvoltage of OER at 1036 ± 22 mV. Let nevertheless have in mind that above 0.1 mV/s, the Co^{II} to Co^{III} oxidation peak tend to overlap with that of interfacial OH^- oxidation.

For a better insight in the CO_2 capture, experiments were further performed, at 20°C, in $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (pH 9.0, IS 0.05 M). This buffer solution was the best compromise between buffer strength and rather low pH, near to PZNC for the highest redox reversibility in the presence of both CO_3^{2-} (~ 10%) and HCO_3^- (~ 90%) (at pH = 8, the dissolved inorganic carbon is essentially present as HCO_3^-).

I.3.3.2- Investigation of kinetic parameters

Figure 66 plots $\ln(\text{abs}(I))$ versus E during the oxidation of Co^{II} and the reduction of Co^{III} for the four investigated scan rates.

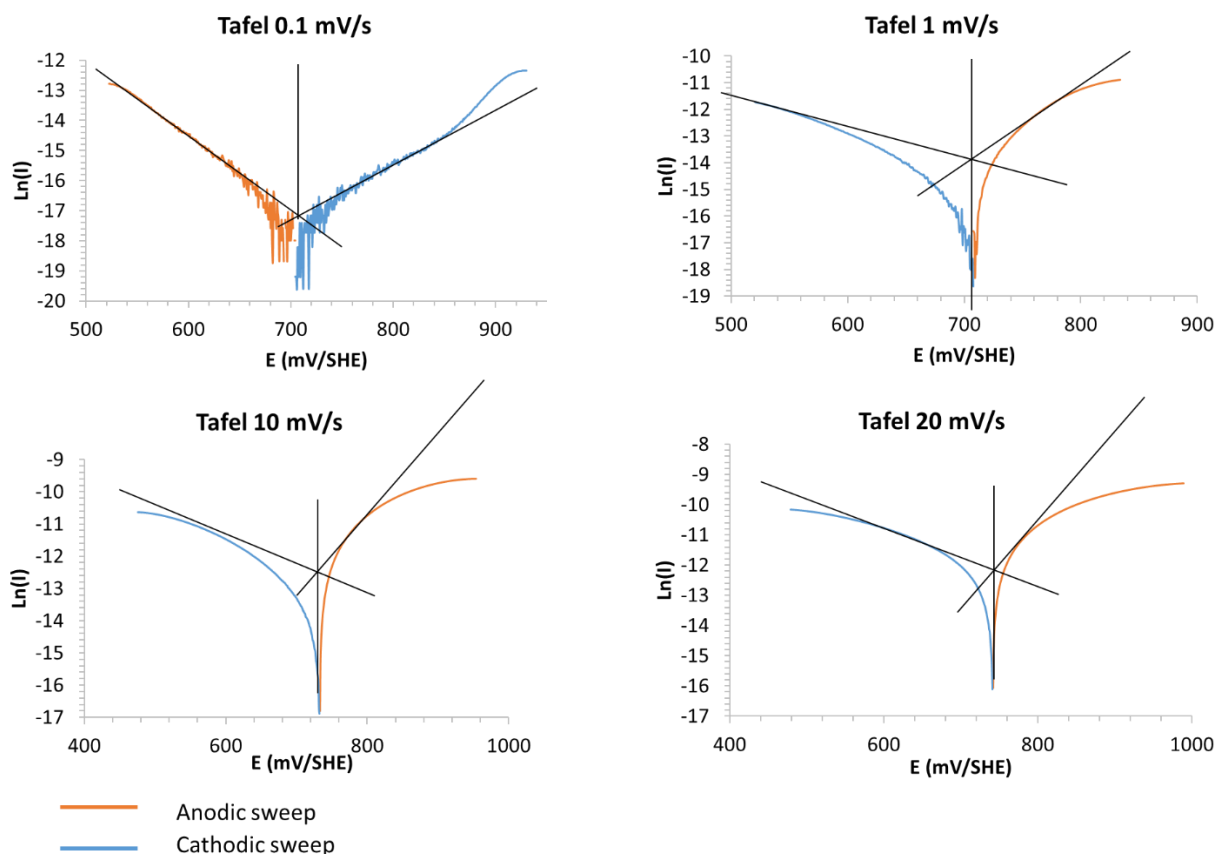


Figure 66 : $\ln(\text{abs}(I))$ versus E during the oxidation of Co^{II} and the reduction of Co^{III} for the four investigated scan rates

Data were adapted from those provided by Figure 63. Logarithmic evolution of $I=f(E)$ only shows two well defined linear segments, for data obtained at 0.1 mV/s, respectively in the range from 540 to 770 mV and from 870 to 730 for the cathodic and anodic sides. The linearity domain is much smaller for higher scan rates. The logarithmic analysis of the current flowing enabled the determination of the kinetic parameters (i° , α , β , k°) of the Co^{III}/Co^{II} redox system (Annex 4, table 13). k° ranges from 5.2×10^{-4} m/s to 5.0×10^{-1} m/s respectively for 0.1 mV/s to 20 mV/s, in agreement with a rapid electrochemical system [437], [438]. Despite the use of low scan rates values, the rate constant calculated at 1, 10 and 20 are 13, 420 and 950 times higher than the one obtained at 0.1 mV/s. The linear evolution of the rate constant versus scan rate ($R=0.998$) in the range from 1 to 20 mV/s reflects the co-existence/co-occurrence of another redox reaction i.e.

the oxygen evolution reaction (OER). The redox reaction rate constant of the Co^{III}/Co^{II} redox couple within Co/Fe HDL Fe is 5.2×10^{-4} m/s ($\alpha = 0.6$ $\beta = 0.4$) in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution (pH 9, IS 0.05 M).

I.3.3.3- Electro-gravimetric behaviors of the Co/Fe LDH thin film

For each investigated scan rate (Figure 63), Co/Fe 6/2 LDH presents a characteristic electro-gravimetric behavior, which is detailed thereafter. The interpretation of the phenomena associated with these mass variations will be detailed later.

At 0.1 mV/s, during the anodic sweep, the oxidation of Co^{II}, starting from 511 mV, is accompanied by a mass increase of 385 ng in the range from 640 to 785 mV. It is followed by a mass decrease of 85 ng from 785 to 1000 mV, with a slope of 0.3 ng/mV, when the oxidizing current reached a plateau. Above 1000 mV, when OER takes place until 15 μ A, mass remains relatively constant. During the cathodic sweep, mass remains constant until current cancelled, i.e. when oxygen evolution reaction stopped (E = 1000 mV). The mass increase that follows can be divided in two sections. From 1000 to 775 mV, when current is negative, but near to zero, mass increases with a slope of 0.3 ng/mV. From 775 to 680 mV, in agreement with the Co^{III} reduction until it reaches its maximum, the mass increase is accelerated with a slope of 0.7 ng/mV. From 680 mV, when Co^{III} reduction reached its maximum, to 486 mV, potential at which the reducing current tends to zero, mass drastically decreased of 350 ng. Mass decrease pursue during the anodic sweep until cathodic current cancelled.

Above 0.1 mV/s (Figure 63 B, C and D), starting from \sim 645 mV, the oxidation of Co^{II} during the anodic sweep is accompanied by a mass increase in the range from 640 to 785 mV. Above 785 mV, mass increase systematically slows down when the oxidizing current plateau and OER overlaps. The following decrease can be divided in two linear sections. Mass decrease systematically slows down when OER takes place, in the range from 1036 ± 22 mV. During the cathodic sweep, mass still decreases with the same slope as that obtained during OER until current cancelled, i.e. when OER stopped. The mass increase that follows can also be divided in two sections, as previously detailed for experiments conducted at 0.1mV/s. For each scan rate, each curve portion has the same slope absolute value as those observed during the anodic sweep. Those absolute slope values are in agreement with "reversible phenomena". Except for experiments conducted at 20 mV/s, the Co^{III} reduction is accompanied by a mass decrease after Co^{III} reduction current reached its maximum. The whole phenomena will be discussed thereafter.

I.3.3.4- Insight into the redox mechanism involving Co^{III}/Co^{II} redox couple within Co/Fe LDHs

The redox reactions involving the redox-active transition cations lead to the modulation of the electric charge of the brucitic-like layers.

Before any insights, let us note that for cationic clay minerals (nontronite 2/1), the negative charge increase due to Fe^{III} to Fe^{II} reduction is balanced by adsorption of cations into the clay interlayers as well as a specific sorption of H⁺ from the solution [198], [439]. Prevalence of one compensating mechanism over the other is related to the growing lattice distortion induced by structural Fe^(III) reduction. At low reduction levels ($\leq 20\%$), interlayer cation adsorption dominates [198].

For a better insight into the redox mechanism involving Co^{III}/Co^{II} redox couple within Co/Fe LDHs, Figure 63A was adapted to detail the electro-gravimetric behavior of Co/Fe LDH (Figure 67).

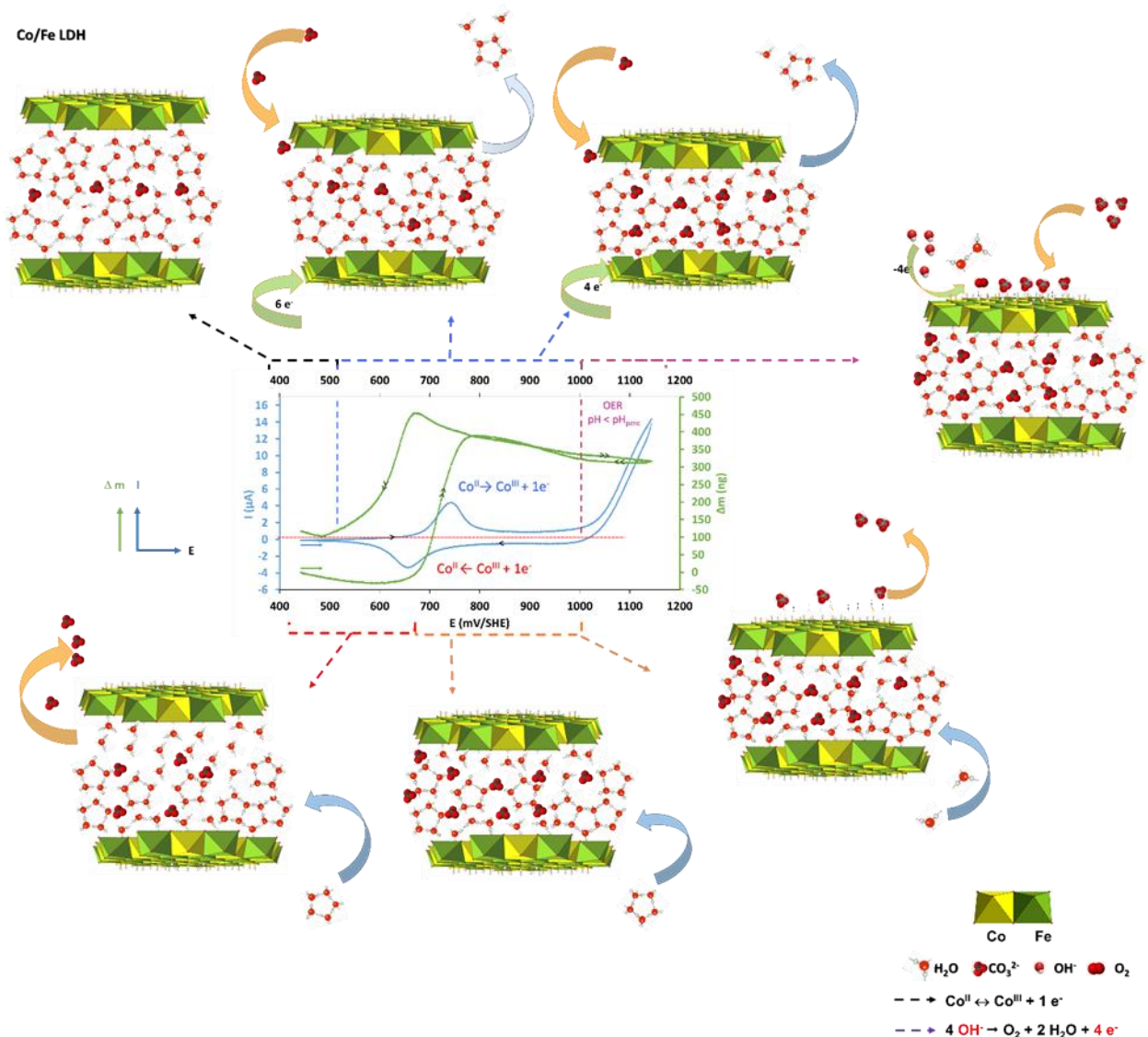


Figure 67 : redox reactions mechanism of Co/Fe LDH involving the intercalation/déintercalation process and the modulation of the electric charge of the layers

- **Anions intercalation/deintercalation into/from interlayers**

According to the Co/Fe 6/2 LDH mass deposited on the platinum quartz crystal, the redox active Co within the layers is between 5 and 12%. Thus, by analogy to cationic clays, when the oxidation of Co^{II} to Co^{III} occurs, the total positive charge of the material increases, which is compensated by the intercalation of anions in the interlayer region, leading to an increase in mass variation. This charge compensation phenomenon is in agreement with the observed mass variations

versus the applied potential during the sweeps; i.e. the oxydation of Co^{II} to Co^{III} is accompanied by a mass increase; contrariwise, the mass decrease matches with the Co^{III} to Co^{II} reduction. Under the investigated conditions and in agreement with bibliography [115], the positive charge increase due to Co^{II} to Co^{III} oxidation should be balanced by CO₃²⁻ and/or HCO₃⁻ intercalation into the LDH interlayers. Contrariwise, the reduction of Co^{III} back to Co^{II} should induce de-intercalation of anions already present in the interlayer space, leading to a mass decrease.

Figure 64 A shows the proportional evolution of the oxidation and reduction currents versus the square root of the scan rate. Figure 64 B also shows the proportional evolution of the oxidizing current plateau versus the square root of the scan rate. The Co^{III}/Co^{II}-LDH redox system is thus diffusion controlled; i.e. it is controlled by CO₃²⁻ and/or HCO₃⁻ diffusion into the diffusion layer and then, into the volume of the coating; i.e. from the diffusion layer to the LDH external surfaces and then from the external surfaces into the interlayers. The oxidizing current, which is first responsible for the oxidation of Co from the LDH external surfaces, is limited by CO₃²⁻ and/or HCO₃⁻ diffusion within the diffusion layer. This limitation is responsible for the obtainment of the Co^{II} oxidation peak. When Co^{II} oxidation pursues within the coating, it is then limited by CO₃²⁻ and/or HCO₃⁻ diffusion into the interlamellar space; the later phenomenon is responsible for the obtainment of the oxidizing current plateau. The lower the scan rate, the higher the CO₃²⁻ and HCO₃⁻ intercalation and de-intercalation, in agreement with slow transfer rate constants for CO₃²⁻ and HCO₃⁻. This result is in agreement with bibliography [137], [219], [221], [440]–[442], in which the anion transfer rate constant was demonstrated to be the slowest using thin film of brucitic materials.

Net swellability

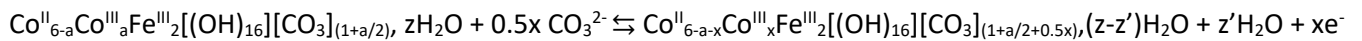
By analogy to experiments conducted by EXAFS using polarized Ni oxides coating, the Co–O bond should shorten in agreement with the increase in Co oxidation state [443]. Fe bond contraction should rather be explained because of the lattice contraction that accompanies Co oxidation which imposes a stronger ligand field on the Fe^{III} centers, thereby inducing crossover from a high-spin electronic structure to a low-spin state [444]. The weak magnitude of the XRD reflections of the electrogenerated material did not allow identifying the (110) and (113) for the calculation of the new metal-metal distance within the layers to strengthen that hypothesis. Nevertheless, the sheet collapsing/expansion observed during Operando EQCM coupled to GIWAXS measurements is in agreement with the modification of the density of the local order of Co atom-neighboring bonds responsible for the de-intercalation and intercalation of water molecules. Indeed, the redox reactions are responsible for local withdraw-al/expansion

phenomena in agreement with the successive deintercalation and intercalation of interlayer water molecules in d-spacing [200], [202].

In agreement with Duquesne *et al.* [137], the net swellability is determined by the balance achieved between modulated the positive layer charge and the negative charge of interlayer compensating anions; *i.e.* during the anodic sweep, the H₂O deintercalation is opposed by the electrostatic attraction between anions and positively charged layers of the LDH. During the cathodic sweep, the hydration of the anions is more important than the electroactive attraction between the anion and the positively charge.

Mass transfer mechanisms involving charge compensation phenomenon

The oxidation-reduction reaction of Co within the layers is described thereafter in agreement with the electro-gravimetical (Figure 63) and the structural behavior (Figure 62) of the electrogenerated LDH in the presence of some irreversibly oxidized Co^{III} centers.



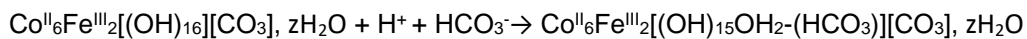
in which a represents irreversibly oxidized Co^{III} centers.

Assuming 100% of efficient between current and mass, data provided by charge and mass lead to calculate the molar water to carbon species ratio. In the range from 440 to 785, it reached 2.7 and 2.0 respectively for HCO₃⁻ and CO₃²⁻ species. In the range from 785 to 950 mV, it reached 3.5 and 3.6. In the range from 440 to 950 mV, the water to carbon species ratio reached 3 and 2.6 respectively for each carbonated species, *i.e.* the electrochemical oxidation of one or two molecule of Co is responsible for the intercalation one molecule of HCO₃⁻ or CO₃²⁻ into the basal spacing as well as the deintercalation of 3.0 or 2.6 water molecules from the basal spacing. The impact of the hydration process versus the electrochemical treatment is in good agreement with the operando oscillation of the (003) reflection of electrogenerated LDH.

- **Anions sorption/desorption onto/from the external LDH surfaces in agreement with OER**

Above 1036 ± 22 mV, OER takes place such as interfacial pH decreases progressively and pH becomes lower than pH_{pZnC}. This phenomenon is responsible for the protonation of OH⁻ of LDHs edge surfaces such as ≡M-OH + H⁺ → ≡M-OH₂⁺ on which predominant HCO₃⁻ anions are

able to adsorb in agreement with $\equiv\text{M-OH}_2^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \equiv\text{M-OH}_2\text{-HCO}_3$. The OH⁻ protonation can affect both the pristine and the electrogenerated LDH such as:



This phenomenon is highlighted in the range from 1000 to 1144 mV whatever the scan rate, with the mass stagnation at 0.1mV/s and a break in the mass decrease from 1 to 20 mV/s. During the backward cathodic scan, the current cancelled and the interfacial pH became equal to that of the bulk solution, allowing anion desorption from the external negatively charged surface of the LDH material.

1.4- Conclusion

The coupling of Electrochemical Cyclic Voltammetry (ECV), Quartz Crystal Microbalance (QCM) and operando Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering (GIWAXS), using thin Co/Fe LDHs films, coated on quartz electrodes, allowed the determination of mechanism and kinetics involved during Co^{II} oxidation and Co^{III} reduction within the LDH layers.

Measurements were carried out in a NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution (pH 9, IS 0.05M), in the pH range 8.65-11.00, at scanning rates ranging from 0.1 to 20mV/ s.

Beforehand, potentiometric titrations allowed estimating the point of zero net charge (pH_{pznc} = 8.0) of the synthesized Co/Fe LDH.

The electrochemical constraint is responsible for the partial oxidation of Co^{II} to Co^{III} within the pristine material that evolves into an electrogenerated conductive Co^{II}/Co^{III}Fe^{III} LDH. Its conductivity is insured by the Co^{III} fraction that remains irreversibly oxidized. Its electroactivity is provided by the fraction of oxidized cobalt atoms that oscillates between valences III and II, during the electrochemical sweeps. The percentage of electroactive Co ranges from 5 to 12%. Its layer-to-layer distance, illustrated by 003 reflection, fluctuates according to the imposed potential and the scanning rates. The percentage of redox active Co ranges from 5 and 12%. The apparent standard potential of the Co^{III}/Co^{II} couple is 1.23 V/ESH. The redox reaction rate constant of the Co^{III}/Co^{II} in Co/Fe HDL Fe is 5.2×10^{-4} m/s ($\alpha = 0.6$, $\beta = 0.4$). The oxidation of Co^{II} into the electrogenerated LDH is compensated by anions intercalation into the interlamellar space. In the same time, H₂O deintercalation is opposed by the electrostatic attraction between anions and positively charged layers of the LDH [137]. When OER takes place, it is responsible the pH

decrease at the electrode such as pH becomes lower than pH_{pZnC} . The external OH groups of the LDH surfaces protonation resulting in $\equiv M-OH_2^+$ group on which predominant interfacial HCO_3^- anions are able to adsorb.

During the backward cathodic scan, when the current canceled, oxygen evolution reaction stopped. It is responsible for anions desorption from the external layers of the LDH. The Co^{III} reduction reaction is accompanied by the water re-intercalation and anion deintercalation. The redox reactions are responsible for local withdraw-al/expansion phenomena in agreement with anti-correlated anions intercalation/deintercalation into/from and water deintercalation/intercalation from/into basal space of the electrogenerated LDH.

These results suggest interesting perspectives for the optimization of an electrolytically supported process of capture and release of CO₂ using Co/Fe LDHs.

II- Conclusion du Chapitre V

Ce chapitre visait à étudier le comportement électrochimique, gravimétrique et structural du HDL Co/Fe, en utilisant des dépôts films minces déposés sur des électrodes de quartz recouvertes d'un dépôt métallique.

Au préalable, des mesures par titration potentiométrique ont permis d'estimer à 8,0, la valeur du pH pour lequel la charge protonique nette du HDL Co/Fe s'annule.

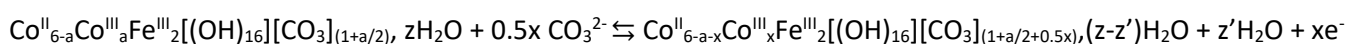
Le couplage de la voltammétrie cyclique, de la microbalance à cristal de quartz et de la diffraction des rayons X grand angle en incidence rasante a permis d'analyser les mécanismes physico-électrochimiques associés au cyclage du couple Co^{III}/Co^{II} constitutifs des feuillets du HDL et de déterminer la constante cinétique d'oxydo-réduction.

Les mesures ont été menés dans une solution tampon NaHCO₃/Na₂CO₃ à pH 9 (IS 0,05M), à des valeurs de pH comprises entre 8.65 et 11.00 et à des vitesses de balayage comprises entre 0.1 et 20mV/s.

La contrainte électrochimique est responsable de l'oxydation d'une fraction de Co^{II} en Co^{III} au sein du matériau déposé qui évolue en un HDL Co^{II}/Co^{III}Fe^{III} électrogénéré. Cet HDL est électroactif. Sa conductivité est assurée par la fraction des atomes de Co^{III} qui restent oxydés de manière irréversible. L'électroactivité de ce matériau est assurée par les atomes de cobalt oxydés qui, au cours des cycles électrochimiques, oscillent entre les valences III et II. Le pourcentage de Co redox actif est compris entre 5 et 12%.

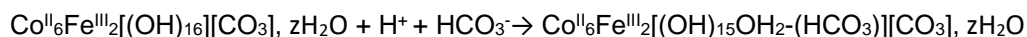
Le potentiel standard du couple Co^{III}/Co^{II} constitutif des feuillets a été évalué à 1.23 V/ESH. La constante de vitesse cinétique d'oxydo-réduction du couple Co^{III}/Co^{II} au sein des feuillets est de $2,5 \times 10^{-4}$ m/s ($\alpha = 0.6$ $\beta = 0.4$).

Au cours du balayage anodique, l'oxydation de Co^{II} est compensée par l'intercalation d'anions HCO₃⁻/CO₃²⁻ dans l'espace interfoliaire. Simultanément, l'attraction électrostatique entre les anions et les couches plus positivement chargées du HDL est responsable de la contraction des feuillets et de l'expulsion de molécules d'eau de l'espace interfoliaire, de telle sorte que :



où a représente la fraction irréversiblement oxydée de Co^{II} en Co^{III}.

A des potentiels anodiques plus élevés, l'oxydation de l'eau, favorisée par la présence du film de HDL, entraîne l'abaissement du pH à l'interface, en deçà de la valeur du pH pour laquelle la charge protonique nette du HDL Co/Fe s'annule. Ce phénomène est responsable de la protonation des groupements OH des surfaces externes des HDLs avec formation de groupements $\equiv\text{M-OH}_2^+$ sur lesquels les anions HCO_3^- , qui constituent l'espèce prédominante à l'interface, peuvent s'adsorber, de telle sorte que :



Cette réaction se poursuit au cours du balayage cathodique, jusqu'à ce que le courant s'annule. Le retour de la valeur du pH à l'interface à la valeur du pH de la solution est responsable de la désorption des anions des couches externes des HDLs. La réaction de réduction de Co^{III} s'accompagne de la ré-intercalation de l'eau et de la désintercalation des anions. Les réactions d'oxydoréduction sont responsables de phénomènes locaux d'expansion/collapse, en accord avec l'intercalation et la désintercalation d'anions, anti-corrélées avec la désintercalation et l'intercalation de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire du HDL électrogénéré.

CHAPITRE VI: CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE EN PULPE DU HDL CO/FE POUR UN PROCEDE DE CAPTAGE DU CO₂

Après avoir analysé les mécanismes physico-électrochimiques relatifs à l'oxydation et à la réduction d'une fraction du cobalt constitutif des feuillets, des expériences ont été menées à partir de HDLs Co/Fe dispersés sous forme de pulpe, en réacteurs électrochimiques à double enveloppe.

Des électrolyses à potentiels imposés, oxydants ou réducteurs, ont été réalisés, de façon cyclique, en milieu NaHCO₃/Na₂CO₃ à pH 9, à partir de macroélectrodes de feutre de carbone et de carbone vitreux poreux. Les mesures ont été conduites à l'aide de solutions dont la force ionique était de 0,05M afin d'apprécier, par titration potentiométriques, les variations d'alcalinité, relatives aux phénomènes d'intercalation/désintercalation et de sorption/désorption des anions HCO₃⁻/CO₃²⁻ dans/vers la solution. Les mesures réalisées par potentiométrie ont aussi permis d'évaluer l'efficacité du procédé et de définir la spéciation des espèces inorganiques dissoutes du carbone.

Les mesures ayant été réalisées sur des périodes de temps comprises entre quelques heures et une centaine d'heures, des expériences préliminaires ont été menées afin de vérifier, en milieu fermé, la stabilité des solutions et des suspensions, en absence et en présence de HDLs Co/Fe. Trois rapports solides/liquide ont été testés. Respectivement, les rapports entre le volume d'électrolyte support et le volume de suspension sont de 88/2, 86/4 et 82/8. L'ensemble des mesures a permis de déterminer l'erreur relative sur les valeurs d'alcalinité et de valider le protocole de séparation solide/liquide pour l'obtention d'une mesure fiable.

Par ailleurs, des mesures par Volampérométrie Cyclique ont aussi été réalisées (i) pour vérifier, à l'aide de HDLs dispersés sous forme de suspensions (pulpe), la validité des phénomènes redox

observés en utilisant des HDLs déposés sous forme de films minces et (ii) déterminer la gamme optimale de potentiels oxydants et réducteurs à imposer au cours des électrolyses.

L'ensemble des mesures réalisées à partir de feutre de carbone est présenté Annexe 5. Le choix de placer ce paragraphe en Annexe est justifié par l'évolution du caractère hydrophile du matériau d'électrode qui complique fortement la maîtrise de la surface active de l'électrode, en raison de la difficulté à isoler la surface de travail du contact électrique. Ce matériau, bien que prometteur et peu onéreux, pour la mise en œuvre du procédé en rupture de captage et de libération du CO₂, a été écarté comme matériau d'électrode.

I- Electrochemical characterization of Co/Fe LDH slurry for a CO₂ capture process

I.1- Introduction

The decrease of the carbon dioxide CO₂ propagated in the air, as one of the main anthropogenic greenhouse gas from the industrial plant, is an important challenge in order to progress the climate change situation [445]. Promising processes are in progress now heading to an effective reduction of those emissions. The post-combustion capture (PCC) is one of the most advantageous technologies in the industrial field [446]–[448]. The flue gas outgoing from a typical post-combustion contains 4-15% of CO₂, a large amount of nitrogen and water vapor, the percentages depend on the fuel used while combustion [26], [449], [450]. The most advanced process in the PCC technology is considered to have a TRL of 9 which is known to be the benchmark for CO₂ capture [74]. It involves the CO₂ absorption using amine-based solvents and thermal regeneration.

For instance the process of the CO₂ recovery from the amines exhibits various problems, such as toxicity, oxidizing capacity, and degradation of amines, but also energy cost of the process mainly the thermal regeneration step [72], [81]–[83], [451]–[453]. That is why researches and industrials tend to find other supports for the CO₂ capture process associated with other alternative regeneration processes.

Water-free solvents, ionic liquids and metal organic framework are currently under development [454]–[457] for the CO₂ capture/release process. Facing the disadvantages approved by the amine process, Layered Double Hydroxides LDHs identified as a green-low cost materials have promising scalable performances for a CO₂ capture/release process.

LDHs are known as hydrotalcite-like materials, constituted by several positively charged cationic layers. Their structure is similar to the one of brucite Mg(OH)₂, with a substitution of a fraction of the divalent cations by trivalent ones in the Brucite-like layers. This substitution induces a layer positive charge, compensated by intercalated hydrated anions, called interlamellar anions. LDHs have the general formula $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n}, y H_2O$, where M^{II} and M^{III} are respectively the divalent and trivalent cations constituting the sheets. Aⁿ⁻ is the interlamellar anions compensating the excess of positive charge, x is the molar ratio M^{III}/(M^{II}+M^{III}), y is the number of water molecules. The possibility of varying the choice of cations constituting the sheets, their relative proportions

and the exchange of interlayer anions give rise to a large variety of LDH materials [109], [127], [144], [313]. LDHs have high affinity towards carbonates (and so indirectly to carbon dioxide), in their interlayer space. This implies that capture of dissolved CO₂ by LDHs coming from the outgassed fumes is higher than that of dissolved NO_x and SO_x. This particularity received much attention because of the wide range of applications of the LDHs and their calcined structure, as adsorbents. Sahoo *et al.* [5] succeeded to demonstrate that carbonate anions derived from atmospheric CO₂ were intercalated into their Mg/Al LDH, which implies a promising material for CO₂ storage, LDH has the capacity to intercalate atmospheric CO₂. Zhang *et al.* [458] synthesized Mg/AlFe LDH with a high surface area of 319m²/g and so a high CO₂ adsorption, up to 70.2 kg/t. The experiment was held at room temperature and atmospheric pressure. Researches have modified the LDH composition in order to enhance the CO₂ capture capacity. Several studies promoted the CO₂ capacity by integrating K and Na molecules during the coprecipitation process [459]–[461]. Silva *et al.* [462] integrated K and Ga by the coprecipitation method and obtained a total CO₂ adsorption of 92 kg/t. To date, only the regeneration of HDLs by thermal way is the technique enabling to recycle brucitic materials and to desorb the CO₂. However, this methodology is the limiting energy factor for an industrial application of the process. The energy consumption of the LDH by thermal treatment is 12 GJ/t of CO₂ captured/released, compared to 3.5-4.8 GJ/t CO₂ captured/released [7]. Facing the challenges concerning the CO₂ capture/release as the high energy demand for regeneration for LDH and amines, the instability of amines and the operational costs [463], [464], finding another path for the CO₂ capture process is necessary. The use of the electrochemical techniques on the LDH material seems to be an eco-friendly interesting solution. Numerous papers were published on the study of the electrochemical redox properties of LDHs [203]–[207], [217]. Duquesne *et al.* [137] investigated the reversible oxidation/reduction of their Ni-based LDH by coupling an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) to physicochemical techniques; they showed that the reversibility was maintained after 40 potential cycles. These powerful methods clarified during the oxidation/reduction process the intercalation/ deintercalation into/from the interlayer spacing. During the electrolysis (five successive polarizations), the basal spacing changed from 7.44 Å to 7.37 Å while oxidizing at 0.64 V and reducing at 0.45 V due to the intercalation of OH⁻ anions. They observed also that the intercalation of one OH⁻ anion involves the expulsion of 1.5 interlayered water molecules. Young *et al.* [465] proved a Cl⁻ anion intercalation and deintercalation using electrochemical techniques for future application to electrochemical desalination using LDH. They combined various techniques such as synchrotron and quartz crystal microbalance measurements and X-ray absorption spectroscopy under different applied potentials in order to verify the anion insertion and removal for a Co-based LDH. Yin *et al.*

developed a promising new rechargeable battery technology using a Ni-based LDH intercalated by Cl⁻ anions. By coupling the electrochemical techniques to X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), they investigated the valence changes of the metals constituting the sheets. The reversibility of the intercalation/deintercalation process during polarization was studied for more than 800 cycles; which is promising for a sustainable process.

In this chapter, the intercalation/deintercalation of carbonated species into/from the interlayer spacing was investigated in terms of an implantation of a new sustainable process; CO₂ capture and valorization. The study focused on coupling several chemical, physical and electrochemical techniques in order to ascertain the capture/release process.

I.2- Materials and methods

I.2.1- Electrochemical characterization of nano-Co-Fe-LDH slurry: chronocoulometry coupled with alkalinity measurements

Chronocoulometry coupled with alkalinity measurements were performed to investigate HCO₃⁻/CO₃²⁻ anionic mass transfers during electrochemical redox reactions, by using LDHs slurries.

Experiments were conducted, in a two-compartments divided cell under continuous stirring. Working electrodes for chronocoulometry were either carbon felt macro-electrode or glassy carbon foam electrodes (99% porosity).

I.2.2- Chronocoulometry

Chronocoulometry measurements were conducted in three steps. In the first step, a constant potential value (+0.84 V/SHE) was applied until the current reached the zero plateau (experiment performed in the NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solution, at pH=9.23 and ionic strength 0.05 M). When current reached zero, a known amount of Co/Fe LDH slurry was then added to the cell. After the current returned to the baseline value, a constant potential value (+0.24V/SHE) was applied until the current reached the baseline value. The first constant potential value (+0.84V/SHE) was applied for the second time until the current reached the zero plateau. All the resulting current responses were integrated to determine the amount of electrons transferred during each electrolysis step.

I.2.3- Determination of the alkalinity:

In order to prove and to measure anionic transfer during each chronocoulometry step, 10 mL of the suspension was sampled after the current returned to the baseline value. 2ml samples were filtered (0.1 µm) and alkalinity titrations were performed via the Tiamo program using HCl (0.01 M) and pH microelectrode. pH-metric titration was performed until pH 2, with the instruction to inject only if the drift of the electrode potential was less than 10 mV.

I.3- Results and discussion

The vitreous carbon electrode was used as working electrode for the electrolysis of the Co/Fe LDH slurry. In this section, two different divided electrochemical reactors were used. Before the electrochemical characterizations, preliminary experiments were held in order to observe the stability of the LDH in contact with the buffer solution (used for electrochemistry).

Annexe 9 presents preliminary experiments held on the LDH concentrated slurry and the suspension (supporting electrolyte and LDH slurry). It shows that there is no chemical interaction between the Co/Fe LDH slurry and the supporting electrolyte at different concentrations and for various interaction durations. This interpretation gives the possibility to mix them and use them for the electrochemical experiments. In addition, the stability of the LDH particles and the solubility of LDH particles that do not affect the alkalinity measurements under the investigated conditions. These experiments give the go-ahead to mix the LDH suspension and the supporting electrolyte for the electrochemical characterizations.

I.3.1- Electrochemical characterizations

Co/Fe LDH slurry underwent several polarization cycles to investigate the anodic/cathodic behavior of the cobalt constituting the sheets and the carbonates intercalation/deintercalation. This process was studied by coupling the chronoamperometry with alkalinity measurements held on samples collected during the electrolysis.

I.3.1.1- Initial experiment

First, a CV test was held in order to observe the electrochemical response of the LDH slurry compared to that of the supporting electrolyte. CV experiment was done using a vitreous carbon

foam electrode at a scan rate of 1 mV/s for the supporting electrolyte alone and the mix (sup. electrolyte + Co/Fe slurry). The obtained curves are presented in Figure 68.

Considering the magnitude of the current recorded, no peak was observed during the potential sweep applied to the supporting electrolyte. The obtained voltammogram is totally flat. While introducing the Co/Fe LDH slurry into the cell, the current increases in the whole examined range, from 0.44 V/SHE to 1.44 V/SHE. A peak positioned at 0.77 V/SHE was observed and his symmetric at 0.68 V/SHE during the backward curve. However, the fact that the magnitude of the current increases in the whole potential rate can be explained by the adsorption of the slurry on the glassy carbon and the capacitive nature of the carbon.

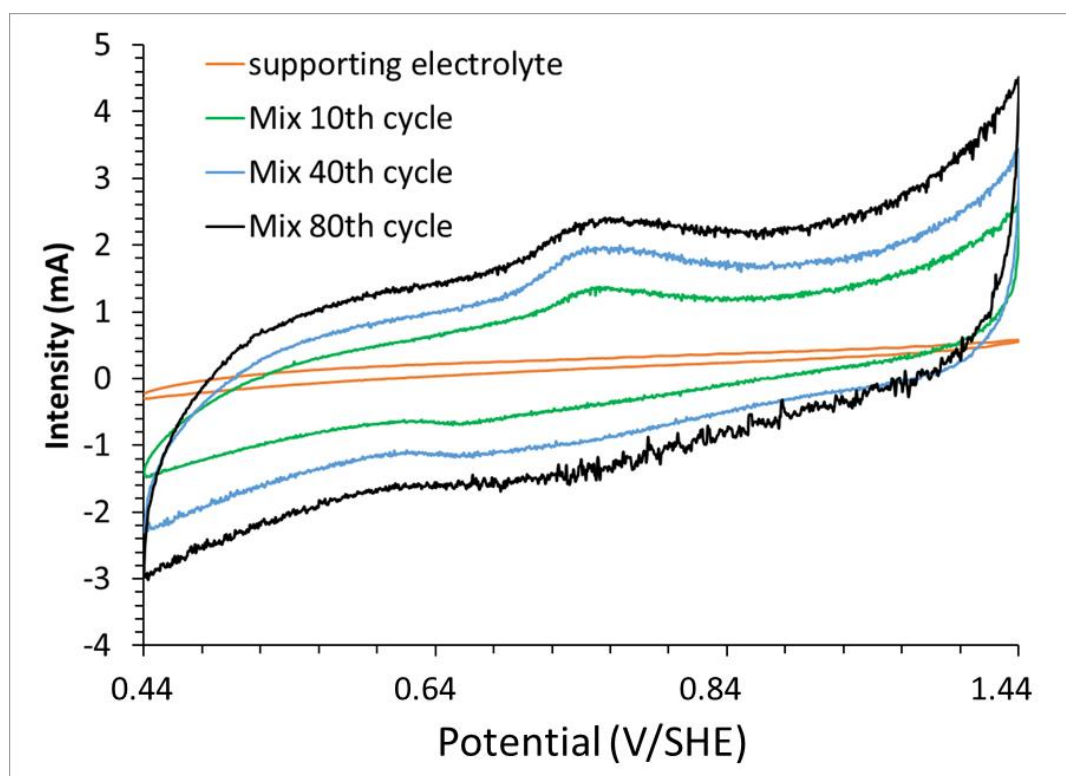


Figure 68 : Cyclic voltammetry between 0.44 V/SHE and 1.44 V/SHE at a scan rate of 1 mV/s using a vitreous carbon electrode for the pure supporting electrolyte and the Mix (Co/Fe LDH slurry + sup. electrolyte)

In the stirred reactor, the oxidation and reduction of water increased in terms of intensity during cycling, the Co/Fe catalyzes the oxidation and reduction of water.

This electrochemical behavior of the Co/Fe LDH slurry using vitreous carbon electrode is a go-ahead towards using the slurry in an electrochemical process.

I.3.2- Alkalinity coupled to electrolysis

I.3.2.1- The divided electrochemical reactor of 90 cm³ capacity

In this experiment, vitreous carbon electrodes was used for both the working and the auxiliary electrodes. 8 mL of a Co/Fe LDH Slurry containing 1.42 mmoles of cobalt (15.8 mmol/L), was introduced into the reactor, and the total volume was adjusted to 90 cm³. Then the suspension was submitted to electrolyses under constant potentials ($E = 0.84\text{V/SHE} - E = 0.24\text{ V/SHE}$).

The Figure 69 shows the chronoamperogram of the Co/Fe LDH slurry for the oxidation at $E = 0.84\text{ V/SHE}$ during a certain duration and then followed by a reduction at $E = 0.24\text{ V/SHE}$. Note that in absence of LDH the observed current at the same potential (0.84 V/SHE) is practically nil (few μA). The current magnitude rises spontaneously from 0 mA to $\sim 0.65\text{ mA}$ due to the introduction of the Co/Fe electroactive slurry.

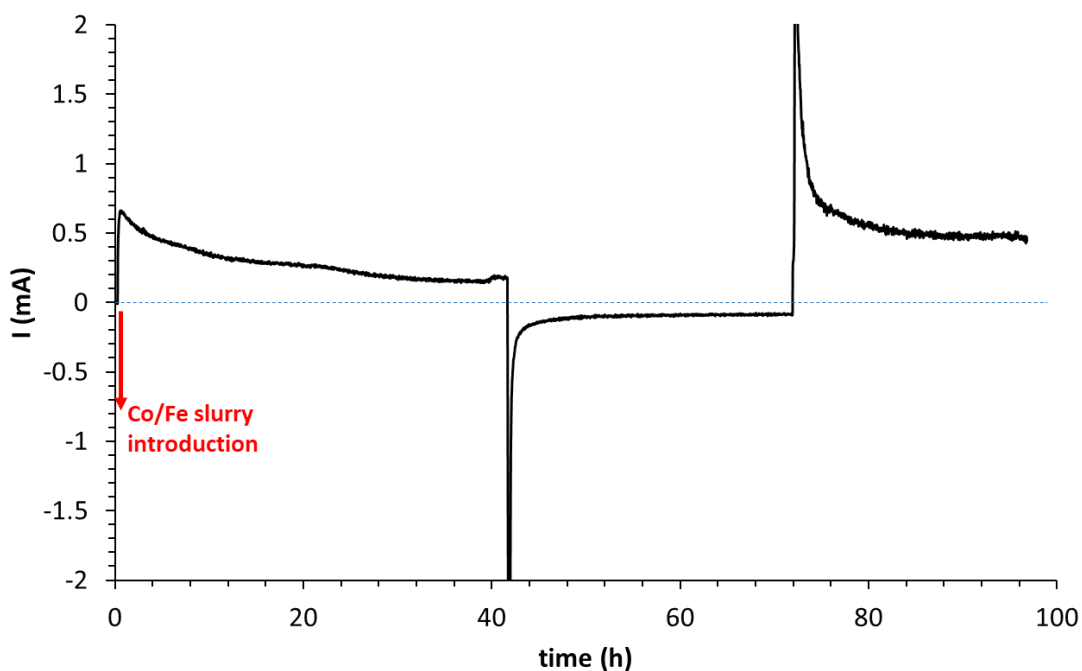


Figure 69 : Chronoamperogram of the Co/Fe LDH stirred slurry during the oxidation ($E = 0.84$ V/SHE) and the reduction ($E = 0.24$ V/SHE) electrolyses for the 90 mL double compartment reactor

This first oxidation lasted for 40 hours, and then followed by the reduction ($E = 0.24$ V/ESH) which lasted 24 h. Finally, another oxidation was started to the system in order to study the reversibility of the process.

The intercalation/deintercalation of carbonated species were measured by alkalinity titration as presented in Figure 70. Before electrolysis (stock solution) and at the end of each step (oxidation/reduction) a sample was taken to be titrated by alkalinity. Table 9 presents data for the titration experiment of the 0.1 μm -filtered suspension at different potentials.

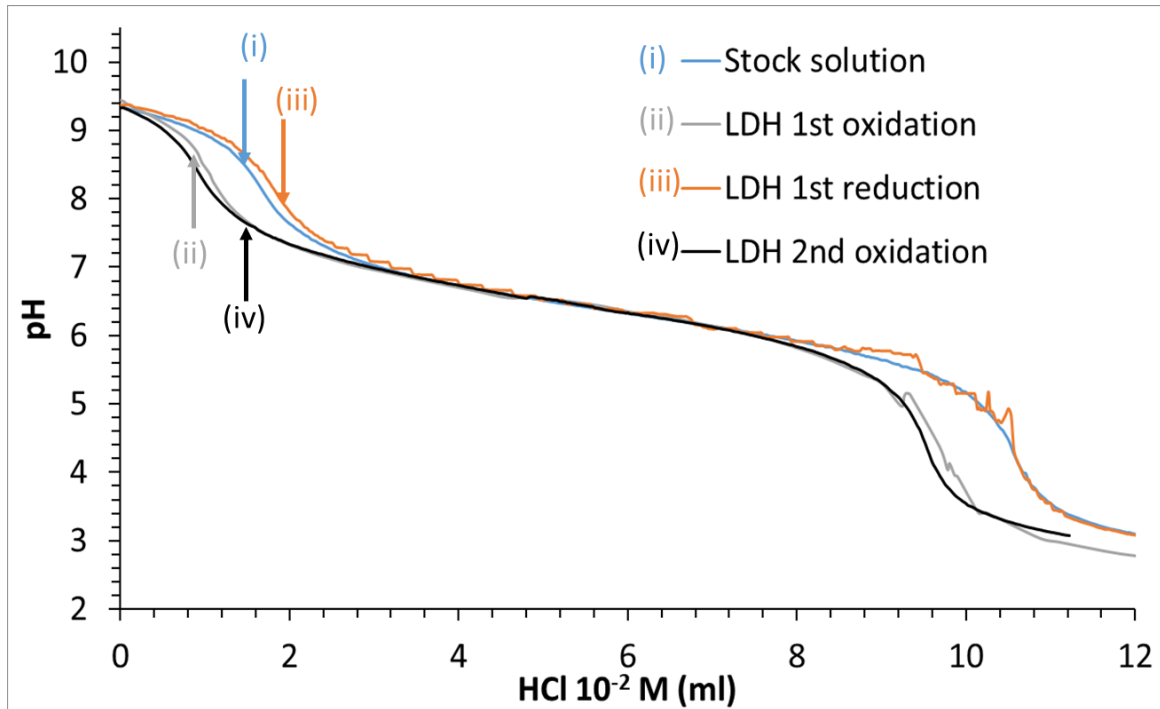


Figure 70 : Alkalinity titration curves for the stock solution and the LDH undergone electrolyses for the 90 mL reactor

Table 9 : Chemical measured data for the titration of the stock solution and the electrolyzed samples taken from the 90 mL double compartment reactor

| Process identification | Stock solution | After the end of the 1 st oxidation | After the end of the 1 st reduction | After the end of the 2 nd Oxidation |
|---|------------------------------------|--|--|--|
| Electrolysis potential (mV/ESH) | OCP | 0.84 | 0.24 | 0.94 |
| Measured alkalinity (mmol/L) | 53.6 ($\pm 4 \times 10^{-2}$) | 48.4 ($\pm 4 \times 10^{-2}$) | 53.5 ($\pm 4 \times 10^{-2}$) | 47.5 ($\pm 4 \times 10^{-2}$) |
| Difference of alkalinity (mmol/L) | | 5.2 | 5.1 | 6.0 |
| CO ₂ intercalated/deintercalated (μ .moles) | | 10.2 | 10.2 | 12.0 |
| Mass of CO ₂ intercalated/deintercalated (mg) | | 0.45 | 0.45 | 0.52 |
| Mass of CO ₂ intercalated/deintercalated per ton of Co/Fe LDH (kg _{CO2} /t _{LDH}) | | 63.34 | 63.34 | 74.20 |

Due to the high porosity of the vitreous carbon, the Co/Fe particles were trapped into the interstices. While sampling the mix (Co/Fe and supporting electrolyte), trapping of the LDH particles into the electrode eliminates the majority of the LDH particles in the samples.

Figure 71 shows a simplified representation of the electrochemical experiment occurring in an alkaline media.

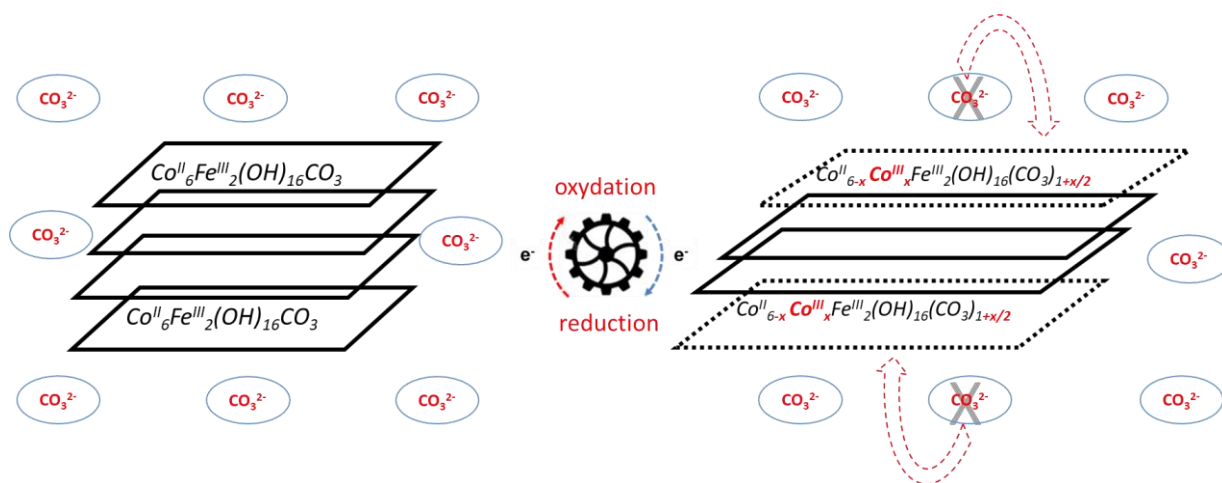


Figure 71 : schematic representation of the electrochemical oxidation and reduction of the cobalt constituting the LDH sheets and the intercalation/deintercalation of carbonated species

On the left side of this figure is given the schematic representation of the LDH before electrolysis. The Co/Fe LDH layers in the supporting electrolyte contain carbonated species. At this state the cobalt constituting the brucitic-like layers of the LDH is in its initial valence Co^{II} ; this state will be called the reduced form. By applying an anodic potential, the accessible fraction of the cobalt atoms constituting the layers will be oxidized to Co^{III} . The iron constituting the layers remains to its valence (III). Consequently, in order to equilibrate the excess of positive charge induced by the oxidation of the Co^{II} , the carbonated species contained into the supporting electrolyte and having high affinity towards Co/Fe LDH will be inserted into the interlamellar spacing of the Co/Fe LDH, which is represented on the right side of Figure 71.

The oxidized form of the Co/Fe LDH containing Co^{III} is presented by the dotted 2D parallelepiped. On the other hand, when a cathodic potential was applied to the system, LDH returns to its initial state (Co^{II}).

Therefore, there is simultaneous deintercalation of the carbonated species to the supporting electrolyte. That is why the elimination of the Co/Fe LDH particles from the samples to be titrated

is so important. The electrolysis potentials were carefully chosen, in order to minimize any catalyze of water oxidation or reduction, as function of the peaks observed on the cyclic voltammetry held on the LDH.

Pourbaix diagram was plotted on Figure 72 to set the limits for the water stability depending on the working pH. Depending on E-pH diagram presented on Figure 72 for water oxidation and reduction, for the interval pH 9 – 10 the limits are 0.69 V/SHE – 0.63 V/SHE and -0.54 V/SHE - - 0.6 V/SHE respectively.

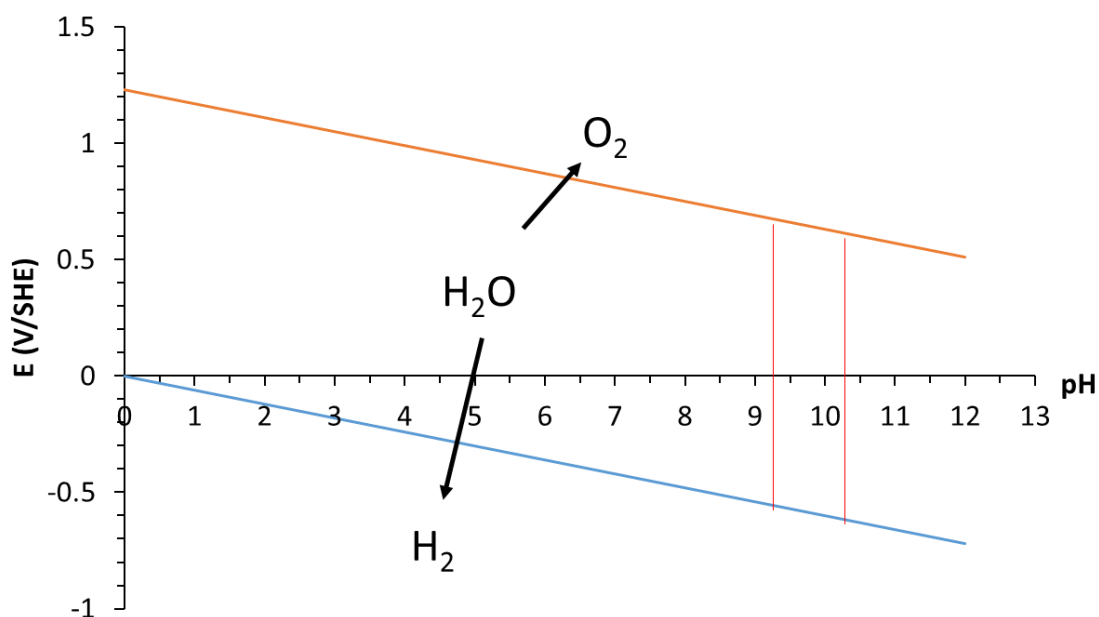


Figure 72 : Pourbaix diagram (Eh/pH) for water, red lines shows the working pH interval

For the oxidation process, the potentials chosen to exceed the limit of the stability for the water in the pH range of 9 to 10, this could generate the oxidation of the bulk water.

Table 9 presents the data and calculations for the “2 mL” titration of the different filtrated solutions by HCl (10⁻² M). Initially, the mix Co/Fe slurry and supporting electrolyte was titrated in order to have an insight of the initial alkalinity, 5.36×10⁻² M.

Proceeding to the first oxidation, the alkalinity of the sampled solution was 4.84×10⁻² M. This decrease of the total alkalinity measurement was expected as discussed before, the intercalation of the carbonated species into the lamellar space of the Co/Fe LDH.

The difference between the measured alkalinities before and after the first oxidation (0.52×10^{-2} M) allows to calculate the total amount of carbonated species intercalated while the oxidation of the cobalt (1.02×10^{-5} moles) proceeds.

The concentration of the solid LDH into the slurry (41.4 g/L) enabled to calculate the total mass of Co/Fe introduced through added slurry during electrolysis (0.32 g), which for a scaling up process, assessed the total amount of intercalated carbonated species per ton of LDH. Firstly, in a CO₂ capture/release process, the total number of intercalated moles (considered as CO₂ M_w= 44.01 g/mol) represents a total weight of CO₂ capture of 4.51×10^{-4} g. By reporting to the initial weight of introduced Co/Fe LDH, we can calculate the efficiency of the electrochemical CO₂ capture/release process, 63.34 kg of CO₂ captured by ton of Co/Fe LDH. As a laboratory scale trial, the efficiency of the process is lesser than the advanced upgraded amines solvents process which is industrially planted (~ 290 kg CO₂/t_{amines MEA} [466]).

After a certain duration of the electrolysis, the applied potential is changed ($E = 0.24$ V/SHE) in order to reduce the fraction of already oxidized cobalt and therefore deintercalate the carbonated species from the interlayer space. On Figure 69 the reduction process starts at $t \approx 42$ h, the cathodic potential was applied for 24 h and at the beginning of the reduction the current decreases at about 0.2 mA, a value four times lower than the anodic one. By the interruption of the reduction process, the titration of the sampled solution occurred and showed that the alkalinity increased another time (due to the release of the carbonated species by electrolysis) until 5.35×10^{-2} M. Hence, the difference of the measured alkalinity between the reduced and the oxidized samples (0.51×10^{-2} M) enables the access of the total number of deintercalated carbonated species (1.02×10^{-5} moles). And so, forth the calculation of the number of moles of carbonates species deintercalated during the cathodic potential allowed to calculate the efficiency of the reduction process, which revealed the release of all the carbonated species, intercalated. Thusly, the first electrolysis cycle (oxidation/reduction) approves a reversible laboratory scale process for CO₂ capture/release (see Table 9).

In order to prove the recapture process reversibility, a final oxidation was applied to the system. The alkalinity measurement and calculations were held as discussed before and the second oxidation efficiency was 74.2 kg of captured CO₂ per ton of Co/Fe LDH. The increase of this last capture process can be explained by the gain of more electroactive cobalt sites into the LDH.

This experiment was doubled in order to ascertain the results found and to establish the repeatability of the process. The efficiency of the duplicate experiment was also + 62.86 kg of CO₂ for the first oxidation and -63kg for the reduction process and so the reversibility was approved for the intercalation/deintercalation process.

The reproducibility of the experiment was tested also using a graphite-felt electrode and introducing 2.4 mmoles of cobalt constituting the Co/Fe LDH sheets. The electrochemical efficiency, *i.e.* the percentage of oxidized/reduced cobalt calculated, calculated from the alkalinity titration was 30% and so the efficiency of the process using the carbon felt electrode was about 45 kg of CO₂ captured by ton of LDH. The carbon felt electrode was used because of its good electronic conduction and a relatively low cost (less than 90 €/m²) [42]–[45]. Initially, it is a hydrophobic material therefore preliminary operation is to hydrophilize all its surface area by functionalization. Contrary to the vitreous carbon electrode, the graphite felt electrode tends to hydrophilize on the submerged part like the emerged part of its surface area while electrolysis, and so it is not sustainable for a lifetime process.

I.3.2.2- Theoretical mass balance and kinetic determination

The macroscopic mass balance for the cobalt (II) into the slurry governing the system can be written as follow:

$$\text{Input flux} - \text{output flux} = \text{Reaction flux} + \text{Accumulation flux}$$

The follow preliminary mechanism is assumed to govern the occurring reactions. The cobalt (II) located at the surface of a particle reacts first: $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e^-$. Then the water in the bulk transforms the Co^{III} to Co^{II} following this reaction: $2\text{Co}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Co}^{\text{II}} + 0.5 \text{O}_2 + 2\text{H}^+$

The following expression is assumed for the rate of the chemical reaction:

$$r_x = k_x \cdot \Gamma_{\text{Co(III)}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^\beta,$$

$a_{\text{H}_2\text{O}}^\beta$ is the water activity at the order β which is constant, $\Gamma_{\text{Co(III)}}$ is the superficial concentration of Co^{III} at the slurry particles surface (mol/m²).

The mass balance for the Co^{II} in the bulk of the reactor is given by equation:

$$\frac{I}{nF} - k_x (\Gamma^0 - \Gamma_0^{II}) V + S \frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. 42})$$

Whereas the first term is concerned by the electrochemical reaction, where I is the recorded current (A), n the number of electrons and F the faraday number. While the second term is related to the chemical reaction occurring in presence of water molecules in the system where k_x is the chemical constant (s⁻¹), Γ is the superficial concentration of cobalt (mol/m²) and V is the volume (m³). The final term is linked to the accumulation, where S is the surface of the electrode (m²).

Note that the total number of moles of cobalt introduced (constituting the LDH particles) was distributed uniformly and is assumed to participate to both reaction involving cobalt: electrochemical oxidation (Co^{II}→Co^{III}) and water reduction (Co^{III} + water→Co^{II}). The comparison of the theoretical concentration with the experimental one will enable to get an estimation of the fraction of the active cobalt against the electrode. Consequently, the following relation can be written:

$\Gamma_{\text{Co(II)}} + \Gamma_{\text{Co(III)}} = \Gamma^0 = \gamma \cdot a \cdot 1/S$, where γ is the percentage of cobalt accessible for the reaction with water, a is the total mol number of cobalt and S is the total surface area of solid LDH.

The mass balance can be expressed as follow:

$$0 = \frac{I}{nF} - k_x \Gamma_{\text{Co(III)}} + S \cdot \frac{d\Gamma_{\text{Co(II)}}}{dt}$$

where $I = n \cdot F \cdot S \cdot k_m \cdot \Gamma_{\text{Co(II)}} \cdot (S/V)_{\text{slurry}}$, and $\Gamma_{\text{Co(III)}} = \Gamma^0 - \Gamma_{\text{Co(II)}}$, where k_m is the transport constant coefficient (m/s)

$$0 = S \cdot k_m \cdot \left(\frac{S}{V}\right) \cdot \Gamma_{\text{Co(II)}} - k_x \cdot (\Gamma^0 - \Gamma_{\text{Co(II)}}) + S \cdot \frac{d\Gamma_{\text{Co(II)}}}{dt}$$

With initial and boundary conditions:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0, \Gamma^0 = \Gamma_{\text{Co(II)}} \\ \forall t_x \Gamma^{II} + \Gamma^{III} = \Gamma^0 \\ \Gamma_0^{II} \equiv \Gamma \\ I = nFSkm \Gamma \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\frac{nFSkm \Gamma}{nFV} - kx \frac{V\Gamma^0}{V} + \frac{kx\Gamma V}{V} + \frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = -\frac{nFSkm \Gamma}{nFV} + kx \frac{V\Gamma^0}{V} + \frac{kx\Gamma V}{V} \quad (3)$$

$$\begin{cases} \frac{d\Gamma}{dt} = kx\Gamma^0 - \Gamma(kx + \frac{Sk m}{V}) \\ \frac{d\Gamma}{dt} = \alpha + \beta \Gamma \end{cases} \quad (4)$$

$$\Gamma(t) = \frac{-\alpha + (\alpha + \beta\Gamma^0)e^{t\beta}}{\beta} \quad (5)$$

At $t = \infty$ and using the fourth line in equation 2

$$I^\infty = nFSkm \left(\frac{kx\Gamma^0}{kx + \frac{Sk m}{V}} \right) \quad (6)$$

Equation 7 gives the relation between the intensity, the transport constant coefficient (km) and the chemical reaction constant (kx) during electrolysis.

The same equations are applicable to the reduction during electrolysis. The mass balance during reduction is presented in the equations below:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -kx\Gamma - \Gamma \frac{Sk m}{V} \quad (7)$$

$$\int \frac{d\Gamma}{\Gamma} = - \int (kx + \frac{Sk m}{V}) dt \quad (8)$$

$$\Gamma = \Gamma^\infty e^{-(kx + \frac{Sk m}{V})t} \quad (9)$$

Using the relation between the intensity and the concentration of cobalt in the reactor:

$$I = nFSkm C^\infty e^{-(kx + \frac{Sk m}{V})t} \quad (10)$$

$$\ln(I) = \ln(nFSkm C^\infty) - \left(kx + \frac{Sk m}{V}\right)t \quad (11)$$

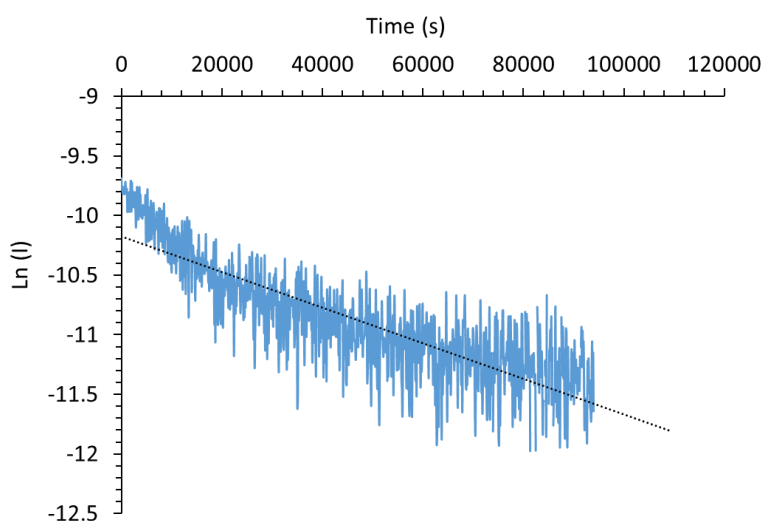


Figure 73 : Plot of $\ln(I)$ as function of the time of the experiment for the reduction process

From the second term of equation 12 at $t=0$ s, we could determinate the transport constant coefficient k_m , which is constant for the oxidation and the reduction process (4.72×10^{-5} m/s). By knowing k_m , the chemical constant k_x for the oxidation can be calculated (1.48×10^{-3} s⁻¹). Furthermore, in order to calculate the chemical constant for the reduction process, the logarithm of the measured current was plotted as function of the time Figure 73. The slope enables to determine the chemical constant k_x (1.27×10^{-3} s⁻¹).

I.3.2.3- Influence of the Co/Fe LDH concentration on the CO₂ capture process

The effect of the concentration of LDH into the slurry was studied during electrolyses. The concentration of cobalt in the first experiment part was 1.58×10^{-2} M (1.42 mmoles or 0.32 g of Co/Fe LDH).

During electrolysis, the number of total electroactive cobalt can be calculated by two ways. A) From the amount of passed charge Q by integration of the current during the duration of electrolysis in the chronoamperogram, following reaction (13).

$$Q = \int I * dt \quad (12)$$

$$Q = n_{Co} * F * n_e^- \quad (n_e^- = 1)$$

Where n_{Co} corresponds to the total of electroactive moles of cobalt. The LDHs are known to catalyze water oxidation [467]–[469]. This phenomenon is explained on the chronoamperogram on Figure 69 during the first and the second oxidation. We can observe that at the end of the oxidation processes the intensity is still higher than zero which explains the water oxidation. For further interpretations, it is assumed that the main increase of the intensity is related to the cobalt oxidation and from the asymptotic curve, the integration is linked to the water oxidation. Following Figure 74 showing the oxidation electrolysis of the LDH, the total integration of the black curve indicates the total charge Q_{tot} . The integration of the red dotted rectangular, gives the charge induced by water oxidation and so by eliminating this charge from Q_{tot} the charge induced by the oxidation of the cobalt can be separately determined. This method was applied for the three concentrations listed in Table 10

The indirect way, or the chemical way, is to calculate the total electroactive cobalt from the measured alkalinity. The difference of the alkalinity before and after electrolysis (and between the oxidation and the reduction electrolysis) gives the total number of intercalated (or deintercalated) – adsorbed (or desorbed) carbonated species into (from) the LDH. Knowing that two moles of modified cobalt will induce an intercalation/deintercalation of one mole of carbonated species. Consequently, it is possible to deduce the number of electroactive cobalt from the measured alkalinity. Also by the bias of the basal water oxidation, the adsorption of carbonated species occurs onto the external surface of the LDH due to surface charges.

The difference of the alkalinity gives the sum of the intercalated by the oxidation of cobalt plus the adsorbed carbonated species onto the surface of the LDH by the oxidation of basal water bulk molecules. For a process aiming capturing CO₂ by electrolysis, the charge induced to intercalate/deintercalate the carbonated species by the oxidation of the cobalt is the most important.

During the electrolysis, a fraction of the water bulk adjacent to the LDH is oxidized as per the following reaction:



leading to the expulsion of two moles of H⁺ and a half mole of oxygen.

The electrogenerated H⁺ from oxidation of the water will change the pH value at the interface between LDH structure and bulk water. When interfacial pH is lower than that of pH_{PZNC}, hydrogen carbonates adsorb onto the external LDHs surfaces.

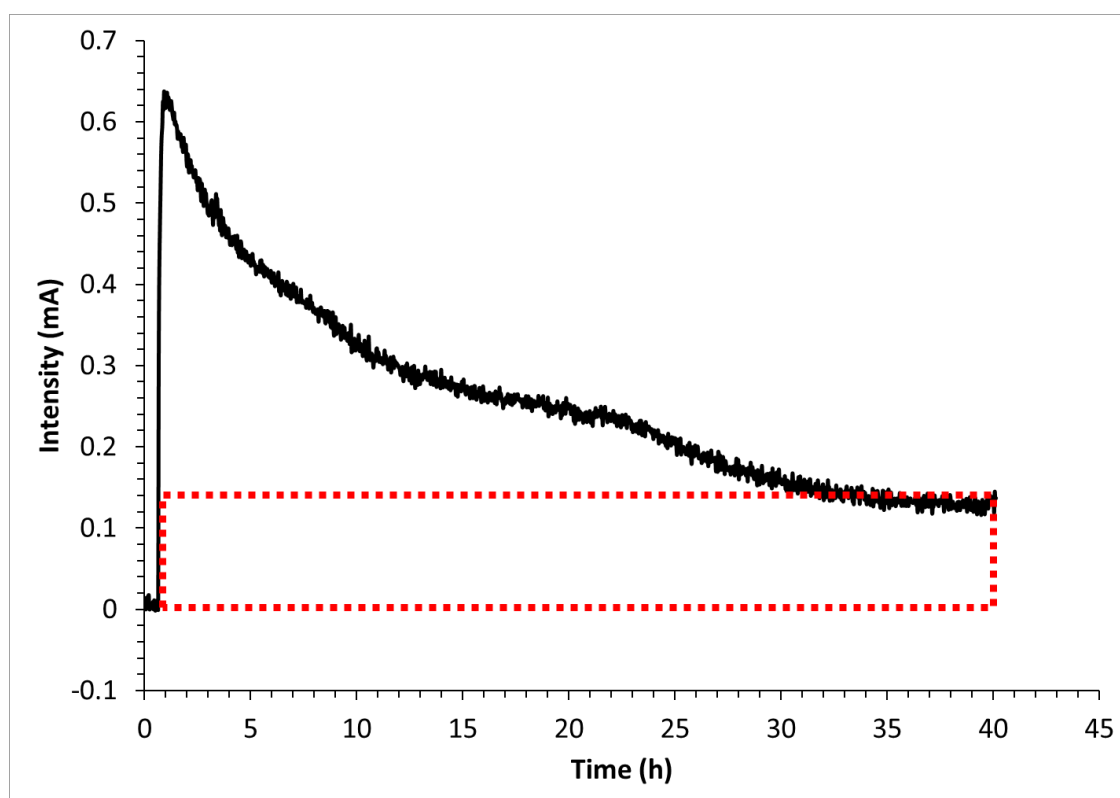


Figure 74 : Chronoamperogram of the oxidation electrolysis of Co/Fe for the experiment using 1.42 mmoles of Co)

Table 10 presents the capture process performances for the first oxidation.

Table 10 : Calculated electrochemical percentage for the first oxidation at E = 0.84V/SHE for different Co/Fe LDH slurry concentrations in the 90 mL reactor

| [Co] ($\times 10^{-2}$ M) | Q tot (C) | Q ox Co (C) | Conversion of electroactive Co ^{II} deduced by the amount of charge passed (%) | Conversion of electroactive Co ^{II} deduced by the alkalinity titration (%) | Percentage of carbonates adsorption due to water oxidation % | Charge deduced from the adsorption of carbonates from water oxidation (C) | Q pH | Capture (kgCO ₂ /t _{LDH}) |
|-------------------------------|--------------|-------------------|--|--|--|---|-------|---|
| 3.16 | 125.00 | 34.62 | 12.63 | 34.27 | 21.64 | 27.00 | 63.00 | 33.50 |
| 1.58 | 51.24 | 20.62 | 14.59 | 34.00 | 19.41 | 9.81 | 20.57 | 63.00 |
| 0.39 | 58.32 | 17.90 | 50.33 | 110.00 | 59.67 | 34.79 | 5.63 | 271.00 |

For each experiment, the total charge was calculated by the integration of the chronoamperogram curve, the charge linked to the oxidation of cobalt and, the rest is quantified between the charge due to the sorption of anions on the LDH surface and the surface charge due to the decrease of pH value. Following the previous reasoning, the charge induced by the sorption was calculated.

From the charge induced due to the oxidation of cobalt constituting the sheets, the total number of electroactive cobalt can be calculated and so the electrochemical efficiency by comparing this electroactive amount to the one initially introduced. This total amount of electroactive cobalt helps to calculate the intercalated carbonated species due to the oxidation of the cobalt.

The difference of alkalinity gives the total amount of intercalated and adsorbed carbonated species. By eliminating the electrochemical efficiency from the chemical efficiency, we can obtain the percentage of adsorbed anions due to the oxidation of the water bulk molecules and calculate the total charge due to this chemical adsorption. At the end, by eliminating from the total charge induced during the experiment (Q tot) the charge induced due to the oxidation of cobalt and the charge induced due to the oxidation of water molecules, the charge loss 'Q pH' can be deduced.

In terms of implementing a process aiming to capture the carbonated species by the bias of electrolysis, the experiment held with the lower concentration seems to be the most efficient with a CO₂ capture capacity of 271 kgCO₂/t_{LDH}. In addition, the wasted charge linked to this last experiment is the lowest with a 5.63 C.

In order to understand the phenomenon that started at low concentrations of Co/Fe LDH slurry, the LDH structure and the electrochemical transfers occurring have been more investigated. LDHs are known to be low electronic conductive materials ($\sim 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) [470]–[474], therefore LDH particles agglomerated on an electrode surface will reduce the electrode performances. The introduction of an accurate amount of LDH particles covering all the electroactive area of the electrode is necessary in order to increase the surface of contact between LDH and the electrode. The LDH particles which are exposed simultaneously to the electrode and the electrolyte, can adsorb ions on their surface, depending on the electrode's potential, and on the pH at the interface LDH/electrode. Besides the pH of the zero point of net charge ' pH_{ZPNC} ' of the LDH particles has an important effect on the adsorption of charged anions on their surface. For the Co/Fe LDH the pH_{ZPNC} is 8.0. Duquesne *et al.* [137], [208], [240] studied the electrochemical-adsorption process of the anions/cations onto the surface of the LDHs, Ni/Fe and Mg/Fe, as function of the pH at the LDH interface. By analogy with the observations of Duquesne, during the oxidation process, the interfacial pH decreases due to the catalyzed oxygen evolution reaction, allowing anion sorption on the external surface of the material.

The water present in the interlayer spacing and the hydroxyl functional groups positioned on the edge surface of the LDH particles play an important role for the electro-sorption process.

The electroactivity of a material is highly dependent on the specific surface, which represents the total surface per unit mass of the LDH [475], [476]. For Co/Fe LDH the surface area, studied by BET method using the CO₂ as adsorptive gaz, is $33.43 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{LDH}}$.

Additional experiment was held in order to confirm the electro-chemical reversibility of the oxidized Co/Fe LDH. As discussed in the previous section, the Co^{II} is in its stable state into the slurry. While applying an anodic potential, a percentage of this cobalt is oxidized to cobalt (III). The back-reduction of Co^{III} to the more stable state Co^{II} was also done reversibly by applying a potential. The following experiment aimed to study the alkalinity and the electrochemical behavior of the cobalt constituting the sheets during the oxidation and after the release of the potential.

At an initial state, the oxidation potential of 0.84 V/SHE was applied to an 82 mL of the supporting electrolyte until the recorded residual current reaches zero, then 8 mL of the Co/Fe LDH slurry (1.42 mmoles of cobalt) were introduced to the electrochemical cell during the electrolysis. The electrolysis experiment is presented in Figure 75 showing the measured intensity during the electrolysis at $E = 0.84\text{V/SHE}$.

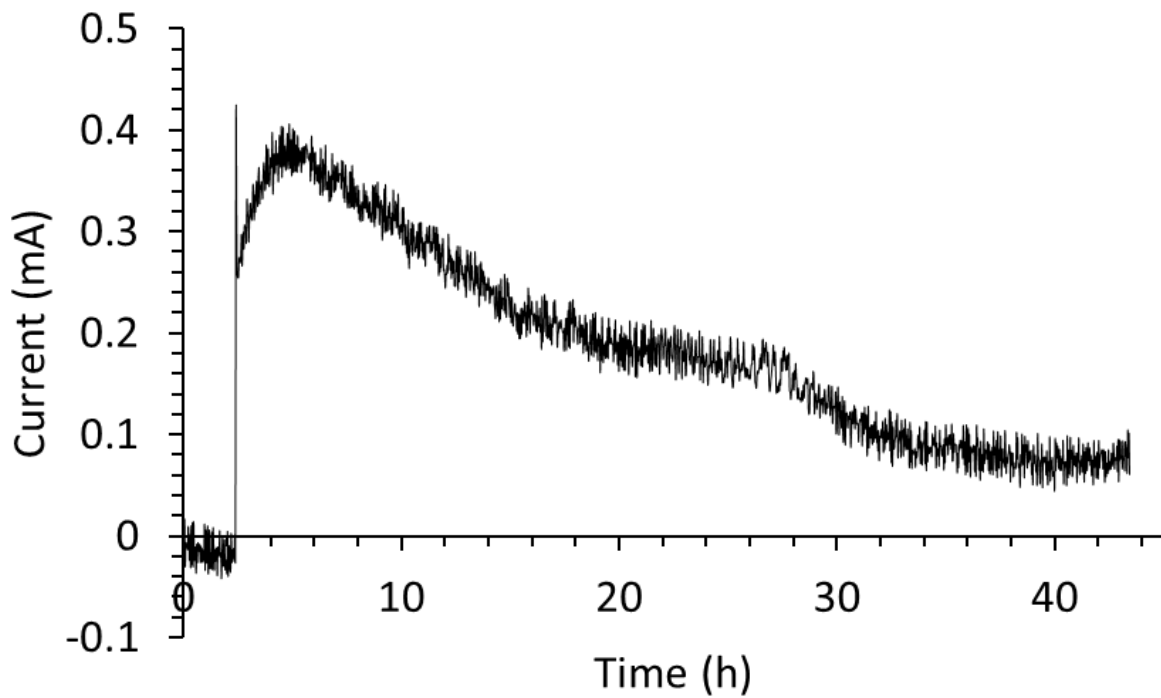


Figure 75 : Chronoamperogram for Co/Fe LDH slurry during the oxidation electrolysis

The charge induced by the oxidation of the cobalt constituting the sheets during the electrolysis is 55 C, which can be correlated to an oxidation of 39 % of the total cobalt constituting the Co/Fe layers. At the end of the electrolysis time, a sample was taken from the suspension in order to measure the alkalinity. Besides, as electrolysis was interrupted the OCP (open circuit potential) has been monitored. Figure 76 presents the evolution of the potential as function of the time after the stop of the electrolysis at $E = 600$ mV/SCE. The red dots presented on the graph mark samples taken from the stirred suspension in order to measure the alkalinity.

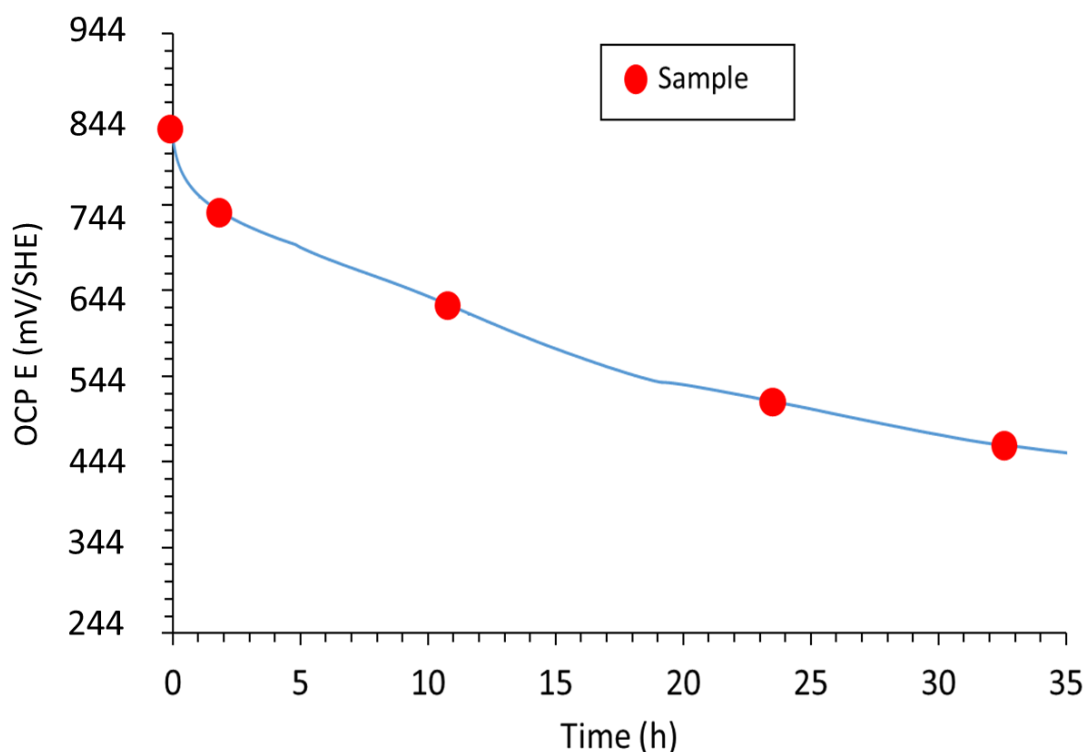


Figure 76 : Temporal evolution of the OCP after the interruption of the oxidation electrolysis – red dots present times where alkalinity samples were taken

The OCP starts at $E = 844$ mV/SHE, then it decreases practically in a monotone way during the time to 444 mV/SHE after 35 hours of recording. The decrease of potential can be linked to the reduction of the oxidized cobalt simultaneously accompanied by the deintercalation of the carbonated anions. In order to that, samples of the electrolyzed solutions were undertaken during the decreasing of the OCP their alkalinity evaluated.

Table 11 : Results of the of the alkalinity titration of samples undertaken during the OCP recording

| Time | Potential (mV/SHE) | Alkalinity (mM) |
|--|--------------------|-----------------|
| t = 0 (Interruption of the electrolysis) | 844 | 44.50 |
| t ₀ + 2h | 744 | 44.50 |
| t ₀ + 9h | 644 | 46.05 |
| t ₀ + 24h | 544 | 46.73 |
| t ₀ + 33h | 444 | 47.30 |
| Stock solution | | 49.00 |

Table 11 presents the alkalinity measurements for samples undertaken during the OCP follow-up. At first sight, the potential decrease can be correlated to the measured alkalinity; the alkalinity increases during the decrease of the potential due to the deintercalation of the carbonates species already present in the interlayer space. The increase of the alkalinity or the deintercalation of the carbonated species can be linked also to the reduction of the oxidized cobalt constituting the layered sheets. From t_0 which marks the oxidation of the Co/Fe LDH slurry at 0.8 V/SHE to t_0+30h , the potential decreased about 380 mV. This decrease of the potential induces an increase of 2.8 mM of the alkalinity, which is 63% of the total alkalinity, calculated by the difference between the stock solution and the initial state t_0 . This increase of alkalinity during the OCP recording confirms a chemical reaction occurring into the solution; the chemical reduction of the Co^{III}. The reduction of the Co^{III} can occur when the interfacial bulk water is oxidized. The kinetic constant reaction of reduction of Co^{III} by H₂O is calculated by plotting the measured alkalinity as function of the time, and is equal to 1.3×10^{-5} mol/s. From a process implantation view, this double edge experiment is a gain of energy against an excess of time. The energy held to the reduction of the cobalt can be replaced only by time, but from a kinetic approach, it took more than 30h in order to return to the initial state by 63%.

From a process implantation point of view, this double edge experiment could be a gain of energy against an excess of time. The energy held to the reduction of the cobalt can be substituted only by time, but from a kinetic point of view, it took more than 30h in order to return to the initial state.

1.3.2.4- The divided electrochemical reactor of 600 cm³ capacity

The upscaling of the last experiment was necessary for an in-depth analysis and enables to check if neglected phenomena in the 90 cm³ cell become limitative when the volume and the surface of the electrodes increase. In addition, the upscaling permitted to triple the amount of LDH slurry samples for the titration experiments, which ascertain the calculation of the alkalinity during electrolysis.

Extending the number of working electrodes or the total working surface area was necessary in order to keep pace with the occurring upscaling. Three vitreous carbon electrodes were used as working electrodes, and the same as counter electrodes. The double-jacketed electrochemical divided reactor could contain 600 mL of solution, 585 of supporting electrolyte and 15 of Co/Fe LDH slurry.

Before electrolysis, two $I = f(E)$ curves were plotted at the steady state (1 mV/s) between 0.24 and 0.84 V/SHE on the supporting electrolyte (Figure 77 red lines). With the supporting electrolyte, the curves are flat lines and don't show any peaks, which is the proof of no electrochemical reaction. In presence of the LDH slurry, the curves (black lines) starting from the oxidation (0.24 V/SHE → 0.84 V/SHE) and then during the backward scan the reduction (0.84 V/SHE → 0.24 V/SHE) exhibits an anodic activation limitation signal, followed by a cathodic peak, all signals are attributed to the cobalt ($\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$).

Similar to the experiment held on the 90 mL reactor, the experiment begins by introducing the Co/Fe LDH slurry to the supporting electrolyte in which the applied potential is 0.84 V/SHE.

The potentiostatic electrolysis (0.84 V/SHE) begins at constant temperature (35 °C) and the current was monitored (Figure 78). Between each polarity inversion (oxidation/reduction), a LSV at 1 mV/s was plotted in order to transfer the potential slowly to the desired one.

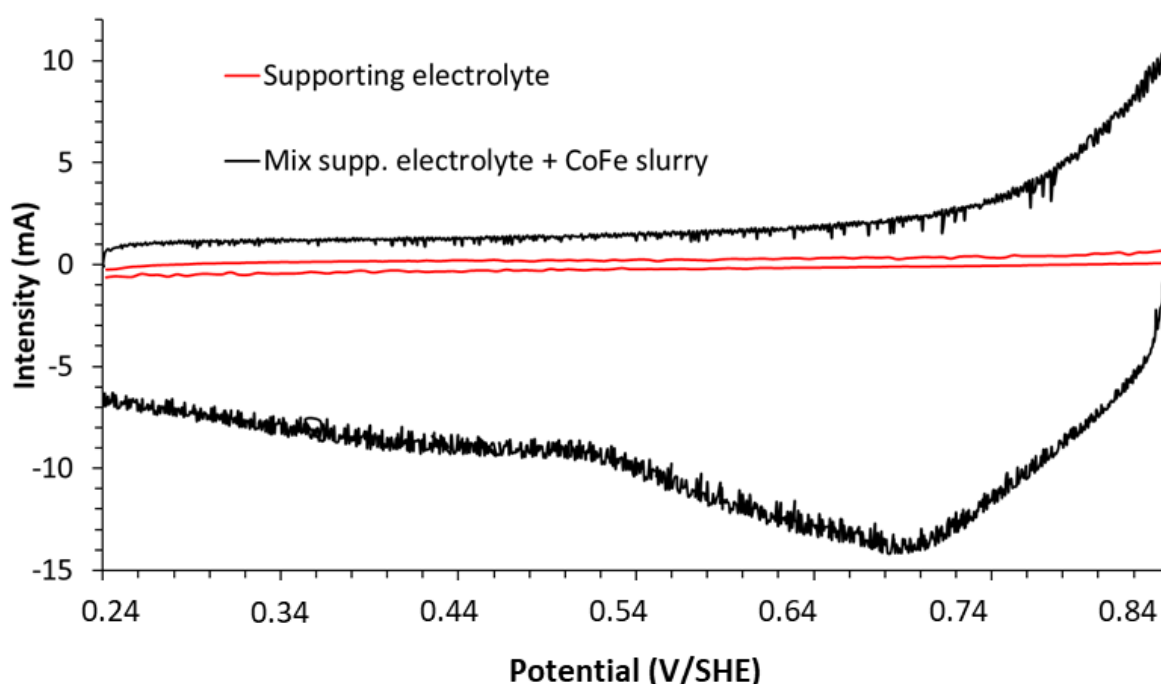


Figure 77 : Voltammetric curves obtained on vitreous carbon electrode at a scan rate of 1 mV/s for the supporting electrolyte (red) and the Co/Fe LDH slurry into the supporting electrolyte (black)

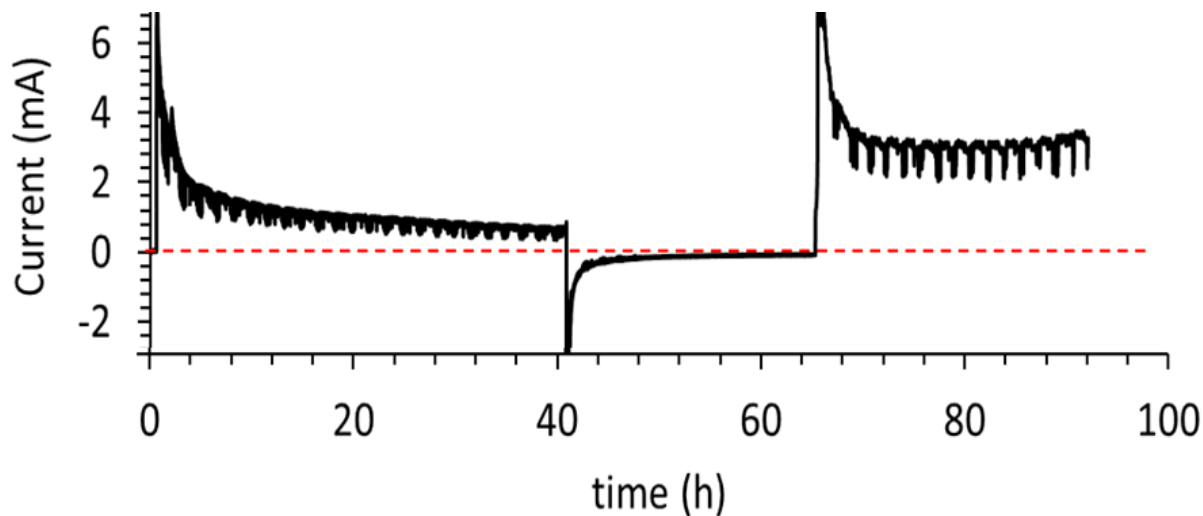


Figure 78 : Chronoamperogram for Co/Fe LDH slurry during the oxidation and the reduction electrolyses

The rise of the intensity reaching about seven mA at the beginning of the experience marks the introduction of the Co/Fe slurry into the electrochemical reactor. In order to verify the equal distribution of the total recorded current during the electrolysis, the intensity of each electrode was recorded. As they are connected as series configuration circuit, the sum of the three recorded intensities is equal to the one represented by the potentiostat-galvanostat.

The total charge induced during the first oxidation (Figure 78) is 171 C, and the total charge induced only for the oxidation of the cobalt is 84 C. This total amount of electroactive cobalt is equivalent to an oxidation of 32 % of the total cobalt constituting the LDH sheets, introduced into the reactor. At the end of the 40 h marking off this first oxidation, three samples were taken from the reactor in order to verify the capture process by alkalinity titration. The alkalinity titrations curves are presented in Figure 79.

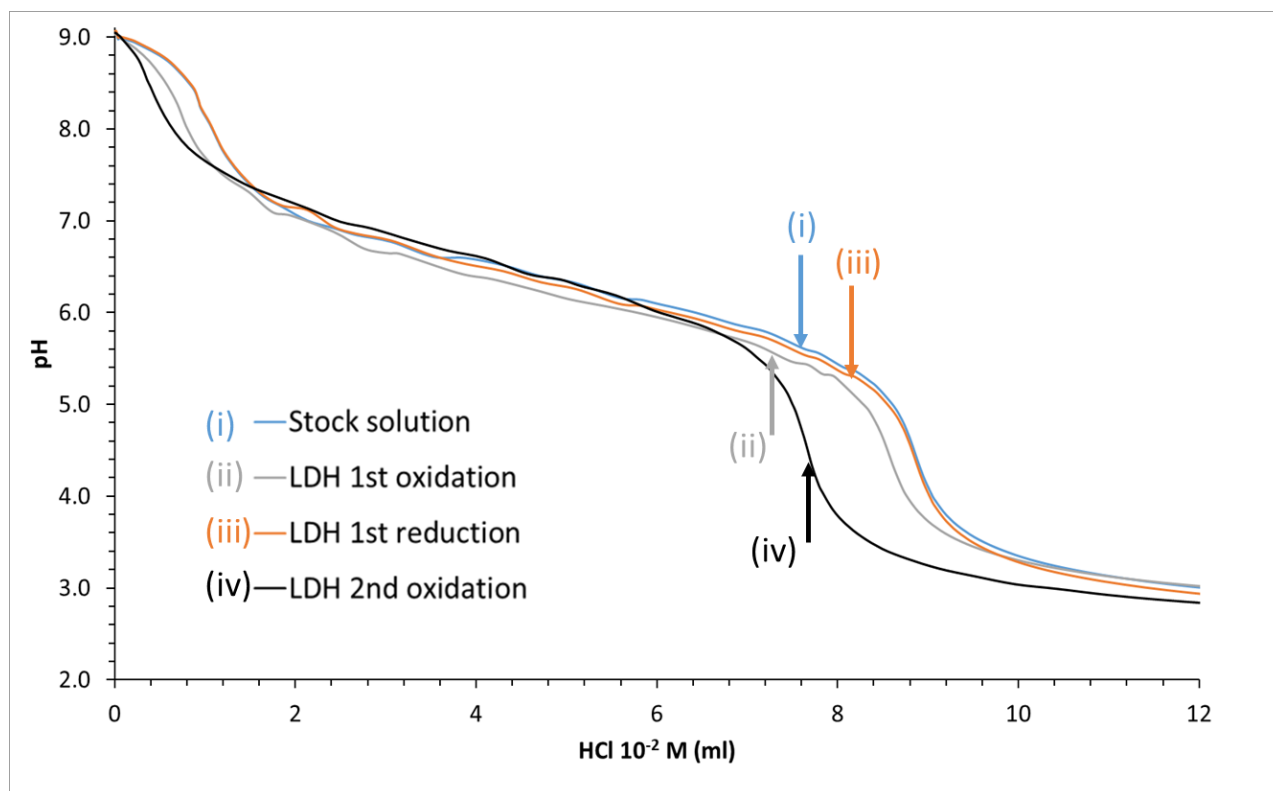


Figure 79 : Alkalinity titration curves for the stock solution and the LDH undergone electrolyses for the 600 mL reactor

The electrochemical percentage of efficiency calculated via the alkalinity titrations was 40 %, which can be translated to a capture process of 0.055 g of CO₂ per g of Co/Fe LDH for the first oxidation process (55 kg CO₂ / t Co/Fe HDL). From the total charge induced during the first oxidation, 50 % were used for the electrochemical oxidation of the cobalt. This percentage is equal to the one obtained for the same concentration in the 90 mL electrochemical cell. The oxidation of the water molecules leading to an adsorption of carbonated species induced a total charge of 13.68 C.

After the end of the oxidation, a potential of 0.244 V/SHE was applied in order to carry out the reduction of the Co^{III} previously formed. The induced charge supplied, calculated from the integration of the intensity chronoamperogram of the electrolysis is 21 C. This amount of induced charge refers to a reduction of 0.217 mmoles of Co^{III}. The last experiment (Figure 76 - Table 11) showing the reduction reversibility and the deintercalation of anions at an open circuit potential explains this low charge induced during the reduction. The bulk water present in the media catalyzes the reduction of Co^{III}. Knowing the kinetic constant (1.3×10⁻⁵ mol/s) of reduction of Co^{III}, the total charge induced due to the chemical reaction with the water is equal to 24.17 C.

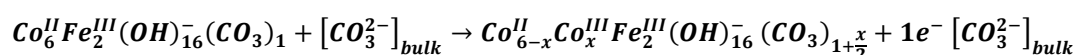
In order to confirm the efficiency of the reduction process, three samples were analyzed by alkalinity. The measured alkalinity held on the samples undertaken during the reduction process was equal to the one held on to the stock solution (Figure 79), which ascertain the reduction process and the deintercalation of the anions from the LDH.

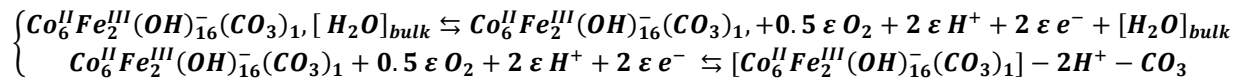
The charge induced only by the oxidation of the cobalt (calculated as per the first oxidation process) during this electrolysis is equal to 171 C, signifying an oxidation of 1.78 mmoles of cobalt or 66% of the total cobalt constituting the LDH sheets. From the titration curves for the second oxidation, the capture process is equivalent to 220 kg of CO₂ captured per ton of CoFe LDH.

I.4- Conclusion

The electrochemical aspect of the Co/Fe LDH slurry was approved in depth in this study throughout several electrochemical and physical/chemical experiments. Coupling electrolysis at fixed potentials to alkalinity measurements helped to prove the CO₂ capture/release process. The efficiency of the process was tested using several types of electrodes with different geometry, different electrochemical cells and different LDH concentrations. The oxidation/reduction of Co^{II}/Co^{III} constituting the LDH sheets was held by chronoamperometry at 0.84 and 0.24 V/SHE. Throughout the electrochemical measurements, theoretical mass balance allowed calculating the transport constant coefficient km (4.72×10^{-5} m/s) and the chemical constants for oxidations kx_{ox} (1.48×10^{-3} s⁻¹) and for reduction kx_{red} (1.27×10^{-3} s⁻¹).

The combination between the electrochemical (chronoamperometry) and the chemical (alkalinity measurements) experiments helped to demonstrate in depth several phenomena linked to the intercalation/deintercalation – sorption/desorption processes. The oxidation of a fraction of the divalent cobalt constituting the LDH sheets leading to an excess of positive charge is compensated by the intercalation of carbonated species in the interlamellar space. Concomitantly, OER is responsible for electro-sorption of carbonated species on the OH functions of the external surfaces of the Co/Fe particles. These two phenomena are elaborated by the two following reactions. The first one is the simple oxidation of divalent cobalt constituting the LDH implying the intercalation of carbonated species into the interlamellar space, the second reaction is the oxidation of both OH⁻ and water molecules coming from the bulk solution such as:



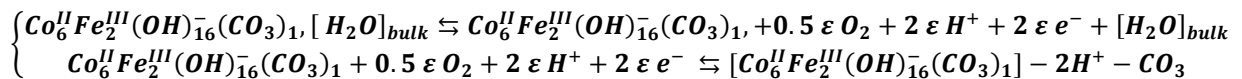
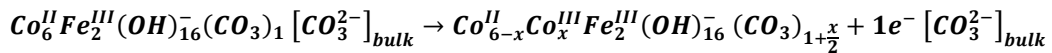


Combining the two electrochemical reactions occurring in the media, on a lab-scale experiment, the efficiency was more than 170 kg of CO₂ captured per ton of LDH, and it was discussed that the concentration had a major effect on the capture process.

II- Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, le procédé de captage et libération du CO₂ a été mis en œuvre dans des réacteurs électrochimiques à deux compartiments, en utilisant les matériaux de type HDL Co/Fe dispersés en suspension, sous forme de pulpe.

Le couplage des mesures électrochimiques, par chronoampérométrie, et potentiométrique, par titration de l'alcalinité ont permis de valider, à l'aide de HDLs dispersés en suspension, les processus physico-électrochimiques associés aux réactions d'oxydation et de réduction du couple Co^{III}/Co^{II} constitutif des feuillettes des HDLs Co/Fe, préalablement déterminés à l'aide de HDLs déposés en film mince, à savoir :



Le couplage des mesures électrochimiques et potentiométrique a aussi permis de calculer le rendement des réactions redox.

L'efficacité du procédé a été testée en utilisant deux matériaux d'électrode à base de carbone, du feutre de carbone, découpé et cousu pur l'obtention d'une géométrie cylindrique et du carbone vitreux poreux parallélépipédique. Plus performant et plus résistant, le carbone vitreux poreux a été sélectionné pour la mise en œuvre du procédé de captage et de libération du CO₂ dissous sous forme d'anions inorganique à l'échelle du laboratoire, V = 0.6 L. Trois macro-électrodes parallélépipédiques de carbone vitreux poreux à 90% (10.3 × 3.2 × 2.0) ont permis de réaliser des électrolyses à potentiels imposés, oxydants et réducteurs, de façon cyclique.

Les mesures réalisées par chronoampérométrie ont permis de calculer le coefficient de transport de matière ($k_m = 4,72 \times 10^{-5}$ m/s) ainsi que les constantes chimiques d'oxydation ($k_{ox} = 1,48 \times 10^{-3}$ s⁻¹) et de réduction k_{red} ($1,27 \times 10^{-3}$ s⁻¹) du cobalt.

Les mesures cinétiques d'alcalinité, réalisées à potentiel en circuit ouvert, après relâchement du potentiel d'oxydation de Co^{II} en Co^{III} ont permis de démontrer vérifier la capacité chimique redox du matériau oxydé à oxyder l'eau et de déterminer la constante de vitesse d'oxydation de H₂O

par Co^{III} constitutifs des feuillets. Cette constante est relativement faible (1.37×10^{-5} mol/s) ; elle peut par conséquent être négligée au cours du processus d'oxydation par électrolyse de Co^{II} en Co^{III}.

L'influence du rapport solide/liquide sur l'efficacité du procédé a permis de démontrer que le meilleur rendement a été obtenu pour un rapport entre le volume d'électrolyte support et le volume de suspension de 88/2. Dans ces conditions, l'efficacité était supérieure à 170 kg de CO₂ capturé par tonne de HDL et par cycle. Ce résultat laisse présager des perspectives particulièrement intéressantes pour l'optimisation d'un procédé, assisté par électrolyse, de capture et de libération du CO₂ par des HDLs Co/Fe.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche visait à exploiter les propriétés redox des cations métalliques à valences multiples constitutifs des feuillets de composés brucitiques de type HDLs, afin de mettre en œuvre un procédé en rupture assisté par électrolyse, permettant le captage et la libération du CO₂ sous forme d'anions inorganiques.

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la capacité des HDLs à base de cobalt et de fer à effectuer, en milieu KOH 2M, jusqu'à 5000 cycles électrochimiques, entre 0,2 et 1,9 V/ESH. Ces matériaux, dans lesquels Co constitue l'espèce redox active, entre les valences II et III, ont par conséquent été sélectionnés pour la mise en œuvre du captage et de la libération des anions HCO₃⁻ et/ou CO₃²⁻, par compensation de charge liée à la modulation de la capacité d'échange anionique.

Plusieurs recherches ont ensuite été conduites, en vue de la mise en œuvre du procédé.

L'optimisation du pH de synthèse des matériaux a permis de mettre en œuvre des HDLs Co/Fe électrochimiquement actifs pour le captage et la libération du CO₂ dissous sous forme d'anions inorganiques.

Au préalable, l'analyse chimique des solutions, la caractérisation physico-chimique des solides et l'évolution des paramètres physico-chimiques des suspensions, générés au cours de titrations acido-basiques d'une solution de Co^{II} et de Fe^{III}, en milieu nitrate, par une solution mixte de Na₂CO₃ et NaOH, à des pH compris entre 2 et 11, a, permis de définir le mécanisme de formation des HDLs Co/Fe.

La ferrihydrite, sur laquelle Co²⁺ s'adsorbe, est l'intermédiaire réactionnel clé de la synthèse des HDLs Co/Fe. L'adsorption de Co²⁺ est responsable de phénomènes d'oxydoréductions qui induisent la formation d'un HDL métastable (Fe^{II}/Co^{III}) dont l'évolution conduit au matériau HDL final (Co^{II}/Fe^{III}).

Par la suite, l'étude par Voltampérométrie Cyclique, dans une solution tampon NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH 9, force ionique 0,1M), entre 0,4 et 1,1V, du transfert des électrons au sein de films minces de HDLs synthétisés a permis de sélectionner la valeur du pH de synthèse (pH 11) pour laquelle les HDLs présentent des propriétés de transfert de charges maximisées, 280 C/m².

L'analyse du comportement thermique des matériaux, par Diffraction des rayons X à Hautes Températures, entre 25 et 900°C, et par Thermo-Gravimétrie couplée à la Chromatographie en Phase Gazeuse, a permis de préciser la formulation des HDLs synthétisés à pH 11 et de définir leur domaine thermique d'application potentielle, en vue de leur utilisation dans un procédé de capture du CO₂ contenu dans des gaz chauds issus d'installations industrielles dont la température peut atteindre 600°C.

La formulation des HDLs synthétisés à pH 11 est de type Co_{3,14}Fe₂(OH)_{10,28}(CO₃)_x·xH₂O. La structure de ces matériaux se dégrade à partir de 120 °C. La structure lamellaire est totalement dégradée dès 160°C et la phase prépondérante est alors de type spinelle. L'utilisation des matériaux de type HDL Co/Fe dans un procédé de captage du CO₂ en postcombustion nécessitera, comme pour les procédés utilisant les amines, une étape de refroidissement préalable, jusqu'à une température finale du gaz strictement inférieure à 160°C. Dans le cadre de l'intégration énergétique du procédé, des échangeurs thermiques, pour la récupération d'énergie ou le préchauffage de certains flux, devront par conséquent être mis en œuvre.

L'étude *opérando* des propriétés électrochimiques, du comportement électro-gravimétrique et structural des HDLs Co/Fe, en film mince, a permis de définir les mécanismes physico-électrochimiques et les cinétiques associées aux phénomènes d'oxydation et de réduction de Co constitutif des feuillets brucitiques.

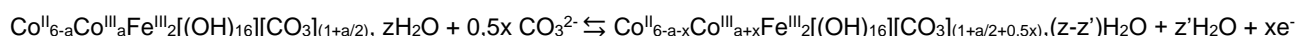
Au préalable, des mesures par titration acido-basique, conduites à des valeurs de pH comprises entre 11 et 2, ont permis d'estimer à 8,0, la valeur du pH pour lequel la charge protonique nette du HDL Co/Fe s'annule.

Par la suite, des mesures réalisées par voltammétrie cyclique, entre 0,44 et 1,41 V/ESH, dans des solutions NaHCO₃/Na₂CO₃, à des pH compris entre 8,65 et 11, ont permis de déterminer le potentiel standard apparent, 1,23 V/ESH, du couple Co^{III}/Co^{II} constitutifs des feuillets du HDL. Les mesures réalisées dans des conditions identiques, à pH 9, ont permis de déterminer la constante cinétique intrinsèque hétérogène d'oxydo-réduction ($k^{\circ} = 2,5 \times 10^{-4}$ m/s, $\alpha = 0,6$, $\beta = 0,4$).

Le couplage de la voltampérométrie cyclique, la microbalance à quartz et la diffraction des rayons X aux grands angles en incidence rasante, au synchrotron Soleil (Ligne SIXS), a permis de démontrer que la contrainte électrochimique est responsable de l'oxydation d'une fraction de Co^{II} en Co^{III} au sein du matériau déposé qui évolue en un HDL Co^{II}/Co^{III}Fe^{III} électrogénéré. Cet HDL est électroactif. Sa conductivité est assurée par la fraction des atomes de Co^{III} qui restent oxydés de manière irréversible.

L'électroactivité de ce matériau est assurée par les atomes de cobalt oxydés résiduels qui, au cours des cycles électrochimiques, oscillent entre les valences III et II. Le pourcentage de Co redox actif est compris entre 5 et 12%.

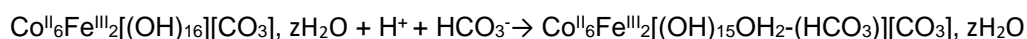
Au cours du balayage anodique, l'oxydation de Co^{II} du matériau électrogénéré est compensée par l'intercalation d'anions HCO₃⁻/CO₃²⁻ dans l'espace interfoliaire. Simultanément, l'attraction électrostatique entre les anions et les couches plus positivement chargées du HDL est responsable de la contraction des feuillets et de l'expulsion de molécules d'eau de l'espace interfoliaire, de telle sorte que :



où a représente la fraction irréversiblement oxydée de Co^{II} en Co^{III}

Dans la gamme de potentiels compris entre 440 à 950 mV/ESH, l'intercalation, dans l'espace interfoliaire, d'une molécule de HCO₃⁻ ou de CO₃²⁻ est responsable de l'expulsion de 3 molécules d'eau interfoliaire.

Au-delà de 1000 mV/ESH, l'oxydation de l'eau, favorisée par la présence du film de HDL, entraîne l'abaissement du pH à l'interface, en deçà de la valeur du pH pour laquelle la charge protonique nette du HDL Co/Fe s'annule. Ce phénomène est responsable de la protonation des groupements OH des surfaces externes des HDLs avec formation de groupements ≡M-OH₂⁺ sur lesquels les anions HCO₃⁻, qui constituent l'espèce prédominante à l'interface, peuvent s'adsorber, de telle sorte que :



Lorsque le phénomène de l'oxydation d'eau est interrompu, le retour de la valeur du pH interracial à la valeur du pH de la solution induit la désorption des anions des couches externes des HDLs.

L'ensemble de ces résultats prometteurs nous a conduit à mettre en œuvre le procédé de captage et libération du CO₂ en utilisant des HDLs sous forme de pulpes, à partir d'électrodes de feutre de carbone et de carbone vitreux. Les analyses ont été conduites dans des réacteurs électrochimiques à deux compartiments de 90, 150 et 600 mL, dans une solution tampon NaHCO₃/Na₂CO₃ à pH 9 (FI 0,05M). Ces valeurs (pH, FI) représentent le meilleur compromis dans la mesure où la valeur :

- de pH est à la fois proche de la valeur du pH pour laquelle la charge protonique nette du HDL Co/Fe est proche de l'électroneutralité (pH 8) et qu'elle impose une spéciation du carbone inorganique dissous de telle sorte que CO₃²⁻ (~ 10 %) et HCO₃⁻ (~ 90 %) sont en présence,
- de force ionique, qui rend possible l'analyse significative des variations d'alcalinité lors des essais de capture/libération effectués à l'aide de HDLs utilisés en pulpe.

Le rendement du procédé a été calculé par couplage des mesures électrochimiques par chronoampérométrie et potentiométrie par titration de l'alcalinité.

Les expériences ont permis de sélectionner le carbone vitreux comme matériau d'électrode performant et résistant.

Les expérimentations révèlent que le coefficient de transport de matière électroactive vers la surface de l'électrode, k_m , est égal à $4,72 \times 10^{-5}$ m/s ; les constantes réactionnelles électrochimiques d'oxydation et de réduction du cobalt, qui quantifient l'efficacité de l'interaction matière/électrode, sont respectivement égales à $1,48 \times 10^{-3}$ s⁻¹ et $1,27 \times 10^{-3}$ s⁻¹.

Dans les conditions optimales de cyclage (0,84 et 0,24 V/ESH respectivement pour l'oxydation et la réduction de Co, avec une concentration de Co de $0,39 \times 10^{-2}$ M), l'efficacité du procédé est supérieure à 170 kg de CO₂ capturé par tonne de HDL et par cycle.

Ces résultats laissent présager des perspectives particulièrement intéressantes pour l'optimisation d'un procédé, assisté par électrolyse, de capture et de libération du CO₂ par des HDLs Co/Fe.

Par la suite, il s'agira :

- d'optimiser la formulation des matériaux afin d'augmenter leurs conductivités et de disposer d'une capacité optimale de captage/libération/régénération par voie électrochimique pour i) d'atteindre une capacité de captage de CO₂ d'au moins 50 tonnes de CO₂ par tonne de matériau après 10 000 cycles d'oxydo-réduction et ii) de réduire les tensions nécessaires à leur transformation réversible (oxydation/réduction) ; ce qui aura pour conséquences de réduire les consommations énergétiques. Un travail d'optimisation a été amorcé en ce sens (Annexe 7).
- d'optimiser les paramètres d'usage, à savoir la tension et le courant d'électrolyse, les puissances dissipées sur les étapes de captage et de libération, les pertes de charges, de conversion, en vue de maintenir la demande énergétique en dessous de ~1GJ/tCO₂ capté ;

- d'étudier l'efficacité du procédé avec un électrolyte support contenant les mêmes pourcentages massiques des espèces que celles contenues dans les gaz issus d'une postcombustion, afin de vérifier si une étape de deSO_x et deNO_x sera nécessaire ou pas pour la mise en place du procédé.
- de réaliser un prototype (réacteur électrochimique d'une centaine de cm³, associé à des réservoirs de 10L de capacité) issu des modélisations de changement d'échelle pour le traitement de 1Nm³CO₂/j à partir de fumées réelles pour valider la robustesse du procédé ;
- d'effectuer une étude technico-économique du procédé permettant le traitement de 40 tCO₂/heure en postcombustion, en particulier pour les effluents gazeux issus des centrales de production d'électricité au charbon, des aciéries et des cimenteries.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-like Compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–311, 1983.
- [2] Bitetto, A. Di; Kervern, G.; Andre, E.; Durand, P.; Carteret, C. C. C.; Di Bitetto, A.; Kervern, G.; André, E.; Durand, P.; Carteret, C. C. C., "Carbonate–Hydrogenocarbonate Coexistence and Dynamics in Layered Double Hydroxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 11, pp. 6104–6112, 2017.
- [3] L. O. Torres-Dorante, J. Lammel, H. Kuhlmann, T. Witzke, and H.-W. Olf, "Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil," *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, vol. 171, no. 5, pp. 777–784, Oct. 2008.
- [4] Ishihara, S.; Sahoo, P.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Labuta, J.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Watanabe, K., "Dynamic Breathing of CO₂ by Hydrotalcite," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 48, pp. 18040–18043, 2013.
- [5] Sahoo, P.; Ishihara, S.; Yamada, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Eisaku, N.; Sasai, R.; Labuta, J., "Rapid Exchange between Atmospheric CO₂ and Carbonate Anion Intercalated within Magnesium Rich Layered Double Hydroxide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 18352–18359, Oct. 2014.
- [6] A. SERON, F. DELORME, and C. FOUILLAC, "METHOD FOR SEPARATING GASEOUS CO₂ CONTAINED IN A GAS MIXTURE - WO2008110676A3," 18-Sep-2008.
- [7] A.SERON and F.DELORME, "Capture du CO₂ par des solides de type Hydroxydes Doubles Lamellaires : application à la purification d'un flux de CO₂ en vue de son stockage géologique," 2009.
- [8] SERON, A.; GALLE-CAVALLONI, P.; PROUST, E.; VAGNER, C.; LLEWELLYN, P.;

- DENOYEL, R.; DELOFRME, F., "Method of Separating CO₂ From a Gas Mixture Using Amorphous Mixed Oxides," WO2010149871A1, 2010.
- [9] P. G.-C. A.SERON, F.DELORME, "Procédé de synthèse en phase aqueuse de composés de type hydroxydes doubles lamellaires," WO2006090069A1, 2006.
- [10] Bogner, J.; Pipatti, R.; Hashimoto, S.; Diaz, C.; Mareckova, K.; Diaz, L.; Kjeldsen, P.; Monni, S.; Faaij, A.; Qingxian, G., "Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: Conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation)," *Waste Manag. Res.*, vol. 26, no. 1, pp. 11–32, Feb. 2008.
- [11] Met Office, "Met Office Hadley Centre observations datasets CRUTEM4 Data: Download," *Meteorological Office Hadley Centre*, 2015. [Online]. Available: <https://www.metoffice.gov.uk/hadobs/hadcrut4/index.html>. [Accessed: 27-Mar-2020].
- [12] H. Ritchie and M. Roser, "CO₂ and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data," *Our World in Data*, 2020. [Online]. Available: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>. [Accessed: 27-Mar-2020].
- [13] Ministère de la transition énergétique, "Éolien terrestre | Ministère de la Transition écologique et solidaire." 2018.
- [14] van der Werf, G. R.; Morton, D. C.; DeFries, R. S.; Olivier, J. G. J.; Kasibhatla, P. S.; Jackson, R. B.; Collatz, G. J.; Randerson, J. T., "CO₂ emissions from forest loss," *Nat. Geosci.*, vol. 2, no. 11, pp. 737–738, 2009.
- [15] Z. Nie, A. Korre, and S. Durucan, "Life cycle modelling and comparative assessment of the environmental impacts of oxy-fuel and post-combustion CO₂ capture, transport and injection processes," in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 2510–2517.
- [16] S. Posch and M. Haider, "Optimization of CO₂ compression and purification units (CO₂ CPU) for CCS power plants," *Fuel*, vol. 101, pp. 254–263, Nov. 2012.
- [17] I. F. du P. (IFP), A. de l'Environnement et de la M. de L'Energie, and BRGM, "Réduction des émissions et stockage géologique du CO₂-Innovation et enjeux industriels-Le point

des recherches en cours.”

- [18] Ruiz-Valencia, A.; Benmeziane, D.; Pen, N.; Petit, E.; Bonniol, V.; Belleville, M. P.; Paolucci, D.; Sanchez-Marcano, J.; Soussan, L. “CO₂ valorization by a new microbiological process,” *Catal. Today*, vol. 346, pp. 106–111, Apr. 2020.
- [19] A. Dokania, A. Ramirez, A. Bavykina, and J. Gascon, “Heterogeneous Catalysis for the Valorization of CO₂: Role of Bifunctional Processes in the Production of Chemicals,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 167–176, Jan. 2019.
- [20] Kapoor, R.; Ghosh, P.; Tyagi, B.; Vijay, V. K.; Vijay, V.; Thakur, I. S.; Kamyab, H.; Nguyen, D. D.; Kumar, A., “Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 273, p. 123052, Nov. 2020.
- [21] Nangle, S. N.; Ziesack, M.; Buckley, S.; Trivedi, D.; Loh, D. M.; Nocera, D. G.; Silver, P. A., “Valorization of CO₂ through lithoautotrophic production of sustainable chemicals in *Cupriavidus necator*,” *Metab. Eng.*, vol. 62, pp. 207–220, Nov. 2020.
- [22] L. Dumergues, B. Favier, and R. Alvaro Claver, “Les filières de valorisation du CO₂,” 2014.
- [23] “Captage, transport, stockage géologique et la valorisation du CO₂ – ADEME.” [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/captage-transport-stockage-geologique-valorisation-co2>. [Accessed: 15-Feb-2021].
- [24] C. Marchetti, “On geoengineering and the CO₂ problem,” *Clim. Change*, vol. 1, no. 1, pp. 59–68, Mar. 1977.
- [25] S. Murai and Y. Fujioka, “Challenges to the Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) technology,” *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–42, Jan. 2008.
- [26] F. Lecomte, P. Broutin, and E. Lebas, *Le captage du CO₂ - Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*. Paris. 2009.
- [27] D. W. Bailey and P. H. M. Feron, “Post-combustion decarbonisation processes,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 60, no. 3, pp. 461–474, May 2005.

- [28] C. Bouallou, "CO₂ capture processes in power plants - Le captage du CO₂ dans les centrales thermiques," *Sci. Study Res.*, vol. 11, no. 1, pp. 183–212, 2010.
- [29] H. M. Kvamsdal, G. Haugen, and H. F. Svendsen, "Flue-gas cooling in post-combustion capture plants," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1544–1552, Sep. 2011.
- [30] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. Mcllvried, and R. D. Srivastava, "Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 1. Elsevier, pp. 9–20, 01-Jan-2008.
- [31] J. Yu, Y. Ma, and P. B. Balbuena, "Evaluation of the impact of H₂O, O₂, and SO₂ on postcombustion CO₂ capture in metal-organic frameworks," *Langmuir*, vol. 28, no. 21, pp. 8064–8071, May 2012.
- [32] P. Luis, T. Van Gerven, and B. Van Der Bruggen, "Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 3. Pergamon, pp. 419–448, 01-Jun-2012.
- [33] E. Favre, "Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 782–793, Jul. 2011.
- [34] M. Gupta, I. Coyle, K. Thambimuthu, N. R. Canada, and Canada, "CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada: 'Strawman Document for CO₂ Capture and Storage (CC&S) Technology Roadmap,'" in *1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop*, 2003, no. September, pp. 18–19.
- [35] T. N. G. Borhani, A. Azarpour, V. Akbari, S. R. Wan Alwi, and Z. A. Manan, "CO₂ capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 41. Elsevier Ltd, pp. 142–162, 01-Oct-2015.
- [36] V. Darde, W. J. M. Van Well, E. H. Stenby, and K. Thomsen, "CO₂ capture using aqueous ammonia: Kinetic study and process simulation," in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 1443–1450.
- [37] A. C. Yeh and H. Bai, "Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce

CO₂ greenhouse gas emissions,” *Sci. Total Environ.*, vol. 228, no. 2–3, pp. 121–133, Apr. 1999.

- [38] H. S. Park, Y. M. Jung, J. K. You, W. H. Hong, and J. N. Kim, “Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS: Formation of bicarbonate and carbamate,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 29, pp. 6558–6562, Jul. 2008.
- [39] X. Li, E. Hagan, C. Tsouris, and J. W. Lee, “Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase,” *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 1, pp. 69–74, Jan. 2003.
- [40] C. Makhloufi, “Étude expérimentale et modélisation d’un procédé de captage en CO₂ en postcombustion par l’ammoniaque à l’aide de contacteurs membranaires: du matériau à l’évaluation de l’intensification de l’absorption,” PhD thesis -Université de Lorraine, 2013.
- [41] T. Shimizu, T. Hiram, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, and K. Tejima, “A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 62–68, Jan. 1999.
- [42] J. C. Abanades, G. Grasa, M. Alonso, N. Rodriguez, E. J. Anthony, and L. M. Romeo, “Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 15, pp. 5523–5527, Aug. 2007.
- [43] D. Y. Lu, R. W. Hughes, and E. J. Anthony, “Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 12, pp. 1386–1395, Dec. 2008.
- [44] S. Lin, T. Kiga, Y. Wang, and K. Nakayama, “Energy analysis of CaCO₃ calcination with CO₂ capture,” in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 356–361.
- [45] Siqueira, R. M.; Freitas, G. R.; Peixoto, H. R.; do Nascimento, J. F.; Musse, A. P. S.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Bastos-Neto, M., “Carbon Dioxide Capture by Pressure Swing Adsorption,” *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2182–2192, 2017.
- [46] K. R. Seddon, A. Stark, and M. J. Torres, “Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids,” in *Pure and Applied Chemistry*, 2000, vol. 72,

no. 12, pp. 2275–2287.

- [47] M. Ramdin, T. W. De Loos, and T. J. H. Vlugt, “State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 24. American Chemical Society, pp. 8149–8177, 20-Jun-2012.
- [48] Y. K. Salkuyeh and M. Mofarahi, “Comparison of MEA and DGA performance for CO₂ capture under different operational conditions,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 259–268, Feb. 2012.
- [49] J. Meldon, H. Herzog, and A. Hatton, “Advanced Post-Combustion CO₂ Capture,” 2009.
- [50] I. M. Bernhardsen and H. K. Knuutila, “A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa,” *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 61. Elsevier Ltd, pp. 27–48, 01-Jun-2017.
- [51] A. Kothandaraman, “Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study,” *Carbon N. Y.*, pp. 144–184, 2010.
- [52] C. F. Alie, “CO₂ Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant,” *Master Thesis Univ. Waterloo*, pp. 1–2, 2004.
- [53] S. Hong, G. Sim, S. Moon, and Y. Park, “ Low-Temperature Regeneration of Amines Integrated with Production of Structure-Controlled Calcium Carbonates for Combined CO₂ Capture and Utilization ,” *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 3, pp. 3532–3539, Mar. 2020.
- [54] A. B. Rao and E. S. Rubin, “A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 20, pp. 4467–4475, Oct. 2002.
- [55] J. Davison, “Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂,” *Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 1163–1176, 2007.
- [56] Nwaoha, C.; Supap, T.; Idem, R.; Saiwan, C.; Tontiwachwuthikul, P.; AL-Marri, M. J., “Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide (CO₂) capture technologies,” *Petroleum*, vol. 3, no. 1. KeAi

Communications Co., pp. 10–36, 01-Mar-2017.

- [57] T. Neveux, Y. Le Moullec, J. P. Corriou, and E. Favre, “Energy performance of CO₂ capture processes: Interaction between process design and solvent,” in *Chemical Engineering Transactions*, 2013, vol. 35, pp. 337–342.
- [58] K. P. S. and M. H. Li, “Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Alkanolamines,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 3, pp. 548–552, 1994.
- [59] G. Astarita, “Carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 3–4, pp. 202–207, Dec. 1961.
- [60] J. Xiao, C. W. Li, and M. H. Li, “Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 161–175, Jan. 2000.
- [61] A. Aboudheir, P. Tontiwachwuthikul, A. Chakma, and R. Idem, “Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 23–24, pp. 5195–5210, 2003.
- [62] H. Hikita, S. Asai, H. Ishikawa, and M. Honda, “The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method,” *Chem. Eng. J.*, vol. 13, no. 1, pp. 7–12, 1977.
- [63] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, and J.-P. P. E. Grolier, “Use of flow calorimetry for determining enthalpies of absorption and the solubility of CO₂ in aqueous monoethanolamine solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 4136–4141, 1998.
- [64] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, and J. Y. Coxam, “Modeling of (vapor + liquid) equilibrium and enthalpy of solution of carbon dioxide (CO₂) in aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solutions,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 6, pp. 783–789, Jun. 2009.
- [65] X. Chen, F. Closmann, and G. T. Rochelle, “Accurate screening of amines by the Wetted Wall Column,” in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 101–108.

- [66] L. M. Romeo, I. Bolea, and J. M. Escosa, "Integration of power plant and amine scrubbing to reduce CO₂ capture costs," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 28, no. 8–9, pp. 1039–1046, Jun. 2008.
- [67] S. Ziaii, G. T. Rochelle, and T. F. Edgar, "Dynamic modeling to minimize energy use for CO₂ capture in power plants by aqueous monoethanolamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 13, pp. 6105–6111, Jul. 2009.
- [68] J. M. Plaza, D. Van Wagener, and G. T. Rochelle, "Modeling CO₂ capture with aqueous monoethanolamine," in *Energy Procedia*, 2009, vol. 1, no. 1, pp. 1171–1178.
- [69] I. Cooperation, "CO₂ Capture using Amine Processes : International Cooperation," pp. 11–13, 2008.
- [70] A. Kishimoto, Y. Kansha, C. Fushimi, and A. Tsutsumi, "Exergy recuperative CO₂ gas separation in post-combustion capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 17, pp. 10128–10135, Sep. 2011.
- [71] S. A. Freeman and G. T. Rochelle, "Thermal degradation of aqueous piperazine for CO₂ capture. 1. effect of process conditions and comparison of thermal stability of CO₂ capture amines," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 22, pp. 7719–7725, 2012.
- [72] M. R. M. Abu-Zahra, L. H. J. Schneiders, J. P. M. Niederer, P. H. M. Feron, and G. F. Versteeg, "CO₂ capture from power plants. Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 1, no. 1, pp. 37–46, Apr. 2007.
- [73] G. T. Rochelle, "Amine Scrubbing for CO₂ Capture," *Science*, vol. 325, no. 5948. American Association for the Advancement of Science, pp. 1652–1654, 25-Sep-2009.
- [74] Bui, M.; Adjiman, C. S.; Bardow, A.; Anthony, E. J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P. S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L. A, "Carbon capture and storage (CCS): The way forward," *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1062–1176, 01-May-2018.
- [75] M. T. Sander and C. L. Mariz, "The Fluor Daniel® econamine FG process: Past experience

and present day focus," *Energy Convers. Manag.*, vol. 33, no. 5–8, pp. 341–348, May 1992.

- [76] G. Towler, "Book Review," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 76, no. 2, pp. 196–197, May 1998.
- [77] R. Barchas and R. Davis, "The Kerr-McGee/ABB Lummus Crest technology for the recovery of CO₂ from stack gases," *Energy Convers. Manag.*, vol. 33, no. 5–8, pp. 333–340, May 1992.
- [78] A. Lopez, D. Roizard, E. Favre, and A. Dufour, "Les procédés de capture du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art.," pp. 1–22, 2013.
- [79] A. Bill, D. Clodic, F. Casier, R. El Hitti, and M. Younes, "CO₂ capture by anti-sublimation Thermo-economic process evaluation," in *4th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, May 2-5, 2005*, 2005.
- [80] B. Durand, "Captage et stockage du gaz carbonique (CSC)," 2011.
- [81] S. Chi and G. T. Rochelle, "Oxidative degradation of monoethanolamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 17, pp. 4178–4186, Aug. 2002.
- [82] A. K. Voice and G. T. Rochelle, "Products and process variables in oxidation of monoethanolamine for CO₂ capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 12, pp. 472–477, Jan. 2013.
- [83] B. Fostas, A. Gangstad, B. Nenseter, S. Pedersen, M. Sjøvoll, and A. L. Sørensen, "Effects of NO_x in the flue gas degradation of MEA," in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 1566–1573.
- [84] J. A. Mclees, "Vapor-Liquid Equilibrium of Monoethanolamine/Piperazine/Water at 35-70 °C," PhD Thesis - The University of Texas at Austin, 2006.
- [85] G. Puxty and R. Rowland, "Modeling CO₂ mass transfer in amine mixtures: PZ-AMP and PZ-MDEA," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 6, pp. 2398–2405, Mar. 2011.

- [86] L. Dubois and D. Thomas, "Screening of Aqueous Amine-Based Solvents for Postcombustion CO₂ Capture by Chemical Absorption," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 513–524, Mar. 2012.
- [87] A. K. Chakraborty, G. Astarita, and K. B. Bischoff, "CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 997–1003, Jan. 1986.
- [88] J. Kyung-Ryoung, A. Young-Mo, K. Jun-Han, E. Hee-Mun, and M. Byoung-Moo, "Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol," in *Greenhouse Gas Control Technologies*, American Chemical Society, 2005, pp. 1865–1868.
- [89] J. I. Baek, J. H. Yoon, and H. M. Eum, "Prediction of Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol Solutions," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 17, no. 4, pp. 484–487, 2000.
- [90] G. Sartori and D. W. Savage, "Sterically Hindered Amines for CO₂ Removal from Gases," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 22, no. 2, pp. 239–249, May 1983.
- [91] D. W. Bailey and P. H. M. Feron, "Post-combustion decarbonisation processes," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 60, no. 3, pp. 461–474, May 2005.
- [92] T. Mimura, S. Shimojo, T. Suda, M. Iijima, and S. Mitsuoka, "Research and development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant," *Energy Convers. Manag.*, vol. 36, no. 6–9, pp. 397–400, Jun. 1995.
- [93] T. Mimura, H. Simayoshi, T. Suda, M. Iijima, and S. Mitsuoka, "Development of energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery in power plant by chemical absorption method and steam system," *Energy Convers. Manag.*, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S57–S62, Jan. 1997.
- [94] Endo, T.; Kajiyama, Y.; Nagayasu, H.; Iijima, M.; Ohishi, T.; Tanaka, H.; Mitchell, R, "Current status of MHI CO₂ capture plant technology, large scale demonstration project and road map to commercialization for coal fired flue gas application," in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 1513–1519.
- [95] M. Iijima, T. Nagayasu, T. Kamijyo, and S. Nakatan, "MHI's Energy Efficient Flue Gas CO₂

Capture Technology and Large Scale CCS Demonstration Test at Coal-fired Power Plants in USA," *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 26–32, 2011.

- [96] C. Mathonat, V. Majer, A. E. Mather, and J. P. E. Grolier, "Enthalpies of absorption and solubility of CO₂ in aqueous solutions of methyldiethanolamine," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 171–182, Dec. 1997.
- [97] C. Hochstetter, "Ueber Bleiweissbildung," *J. für Prakt. Chemie*, vol. 26, no. 1, pp. 338–353, Jan. 1842.
- [98] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec. 1991.
- [99] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, "Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 139–150, Aug. 2011.
- [100] Y. Lin, J. Wang, D. G. Evans, and D. Li, "Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 5–6, pp. 998–1001, May 2006.
- [101] J. Tronto, A. Cludia, Z. Naal, and J. Barros Valim, "Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites," in *Materials Science - Advanced Topics*, InTech, 2013.
- [102] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, and J. P. Besse, "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 255–264, May 2001.
- [103] M. Del Arco, D. Carriazo, C. Martín, A. M. Pérez-Grueso, and V. Rives, "Characterization of chromate-intercalated layered double hydroxides," in *Materials Science Forum*, 2006, vol. 514–516, no. PART 2, pp. 1541–1545.
- [104] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, and J. P. Besse, "Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 63, no. 5, pp. 732–740, 1998.
- [105] L. M. Parker, N. B. Milestone, and R. H. Newman, "The Use of Hydrotalcite as an Anion

- Absorbent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 1196–1202, 1995.
- [106] Benício, L. P. F.; Silva, R. A.; Lopes, J. A.; Eulálio, D.; dos Santos, R. M. M.; De Aquino, L. A.; Vergütz, L.; Novais, R. F.; Da Costa, L. M.; Pinto, F. G., "Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture," *Rev. Bras. Cienc. do Solo*, vol. 39, no. 1, pp. 1–13, 2015.
- [107] E. L. Crepaldi and J. B. Valim, "Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações," *Quimica Nova*, vol. 21, no. 3. Sociedade Brasileira de Química, pp. 300–311, 1998.
- [108] S. Miyata, "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition," *Clays Clay Miner.*, vol. 28, no. 1, pp. 50–56, Feb. 1980.
- [109] V. Rives, *Layered double hydroxides: present and future*. Nova Science Publishers, 2001.
- [110] Heredia, A. C.; Oliva, M. I.; Agñ, B.; Zandalazini, C. I.; Marchetti, S. G.; Herrero, E. R.; Crivello, M. E., "Synthesis, characterization and magnetic behavior of Mg-Fe-Al mixed oxides based on layered double hydroxide," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 342, pp. 38–46, Sep. 2013.
- [111] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, "Synthesis of mesoporous Cu/Mg/Fe layered double hydroxide and its adsorption performance for arsenate in aqueous solutions," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 5, pp. 944–953, May 2013.
- [112] J. T. Kloprogge, L. Hickey, and R. L. Frost, "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, no. 11, pp. 967–974, Nov. 2004.
- [113] E. W. Radoslovich, "Cell dimensions and interatomic forces in layer lattice silicates," *Nature*, vol. 195, no. 4838, p. 276, 1962.
- [114] A. A. A. Ahmed, Z. A. Talib, M. Z. Bin Hussein, and A. Zakaria, "Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 191, pp. 271–278, Jul. 2012.

- [115] R. Mostarih, "Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : Etude de leur évolution structurale thermique et hydrométrique," PhD Thesis - Université Blaise Pascal, 2012.
- [116] K. Dutta, S. Das, and A. Pramanik, "Concomitant synthesis of highly crystalline Zn-Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 366, no. 1, pp. 28–36, Jan. 2012.
- [117] Vialat, P.; Mousty, C.; Taviot-Gueho, C.; Renaudin, G.; Martinez, H.; Dupin, J.-C.; Elkaim, E.; Leroux, F., "High-Performing Monometallic Cobalt Layered Double Hydroxide Supercapacitor with Defined Local Structure," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 30, pp. 4831–4842, Aug. 2014.
- [118] G. Y. Abo El-Reesh, A. A. Farghali, M. Taha, and R. K. Mahmoud, "Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–20, Dec. 2020.
- [119] W. G. Hou, Y. L. Su, D. J. Sun, and C. G. Zhang, "Studies on zero point of charge and permanent charge density of Mg-Fe hydrotalcite-like compounds," *Langmuir*, vol. 17, no. 6, pp. 1885–1888, 2001.
- [120] S. P. Li, W. G. Hou, S. H. Han, L. F. Li, and W. A. Zhao, "Studies on intrinsic ionization constants of Fe-Al-Mg hydrotalcite-like compounds," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 257, no. 2, pp. 244–249, Jan. 2003.
- [121] J. W. Boclair, P. S. Braterman, J. Jiang, S. Lou, and F. Yarberr, "Layered double hydroxide stability. 2. Formation of Cr(III)-containing layered double hydroxides directly from solution," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 303–307, 1999.
- [122] J. W. Boclair and P. S. Braterman, "Layered Double Hydroxide Stability. 1. Relative Stabilities of Layered Double Hydroxides and Their Simple Counterparts," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 298–302, 1999.
- [123] C. A. Johnson and F. P. Glasser, "Hydrotalcite-like minerals (M₂Al(OH)₆(CO₃)_{0.5}XH₂O, where M = Mg, Zn, Co, Ni) in the environment: Synthesis, characterization and thermodynamic stability," *Clays Clay Miner.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2003.

- [124] A. De Roy, "Lamellar double hydroxides," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 311, pp. 173–193, 1998.
- [125] Y. Wang and H. Gao, "Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs)," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 301, no. 1, pp. 19–26, Sep. 2006.
- [126] F. Delorme, A. Seron, B. Vergnaud, P. Galle-Cavalloni, V. Jean-Prost, and J. Manguin, "Evidence of the influence of the cationic composition on the anionic affinity of layered double hydroxides," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 15, pp. 5273–5279, 2013.
- [127] V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002.
- [128] S. Miyata, "The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-i: The systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻," *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 5, pp. 369–375, 1975.
- [129] Ishihara, S.; Sahoo, P.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Tansho, M.; Shimizu, T.; Labuta, J.; Hill, J. P.; Ariga, K.; Watanabe, K., "Supporting Information Dynamic Breathing of CO₂ by Hydrotalcite."
- [130] A. DI BITETTO, "Etude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux.," PhD thesis - Université de Lorraine, 2017.
- [131] Li, K.; Kumada, N.; Yonesaki, Y.; Takei, T.; Kinomura, N.; Wang, H.; Wang, C., "The pH effects on the formation of Ni/Al nitrate form layered double hydroxides (LDHs) by chemical precipitation and hydrothermal method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 1–2, pp. 223–229, May 2010.
- [132] S. Marappa and P. Vishnu Kamath, "Water Molecules in Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides: Interplay between the Hydration of the Anions and the Metal Hydroxide Layer," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 641, no. 5, pp. 927–934, Apr. 2015.
- [133] D. A. Laird, "Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates," *Clays Clay Miner.*, vol. 44,

no. 4, pp. 553–559, Aug. 1996.

- [134] J. A. Kittrick, "Interlayer Forces in Montmorillonite and Vermiculite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 33, no. 2, pp. 217–222, Mar. 1969.
- [135] K. Norrish, "The swelling of montmorillonite," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, pp. 120–134, 1954.
- [136] M. I. Dragila, "Principles of Soil Physics.," *Vadose Zo. J.*, vol. 4, no. 2, pp. 448–448, 2005.
- [137] Duquesne, E.; Stéphanie Betelu, S.; Bazin, C.; Seron, A.; Ignatiadis, I.; Perrot, H.; Sel, O.; Debiemme-Chouvy, C., "Insights into Redox Reactions and Ionic Transfers in Nickel/Iron Layered Double Hydroxide in Potassium Hydroxide," vol. 124, no. 5, pp. 3037–3049, Feb. 2020.
- [138] A. Seron and F. Delorme, "Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 5–6, pp. 1088–1090, 2008.
- [139] H. S. Panda, R. Srivastava, and D. Bahadur, "Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 7, pp. 1599–1604, Dec. 2011.
- [140] Wang, Q.; Tay, H. H.; Guo, Z.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna,, "Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 55, pp. 18–26, Jan. 2012.
- [141] A. Corma, V. Fornés, R. M. Martín-Aranda, and F. Rey, "Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate," *J. Catal.*, vol. 134, no. 1, pp. 58–65, Mar. 1992.
- [142] B. Gregoire, "Relation Composition Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire," PhD thesis -Université de Lorraine, 2012.

- [143] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velly, "Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures," *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 316–326, Jul. 2004.
- [144] C. Barriga, J. M. Fernández, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, and V. Rives, "Synthesis and characterization of new hydrotalcite-like compounds containing Ni(II) and Mn(III) in the hydroxide layers and of their calcination products," *J. Solid State Chem.*, vol. 124, no. 2, pp. 205–213, Jul. 1996.
- [145] W. T. Reichle, S. Y. Kang, and D. S. Everhardt, "The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral," *J. Catal.*, vol. 101, no. 2, pp. 352–359, Oct. 1986.
- [146] M. J. Hernandez, M. A. Ulibarri, J. L. Rendón, and C. J. Serna, "Thermal stability of Ni, Al double hydroxides with various interlayer anions," *Thermochim. Acta*, vol. 81, no. C, pp. 311–318, Nov. 1984.
- [147] J. Hadi, S. Grangeon, F. Warmont, A. Seron, and J.-M. Greneche, "A novel and easy chemical-clock synthesis of nanocrystalline iron–cobalt bearing layered double hydroxides," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 434, pp. 130–140, Nov. 2014.
- [148] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, "Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4286–4291, Oct. 2002.
- [149] Z. P. Xu, G. Stevenson, C.-Q. Lu, and G. Q. (Max) Lu, "Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 34, pp. 16923–16929, 2006.
- [150] D. L. Bish, "Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals," *Bull. Mineral.*, vol. 103, pp. 170–175, 1980.
- [151] N. Iyi and T. Sasaki, "Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 1, pp. 237–245, Jun. 2008.

- [152] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, and K. Kitamura, "Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: Enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 2926–2932, Jul. 2004.
- [153] A. MENDIBOURE and R. SCHÖLLHORN, "Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides," *Rev. Chim. minérale*, vol. 23, no. 6, pp. 819–827, 1986.
- [154] N. Iyi and T. Sasaki, "Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide)," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 246–251, Dec. 2008.
- [155] Zhao, X. J.; Zhu, Y. Q.; Xu, S. M.; Liu, H. M.; Yin, P.; Feng, Y. L.; Yan, H., "Anion exchange behavior of MIIAl layered double hydroxides: a molecular dynamics and DFT study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 35, pp. 19758–19768, Sep. 2020.
- [156] Wang, Q.; Tay, H. H.; Ng, D. J. W.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna, A., "The Effect of Trivalent Cations on the Performance of Mg-M-CO₃ Layered Double Hydroxides for High-Temperature CO₂ Capture," *ChemSusChem*, vol. 3, no. 8, pp. 965–973, Aug. 2010.
- [157] M. Dadwhal, T. W. Kim, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, "Study of CO₂ diffusion and adsorption on calcined layered double hydroxides: The effect of particle size," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 16, pp. 6150–6157, 2008.
- [158] M. Thommes, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials," *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 82, no. 7, pp. 1059–1073, Jun. 2010.
- [159] J. Wang, Y. Zhang, N. Altaf, D. O'Hare, and Q. Wang, "CHAPTER 1. Layered Double Hydroxides-derived Intermediate-temperature CO₂ Adsorbents," Royal Society of Chemistry, 2018, pp. 1–60.
- [160] Gao, Y.; Zhang, Z.; Wu, J.; Yi, X.; Zheng, A.; Umar, A.; O'Hare, D.; Wang, Q., "Comprehensive investigation of CO₂ adsorption on Mg-Al-CO₃ LDH-derived mixed metal oxides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 41, p. 12782, Oct. 2013.

- [161] N. N. A. H. Meis, J. H. Bitter, and K. P. de Jong, "Support and Size Effects of Activated Hydrotalcites for Precombustion CO₂ Capture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 3, pp. 1229–1235, 2010.
- [162] W. Kast, "Principles of adsorption and adsorption processes," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 19, no. 2, p. 118, 1985.
- [163] M. Clause, "Etude d'un procédé d'adsorption TSA (temperature swing adsorption) à chauffage et refroidissement indirects," PhD thesis - Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2003.
- [164] J. J. Yu, Z. Jiang, L. Zhu, Z. P. Hao, and Z. P. Xu, "Adsorption/desorption studies of NO_x on well-mixed oxides derived from Co-Mg/Al hydrotalcite-like compounds," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, pp. 4291–4300, Mar. 2006.
- [165] A. E. Palomares, J. M. López-Nieto, F. J. Lázaro, A. López, and A. Corma, "Reactivity in the removal of SO₂ and NO(x) on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 20, no. 4, pp. 257–266, Apr. 1999.
- [166] M. K. Ram Reddy, Z. P. Xu, G. Q. Lu, and J. C. Diniz Da Costa, "Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2630–2635, 2008.
- [167] Q. Wang, H. H. Tay, Z. Zhong, J. Luo, and A. Borgna, "Synthesis of high-temperature CO₂ adsorbents from organo-layered double hydroxides with markedly improved CO₂ capture capacity," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, p. 7526, May 2012.
- [168] M. J. Ramírez-Moreno, I. C. Romero-Ibarra, M. A. Hernández-Pérez, and H. Pfeiffer, "CO₂ Adsorption at Elevated Pressure and Temperature on Mg–Al Layered Double Hydroxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 19, pp. 8087–8094, 2014.
- [169] Y. Zheng, Y. Shi, S. Li, Y. Yang, and N. Cai, "Elevated temperature hydrogen/carbon dioxide separation process simulation by integrating elementary reaction model of hydrotalcite adsorbent," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 8, pp. 3771–3779, Mar. 2014.
- [170] H. Du, A. D. Ebner, and J. A. Ritter, "Pressure dependence of the nonequilibrium kinetic

model that describes the adsorption and desorption behavior of CO₂ in K-promoted hydrotalcite like compound," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 1, pp. 412–418, Jan. 2011.

- [171] X. Zhu, Y. Shi, and N. Cai, "High-pressure carbon dioxide adsorption kinetics of potassium-modified hydrotalcite at elevated temperature," *Fuel*, vol. 207, pp. 579–590, Nov. 2017.
- [172] Y. Lwin and F. Abdullah, "High temperature adsorption of carbon dioxide on Cu-Al hydrotalcite-derived mixed oxides: Kinetics and equilibria by thermogravimetry," in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, vol. 97, no. 3, pp. 885–889.
- [173] S. I. Garcés-Polo, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S. A. Korili, and A. Gil, "Adsorption of CO₂ on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures," *Chem. Eng. J.*, vol. 332, pp. 24–32, Jan. 2018.
- [174] Z. Yong, V. Mata, and A. E. Rodrigues, "Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 204–209, 2001.
- [175] J.-I. Yang and J.-N. Kim, "Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 1, pp. 77–80, Jan. 2006.
- [176] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, "CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 42–55, Jan. 2011.
- [177] Z. Yong and A. E. Rodrigues, "Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 14, pp. 1865–1876, Oct. 2002.
- [178] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 9, pp. 796–854, Sep. 2009.
- [179] D. Wu, J. J. Gassensmith, D. Gouveia, S. Ushakov, J. F. Stoddart, and A. Navrotsky, "Direct calorimetric measurement of enthalpy of adsorption of carbon dioxide on CD-MOF-2, a green metal-organic framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 18, pp. 6790–6793, 2013.

- [180] S. Radha and A. Navrotsky, "Energetics of CO₂ adsorption on mg-al layered double hydroxides and related mixed metal oxides," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 29836–29844, 2014.
- [181] E. R. Van Selow, P. D. Cobden, P. A. Verbraeken, J. R. Hufton, and R. W. Van Den Brink, "Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 9, pp. 4184–4193, May 2009.
- [182] Y. J. Wu, F. Díaz Alvarado, J. C. Santos, F. Gracia, A. F. Cunha, and A. E. Rodrigues, "Sorption-Enhanced Steam Reforming of Ethanol: Thermodynamic Comparison of CO₂ Sorbents," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 847–858, May 2012.
- [183] Dewangan, N.; Hui, W. M.; Jayaprakash, S.; Bawah, A. R.; Poerjoto, A. J.; Jie, T.; Jangam, A.; Hidajat, K.; Kawi, S, "Recent progress on layered double hydroxide (LDH) derived metal-based catalysts for CO₂ conversion to valuable chemicals," *Catal. Today*, vol. 356, pp. 490–513, Oct. 2020.
- [184] W. Tu, Y. Zhou, and Z. Zou, "Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-art accomplishment, challenges, and prospects," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 27. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 4607–4626, 01-Jul-2014.
- [185] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, and K. Honda, "Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [3]," *Nature*, vol. 277, no. 5698. Nature Publishing Group, pp. 637–638, 01-Feb-1979.
- [186] White, J. L.; Baruch, M. F.; Pander, J. E.; Hu, Y.; Fortmeyer, I. C.; Park, J. E.; Zhang, T.; Liao, K.; Gu, J.; Yan, Y., "Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 23. American Chemical Society, pp. 12888–12935, 09-Dec-2015.
- [187] S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang, and Y. Xiong, "Steering charge kinetics in photocatalysis: Intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 10, pp. 2893–2939, May 2015.
- [188] Ulmer, U.; Dingle, T.; Duchesne, P. N.; Morris, R. H.; Tavasoli, A.; Wood, T.; Ozin, G, "Fundamentals and applications of photocatalytic CO₂ methanation," *Nature*

Communications, vol. 10, no. 1. Nature Publishing Group, pp. 1–12, 18-Jul-2019.

- [189] S. Das and W. M. A. Wan Daud, "A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion," *RSC Advances*, vol. 4, no. 40. The Royal Society of Chemistry, pp. 20856–20893, 09-May-2014.
- [190] M. Khalil, J. Gunlazuardi, T. A. Ivandini, and A. Umar, "Photocatalytic conversion of CO₂ using earth-abundant catalysts: A review on mechanism and catalytic performance," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 113. Pergamon, p. 109246, 01-Oct-2019.
- [191] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, "A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 26. Elsevier, pp. 98–122, 01-Jul-2018.
- [192] M. Tahir and N. S. Amin, "Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges," 2013.
- [193] K. Wang, L. Zhang, Y. Su, D. Shao, S. Zeng, and W. Wang, "Photoreduction of carbon dioxide of atmospheric concentration to methane with water over CoAl-layered double hydroxide nanosheets," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 18, pp. 8366–8373, May 2018.
- [194] A. Hamnett, "Semiconductor Electrochemistry," *Compr. Chem. Kinet.*, vol. 27, no. C, pp. 61–246, Jan. 1988.
- [195] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Izumi, "Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides," *J. Catal.*, vol. 279, no. 1, pp. 123–135, 2011.
- [196] S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak, and A. Y. Khodakov, "Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol," *Nature Reviews Chemistry*, vol. 5, no. 8. Nature Publishing Group, pp. 564–579, 24-Jun-2021.
- [197] H. O. N. Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, and P. Westerhoff, "Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology," *Sci. Total Environ.*, vol. 599–600, pp. 1524–1551, Dec. 2017.

- [198] J. Hadi, C. Tournassat, I. Ignatiadis, J. M. Greneche, and L. Charlet, "Modelling CEC variations versus structural iron reduction levels in dioctahedral smectites. Existing approaches, new data and model refinements," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 407, pp. 397–409, Oct. 2013.
- [199] C. Tournassat, M. Bizi, G. Braibant, and C. Crouzet, "Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 364, no. 2, pp. 443–454, Dec. 2011.
- [200] J. W. Stucki, K. Lee, L. Zhang, and R. A. Larson, "Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites," in *Pure and Applied Chemistry*, 2003, vol. 74, no. 11, pp. 2145–2158.
- [201] C. I. Fialips, D. Huo, L. Yan, J. Wu, and J. W. Stucki, "Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite," *Am. Mineral.*, vol. 87, no. 5–6, pp. 630–641, May 2002.
- [202] Jun Wu, P. F. Low, and C. B. Roth, "Effects of octahedral-iron reduction and swelling pressure on interlayer distances in Na-nontronite," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, no. 3, pp. 211–218, Jun. 1989.
- [203] J. Qiu and G. Villemure, "Anionic clay modified electrodes: electrochemical activity of nickel(II) sites in layered double hydroxide films," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 395, no. 1–2, pp. 159–166, Oct. 1995.
- [204] J. Qiu and G. Villemure, "Anionic clay modified electrodes: electron transfer mediated by electroactive nickel, cobalt or manganese sites in layered double hydroxide films," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 428, no. 1–2, pp. 165–172, May 1997.
- [205] R. Roto and G. Villemure, "Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of Ni-Al-Cl layered double hydroxides," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 527, no. 1–2, pp. 123–130, 2002.
- [206] R. Roto, A. Yamagishi, and G. Villemure, "Electrochemical quartz crystal microbalance study of mass transport in thin film of a redox active Ni–Al–Cl layered double hydroxide," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 572, no. 1, pp. 101–108, Oct. 2004.

- [207] R. Roto and G. Villemure, "Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of MgMnCO₃ layered double hydroxides," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 12, pp. 2539–2546, 2006.
- [208] E. Duquesne, "Investigation of the electrochemical properties of layered double hydroxides : in operando advanced analysis of ionic transfer," 2019.
- [209] E. Scavetta, Y. Vlamidis, T. Posati, M. Nocchetti, and D. Tonelli, "Effect of the Synthesis Route and Fe Presence on the Redox Activity of Ni in Layered Double Hydroxides," *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 9, pp. 1320–1328, Sep. 2016.
- [210] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, and S. W. Boettcher, "Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 18, pp. 6744–6753, May 2014.
- [211] S. Therias, C. Mousty, C. Forano, and J. P. Besse, "Electrochemical transfer at anionic clay modified electrodes. Case of 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)," *Langmuir*, vol. 12, no. 20, pp. 4914–4920, Oct. 1996.
- [212] A. Miller and E. Abrahams, "Impurity conduction at low concentrations," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 3, pp. 745–755, Nov. 1960.
- [213] E. Scavetta, D. Tonelli, M. Giorgetti, F. Nobili, R. Marassi, and M. Berrettoni, "AC impedance study of a synthetic hydrotalcite-like compound modified electrode in aqueous solution," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 10, pp. 1347–1355, Apr. 2003.
- [214] Aurelie Fauveau, "Etude des mécanismes de conduction électrique à basse température pour la mesure des teneurs en dopants dans le silicium photovoltaïque," PhD thesis - Université Grenoble Alpes, 2017.
- [215] Taviot-Guého, C.; Vialat, P.; Leroux, F.; Razzaghi, F.; Perrot, H.; Sel, O.; Jensen, N. D.; Nielsen, U. G.; Peulon, S.; Elkaim, E., "Dynamic Characterization of Inter- and Intralamellar Domains of Cobalt-Based Layered Double Hydroxides upon Electrochemical Oxidation," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 7793–7806, Nov. 2016.
- [216] Scavetta, E.; Ballarin, B.; Corticelli, C.; Gualandi, I.; Tonelli, D.; Prevot, V.; Forano, C.;

- Mousty, C, "An insight into the electrochemical behavior of Co/Al layered double hydroxide thin films prepared by electrodeposition," *J. Power Sources*, vol. 201, pp. 360–367, Mar. 2012.
- [217] R. Roto and G. Villemure, "Mass transport in thin films of [Fe(CN)₆]⁴⁻ exchanged Ni–Al layered double hydroxide monitored with an electrochemical quartz crystal microbalance," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 588, no. 1, pp. 140–146, Mar. 2006.
- [218] L. H. Su, X. G. Zhang, C. H. Mi, and Y. Liu, "Insights into the electrochemistry of layered double hydroxide containing cobalt and aluminum elements in lithium hydroxide aqueous solution," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 388–394, Apr. 2008.
- [219] C. Gabrielli and H. Perrot, "AC-Electrogravimetry Investigation in Electroactive Thin Films," Springer, New York, NY, 2009, pp. 151–238.
- [220] Sel, O.; Kim, L. T. T.; Debiemme-Chouvy, C.; Gabrielli, C.; Laberty-Robert, C.; Perrot, H.; Sanchez, C, "Proton Insertion Properties in a Hybrid Membrane/Conducting Polymer Bilayer Investigated by AC Electrogravimetry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, p. F69, May 2010.
- [221] Gabrielli, C.; García-Jareño, J. J.; Keddám, M.; Perrot, H.; Vicente, F.; Claude Gabrielli *, †; Jose J. García-Jareño †, ‡; Michel Keddám, †; and Hubert Perrot, †; Vicente‡, F., "Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Application to Prussian Blue," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 12, pp. 3182–3191, Mar. 2002.
- [222] S. H. Taylor, C. S. Heneghan, G. J. Hutchings, and I. D. Hudson, "Activity and mechanism of uranium oxide catalysts for the oxidative destruction of volatile organic compounds," *Catal. Today*, vol. 59, no. 3, pp. 249–259, Jun. 2000.
- [223] Y. H. Fang and Z. P. Liu, "Mechanism and tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 18214–18222, Dec. 2010.
- [224] V. A. Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts, and S. Trasatti, "Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1585–1589, Aug. 1994.

- [225] J. O. M. Bockris and T. Otagawa, "Mechanism of oxygen evolution on perovskites," *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 15, pp. 2960–2971, 1983.
- [226] Y. F. Li and A. Selloni, "Mechanism and activity of water oxidation on selected surfaces of pure and Fe-Doped NiOx," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 4, pp. 1148–1153, Apr. 2014.
- [227] Barakat, T.; Idakiev, V.; Cousin, R.; Shao, G. S.; Yuan, Z. Y.; Tabakova, T.; Siffert, S., "Total oxidation of toluene over noble metal based Ce, Fe and Ni doped titanium oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 138–146, Mar. 2014.
- [228] E. Genty, S. Siffert, and R. Cousin, "Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst," *Catal. Today*, vol. 333, pp. 28–35, Aug. 2019.
- [229] Dionigi, F.; Zeng, Z.; Sinev, I.; Merzdorf, T.; Deshpande, S.; Lopez, M. B.; Kunze, S.; Zegkinoglou, I.; Sarodnik, H.; Fan, D., "In-situ structure and catalytic mechanism of NiFe and CoFe layered double hydroxides during oxygen evolution," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, Dec. 2020.
- [230] Y. Liu, G. Zhu, and S. Chen, "CoFe-based electrocatalysts for oxygen evolution and reduction reaction," Elsevier, pp. 265–293.
- [231] M. A. Henderson, "The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited," *Surface Science Reports*, vol. 46, no. 1–8. Elsevier, pp. 1–308, 01-May-2002.
- [232] P. A. Thiel and T. E. Madey, "The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects," *Surface Science Reports*, vol. 7, no. 6–8. North-Holland, pp. 211–385, 01-Oct-1987.
- [233] Subbaraman, R.; Tripkovic, D.; Chang, K. C.; Strmcnik, D.; Paulikas, A. P.; Hirunsit, P.; Chan, M.; Greeley, J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M., "Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 6, pp. 550–557, May 2012.
- [234] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L.; Kitchin, J. R.; Bligaard, T.; Jónsson, H., "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J.*

- Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892, Nov. 2004.
- [235] J. Wu and H. Yang, “Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1848–1857, Aug. 2013.
- [236] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Routledge, 2017.
- [237] P. Vialat, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, G. Villemure, and C. Mousty, “Insights into the electrochemistry of (Co_xNi_(1-x)) 2Al-NO₃ Layered Double Hydroxides,” *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 599–610, Sep. 2013.
- [238] C. OBAYASHI, M. Ishizaka, T. KONISHI, H. YAMADA, and K. KATAKURA, “Preparation of the Electrochemically Precipitated Mn-Al LDHs and Their Electrochemical Behaviors,” vol. 80, no. 11, pp. 879–882, Nov. 2012.
- [239] P. Vialat, F. Leroux, and C. Mousty, “Electrochemical properties of layered double hydroxides containing 3d metal cations,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 7, pp. 1975–1983, Jul. 2013.
- [240] E. Duquesne, S. Betelu, A. Seron, I. Ignatiadis, H. Perrot, and C. Debiemme-Chouvy, “Tuning redox state and ionic transfers of Mg/Fe-layered double hydroxide nanosheets by electrochemical and electrogravimetric methods,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–7, Sep. 2020.
- [241] Zhao, J.; Chen, J.; Xu, S.; Shao, M.; Yan, D.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X “CoMn-layered double hydroxide nanowalls supported on carbon fibers for high-performance flexible energy storage devices,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 31, pp. 8836–8843, Aug. 2013.
- [242] Zhao, J.; Chen, J.; Xu, S.; Shao, M.; Zhang, Q.; Wei, F.; Ma, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X “Flexible Electronics: Hierarchical NiMn Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotubes Architecture with Superb Energy Density for Flexible Supercapacitors (Adv. Funct. Mater. 20/2014),” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 2921–2921, May 2014.
- [243] S. Werner, V. W. H. Lau, S. Hug, V. Duppel, H. Clausen-Schaumann, and B. V. Lotsch,

“Cationically charged MnIIAlIII LDH nanosheets by chemical exfoliation and their use as building blocks in graphene oxide-based materials,” *Langmuir*, vol. 29, no. 29, pp. 9199–9207, Jul. 2013.

- [244] Z. P. Xu, L. Li, C. Y. Cheng, R. Ding, and C. Zhou, “High capacitance electrode materials based on layered double hydroxides prepared by non-aqueous precipitation,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 74, pp. 102–108, Apr. 2013.
- [245] Speck, F.; Santori, P.; Jaouen, F.; Cherevko, S.; Speck, F. D.; Santori, P. G.; Jaouen, F “Mechanisms of Manganese Oxide Electrocatalysts Degradation during Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 41, pp. 25267–25277, 2019.
- [246] D. Cornu, R. Coustel, A. Renard, P. Durand, C. Carteret, and C. Ruby, “Synthesis and Characterization of a New Monometallic Manganese Layered Double Hydroxide with Unique Redox Properties,” *ChemRxiv*, Oct. 2020.
- [247] S. Aisawa, H. Hirahara, H. Uchiyama, S. Takahashi, and E. Narita, “Synthesis and thermal decomposition of Mn-Al layered double hydroxides,” *J. Solid State Chem.*, vol. 167, no. 1, pp. 152–159, Aug. 2002.
- [248] V. Gupta, S. Gupta, and N. Miura, “Electrochemically synthesized large area network of Co_xNi_yAl_z layered triple hydroxides nanosheets: A high performance supercapacitor,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 2, pp. 1292–1295, Apr. 2009.
- [249] Zhang, F.; Jiang, J.; Yuan, C.; Hao, L.; Shen, L.; Zhang, L.; Zhang,, “Glycine-assisted hydrothermal synthesis of nanostructured Co_xNi_{1-x}Al layered triple hydroxides as electrode materials for high-performance supercapacitors,” in *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, no. 5, pp. 1933–1940.
- [250] M. Hu, X. Ji, L. Lei, and X. Lu, “The effect of cobalt on the electrochemical performances of Ni-Al layered double hydroxides used in Ni-M(H) battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 578, pp. 17–25, Nov. 2013.
- [251] U. Schröder, K. B. Oldham, J. C. Myland, P. J. Mahon, and F. Scholz, “Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the

- electrochemical reaction at a three-phase junction,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 4, no. 6, pp. 314–324, 2000.
- [252] M. Lovrić and F. Scholz, “A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 1, no. 1, pp. 108–113, 1997.
- [253] M. Lovrić, M. Hermes, and F. Scholz, “The effect of the electrolyte concentration in the solution on the voltammetric response of insertion electrodes,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 2, no. 6, pp. 401–404, 1998.
- [254] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, and T. Sasaki, “Synthesis and Exfoliation of Co²⁺-Fe³⁺ Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 5257–5263, 2007.
- [255] Q. Tao, B. J. Reddy, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, and J. Zhu, “Synthesis and infrared spectroscopic characterization of selected layered double hydroxides containing divalent Ni and Co,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 3, pp. 869–875, Dec. 2008.
- [256] J. Sun, H. Liu, X. Chen, D. G. Evans, and W. Yang, “An oil droplet template method for the synthesis of hierarchical structured Co₃O₄/C anodes for Li-ion batteries,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 16, pp. 7564–7571, Aug. 2013.
- [257] P. Vialat, “Composition, structure et comportement électrochimique d’Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt : vers des applications en tant que matériaux d’électrodes,” PhD thesis - Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014.
- [258] Y. Wang, Z. Wang, Y. Rui, and M. Li, “Horseradish peroxidase immobilization on carbon nanodots/CoFe layered double hydroxides: Direct electrochemistry and hydrogen peroxide sensing,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 64, pp. 57–62, Feb. 2015.
- [259] S. Kulandaivalu, N. H. N. Azman, and Y. Sulaiman, “Advances in Layered Double Hydroxide/Carbon Nanocomposites Containing Ni²⁺ and Co^{2+/3+} for Supercapacitors,” *Frontiers in Materials*, vol. 7. Frontiers Media S.A., p. 147, 30-Jun-2020.
- [260] “Prix du cobalt au kg, utilisations, propriétés.” [Online]. Available: <https://www.prixdesmetaux.fr/cobalt.html>. [Accessed: 19-Mar-2021].

- [261] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes," *World J. Chem. Educ. Vol. 3, 2015, Pages 115-119*, vol. 3, no. 5, pp. 115–119, Sep. 2015.
- [262] P. Guoxiang, X. Xinhui, L. Jingshan, C. Feng, Y. Zhihong, and F. Hongjin, "Preparation of CoAl layered double hydroxide nanoflake arrays and their high supercapacitance performance," *Appl. Clay Sci.*, vol. 102, pp. 28–32, Dec. 2014.
- [263] P. Y. Loh, K. K. Lee, Y. Ng, C. H. Sow, and W. S. Chin, "Co/Al layered double hydroxides nanostructures: A binderless electrode for electrochemical capacitor," *Electrochem. commun.*, vol. 43, pp. 9–12, Jun. 2014.
- [264] Xiao, Y.; Su, D.; Wang, X.; Wu, S.; Zhou, L.; Sun, Z.; Wang, Z.; Fang, S.; Li, F, "Ultrahigh energy density and stable supercapacitor with 2D NiCoAl Layered double hydroxide," *Electrochim. Acta*, vol. 253, pp. 324–332, 2017.
- [265] K. Y. Ma, J. P. Cheng, F. Liu, and X. Bin Zhang, "Co-Fe layered double hydroxides nanosheets vertically grown on carbon fiber cloth for electrochemical capacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 277–284, Sep. 2016.
- [266] H. Li, Y. Gao, C. Wang, and G. Yang, "A simple electrochemical route to access amorphous mixed-metal hydroxides for supercapacitor electrode materials," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 6, Mar. 2015.
- [267] X. Gao, P. Wang, Z. Pan, J. P. Claverie, and J. Wang, "Recent Progress in Two-Dimensional Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Supercapacitors," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 6, pp. 1226–1254, Mar. 2020.
- [268] F. Gu, X. Cheng, S. Wang, X. Wang, and P. S. Lee, "Oxidative Intercalation for Monometallic Ni²⁺-Ni³⁺ Layered Double Hydroxide and Enhanced Capacitance in Exfoliated Nanosheets," *Small*, vol. 11, no. 17, pp. 2044–2050, May 2015.
- [269] X. Zhou, X. Li, D. Chen, D. Zhao, and X. Huang, "Ultrathin CoFe-layered double hydroxide nanosheets embedded in high conductance Cu₃N nanowire arrays with a 3D core-shell architecture for ultrahigh capacitance supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 47, pp. 24603–24613, 2018.

- [270] H. Farhat, C. Taviot-Gueho, G. Monier, V. Briois, C. Forano, and C. Mousty, "Insights into the Structure and the Electrochemical Reactivity of Cobalt-Manganese Layered Double Hydroxides: Application to H₂O₂ Sensing," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 28, pp. 15585–15599, 2020.
- [271] P. Vialat, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, G. Villemure, and C. Mousty, "Insights into the electrochemistry of (Co_xNi_(1-x))₂Al-NO₃ Layered Double Hydroxides," *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 599–610, 2013.
- [272] T.-B. Hur, T. X. Phuoc, and M. K. Chyu, "New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 11, p. 114312, 2010.
- [273] F. Song and X. Hu, "Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 4477, Jul. 2014.
- [274] S. J. Kim, Y. Lee, D. K. Lee, J. W. Lee, and J. K. Kang, "Efficient Co-Fe layered double hydroxide photocatalysts for water oxidation under visible light," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 12, pp. 4136–4139, Mar. 2014.
- [275] D. S. Patil, S. A. Pawar, S. H. Lee, and J. C. Shin, "CoFe layered double hydroxide for enhanced electrochemical performance," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 862, Apr. 2020.
- [276] Wang, D.; Li, J.; Zhang, D.; Liu, T.; Zhang, N.; Chen, L.; Liu, X.; Ma, R.; Qiu, G, "Layered Co–Mn hydroxide nanoflakes grown on carbon cloth as binder-free flexible electrodes for supercapacitors," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 3784–3792, 2016.
- [277] Chen, D.; Chen, H.; Chang, X.; Liu, P.; Zhao, Z.; Zhou, J.; Xu, G.; Lin, H.; Han, S, "Hierarchical CoMn-layered double hydroxide nanowires on nickel foam as electrode material for high-capacitance supercapacitor," *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 866–873, Dec. 2017.
- [278] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, and A. Vaccari, "Electrocatalytic properties of nickel(II) hydrotalcite-type anionic clay: application to methanol and ethanol oxidation," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 463, no. 1, pp. 123–127, Mar. 1999.

- [279] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, M. Giorgetti, and D. Tonelli, "Electrochemical sensors based on electrodes modified with synthetic hydrotalcites," in *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, no. 11, pp. 2129–2134.
- [280] T. Tamaki, N. Nakanishi, H. Ohashi, and T. Yamaguchi, "The effect of particle size and surface area on the ion conductivity of layered double hydroxide," *Electrochem. commun.*, vol. 25, pp. 50–53, Nov. 2012.
- [281] A. Faour, V. Prévot, and C. Taviot-Gueho, "Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 4, pp. 487–490, Apr. 2010.
- [282] S. Betelu, "Développement de capteurs électrochimiques sérigraphiés : de la mesure ponctuelle au suivi en semi-continu du cadmium et du plomb dans les eaux," PhD thesis- Université de Pau et des pays de l'Adour, 2007.
- [283] C. Parat, L. Authier, S. Betelu, N. Petrucciani, and M. Potin-Gautier, "Determination of Labile Cadmium Using a Screen-Printed Electrode Modified by a Microwell," *Electroanalysis*, vol. 19, no. 2–3, pp. 403–406, Jan. 2007.
- [284] S. Betelu, C. Vautrin-UI, and A. Chaussé, "Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 2, pp. 383–386, 2009.
- [285] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, and A. Chaussé, "Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis," *Talanta*, vol. 80, no. 1, pp. 372–376, Nov. 2009.
- [286] Daoudi, J.; Betelu, S.; Tzedakis, T.; Bertrand, J.; Ignatiadis, I.; Daoudi, J.; Betelu, S.; Tzedakis, T.; Bertrand, J.; Ignatiadis, I., "A Multi-Parametric Device with Innovative Solid Electrodes for Long-Term Monitoring of pH, Redox-Potential and Conductivity in a Nuclear Waste Repository," *Sensors*, vol. 17, no. 6, p. 1372, 2017.
- [287] S. Betelu, K. Polychronopoulou, C. Rebholz, and I. Ignatiadis, "Novel CeO₂-based screen-printed potentiometric electrodes for pH monitoring," *Talanta*, vol. 87, pp. 126–135, 2011.
- [288] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita, "Direct Intercalation of

- Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation,” *J. Solid State Chem.*, vol. 162, no. 1, pp. 52–62, Nov. 2001.
- [289] N. N. Das, J. Konar, M. K. Mohanta, and S. C. Srivastava, “Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr 4+-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: Effect of Zr 4+ substitution in the layer,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 270, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2004.
- [290] Agnel, M. I.; Grangeon, S.; Fauth, F.; Elkaïm, E.; Claret, F.; Roulet, M.; Warmont, F.; Tournassat, C., “Mechanistic and Thermodynamic Insights into Anion Exchange by Green Rust,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 851–861, Jan. 2020.
- [291] Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F., “Synthesis and Characterization of Sol–Gel Hydrotalcites. Structure and Texture †,” *Langmuir*, vol. 12, no. 1, pp. 189–192, Jan. 1996.
- [292] J. W. Boclair and P. S. Braterman, “One-Step Formation and Characterization of Zn(II)-Cr(III) Layered Double Hydroxides, Zn₂Cr(OH)₆X (X = Cl, 1/2SO₄),” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 2050–2052, 1998.
- [293] A. V Radha and P. V. Kamath, “Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs),” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 661–666, Dec. 2003.
- [294] B. Grégoire, C. Ruby, and C. Carteret, “Hydrolysis of mixed Ni²⁺–Fe³⁺ and Mg²⁺–Fe³⁺ solutions and mechanism of formation of layered double hydroxides,” *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 44, p. 15687, Oct. 2013.
- [295] J.-P. Jolivet, M. Henry, and J. Livage, *De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes*. InterEditions, 1994.
- [296] G. Wulfsberg, *Principles of descriptive inorganic chemistry*. University Science Books, 1991.
- [297] J. Y. Yu, M. Park, and J. Kim, “Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite,” *Geochem. J.*, vol. 36, no. 2, pp. 119–132, Apr. 2002.

- [298] U. Schwertmann, "Solubility and dissolution of iron oxides," *Plant Soil*, vol. 130, no. 1–2, pp. 1–25, Jan. 1991.
- [299] G. González, A. Sagarzazu, and R. Villalba, "Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 14–15, pp. 2295–2308, Nov. 2000.
- [300] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides*. Wiley, 2003.
- [301] S. Das, M. J. Hendry, and J. Essilfie-Dughan, "Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 268–275, Jan. 2011.
- [302] Y. Cudennec and A. Lecerf, "The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 3, pp. 716–722, Mar. 2006.
- [303] Maillot, F.; Morin, G.; Wang, Y.; Bonnin, D.; Ildefonse, P.; Chaneac, C.; Calas, G, "New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 10, pp. 2708–2720, May 2011.
- [304] V. A. Drits, B. A. Sakharov, A. L. Salyn, and A. Manceau, "Structural Model for Ferrihydrite," *Clay Miner.*, vol. 28, no. 2, pp. 185–207, Jun. 1993.
- [305] L. W. Su, "Cobalt adsorption and/or co-precipitation onto ferric oxyhydroxide," PhD thesis - University of British Columbia, 2011.
- [306] Fei, Y.; Hua, J.; Liu, C.; Li, F.; Zhu, Z.; Xiao, T.; Chen, M.; Gao, T.; Wei, Z.; Hao, L "Aqueous Fe(II)-induced phase transformation of ferrihydrite coupled adsorption/immobilization of rare earth elements," *Minerals*, vol. 8, no. 8, p. 357, Aug. 2018.
- [307] A. Adra, "Structure et réactivité des nano-oxyhydroxydes de fer et d'aluminium en aval d'un drainage minier acide," PhD thesis -Université Paris 6, 2014.
- [308] Liu, C.; Zhu, Z.; Li, F.; Liu, T.; Liao, C.; Lee, J. J.; Shih, K.; Tao, L.; Wu, Y, "Fe(II)-induced phase transformation of ferrihydrite: The inhibition effects and stabilization of divalent metal

- cations,” *Chem. Geol.*, vol. 444, pp. 110–119, Dec. 2016.
- [309] E. Riley and J. E. Dutrizac, “The behaviour of the rare earth elements during the precipitation of ferrihydrite from sulphate media,” *Hydrometallurgy*, vol. 172, pp. 69–78, Sep. 2017.
- [310] Y. Masue-Slowey, R. H. Loeppert, and S. Fendorf, “Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: Implications for As retention,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, no. 3, pp. 870–886, Feb. 2011.
- [311] M. S. Massey, J. S. Lezama-Pacheco, F. M. Michel, and S. Fendorf, “Uranium incorporation into aluminum-substituted ferrihydrite during iron(ii)-induced transformation,” *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 16, no. 9, pp. 2137–2144, Aug. 2014.
- [312] F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. De Roy, and J. P. Besse, “Structural aspects and thermal properties of takovite-like layered double hydroxides pillared with chromium oxo-anions,” *J. Chem. Soc. - Dalt. Trans.*, no. 21, pp. 3831–3839, 1999.
- [313] D. G. Evans and R. C. T. Slade, “Structural Aspects of Layered Double Hydroxides,” Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–87.
- [314] K. Ma, J. P. P. Cheng, J. Zhang, M. Li, F. Liu, and X. Zhang, “Dependence of Co/Fe ratios in Co-Fe layered double hydroxides on the structure and capacitive properties,” *Electrochim. Acta*, vol. 198, pp. 231–240, Apr. 2016.
- [315] Q. Wang and D. O’Hare, “Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 7, pp. 4124–4155, 2012.
- [316] M. C. Lin, F. T. Chang, and J. Y. Uan, “Synthesis of Li-Al-carbonate layered double hydroxide in a metal salt-free system,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 31, pp. 6524–6530, 2010.
- [317] F. A. Miller and C. H. Wilkins, “Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions,” *Anal. Chem.*, vol. 24, no. 8, pp. 1253–1294, Aug. 1952.
- [318] B. Gregoire, E. Andre, C. Ruby, and C. Carteret, “Tuning and Investigating the Structure

of MII-FeIII Layered Double Hydroxides (MII = NiII, CoII and MgII) in Relation to their Composition: From Synthesis to Anionic Exchange Properties," *Curr. Inorg. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 169–183, 2015.

- [319] M. Etique, A. Zegeye, B. Grégoire, C. Carteret, and C. Ruby, "Nitrate reduction by mixed iron(II-III) hydroxycarbonate green rust in the presence of phosphate anions: The key parameters influencing the ammonium selectivity," *Water Res.*, vol. 62, pp. 29–39, Oct. 2014.
- [320] L. Wang, Y. Zhang, Y. Park, L. Chen, and Y. M. Jung, "Quantitative determination of iron ions based on a Resonance Raman (RR) probe-phenanthroline," *Anal. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 23–27, 2017.
- [321] J. Majzlan, A. Navrotsky, and U. Schwertmann, "Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, no. 5, pp. 1049–1059, Mar. 2004.
- [322] M. H. Caron, "Fundamental and practical factors in ammonia leaching of nickel and cobalt ores," *JOM*, vol. 2, no. 1, pp. 67–90, Jan. 1950.
- [323] K. Osseo-Asare and D. W. Fuerstenau, "Adsorption phenomena in hydrometallurgy, 1 The uptake of copper, nickel and cobalt by oxide adsorbents in aqueous ammoniacal solutions," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 6, no. 2, pp. 85–104, Oct. 1979.
- [324] Zhang, S.; Li, H.; Wu, Z.; Post, J. E.; Lanson, B.; Elzinga, E. J.; Liu, Y.; Li, H.; Hong, M.; Liu, F., "Effects of Co doping on the structure and physicochemical properties of hausmannite (Mn_3O_4) and its transformation during aging," *Chem. Geol.*, vol. 582, p. 120448, Nov. 2021.
- [325] Yin, H.; Sun, J.; Yan, X.; Yang, X.; Feng, X.; Tan, W.; Qiu, G.; Zhang, J.; Ginder-Vogel, M.; Liu, F., "Effects of Co(II) ion exchange, Ni(II)- and V(V)-doping on the transformation behaviors of Cr(III) on hexagonal turbostratic birnessite-water interfaces," *Environ. Pollut.*, vol. 256, p. 113462, Jan. 2020.
- [326] D. D. Boland, R. N. Collins, C. J. Glover, and T. David Waite, "An in situ quick-EXAFS and

- redox potential study of the Fe(II)-catalysed transformation of ferrihydrite,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 435, pp. 2–8, Oct. 2013.
- [327] Lan, S.; Wang, X.; Xiang, Q.; Yin, H.; Tan, W.; Qiu, G.; Liu, F.; Zhang, J.; Feng, X, “Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 211, pp. 79–96, Aug. 2017.
- [328] M. Alvarez, E. E. Sileo, and E. H. Rueda, “Structure and reactivity of synthetic Co-substituted goethites,” *Am. Mineral.*, vol. 93, no. 4, pp. 584–590, Apr. 2008.
- [329] Yin, H.; Wu, Y.; Hou, J.; Yan, X.; Li, Z.; Zhu, C.; Zhang, J.; Feng, X.; Tan, W.; Liu, F “Preference of Co over Al for substitution of Fe in goethite (α -FeOOH) structure: Mechanism revealed from EXAFS, XPS, DFT and linear free energy correlation model,” *Chem. Geol.*, vol. 532, p. 119378, Jan. 2020.
- [330] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, and A. Rousset, “Structural variations and cation distributions in Mn_{3-x}CoxO₄ ($0 \leq x \leq 3$) dense ceramics using neutron diffraction data,” *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 379–386, Mar. 2010.
- [331] Coenen, K.; Gallucci, F.; Pio, G.; Cobden, P.; van Dijk, E.; Hensen, E.; van Sint Annaland, M, “On the influence of steam on the CO₂ chemisorption capacity of a hydrotalcite-based adsorbent for SEWGS applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 314, pp. 554–569, Apr. 2017.
- [332] N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, and T. Sasaki, “Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 218–227, Feb. 2007.
- [333] Z. P. Xu and H. C. Zeng, “Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_6\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a continuous function of nitrate anions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 9, pp. 1743–1749, Mar. 2001.
- [334] Q. Tao, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, and J. Zhu, “Thermal decomposition of silylated layered double hydroxides,” in *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 101, no. 1, pp. 153–159.
- [335] S. Materazzi, “Mass spectrometry coupled to thermogravimetry (TG-MS) for evolved gas

characterization: A review," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 33, no. 3. Marcel Dekker Inc., pp. 189–218, 1998.

- [336] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, and A. Tsunashima, "Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment," *Clays Clay Miner.*, vol. 43, no. 4, pp. 427–432, Aug. 1995.
- [337] G. J. Ross and Ixn H. Kooeue, "Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite," *Am. Mineral.*, vol. 52, no. July-August, pp. 1036–1047, 1967.
- [338] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, and T. T. Tsotsis, "A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, no. 15, pp. 2945–2953, Aug. 2002.
- [339] E. Kanezaki, "Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG," *Solid State Ionics*, vol. 106, no. 3–4, pp. 279–284, Feb. 1998.
- [340] V. Rives, "Comment on 'direct observation of a metastable solid phase of Mg/Al/CO₃-layered double hydroxide by means of high-temperature in situ powder XRD and DTA/TG,'" *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 406–407, 1999.
- [341] M. Del Arco, P. Malet, R. Trujillano, and V. Rives, "Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 624–633, 1999.
- [342] F. Millange, R. I. Walton, and D. O'Hare, "Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstructim of Mg-Al-carboaate hydrotalcite-like compounds," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1713–1720, Jan. 2000.
- [343] Taguchi, M.; Nakane, T.; Hashi, K.; Ohki, S.; Shimizu, T.; Sakka, Y.; Matsushita, A.; Abe, H.; Funazukuri, T.; Naka, T., "Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 19, pp. 7167–7176, 2013.
- [344] M. A. M. Cartaxo, T. A. S. Ferreira, M. R. Nunes, M. H. Mendonça, M. I. da Silva Pereira,

- and F. M. Costa, "Studies on Fe-Co spinel electrodes," *Solid State Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 744–749, Aug. 2007.
- [345] Y. Q. Chu, Z. W. Fu, and Q. Z. Qin, "Cobalt ferrite thin films as anode material for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 27, pp. 4915–4921, Oct. 2004.
- [346] H. Mohan, I. A. Shaikh, and R. G. Kulkarni, "Mössbauer and magnetization study of the mixed spinel CoFe_{2-x}Cr_xO₄," *Solid State Commun.*, vol. 82, no. 11, pp. 907–910, Jun. 1992.
- [347] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999.
- [348] M. Fantauzzi, F. Secci, M. Sanna Angotzi, C. Passiu, C. Cannas, and A. Rossi, "Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and Co chemical state, cation distribution and size effects by X-ray photoelectron spectroscopy," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 33, pp. 19171–19179, 2019.
- [349] Kurian, M.; Thankachan, S.; Nair, D. S.; E. K, A.; Babu, A.; Thomas, A.; Krishna K. T, B., "Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods," *J. Adv. Ceram.*, vol. 4, no. 3, pp. 199–205, 2015.
- [350] S. Dabagh, K. Chaudhary, Z. Haider, and J. Ali, "Study of structural phase transformation and hysteresis behavior of inverse-spinel α -ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method," *Results Phys.*, vol. 8, pp. 93–98, Mar. 2018.
- [351] F. Li, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan, "Stoichiometric Synthesis of Pure MFe₂O₄ (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1597–1602, Apr. 2004.
- [352] X. D. Li, W. S. Yang, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Stoichiometric synthesis of pure NiFe₂O₄ spinel from layered double hydroxide precursors for use as the anode material in lithium-ion batteries," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 5–6, pp. 1286–1290, May 2006.
- [353] J. Song, M. Leng, X. Fu, and J. Liu, "Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn-Al layered double hydroxide precursor," *J. Alloys Compd.*,

vol. 543, pp. 142–146, Dec. 2012.

- [354] F. Li, X. Liu, Q. Yang, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis and characterization of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ spinel ferrites from tailored layered double hydroxide precursors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 8, pp. 1244–1255, Aug. 2005.
- [355] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, "Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 12, pp. 1893–1897, Jun. 2009.
- [356] Peddis, D.; Yaacoub, N.; Ferretti, M.; Martinelli, A.; Piccaluga, G.; Musinu, A.; Cannas, C.; Navarra, G.; Greneche, J. M.; Fiorani, D, "Cationic distribution and spin canting in CoFe₂O₄ nanoparticles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 42, p. 426004, Oct. 2011.
- [357] Z. H. Li, T. P. Zhao, X. Y. Zhan, D. S. Gao, Q. Z. Xiao, and G. T. Lei, "High capacity three-dimensional ordered macroporous CoFe₂O₄ as anode material for lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 15, pp. 4594–4598, Jun. 2010.
- [358] S. G. Mohamed, C. J. Chen, C. K. Chen, S. F. Hu, and R. S. Liu, "High-performance lithium-ion battery and symmetric supercapacitors based on FeCo₂O₄ nanoflakes electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22701–22708, Dec. 2014.
- [359] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde, and C. D. Lokhande, "Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nano-flakes for supercapacitor application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, pp. 39–43, Oct. 2012.
- [360] H. Gao, J. Xiang, and Y. Cao, "Hierarchically porous CoFe₂O₄ nanosheets supported on Ni foam with excellent electrochemical properties for asymmetric supercapacitors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 413, pp. 351–359, Aug. 2017.
- [361] L. Liu, H. Zhang, Y. Mu, Y. Bai, and Y. Wang, "Binary cobalt ferrite nanomesh arrays as the advanced binder-free electrode for applications in oxygen evolution reaction and supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 599–609, Sep. 2016.
- [362] A. Pendashteh, J. Palma, M. Anderson, and R. Marcilla, "Nanostructured porous wires of iron cobaltite: Novel positive electrode for high-performance hybrid energy storage

- devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16849–16859, Aug. 2015.
- [363] N. Wang, H. Xu, L. Chen, X. Gu, J. Yang, and Y. Qian, "A general approach for MFe₂O₄ (M = Zn, Co, Ni) nanorods and their high performance as anode materials for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 163–169, Feb. 2014.
- [364] J. Guo, X. Zhang, Y. Sun, and X. Zhang, "Mesoporous CoFe₂O₄ octahedra with high-capacity and long-life lithium storage properties," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 1, pp. 18–22, Dec. 2015.
- [365] Zhang, Z.; Li, W.; Zou, R.; Kang, W.; San Chui, Y.; Yuen, M. F.; Lee, C. S.; Zhang, W., "Layer-stacked cobalt ferrite (CoFe₂O₄) mesoporous platelets for high-performance lithium ion battery anodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 13, pp. 6990–6997, Apr. 2015.
- [366] J. Mao, X. Hou, X. Wang, S. Hu, and L. Xiang, "The cubic aggregated CoFe₂O₄ nanoparticle anode material for lithium ion battery with good performance," *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 652–655, Dec. 2015.
- [367] Zhang, X.; Xie, Y.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Zhu, Q.; Hou, D.; Guo, J. "Self-template synthesis of CoFe₂O₄ nanotubes for high-performance lithium storage," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 38, pp. 29837–29841, Mar. 2015.
- [368] B. Wang, S. Li, X. Wu, B. Li, J. Liu, and M. Yu, "Nanocrystal-constructed mesoporous CoFe₂O₄ nanowire arrays aligned on flexible carbon fabric as integrated anodes with enhanced lithium storage properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 33, pp. 21476–21484, Jul. 2015.
- [369] Y. Wang, Q. Liu, T. Hu, L. Zhang, and Y. Deng, "Carbon supported MnO₂-CoFe₂O₄ with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction and oxygen evolution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 403, pp. 51–56, May 2017.
- [370] R. Huo, W.-J. J. Jiang, S. Xu, F. Zhang, and J.-S. S. Hu, "Co/CoO/CoFe₂O₄/G nanocomposites derived from layered double hydroxides towards mass production of efficient Pt-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Nanoscale*, vol. 6, no. 1, pp. 203–206, Jan. 2014.

- [371] Wang, Y.; Liu, Q.; Zhang, L.; Hu, T.; Liu, W.; Liu, N.; Du, F.; Li, Q.; Wang, Y, "One-pot synthesis of Ag–CoFe₂O₄/C as efficient catalyst for oxygen reduction in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22547–22553, Dec. 2016.
- [372] W. Yan, X. Cao, J. Tian, C. Jin, K. Ke, and R. Yang, "Nitrogen/sulfur dual-doped 3D reduced graphene oxide networks-supported CoFe₂O₄ with enhanced electrocatalytic activities for oxygen reduction and evolution reactions," *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 195–202, Apr. 2016.
- [373] W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, and R. Yang, "A CoFe₂O₄/graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution," *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 196–203, Mar. 2014.
- [374] W. Yan, W. Bian, C. Jin, J. H. Tian, and R. Yang, "An Efficient Bi-functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe₂O₄/Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 177, pp. 65–72, Sep. 2015.
- [375] Li, P.; Ma, R.; Zhou, Y.; Chen, Y.; Zhou, Z.; Liu, G.; Liu, Q.; Peng, G.; Liang, Z.; Wang, J., "In situ growth of spinel CoFe₂O₄ nanoparticles on rod-like ordered mesoporous carbon for bifunctional electrocatalysis of both oxygen reduction and oxygen evolution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 30, pp. 15598–15606, Aug. 2015.
- [376] Liu, S.; Bian, W.; Yang, Z.; Tian, J.; Jin, C.; Shen, M.; Zhou, Z.; Yang, "A facile synthesis of CoFe₂O₄/biocarbon nanocomposites as efficient bi-functional electrocatalysts for the oxygen reduction and oxygen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 42, pp. 18012–18017, Nov. 2014.
- [377] M. Houshiar, F. Zebhi, Z. J. Razi, A. Alidoust, and Z. Askari, "Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 371, pp. 43–48, Dec. 2014.
- [378] Z. Karimi, Y. Mohammadifar, H. Shokrollahi, S. K. Asl, G. Yousefi, and L. Karimi, "Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 361, pp. 150–156, Jun. 2014.

- [379] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 821–830, Jan. 2001.
- [380] V. Rathod, A. V. Anupama, R. V. Kumar, V. M. Jali, and B. Sahoo, "Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites," *Vib. Spectrosc.*, vol. 92, pp. 267–272, 2017.
- [381] S. Radha and P. V. Kamath, "Structural Synthon Approach to Predict the Possible Polytypes of Layered Double Hydroxides," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 638, no. 14, p. n/a-n/a, Aug. 2012.
- [382] Lenglet, M.; Lopitiaux, J.; Terrier, L.; Chartier, P.; Koenig, J. F.; Nkeng, E.; Poillerat, G.; Lenglet, M.; Lopitiaux "Initial stages of cobalt oxidation by FTIR spectroscopy," *J. Phys. IV Proc.*, vol. 03, no. C9, pp. C9-477-C9-483, 1993.
- [383] K. Nejati and R. Zabihi, "Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method," *Chem. Cent. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, Mar. 2012.
- [384] F. Zhang, C. Yuan, X. Lu, L. Zhang, Q. Che, and X. Zhang, "Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 203, pp. 250–256, Apr. 2012.
- [385] H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, and X. Yang, "A novel method for preparing Co₃O₄ nanofibers by using electrospun PVA/cobalt acetate composite fibers as precursor," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 1002–1006, Dec. 2003.
- [386] G. C. Allen and M. Paul, "Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy," *Appl. Spectrosc. Vol. 49, Issue 4, pp. 451-458*, vol. 49, no. 4, pp. 451–458, Apr. 1995.
- [387] M. A. Ahmed, R. Seoudi, and S. I. El-Dek, "Spectroscopic and structural analysis of Ca substituted La orthoferrite," *J. Mol. Struct.*, vol. 754, no. 1–3, pp. 41–44, Nov. 2005.
- [388] Yadav, R. S.; Kuřitka, I.; Vilcakova, J.; Havlica, J.; Masilko, J.; Kalina, L.; Tkacz, J.; Švec, J.; Enev, V.; Hajdúchová, M. "Impact of grain size and structural changes on magnetic,

dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, p. 045002, Dec. 2017.

- [389] X. Xie, P. Shang, Z. Liu, Y. Lv, Y. Li, and W. Shen, "Synthesis of nanorod-shaped cobalt hydroxycarbonate and oxide with the mediation of ethylene glycol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 5, pp. 2116–2123, Feb. 2010.
- [390] Q. Han, Z. Dong, X. Tang, L. Wang, Z. Ju, and W. Liu, "A ratiometric nanoprobe consisting of up-conversion nanoparticles functionalized with cobalt oxyhydroxide for detecting and imaging ascorbic acid," *J. Mater. Chem. B*, vol. 5, no. 1, pp. 167–172, 2017.
- [391] T. Yu, Z. X. Shen, Y. Shi, and J. Ding, "Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe₂O₄ powder: Micro-Raman scattering study," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 14, no. 37. IOP Publishing, p. L613, 23-Sep-2002.
- [392] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, and R. L. Frost, "Synthesis and characterization of Cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 1, pp. 111–119, Jan. 2010.
- [393] Jiang, J.; Zhu, J.; Ding, R.; Li, Y.; Wu, F.; Liu, J.; Huang, X., "Co-Fe layered double hydroxide nanowall array grown from an alloy substrate and its calcined product as a composite anode for lithium-ion batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 40, pp. 15969–15974, Oct. 2011.
- [394] R. L. Frost, K. H. Bakon, and S. J. Palmer, "Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite (Ni,Co)₆Fe₂(OH)₁₆(Co₃)·4H₂O," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 1, pp. 78–83, Jan. 2010.
- [395] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, "Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2011.
- [396] A. M. P. Sakita, R. Della Noce, E. Vallés, and A. V Benedetti, "Pulse electrodeposition of CoFe thin films covered with layered double hydroxides as a fast route to prepare enhanced catalysts for oxygen evolution reaction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 1153–

1160, 2018.

- [397] R. L. Frost, R. Scholz, A. López, and F. L. Theiss, "Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H - Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃]₄·4H₂O," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 118, pp. 187–191, 2014.
- [398] Iliev, M. N.; Silwal, P.; Loukya, B.; Datta, R.; Kim, D. H.; Todorov, N. D.; Pachauri, N.; Gupta, A., "Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel NiCo₂O₄ films," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 3, p. 33514, 2013.
- [399] D. L. A. De Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. De Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, Nov. 1997.
- [400] Wei, Y. H.; Li, X. Y.; Gao, J.; Liu, J. J.; Yuan, D.; Yin, B. C.; Wang, J, "Size-dependent modulation of CoOOH nanoflakes light scattering for rapid and selective detection of tetracycline in milk," *J. Anal. Test.*, vol. 2, no. 4, pp. 332–341, Oct. 2018.
- [401] F. Millange, R. I. Walton, and D. O'Hare, "Materials Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg±Al±carbonate hydrotalcite-like compounds," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 7, pp. 1713–1720, Jan. 2000.
- [402] E. Kanezaki, "Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 10, pp. 2588–2590, 1998.
- [403] H. A. Hamad, M. M. Abd El-latif, A. B. Kashyout, W. A. Sadik, and M. Y. Feteha, "Study on synthesis of superparamagnetic spinel cobalt ferrite nanoparticles as layered double hydroxides by co-precipitation method," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 84, no. 10, pp. 2031–2036, Nov. 2014.
- [404] C. Nordhei, A. L. Ramstad, and D. G. Nicholson, "Nanophase cobalt, nickel and zinc ferrites: Synchrotron XAS study on the crystallite size dependence of metal distribution," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 7, pp. 1053–1066, Feb. 2008.

- [405] F. Tielens, M. Calatayud, R. Franco, J. M. Recio, Pérez-Ramírez, and C. Minot, "Periodic DFT study of the structural and electronic properties of bulk CoAl₂O₄ spinel," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 2, pp. 988–995, Jan. 2006.
- [406] A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, and T. Mizota, "Cation distribution and bond lengths in CoAl₂O₄ spinel," *Solid State Commun.*, vol. 128, no. 2–3, pp. 85–90, Oct. 2003.
- [407] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, "Systematics of the spinel structure type," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 4, no. 4, pp. 317–339, 1979.
- [408] L. Ajroudi, N. Mliki, L. Bessais, V. Madigou, S. Villain, and C. Leroux, "Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 49–58, 2014.
- [409] Estournès, C.; D'Orléans, C.; Rehspringer, J.-L.; Manova, E.; Kunev, B.; Paneva, D.; Mitov, I.; Petrov, L.; Kurmoo, M., "Mössbauer and magnetic study of Co_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles," in *ICAME 2005*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 61–67.
- [410] S. C. Watawe, B. D. Sutar, B. D. Sarwade, and B. K. Chougule, "Infrared studies of some mixed Li-Co ferrites," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 819–823, Nov. 2001.
- [411] E. Wolska, P. Piszora, W. Nowicki, and J. Darul, "Vibrational spectra of lithium ferrites: Infrared spectroscopic studies of Mn-substituted LiFe₅O₈," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 503–507, Sep. 2001.
- [412] Vuong, T. K. O.; Tran, D. L.; Le, T. L.; Pham, D. V.; Pham, H. N.; Ngo, T. H. Le; Do, H. M.; Nguyen, X. P., "Synthesis of high-magnetization and monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via thermal decomposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 163, pp. 537–544, Aug. 2015.
- [413] Mandal, S.; Rojas, R. M.; Amarilla, J. M.; Calle, P.; Kosova, N. V.; Anufrienko, V. F.; Rojo, J., "High temperature Co-doped LiMn₂O₄-based spinels. Structural, electrical, and electrochemical characterization," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 1598–1605, 2002.
- [414] M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, and D. R. Vissers, "The thermal stability of lithium-manganese-oxide spinel phases," *Mater. Res. Bull.*, vol. 31, no. 2, pp. 133–140,

Feb. 1996.

- [415] V. K. Sharma, R. Nathawat, and S. S. Rathore, "Structural, thermal and dielectric studies of mixed spinel CoFe₂O₄," *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 2193–2196, Jan. 2021.
- [416] C. Vaysse, L. Guerlou-Demourgues, and C. Delmas, "Thermal evolution of carbonate pillared layered hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) based slabs: Grafting or nongrafting of carbonate anions?," *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 25, pp. 6905–6913, 2002.
- [417] D. G. Costa, A. B. Rocha, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, and A. A. Leitão, "Ab initio study of reaction pathways related to initial steps of thermal decomposition of the layered double hydroxide compounds," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 25, pp. 13679–13687, 2012.
- [418] Zhang, S.-T.; Dou, Y.; Zhou, J.; Pu, M.; Yan, H.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X, "DFT-Based Simulation and Experimental Validation of the Topotactic Transformation of MgAl Layered Double Hydroxides," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 17, pp. 2754–2766, Sep. 2016.
- [419] Y. Le Moullec and M. Kanniche, "Screening of flowsheet modifications for an efficient monoethanolamine (MEA) based post-combustion CO₂ capture," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, no. 4, pp. 727–740, Jul. 2011.
- [420] C. Mousty, "Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes—new trends," *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, no. 3–4, pp. 159–177, 2004.
- [421] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, and R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1189–1206, May 2016.
- [422] Shao, M.; Ning, F.; Zhao, Y.; Zhao, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X., "Core–Shell Layered Double Hydroxide Microspheres with Tunable Interior Architecture for Supercapacitors," 2012.
- [423] Y.-G. Wang, L. Cheng, and Y.-Y. Xia, "Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution," *J. Power Sources*, vol. 153, pp. 191–196, 2006.

- [424] X.-M. Liu, Y.-H. Zhang, X.-G. Zhang, and S.-Y. Fu, "Studies on Me/Al-layered double hydroxides (Me = Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 49, pp. 3137–3141, 2004.
- [425] Deng, X.; Huang, J.; Wan, H.; Chen, F.; Lin, Y.; Xu, X.; Ma, R.; Sasaki, T., "Recent progress in functionalized layered double hydroxides and their application in efficient electrocatalytic water oxidation," *J. Energy Chem.*, Jul. 2018.
- [426] W. F. Tan, S. J. Lu, F. Liu, X. H. Feng, J. Z. He, and L. K. Koopal, "Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method," *Soil Sci.*, vol. 173, no. 4, pp. 277–286, Apr. 2008.
- [427] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, and G. J. Zagury, "Determination of point of zero charge of natural organic materials," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 7823–7833, Mar. 2018.
- [428] T. Mahmood, M. T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, and A. Alum, "Comparison of Different Methods for the Point of Zero Charge Determination of NiO," *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 50, pp. 10017–10023, 2011.
- [429] Mahmood, T.; Saddique, M. T.; Naeem, A.; Mustafa, S.; Zeb, N.; Shah, K. H.; Waseem, M, "Kinetic and thermodynamic study of Cd(II), Co(II) and Zn(II) adsorption from aqueous solution by NiO," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 935–940, Jul. 2011.
- [430] A. M. Cardenas-Peña, J. G. Ibanez, R. Vasquez-Medrano, and D. Mexico, "Determination of the Point of Zero Charge for Electrocoagulation Precipitates from an Iron Anode," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 7, pp. 6142–6153, 2012.
- [431] S. Betelu, R. Rodrigues, A. Seron, F. Chauvet, I. Ignatiadis, and T. Tzedakis, "Linear sweep voltammetry coupled to a quartz crystal microbalance for investigating the catalytic activity of the Mg(II)–water electrochemical system and managing the Mg oxy-hydroxide hydration state," *Electrochem. commun.*, vol. 84, pp. 45–49, Nov. 2017.
- [432] S. Bruckenstein and M. Shay, "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution," *Electrochim. Acta*, vol. 30, no. 10, pp. 1295–1300, Oct. 1985.

- [433] P. T. Varineau and D. A. Buttry, "Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry. Measurement of ion and solvent populations in thin films of poly(vinylferrocene) as functions of redox state," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 6, pp. 1292–1295, 1987.
- [434] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Zeitschrift für Phys.* 1959 1552, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [435] T. Kameda, M. Saito, and Y. Umetsu, "Preparation and Characterisation of MgAl Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 923–930, 2006.
- [436] Gaboreau, S.; Grangeon, S.; Claret, F.; Ihiwakrim, D.; Ersen, O.; Montouillout, V.; Maubec, N.; Roosz, C.; Henocq, P.; Carteret, C, "Hydration Properties and Interlayer Organization in Synthetic C-S-H," *Langmuir*, vol. 36, no. 32, pp. 9449–9464, Aug. 2020.
- [437] C. CHRISTOPHE, "Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies 'Silicium et Polymères' pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée," Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010.
- [438] R. Molina, "LES METHODES DE DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES," 1963.
- [439] Jaisi, D. P.; Dong, H.; Plymale, A. E.; Fredrickson, J. K.; Zachara, J. M.; Heald, S.; Liu, C, "Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe(II) associated with clay mineral nontronite," *Chem. Geol.*, vol. 264, no. 1–4, pp. 127–138, Jun. 2009.
- [440] W. Gao, O. Sel, and H. Perrot, "Electrochemical and viscoelastic evolution of dodecyl sulfate-doped polypyrrole films during electrochemical cycling," *Electrochim. Acta*, vol. 233, pp. 262–273, Apr. 2017.
- [441] K. Bizet, C. Gabrielli, and H. Perrot, "Immunodetection by quartz crystal microbalance: A new approach for direct detection of rabbit IgG and peroxidase," in *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 2000, vol. 89, no. 2–3, pp. 139–149.

- [442] E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, and D. Tonelli, "Electrochemical characterisation of Ni/Al-X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 15, pp. 2451–2461, Jun. 2002.
- [443] A. N. Mansour, C. A. Melendres, and J. Wong, "In Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Study of Electrodeposited Nickel Oxide Films during Redox Reactions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 4, pp. 1121–1125, Apr. 1998.
- [444] A. Sanson, I. Kantor, V. Cerantola, T. Irifune, A. Carnera, and S. Pascarelli, "Local structure and spin transition in Fe₂O₃ hematite at high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 94, no. 1, p. 014112, Jul. 2016.
- [445] W. Qiao, H. Lu, G. Zhou, M. Azimi, Q. Yang, and W. Tian, "A hybrid algorithm for carbon dioxide emissions forecasting based on improved lion swarm optimizer," *J. Clean. Prod.*, vol. 244, p. 118612, Jan. 2020.
- [446] X. Wu, M. Wang, P. Liao, J. Shen, and Y. Li, "Solvent-based post-combustion CO₂ capture for power plants: A critical review and perspective on dynamic modelling, system identification, process control and flexible operation," *Appl. Energy*, vol. 257, p. 113941, Jan. 2020.
- [447] G. D. Patron and L. Ricardez-Sandoval, "A robust nonlinear model predictive controller for a post-combustion CO₂ capture absorber unit," *Fuel*, vol. 265, p. 116932, Apr. 2020.
- [448] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, Sep. 2011.
- [449] C. Scholes, M. Ho, and D. Wiley, "Membrane-Cryogenic Post-Combustion Carbon Capture of Flue Gases from NGCC," *Technologies*, vol. 4, no. 2, p. 14, Apr. 2016.
- [450] Chabanon, E.; Kimball, E.; Favre, E.; Lorain, O.; Goetheer, E.; Ferre, D.; Gomez, A.; Broutin, P., "Captage postcombustion du co₂ par des contacteurs membranaires de fibres creuses : De l'échelle laboratoire à l'échelle pilote industriel," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 69, no. 6, pp. 1035–1045, 2014.

- [451] T. Nguyen, M. Hilliard, and G. Rochelle, "Volatility of aqueous amines in CO₂ capture," in *Energy Procedia*, 2011, vol. 4, pp. 1624–1630.
- [452] A. Belabbaci, A. Razzouk, I. Mokbel, J. Jose, and L. Negadi, "Isothermal vapor-liquid equilibria of (monoethanolamine + water) and (4-methylmorpholine + water) binary systems at several temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 8, pp. 2312–2316, Aug. 2009.
- [453] J. D. Davis, "Thermal Degradation of Aqueous Amines Used for Carbon Dioxide Capture," PhD thesis - the University of Texas at Austin, 2009.
- [454] Gatti, M.; Martelli, E.; Di Bona, D.; Gabba, M.; Scaccabarozzi, R.; Spinelli, M.; Viganò, F.; Consonni, S, "Preliminary Performance and Cost Evaluation of Four Alternative Technologies for Post-Combustion CO₂ Capture in Natural Gas-Fired Power Plants," *Energies*, vol. 13, no. 3, p. 543, Jan. 2020.
- [455] A. F. Eftaiha, A. K. Qaroush, M. A. Abu-Daabes, H. M. Alsyouri, and K. I. Assaf, "New Metrics of Green Sorbents for CO₂ Capturing," *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 4, no. 7, p. 1900121, Jul. 2020.
- [456] D. J. Heldebrant, P. K. Koech, V. A. Glezakou, R. Rousseau, D. Malhotra, and D. C. Cantu, "Water-Lean Solvents for Post-Combustion CO₂ Capture: Fundamentals, Uncertainties, Opportunities, and Outlook," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 14. American Chemical Society, pp. 9594–9624, 26-Jul-2017.
- [457] K. Sumida, "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 724–781, Feb. 2012.
- [458] S. Zhang, Q. Wang, P. Puthiaraj, and W. S. Ahn, "MgFeAl layered double hydroxide prepared from recycled industrial solid wastes for CO₂ fixation by cycloaddition to epoxides," *J. CO₂ Util.*, vol. 34, pp. 395–403, Dec. 2019.
- [459] León, M.; Díaz, E.; Bennici, S.; Vega, A.; Ordóñez, S.; Auroux, A.; León, M.; Díaz, E.; Bennici, S.; Vega, A., "Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 8, pp. 3663–3671, Apr. 2010.

- [460] H. J. Jang, C. H. Lee, S. Kim, S. H. Kim, and K. B. Lee, "Hydrothermal synthesis of K₂CO₃-promoted hydrotalcite from hydroxide-form precursors for novel high-temperature CO₂ sorbent," in *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 9, pp. 6914–6919.
- [461] L. K. G. Bhatta, S. Subramanyam, M. D. Chengala, U. M. Bhatta, and K. Venkatesh, "Enhancement in CO₂ Adsorption on Hydrotalcite-based Material by Novel Carbon Support Combined with K₂CO₃ Impregnation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 43, pp. 10876–10884, Nov. 2015.
- [462] J. M. Silva, R. Trujillano, V. Rives, M. A. Soria, and L. M. Madeira, "High temperature CO₂ sorption over modified hydrotalcites," *Chem. Eng. J.*, vol. 325, pp. 25–34, Oct. 2017.
- [463] R. T. J. Porter, M. Fairweather, C. Kolster, N. Mac Dowell, N. Shah, and R. M. Woolley, "Cost and performance of some carbon capture technology options for producing different quality CO₂ product streams," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 57, pp. 185–195, Feb. 2017.
- [464] E. S. Rubin, J. E. Davison, and H. J. Herzog, "The cost of CO₂ capture and storage," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 40, pp. 378–400, Oct. 2015.
- [465] M. J. Young, T. Kiryutina, N. M. Bedford, T. J. Woehl, and C. U. Segre, "Discovery of Anion Insertion Electrochemistry in Layered Hydroxide Nanomaterials," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2019.
- [466] J. Gomes, S. Santos, and J. Bordado, "Choosing amine-based absorbents for CO₂ capture," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 36, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2015.
- [467] Gong, M.; Li, Y.; Wang, H.; Liang, Y.; Wu, J. Z.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T.; Wei, F.; Dai, H, "An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 23, pp. 8452–8455, Jun. 2013.
- [468] S. Lee, H. S. Cho, W. C. Cho, S. K. Kim, Y. Cho, and C. H. Kim, "Operational durability of three-dimensional Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 315, pp. 94–101, Aug. 2019.
- [469] Hu, Y.; Wang, Z.; Liu, W.; Xu, L.; Guan, M.; Huang, Y.; Zhao, Y.; Bao, J.; Li, H. M "Novel Cobalt-Iron-Vanadium Layered Double Hydroxide Nanosheet Arrays for Superior Water

- Oxidation Performance,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 19, pp. 16828–16834, 2019.
- [470] P. Zhang, S. Sago, T. Yamaguchi, and G. M. Anilkumar, “Mg-Al layered double hydroxides containing glycine betaine as low humidity-dependent anion conducting electrolyte material for Solid State Alkaline Fuel Cell (SAFC),” *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 225–229, May 2013.
- [471] K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Direct Ethanol Fuel Cell Using Hydrotalcite Clay as a Hydroxide Ion Conductive Electrolyte,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 39, pp. 4401–4404, Oct. 2010.
- [472] E. Ciotta, R. Pizzoferrato, M. L. Di Vona, I. V. Ferrari, M. Richetta, and A. Varone, “Increasing the electrical conductivity of layered double hydroxides by intercalation of ionic liquids,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 941, pp. 2209–2213, 2018.
- [473] P. Zhang, T. Yamaguchi, B. N. Nair, K. Miyajima, and G. M. Anilkumar, “Mg-Al layered double hydroxides: A correlation between synthesis-structure and ionic conductivity,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 77, pp. 41051–41058, Sep. 2014.
- [474] Pizzoferrato, R.; Ciotta, E.; Ferrari, I. V.; Braglia, M.; Medaglia, P. G.; Mattoccia, A.; Di Giamberardino, L.; Richetta, M.; Knauth, P.; Di Vona, M. L., “Ionic conductivity of Zn–Al layered double hydroxide films grown on aluminum substrate,” *Solid State Ionics*, vol. 314, pp. 30–35, Jan. 2018.
- [475] H. L. K. S. Mosch, O. Akintola, W. Plass, S. Höppener, U. S. Schubert, and A. Ignaszak, “Specific surface versus electrochemically active area of the carbon/ polypyrrole capacitor: Correlation of ion dynamics studied by an electrochemical quartz crystal microbalance with BET surface,” *Langmuir*, vol. 32, no. 18, pp. 4440–4449, 2016.
- [476] P. Zhu and Y. Zhao, “Effects of electrochemical reaction and surface morphology on electroactive surface area of porous copper manufactured by Lost Carbonate Sintering,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 42, pp. 26392–26400, 2017.
- [477] A. Matteson and M. M. Herron, “End-member feldspar concentrations determined by FTIR spectral analysis,” *J. Sediment. Petrol.*, vol. 63, no. 6, pp. 1144–1148, 1993.

- [478] T. Hibino, "Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 6, pp. 722–730, 2018.
- [479] Wang, J.; Mei, X.; Huang, L.; Zheng, Q.; Qiao, Y.; Zang, K.; Mao, S.; Yang, R.; Zhang, Z.; Gao, Y., "Synthesis of layered double hydroxides/graphene oxide nanocomposite as a novel high-temperature CO₂ adsorbent," *J. Energy Chem.*, vol. 24, no. 2, pp. 127–137, Mar. 2015.

Annexe 1

Préparation des solutions tampons CO₃²⁻/HCO₃⁻

13 - Tamponne: Sodio bicarbonato Sodio carbonato

- a) A = ml di NaHCO₃ M*
B = ml di Na₂CO₃ M*
b) (A + B) = ml di NaHCO₃ M*
B = ml di NaOH M*

13 - Tampon: Bicarbonate de sodium Carbonate de sodium

- a) A = ml de NaHCO₃ M*
B = ml de Na₂CO₃ M*
b) (A + B) = ml de NaHCO₃ M*
B = ml de NaOH M*

13 - Tampón: Bicarbonato de sodio Carbonato de sodio

- a) A = ml de NaHCO₃ M*
B = ml de Na₂CO₃ M*
b) (A + B) = ml de NaHCO₃ M*
B = ml de NaOH M*

| pH | I = 0,05 | | | I = 0,1 | | | I = 0,2 | | |
|------|----------|------|------|---------|------|-----|---------|------|-----|
| | 0° | | | 0° | | | 0° | | |
| | A | B | β | A | B | β | A | B | β |
| 9,2 | 41,6 | 2,79 | 1,2 | 80,9 | 6,36 | 2,7 | 155,8 | 14,7 | 6,3 |
| 9,4 | 37,9 | 4,03 | 1,7 | 72,8 | 9,07 | 3,7 | 138,0 | 20,7 | 8,3 |
| 9,6 | 33,2 | 5,60 | 2,2 | 62,8 | 12,4 | 4,8 | 117,0 | 27,8 | 10 |
| 9,8 | 27,7 | 7,42 | 2,7 | 51,6 | 16,1 | 5,7 | 93,9 | 35,4 | 12 |
| 10,0 | 22,0 | 9,33 | 3,0 | 40,2 | 19,9 | 6,1 | 71,7 | 42,8 | 12 |
| 10,2 | 16,6 | 11,1 | 3,0 | 29,8 | 23,4 | 6,0 | 52,1 | 49,3 | 12 |
| 10,4 | 11,9 | 12,7 | 2,8 | 21,1 | 26,3 | 5,4 | 36,3 | 54,6 | 10 |
| 10,6 | 8,18 | 13,9 | 2,4 | 14,4 | 28,5 | 4,4 | 24,5 | 58,5 | 7,9 |
| 10,8 | 5,44 | 14,8 | 1,8 | 9,52 | 30,1 | 3,3 | 16,2 | 61,3 | 5,9 |
| 11,0 | 3,49 | 15,5 | 1,3 | 6,11 | 31,2 | 2,4 | 10,4 | 63,2 | 4,2 |
| 11,2 | 2,12 | 15,9 | 0,94 | 3,81 | 32,0 | 1,7 | 6,54 | 64,4 | 2,8 |
| 11,4 | 1,15 | 16,2 | 0,64 | 2,22 | 32,5 | 1,1 | 3,97 | 65,2 | 1,9 |
| | 25° | | | 25° | | | 25° | | |
| | A | B | β | A | B | β | A | B | β |
| 9,0 | 39,8 | 3,41 | 1,5 | 76,8 | 7,74 | 3,3 | 147 | 17,8 | 7,3 |
| 9,2 | 35,5 | 4,83 | 2,0 | 67,6 | 10,8 | 4,3 | 127 | 24,4 | 9,4 |
| 9,4 | 30,3 | 6,55 | 2,5 | 56,8 | 14,4 | 5,3 | 104,4 | 31,9 | 11 |
| 9,6 | 24,6 | 8,44 | 2,9 | 45,3 | 18,2 | 6,0 | 81,5 | 39,5 | 12 |
| 9,8 | 18,9 | 10,3 | 3,0 | 34,3 | 21,9 | 6,1 | 60,5 | 46,5 | 12 |
| 10,0 | 13,8 | 12,0 | 2,9 | 24,6 | 25,1 | 5,7 | 42,9 | 52,3 | 11 |
| 10,2 | 9,58 | 13,4 | 2,6 | 17,0 | 27,6 | 4,8 | 29,2 | 56,9 | 8,9 |
| 10,4 | 6,29 | 14,5 | 2,1 | 11,2 | 29,5 | 3,8 | 19,3 | 60,1 | 6,8 |
| 10,6 | 3,86 | 15,2 | 1,5 | 7,06 | 30,8 | 2,8 | 12,3 | 62,4 | 4,9 |
| 10,8 | 2,01 | 15,7 | 1,1 | 4,07 | 31,7 | 2,0 | 7,41 | 63,9 | 3,3 |
| 11,0 | - | - | - | 1,80 | 32,3 | 1,3 | 3,92 | 64,9 | 2,2 |

Annexe 2

Procédure de préparation du pont Salin (KNO₃)

Le passage du courant électrique est assuré par le déplacement des électrons dans le circuit métallique (circuit extérieur) et des ions dans la cellule. Entre les deux compartiments de la cellule, le contact ionique est assuré par un pont salin ce qui permet d'assurer la neutralité électrique dans les deux compartiments.

Protocole

- Faire bouillir 100 mL d'eau dans un bécher de 150 mL
- Dissoudre dans la solution bouillante 30 g de KNO₃
- Arrêter de chauffer. Dissoudre 3 g d'agar-agar en poudre, en agiter rigoureusement
- Remplir à l'aide d'une seringue le tube qui constituera le pont salin avec le mélange réalisé et laisser refroidir

La conductivité de ce type de pont salin dépend de la concentration d'électrolyte dans la solution. Une augmentation de la concentration de KNO₃ dans le gel augmente la conductivité du pont salin.

Matériels

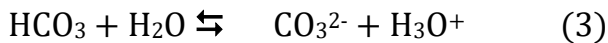
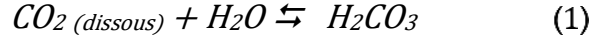
- Agar
- KNO₃
- Bécher de 150 mL
- Plaque chauffante + agitateur
- Une seringue

Annexe 3

Diagramme de spéciation des espèces carbonatées

La Figure 80 montre les diagrammes de Sillen des carbonates ou la représentation de la spéciation relative des espèces carbonées en fonction du pH, respectivement à 25°C (en A) et à 70°C (en B) pour une concentration totale en espèces carbonées (CMT) égale à 1 mol/L.

Le CO₂ se trouve sous formes d'anion carbonate (CO₃²⁻), d'anion hydrogencarbonate (HCO₃⁻) et de dioxyde de carbonique (CO_{2(dissous)} ou H₂CO₃), selon les équilibres présentés ci-dessous :



Ces équilibres dépendent du pH et de la température de la solution

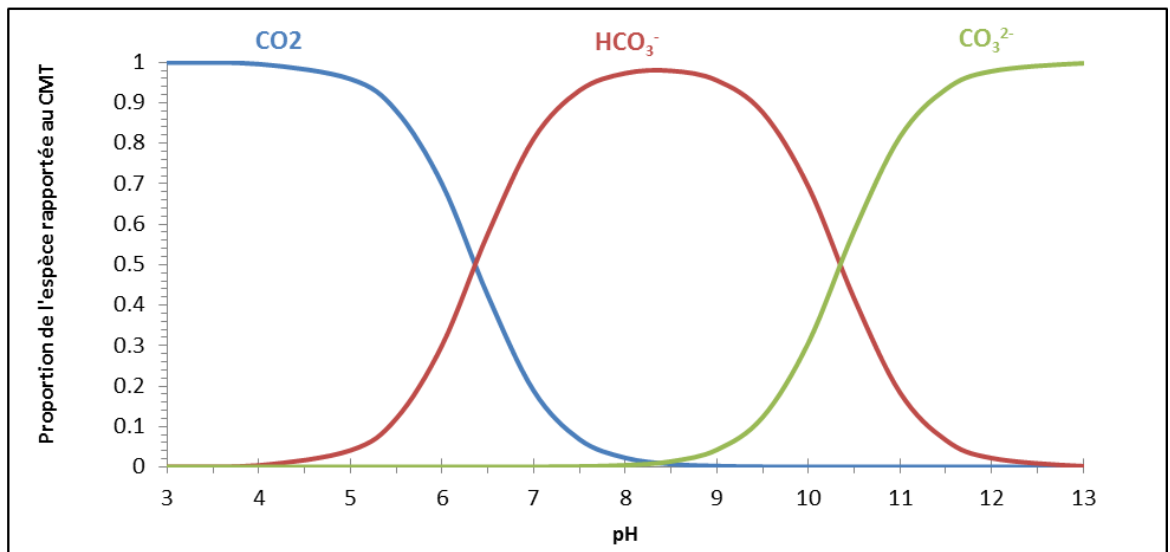
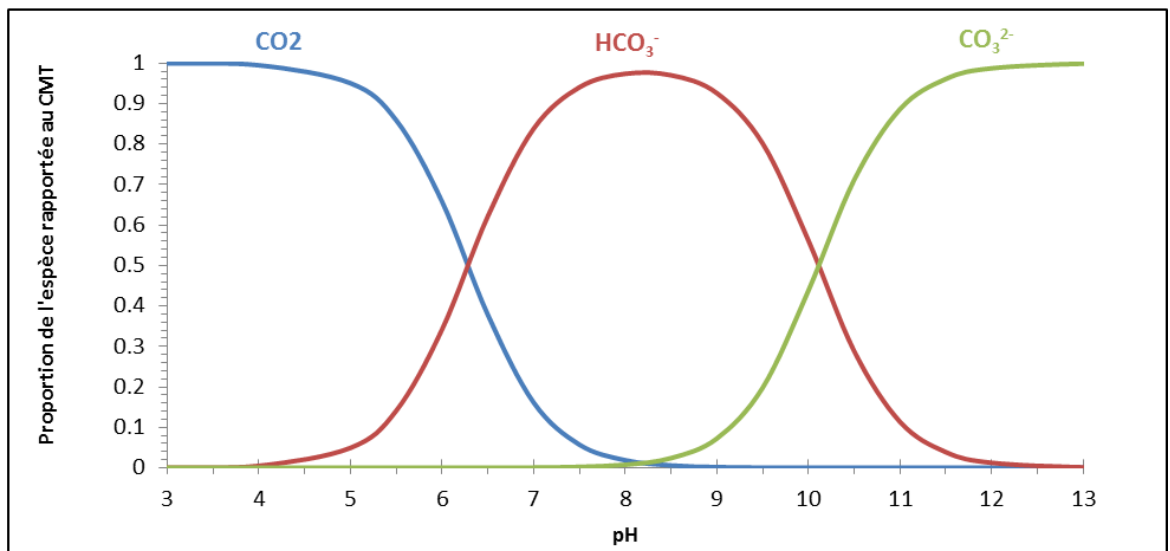
A**B**

Figure 80 : Diagramme de Sillen des carbonates ou représentation de la spéciation relative des espèces carbonées en fonction du pH, à (A) 25°C et (B) 70°C pour une concentration totale en espèces carbonées (CMT) égale à 1 mol/L

Annexe 4

Figure 81 shows reversible phenomena versus electrochemical and electrogravimetric cycling at 0.1 mV/s (A and C) and 1 mV/s (B and D)

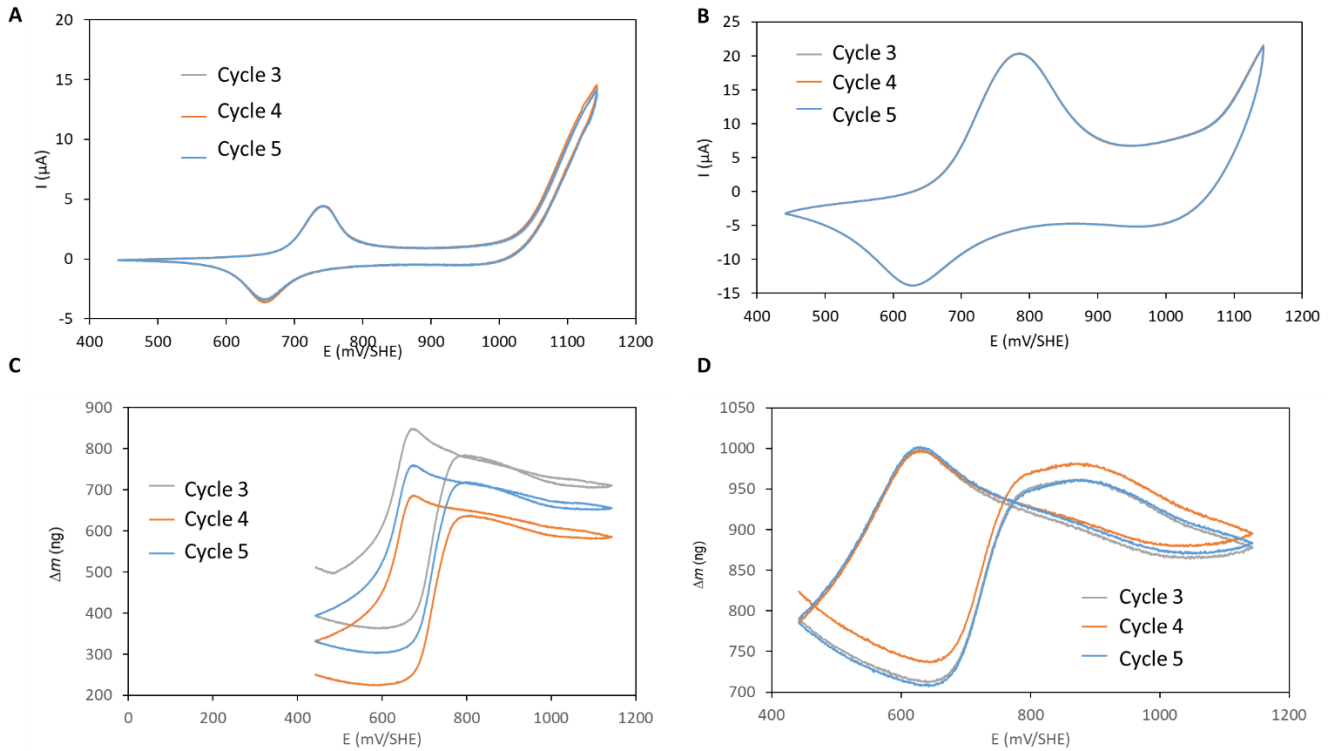


Figure 81 : Successive electrochemical A and B and electrogravimetric C and D curves obtained at 0.1 and 1 mV/s in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ buffer solutions (IS 0.05 M) at pH 9.

Figure 82 shows voltammograms obtained at 10 mV/s in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions (IS 0.05 M) in the pH range from 8.65 to 11. Table 12 summarizes the characteristics of Co^(III)/Co^(II) redox couple within the Co/Fe 6/2 LDH, at 10mV/s in the pH range 8.65-11, and at pH 9 in the scanning rate range 0.1-20mV/s.

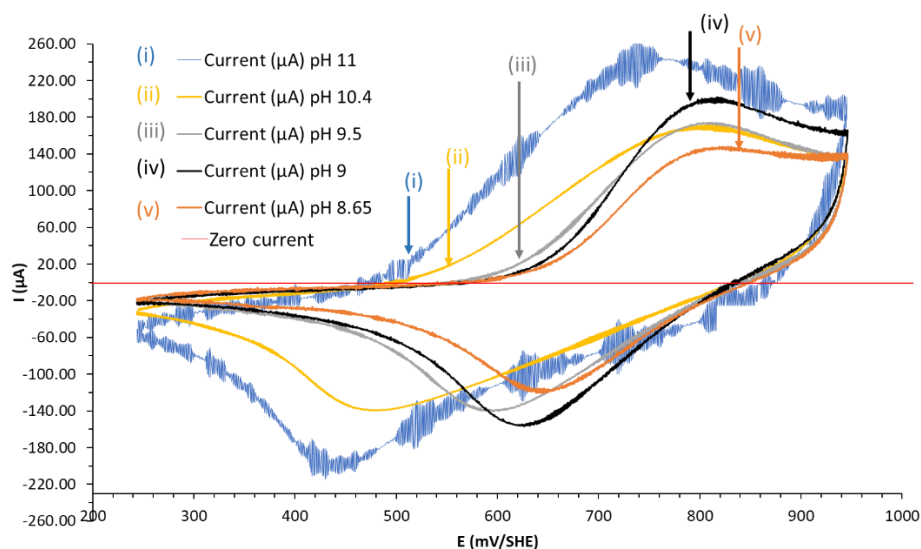


Figure 82 : Voltammograms obtained at 10 mV/s in NaHCO₃/Na₂CO₃ buffer solutions (IS 0.05 M) in the pH range from 8.65 to 11

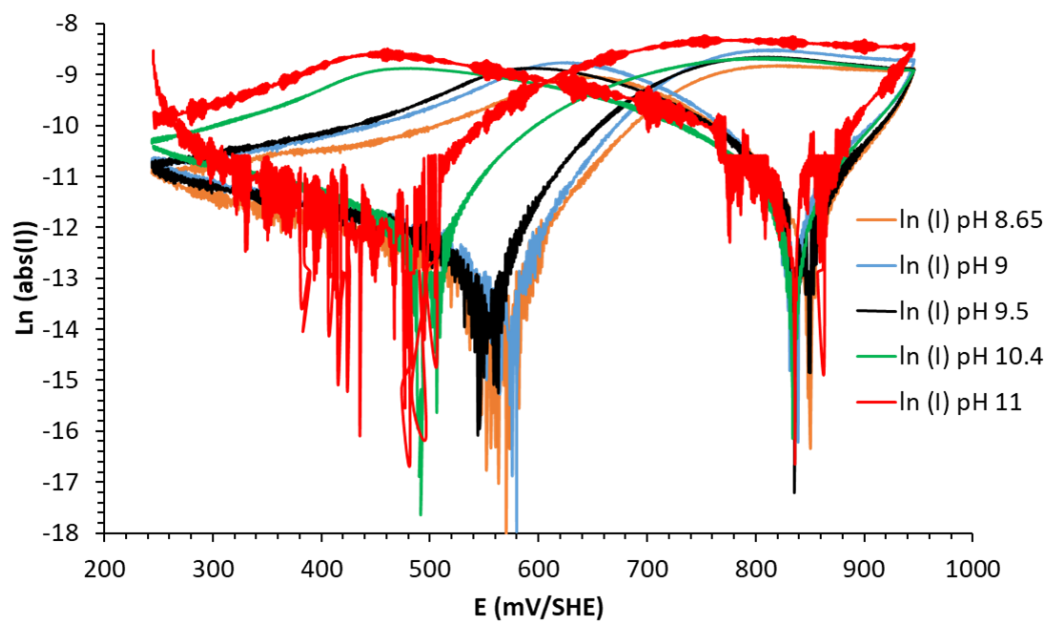


Figure 83 : Evolution of $\ln(\text{abs}(I))$ versus E obtained in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ in the pH range 8.65 to 11.00

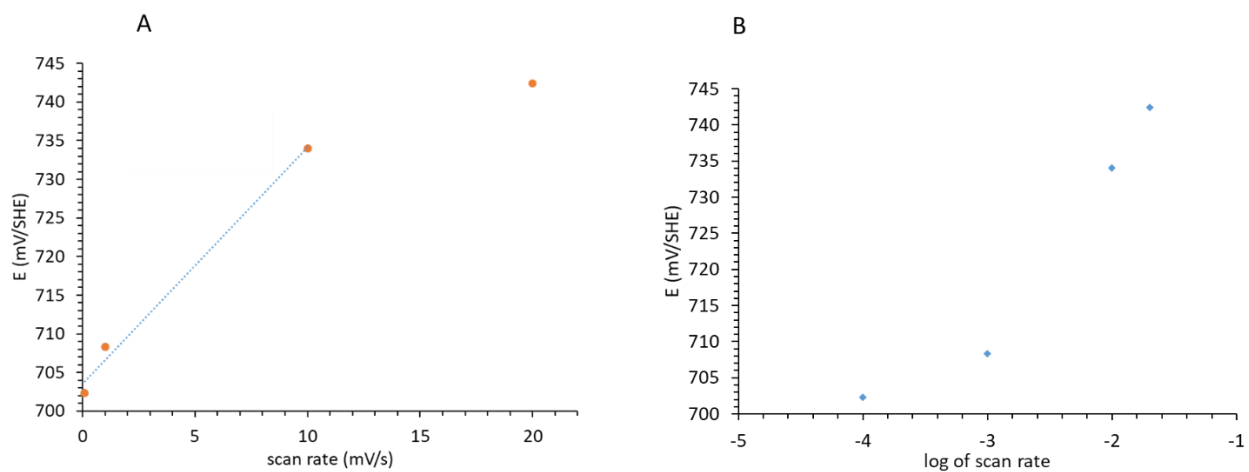


Figure 84 : Evolution of $E_{\text{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH}}$ as function of the (A) scan rate and (B) the log of the scan rate

table 12 : Characteristics of Co^{III}/Co^{II} redox couple within the Co/Fe 6/2 LDH, at 10 mV/s in the pH range 8.65 -11, and at pH 9 in the scanning rate range 0.1 – 20 mV/s, extracted from Figure 82

| Scan rate 10mV/s 8.65 ≤ pH ≤ 11 | E _{ox} (mV/SHE) | E _{red} (mV/SHE) | ΔE _p | E _{Co^{III}/Co^{II}} in Co/Fe LDH (mV/SHE) | E _{Co^{III}/Co^{II}} using the following equation E _{Co(III)/Co(II)-Co-Fe 6/2 LDH (V/SHE) ≈ - 0.56xpH +1.2} | EO ₂ /H ₂ O using the equation EO ₂ /H ₂ O (V/SHE) = - 0.06xpH +1.2 |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------|---|--|--|
| 8.65 | 824 | 645 | 179 | 735 | 740 | 711 |
| 9 | 817 | 556 | 191 | 722 | 721 | 690 |
| 9.5 | 811 | 595 | 216 | 703 | 694 | 660 |
| 10.4 | 806 | 476 | 330 | 641 | 645 | 606 |
| 11 | 770 | 440 | 365 | 612 | 612 | 570 |

| pH 9 Scan rates SR (mV/s) $0.1 \leq SR \leq 20$ | E_{ox} (mV/SHE) | E_{ox} (mV/SHE) | ΔE_p | E Co ^{III} /E Co ^{II} at pH=9 |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------|---|
| 0.1 | 744 | 661 | 84 | 702 |
| 1 | 783 | 633 | 151 | 708 |
| 10 | 874 | 594 | 280 | 734 |
| 20 | 917 | 568 | 350 | 742 |

table 13 : Values of electrochemical parameters for Tafel presentations, data extracted from Figure 66

| Scan rate (mV/s) | Tafel slope (/mV) | α or β | $\ln(I^\circ)$ | I° | n (Co) ($\times 10^{-8}$ moles) | k° (m/s) |
|------------------|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| 0.1 anodic | 23 | 0.59 | -17.1 | 3.75×10^{-8} | 4.45 | 5.22×10^{-4} |
| 0.1 cathodic | -17.5 | 0.45 | -17.1 | 3.75×10^{-8} | 4.45 | 5.22×10^{-4} |
| 1 anodic | 26 | 0.66 | -14.9 | 3.38×10^{-7} | 3.09 | 6.78×10^{-3} |
| 1 cathodic | -16 | 0.41 | -14.9 | 3.38×10^{-7} | 3.09 | 6.78×10^{-3} |
| 10 anodic | 30 | 0.77 | -12.5 | 3.72×10^{-6} | 1.6 | 2.17×10^{-1} |
| 10 cathodic | -7.5 | 0.19 | -12.5 | 3.72×10^{-6} | 1.06 | 2.17×10^{-1} |
| 20 anodic | 30 | 0.77 | -12.2 | 5.03×10^{-6} | 0.63 | 4.95×10^{-1} |
| 20 cathodic | -9.37 | 0.24 | -12.2 | 5.03×10^{-6} | 0.63 | 4.95×10^{-1} |

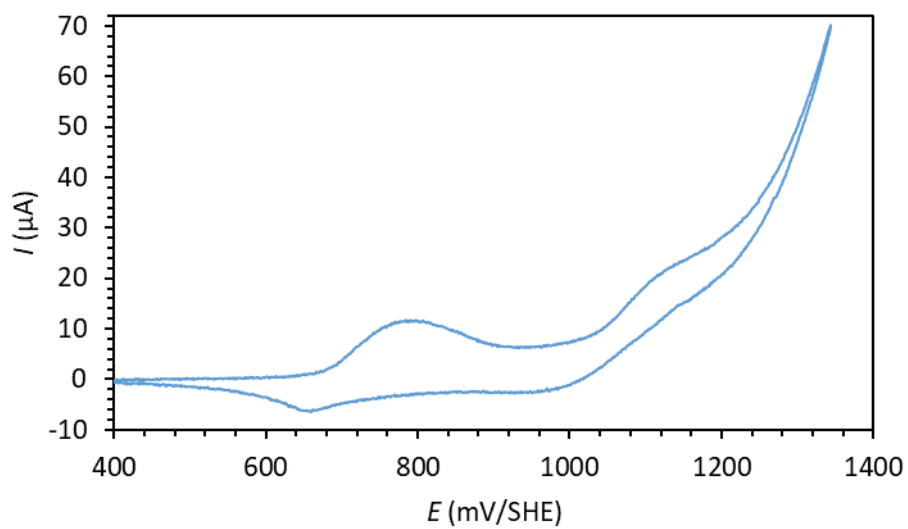


Figure 85 : Voltammograms obtained at 0.1 mV/s for the LDH Co/Fe thin film in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ buffer solutions (IS 0.05 M) pH 9

Annexe 5

Electrochemical characterization of Co/Fe 6/2 LDH using slurries: coupling chronocoulometry and alkalinity

Figure 86 shows the cyclic voltammogram obtained with the Co/Fe LDH slurry (Co 0.05 mol/L) in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ solution (pH 9, IS 0.05M) using a carbon felt macroelectrode (110 cm^2). In agreement with the data previously acquired on Co/Fe LDH thin film, Co/Fe LDH slurry is characterized by two shoulders relative to the oxidation and the reduction of cobalt which are respectively observed at 0.84 V/SHE and 0.64 V/SHE.

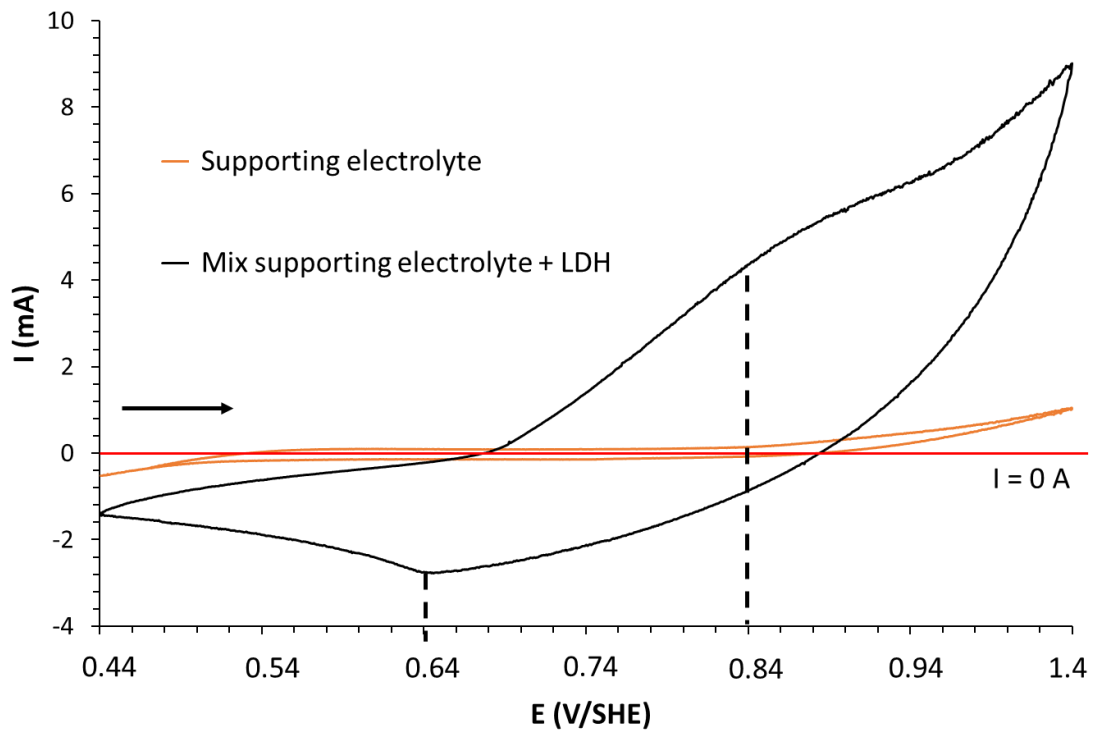


Figure 86 : Cyclic voltammogram of Co/Fe LDH slurry (Co 0.05 mol/L) at 1mV/s obtained using carbon felt macroelectrode ($S = 110 \text{ cm}^2$) in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ solution (pH 9, IS 0.05M)

For a better insight of the redox phenomena, the electrochemical characterization of Co/Fe 6/2 LDH slurries was performed by coupling chronocoulometry and alkalinity measurements. Chronocoulometry, at constant potentials, was successively performed at 0.84V/SHE for Co^{II} oxidation reaction and 0.64 V/SHE for Co^{III} reduction reaction. Alkalinity measurements were conducted, versus time, at each potential, to check carbonate anions capture and release (carbonate anions intercalation and deintercalation).

Figure 87 shows chronocoulometry measurements carried out at a constant potential value of 0.84 V/SHE in NaHCO₃/Na₂CO₃ supporting electrolyte (pH 9, IS 0.05M), in the absence (S0, 0.05 hour) and in the presence of LDH slurry (S1, volume: 150 mL, Co/Fe LDH: 2.16 g/L; Co 1.6×10⁻² mol/L or 2.4 mmol, interlayer CO₃²⁻: 0.4 mmol).

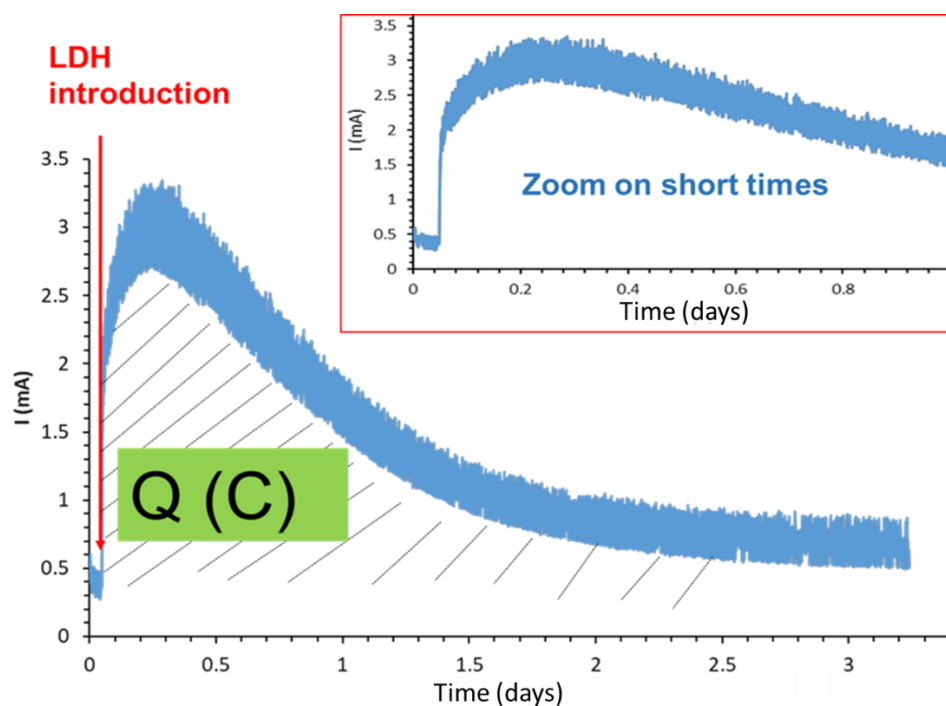


Figure 87 : A part of the chronoamperogram obtained from chronocoulometry measurements at 0.84V/SHE in NaHCO₃/Na₂CO₃ supporting electrolyte (pH 9, IS 0.05M), in the absence (0.05 hour) and in the presence of LDH slurry (volume: 150 mL, Co/Fe LDH: 2.16 g/L; Co 1.6×10⁻² mol/L, 2.4 mmol, interlayer CO₃²⁻: 1.2 mmol).

The addition of LDH within the supporting electrolyte resulted in an oxidizing current response in agreement with the Co^{II} oxidation reaction within the LDH layers. Versus time, the current reached a baseline value, in agreement with the residual current of the oxygen evolution reaction on the carbon-felt electrode catalyzed by the LDH [362], [440]. The resulting current response was integrated ($Q = 232$ Coulomb) to determine the number of electrons transferred during the electrolysis (S1; 213 Coulomb giving rise to 2.21 mmoles of electroactive Co (i.e. 92% of electroactive Co if considering ideal reaction efficiency of 100%). Even if the oxidation phenomenon may be related to the known electronic transport within the LDH structure due to an electron hopping mechanism between adjacent cobalt centres [442] in which Fe should also play a role [209], the concomitant Co^{II} and H_2O oxidation reactions did not allow an accurate determination of the percentage of $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox active sites.

Thereafter, alkalinity measurements were used to investigate CO_3^{2-} intercalation/deintercalation and thus $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox active sites.

Figure 88 shows alkalinity titration curves obtained from 10 mL of the supernatant of centrifuged samples (12 mL) taken from (i) S0, the Co/Fe LDH slurry 2.16 g/L in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH=9, ionic strength 0.05 M) as well as the same stock slurry, (ii) oxidized at 0.84 V/SHE, S1 and (iii) reduced at 0.64 V/SHE, S2.

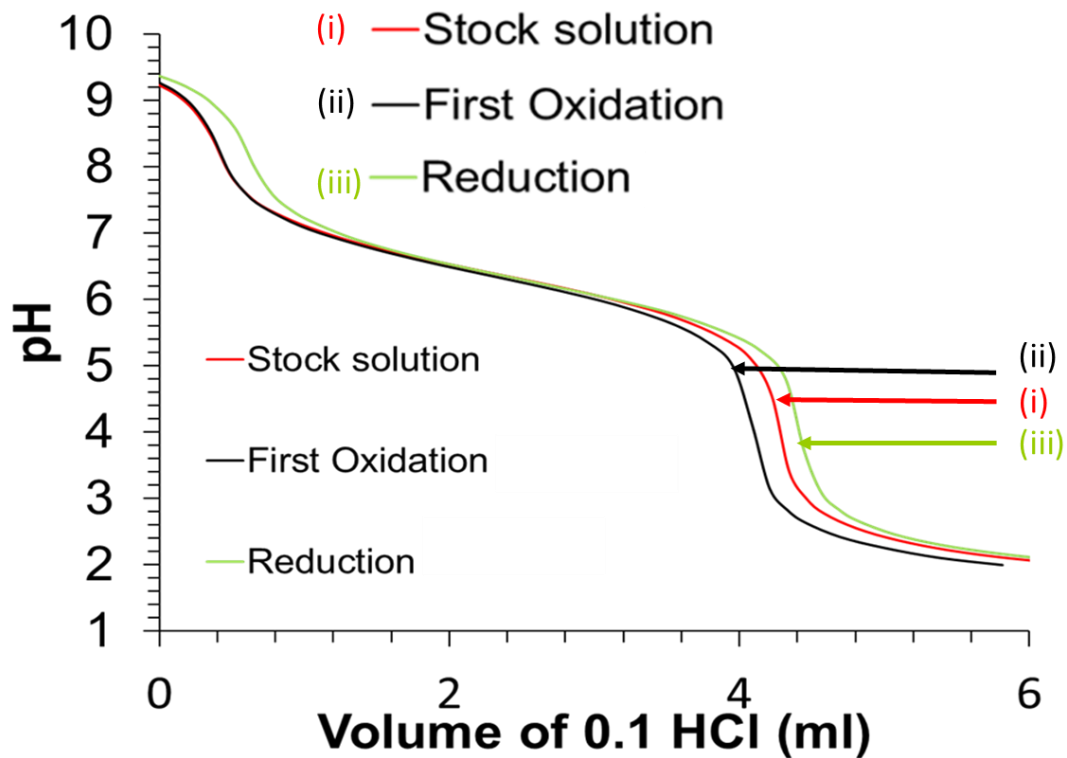
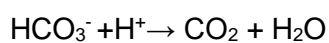
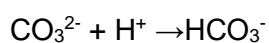


Figure 88 : Alkalinity titration curves obtained from the stock solution S0, sample S1 and sample S2

The alkalinity titration curves show two distinct equivalence points, respectively at 8.3 and 4.5 pH values, in agreement with the two following reactions:



Total alkalinity was determined by titration of the sample to the endpoint. The equivalent volume was calculated by the inflexion point determined from the derivative of the curve recorded pH value versus titrant volume.

The physical, the chemical and the electrochemical characteristics of (i) S0, the Co/Fe LDH slurry 2.16 g/L in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH=9, ionic strength 0.05 M), the same stock slurry, (ii) oxidized at 0.84 V/SHE, S1, (iii) reduced at 0.64 V/SHE, S2 and (iiii) reoxydized at 0.84 V/SHE, S3, are presented in Table 14. Data were compared taken into account that the oxidation and the reduction of 100% of the 2.4 mmoles Co^{II} within the LDH should involve the intercalation and the deintercalation of 1.2 mmoles of carbonate anions. Considering 100% efficiency of a reversible redox reaction, alkalinity should decrease and increase by 8 mmol/L, under the investigated experimental conditions.

Table 14 : Physical, chemical and electrochemical characteristics of (i) S0, the Co/Fe LDH slurry 2.16 g/L in NaHCO₃/Na₂CO₃ (pH=9, ionic strength 0.05 M), (ii), the same stock slurry S1, oxidized at 0.84 V/SHE, S2, reduced at 0.24 V/SHE and S3, reoxydized at 0.84 V/SHE

| | Stock slurries | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | S0 | S1 | S2 | S3 |
| Applied potential (V/SHE) | - | 0.84 | 0.24 | 0.84 |
| Alkalinity (mmol/L) measurements conducted in 10 mL using HCl 0.1 mol/L | 44.3 (±3×10 ⁻²) | 42.1 (±3×10 ⁻²) | 44.5 (±3×10 ⁻²) | 40.4 (±3×10 ⁻²) |
| Concentration of intercalated/deintercalated carbonate anions (mmol/L) | | 2.14 | 2.34 | 2.15 |
| Concentration of intercalated/deintercalated carbonate anion if 100% of cobalt is electroactive (mmol/L) | 8 | | | |
| Percentage of intercalation/deintercalation (%) | - | 27 | 29 | 28 |
| LDH metal ratio M(II)/M(III) for an initial 6/2 | 6/2 | 4.2/2 | 6/2 | 4.2/2 |
| Mass of CO ₂ captured/released (mg) for 2.16 g of LDH | - | 94 | 103 | 94 |
| Mass of captured/released CO ₂ (Kg) per ton of LDH | - | 44 | 48 | 44 |
| CO ₂ release efficiency (%) | - | - | 100 | - |

Alkalinities differ as function of the applied potential. Decreases or increases in alkalinity are respectively in agreement with the intercalation and deintercalation of carbonate anions in the interlayer space and therefore with the cobalt oxidation and reduction. The comparison between the concentration of intercalated/deintercalated carbonate anions and the theoretical one for which LDH contains 100% of Co^{III} (mmol/L) clearly indicate that around 30% of Co is electroactive. The reversibility of the redox action appears total. In agreement with the electrochemical reaction written below, the electroactive LDH formula varies between $\text{Co}_6^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_1$ and $\text{Co}_{4.4}^{\text{II}}\text{Co}_{1.6}^{\text{III}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_{1.8}$.

The capture performances is 44 kg of CO_2 per ton of Co/Fe LDH, which is around four times lower than the best performances found for MEA and CaCoAl LDO.

The oxidation and reduction of the Co/Fe slurry was investigated by the coupling of chronocoulometry and alkalinity measurements. Experiments strengthened the oxidation and the reduction of $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox couple constituting the Co/Fe-LDH sheets in agreement with the intercalation and deintercalation of carbonate anions in the interlayer space. The reversible redox reaction reached 30%, probably due to a hopping mechanism in agreement with bibliography [209].

The capture performances of 44 Kg of CO_2 by ton of Co/Fe LDH is suitable in order to design and develop a large-scale prototype.

Coupling chronocoulometry and infrared FTIR

Another method to evaluate the intercalation-deintercalation process, engendered by the oxidation and the reduction of the cobalt in the LDH, is to analyze the absorbance of the interlamellar carbonates band by infrared FTIR. The absorbance of the light, in the region where carbonates bands are situated in FTIR spectrums, depends on the concentration present as per Beer-Lambert equation [477].

During electrolyses (oxidation – reduction), a part of the samples taken to undergo alkalinity measurements was removed a part and dried in order to have solid powder to be analyzed by FTIR.

Figure 89 shows FTIR spectra of the carbonates band for Co/Fe LDH (Reference – black dots), oxidized Co/Fe (red dots) and reduced Co/Fe (green dots).

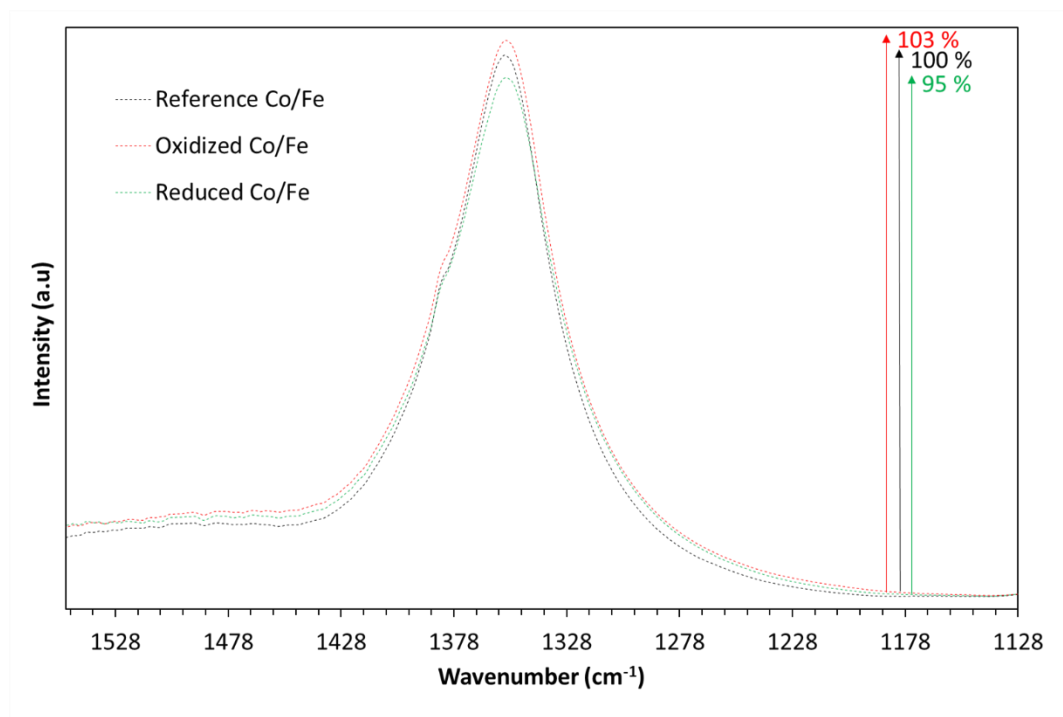


Figure 89 : Zoom of FTIR spectra on the carbonates band for reference Co/Fe (black), oxidized Co/Fe (red) and reduced Co/Fe (green)

The zoom on the carbonates band (Figure 89) shows that the absorbance of the carbonates is the highest for the oxidized sample (red dots), then for the Co/Fe reference sample (black dots) and the least for the reduced Co/Fe (green dots). Results are in good terms to certify that the oxidation of the cobalt constituting the LDH evoke the intercalation of the carbonates and so the increase of its intensity observed by FTIR. On the other side, by reducing the oxidized cobalt present in the LDH there is a decrease on the carbonates band's intensity. The difference of magnitude of 8% between the oxidized and the reduced Co/Fe samples respectively fortifies the interpretation of intercalation and de-intercalation of carbonates anions.

The coupling of chronocoulometry and FTIR experiment was held to fortify the alkalinity measurements and to strengthen the idea of intercalation/deintercalation during oxidation/reduction.

With a view to make the electrochemical process more efficient in terms of cobalt oxidation/reduction reaction rate, LDH was mixed with a mineral carbon in order to enhance and maximize the electron transfer in such composite material.

Annexe 6

Annex 6 summarize all the data acquired for both the faradic redox reaction and the capacitance route provided by Co/Fe 6/2 LDH coating, during the oxidation of Co^{II} to Co^{III} ; i.e. the intercalation of CO_3^{2-} anions and the associated de-intercalation of H_2O during the faradic process.

table 15 : Values of different parameters used for the curves drawings

| | | | | |
|-------------------------------------|------|-------|-------|-------|
| Scan Rate(mV/s) | 0.1 | 1 | 10 | 20 |
| Square Root of SR (mV/s) | 0.32 | 1.00 | 3.16 | 4.47 |
| I_{ox} (μA) | 4.07 | 20.32 | 67.71 | 94.14 |
| I_{red} (μA) | 3.40 | 10.15 | 54.15 | 80.27 |
| I_{Cox} (μA) | 0.89 | 6.77 | 46.33 | 74.01 |
| I_{Cred} (μA) | 0.44 | 5.13 | 32.00 | 48.28 |
| I capacitive (μA) | 0.23 | 0.82 | 7.17 | 12.86 |
| Q_{ox} (mC) | 3.40 | 2.27 | 1.19 | 0.85 |

Annexe 7

Synthesis of LDH-coated carbon mineral composite: Co/Fe 6/2 LDH-C

In order to enhance the conductivity of the Co/Fe 6/2 LDH, different synthesis of LDH-coated carbon mineral composite were realized using Ketjen Black nanoparticles for further electrochemical characterization.

Before each synthesis, 0.06g of KB was added to a 90°C milli-Q water under sonication and the mixture was used for different synthesis. For the first synthesis, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15 M) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.05) reagents were added to the Ketjen black mixture. Then, the alkaline solution (NaOH 2.8 M and Na_2CO_3 0.7 M) was added drop by drop until pH 11. For the second synthesis, after the addition of Co and Fe salts to the Ketjen black mixture, the solution was freeze-dried at -80°C. The alkaline solution was then added to the Co/Fe/Ketjen Black mixture. In the third synthesis, the alkaline solution was added to Ketjen Black mixture before the addition of the $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ reagents. The fourth solution was prepared in a similar way to first one, but the alkaline solution was regulated at 10°C. The fifth synthesis was realized under ultra-sonication by adding simultaneously the reactants and the alkaline solution to the Ketjen Black mixture.

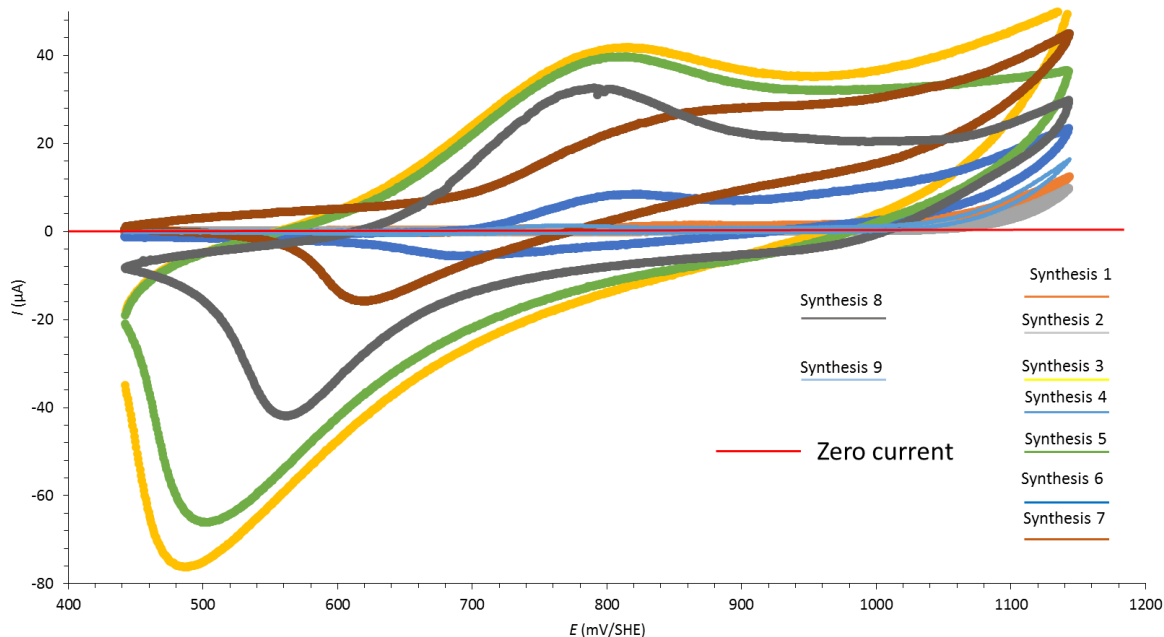


Figure 90 : Voltammograms obtained for the nine syntheses of LDH-coated carbon mineral composites

Preliminary results obtained on LDH mineral carbon composites

In order to enhance the conductivity of the Co/Fe 6/2 LDH, different synthesis of LDH-coated carbon mineral composite were realized using Ketjen Black nanoparticles for further electrochemical characterization. Nine synthesis were performed. Annex 7 shows all the voltammograms obtained for the nine synthesized composites. By comparing the intensity of the oxidation and the reduction peaks of the nine voltammograms, the third and fifth synthesis gave the composites, which showed the highest intensity current.

Figure 91 shows voltammograms obtained for the third and the fifth composites in $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ buffer solution (pH 9, IS 0.05M) at 0.1 mV/s. table 16 presents the characteristics of $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox couple within the Co/Fe-6/2-LDH mineral carbon composites. It also presents the capacitive current associated with the two coatings at 0.1mV/s.

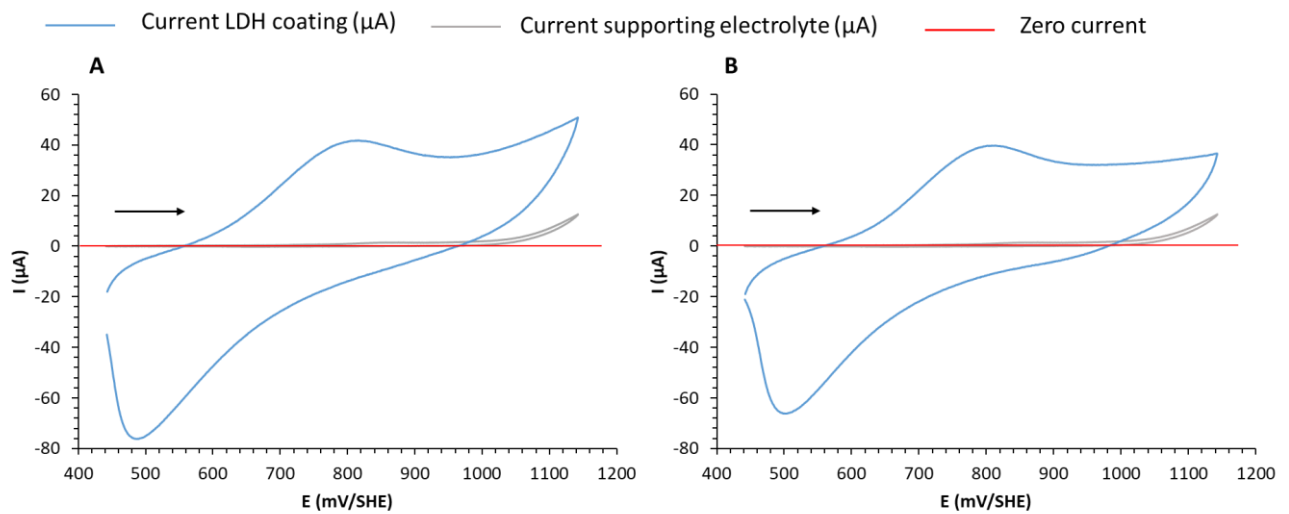


Figure 91 : Voltammogram obtained with Co/Fe-6/2-LDH-coated carbon mineral composites. A: third synthesis, B: fifth synthesis. $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ buffer solution (pH 9, IS 0.05 M); scan rate: 0.1 mV/s.

table 16 : Characteristics of $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox couple and capacitive current associated with the coating of Co/Fe-6/2-LDH-coated carbon mineral composites

| Synthesis | E_{OX} (V/SHE) | E_{RED} (V/SHE) | ΔE (V/SHE) | I_{OX} (μA) | I_{RED} (μA) | Capacitive current (μA) |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Third | 0.8 | 0.49 | 0.35 | 41 | -70 | 40 |
| Fifth | 0.8 | 0.5 | 0.35 | 40 | -66 | 35 |

Whatever the investigated protocol (co-precipitation via the introduction of the basic solution containing 2.8 M of NaOH and 0.7 M of Na_2CO_3 into the KB suspension or the opposite), the characteristics of the oxidation and reduction peaks as well as the capacitive current are similar. In comparison with data acquired without KB, the use of KB allowed the increase in:

- the oxidation and reduction peaks; which are respectively 2 and 7 times higher;
- the reversibility of the $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redox couple ($\Delta E_{\text{p Co/Fe-6/2-LDH-coated carbon mineral composites}} = 65 \text{ mV} < \Delta E_{\text{p Co/Fe-6/2-LDH}} = 95 \text{ mV}$)

According to the bibliography, the pH of the synthesis is an important factor to obtain various morphologies and pore structures [140]. For example, for heat-treated products obtained from LDH which synthesis pH was higher than pH_{PZNC} , higher CO_2 capture capacity was observed. The synthesis pHs were in good agreement with those realized in the absence of KB ($pH \sim 11 \gg pH_{PZNC} \sim 8.0$). The particles morphologies should not differentiate from one synthesis to another due to the same synthesis pH value.

The use of ultra-sonication for the preparation of the KB slurries should have enhance the dispersion of KB particles. Moreover, decreasing the particle size increases the specific surface areas of the solid [132], [478] and this can greatly modulate their properties. For example, the use of LDH precursors which synthesis allowed the obtainment of high specific surface areas (i.e. under sonication) showed high CO_2 capture capacity when using the corresponding LDO [479].

The use of dispersed KB nanoparticles as conductive supporting material as support for nucleation and growth of LDH particles significantly enhance the oxidation and the reduction of Co^{III}/Co^{II} within the Co/Fe 6/2 LDH layers.

Nevertheless, the use of KB increases four times the capacitive current. Investigations are in progress by using EQCM such as to determine the interest in coating KB by Co/Fe 6/2 LDH for CO_2 capture: the use of EQCM should help to compare faradic and capacitive performances.

Annexe 8

Electrochemical blank tests

All the blank test were made with a filter $F= 200$ Hz, a potential range between 0.444 and 1.144 V, and the comparison was based on the Intensity and mass difference Δm versus potential curve compared to SHE.

The I versus E curve showed at scan rate $=1$ mV/s a total absence of LDH oxidation and reduction peaks situated between 644 and 844 mV, only the oxidation peak of water is observed around 1300 mV. However, the Δm versus E curve showed a slight increase in mass from 8 ng to 10 ng from 500-1000 mV corresponding to the deposition of particles oxidized from the solution.

This mass difference have small values and are not significant.

At a scan rate $=10$ mV/s same results as 1 mV/s, where no LDH oxidation nor reduction peaks were observed and the mass variation is quasi constant at 12 ng.

At a scan rate $=20$ mV/s, it is obvious that no oxidation or reduction of LDHs peaks occurred but the mass differences varies between 10 ng and 13 ng.

Since all the tests at different scanning rate showed no oxidation nor reduction peaks corresponding to the LDHs along with no major difference in mass variation, the electrode is clean and ready to be used for the deposition of the LDH.

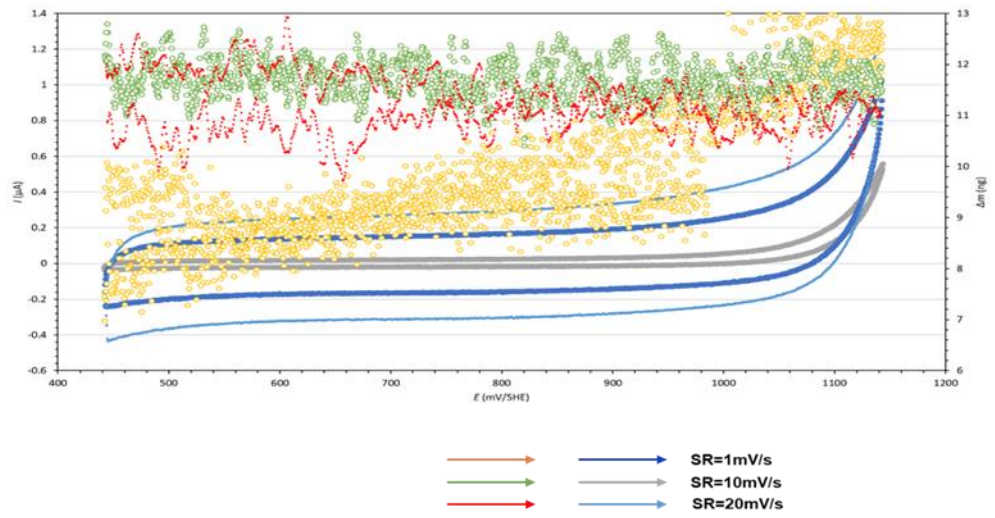


Figure 92 : Voltammograms of blank tests

Annexe 9

Preliminary experiments

In order to measure the total capture/release capacity of the Co/Fe LDH during electrolysis in an aqueous media, the alkalinity titration seems to be the most effective way. As function of the redox state imposed on the mix supporting electrolyte and CoFe slurry, the cobalt constituting the LDH sheets will change its valence. During oxidation, a fraction of the divalent cobalt will be oxidized to trivalent cobalt. This excess of positive charge will cause the intercalation of carbonated species from the supporting electrolyte. Moreover, during the reduction process, the trivalent cobalt will return to its initial state Co^{II} and the carbonated species will be deintercalated from the LDH structure to the supporting electrolyte. Therefore, in order to study and quantify the carbonated species seized from the supporting electrolyte during oxidation and released during reduction, elimination of LDH particles through $0.1\mu\text{m}$ filtration was necessary for studying of the pure supporting electrolyte during the alkalinity measurements.

A full study was held on the Co/Fe LDH slurry in order to ascertain full elimination of LDHs particles from the slurry samples to ensure that none residual LDH particle will affect the alkalinity determination, by using $0.1\mu\text{m}$ filters. $0.1\mu\text{m}$ serial filtrations helped to determine how many filtrations are necessary to reach this goal.

Six CoFe LDH suspensions numbered from one to six were studied. The numbers given to the solutions are related to the times of filtrations undergone; suspension number N is filtrated only N times. After the filtration process, the filtrate was studied; an alkalinity measurement was held to investigate if there is a change in the carbonated species all over the filtration process. In addition, chemical analysis by atomic absorption spectroscopy was also held in order to identify if there is any LDH particle passed the filter (by analyzing the cobalt and the iron concentration).

The alkalinity data for a two milliliters of each filtrated LDH suspension (titrated with 10^{-2} M HCl), are represented in Figure 93. The concentrations of carbonates (orange), hydrogen carbonates (blue), and the total alkalinity are represented for each number of filter used. The initial pH (black dots) also plotted.

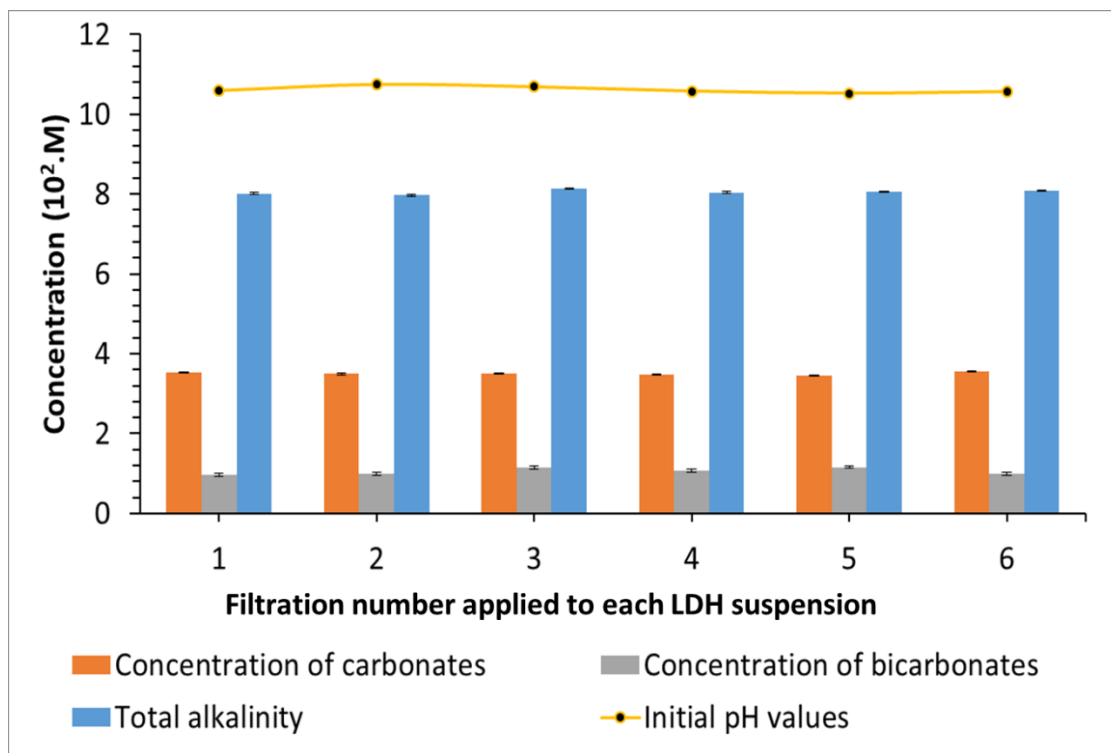


Figure 93 : Alkalinity titration for Co/Fe suspension for different filters

For each filtration process, the average point, the standard deviation and the standard error are given in Table 17. The standard deviation was calculated specially for the total alkalinity in order to evaluate if the deviation is too high comparatively to the one established during the electrolysis.

Table 17 : Alkalinity titration data for the equivalence points and pH measurements

| | [CO ₃ ²⁻] | [HCO ₃ ⁻] | Total alkalinity | pH |
|---|----------------------------------|----------------------------------|------------------|-------|
| Average (10 ⁻² mol/L) | 3.50 | 1.10 | 8.00 | 10.60 |
| Standard deviation (10 ⁻⁴ mol/L) | 3.40 | 8.40 | 5.60 | 7.80 |
| Standard error (%) | 0.01 | 0.42 | 0.70 | 0.03 |

All over the number of filtration the suspension has undergone, the concentration of CO₃²⁻ and HCO₃⁻ kept stable and did not change, with a standard deviation lesser than 6×10⁻⁴ mol/L. The value of the standard deviation gives a hint about the homogeneity of the alkalinity titration all over the six different filtrates. The ratio between [CO₃²⁻]/[HCO₃⁻] which translates the speciation between the carbonated species, did not change also (with an average value of 3.1).

Also, the initial pH did not change all over the filtration process, the standard deviation is less than 0.08 for the six measurements, which means that the filters did not affect the initial measured pH during the titration.

Consequently, we can say that the filtration process using one filter or six filters will not change the speciation of the carbonated species into the LDH slurry neither the total measured alkalinity. The calculated standard deviation for the total alkalinity measured is less than 5.6×10^{-4} mol/L, which is lesser than the changes occurred during the electrolysis.

Therefore, if the measured alkalinity changed during the electrolysis process we can be sure that it is due to the LDH oxidation/reduction occurring.

In addition to the alkalinity measurements, atomic absorption spectroscopy was held on the filtrate also to quantify if there is any Co/Fe LDH passage through the filters or not. The limit of quantification of the machine for the cobalt and the iron is 10^{-6} M. For each sample, no cobalt neither iron were detected. The absence of detecting cobalt or iron in the filtrated solutions means that all the LDH particles were trapped by the filters and that the use of one filter gives the same results as using of six different filters. Hence, the filtration of the LDH suspension showed that the filters will not change any chemical aspect (alkalinity) and that they eliminate the LDH particles (detection up to 10^{-6} M).

As the LDH suspension will be in direct contact with the prepared supporting electrolyte during electrolysis, it is important to verify its stability by the monitoring of the alkalinity as function of the time without any electrochemical constraint. The idea is to study as function of the time if there is an interaction between electrolyte and LDH, or a change of the alkalinity due to the mixing LDH and supporting electrolyte. Also to investigate if the supporting electrolyte could affect the dissolution of the LDH or not.

The supporting electrolyte used is a buffer solution composed of $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (90%/10%) at a pH of 9 and an I.S of 0.05 mol/L. The concentrations of carbonates and hydrogen carbonates in the supporting electrolyte are presented in Figure 94 and Figure 95.

In order to accomplish the study, a triplicate of three different concentrations of the Co/Fe LDH slurry were mixed with the supporting electrolyte. The concentrations of LDH used were chosen to be in the same range as the ones used for electrolysis. All the batches undergone this protocol; they were mixed with the supporting electrolyte, during 15 minutes, one day or five days. After the investigated time,

samples were led to be decanted. The filtered supernatants were analyzed by SAA and alkalinity titrations.

Let us note that the total volume of the investigated diluted slurries remained the same (90 mL). A volume of 2, 4 and 8 mL of concentrated slurry (pH 11) was added to complementary volume of the buffered $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 9, I.S 0.05 M) supporting electrolyte.

Preliminary to alkalinity titrations, analyses by atomic absorption spectroscopy revealed that no trace of cobalt or iron was detected above the limit of quantification (10^{-6}M) into the filtered supernatants. Therefore, under the investigated experimental conditions, the solubility of the LDH Co/Fe does not affect the alkalinity determinations.

Figure 94 and Figure 95 respectively show the carbonates and hydrogen carbonates concentrations, as determined by alkalinity titrations, versus the total concentration of cobalt into the LDH slurries.

Let us note that the addition of the concentrated LDH slurry synthesized at pH 11, slightly affects the alkalinity and inorganic carbon speciation of the supporting electrolyte. That is the reason why, CO_3^{2-} and HCO_3^- content did not linearly change versus the LDH content. It is also the reason why the addition the concentrated LDH slurry affects the CO_3^{2-} content whereas it slightly affects the HCO_3^- one.

Whatever the solid/water ratio, the interaction duration does not affect the total amount of carbonates and hydrogen carbonates, *i.e.* the standard deviation overlaps versus time.

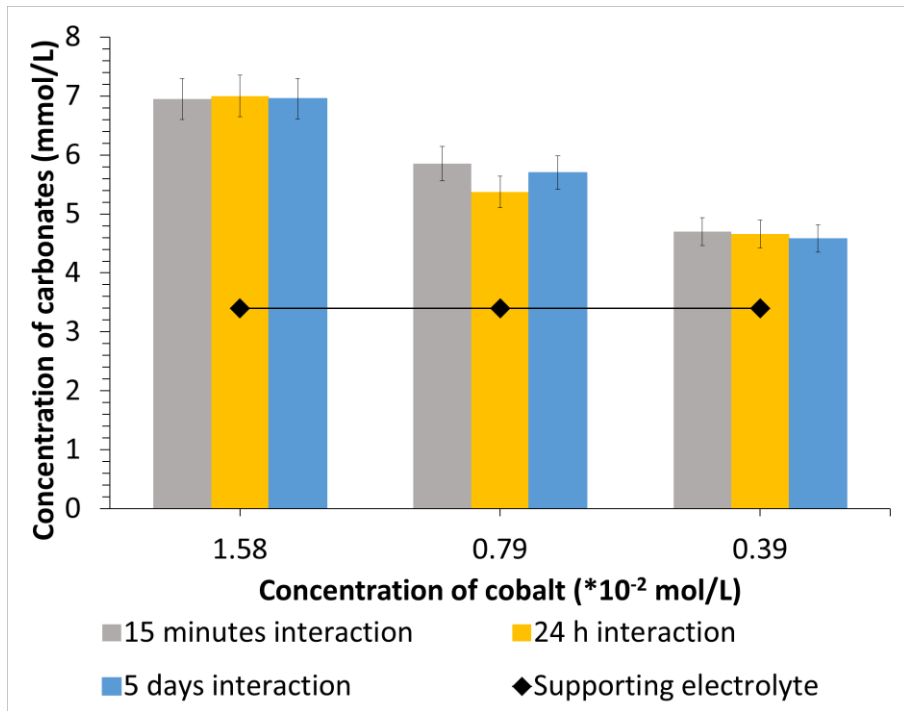


Figure 94 : alkalinity equivalence points for carbonates at different cobalt concentrations and interaction time with the supporting electrolyte

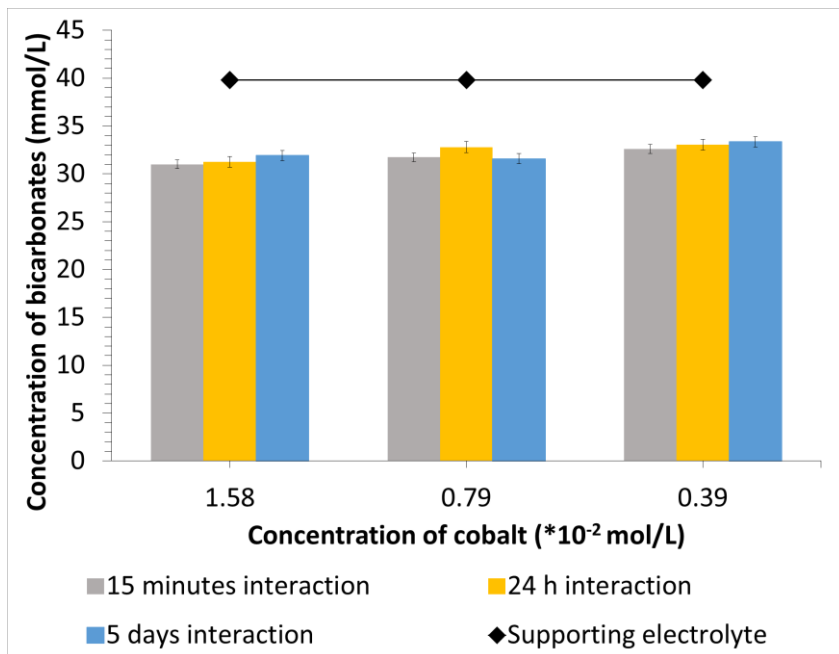


Figure 95 : alkalinity equivalence points for hydrogen carbonates at different concentrations and interaction time with the supporting electrolyte

The interaction between the Co/Fe LDH slurry and the supporting electrolyte at different concentrations and for various interaction durations showed that there is no chemical interaction occurring between the particles and the supporting electrolyte. This interpretation gives the possibility to mix them and use them for the electrochemical experiments. In addition, the stability of the LDH particles and the solubility of LDH particles that do not affect the alkalinity measurements under the investigated conditions. These experiments give the go-ahead to mix the LDH suspension and the supporting electrolyte for the electrochemical characterizations.



Centre scientifique et technique
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009
45060 – Orléans Cedex 2 – France
Tél. : 02 38 64 34 34 - www.brgm.fr