



**HAL**  
open science

# Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs

Gérôme Godillot

► **To cite this version:**

Gérôme Godillot. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14597 . tel-00986640

**HAL Id: tel-00986640**

**<https://theses.hal.science/tel-00986640v1>**

Submitted on 3 May 2014

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Gérôme GODILLOT**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique et de Bordeaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

## **Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs**

---

Directrice de recherche : Mme L. GUERLOU-DEMOURGUES

Soutenue le 16/10/2012

Après avis de :

**M. T. BROUSSE**  
**M. D. LARCHER**

Professeur - Université de Nantes  
Professeur - UPJV, Amiens

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

**M. T. BROUSSE**  
**M. D. LARCHER**  
**M. P. BERNARD**  
**Mme A. ROUGIER**  
**M. P.-L. TABERNA**  
**Mme L. GUERLOU-DEMOURGUES**  
**M. C. DELMAS**

Professeur - Université de Nantes  
Professeur - UPJV, Amiens  
Ingénieur de Recherche - SAFT, Bordeaux  
Directrice de Recherche - ICMCB, Bordeaux  
Chargé de Recherche - CIRIMAT, Toulouse  
Professeur - IPB, Bordeaux  
Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Président, Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinatrice  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur



Fini, c'est mieux que parfait...



# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du groupe « Energie : Matériaux et batteries » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dirigé par Monsieur Claude Delmas et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux (ENSCBP), dirigée successivement par Messieurs François Cansell et Jean-Marc Heintz. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Je suis également très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Thierry Brousse, Directeur du Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA) à Nantes, en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Qu'il me soit permis de remercier à nouveau Monsieur Thierry Brousse, ainsi que Monsieur Dominique Larcher, Professeur au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) à Amiens, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Patrick Bernard, Ingénieur de Recherche à SAFT Bordeaux, et Madame Aline Rougier, Directrice de Recherche à l'ICMCB, pour leur participation en tant qu'examineurs.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à Madame Liliane Guerlou-Demourgues, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB), qui a dirigé cette thèse avec un savant équilibre entre enthousiasme et exigence. Je la remercie pour son implication et la conscience professionnelle qu'elle n'a cessé de manifester au cours de ce travail. Nos discussions nous ont permis de progresser dans la compréhension des phénomènes observés, et de proposer des hypothèses solides sur des questions existentielles comme la position du proton dans le spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Au cours de ces trois années et quelques mois, j'ai pu apprécier ses qualités humaines qui se sont manifestées à travers son soutien, sa pédagogie et sa gentillesse. Au-delà de mes remerciements, je lui adresse toute ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée et mon amitié sincère.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec le Centre Inter-universitaire de Recherche de d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Pierre-Louis Taberna, Chargé de Recherche au CNRS et co-directeur de cette thèse, qui a très largement contribué aux résultats présentés. Je le remercie de m'avoir formé au monde des supercondensateurs, ainsi que d'avoir assuré le SAV par téléphone pour m'aider à résoudre les problèmes techniques que je rencontrais à Bordeaux. Mes remerciements s'adressent également au Professeur Patrice Simon, qui a toujours su trouver du temps pour me faire profiter de son expérience. Je remercie enfin l'ensemble des membres de l'équipe « Revêtements et Traitements de Surface » du CIRIMAT pour leur accueil chaleureux et leur aide précieuse lors de mes séjours à Toulouse, et notamment Barbara Daffos, Pascal Lenormand, Emilie Perre, Julie Ségalini, Rongying Lin, Peihua Huang, Jérémy Come, Etsuro Iwama, Eider Goikoela, ...

Mes plus sincères remerciements vont à Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, qui a pris le temps de suivre cette thèse malgré un emploi du temps très chargé. Ses larges compétences, son esprit critique, et sa culture scientifique ont amplement contribué à la qualité de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie tout particulièrement Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS et responsable du groupe « Energie : Matériaux et batteries », pour ses conseils avisés, sa grande disponibilité, et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Michel Ménétrier, Ingénieur de Recherche au CNRS, qui, au-delà notre étude de RMN, a manifesté un intérêt réel vis-à-vis de l'ensemble de ces travaux. Je le remercie pour nos discussions enrichissantes, ainsi que pour sa participation à la quête du proton. J'en profite pour remercier également Hua Huo, collègue de bureau pour un temps, qui a réalisé l'ensemble des expériences de RMN et a participé activement à leur compréhension.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les membres de l'ICMCB avec qui j'ai pu collaborer : Eric Lebraud et Stanislas Pechev pour la diffraction des rayons X, Laetitia Etienne et Patrick Rosa pour l'analyse chimique, François Weill, Sonia Gomez et Cathy Denage pour la microscopie, Rodolphe Decourt pour les mesures électriques, Dominique Denux et Philippe Dagault pour les mesures thermiques, Lydie Bourgeois pour les analyses IR et Raman, Christine Labrugère pour l'XPS. Merci aussi à Cyril Aymonier, même si nos synthèses en milieu supercritique n'ont pas été très concluantes. Je remercie également Stéphane Toulin pour son aide précieuse au niveau de la bibliographie, ainsi que les services administratifs et techniques. Ayant collaboré avec tous les

groupes et centre de ressources du laboratoire, je remercie plus généralement l'ensemble du personnel de l'ICMCB afin de n'oublier personne.

Une mention spéciale à Cathy Denage, que je remercie infiniment (et je pèse mes mots). Elle a, par son expérience incomparable, été un soutien technique permanent pour moi (comme pour toute l'équipe). Mais je la remercie surtout pour avoir su endurer ma présence au bureau voisin, et mon incorrigible tendance à bavarder.

Je remercie également tous les membres du groupe 2, en particulier Marie Guignard, Sabine Goma, Dany Carlier, Alain Levasseur, Brigitte Pecquenard et Philippe Vinatier du côté des permanents, Mathieu, Hideyuki, Jean-Marcel, Antoine, Michel U., Vincent, Benoît M. (ah, humour quand tu nous tiens), Elena et Elodie pour les non-permanents, sans oublier les anciens Adrien, Alexandra, Jessica, Benjamin, Nicolas, Khiem, Hanane (merci pour l'ambiance dans le bureau), Benoît F., Christophe C., Rafik (bonne chance au pays des caribous), Kaïs, Romain, Jérémy et Mélissa (dernière collègue de bureau, mais pas des moindre !), et tous les autres, ... Merci aussi aux deux stagiaires Isadora Payencet (déjà maman !) et Andrei Klementov qui ont travaillé avec moi sur  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Enfin, un remerciement tout particulier à mes collègues de randonnée qui sont devenus des amis : Philippe (Panama boy), Laurent (le dessinateur), Aurore (Hello, Kitty), Delphine (la montagne ça vous gagne) et Christophe (merci à toi pour nos nombreuses discussions et nos éternels débats – parfois scientifiques – et n'oublie pas : fini, c'est mieux que parfait !). Merci à tous pour l'ambiance dans le groupe et pour tous ces moments inoubliables.

Un grand merci enfin à ma famille, Célia et mes amis pour m'avoir supporté ces trois années.



# Sommaire

---

## Introduction générale 1

---

## Chapitre I : Etude bibliographique 7

---

I.1. Le stockage de l'énergie électrique	9
I.1.1. Un peu d'histoire	9
I.1.2. Stockage réversible de l'énergie électrique	10
I.1.2.1. Les condensateurs diélectriques	11
I.1.2.2. Les accumulateurs	11
I.1.2.3. Les supercondensateurs	12
I.2. Les supercondensateurs	13
I.2.1. Les différents types de supercondensateurs	13
I.2.1.1. Les supercondensateurs électrostatiques	13
I.2.1.2. Les pseudocondensateurs	14
I.2.1.3. Les supercondensateurs hybrides	15
I.2.3. Marché et applications	15
I.2.4. Les supercondensateurs à base de cobalt	17
I.3. Description des principales phases au cobalt	19
I.3.1. Hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt	19
I.3.1.1. Les hydroxydes $\alpha$ -Co(OH) <sub>2</sub> et $\beta$ (II)-Co(OH) <sub>2</sub>	19
I.3.1.2. Les oxyhydroxydes $\beta$ (III)-CoOOH et $\gamma$ -" $H_xCoO_2$ "	20
I.3.2. La phase spinelle Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24
I.4. Travaux antérieurs réalisés sur les phases spinelle au cobalt	27
I.5. Références	28

## Chapitre II : Synthèse de phases spinelles nanométriques de type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Influence du milieu de synthèse 31

---

II.1. Introduction	33
II.2. Synthèse des oxydes de cobalt	33
II.2.1. Phases spinelles nanométriques	33
II.2.2. Composé de référence HT-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	36
II.3. Structure	36
II.4. Morphologie	38
II.5. Analyse chimique	40
II.6. Propriétés électroniques	42
II.7. Conclusion	43
II.8. Références	45

<b>Chapitre III : Etude de phases nanométriques lithiées de type <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> – Effet d'un traitement thermique</b>	<b>47</b>
III.1. Introduction	49
III.2. Préparation des échantillons et nomenclature	49
III.3. Diffraction des rayons X	50
III.3.1. Etude in situ	50
III.3.2. Etude ex situ	61
III.4. Analyse thermique	63
III.5. Analyse chimique	65
III.6. Etude par spectroscopies Raman et IR	69
III.6.1. La phase HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$	69
III.6.2. Les phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$	71
III.6.2.1. Spectres basse fréquence	71
III.6.2.2. Spectres haute fréquence	77
III.7. Spectroscopie de RMN	80
III.7.1. RMN du $^7\text{Li}$	80
III.7.2. RMN du $^1\text{H}$	86
III.7.2.1. Etude du pic isotrope	86
III.7.2.2. Etude des bandes de rotation	86
III.7.2.3. Nature du signal de RMN du $^1\text{H}$	90
III.8. Discussion : position du proton dans les spinelles nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$	96
III.9. Propriétés électroniques	99
III.10. Morphologie	103
III.11. Discussion : mécanisme réactionnel	106
III.12. Conclusion	108
III.13. Références	110

<b>Chapitre IV : Caractérisation électrochimique de phases nanométriques lithiées de type <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	<b>113</b>
IV.1. Introduction	115
IV.2. Définition du système	115
IV.2.1. Fenêtre de potentiels	116
IV.2.2. Contribution de la mousse de nickel	118
IV.3. Optimisation de l'électrode à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$	119
IV.3.1. Effet de la pression	119
IV.3.2. Effet de l'ajout de noir de carbone	119
IV.3.3. Effet de la température de synthèse	123
IV.3.3.1. Voltamétrie cyclique	123
IV.3.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	125
IV.3.3.2.1. Choix d'un circuit électrique équivalent	125
IV.3.3.2.2. Interprétation des courbes d'impédance	128
IV.3.3.3. Sélection du matériau optimal	131

---

IV.4. Mécanismes de stockage des charges	132
IV.4.1. Variation de la vitesse de balayage	132
IV.4.1.1. Macroélectrode	132
IV.4.1.2. Microélectrode	135
IV.4.2. Etude d'une électrode au cours du cyclage électrochimique	137
IV.4.2.1. Etude ex situ	137
IV.4.2.1.1. Diffraction des rayons X	138
IV.4.2.1.2. Microscopie électronique à balayage	140
IV.4.2.2. Etude in situ	142
IV.4.3. Discussions	145
IV.4.3.1. Mécanisme électrochimique	145
IV.4.3.2. Nature du stockage des charges	148
IV.5. Stabilité chimique et électrochimique	149
IV.6. Premiers résultats en milieu neutre	150
IV.7. Comparaison avec les performances de la littérature	151
IV.8. Conclusion	152
IV.9. Références	154

## **Chapitre V : Assemblage d'un supercondensateur hybride carbone activé / nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

---

V.1. Introduction	161
V.2. Electrode négative : carbone activé (AC)	162
V.2.1. Description du matériau	162
V.2.2. Propriétés électrochimiques	162
V.3. Equilibrage des électrodes	166
V.3.1. Principe	166
V.3.2. Description du système électrochimique	168
V.3.3. Supercondensateur équilibré ( $R = 0.74$ )	169
V.3.3.1. Premiers résultats	169
V.3.3.2. Activation	171
V.3.3.3. Cellule activée	174
V.3.4. Influence du rapport des masses ( $0,5 \leq R \leq 1,25$ )	175
V.3.4.1. Etude à bas régime	175
V.3.4.2. Etude en puissance	180
V.3.5. Vieillesse électrochimique	181
V.3.6. Comparaison avec les autres systèmes aqueux	183
V.4. Conclusion	183
V.5. Références	185

---

## **Conclusion générale et perspectives**

---

<b>Annexes</b>	<b>193</b>
A. Diffraction des rayons X	195
B. Analyse thermique	198
C. Analyse chimique	199
D. Spectroscopies	203
E. Texture des matériaux	205
F. Mesures électriques	208
G. Caractérisations électrochimiques	209
Références	217
<b>Liste des abréviations</b>	<b>219</b>

---

---

## **Introduction générale**

---



# Introduction générale

La forte progression démographique mondiale – le nombre d’habitants devrait dépasser 9 milliards en 2050 selon l’ONU – associée au développement économique rapide des pays émergents ne cesse d’accroître la demande mondiale en énergie. Une hausse de 30% d’ici à 2030 est même prévue par l’Agence Internationale de l’Energie (AIE) [1]. De plus, les réserves limitées en combustible fossile et la remise en question du nucléaire conduisent à se tourner vers de nouvelles sources d’énergie. Enfin, les émissions de gaz carbonique à l’origine des problèmes de pollution et du réchauffement climatique imposent d’exploiter des énergies propres. La conjugaison de ces trois éléments rend ainsi incontournable le développement des énergies renouvelable (solaire, éolien, biomasse, géothermie).

Cependant, elles sont intermittentes pour la plupart et doivent donc être stockées, entre leur conversion sous forme d’énergie électrique et leur utilisation. Parallèlement au développement de nouvelles énergies, la recherche s’est donc également orientée vers les dispositifs de stockage de l’énergie électrique.

Plusieurs modes de stockage ont ainsi été étudiés (chimique, cinétique, thermique), et en particulier les accumulateurs électrochimiques ou batteries (nickel/hydrure métallique, lithium-ion, ...) et les supercondensateurs. Ces deux systèmes sont basés sur la conversion réversible d’énergie chimique en énergie électrique et sont complémentaires, les batteries possédant de grandes densités d’énergie et les supercondensateurs pouvant délivrer de grandes densités de puissance. Les supercondensateurs, en plein essor depuis les années 1990, sont utilisés depuis de nombreuses années dans des dispositifs de petit format (10 F / 2,5 V) pour des applications de type électronique de puissance telles que la sauvegarde de données ou le tampon de puissance. Les potentialités en terme de performances ont amené les industriels, dont les chefs de file sont l’américain Maxwell ou le coréen Nesscap, à envisager, en passant à des formats plus conséquents (plusieurs kW), d’étendre le champ des applications des supercondensateurs aux domaines militaire, spatial, aéronautique ou au transport (véhicule hybride et tramway). Cependant, si les supercondensateurs atteignent aujourd’hui des puissances qui semblent suffisantes pour répondre à ce type de besoins (notamment dans le cadre des véhicules hybrides), ils souffrent encore d’une densité d’énergie limitée (5-10 Wh/kg environ) [2]. L’exigence des applications nécessite donc d’augmenter les densités d’énergie, afin que les supercondensateurs puissent jouer pleinement leur rôle de source de puissance, en complément des sources d’énergie que sont les batteries.

Outre les systèmes à base de carbones activés où l'énergie est stockée sous forme électrostatique, un deuxième axe de recherche visant à augmenter les densités d'énergie porte sur le développement des supercondensateurs hybrides. Ces systèmes associent une électrode stockant les charges sous forme électrostatique (de type condensateur à double couche électrochimique) à une électrode de type batterie effectuant un stockage faradique (réaction redox). Cette approche, initiée dès 1999 par l'équipe d'Amatucci (USA) qui a mis au point des systèmes charbon actif/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [3], est prometteuse à plus d'un titre : augmentation de la tension de cellule ( $U_0$ ) et disponibilité de la totalité de l'énergie stockée entre  $U_0$  et  $U_0/2$ . Certains systèmes sont déjà commercialisés, tels que C/NiOOH (Saft), C-Pb/PbO<sub>2</sub> (Furukawa Electric), et C/PbO<sub>2</sub> (Axion Power). Parmi les supercondensateurs hybrides carbone/oxydes actuellement étudiés, le système carbone/MnO<sub>2</sub> est très prometteur du fait de son fonctionnement en milieu aqueux, à des tensions pouvant atteindre 2 V, de sa stabilité en vieillissement et de son coût [4,5]. Néanmoins, la conductivité électronique médiocre de la phase MnO<sub>2</sub> limite les performances du système. Par conséquent, tous les travaux visant à une amélioration des propriétés de conductivité électronique et ionique constituent des axes de recherche intéressants à développer.

Dans ce contexte, les oxydes de cobalt conducteurs de type spinelle Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> développés dans notre laboratoire sont de bons candidats en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur. En effet, F. Tronel et M. Douin ont étudié pendant leur thèse des oxydes de cobalt micrométriques préparés par oxydation électrochimique de CoO dans différentes solutions alcalines [6,7]. Ces matériaux, dont la structure est proche de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sont caractérisés par la présence d'ions lithium et hydrogène, de lacunes de cobalt ainsi que d'ions Co<sup>4+</sup> au sein de leur structure. Ils présentent de très bonnes propriétés électroniques, avec des valeurs de conductivité de l'ordre de 10<sup>-2</sup> S/cm, i.e. supérieures de 4 à 5 ordres de grandeur (à température ambiante) à celle de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stœchiométrique [8]. Il a également été mis en évidence qu'un traitement thermique modéré de ces phases induit des modifications de structure/composition, mettant en jeu un départ d'eau et une augmentation du rapport atomique Co/O, qui améliore encore leur conductivité électronique [9]. Plus récemment, K. M. Shaju a initié au laboratoire la synthèse d'oxydes similaires, mais présentant des dimensions nanométriques [10,11]. De tels matériaux, alliant une bonne conductivité électronique à une texture nanométrique, sont susceptibles de constituer de bons candidats pour les électrodes de supercondensateurs hybrides, en remplaçant MnO<sub>2</sub> peu conducteur.

**Ainsi, la problématique de cette thèse porte sur l'étude de phases spinelles nanométriques conductrices de type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en tant que matériau d'électrode positive pour supercondensateur hybride.**

Trois objectifs ont été définis pour y répondre : (i) synthétiser et caractériser de nouveaux oxydes de cobalt nanométriques, (ii) évaluer leurs performances électrochimiques en tant que matériaux d'électrode et (iii) assembler une cellule complète de supercondensateur hybride carbone activé/oxyde de cobalt.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet ANR (projet SupECCO du programme Stock-E) et est issu de la collaboration entre deux laboratoires : l'ICMCB à Bordeaux pour la synthèse et la caractérisation des matériaux, sous la direction de Liliane Guerlou-Demourgues, et le CIRIMAT à Toulouse pour les tests électrochimiques et l'assemblage du supercondensateur, supervisés par Pierre-Louis Taberna.

Le premier chapitre de cette thèse présente une synthèse bibliographique des différents types de supercondensateurs et de leur fonctionnement, puis des structures des principales phases au cobalt faisant l'objet de ces travaux.

Le deuxième chapitre porte sur l'influence de la composition du milieu de synthèse sur les propriétés structurales et électroniques de phases nanométriques de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . L'objectif est de sélectionner la phase la plus conductrice en vue de l'application de matériau d'électrode visée ; celle-ci fera l'objet du reste de la thèse.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'effet d'un traitement thermique sur le matériau sélectionné dans le chapitre II. Les mécanismes mis en jeu seront tout d'abord explicités. Ensuite, la mise en évidence d'une augmentation de la conductivité par chauffage nous conduira à sélectionner les matériaux optimaux pour l'application de supercondensateur hybride.

Le quatrième chapitre compare les propriétés électrochimiques des phases spinelles nanométrique distinguées au chapitre III et s'attache à élucider les processus de stockage des charges.

Le cinquième chapitre décrit l'assemblage et l'équilibrage d'une cellule complète de supercondensateur hybride carbone activé/oxyde de cobalt.

Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et expose les perspectives découlant de ces travaux.

## Références

- [1] [www.iea.org](http://www.iea.org) (juillet 2012).
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845–854 (2008).
- [3] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, and T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A930–A939 (2001).
- [4] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **16**, 3184–3190 (2004).
- [5] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, and F. Béguin, *J. Power Sources*, **153**, 183–190 (2006).
- [6] F. Tronel, *De nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2003).
- [7] M. Douin, *Etude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2008).
- [8] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **18**, 5840–5851 (2006).
- [9] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **20**, 6880–6888 (2008).
- [10] P. Bernard, L. Goubault, C. Delmas, F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, and K. M. Shaju, Patent FR2884355 (2006).
- [11] K. M. Shaju, L. Guerlou-Demourgues, G. Godillot, F. Weill, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1934–A1940 (2012).

---

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

---

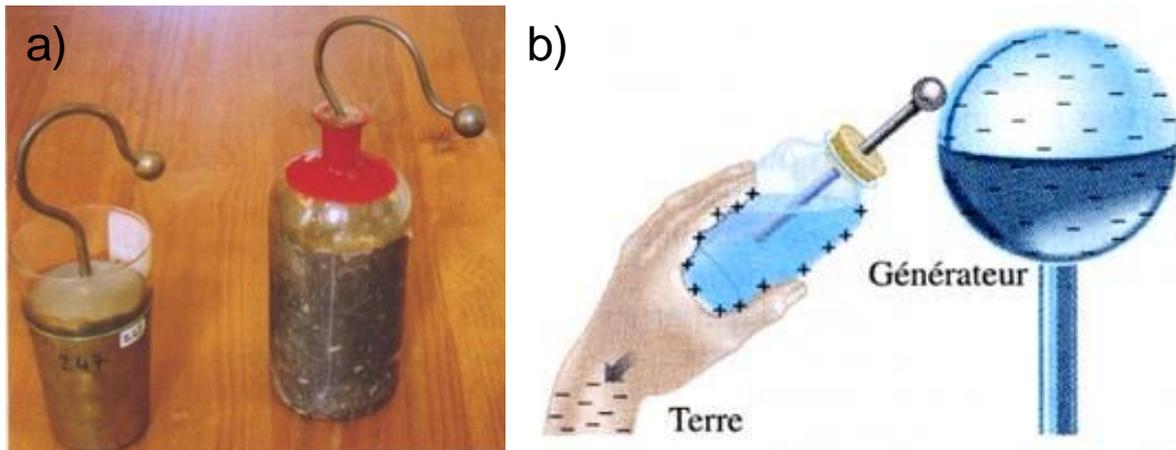


## I.1. Le stockage de l'énergie électrique

### I.1.1. Un peu d'histoire

L'électricité est un phénomène physique connu depuis des milliers d'années, mais sa compréhension ainsi que l'énoncé des grandes lois de l'électrostatique sont très récentes au regard de la très longue période d'applications empiriques. Dès l'antiquité, le philosophe grec Thalès de Milet remarque qu'un morceau d'ambre jaune frotté sur sa toge a la propriété d'attirer les matériaux légers, et se voit ainsi attribuer les premières réflexions sur l'électrostatique. Au XVI<sup>ème</sup> siècle, le scientifique anglais William Gilbert étudie de manière approfondie l'électrisation de différents objets et différencie deux phénomènes d'attraction : les aimants agissent de façon mystérieuse à distance, alors que la force issue d'objets tels que l'ambre provient "d'effluves" du corps frotté. Il nomme d'ailleurs ce phénomène "électricité", du nom grec de l'ambre (elektron). En 1729, Stephen Gray remarque que la nature d'un corps dépend de la manière dont il transmet l'électricité, et classe alors les corps en deux catégories : les conducteurs qui laissent s'enfuir les effluves électriques, et les isolants qui les conservent à leur surface. Sur la base des travaux de Gray, Charles François de Cisternay Du Fay généralise les notions de conducteur et d'isolant. Il montre également en 1733 que deux objets frottés avec de l'ambre se repoussent, tout comme deux objets frottés avec du verre, mais que les objets frottés avec de l'ambre attirent ceux frottés avec du verre ; et conclut alors à l'existence de deux types d'électricité : l'une vitreuse et l'autre résineuse.

Le XVIII<sup>ème</sup> siècle est marqué par un véritable engouement pour les expériences d'électricité statique et tous les objets subissent des expériences d'électrisation. En 1745, le physicien hollandais Pierre de Musschenbroeck tente d'électriser de l'eau contenue dans une bouteille par l'intermédiaire d'une tige métallique plongée à l'intérieur, afin d'en "tirer le feu". Pendant qu'il tient à la main la bouteille en verre (isolant), son élève actionne la machine produisant l'électricité statique. Ne remarquant rien de particulier, Musschenbroeck interrompt l'expérience, mais il reçoit une violente secousse au moment de décrocher la tige. La bouteille de Leyde (Figure I-1) a donc accumulé, "condensé", de l'électricité et constitue de ce fait le premier prototype de condensateur. La bouteille de Leyde est très vite perfectionnée. La "main" est remplacée par des garnitures en étain à l'extérieur de la bouteille (Winkler en 1746), tandis que Daniel Galath met plusieurs bouteilles de Winkler en parallèle (batterie) pour obtenir des étincelles plus importantes. A la même époque, John Bevis (physicien anglais) invente le premier condensateur plat en collant une feuille d'étain sur chaque côté d'une lame de verre. Enfin, en 1756, Franz Aepinius montre que le verre n'est pas nécessaire et que les plaques peuvent être séparées simplement par de l'air.



**Figure I-1** : Bouteille de Leyde : (a) photo [1] et (b) principe de l'expérience de Musschenbroek [2].

Au milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses améliorations ont été apportées au condensateur, mais son fonctionnement reste encore assez obscur. Benjamin Franklin fournit un début d'explication en 1770. Selon lui, quand la bouteille de Leyde est chargée, il y a un excès d'électricité sur la face reliée à la machine et un déficit sur l'autre ; l'établissement d'un contact entre les deux faces rétablit l'équilibre sous l'effet d'une circulation d'électricité. Contrairement à Du Fay, Franklin pense qu'il n'y a qu'une sorte d'électricité, et suppose que ce "fluide" est constitué d'infimes particules. En 1771, Cavendish introduit les notions de potentiel électrique et de capacité, et définit cette dernière comme l'aptitude d'un corps à emmagasiner de l'électricité. Puis en 1778, Alessandro Volta relie ces deux paramètres en montrant que la quantité de charge ( $Q$ ) stockée par un corps soumis à un potentiel ( $V$ ) est proportionnelle à sa capacité ( $C$ ), selon la relation  $Q = CV$ . Enfin, la multiplication des expérimentations et le développement des mathématiques permettent à Charles de Coulomb, Simeon Denis Poisson, Pierre-Simon de Laplace, Karl Friedrich Gauss et Michael Faraday d'établir quelques années plus tard les grandes lois de l'électrostatique.

Aujourd'hui, le condensateur est un composant électronique élémentaire dont la taille peut descendre jusqu'à quelques  $\text{mm}^3$ .

### **I.1.2. Stockage réversible de l'énergie électrique**

Le principe de fonctionnement repose sur la possibilité pour un système de stocker l'énergie électrique fournie par un générateur (charge), puis de la restituer ultérieurement à un récepteur (décharge). Il existe trois grands types de systèmes permettant de stocker réversiblement l'énergie électrique : les condensateurs diélectriques, les accumulateurs et les supercondensateurs. Ces systèmes reposent sur deux modes de stockage des charges : les mécanismes faradiques et

capacitifs. Il semble important de définir au préalable ces deux notions, qui sont à la base des distinctions existant entre les différents systèmes de stockage de l'énergie.

Les processus faradiques convertissent l'énergie électrique sous forme chimique, via la transformation électrochimique des matériaux d'électrode. La quantité de charges stockées est conditionnée par la quantité de matière électrochimiquement active.

Les processus non faradiques, ou capacitifs, reposent entièrement sur le stockage électrostatique de charges à la surface des électrodes (accumulation de charges), sans transformations chimiques ou électrochimiques. La quantité de charges stockées dépend de la tension appliquée.

### I.1.2.1. Les condensateurs diélectriques

Ils sont constitués de deux armatures métalliques (électrodes) séparées par un diélectrique. Le stockage des charges s'effectue uniquement sous forme électrostatique, à la surface du diélectrique. Les processus capacitifs garantissent des transferts de charges rapides, et totalement réversibles, conduisant à de faibles temps de réponse, de fortes densités de puissance et des durées de vie quasi-illimitées. La quantité de charges stockées est proportionnelle à la tension appliquée, le coefficient de proportionnalité étant la capacité, qui est définie par la relation (I-1) :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{d} \quad (I-1)$$

avec  $C$  la capacité (F),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $F \cdot m^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  la permittivité relative du diélectrique,  $S$  la surface des électrodes ( $m^2$ ), et  $d$  la distance entre les deux électrodes (m). Toutefois, les faibles quantités d'électricité mises en jeu (quelques mF) ne permettent pas de stocker des énergies importantes.

### I.1.2.2. Les accumulateurs

Les accumulateurs électriques sont constitués de deux électrodes de natures différentes (une électrode positive et une électrode négative), séparées par un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique). Le stockage des charges est basé sur des processus faradiques, et s'opère par oxydation/réduction des matériaux d'électrode. Les transformations électrochimiques mises en jeu conduisent à des énergies spécifiques importantes, renforcées par le fait que tout le volume du matériau actif participe au stockage des charges. Cependant, les cinétiques des processus faradiques résultant des mécanismes de charge/décharge (transfert de charges, transport de masses, ...) augmentent considérablement les temps de réponse des accumulateurs, limitant ainsi leurs densités

de puissances. Enfin, leur cyclabilité est également restreinte, d'une part du fait que les réactions électrochimiques n'atteignent pas des rendements énergétiques de 100%, et d'autre part à cause des modifications de composition/structure subies par les matériaux d'électrode pendant le cyclage.

### I.1.2.3. Les supercondensateurs

Encore appelés condensateurs électrochimiques ou condensateurs à double couche électrochimique, ce sont des condensateurs électrochimiques présentant de grandes capacités (d'où le préfixe "super"). Ils sont composés de matériaux d'électrode à forte surface spécifique, ce qui leur permet d'accumuler de grandes quantités de charges de surface et d'offrir ainsi des capacités importantes (jusqu'à plusieurs milliers de fois celle d'un condensateur). L'énergie massique de ce type de système est donc largement supérieure à celle des condensateurs diélectriques, mais reste encore inférieure à celle des accumulateurs. D'autre part, les phénomènes de transport ioniques présentant des cinétiques moins rapides (de l'ordre de la seconde) que l'accumulation de charges électroniques à la surface d'un diélectrique, et les tensions de fonctionnement étant également plus faibles, ils proposent des puissances plus faibles que celles des condensateurs.

Ainsi, les supercondensateurs présentent des densités de puissance et d'énergie intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les accumulateurs, comme le montrent le Tableau I-1 présentant les principales caractéristiques des trois systèmes et le diagramme de Ragone de la Figure I-2. L'intérêt des supercondensateurs réside dans leur capacité à fournir une puissance 10 à 100 fois supérieure à celle des accumulateurs, et une énergie 10 à 100 fois plus élevée que celle des condensateurs diélectriques.

	<b>Condensateurs</b>	<b>Supercondensateurs</b>	<b>Accumulateurs</b>
<b>Stockage des charges</b>	capacitif (adsorption de charges)	capacitif (adsorption d'ions)	faradique
<b>Energie (Wh/kg)</b>	< 0,1	1 - 10	30 - 250
<b>Puissance (W/kg)</b>	> 10 000	1000 - 20 000	< 10 000
<b>Temps de charge/décharge</b>	1 $\mu$ s - 1 ms	1 - 30 s	0,2 - 10 h
<b>Cyclabilité</b>	$\infty$	$10^5 - 10^6$	300 - 10 000
<b>Rendement énergétique</b>	$\approx 100\%$	85 - 98%	60 - 95%

*Tableau I-1 : Comparaison des principales caractéristiques des trois systèmes de stockage de l'énergie électrique.*

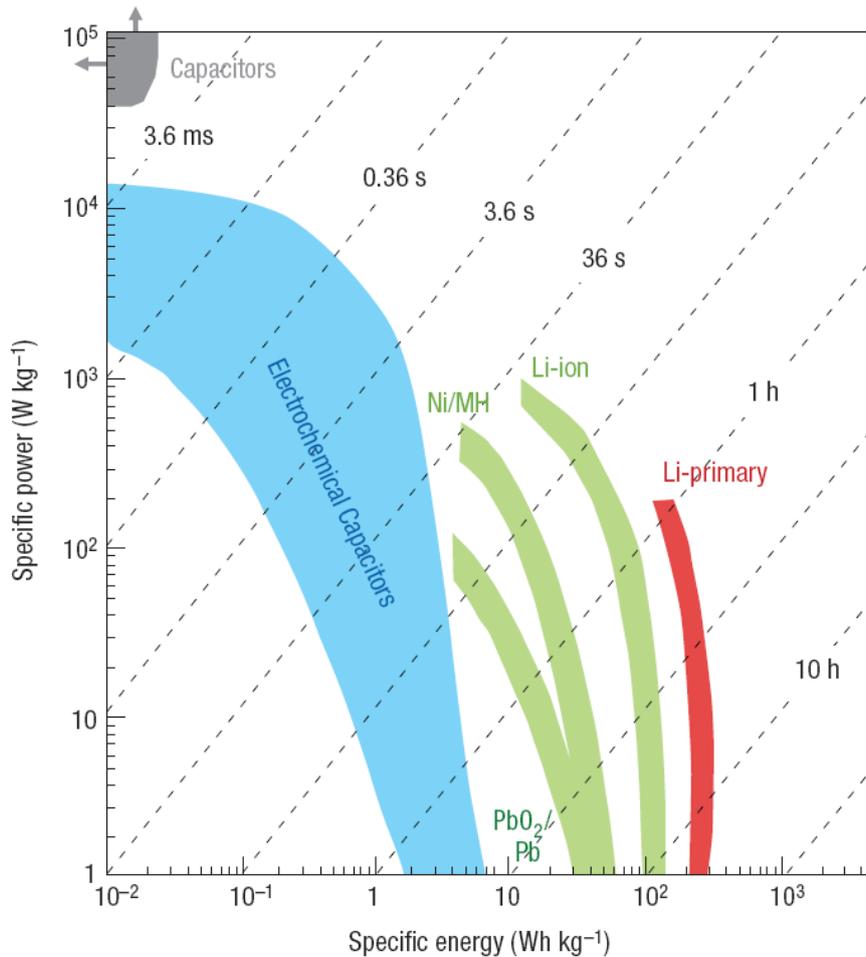


Figure I-2 : Diagramme de Ragone des principaux systèmes de stockage de l'énergie électrique [3].

## I.2. Les supercondensateurs

### I.2.1. Les différents types de supercondensateurs

Les supercondensateurs sont classés dans trois grandes catégories selon leur mode de fonctionnement : les supercondensateurs électrostatiques, les pseudocondensateurs, et les supercondensateurs hybrides.

#### I.2.1.1. Les supercondensateurs électrostatiques

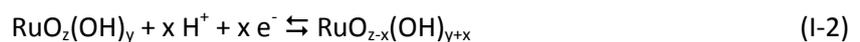
Ce sont des supercondensateurs symétriques constitués de deux électrodes à base de carbones activés. L'intérêt des carbones activés réside dans leurs bonnes propriétés de conduction électronique, mais est surtout lié à leurs surfaces spécifiques particulièrement élevées (jusqu'à

2500 m<sup>2</sup>/g). Le fonctionnement des supercondensateurs électrostatiques, très proche de celui des condensateurs diélectriques, repose sur l'adsorption d'ions à l'interface matière active/électrolyte via la formation d'une double couche électrochimique [4] (processus capacitifs). On parle également de supercondensateurs à double couche électrochimique ou EDLC en anglais (Electrochemical Double Layer Capacitors). Leur capacité (capacité de double couche) dépend donc de la quantité d'ions adsorbés à la surface de l'électrode. Par conséquent, la structure du matériau d'électrode, en particulier son état de surface, sa surface spécifique et sa distribution de taille de pore aura une grande incidence sur ses performances en termes de capacité, justifiant ainsi l'utilisation de carbones activés.

### I.2.1.2. Les pseudocondensateurs

Ces supercondensateurs sont caractérisés par des réactions faradiques de surface. Bien que proches des accumulateurs de par leur mode de stockage des charges (principalement faradique), ces supercondensateurs électrochimiques ont un comportement similaire à celui des condensateurs : la quantité de charge qu'ils emmagasinent est proportionnelle à la tension appliquée ( $Q = CV$ ). Conway les définit d'ailleurs comme supercondensateurs pseudocapacitifs [5] car ils réagissent électriquement comme des condensateurs mais le stockage de charge est d'origine faradique.

L'oxyde de ruthénium est un matériau de choix pour cette application, comme le montre le comparatif des capacités de différents types de supercondensateur présenté dans la Figure I-3. En effet, le ruthénium possède neuf états d'oxydation possibles (0 à +VIII). Les réactions redox sont données dans l'équation (I-2) :



Cet oxyde conduit aux capacités les plus élevées avec plus de 790 F/g [6]. Cependant, le coût et la toxicité de ce matériau limitent son utilisation à des applications très spécifiques. Le développement de supercondensateurs pseudocapacitifs pour un usage courant doit passer par le développement d'oxydes métalliques de moindre coût et de faible impact environnemental. De nombreuses recherches sont donc effectuées dans ce sens sur des oxydes métalliques moins chers et moins toxiques, tels que les oxydes d'étain [7], de nickel [8] ou de vanadium [9]. L'oxyde de manganèse reste cependant l'oxyde le plus largement étudié [10-12]. Le mode de synthèse de ces oxydes influe sur leurs propriétés (surface spécifique, cristallinité, conductivité...) et donc sur leurs propriétés électrochimiques. Ainsi, plusieurs auteurs montrent qu'il est préférable d'avoir des oxydes amorphes, les réactions faradiques entraînant des déformations du réseau cristallin qui sont facilitées dans un matériau amorphe [13]. En raison des réactions faradiques à l'origine du stockage de l'énergie, les

supercondensateurs à base d'oxydes métalliques ont des durées de vie faibles. De plus, ils sont souvent utilisés en électrolyte aqueux, donnant lieu à des tensions d'utilisation plus limitées.

### I.2.1.3. Les supercondensateurs hybrides

Ces supercondensateurs associent une électrode faradique à une électrode capacitive (carbone activé). Ces systèmes reposent sur deux électrodes caractérisées par des modes de stockage différents. On parle aussi de supercondensateur asymétrique, par opposition aux supercondensateurs carbone/carbone symétriques.

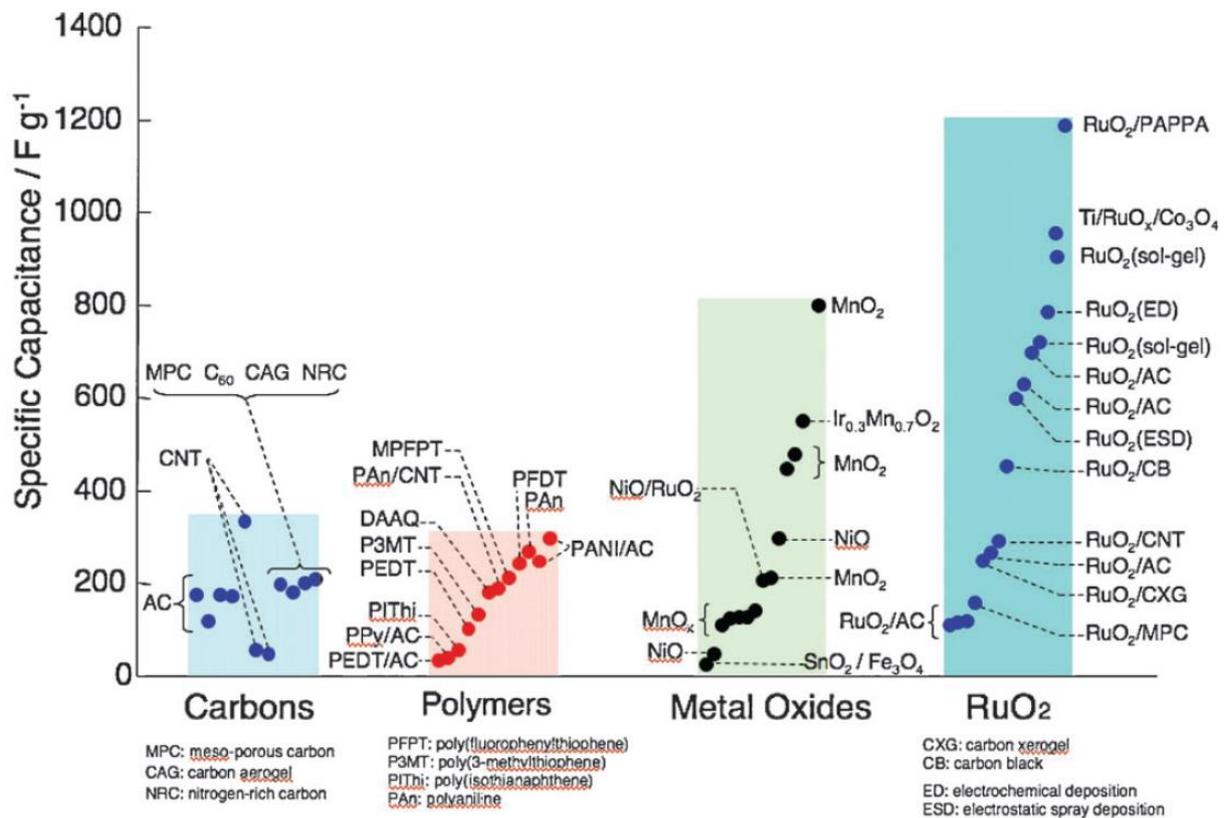


Figure 1-3 : Comparaison des capacités des principaux systèmes de supercondensateurs [14].

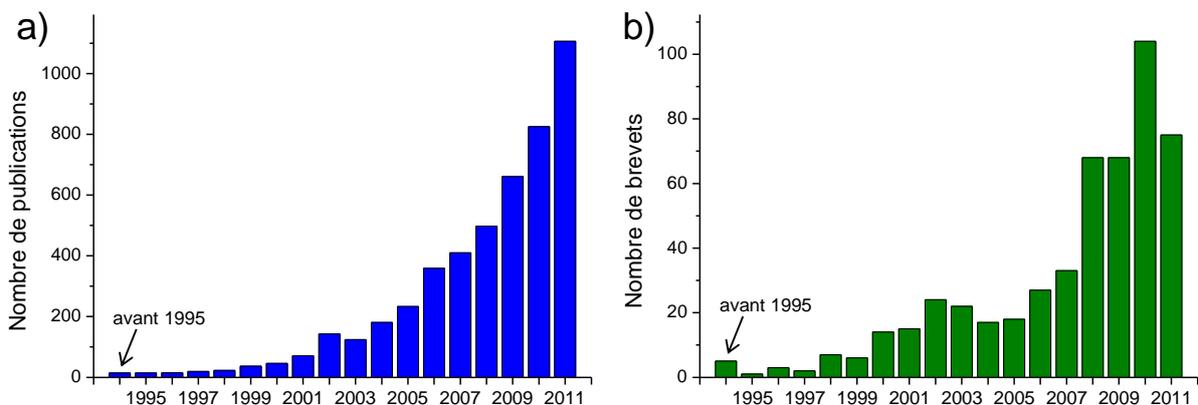
### I.2.3. Marché et applications

En 1957, Becker (General Electric) pose le premier brevet pour un supercondensateur composé d'électrodes à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux [15]. En 1966, la société Sohio Corporation propose un nouveau dispositif avec un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus grande [16,17]. Ce brevet est cédé à NEC en 1971, qui commercialisera avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de "supercapacitor". Ils

sont dans un premier temps réduits à des dispositifs de petite dimension (capacités de quelques farads, énergie spécifique de l'ordre de 0,5 Wh/kg), destinés à des applications de faible puissance, telle que la sauvegarde mémoire.

Dans les années 1990, l'extension des applications aux domaines militaire, spatial, aéronautique et au transport entraîne l'apparition des supercondensateurs de puissance. A titre d'exemple, Airbus a annoncé l'utilisation de supercondensateurs pour l'ouverture des portes des A380 et Maxwell fournit des supercondensateurs pour les tramways électriques de Bombardier à Mannheim (Allemagne). De nombreux constructeurs automobiles étudient également l'intégration de ces systèmes dans les véhicules hybrides (Toyota, BMW, Subaru, Honda), pour assurer par exemple la récupération de l'énergie de freinage.

La raréfaction des énergies fossiles et l'augmentation de la production des gaz à effet de serre accentuant le développement des énergies renouvelables, on constate également une intensification des recherches sur les systèmes de stockage de l'énergie. Parmi eux, les supercondensateurs occupent une place de choix de par leur capacité à fournir de grandes puissances et à stocker de l'énergie. Ainsi, le nombre de publications et de brevets portant sur les supercondensateurs est en constante augmentation. Comme le montre la Figure I-4a, les publications contenant le mot "supercapacitor" dépassent 4700 d'après la base de données Web of Knowledge [18], avec une croissance exponentielle depuis le début des années 2000. On observe une tendance similaire au niveau des brevets publiés dans le monde (Figure I-4b), dont le nombre avoisine les 500 sur les trente dernières années d'après la base de données de l'INPI [19].



**Figure I-4 :** Evolution du nombre de publications (a) et de brevets (b) depuis 1995 [18,19].

Aujourd'hui, les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh/kg et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW/kg. Le Tableau I-2 montre des exemples de supercondensateurs commerciaux.

Fabricant	Tension (V)	Capacité (F)	Résistance (mΩ)	Masse (g)	Energie spécifique (Wh/kg)	Puissance spécifique (kW/kg)	Modèle
Battscap (Bolloré)	2,7	2600	0,35	500	5,3	20	
LS Ultracapacitor	2,8	3000	0,25	650	5,0	10,4	
Maxwell Technologies	2,7	3000	0,29	510	6,0	12	
NessCap	2,7	3000	0,26	530	5,7	9,7	
Nippon Chemi-Con	2,5	2300	1,2	490	4	4,3	

Tableau I-2 : Exemples de supercondensateurs commerciaux [20-25].

#### I.2.4. Les supercondensateurs à base de cobalt

D'après la littérature, le cobalt semble un candidat alternatif au manganèse intéressant pour les applications de type supercondensateur.

Dans un premier temps, le cobalt peut être utilisé pour améliorer les performances de l'oxyde  $MnO_2$  [26-29], mais l'étude précise que l'effet du cobalt donne lieu à des résultats parfois contradictoires, vraisemblablement car ces derniers dépendent de la nature des phases cobaltées mises en jeu. Le cobalt peut être en effet soit directement substitué au manganèse [28], soit présent

sous forme d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxyhydroxyde aux côtés de  $\text{MnO}_2$  [30]. De manière générale, la présence de cobalt tend à augmenter la capacité spécifique de l'oxyde de manganèse [26,28], mais Chang annonce qu'une trop grande quantité de cobalt produit l'effet inverse [29]. D'après Machefaux, l'amélioration de la capacité est due à une augmentation de la surface spécifique ainsi qu'à la mise en jeu d'une capacité pseudo-faradique s'ajoutant à la capacité de double couche, la microstructure et la distribution des tailles de pores jouant également un rôle important [28].

Un certain nombre de travaux mettant en jeu uniquement des phases au cobalt (oxydes ou (oxy)hydroxydes) est également rapporté dans la littérature. A notre connaissance, Lin et al ont été les premiers à préparer de l'oxyde de cobalt par voie sol-gel pour des applications de type électrode de supercondensateurs [31]. Les auteurs ont mis en évidence que l'oxyde calciné à  $150^\circ\text{C}$  ( $\text{CoO}$ ) présente une capacité spécifique d'environ 290 F/g ainsi qu'une excellente stabilité en cyclage. Srinivasan a montré que l'oxyde de cobalt électrodéposé, bien que présentant une capacité plus faible (164 F/g), conduit à de meilleures performances pseudocapacitives (stockage de type rédox) comparées à celles du matériau sol-gel précédent [32]. De manière générale, l'inconvénient des oxydes de cobalt par rapport aux oxydes de manganèse semble résider dans une fenêtre de potentiel réduite de 0,5 V et dans l'obligation de travailler en électrolyte plutôt basique. Certains travaux sont plus spécifiquement dédiés à des matériaux lamellaires tels que  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ , conduisant à une capacité spécifique élevée (860 F/g) [33], à des composites  $\text{Co(OH)}_2$ -zéolithe Y (capacité de 1492 F/g) [34], à des hydroxydes doubles lamellaires Co-Al (capacité spécifique de 684 F/g) [35] ou Co-Ni (2104 F/g) [36], et enfin à un silicate  $\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$  (237 F/g) [37]. Ces derniers matériaux, préparés par précipitation ou électrodéposition, se présentent généralement sous la forme de nanoparticules plus ou moins agglomérées et ont dans certains cas été testés dans des systèmes hybrides complets face à du carbone activé à l'électrode négative. De manière générale, ces matériaux peuvent mettre en jeu des phénomènes pseudocapacitifs dus à des réactions de protonation de surface, voire des réactions d'intercalation/désintercalation au sein des structures.

Attardons-nous enfin plus particulièrement sur les phases spinelle de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Peu de publications relatent de façon explicite l'utilisation de ces phases en tant que matériaux d'électrode pour supercondensateurs. Il faut néanmoins citer Lin et Srinivasan qui ont préparé des phases de ce type par calcination (à des températures supérieures à  $200^\circ\text{C}$ ), le premier de xérogels amorphes d'hydroxyde de cobalt, le second de films minces d'hydroxyde de cobalt électrodéposés sur feuilles d'or [31,32]. Dans ce dernier cas, les films ont été utilisés comme électrode négative face à une électrode positive de  $\text{NiO}$ , la capacité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en tant qu'électrode négative étant alors de l'ordre de 76 F/g. La capacité de films semiconducteurs de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  déposés par une technique de spray pyrolyse sur substrat de verre a été évaluée à 74 F/g [38]. Enfin, des supercondensateurs en films minces tout solide

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (pulvérisation RF)/LiPON (film mince d'électrolyte)/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  ont été élaborés [39]. Les auteurs ont mis en évidence dans ce dernier cas un phénomène de type "intercalation de lithium" et ont noté une amélioration des performances lorsque la conductivité électronique et le caractère amorphe des films augmentent.

Ainsi que nous l'avons annoncé précédemment, l'un des axes de recherche identifiés dans le domaine des supercondensateurs concerne la mise au point de nouveaux systèmes hybrides carbone activé/oxydes de métaux de transition, parmi lesquels le système C/ $\text{MnO}_2$  suscite un vif intérêt de la communauté scientifique, en raison de son fonctionnement en milieu aqueux à des tensions atteignant 2 V et de sa stabilité en vieillissement. Néanmoins, la conductivité électronique médiocre de la phase  $\text{MnO}_2$  limite les performances du système. De manière générale, tous les travaux visant à une amélioration des propriétés de conductivité électronique et ionique constituent donc des axes de recherche intéressants à développer. Dans ce contexte, nous proposons d'utiliser, de tester et d'étudier comme matériau d'électrode de supercondensateurs hybrides des oxydes de cobalt conducteurs de type spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentant une conductivité élevée ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante) due à la présence de cobalt tétravalent [40,41].

## I.3. Description des principales phases au cobalt

### I.3.1. Hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt

#### I.3.1.1. Les hydroxydes $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ et $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$

Les hydroxydes de cobalt peuvent exister sous deux formes : l'une anhydre notée  $\beta(\text{II})$ , et l'autre hydratée notée  $\alpha$ .

L'hydroxyde  $\beta(\text{II})$  cristallise dans la structure du minéral brucite  $\text{Mg(OH)}_2$ . Il s'agit d'une structure lamellaire avec un empilement oxygéné de type T1 [42]. Les atomes d'oxygène sont empilés selon le mode hexagonal compact AB AB parallèlement à l'axe c, et les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques de l'espace interfeuillelet, comme représenté dans la Figure I-5. Plus précisément, les protons se trouvent exactement en-dessous ou au-dessus des atomes d'oxygène, de telle sorte que les liaisons O-H soient parallèles à l'axe c. Cette phase anhydre est appelée  $\beta(\text{II})$  en raison de l'empilement ordonné des feuillettes ( $\beta$ ) et du degré d'oxydation théorique (II) du métal. Elle cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace P-3m1) avec un paramètre  $a_{hex}$  correspondant à

la distance entre deux ions métalliques au sein d'un feuillet  $\text{CoO}_2$ , et un paramètre  $c_{hex}$  représentant la distance séparant deux feuillets.

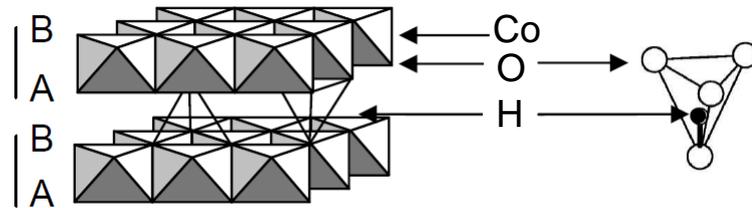


Figure I-5 : Structure de la phase  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  (empilement T1).

La structure de la phase  $\alpha$  dérive de celle de  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  par l'insertion d'une couche de molécules d'eau dans l'espace interfeuille. La phase  $\alpha$  présente une structure dite turbostatique car les feuillets hydroxydes sont tous équidistants et perpendiculaires à l'axe  $c$  ( $\sim 8 \text{ \AA}$  [43]) mais sont désorientés les uns par rapport aux autres. Ce type de structure conduit à un diagramme de diffraction des rayons X avec des raies larges et asymétriques, ce qui rend difficile toute caractérisation précise. Par ailleurs, la phase  $\alpha$  (de couleur bleue) n'est pas stable à l'air et tend à se transformer en phase  $\beta(\text{II})$  (de couleur rose).

### I.3.1.2. Les oxyhydroxydes $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$

Les oxyhydroxydes de cobalt  $\text{CoOOH}$  dérivent des hydroxydes de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  par la désintercalation d'un proton de l'espace interfeuille couplée à l'oxydation de l'ion métallique divalent en trivalent. Le mécanisme d'intercalation/désintercalation du proton dans la structure hôte est topotactique, c'est-à-dire que le squelette structural (les feuillets  $\text{CoO}_2$ ) est conservé. Les oxyhydroxydes de cobalt peuvent également exister sous deux formes : l'une anhydre notée  $\beta(\text{III})$  (dérivée de la forme  $\beta(\text{II})$ ), et l'autre hydratée notée  $\gamma$  (dérivée de la forme  $\alpha$ ).

L'oxyhydroxyde  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R-3m) [44]. Compte tenu de la complexité de la description de la structure en symétrie rhomboédrique, celle-ci est décrite dans une maille hexagonale multiple. Les atomes d'oxygène suivent alors un empilement de type AB BC CA (empilement P3 [42]) et l'espace interfeuille est constitué d'un arrangement de prismes à base triangulaire partageant des arêtes. Chaque prisme partage de plus une face avec l'octaèdre  $\text{CoO}_6$  d'un feuillet et trois arêtes avec trois octaèdres  $\text{CoO}_6$  du feuillet suivant. Les protons sont situés sur l'arête des prismes entre deux atomes d'oxygène, ainsi que le représente la Figure I-6. Les paramètres de maille hexagonaux des phases  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  et  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  sont comparés dans la Figure I-7. Le paramètre  $a_{hex}$ , qui correspond à la distance entre

deux atomes de cobalt dans un même feuillet, diminue significativement au cours de la transition  $\beta(\text{II})$ - $\beta(\text{III})$  en raison de l'oxydation du cobalt. La diminution du paramètre  $c_{\text{hex}}$  résulte de la présence d'un proton en coordination 2 entre deux oxygènes, qui conduit à une distance interfeuillet courte. Ceci est contraire à ce qui est généralement observé dans les phases lamellaires  $A_x\text{MO}_2$  ( $A = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}$  et  $M = \text{métal de transition}$ ) pour lesquelles la désintercalation de l'ion monovalent  $A$  conduit généralement à une augmentation de la distance interfeuillet, à cause d'une diminution de l'écrantage des répulsions électrostatiques entre les feuillets  $\text{MO}_2$  chargés négativement.

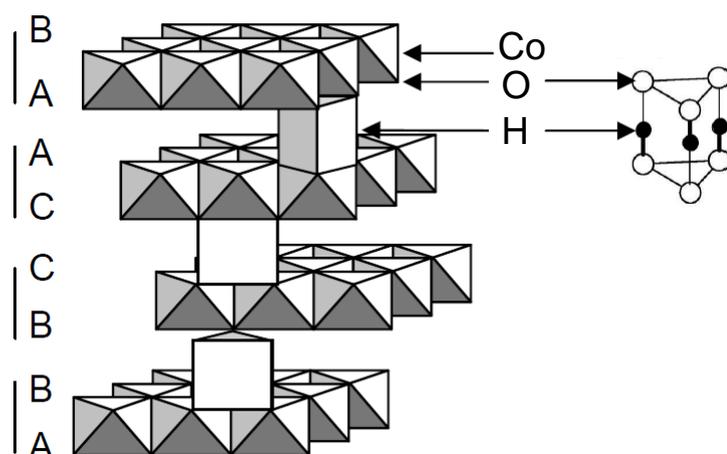


Figure I-6 : Structure de la phase  $\beta(\text{III})$ - $\text{CoOOH}$  (empilement P3).

Les phases hydratées  $\gamma$ -" $\text{H}_x\text{CoO}_2$ " diffèrent des phases de type  $\beta(\text{III})$  par la présence d'ions alcalins et de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. Elles présentent une formule générale de type  $\text{H}_x\text{Na}_y\text{K}_w\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_z$  ( $x+y+w \leq 1$ ) [45,46], le degré d'oxydation moyen du cobalt pouvant varier de 3 à 3,66 [47,48]. L'insertion de molécules d'eau entre les feuillets  $\text{CoO}_2$  entraîne une forte augmentation de la distance interfeuillet et par conséquent du paramètre  $c_{\text{hex}}$ .

Les structures cristallines des hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt et leurs digrammes de diffraction des rayons X sont présentés dans les Figures I-7 et I-8 respectivement. Ces phases feront l'objet d'une étude détaillée dans la partie 7 du chapitre III.

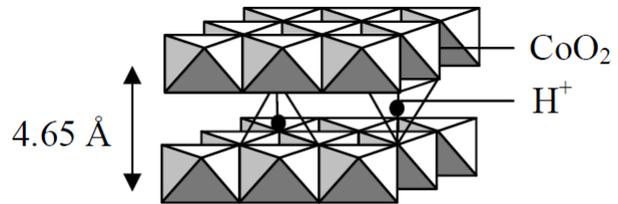
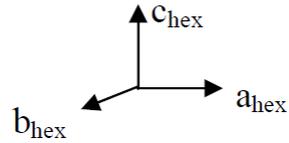
## $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$

P-3m1

$$a_{\text{hex}} = 3.18 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{hex}} = 4.65 \text{ \AA}$$

Empilement T1



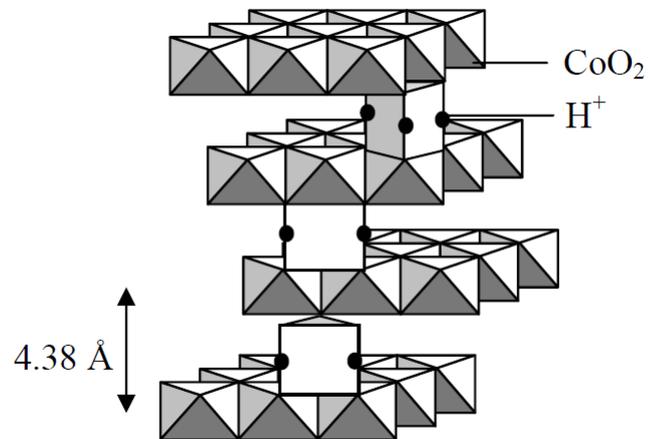
## $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$

R3m

$$a_{\text{hex}} = 2.85 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{hex}} = 13.13 \text{ \AA}$$

Empilement P3



## $\gamma\text{-}''\text{H}_x\text{CoO}_2''$

R3m

$$a_{\text{hex}} = 2.82 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{hex}} = 20.55 \text{ \AA}$$

Empilement P3

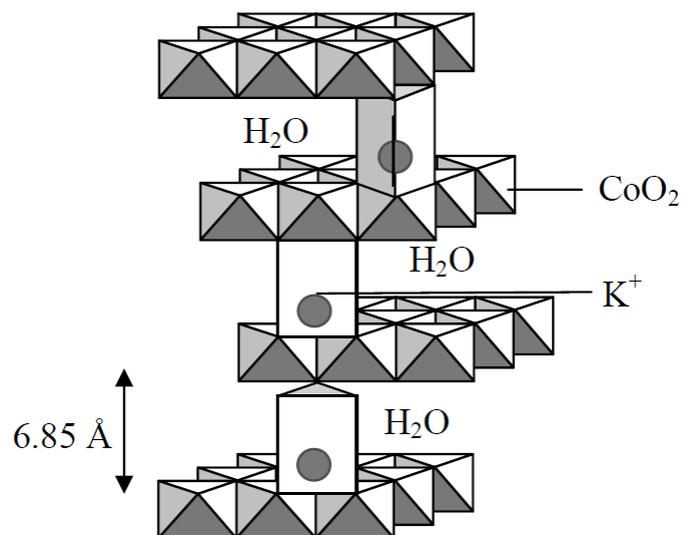
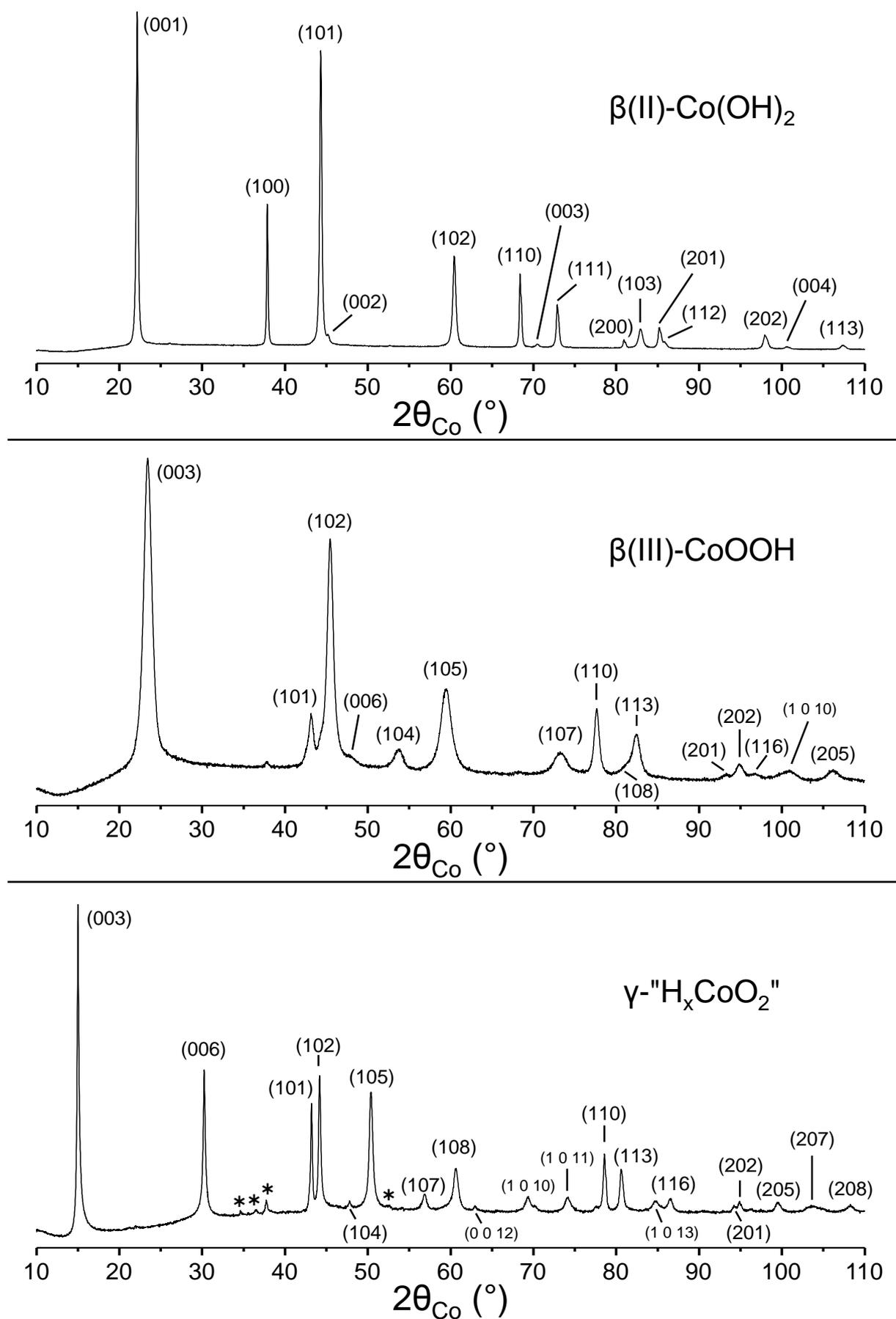


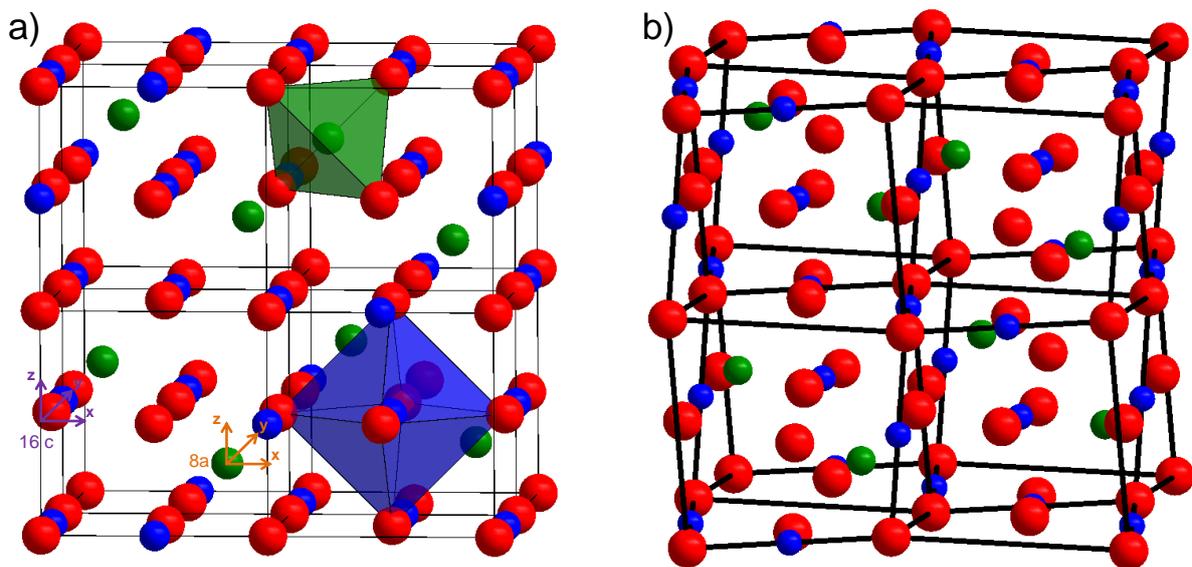
Figure I-7 : Structure des principales phases au cobalt (hydroxydes et oxyhydroxydes).



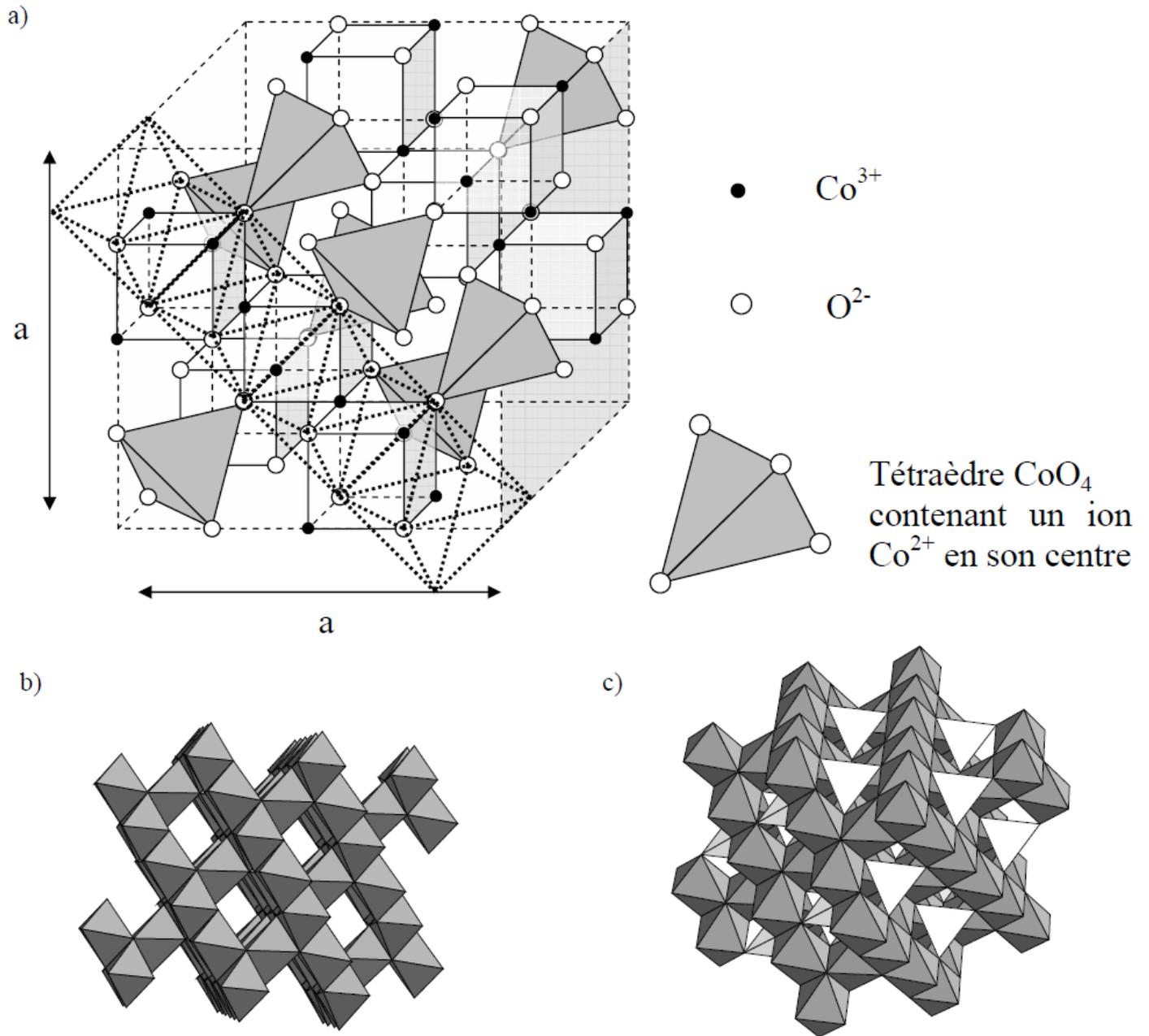
**Figure I-8 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des principales phases au cobalt indexées dans le système hexagonal. Les astérisques (\*) marquent les raies correspondant à une phase résiduelle  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### I.3.2. La phase spinelle $\text{Co}_3\text{O}_4$

Le spinelle est un minéral, oxyde de magnésium et d'aluminium  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent [49]. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cfc (cubique à faces centrées) où les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations trivalents occupent la moitié des sites octaédriques, comme représenté sur la Figure I-9a. Du fait de la différence de charge et de taille des ions situés dans les sites tétraédriques et octaédriques, l'empilement cubique est légèrement distordu, comme illustré dans la Figure I-9b pour la structure de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Ce réseau est alors percé de tunnels formés par les octaèdres vacants qui constituent, eux-aussi, un réseau 3D identique au précédent. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres. La Figure I-10 illustre cette description de structure spinelle.



**Figure I-9 :** a) Structure spinelle constituée d'un empilement cfc idéal d'atomes d'oxygène (en rouge). Les cations divalents occupent un huitième des sites tétraédriques (vert) et les cations trivalents se situent dans la moitié des sites octaédriques (bleu). b) Structure du spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal.



**Figure I-10** : Représentation de la structure spinelle adoptée par la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (a) Maille élémentaire cubique (la position des sites octaédriques est représentée en pointillés). (b) Réseau 3D des canaux d'octaèdres dans une structure spinelle. (c) Représentation 3D de la phase spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec les ions  $\text{Co}^{2+}$  en site tétraédrique et les ions  $\text{Co}^{3+}$  en site octaédrique.

La phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale cristallise dans une structure de type spinelle  $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$  avec un paramètre de maille  $a_{\text{cub.}} = 8,084 \text{ \AA}$  [50]. Elle peut être décrite dans le groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$  où les atomes d'oxygène occupent les sites 32e, les ions  $\text{Co}^{2+}$  les sites tétraédriques 8a et les ions  $\text{Co}^{3+}$  les sites octaédriques 16d. Deux origines, en 16c et 8a, sont généralement utilisées pour décrire la position des atomes. Le Tableau I-3 résume la position des sites cristallographiques en fonction de l'origine choisie ; nous utiliserons l'origine en 8a lors dans cette étude. Le Tableau I-4 décrit le nombre et la nature des sites voisins de chaque site cristallographique de la structure spinelle.

Site	Positions de Wyckoff Origine en 8a			Positions de Wyckoff Origine en 16c		
	<b>8a</b>	0	0	0	1/8	1/8
<b>8b</b>	1/2	1/2	½	3/8	3/8	3/8
<b>16c</b>	1/8	1/8	1/8	0	0	0
<b>16d</b>	5/8	5/8	5/8	1/2	1/2	1/2
<b>32e</b>	x	x	x	x	x	x
<b>48f</b>	x	0	0	x	1/8	1/8

**Tableau I-3 :** Positions de Wyckoff des sites cristallographiques dans la structure spinelle (groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$ ), selon l'origine choisie.

	Sites octaédriques voisins		Sites tétraédriques voisins		
	<b>16d</b>	<b>16c</b>	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>48f</b>
<b>16d</b>	6 (a)	6 (a)	-	2 (f)	6 (f)
<b>16c</b>	6 (a)	6 (a)	2 (f)	-	6 (f)
<b>8a</b>	-	4 (f)	-	-	6 (a)
<b>8b</b>	4 (f)	-	-	-	6 (a)
<b>48f</b>	2 (f)	2 (f)	1 (a)	1 (a)	4 (a)

**Tableau I-4 :** Nombre et nature des sites voisins de chaque site cristallographique de la structure spinelle. Ils sont liés soit par une arête (a) ou par une face (f).

## I.4. Travaux antérieurs réalisés sur les phases spinelle au cobalt

La structure de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale, présentée en détails dans la partie ci-dessus, peut être décrite comme un réseau tridimensionnel  $[\text{Co}_2\text{O}_4]$  d'ions  $\text{Co}^{3+}$  situés dans les sites octaédriques (16d) liés entre eux par les arêtes. Les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques (8a) et sont liés uniquement aux octaèdres par les sommets. Le transfert électronique est impossible entre les ions tétraédriques  $\text{Co}^{2+}$  et les ions octaédriques  $\text{Co}^{3+}$  car les ions  $\text{Co}^{3+}$  ne sont pas stables en environnement octaédrique, et ne se produit donc qu'entre les ions  $\text{Co}^{3+}$  à travers les arêtes communes des octaèdres. La couche  $t_{2g}$  de  $\text{Co}^{3+}$  étant complètement remplie ( $t_{2g}^6$  LS),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stœchiométrique présente un comportement de semi-conducteur avec une faible conductivité électronique [51].

Cependant, la structure spinelle est connue pour pouvoir contenir de nombreux cations métalliques avec différents degrés d'oxydation. Ainsi, les phases spinelles au cobalt substituées ont été abondamment étudiées depuis 80 ans [52]. Récemment, Pyke et al. ont étudié la substitution du cobalt dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par nombreux éléments de transition (Li, Cu, Al, Ga, Mn, Ti, Sn, Ge), et établissent l'existence de solutions solides pour tous ces éléments [53]. Des phases spinelles  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dopées au nickel [54] ou au potassium [55] ont également été examinées, mais la plupart des travaux se concentrent sur la substitution du lithium et montrent dans cas une nette amélioration de la conductivité électronique [51,56-59] par rapport à la phase idéale. Cette propriété est attribuée à la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$  résultant du maintien de l'équilibre des charges lors de la substitution du cobalt par le lithium. En effet, ceux-ci ont une bande  $t_{2g}$  incomplète ( $t_{2g}^5$ ) qui autorise la délocalisation de trous dans le réseau octaédrique, ce qui conduit à des valeurs de conductivité électronique supérieures à celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stœchiométrique. Selon les conditions de synthèse (précurseurs, température), les ions  $\text{Li}^+$  occupent les sites 8a [56], les sites 16d [51] ou les intersites [57], mais peuvent également occuper plusieurs sites en même temps [58,60].

## I.5. Références

- [1] [www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde](http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/18e/bouteilleleyde) (juillet 2012).
- [2] [www.physique.vije.net/1STI/electricite.php?page=tp\\_condensateurs](http://www.physique.vije.net/1STI/electricite.php?page=tp_condensateurs) (juillet 2012).
- [3] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845–854 (2008).
- [4] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic, New York (1999).
- [5] B. E. Conway and E. Gileadi, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2493–2509 (1962).
- [6] B.-O. Park, C. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, *J. Power Sources*, **134**, 148–152 (2004).
- [7] C. De Pauli and S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 161–168 (1995).
- [8] K.-C. Liu and M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124–130 (1996).
- [9] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **148**, 81–84 (1999).
- [10] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220–223 (1999).
- [11] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2171–A2180 (2006).
- [12] C. Xu, F. Kang, B. Li, and H. Du, *J. Mater. Res.*, **25**, 1421–1432 (2010).
- [13] H. Li, R. Wang, and R. Cao, *Microporous Mesoporous Mater.*, **111**, 32–38 (2008).
- [14] K. Naoi and P. Simon, *Interface*, **17**, 34–37 (2008).
- [15] H. L. Becker, General Electric, US Patent 2800616 (1957).
- [16] R. A. Rightmire, Standard Oil Compagny of Ohio (Sohio), US Patent 3288641 (1966).
- [17] D. L. Boos, Standard Oil Compagny of Ohio (Sohio), US Patent 3536963 (1970).
- [18] [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com) (juillet 2012).
- [19] [www.espacenet.com](http://www.espacenet.com) (juillet 2012).
- [20] [www.batscap.com](http://www.batscap.com) (juillet 2012).
- [21] [www.ultracapacitor.co.kr](http://www.ultracapacitor.co.kr) (juillet 2012).
- [22] [www.maxwell.com](http://www.maxwell.com) (juillet 2012).
- [23] [www.nesscap.com](http://www.nesscap.com) (juillet 2012).
- [24] [www.chemi-con.co.jp](http://www.chemi-con.co.jp) (juillet 2012).
- [25] J.-C. Lassègues, *Supercondensateurs*, Techniques de l'Ingénieur (2001).
- [26] K. R. Prasad and N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **6**, 1004–1008 (2004).
- [27] P.-Y. Chuang and C.-C. Hu, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, 138–145 (2005).
- [28] E. Macheaux, T. Brousse, D. Bélanger, and D. Guyomard, *J. Power Sources*, **165**, 651–655 (2007).
- [29] J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-H. Huang, and W.-T. Tsai, *Mater. Chem. Phys.*, **108**, 124–131 (2008).

- [30] J.-K. Chang, W.-C. Hsieh, and W.-T. Tsai, *J. Alloys Compd.*, **461**, 667–674 (2008).
- [31] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097–4103 (1998).
- [32] V. Srinivasan and J. W. Weidner, *J. Power Sources*, **108**, 15–20 (2002).
- [33] T. C. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **44**, 2829–2842 (1999).
- [34] L. Cao, F. Xu, Y.-Y. Liang, and H.-L. Li, *Adv. Mater.*, **16**, 1853–1857 (2004).
- [35] Y. Wang, W. Yang, S. Zhang, D. G. Evans, and X. Duan, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2130–A2137 (2005).
- [36] V. Gupta, S. Gupta, and N. Miura, *J. Power Sources*, **175**, 680–685 (2008).
- [37] G.-Q. Zhang, Y.-Q. Zhao, F. Tao, and H.-L. Li, *J. Power Sources*, **161**, 723–729 (2006).
- [38] V. Shinde, S. Mahadik, T. Gujar, and C. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7487–7492 (2006).
- [39] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, J.-H. Lim, W. li Cho, and Y. Soo Yoon, *J. Power Sources*, **102**, 167–171 (2001).
- [40] P. Bernard, L. Goubault, C. Delmas, F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, and K. M. Shaju, Patent FR 2 884 355 (2006).
- [41] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **18**, 5840–5851 (2006).
- [42] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagemuller, *Physica*, **99B**, 81-85 (1980).
- [43]
- [44] M. Butel, *Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel / cadmium et nickel / métal hydrure.*, Thèse : Université Bordeaux 1 (1998).
- [45] P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, C. Delmas, J. J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. de Guibert, *J. Power Sources*, **8**, 229–255 (1982).
- [46] M. Butel, L. Gautier, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **122**, 271–284 (1999).
- [47] C. Delmas, J. J. Braconnier, Y. Borthomieu, and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1132–1137 (1988).
- [48] A. Van der Ven, D. Morgan, Y. S. Meng, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A210–A215 (2006).
- [49] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.*, **4**, 317–339 (1979).
- [50] W. L. Smith and A. D. Hobson, *Acta Cryst. B*, **29**, 362–363 (1973).
- [51] N. K. Appandairajan, B. Viswanathan, and J. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.*, **40**, 117–121 (1981).
- [52] S. Holgersson and A. Karlsson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **183**, 384–394 (1929).
- [53] D. Pyke, K. K. Mallick, R. Reynolds, and A. K. Bhattacharya, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1095–1098 (1998).

- [54] J. Tareen, A. Malecki, J. Doumerc, J. Launay, P. Dordor, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 989–997 (1984).
- [55] K. Asano, C. Ohnishi, S. Iwamoto, Y. Shioya, and M. Inoue, *Appl. Catal. B*, **78**, 242–249 (2008).
- [56] P. Rasiyah and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 365–368 (1983).
- [57] M. Thackeray, S. Baker, K. Adendorff, and J. Goodenough, *Solid State Ionics*, **17**, 175–181 (1985).
- [58] E. Zhecheva, R. Stoyanova, and S. Angelov, *Mater. Chem. Phys.*, **25**, 351–360 (1990).
- [59] E. Antolini, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 9–14 (1997).
- [60] E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1315–1322 (1991).

---

## **Chapitre II**

### **Synthèse de phases spinelles nanométriques de type $\text{Co}_3\text{O}_4$ - Influence du milieu de synthèse**

---



## II.1. Introduction

La phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été amplement étudiée dans divers champs d'applications, en particulier pour ses propriétés magnétiques [1,2], catalytiques [3-5], et de détection des gaz [6,7]. Elle est également considérée dans le stockage électrochimique de l'énergie, en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries au lithium [8,9], ou dans les supercondensateurs [10,11]. Dans ce dernier domaine, l'augmentation des densités d'énergie, qui sont très dépendantes de la surface spécifique et de la porosité du matériau d'électrode [10,12], nécessite de préparer des particules de très petite taille. De nombreuses méthodes de synthèses sont reportées pour préparer l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de nanoparticules : le broyage mécanique [13], la pyrolyse de spray [14], la précipitation en solution oxydante [15,16], la voie sol-gel [17], les synthèses hydrothermales [18-20] et supercritiques [21], la décomposition thermique de précurseurs organiques/inorganiques [22,23] et les méthodes avec "templates" [24-26]. Parmi ces approches, la précipitation en solution oxydante est une méthode de chimie douce (peu coûteuse en énergie) qui permet l'obtention de phases nanométriques avec des textures et morphologies contrôlées. En favorisant la précipitation de phases métastables, dont celles riches en défauts, elle peut conduire à des matériaux originaux présentant des propriétés intéressantes.

En particulier, K. M. Shaju a initié pendant son post-doctorat au laboratoire la synthèse d'oxydes de cobalt nanométriques, préparés par précipitation de sels de cobalt à basse température dans des milieux alcalins concentrés [27]. Ce chapitre s'inscrit dans la continuité de ces travaux et poursuit deux objectifs. Le premier porte sur l'optimisation des conditions de synthèse afin d'obtenir des phases pures et le second s'intéresse à l'étude de l'influence du milieu de synthèse sur la structure, la composition et les propriétés électroniques des matériaux.

## II.2. Synthèse des oxydes de cobalt

### II.2.1. Phases spinelles nanométriques

Les matériaux  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanométriques sont préparés par précipitation d'une solution de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans des solutions alcalines composées de NaOH 2M, KOH 8M, ou d'un mélange ternaire (KOH 5M + NaOH 0,5M + LiOH 0,5M). Le peroxyde d'hydrogène joue le rôle d'oxydant tandis que la solution alcaline basique induit la

précipitation du sel de cobalt. La formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stœchiométrique peut être décrite selon les deux réactions chimiques suivantes :



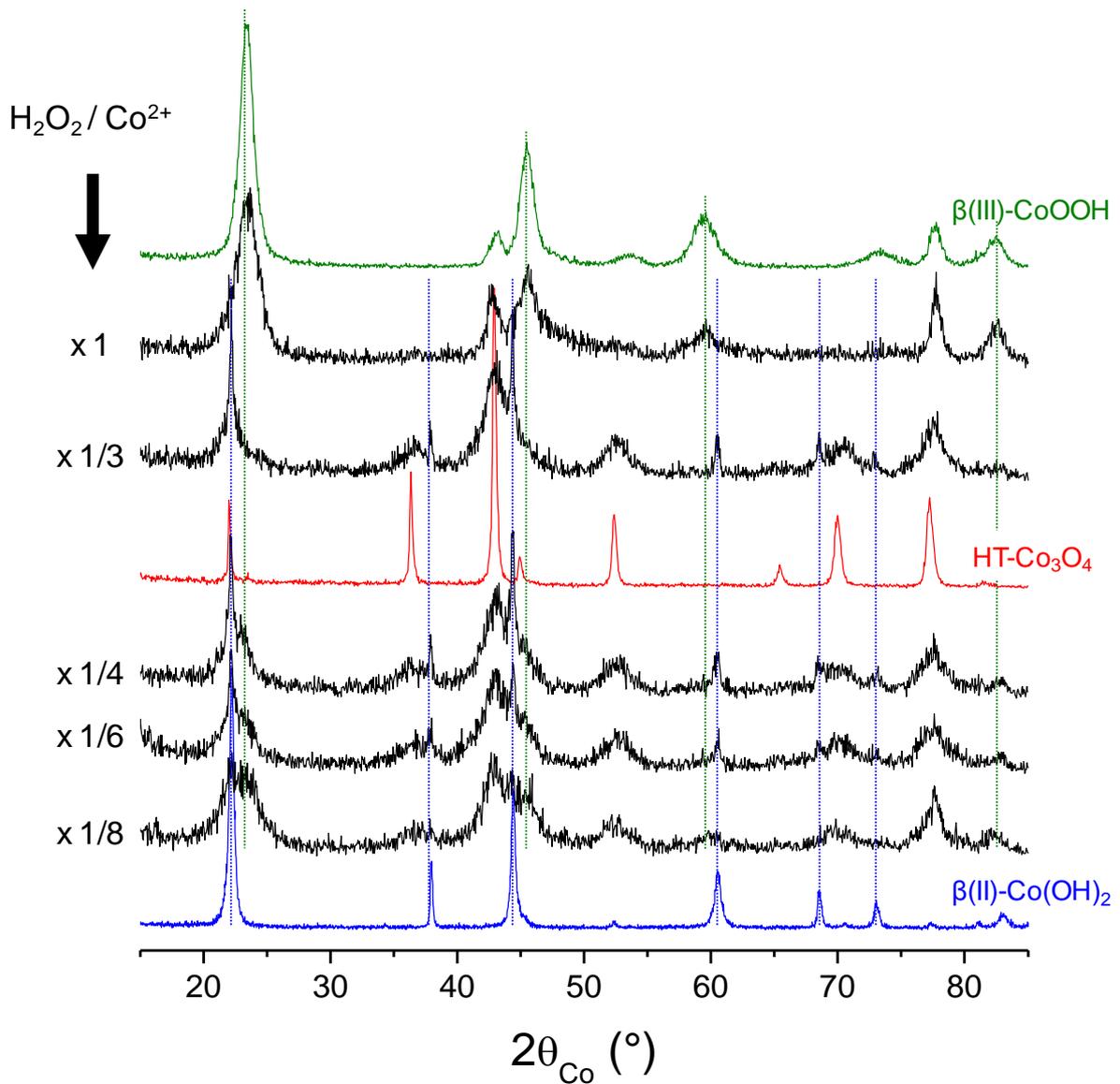
Celles-ci conduisent ensuite à l'équation bilan :



D'après l'équation (II-3), la précipitation oxydante de cobalt divalent en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nécessite théoriquement  $1/3$  mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 2 moles d' $\text{OH}^-$  par mole de cobalt. Il faut noter que la formation d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pure dépend fortement du taux de peroxyde d'hydrogène et de la température, mais aussi du pH du milieu de synthèse, comme en atteste le domaine d'existence étroit de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sur le diagramme de Pourbaix du cobalt (diagrammes d'équilibres potentiel-pH) [28].

Une étude préliminaire a ainsi montré que les phases parasites  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  et  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  sont susceptibles d'apparaître pendant la précipitation selon la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisé. La Figure II-1 compare les diagrammes de diffraction des rayons X de matériaux obtenus à partir de différents ratios molaires  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}$  (précipitations réalisées à température ambiante suivies d'une étape d'une heure de mûrissement). Il apparaît qu'un mélange des phases  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoOOH}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se forme aux faibles concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co} \leq 1/4$ ), tandis que seuls  $\text{CoOOH}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont observés pour  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co} = 1$ . Toutefois, le fait qu'un taux significatif de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soit présent à des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  inférieures à  $1/3$  suggère que la cinétique de formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est favorisée même pour des faibles concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sachant cela, nous avons optimisé les autres paramètres influant sur la cinétique (température, temps de mûrissement, etc...) en maintenant un ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}$  égal à  $1/3$ , i.e. le taux stœchiométrique requis pour oxyder  $2/3$  des ions  $\text{Co}^{2+}$  présents dans la solution en  $\text{Co}^{3+}$  et ainsi obtenir un degré d'oxydation moyen du cobalt de 2,67.

Les conditions de synthèse permettant l'obtention de particules nanométriques de phases spinelles pures sont résumées dans la Figure II-2. Une solution de nitrate de cobalt dans l'eau distillée est mélangée avec une quantité de peroxyde d'hydrogène fixée. La solution obtenue est ensuite versée dans la solution basique concentrée, maintenue à  $60^\circ\text{C}$  pendant l'addition. Le précipité formé subit alors une étape de mûrissement dans la solution basique pendant 4 h à  $60^\circ\text{C}$ . Il est ensuite centrifugé et rincé jusqu'à obtenir un pH 8 dans la solution de rinçage. Le précipité est enfin séché sous air dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$ . Trois solutions basiques ont été étudiées : KOH 8M, NaOH 2M et un mélange ternaire d'hydroxydes (KOH 8M + NaOH 0,5M + LiOH 0,5M). Dans le dernier milieu, deux essais ont été réalisés en faisant varier le volume de la solution basique ; ce qui conduit à des rapports  $\text{OH}^-/\text{Co}$  de 6 et 18 (i.e. respectivement 3 et 9 fois la quantité de  $\text{OH}^-$  nécessaire à la précipitation totale du sel de cobalt). Les quatre phases obtenues sont nommées  $\text{SP}_{\text{KOH}}$ ,  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$ ,  $\text{SP}_{\text{ternaire},x3\text{OH}}$  et  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  ("SP" pour spinelle).



**Figure II-1 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus par oxydation contrôlée de  $\text{Co}^{2+}$  pendant la précipitation de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  dans  $\text{NaOH}$  2M, avec l'agent oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Différents taux d' $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été étudiés ( $1/8 \leq \text{H}_2\text{O}_2/\text{Co}^{2+} \leq 1$ ). La précipitation est effectuée à température ambiante suivie d'un mûrissement d'une heure à température ambiante. Les diagrammes RX des phases de référence  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoOOH}$  sont également reportés. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur un diffractomètre au Cu, mais ont été convertis en  $2\theta_{\text{Co}}$  pour faciliter la comparaison avec les diffractogrammes suivants (tous enregistrés sur un diffractogramme au cobalt).

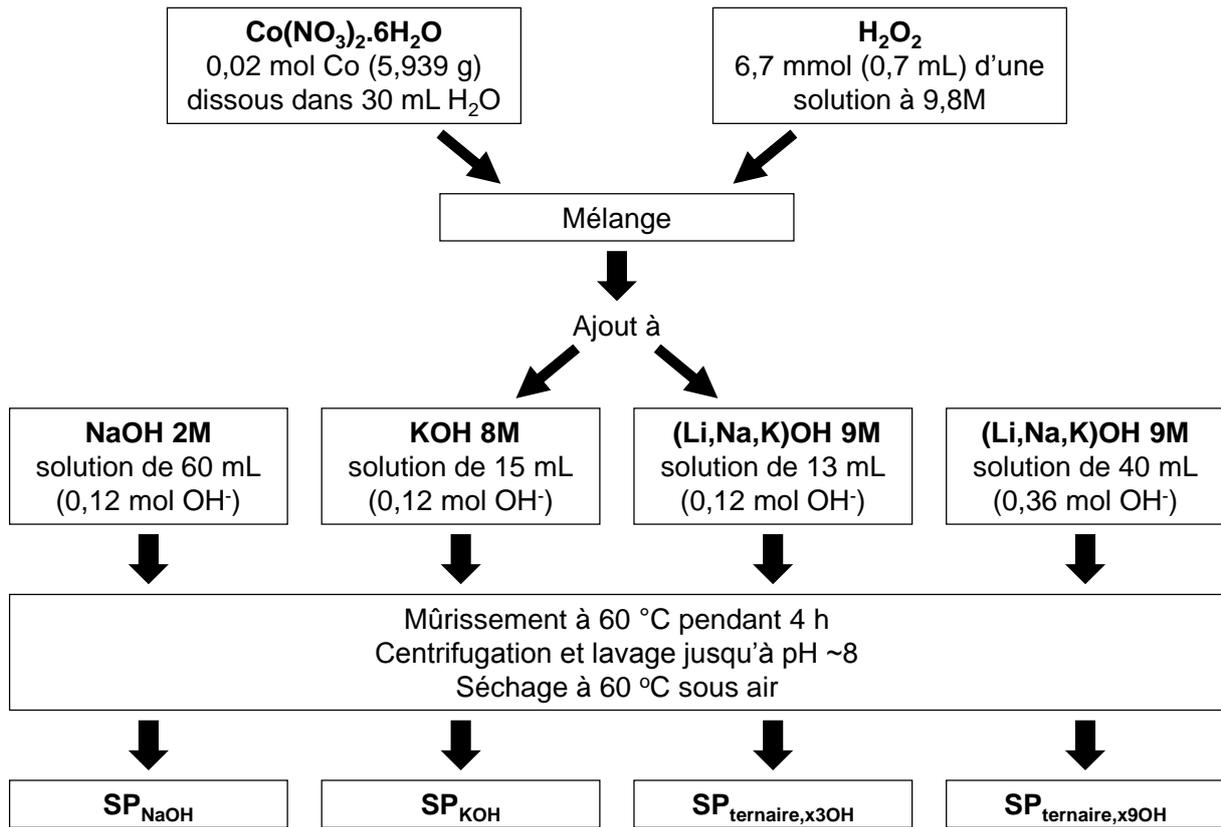


Figure II-2 : Représentation schématique du protocole de précipitation des matériaux spinelles nanométriques.

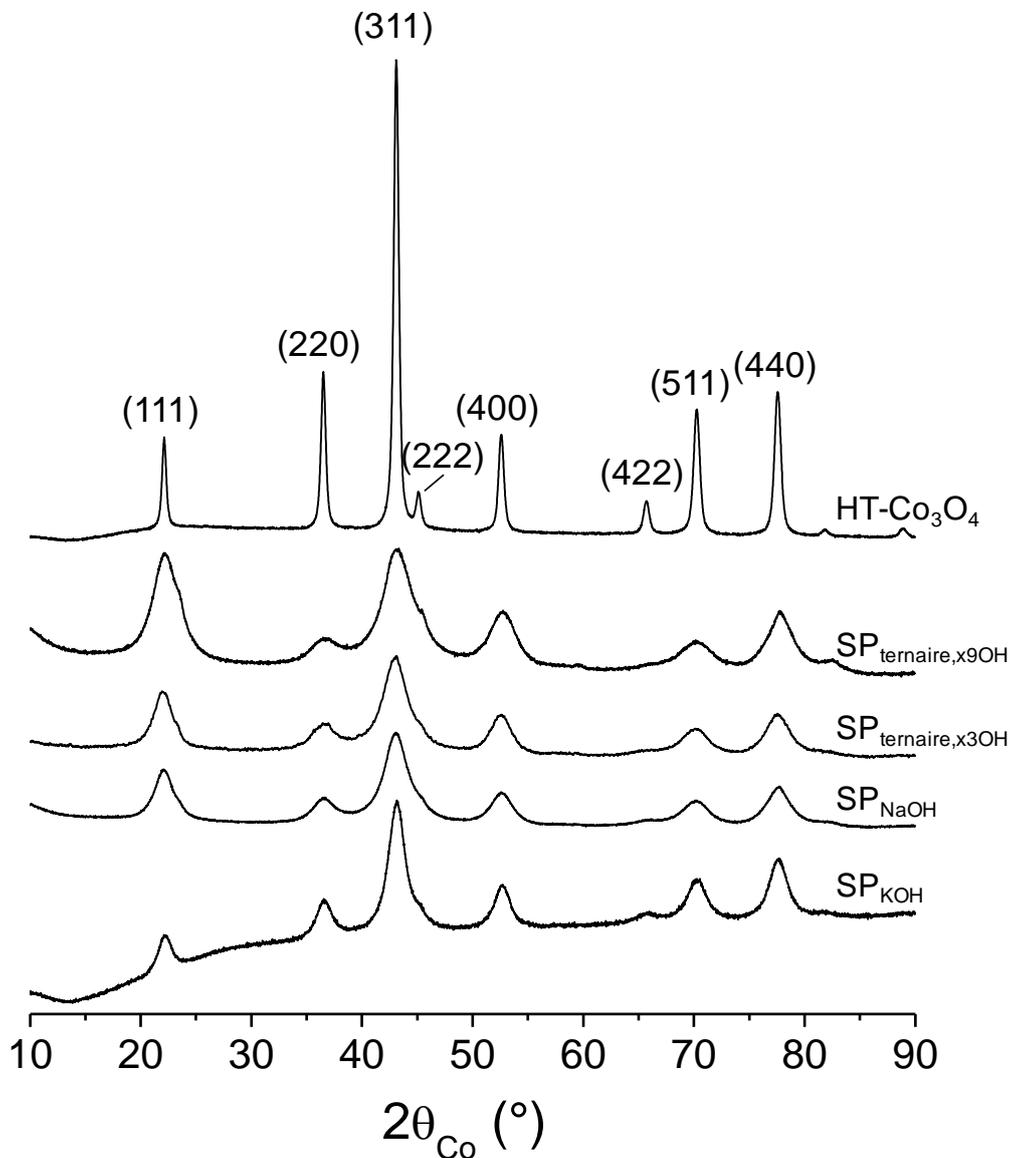
### II.2.2. Composé de référence HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$

L'étude de phases spinelles nanométriques au cobalt menée dans ce travail de thèse s'appuie notamment sur la comparaison de leurs propriétés avec celles de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale. Nous avons donc synthétisé un matériau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de référence, approchant le plus possible la phase idéale. Il est préparé par traitement thermique de carbonate de cobalt (Alfa Aesar), à 450 °C, sous flux d'oxygène pendant 15 heures. Du fait de sa synthèse à haute température, il est nommé HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### II.3. Structure

Les diagrammes de diffraction des rayons X des quatre matériaux sont présentés dans la Figure II-3, en comparaison avec celui du composé de référence HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ils montrent la présence de phases pures, de structure spinelle, et isotypiques de la phase HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ils mettent également en évidence des raies de diffraction très larges qui confirment l'existence de domaines cohérents nanométriques. Toutefois, la présence d'un bruit de fond très intense sur ces diffractogrammes ne

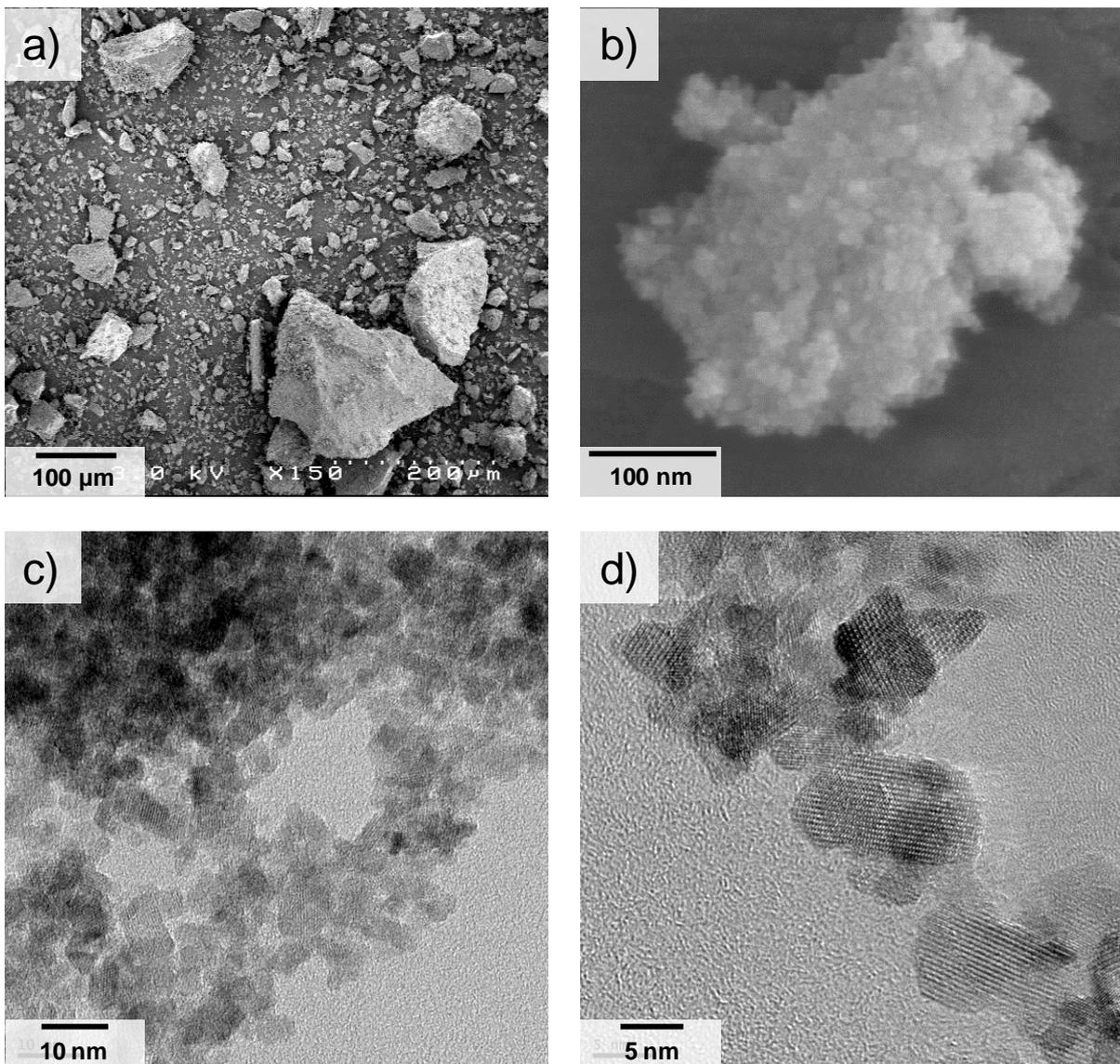
permet pas d'exclure des phases amorphes. En appliquant la formule de Scherrer sur les quatre pics les plus intenses ((220), (311), (511), (440)), on peut estimer la taille des domaines cohérents entre 5 et 10 nm. On note de plus que le rapport d'intensité des raies (220)/(111) des quatre phases synthétisées est inversé par rapport à celui de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de référence pour lequel la raie (220) est la plus intense. Une telle inversion a déjà été observée sur des matériaux micrométriques similaires préparés par électrooxydation et a été expliquée par la présence de lacunes de cobalt dans la structure, principalement dans les sites tétraédriques [29,30]. Ainsi F. Tronel a montré au moyen de simulations RX que le rapport d'intensité des raies (220)/(111) est fortement corrélé au taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques de phases spinelles de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (le premier décroît exponentiellement avec le second) [31].



**Figure II-3 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des phases spinelles synthétisées dans les différents milieux alcalins ; celui de  $\text{HT-Co}_3\text{O}_4$  est donné en comparaison.

## II.4. Morphologie

Les quatre matériaux synthétisés présentent la même morphologie. Des clichés MEB et MET du matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x90\text{H}}$  sont présentés dans la Figure II-4. On peut observer en MEB des agglomérats très polydisperses dont les diamètres sont compris entre quelques centaines de nm et environ  $50\ \mu\text{m}$ . Les Figure II-4b et II-4c révèlent des nanocristallites (particules primaires) de 5 à 10 nm, ce qui est en bon accord avec la taille des domaines cohérents déterminée par diffraction des rayons X. On peut également observer sur le cliché MET haute résolution (Figure II-4d) les plans cristallins des nanoparticules cristallisées.



**Figure II-4 :** Etude en microscopie électronique de la morphologie de  $\text{SP}_{\text{ternaire},x90\text{H}}$ . (a) Cliché MEB des agglomérats, (b) cliché MEB-FEG haute résolution montrant les particules primaires, (c) et (d) images MET haute résolution mettant en évidence les franges du réseau.

Ensuite, les diagrammes d'adsorption/désorption de l'azote (non présentés ici) révèlent une texture mésoporeuse identique pour les quatre phases spinelles nanométriques, avec des surfaces spécifiques (déterminées par la méthode BET, voir détails dans l'Annexe E) de l'ordre de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un calcul basé sur un modèle simplifié de particules sphériques non agglomérées (détaillé en annexe E) conduit alors à un diamètre moyen de particules d'environ  $5 \text{ nm}$ , ce qui est tout à fait en accord avec les observations par MET.

Par ailleurs, la distribution en taille des particules des phases synthétisées a été évaluée par granulométrie laser, comme l'illustre la Figure II-5 pour le matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x90\text{H}}$ . La différence observée entre les courbes de distribution en volume et en nombre pour les quatre matériaux indique une forte polydispersité, comme l'ont montré les clichés de microscopie. Cette polydispersité peut être problématique dans le sens où de trop grosses particules sont néfastes pour les applications électrochimiques, notamment dans le cas d'électrodes travaillant à de fortes puissances. Par analogie aux électrodes de carbone, il faudrait idéalement travailler avec des particules inférieures à  $10 \mu\text{m}$ . Dans notre cas, un simple tamisage permet d'éliminer les plus grosses particules, occasionnant toutefois des pertes non négligeables de matériau. Au contraire, la polydispersité de taille en-dessous de  $10 \mu\text{m}$  semble plutôt être un atout puisqu'elle devrait favoriser la percolation des particules entre elles, par rapport à des échantillons monodisperses.

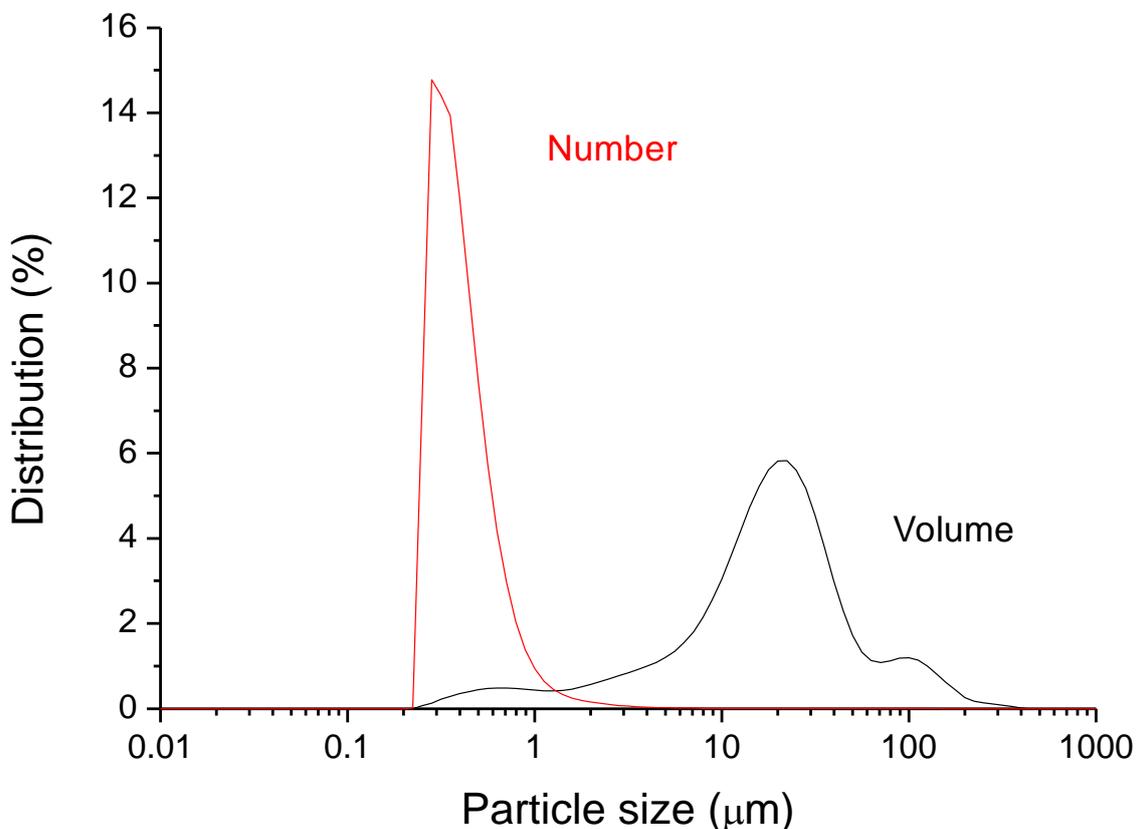


Figure II-5 : Distribution des particules en volume et en nombre dans le matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x90\text{H}}$ .

## II.5. Analyse chimique

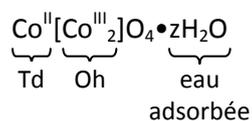
Afin d'étudier l'influence de la nature du milieu de synthèse sur leur composition, les phases spinelles nanométriques ont été analysées par ICP (cations Li, Na et K), CHNS (H et N) et iodométrie pour le degré d'oxydation du cobalt (voir Annexe C pour les conditions expérimentales). Les résultats sont résumés dans le Tableau II-1, en comparaison avec les valeurs d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale.

Toutes les phases synthétisées contiennent un taux significatif d'hydrogène ainsi que des taux en cobalt très inférieurs aux valeurs théoriques calculées pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal. Cette composition peut s'expliquer par la présence d'eau adsorbée à la surface des particules, particulièrement importante dans le cas de ces matériaux nanométriques, ou par la présence de protons à l'intérieur de la structure. Les taux de sodium et de potassium (pouvant provenir du milieu de précipitation) sont négligeables dans les quatre phases étudiées, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  étant trop gros pour entrer dans la structure spinelle, mais les matériaux préparés en solution ternaire contiennent des quantités significatives de lithium (rapports Li/Co de 0,03 et 0,06 pour  $\text{SP}_{\text{ternaire},x3\text{OH}}$  et  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  respectivement). Quant aux degrés moyens d'oxydation du cobalt, ils sont proches de ceux attendus dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal (2,67) pour  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$  et  $\text{SP}_{\text{KOH}}$ . Cependant, les valeurs observées dans les phases synthétisées dans l'hydroxyde ternaire sont nettement plus élevées, et ce d'autant plus que les taux d'hydrogène et de lithium dans la structure sont importants (2,75 et 2,80 respectivement pour  $\text{SP}_{\text{ternaire},x3\text{OH}}$  et  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$ ).

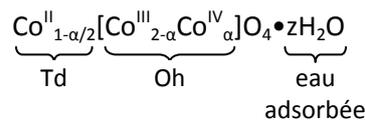
Samples	Chemical composition (wt %)					Atomic ratios				Average oxidation state of cobalt
	Co	Li	Na	K	H	Li/Co	Na/Co	K/Co	H/Co	
$\text{SP}_{\text{KOH}}$	64.30	0	0	0.28	1.04	0	0	0.006	0.95	2.69
$\text{SP}_{\text{NaOH}}$	64.88	0	0.10	0	1.36	0	0.004	0	1.23	2.68
$\text{SP}_{\text{ternaire},x3\text{OH}}$	64.25	0.21	0.01	0.01	1.37	0.03	0.0004	0.0002	1.25	2.75
$\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$	62.27	0.48	0.12	0.34	1.55	0.06	0.005	0.008	1.46	2.80
<b>Ideal <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	73.42	0	0	0	0	0	0	0	0	2.67

**Tableau II-1 :** Composition chimique des phases spinelles synthétisées (pourcentages massiques, rapports molaires et degrés moyen d'oxydation du cobalt). Les valeurs pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal sont également reportées pour comparaison.

Dans le cas de  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$  et  $\text{SP}_{\text{KOH}}$ , puisque le degré d'oxydation du cobalt est très proche de celui attendu pour la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale, on peut proposer en première approximation la formule ci-dessous :

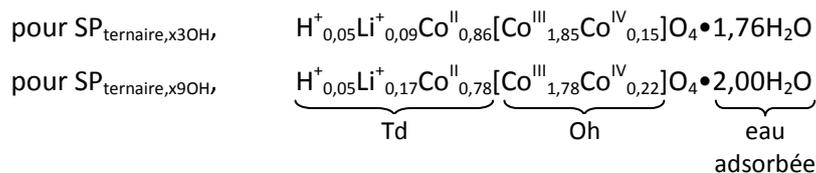


avec  $z = 1,84$  pour  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$  et  $z = 1,42$  pour  $\text{SP}_{\text{KOH}}$ . Dans ces formules, la quantité d'eau adsorbée en surface des matériaux est déterminée à partir du rapport molaire H/Co. Néanmoins, comme nous l'avons mentionné plus haut, le fait que la raie de diffraction (111) soit plus intense que la raie (220) dans ces phases, évoque des différences de structure avec  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal. Ainsi, sur la base des travaux réalisés par F. Tronel et M. Douin sur des matériaux micrométriques similaires, l'inversion du rapport d'intensité des raies (220)/(111) peut être corrélée avec la présence de lacunes de cobalt dans le réseau tétraédrique, couplée à une oxydation partielle de  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique [29,30]. On peut alors envisager des formules de ce type :



D'autres hypothèses ont été envisagées par Binotto pour expliquer l'inversion des raies (220)/(111) dans des phases nanométriques de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (non substituées), telles que la présence de cobalt interstitiel dans les sites 16c et/ou 48f de la structure spinelle [32]. Toutefois, le fait que la conductivité du matériau  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$  soit supérieure à celle du composé de référence (voir partie II.6) plaide plutôt pour ce composé en faveur de notre première hypothèse, i.e. la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$ .

Les composés  $\text{SP}_{\text{ternaire},x3\text{OH}}$  et  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  sont caractérisés par des degrés d'oxydation du cobalt élevés ainsi que par la présence de lithium et d'hydrogène dans la structure, comme le montrent les valeurs reportées dans le Tableau II-1. De telles caractéristiques ont déjà été observées sur des phases préparées dans notre laboratoire par oxydation électrochimique en électrolyte ternaire (KOH, NaOH, LiOH) [29,30]. Sur la base de ces études et des résultats d'analyse chimique présentés dans le Tableau II-1, on peut proposer les formules suivantes :



Ces formules ont été établies comme suit. On suppose que les sites octaédriques de la structure spinelle sont complètement remplis par des ions cobalt, et que les sites tétraédriques sont tous occupés par des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{H}^+$ . Les taux de  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$  sont alors déterminés en considérant les rapports Li/Co et l'électroneutralité globale. Les taux de  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  en sites octaédriques sont ensuite calculés d'après le degré d'oxydation du cobalt. Enfin, la quantité d'eau adsorbée est déduite en soustrayant la quantité de  $\text{H}^+$  de la quantité totale d'hydrogène (rapport H/Co). La comparaison des formules déterminées pour ces deux matériaux synthétisés en milieu ternaire montre sans ambiguïté que l'augmentation du rapport OH/Co pendant la précipitation conduit à une augmentation des taux de lithium et de  $\text{Co}^{4+}$ .

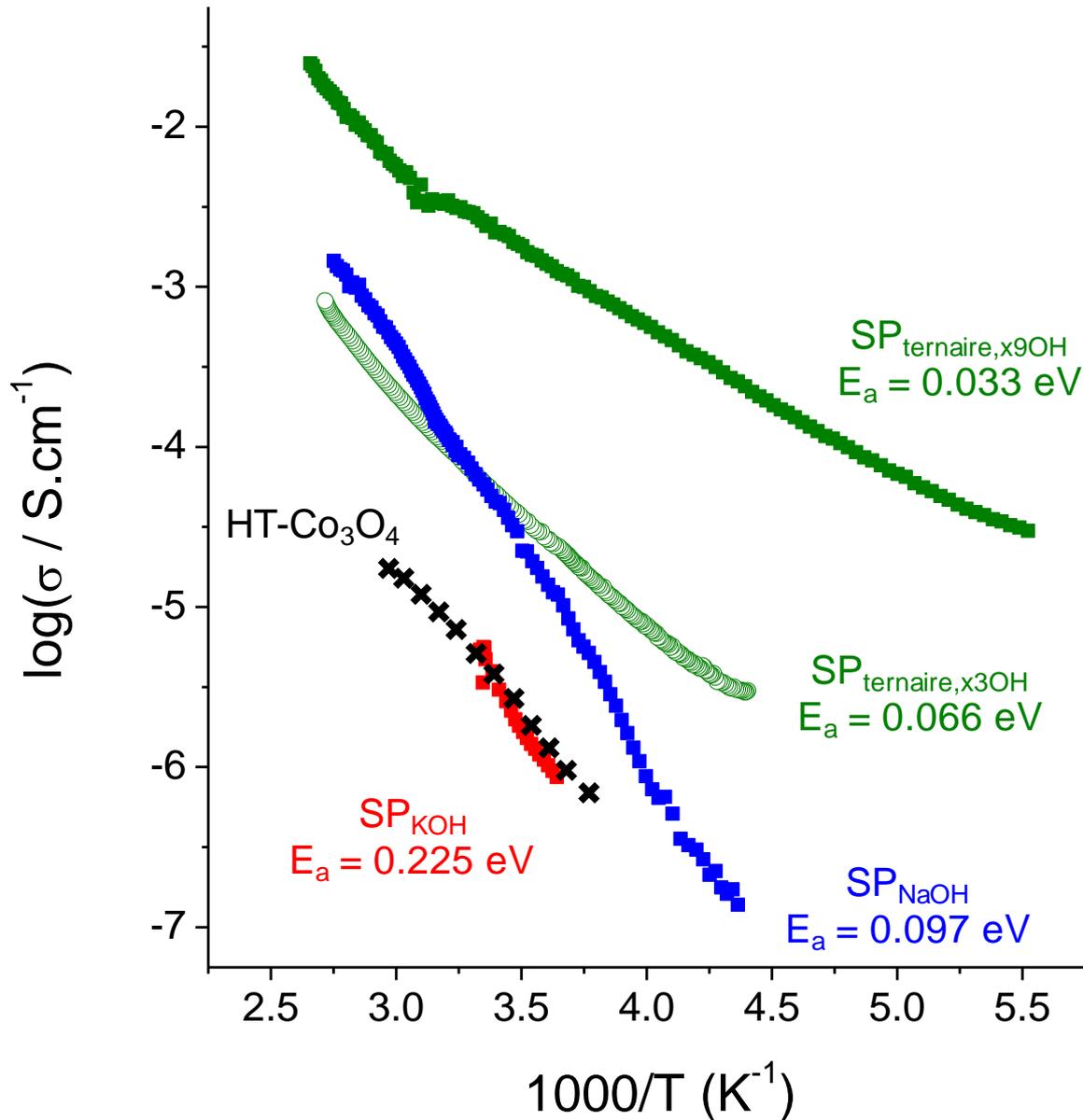
Il faut remarquer que les quantités d'eau adsorbée déterminées dans les formules des quatre matériaux peuvent sembler très élevées. Néanmoins, un calcul géométrique prenant en compte des particules sphériques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de 5 nm de diamètre et constituées d'un empilement compact d'atomes d'oxygène, permet d'accréditer nos valeurs (le calcul est détaillé dans l'Annexe C). En effet, ce calcul montre qu'environ 1/3 des atomes d'oxygène sont situés en surface, ce qui signifie qu'en moyenne sur une particule de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (surface + bulk), il y a 1,3 atomes d'oxygène en surface et donc 1,3 molécules d'eau adsorbée par "molécule" de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ce résultat est donc en bon accord avec la présence en moyenne de deux molécules d'eau adsorbée déterminé dans la formule chimique.

Notons enfin que les formules établies ci-dessus sont à considérer avec précaution car elles ne tiennent pas compte des lacunes de cobalt. Ces dernières seront prises en considération dans le chapitre III, où l'étude par diffraction des rayons X nous permet d'en donner un ordre de grandeur.

## II.6. Propriétés électroniques

L'évolution du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température pour les phases spinelles synthétisés est présentée Figure II-6 (voir conditions expérimentales dans l'Annexe F) ; les valeurs des énergies d'activation sont également reportées pour chaque matériau. Les conductivités des deux matériaux  $\text{SP}_{\text{ternaire}}$  sont largement supérieures à celles des composés  $\text{SP}_{\text{KOH}}$  et  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$ , et d'autant plus élevées que leurs taux de lithium et de  $\text{Co}^{4+}$  sont importants. Les énergies d'activation varient en sens inverse, avec une valeur minimale pour le matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$ , qui présente les plus forts taux de lithium et de  $\text{Co}^{4+}$ .

Il semble donc que les propriétés électroniques des phases spinelles nanométriques soient fortement liées à leur taux d'ions  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique. Comme cela a déjà été reporté sur les matériaux préparés par électrooxydation [29], on peut attribuer les conductivités élevées observées dans les phases lithiées à un mécanisme de valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ , qui sera détaillé dans le chapitre III. Les spinelles  $\text{SP}_{\text{KOH}}$  et  $\text{SP}_{\text{NaOH}}$ , qui présentent un taux de  $\text{Co}^{4+}$  très faible, sont caractérisées par un comportement semiconducteur classique, avec des énergies d'activation plus élevées ( $\geq 0,1$  eV).



**Figure II-6 :** Variation thermique de la conductivité électronique pour l'ensemble des phases spinelles préparées, en comparaison des données obtenues pour  $\text{HT-Co}_3\text{O}_4$ . Les valeurs énergies d'activation déduites des courbes sont indiquées pour chaque matériau.

## II.7. Conclusion

Ce chapitre a montré que la précipitation de nitrates de cobalt à basse température ( $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans des milieux alcalins concentrés conduit à des oxydes de cobalt nanométriques de type spinelle. L'obtention de phases pures nécessite toutefois un contrôle très précis des paramètres de synthèse, notamment de la concentration en agent oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

L'étude de différents milieux alcalins a ensuite révélé que les matériaux préparés dans un mélange ternaire  $\text{KOH} + \text{NaOH} + \text{LiOH}$  présentent les conductivités électroniques les plus élevées. En effet, l'existence de défauts sous forme d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$  dans ces phases semble induire la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique, qui conduisent à leur tour aux fortes valeurs de conductivité observées. Le mécanisme sera détaillé dans le chapitre III. De plus, la conductivité étant liée à la concentration en ions  $\text{Co}^{4+}$ , c'est le matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$ , préparé dans le milieu le plus concentré en  $\text{LiOH}$ , qui est le plus conducteur.

Ainsi, du fait de ses propriétés électroniques attractives (environ  $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  à température ambiante) et de sa surface spécifique élevée ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), le matériau  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  est d'une part le plus performant des phases spinelles synthétisées, et constitue d'autre part un bon candidat en tant que matériau d'électrode pour supercondensateurs. C'est donc sur ce matériau que se concentrera la suite du travail de thèse.

## II.8. Références

- [1] S. A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.*, **246**, 184–190 (2002).
- [2] Y. Ichihayashi, Y. Kimishima, and S. Yamada, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**, E1245–E1246 (2004).
- [3] F. Grillo, M. M. Natile, and A. Glisenti, *Appl. Catal. B*, **48**, 267–274 (2004).
- [4] Y.-Z. Wang, Y.-X. Zhao, C.-G. Gao, and D.-S. Liu, *Catal. Lett.*, **116**, 136–142 (2007).
- [5] M. F. Irfan, J. H. Goo, and S. D. Kim, *Appl. Catal. B*, **78**, 267–274 (2008).
- [6] W.-Y. Li, L.-N. Xu, and J. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 851–857 (2005).
- [7] A.-M. Cao, J.-S. Hu, H.-P. Liang, W.-G. Song, L.-J. Wan, X.-L. He, X.-G. Gao, and S.-H. Xia, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15858–15863 (2006).
- [8] M. Thackeray, S. Baker, K. Adendorff, and J. Goodenough, *Solid State Ionics*, **17**, 175–181 (1985).
- [9] D. Larcher, G. Sudant, J.-B. Leriche, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A234–A241 (2002).
- [10] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097–4103 (1998).
- [11] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, and Y. Qian, *Chem. Eur. J.*, **15**, 5320–5326 (2009).
- [12] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim, and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 497–500 (2001).
- [13] H. Yang, Y. Hu, X. Zhang, and G. Qiu, *Mater. Lett.*, **58**, 387–389 (2004).
- [14] D. Y. Kim, S. H. Ju, H. Y. Koo, S. K. Hong, and Y. C. Kang, *J. Alloys Compd.*, **417**, 254–258 (2006).
- [15] T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **41**, 165–172 (1979).
- [16] J. Feng and H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **15**, 2829–2835 (2003).
- [17] B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 2544–2550 (1997).
- [18] Y. Jiang, Y. Wu, B. Xie, Y. Xie, and Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **74**, 234–237 (2002).
- [19] M.-M. Titirici, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Mater.*, **18**, 3808–3812 (2006).
- [20] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, L. Li, L. Zhang, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, and J.-F. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4787–4792 (2006).
- [21] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reverdin, Y. Garrabos, and F. Cansell, *J. Supercrit. Fluids*, **38**, 242–251 (2006).
- [22] Z. P. Xu and H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **12**, 3459–3465 (2000).
- [23] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **15**, 3543–3551 (2003).
- [24] R. Tsukamoto, K. Iwahori, M. Muraoka, and I. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 2075–2081 (2005).
- [25] A. Ruplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, and F. Schüth, *Chem. Mater.*, **19**, 485–496 (2007).

- [26] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, and J. Chen, *Chem. Mater.*, **20**, 667–681 (2008).
- [27] P. Bernard, L. Goubault, C. Delmas, F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, and K. M. Shaju, Patent FR 2 884 355 (2006).
- [28] M. Pourbaix et al., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, p.325, Gauthier-Villars et Cie, Paris (1963).
- [29] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **18**, 5840–5851 (2006).
- [30] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **20**, 6880–6888 (2008).
- [31] F. Tronel, *De nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2003).
- [32] M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, and J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **21**, 1939–1947 (2009).

---

## **Chapitre III**

**Etude de phases nanométriques lithiées de  
type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - Effet d'un traitement thermique**

---



### III.1. Introduction

Les études présentées au chapitre précédent ont montré qu'une synthèse par précipitation en milieu alcalin ternaire ( $\text{KOH} + \text{NaOH} + \text{LiOH}$ ) et en présence d'un fort excès d'ions  $\text{OH}^-$  conduit à une phase, notée  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$ , qui présente une conductivité électronique élevée, optimale par rapport à celle des phases préparées dans l'ensemble des conditions examinées. Il semble que cette conductivité soit liée à la présence de lithium et de protons dans le matériau, de façon analogue au comportement observé dans des composés micrométriques similaires étudiés précédemment au laboratoire [1]. Par ailleurs, ces travaux antérieurs avaient montré une amélioration possible de la conductivité par traitement thermique [2].

Ainsi, nous nous attacherons tout d'abord dans ce chapitre à étudier l'effet d'un traitement thermique sur la structure, la composition et les propriétés électroniques de la phase  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  et à comprendre les mécanismes mis en jeu. Il s'agira dans un deuxième temps d'obtenir un matériau le plus performant possible du point de vue de l'application supercondensateur visée, ce qui implique une conductivité et une surface spécifique les plus élevées possibles. Or, nous verrons que si l'augmentation de la température tend à augmenter la conductivité, elle induit également des phénomènes de frittage qui réduisent la surface spécifique. L'objectif sera donc de déterminer la température de recuit optimale, c'est-à-dire celle conduisant au meilleur compromis entre conductivité électronique et surface spécifique.

### III.2. Préparation des échantillons et nomenclature

Pour l'ensemble des études présentées dans ce chapitre III, une grande quantité d'une phase  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  a été préparée, dans les mêmes conditions que la phase analogue du chapitre II. Néanmoins, les deux phases présentent une disparité de composition, notamment au niveau du taux d'hydrogène, que nous avons attribué à des variations d'eau adsorbée.

L'étude en température est menée selon deux axes. Le premier est l'étude thermique in situ par diffraction des rayons X (voir détails expérimentaux dans l'Annexe A) de **la phase  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  initiale, qui sera désormais notée SP-initial pour des raisons de commodité**. Dans le second axe, on traite thermiquement des fractions de la phase initiale SP-initial sous air à des températures comprises entre 100 et 650 °C. Les matériaux résultants sont nommés SP-100, SP-150, SP-200, SP-250, SP-300, SP-450 et SP-650, en fonction de leur température de recuit. Ils sont alors étudiés ex situ, à température ambiante, par DRX, analyse chimique, analyse thermique, et spectroscopies Raman, IR et RMN, puis leurs propriétés électroniques et leur morphologie sont enfin analysées. Les

températures ont été déterminées sur la base de l'analyse in situ par diffraction des rayons X (partie III.3.1) et de l'analyse thermogravimétrique (partie III.4). Pour chaque traitement thermique, le protocole est le suivant. Le matériau initial est chauffé à  $2\text{ °C/min}$  jusqu'à la température cible, maintenu à cette température pendant un palier de 4 heures, puis refroidi à température ambiante à  $2\text{ °C/min}$ . Tous les recuits ont été réalisés sur le même échantillon de départ, afin de pouvoir examiner précisément l'effet de la température sur les paramètres étudiés, notamment sur la composition chimique.

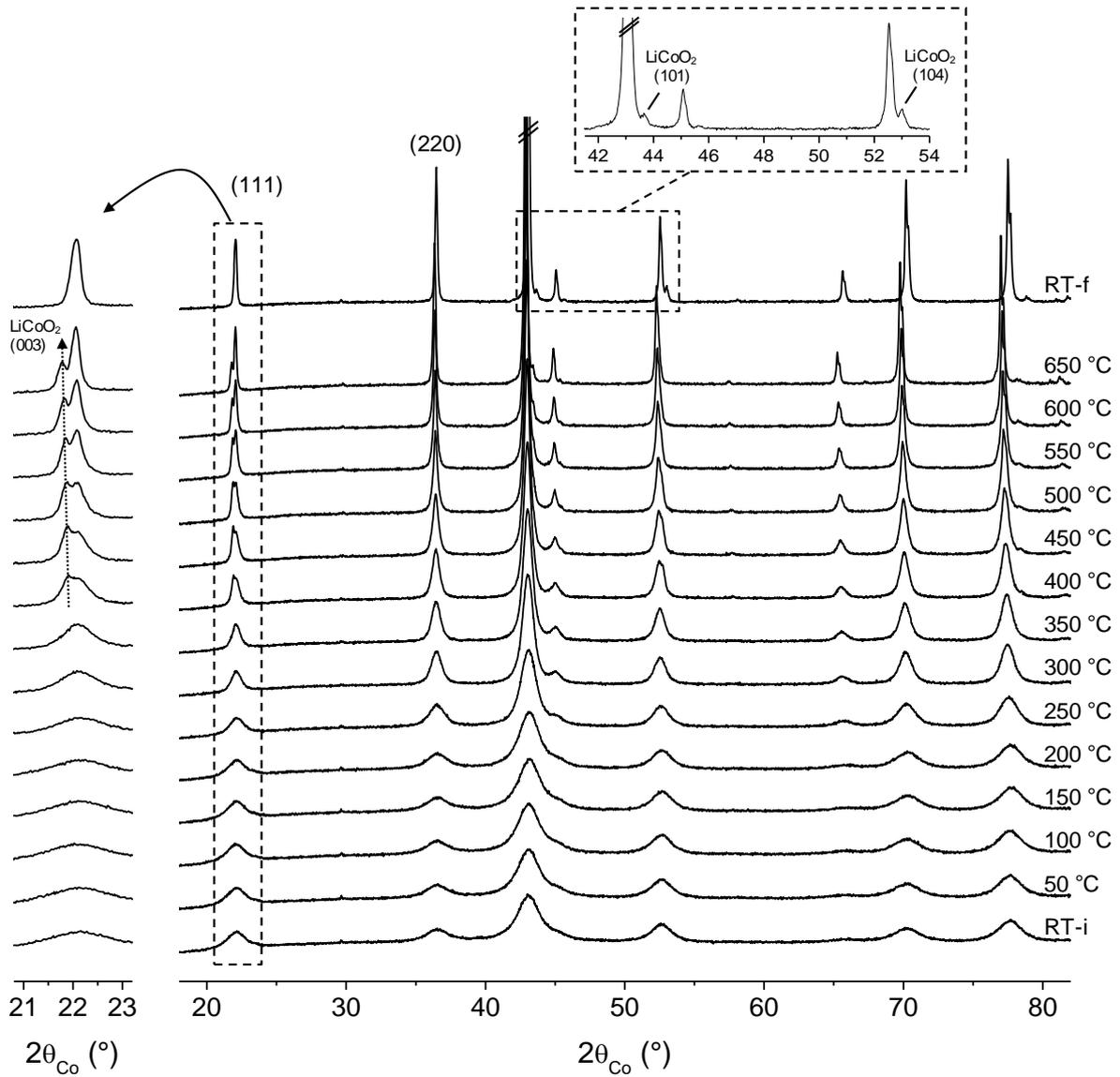
Enfin, d'une manière générale, on appellera nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  tout matériau nanométrique de type spinelle préparé par précipitation dans le mélange ternaire, qu'il ait subi ou non de traitement thermique. Cette nomenclature inclut donc notamment le matériau SP-initial ainsi que les matériaux chauffés SP-100 à SP-650.

### III.3. Diffraction des rayons X

Cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec Laurence Croguennec.

#### III.3.1. Etude in situ

L'évolution structurale, en fonction de la température, de la phase SP-initial a été suivie par diffraction RX (voir détails expérimentaux dans l'Annexe A) ; les diffractogrammes obtenus entre la température ambiante et  $650\text{ °C}$  sont représentés dans la Figure III-1. On note respectivement RT-i et RT-f, les diagrammes RX initial et final, enregistrés à température ambiante. Lors de la montée en température, les modifications suivantes sont mises en évidence. (i) La largeur des raies de diffraction diminue à partir de  $200\text{ °C}$ , ce qui indique un accroissement de la taille des domaines cristallins dans le matériau. (ii) L'inversion du rapport d'intensité des raies  $(220)/(111)$  révélée dans le matériau initial tend à disparaître, conduisant à un ratio proche de celui de la phase de référence HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cela suggère une modification de la structure ainsi que de l'occupation des sites du cobalt. (iii) Au-delà de  $400\text{ °C}$ , de nouveaux pics de diffractions apparaissent, pouvant être attribués à  $\text{LiCoO}_2$ . L'émergence d'une phase additionnelle  $\text{LiCoO}_2$  est particulièrement visible au niveau du pic à  $22,1^\circ$  ( $2\theta$ ) qui se divise en deux : la raie (003) de  $\text{LiCoO}_2$  et la raie (111) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En effet, à température ambiante la raie (003) de  $\text{LiCoO}_2$  est masquée par la raie (111) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (RT-f), mais les deux phases se distinguent à plus haute température ( $400$  à  $650\text{ °C}$ ) grâce à des coefficients de dilatation thermique différents. Ainsi, la raie (003) de  $\text{LiCoO}_2$  se déplace vers les bas angles lorsque la température augmente (augmentation des paramètres de maille sous l'effet de la dilatation



**Figure III-1 :** Evolution des diagrammes RX enregistrés pendant le traitement thermique in situ du matériau SP-initial entre la température ambiante (RT-i) et 650 °C. Une dernière acquisition est réalisée après refroidissement à température ambiante (RT-f).

thermique), tandis que la position de la raie (111) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est pratiquement pas affectée par l'élévation de température. A l'inverse, deux nouveaux pics apparaissent dans le diffractogramme final (RT-f), à 43,7 et 53,0° ( $2\theta$ ), qui correspondent aux raies (101) et (104) de  $\text{LiCoO}_2$ . Elles sont masquées par les raies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entre 400 et 650 °C, mais permettent l'identification de la phase  $\text{LiCoO}_2$  dans le diagramme RT-f.

Afin de préciser l'évolution, les diffractogrammes enregistrés pendant le traitement thermique in situ ont été affinés par la méthode de Rietveld (voir détails dans l'Annexe A). La comparaison des diagrammes expérimental et calculé de SP-initial à température ambiante (RT-i) est présentée dans la Figure III-2 et confirme que le matériau cristallise dans une structure spinelle normale. Rappelons que dans cette structure les atomes d'oxygène (32e) forment un empilement cubique compact dans lequel les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent les sites tétraédriques (8a) et les ions  $\text{Co}^{3+}$  les sites octaédriques (16d). Dans notre modèle, le taux d'occupation de l'oxygène a été fixé à 100%, son affinement ne donnant lieu à aucune variation significative. Les résultats de l'affinement du diagramme RT-i sont reportés dans le Tableau III-1. Ils démontrent la présence de lacunes de cobalt dans les sites tétraédriques et octaédriques. En effet, comparée à la phase idéale  $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Co}^{\text{III}}]_2\text{O}_4$  où les sites 8a et 16d sont tous occupés, la phase SP-initial possède une structure dans laquelle seulement 67 et 82 % des sites précédents sont respectivement occupés. Ce résultat est en bon accord avec l'hypothèse faite d'une structure lacunaire pour expliquer l'inversion du rapport d'intensité des raies (220)/(111). Par ailleurs, il faut remarquer les valeurs élevées des paramètres de déplacement atomique isotrope  $B_{iso}$  (entre 2 et 3 Å<sup>2</sup>), malgré des facteurs de qualité plutôt bons pour cet affinement. Elles peuvent être expliquées par les dimensions nanométriques du matériau, qui induisent de forts effets de surface [3], pouvant ainsi conduire à une distribution des distances Co-O. Rappelons que dans une particule d'oxyde de 5 nm de diamètre possédant une maille compacte, 1/3 des atomes d'oxygène sont situés dans la première couche en surface. Quoi qu'il en soit, le taux d'occupation et le paramètre de déplacement atomique étant fortement corrélés, il est fort probable que l'incertitude réelle sur les taux d'occupation soit plus grande que celle déterminée par le programme d'affinement, en raison des valeurs élevées de  $B_{iso}$  obtenues. Par conséquent, dans la suite de l'étude, les valeurs absolues de taux d'occupation seront considérées avec précaution, et nous nous intéresserons plutôt à leur évolution avec la température.

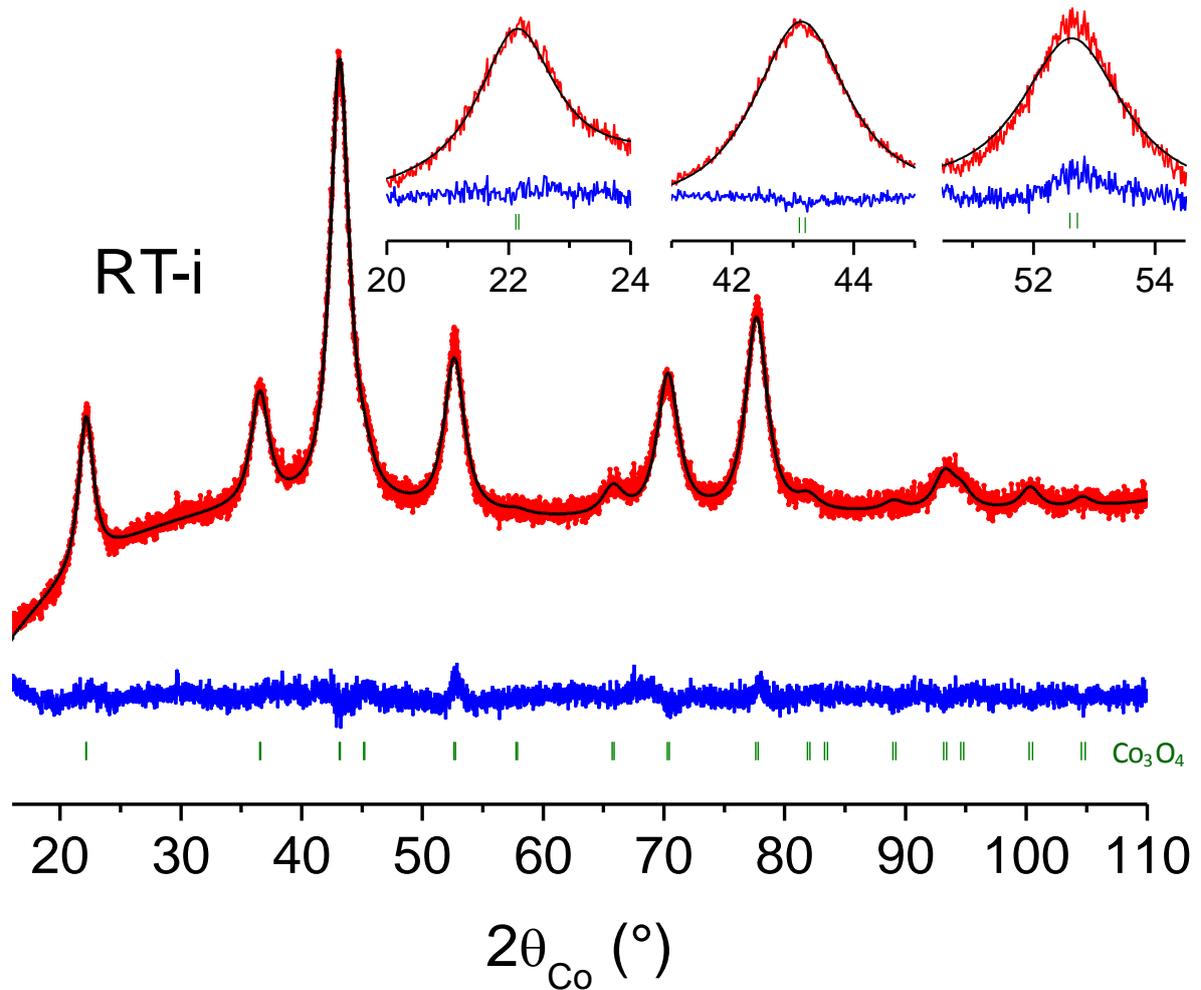
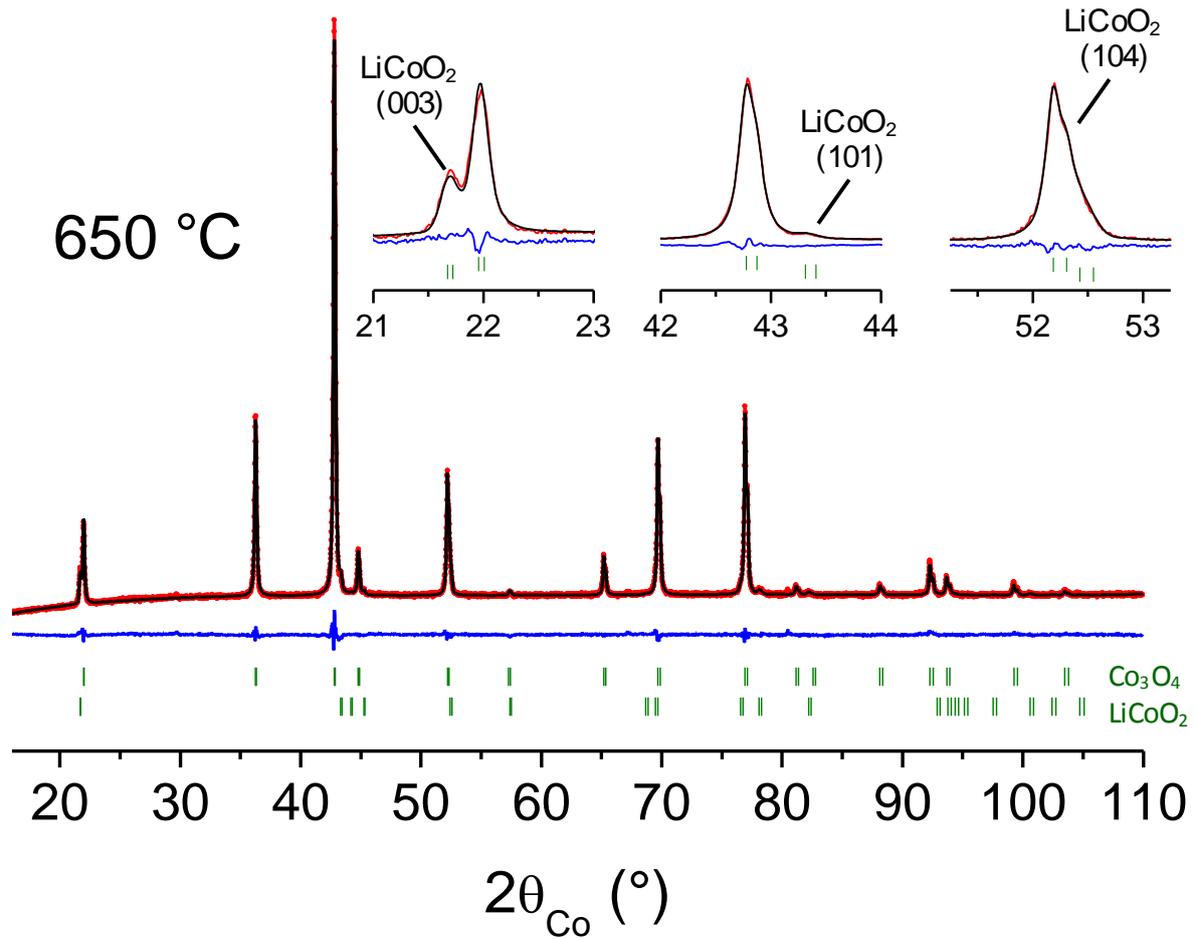


Figure III-2 : Affinements Rietveld du diffractogramme RX de la phase SP-initial à température ambiante. La figure montre les diagrammes expérimental (•) et calculé (—), la différence entre ces deux profils (—), ainsi que les positions des raies de diffraction de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (|).

<b>SP-initial, <math>\text{Co}_3\text{O}_4</math> type phase, Fd-3m, <math>a_{\text{cub.}} = 8.076(1) \text{ \AA}</math></b>						
<b>Atom</b>	<b>Site</b>	<b>Wyckoff positions</b>			<b>Occupancy</b>	<b><math>B_{\text{iso}} / \text{ \AA}^2</math></b>
Co	8a	1/8	1/8	1/8	0.67(2)	2.7(2)
Co	16d	1/2	1/2	1/2	0.82(4)	2.4(1)
O	32e	0.2603(4)	0.2603(4)	0.2603(4)	1	2.7(3)
<b>Conditions of the run</b>						
T(K)				300		
Angular range				$10 \leq 2\theta \leq 110^\circ$		
Step scan increment ( $2\theta$ )				$0.0167^\circ$		
Zero point				0.05(1)		
Number of fitted parameters				19		
<b>Profile parameters</b>						
Pseudo-Voigt function				$PV = \eta L + (1-\eta) G$		
				$\eta = 0.91(2)$		
Half-width parameters				$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$		
				$U = -6.9(8)$		
				$V = 10(9)$		
				$W = 0.3(2)$		
<b>Conventional Rietveld R-factors with Bragg contribution (%)</b>						
		$R_{\text{wp}} = 1.11$	$R_{\text{B}} = 1.44$	$\chi^2 = 1.44$		

**Tableau III-1** : Paramètres structuraux et paramètres de la fonction de profil issus de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction RX de la phase SP-initial (RT-i).

Les diagrammes de diffraction RX issus du matériau SP-initial chauffé aux différentes températures ont été affinés de la même manière que celui obtenu à température ambiante (RT-i). Une phase additionnelle  $\text{LiCoO}_2$  a de plus été considérée dans les diffractogrammes enregistrés à  $T \geq 400$  °C, ainsi que pour le diagramme final RT-f. Les diagrammes expérimental et calculé du matériau à 650 °C, présentés dans la Figure III-3, montrent que trois pics de diffraction de  $\text{LiCoO}_2$  peuvent être détectés, ce qui ne permet d'affiner que les paramètres de maille de cette phase. Notons que  $\text{LiCoO}_2$  cristallise dans deux structures différentes selon les conditions de synthèse. Une phase lamellaire HT- $\text{LiCoO}_2$  (maille hexagonale, groupe d'espace R-3m) est obtenue à haute température, alors qu'une phase LT- $\text{LiCoO}_2$  de type spinelle (groupe d'espace Fd3m) se forme généralement en-dessous de 400 °C [4]. Afin de le comparer avec celui de la phase haute température, le diagramme de diffraction RX de LT- $\text{LiCoO}_2$  peut être indexé dans une maille hexagonale. Les deux phases polymorphes, qui possèdent des diffractogrammes très proches, peuvent alors être discriminés à l'aide du rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$  ; il vaut  $2\sqrt{6}$  (4,90) pour LT- $\text{LiCoO}_2$  et est proche de 4,99 pour HT- $\text{LiCoO}_2$  [5,6]. Dans notre cas, le rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$  est de 4,99 pour le matériau refroidi à température ambiante (RT-f). Par conséquent, la valeur du rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$  ainsi que les résultats de M. Douin dans une étude similaire sur des matériaux micrométriques [7] démontrent que c'est la phase HT- $\text{LiCoO}_2$  qui se forme pendant le traitement thermique de SP-initial. La structure de HT- $\text{LiCoO}_2$  est décrite dans le système hexagonal (groupe d'espace R-3m), avec les atomes d'oxygène en position 6c (0, 0, 0,2559), les ions cobalt dans les sites 3a (0, 0, 0) et les ions lithium dans les sites 3b (0, 0, 1/2). Pour cette phase additionnelle, seuls les paramètres de maille ( $a_{\text{hex.}}$  et  $c_{\text{hex.}}$ ) et les paramètres de la fonction de profil ont été affinés en raison de sa présence en faible quantité dans le matériau SP-initial. En particulier, les positions atomiques ont été fixées aux valeurs reportées dans la littérature [7]. Les résultats des affinements structuraux pendant la montée en température sont résumés dans le Tableau III-2. Du fait du manque d'informations sur la phase HT- $\text{LiCoO}_2$  (peu de pics visibles), aucune analyse quantitative n'a pu être entreprise. Enfin, on peut remarquer que dans le cas de matériaux micrométriques similaires étudiés par M. Douin [2], la phase HT- $\text{LiCoO}_2$  n'apparaît qu'à partir de 500 °C (contre 400 °C dans notre cas). Cette différence peut être expliquée par les dimensions nanométriques de notre matériau, qui semble nécessiter moins d'énergie pour amorcer la séparation de phases.



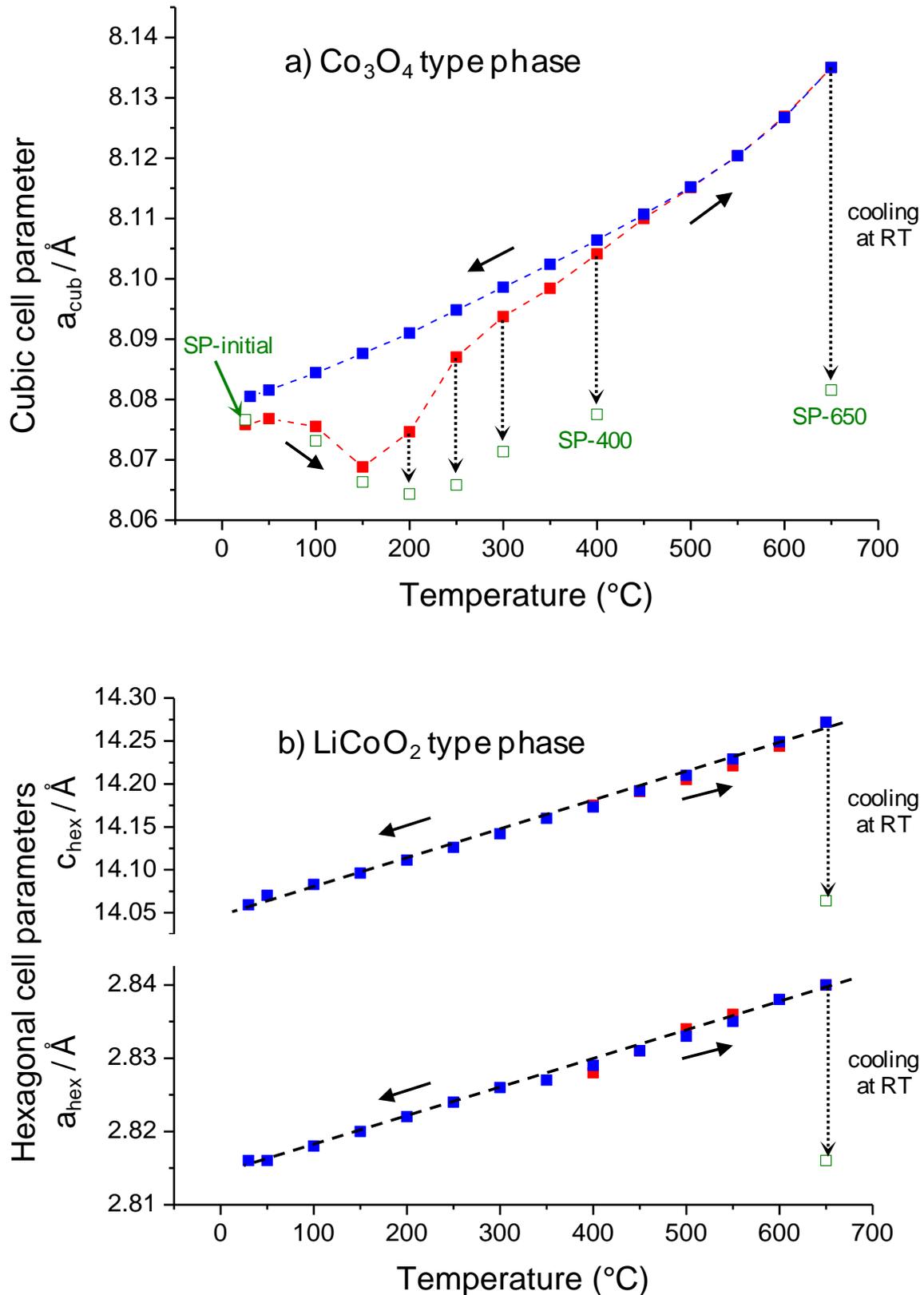
**Figure III-3 :** Affinements Rietveld du diffractogramme RX de la phase SP-initial chauffée à 650 °C. La figure montre les diagrammes expérimental (•) et calculé (—), la différence entre ces deux profils (—), ainsi que les positions des raies de diffraction des phases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{LiCoO}_2$  (|).

T / °C	$\text{Co}_3\text{O}_4$ phase, Fd-3m					$\text{LiCoO}_2$ phase, R-3m	
	$a_{\text{cub.}} / \text{Å}$	Oxygen position	Cobalt occupancy		Co/O	$a_{\text{hex.}} / \text{Å}$	$c_{\text{hex.}} / \text{Å}$
			8a sites	16d sites			
RT-i	8.076(1)	0.2603(4)	0.67(2)	0.82(2)	0.58		
50	8.077(1)	0.2601(4)	0.67(2)	0.82(2)	0.58		
100	8.076(1)	0.2605(4)	0.70(1)	0.85(2)	0.60		
150	8.069(1)	0.2596(4)	0.68(2)	0.83(2)	0.59		
200	8.075(1)	0.2594(4)	0.74(1)	0.85(2)	0.61		
250	8.0870(7)	0.2594(3)	0.82(1)	0.87(1)	0.64		
300	8.0937(4)	0.2603(3)	0.87(1)	0.90(1)	0.67		
350	8.0984(3)	0.2607(2)	0.88(1)	0.91(1)	0.67		
400	8.1041(3)	0.2610(2)	0.90(1)	0.90(1)	0.68	2.828(4)	14.175(3)
450	8.1100(2)	0.2610(2)	0.91(1)	0.90(1)	0.68	2.831(3)	14.191(2)
500	8.1151(2)	0.2614(2)	0.94(1)	0.92(1)	0.70	2.834(4)	14.205(2)
550	8.1204(2)	0.2613(2)	0.93(1)	0.92(1)	0.69	2.836(3)	14.221(2)
600	8.1269(2)	0.2614(3)	0.94(1)	0.92(1)	0.69	2.838(3)	14.244(2)
650	8.1350(1)	0.2616(3)	0.94(1)	0.93(1)	0.70	2.840(3)	14.272(2)
RT-f	8.0805(1)	0.2627(3)	0.93(1)	0.91(1)	0.69	2.816(4)	14.059(4)

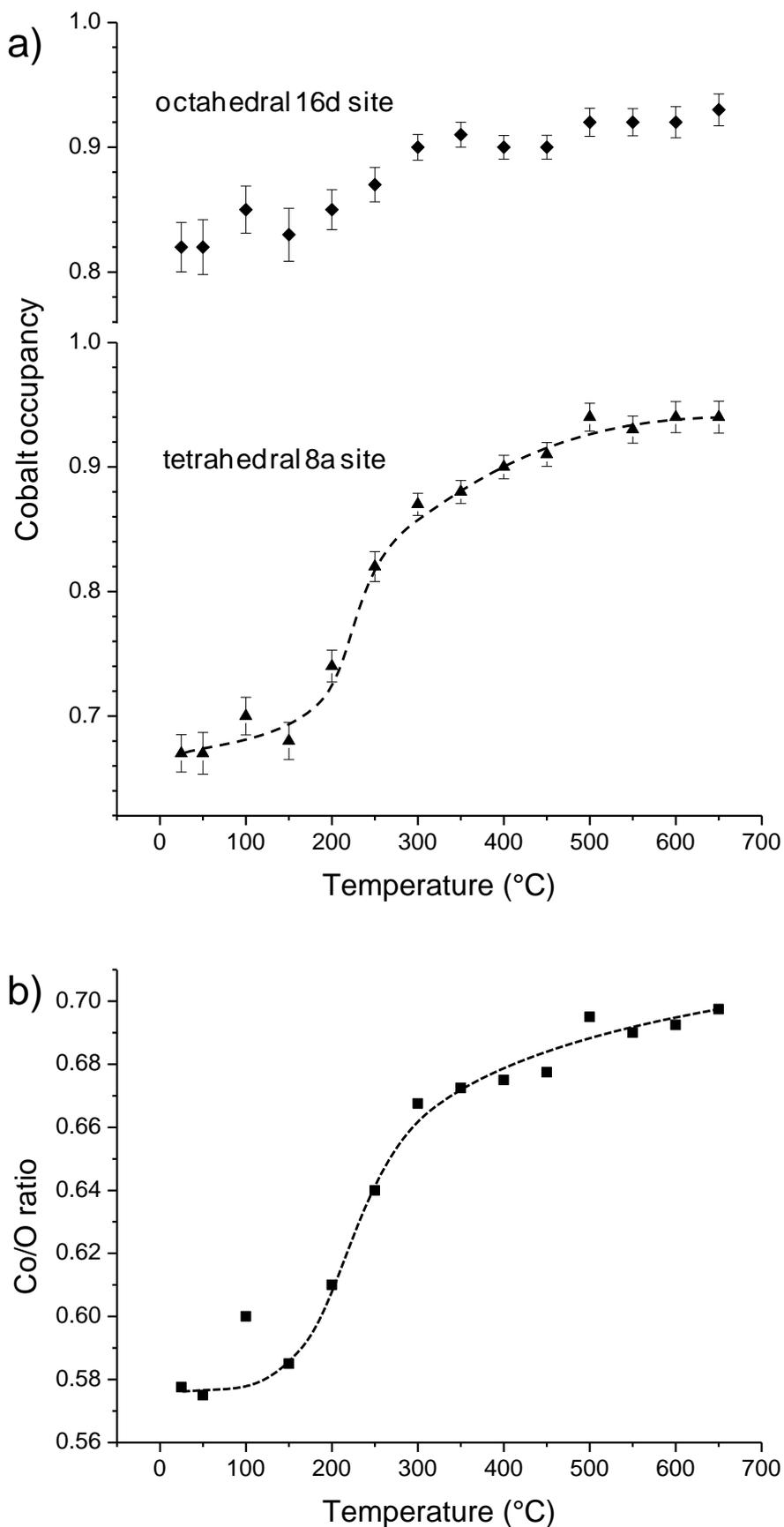
**Tableau III-2** : Paramètres structuraux déterminés par affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur la phase SP-initial pendant l'étude en température (25 à 650 °C).

La Figure III-4a présente l'évolution du paramètre de maille cubique  $a_{cub.}$  de la phase spinelle, déterminée pendant le traitement thermique in situ (carrés pleins). Les valeurs obtenues pour les matériaux traités thermiquement ex situ et refroidis à température ambiante sont également reportées (carré vides) et seront discutées plus loin. Comme attendu,  $a_{cub.}$  augmente globalement avec la température puis décroît pendant le refroidissement du matériau à cause de la dilatation thermique de la maille. Cependant, deux phénomènes particuliers sont observés. Le paramètre de maille (i) décroît entre 25 et 200 °C malgré une augmentation de la température, et (ii) ne retrouve pas sa valeur initiale après refroidissement (il augmente de 8,0758 à 8,0805 Å). Ces deux effets suggèrent des modifications de structure/composition dans le matériau et seront expliqués dans la partie discussion III.11 De même, l'évolution des paramètres de maille de  $\text{LiCoO}_2$  (qui apparaît à 400 °C) en fonction de la température est représentée dans la Figure III-4b. Les paramètres de mailles  $a_{hex.}$  et  $c_{hex.}$  montrent tous deux une variation linéaire avec la température, complètement expliquée par les effets de dilatation thermique.

L'évolution thermique de la quantité de lacunes de cobalt dans la structure spinelle est présentée dans la Figure III-5a. Comme mentionné précédemment, les valeurs des taux d'occupation sont entachées d'une incertitude élevée à cause des  $B_{iso}$  élevés. Néanmoins, on peut observer que le taux d'occupation dans les sites tétraédriques 8a est soumis à de fortes modifications sous l'effet de la température ; il augmente de 67% dans le matériau initial à 93% dans le matériau chauffé à 650 °C. L'évolution dans les sites octaédriques 16d est moins claire à cause des incertitudes, et pourrait être considéré comme nulle. Par conséquent, l'augmentation de la température induit une reconstruction continue du matériau avec diminution du nombre de lacunes de cobalt, conduisant à une structure proche de celle du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal. Ce comportement est en accord avec l'augmentation constante du rapport atomique Co/O illustré dans la Figure III-5b, et peut être expliqué par une réorganisation structurale mettant en jeu le départ d'atomes d'oxygène de la structure spinelle.



**Figure III-4** : Variation des paramètres de maille de (a) la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de type spinelle et (b) la phase  $\text{HT-LiCoO}_2$ , déduites de l'étude des diagrammes de diffraction RX en température (la température augmente jusqu'à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (■), puis décroît jusqu'à la température ambiante (■)). Les valeurs obtenues sur les matériaux chauffés ex situ (SP-initial à SP-650), i. e. refroidis à température ambiante, sont également représentées (□). La phase  $\text{HT-LiCoO}_2$  apparaît de manière irréversible à partir de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donc les points superposés entre  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondent aux paramètres de maille hexagonaux pour des températures croissantes et décroissantes.



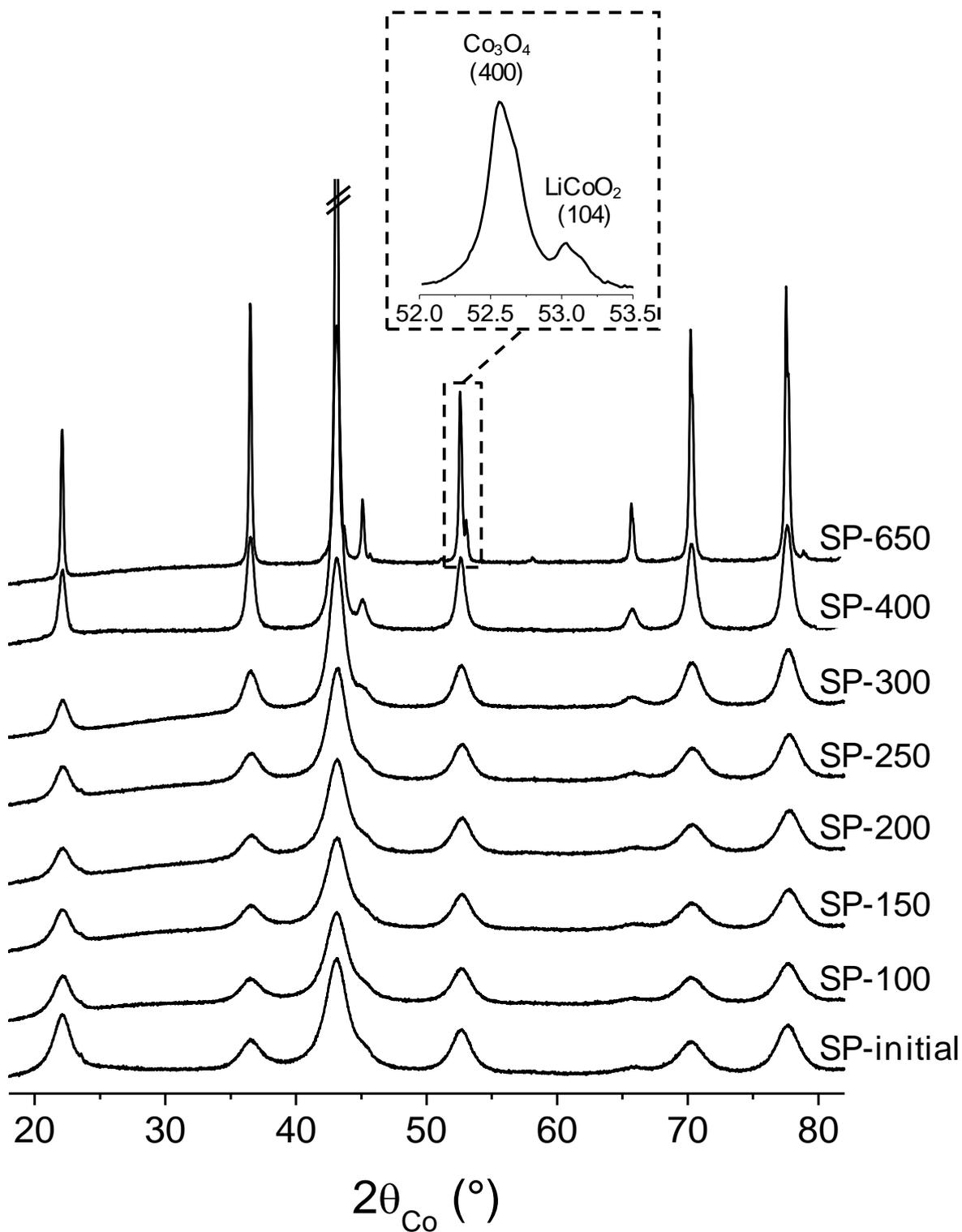
**Figure III-5 :** (a) Variation du taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques 8a et les sites octaédriques 16d et (b) évolution du rapport atomique Co/O, déduits des affinements Rietveld réalisés sur les diagrammes de diffraction RX du matériau SP-initial chauffé in situ entre 25 et 650 °C.

### III.3.2. Etude ex situ

L'étude thermique du matériau SP-initial suivie in situ par diffraction des rayons X a mis en évidence une augmentation de la cristallisation lorsque la température croît de 25 à 650 °C. De plus, le domaine de températures compris entre 100 et 300 °C semble très intéressant car des phénomènes additionnels sont présents (diminution du paramètre de maille cubique, augmentation du rapport Co/O) et le matériau  $\gamma$  est monophasique ( $\text{HT-LiCoO}_2$  n'apparaît qu'à partir de 400 °C). Ainsi, le matériau SP-initial a été traité thermiquement ex situ à 100, 150, 200, 250, 300, 400 et 650 °C afin d'étudier plus en détails les mécanismes mis en jeu sous l'effet de la température. Rappelons que les matériaux obtenus sont notés SP-100 à SP-650.

Les diagrammes de diffraction RX des phases chauffées ex situ ont été enregistrés à température ambiante, ils sont représentés dans la Figure III-6. L'évolution en fonction de la température de traitement thermique est semblable à celle observée dans l'étude in situ, mis à part que l'apparition de  $\text{HT-LiCoO}_2$  n'est détectée que dans le matériau préparé à 650 °C (contre 400 °C en configuration in situ). Cette différence peut être expliquée par les raies larges de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui masquent celles de  $\text{HT-LiCoO}_2$  à température ambiante (analyse ex situ) et pas à plus haute température (analyse in situ) grâce à des facteurs de dilatation thermique différents.

Les diffractogrammes ont ensuite été affinés par la méthode de Rietveld suivant le même mode opératoire que pour l'étude in situ ; les résultats sont reportés dans le Tableau III-3 (p. 67). L'évolution du paramètre de maille cubique avec la température de synthèse est comparée dans la Figure III-4a avec les résultats in situ. La même évolution, i.e. une diminution de  $a_{cub.}$  jusqu'à 200 °C suivie d'une augmentation, est observée pour les analyses in situ et ex situ. Dans le cas de la dernière, la maille ne subit pas de dilatation thermique puisque les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante, et l'évolution mise en évidence ne peut être expliquée que par des modifications irréversibles de la structure et/ou de la composition chimique. En particulier, la valeur du paramètre  $a_{cub.}$  obtenu à la plus haute température de recuit est proche de celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stœchiométrique (8,088 Å) [8]. Il est également intéressant de noter que la phase spinelle chauffée in situ et ex situ à 650 °C conduit à un même paramètre  $a_{cub.}$  (8,081 Å). Enfin, les taux d'occupation détaillés dans le Tableau III-3 sont en bon accord avec ceux déterminés dans l'analyse in situ (Tableau III-2). On peut en effet remarquer une augmentation importante du taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques (de 61% dans SP-initial à 93% dans SP-650), alors que celui-ci semble rester constant autour de 85% dans les sites octaédriques.



**Figure III-6** : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase SP-initial et des phases SP-100 à SP-650 obtenues par traitement thermique de SP-initial.

### III.4. Analyse thermique

Le comportement thermique du matériau SP-initial a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse. Les mesures ont été réalisées sous flux d'argon entre la température ambiante et 1000 °C (voir détails en Annexe B).

La Figure III-7 présente la courbe ATG associée à la courbe de spectrométrie de masse des principales espèces libérées par le matériau. L'analyse par spectrométrie fait apparaître un départ continu d' $\text{H}_2\text{O}$  entre la température ambiante et 650 °C. On observe également un dégagement de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{O}_2$  dans cette gamme de température, mais les quantités mises en jeu sont très faibles voire négligeables. La perte de masse observée entre 25 et 650 °C sur la courbe d'ATG correspond donc uniquement au départ d' $\text{H}_2\text{O}$ .

En-dessous de 150 °C, la perte de masse observée (3,87%) peut être attribuée à de l'eau adsorbée à la surface du matériau. Cette valeur est assez élevée, mais n'est pas surprenante en raison de la grande surface spécifique du matériau SP-initial. Elle est de plus en accord avec le fort taux d'hydrogène mis en évidence au chapitre II. Entre 150 et 650 °C, on peut associer la perte de masse (6,03%) à un départ simultané d'eau adsorbée résiduelle et d'eau formée à partir d'atomes d'hydrogène présents au sein de la structure du matériau. Enfin, la forte perte de masse (5,70%) observée au-delà de 650 °C correspond à la transition  $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CoO}$  et implique un fort dégagement d'oxygène. Ceci justifie pourquoi les traitements thermiques de ce chapitre ont été réalisés à  $T \leq 650$  °C, température à partir de laquelle la structure spinelle du matériau SP-initial est détruite.

Notons enfin que des mesures d'ATG ont également été réalisées sous flux d'oxygène (résultats non présentés ici) et conduisent à des pertes de masse similaires entre l'ambiante et 650 °C. Ceci montre que l'oxygène atmosphérique n'a pas d'influence sur l'évolution du matériau au cours du traitement thermique et on peut exclure l'oxydation des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  par l'oxygène de l'air. D'autre part, la nature de l'atmosphère utilisée lors des traitements et analyses thermiques (air, Ar,  $\text{O}_2$ ) n'aura pas d'influence sur les résultats.

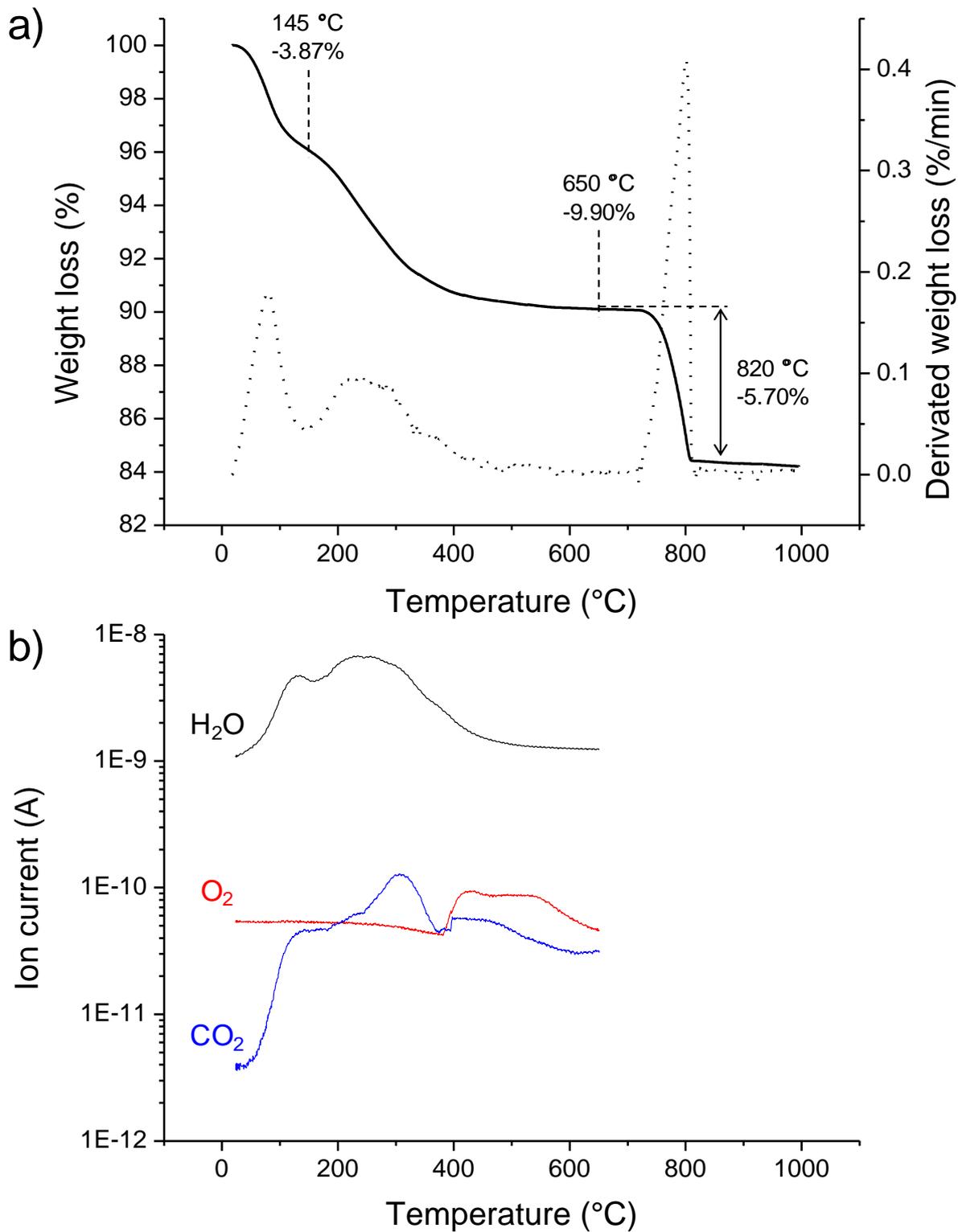


Figure III-7 : (a) Courbe d'analyse thermogravimétrique (trait plein) et sa dérivée par rapport au temps (trait pointillé) et (b) courbe de spectrométrie de masse couplée, obtenues pour le matériau SP-initial.

### III.5. Analyse chimique

La composition chimique de SP-initial et des matériaux traités thermiquement a été déterminée par ICP (cations Li, Na, K et Co) et microanalyse élémentaire (H et C), le degré d'oxydation moyen du cobalt étant dosé par iodométrie (voir l'annexe C pour les détails expérimentaux de l'analyse chimique). Les résultats sont résumés dans le Tableau III-3. Du fait de l'existence d'une phase spinelle de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pure jusqu'à 300 °C inclus (une phase additionnelle HT-LiCoO<sub>2</sub> apparaît dès 400 °C), l'analyse chimique se concentrera sur l'étude du spinelle traité thermiquement à  $T \leq 300$  °C.

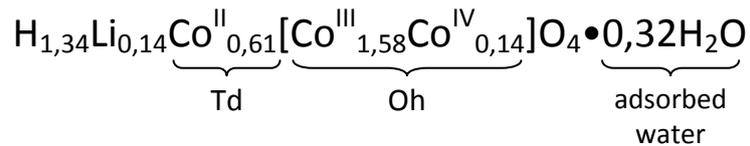
Les résultats de l'analyse chimique montrent que les taux de C, N, Na et K sont très faibles (rapports atomiques sur Co inférieurs à 0,01) et peuvent donc être négligés.

De plus, des taux significatifs d'hydrogène et de lithium sont détectés dans les échantillons, ce qui permet d'affirmer que ces éléments sont présents dans la structure spinelle, puisque cette dernière apparaît pure. Le rapport Li/Co reste constant (0,05 à 0,06) sur l'intervalle de température considéré. Concernant l'hydrogène, son taux décroît graduellement lorsque la température de traitement thermique augmente (H/Co = 0,85 dans SP-initial et 0,23 dans SP-300). Les atomes d'hydrogène peuvent à priori exister sous forme de protons dans la structure spinelle et/ou de molécules d'eau adsorbées à la surface des nanoparticules. En outre, le départ d'hydrogène est nécessairement couplé au départ d'oxygène de la structure, puisque les mesures d'ATG sous argon couplées à la spectrométrie de masse ont montré un départ continu d'eau entre 25 et 650 °C (partie III.4). Ce comportement est en bon accord avec l'augmentation du rapport Co/O mis en évidence par diffraction des rayons X (partie III.3).

Enfin, le pourcentage massique de cobalt dans nos matériaux est plus faible que dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal (73,42%), ce qui est cohérent avec l'existence de lacunes de cobalt dans la structure spinelle, mais peut également être expliqué par la présence d'espèces additionnelles dans la structure (proton, lithium), ou d'eau adsorbée. Quoi qu'il en soit, le taux de cobalt tend à augmenter avec la température, en accord avec le départ d'oxygène et l'augmentation du rapport Co/O. Le degré moyen d'oxydation du cobalt quant à lui est supérieur à celui attendu dans le spinelle  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$  idéal (2,67), ce qui suggère fortement la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$ . Il reste stable jusqu'à 250 °C, puis décroît légèrement ensuite pour se rapprocher de la valeur de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal.

Ainsi, à partir des résultats d'analyse chimique (composition chimique et degré moyen d'oxydation du cobalt), ainsi que des données issues de l'affinement des diagrammes de diffraction RX (taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques et octaédriques), les formules chimiques des matériaux synthétisés à différentes températures ont pu être établies (voir Annexe C). On suppose que les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent partiellement les sites tétraédriques 8a, et que les ions  $\text{Co}^{3+}$  et

$\text{Co}^{4+}$  sont situés dans les sites octaédriques 16d. Le coefficient stœchiométrique de chaque type d'ion cobalt est évalué à partir des taux d'occupation du cobalt ainsi que de son degré d'oxydation moyen. Rappelons que les sites de l'oxygène (32e) sont supposés totalement remplis dans notre modèle. Ensuite, l'équilibrage des charges entre les ions cobalt, lithium et oxygène, est assuré par un nombre approprié de protons. Les atomes d'hydrogène restants sont supposés exister sous forme de molécules d'eau. Sur la base de ces hypothèses, on peut écrire la formule chimique suivante pour le matériau SP-initial :

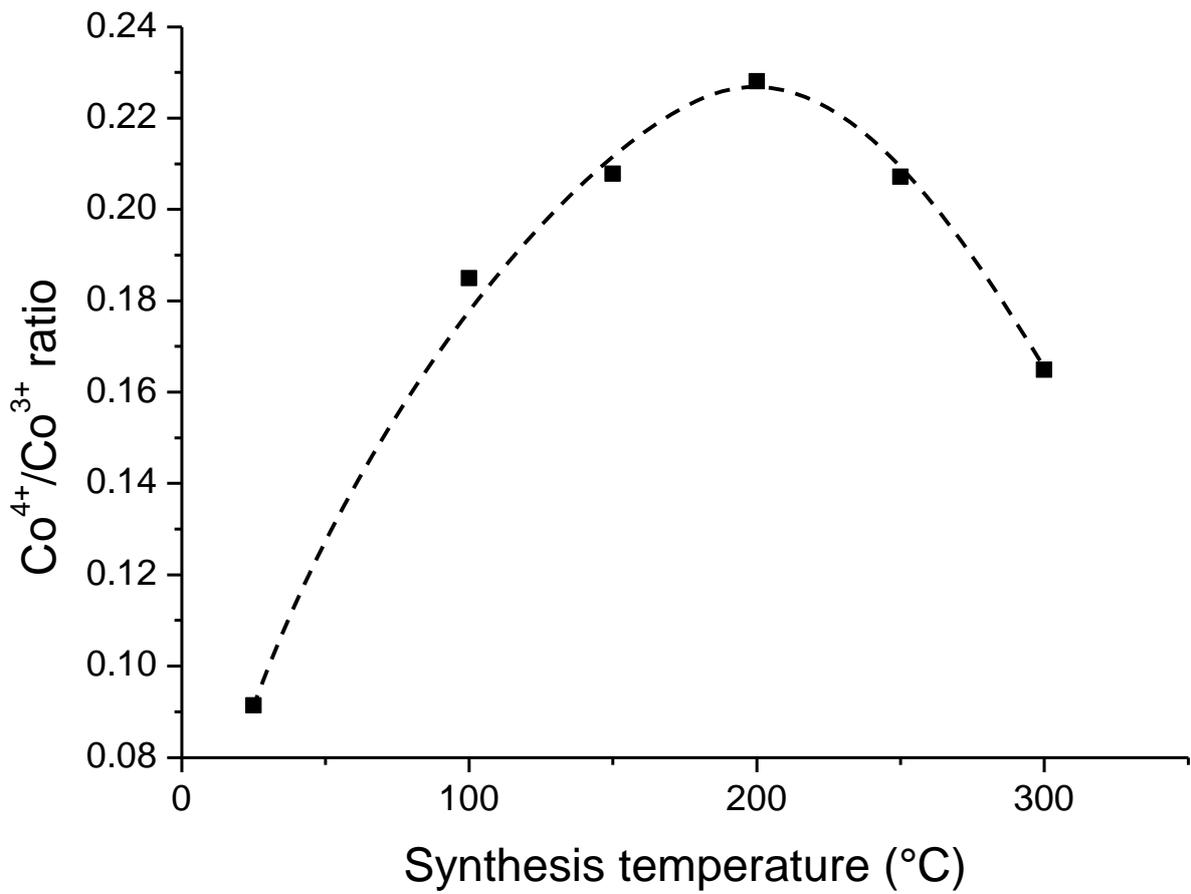


Les ions  $\text{Li}^+$  sont supposés occuper les sites tétraédriques 8a, d'après les résultats obtenus sur des oxydes de cobalt micrométriques similaires [2], même si leur position dans les autres sites du spinelle (16d, 16c, 8b, 48f) ne peut pas être totalement exclue dans un premier temps. Comme le montre la formule ci-dessus, les protons sont trop nombreux pour être contenus seulement dans les lacunes de cobalt tétraédrique et occupent probablement aussi d'autres sites de la structure. Les formules chimiques des matériaux traités thermiquement ont été déterminées de la même manière et l'ensemble des résultats est reporté dans le Tableau III-3. Encore une fois, l'incertitude sur les formules chimique peut être élevée, du fait de celle des taux d'occupation du cobalt. C'est pourquoi nous nous attacherons essentiellement aux évolutions sous l'effet de la température. En outre, la position des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$  sera étudiée plus en détail dans la suite de ce chapitre, notamment via les études IR et RMN.

La variation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  dans les sites octaédriques en fonction de la température de traitement thermique peut être déduite des formules chimiques établies ci-dessus ; elle est tracée dans la Figure III-9. Le rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  augmente dans un premier temps jusqu'à 200 °C où il atteint une valeur maximale (0,23), puis diminue. Cette évolution doit être mise en perspective avec la variation du paramètre de maille de la phase spinelle (Figure III-4a) en fonction de la température. En effet, cette dernière montre une augmentation du paramètre de maille lorsque la température de synthèse augmente de 25 à 650 °C, avec un phénomène particulier de décroissance entre 100 et 200 °C. La comparaison des deux évolutions révèle alors que l'augmentation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  est liée à une contraction de la maille de l'oxyde. On constate de plus, que le maximum du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  (à 200 °C) coïncide avec le minimum de la valeur du paramètre de maille  $a_{\text{cub.}}$ . Ces observations seront expliquées dans la partie III.11 lors de la discussion générale sur les mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique du matériau nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Synth. T / °C	Rietveld analysis				Chemical analysis				Formula		
	$a_{\text{hex}} / \text{Å}$	Oxygen position	Co occupancy		Co wt %	Li wt %	H wt %	Li/Co atomic ratio		H/Co atomic ratio	Average oxidation state of cobalt
Initial	8.077(2)	0.2628(6)	0.61(2)	0.86(4)	68.85	0.47	1.00	0.06	0.85	2.80	$\text{H}_{1.34}\text{Li}_{0.14}\text{Co}_{0.61}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.58}\text{Co}_{0.14}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.32}\text{H}_2\text{O}$
100	8.073(2)	0.2612(7)	0.66(3)	0.84(4)	67.13	0.42	0.97	0.05	0.84	2.83	$\text{H}_{1.25}\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.66}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.42}\text{Co}_{0.26}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.36}\text{H}_2\text{O}$
150	8.067(3)	0.2604(8)	0.68(3)	0.83(5)	66.97	0.42	0.93	0.05	0.81	2.83	$\text{H}_{1.28}\text{Li}_{0.12}\text{Co}_{0.68}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.37}\text{Co}_{0.28}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.31}\text{H}_2\text{O}$
200	8.064(2)	0.2588(6)	0.69(2)	0.81(3)	68.14	0.42	0.85	0.05	0.73	2.83	$\text{H}_{1.37}\text{Li}_{0.12}\text{Co}_{0.69}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.31}\text{Co}_{0.30}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.16}\text{H}_2\text{O}$
250	8.066(2)	0.2596(5)	0.75(2)	0.84(3)	68.13	0.42	0.57	0.05	0.49	2.81	$\text{H}_{1.04}\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.75}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.39}\text{Co}_{0.29}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.07}\text{H}_2\text{O}$
300	8.071(2)	0.2597(6)	0.83(3)	0.86(3)	73.40	0.45	0.29	0.05	0.23	2.77	$\text{H}_{0.80}\text{Li}_{0.13}\text{Co}_{0.83}^{\text{III}}[\text{Co}_{1.48}\text{Co}_{0.24}^{\text{IV}}]\text{O}_{0.00}\text{H}_2\text{O}$
400	8.0775(5)	0.2622(3)	0.84(2)	0.90(2)	73.42	0.45	0.08	0.05	0.06	2.75	" $\text{Li}_x\text{Co}_{3-6}\text{O}_4 + \text{LiCoO}_2$ "
650	8.0815(1)	0.2620(2)	0.93(1)	0.92(2)	73.66	0.46	0.02	0.05	0.02	2.75	" $\text{Li}_x\text{Co}_{3-6}\text{O}_4 + \text{LiCoO}_2$ "
Ideal $\text{Co}_3\text{O}_4$		0.2631	1	1	73.42					2.67	$\text{Co}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{IV}}_2]\text{O}_4$

**Tableau III-3 :** Paramètres structuraux et composition chimique déterminés pour SP-initial et les matériaux traités thermiquement (SP-100 à SP-650). La formule chimique de chaque matériau est déterminée à partir des taux d'occupation du cobalt obtenus par affinement Rietveld et de la composition chimique. Les valeurs correspondant à  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéal sont également reportées.



**Figure III-9 :** Variation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  (dédit de l'affinement Rietveld et de l'analyse chimique) dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  traités thermiquement entre 25 et 650 °C.

## III.6. Etude par spectroscopies Raman et IR

Cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec Lydie Bourgeois. Les résultats d'analyse chimique et thermique ont suggéré que les atomes d'hydrogène sont présents sous plusieurs formes dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ils peuvent notamment exister sous forme d'eau adsorbée à la surface des matériaux, ou bien de proton ou de groupement hydroxyle à l'intérieur de la structure spinelle. Afin de comprendre la nature du proton dans les phases spinelles nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , celles-ci ont été caractérisées par spectroscopies Raman, IR et RMN. Dans cette partie, nous nous intéressons tout d'abord aux caractérisations Raman et IR, dont les conditions expérimentales sont décrites respectivement dans les Annexes D.1 et D.2.

### III.6.1. La phase HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$

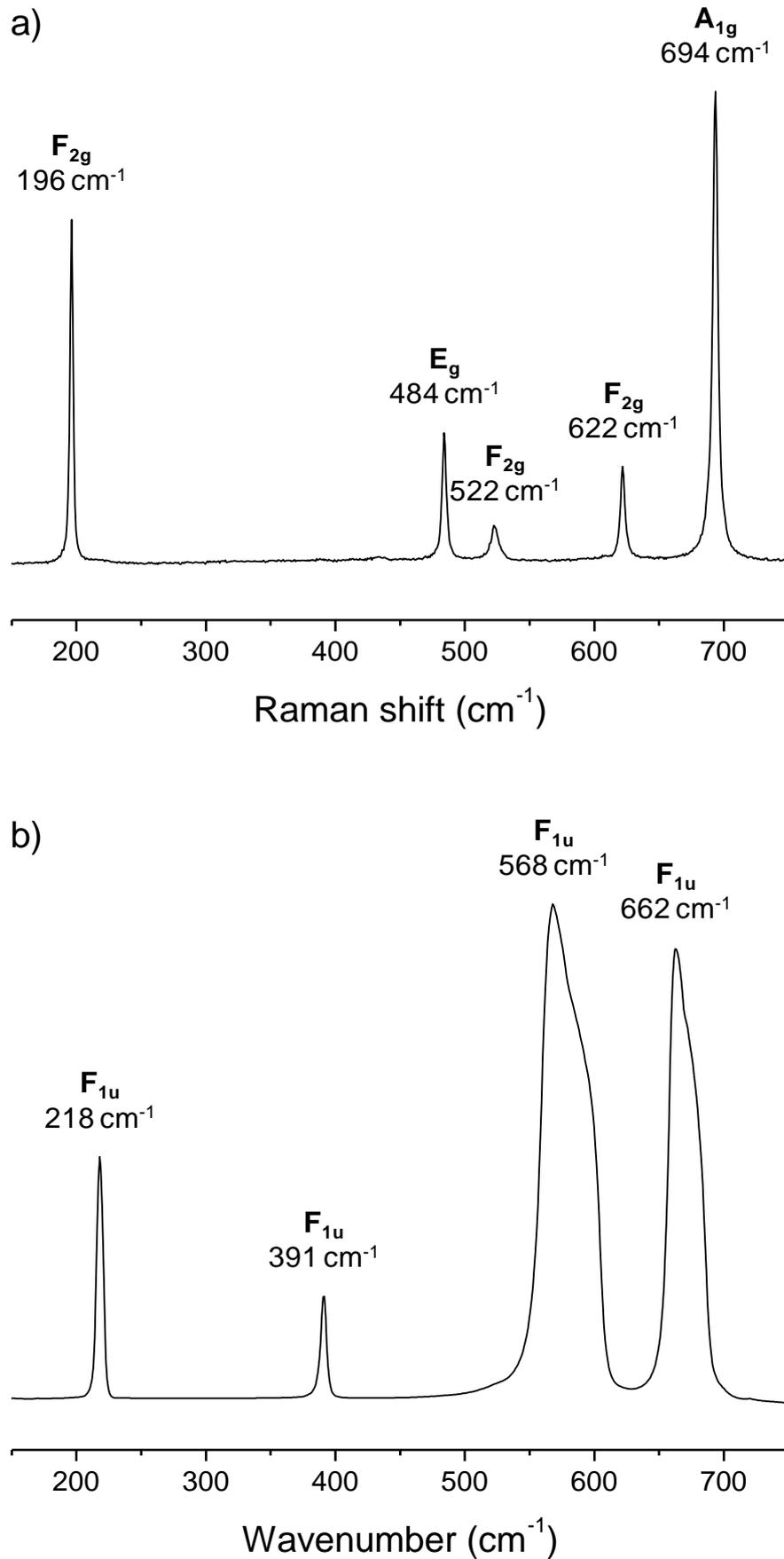
$\text{Co}_3\text{O}_4$  cristallise selon une structure spinelle ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) dans le groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$  ( $\text{O}_7^h$ ). La théorie des groupes appliquée aux modes optiques de vibration conduit aux représentations irréductibles suivantes [9,10] :

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_{1g} + E_g + 3 F_{2g} + 4 F_{1u} + F_{1g} + 2 A_{2u} + 2 E_u + 2 F_{2u} \quad (\text{III-1})$$

Les modes  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , et  $3 F_{2g}$  sont actifs en Raman, les modes  $F_{1u}$  sont actifs en IR, et les autres modes sont inactifs.

Cinq modes de vibration sont donc attendus en Raman, comme le confirme le spectre de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  de la Figure III-10a. Celui-ci présente des bandes à  $196(F_{2g}^{(1)})$ ,  $484(E_g)$ ,  $522(F_{2g}^{(2)})$ ,  $622(F_{2g}^{(3)})$  et  $694(A_{1g}) \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent très bien avec les valeurs observées par Hadjiev et al. sur des cristaux micrométriques [10] (différences inférieures à  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). En accord avec la théorie, le spectre IR de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure III-10b) comporte quatre bandes (toutes attribuables à des modes  $F_{1u}$ ) situées à  $218$ ,  $391$ ,  $568$  et  $662 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont également en bon accord avec celles de la littérature [9,11].

Notons que les deux bandes IR situées à  $568$  et  $662 \text{ cm}^{-1}$  présentent une forte asymétrie. Déjà observée par Shirai [9] et Lefez [12], cette asymétrie a été attribuée à un dédoublement TO-LO (composantes "Transverse Optical" et "Longitudinal Optical" d'un même mode de vibration) par Shirai à l'aide de calculs dynamiques de réseau [9]. Le Tableau III-4 montre cependant que les nombres d'onde des contributions observées pour HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne coïncident pas rigoureusement avec ceux des composantes TO-LO de la littérature.



**Figure III-10** : Spectres Raman (a) et IR (b) du matériau  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de référence (HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Seules les basses fréquences sont représentées car aucun signal n'est observé à haute fréquence.

	Shirai et al.		Lefez et al.	HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ (cette étude)
	observées	calculées	observées	observées
<b>v1</b>	216 (TO)	218 (TO)		217
	220 (LO)	219 (LO)		219
<b>v2</b>	392 (TO)	391 (TO)		390
	395 (LO)	394 (LO)		392
<b>v3</b>	565 (TO)	560 (TO)	557 (TO)	568
	605 (LO)	619 (LO)	619 (LO)	591
<b>v4</b>	657 (TO)	671 (TO)	671 (TO)	664
	685 (LO)	683 (LO)	683 (LO)	678

**Tableau III-4** : Nombres d'onde observés et calculés des composantes TO ("Transversal Optical") et LO ("Longitudinal Optical") issus des travaux de Shirai [9] et Lefez [12], comparés à ceux des deux contributions des bandes de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les modes de vibration dans un cristal peuvent être particulièrement complexes à interpréter car il n'est pas toujours possible d'associer un mode de vibration à une liaison ou à un environnement d'atomes. Dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les modes de vibration impliquent un déplacement de tous les atomes (à l'exception des atomes de cobalt en site octaédrique pour les modes actifs en Raman [13]). Ils font intervenir à la fois les octaèdres  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_6$  et les tétraèdres  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ , avec des contributions légèrement différentes selon le mode considéré, comme l'ont montré Preudhomme et al. [14].

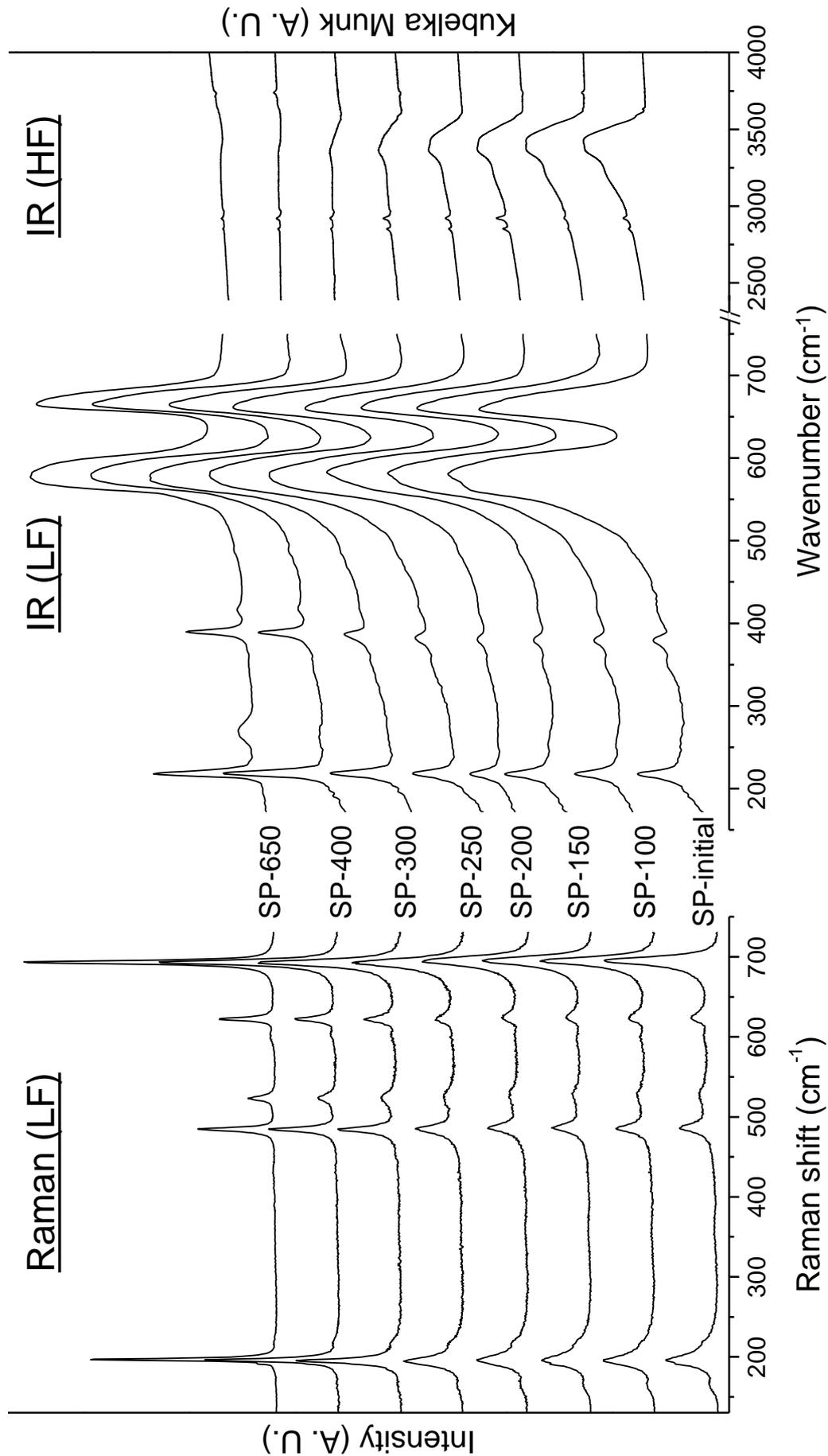
## III.6.2. Les phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$

### III.6.2.1. Spectres basse fréquence

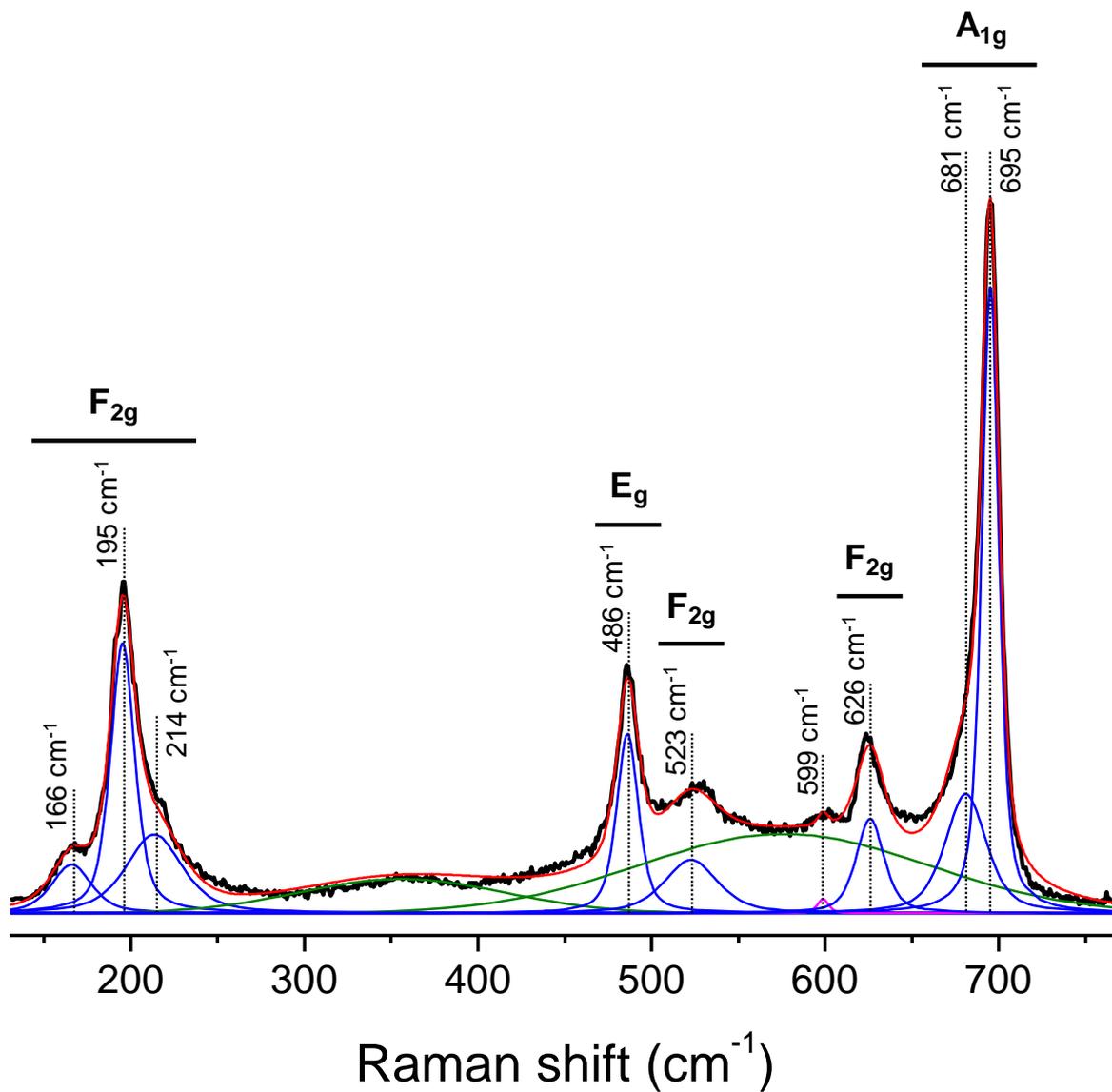
Les spectres Raman et IR des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  traités thermiquement de 25 à 650 °C (SP-initial et SP-100 à SP-650) sont représentés sur la Figure III-11. A basse fréquence, sont observées quatre bandes en infrarouge dont les nombres d'onde sont très proches de ceux de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (décalages vers les basses fréquences inférieurs à  $10 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui confirme la présence de phases spinelles de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pures. Les spectres obtenus en Raman sont plus complexes, comme le montre par exemple la proposition de décomposition du spectre de la phase SP-initial présentée dans la Figure III-12. Celle-ci met en évidence cinq bandes principales situées à 195, 486, 523, 626 et  $695 \text{ cm}^{-1}$  (en bleu), une raie de faible intensité à  $599 \text{ cm}^{-1}$  (en violet), ainsi que deux bandes larges vers  $356 \text{ cm}^{-1}$  et  $576 \text{ cm}^{-1}$  (en vert). Les cinq bandes principales présentent des positions quasi-identiques

à celles de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (différences inférieures à  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) et peuvent donc être attribuées aux cinq modes Raman de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La raie à  $599 \text{ cm}^{-1}$  sera discutée par la suite. Enfin, plusieurs auteurs ont observé sur les spectres Raman d'oxyde de cobalt un massif centré autour de  $600 \text{ cm}^{-1}$  et l'ont attribué à la présence d'une phase amorphe d'oxyde de cobalt [15-17]. Les bandes larges que nous observons pourraient ainsi être corrélées à l'existence d'une phase oxyde de cobalt amorphe, comme le suggèrent les résultats de diffraction des rayons X (chapitre II) et le caractère faiblement cristallin des matériaux.

De plus, nous pouvons remarquer que la bande  $F_{2g}^{(3)}$  à  $195 \text{ cm}^{-1}$  présente deux épaulements à  $166$  et  $214 \text{ cm}^{-1}$  et que la bande  $A_{1g}$  présente une asymétrie (elle peut être décomposée en deux contributions à  $681$  et  $695 \text{ cm}^{-1}$  dans le matériau SP-initial). Or, précédemment, nous avons montré que les sites octaédriques 16d sont occupés par les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  et nous avons fait l'hypothèse de la présence conjointe en sites tétraédriques 8a d'ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ . Ainsi, du fait des tailles et des charges différentes de ces ions, les octaèdres  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_6$  et  $\text{Co}^{\text{IV}}\text{O}_6$  et les tétraèdres  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ ,  $\text{HO}_4$  et  $\text{LiO}_4$  présentent des tailles et/ou des distorsions différentes. Ces différents environnements pourraient être à l'origine des raies supplémentaires observées, dont l'attribution nécessiterait des calculs de dynamique de réseau.



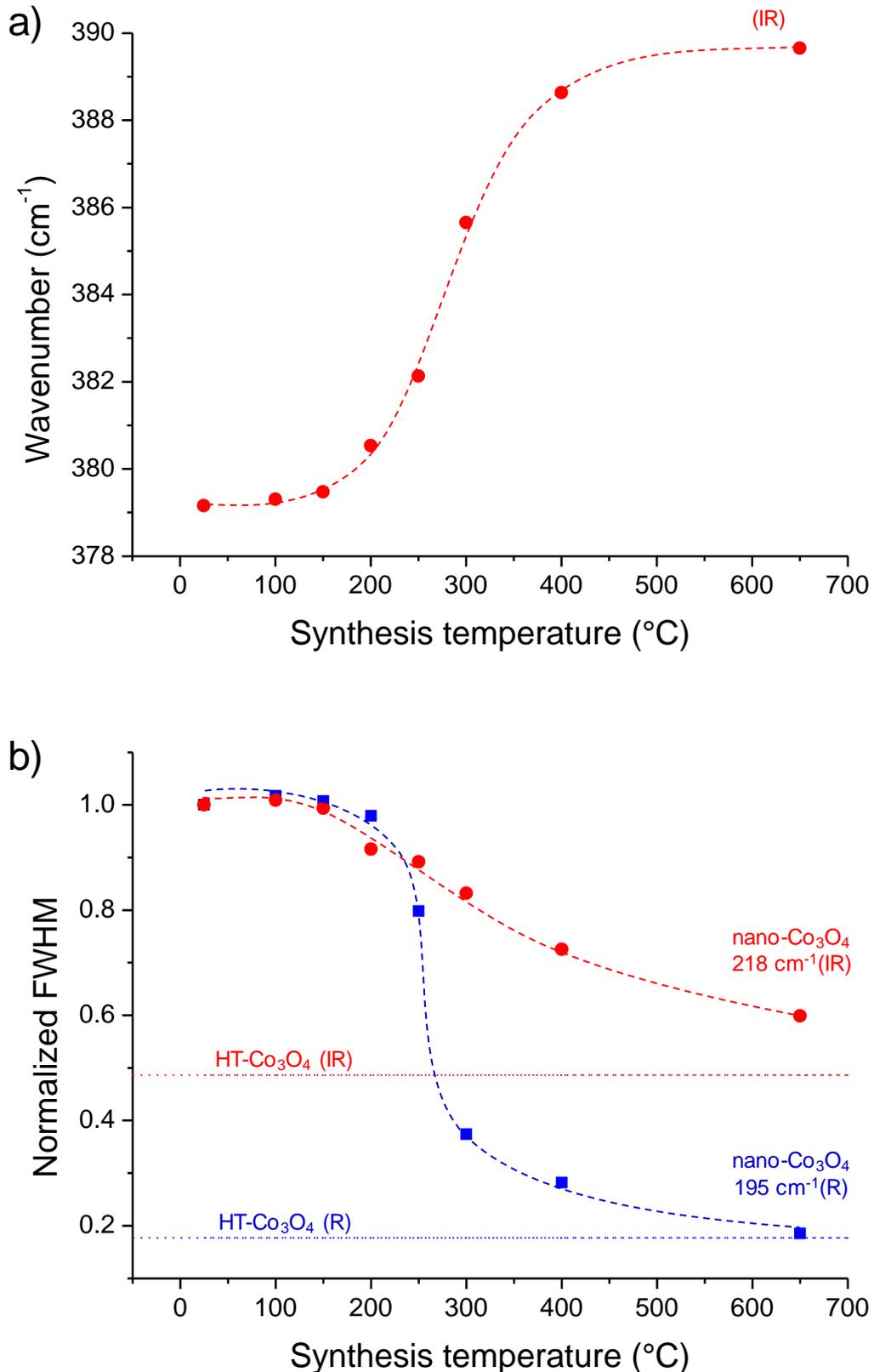
**Figure III-11** : Spectres Raman et IR du matériau SP-initial et des phases chauffées SP-100 à SP-650. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité intégrée de la bande Co-O la plus intense – vers  $695 \text{ cm}^{-1}$  en Raman ( $A_{1g}$ ) et vers  $568 \text{ cm}^{-1}$  en IR ( $F_{1u}$ ) – afin de pouvoir suivre l'évolution ex situ du matériau SP-initial en fonction de la température. Les deux pics observés entre  $2800$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IR proviennent d'impuretés C-H.



**Figure III-12** : Proposition de décomposition du spectre Raman du matériau SP-initial. Les contributions en bleu représentent les cinq modes Raman du spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , celles en vert traduisent une phase d'oxyde de cobalt amorphe, et celle en rose à 599 cm<sup>-1</sup> pourrait être liée à la présence de lithium.

La décomposition des spectres Raman et IR de la Figure III-12 nous permet de déduire l'évolution des positions et des largeurs des raies en fonction de la température de traitement thermique. Lorsque la température augmente, nous observons un déplacement de certaines bandes, comme l'illustre la Figure III-13a pour la bande IR située vers  $380\text{ cm}^{-1}$  qui se déplace d'une dizaine de  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage vers les nombres d'onde plus élevés pourrait traduire un renforcement des liaisons Co-O [18]. En spectroscopie Raman par contre, aucun déplacement des bandes de vibration n'est observé. De nombreux auteurs [17,19,20] notent pourtant un shift des bandes vers les hautes fréquences lorsque la taille des particules augmente. Cependant, les travaux de Gallant et al. montrent que de tels shift peuvent simplement s'expliquer par un échauffement de l'échantillon dû à l'utilisation de lasers à trop forte puissance [21]. Dans notre cas, nous avons veillé à utiliser la puissance la plus faible possible pour toutes nos mesures (environ  $10\text{ }\mu\text{W}$ , du même ordre que les  $4\text{ }\mu\text{W}$  utilisé par Gallant et al.). Les évolutions des largeurs à mi-hauteur d'une bande Raman ( $196\text{ cm}^{-1}$ ) et d'une bande IR ( $218\text{ cm}^{-1}$ ) sont représentées dans la Figure III-13b, conjointement avec les valeurs obtenues pour le composé HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le recours aux largeurs à mi-hauteur normalisées (par rapport à la valeur du matériau SP-initial) permet de tracer sur un même graphique les évolutions Raman et IR. Comme attendu, les bandes des spectres des matériaux nanométriques sont plus larges que celle du matériau HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (de taille micrométrique). En effet, la diminution de taille des domaines cohérents s'accompagne d'une augmentation non homogène des effets de contrainte, d'une dispersion de la taille des particules et d'un confinement des phonons, conduisant à un élargissement des bandes de vibration [22,23]. Sous l'effet du traitement thermique, les bandes Raman et IR s'affinent. L'augmentation de la température conduit à des valeurs de largeur à mi-hauteur proches de celles obtenues pour le composé de référence. Nous pouvons également remarquer, lorsque la température croît, une diminution de l'intensité des bandes larges Raman (attribuées à une phase amorphe d'oxyde de cobalt) ; à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  elles ont complètement disparu. Ceci est dû à l'augmentation de la cristallinité au sein du matériau lors de l'augmentation de la température, comme nous l'avons montré avec la diffraction des rayons X. De même, la disparition des raies supplémentaires à  $166$  et  $214\text{ cm}^{-1}$  sous l'effet de la température pourrait être corrélée au départ des H et Li mis en évidence par RX, ATG et RMN (voir partie III.7 pour la RMN).

Enfin, la diffraction des rayons X a mis en évidence l'apparition, à partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , d'une phase  $\text{LiCoO}_2$ , attribuée à HT- $\text{LiCoO}_2$  grâce à l'étude du rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ . De la même manière, les spectroscopies Raman et IR devraient permettre de confirmer ce résultat car les phases LT- $\text{LiCoO}_2$  et HT- $\text{LiCoO}_2$  présentent des spectres bien distincts. La théorie des groupes prévoit en effet deux modes Raman et quatre modes IR pour le composé lamellaire haute température, alors que quatre modes Raman et cinq modes IR sont prédits pour le composé spinelle basse température [24,25]. Huang et



**Figure III-13 :** Evolutions de la position (a) et de la largeur (b) des raies Raman et IR en fonction de la température de traitement thermique du matériau SP-initial. Les données relatives à l'infrarouge sont en rouge et celles afférentes au Raman sont en bleu. La figure (a) considère la bande IR située vers  $380 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que la figure (b) s'intéresse à la bande de plus basse fréquence des spectres Raman ( $195 \text{ cm}^{-1}$ ) et IR ( $218 \text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs obtenues à partir des mêmes pics Raman et IR sont également reportées pour HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les largeurs à mi-hauteur sont normalisées par rapport aux valeurs déterminées pour le matériau SP-initial.

al. [24] ont mesuré les spectres Raman et IR des deux polymorphes  $\text{LiCoO}_2$  et obtiennent des valeurs en bon accord avec la littérature [26-28] ; elles sont reportées dans le Tableau III-5. Les spectres IR des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figure III-11) montrent l'apparition de signaux situés à 269 et 417  $\text{cm}^{-1}$  à partir de 400 °C, et dont l'intensité croît avec la température. Le signal à 269  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être associé à une phase  $\text{LiCoO}_2$  haute ou basse température, tandis que celui à 417  $\text{cm}^{-1}$  ne correspond à aucune de ces phases et demeure à ce jour inexpliqué. Les spectres Raman quant à eux font apparaître un pic de faible intensité à 599  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité semble constante de 25 à 650 °C. Ici encore, le signal ne peut être attribué sans ambiguïté à HT- $\text{LiCoO}_2$  ou LT- $\text{LiCoO}_2$ . De plus, sa présence sur le spectre du matériau SP-initial est en contradiction avec les résultats de diffraction des rayons X ; il pourrait donc ne pas être associé à  $\text{LiCoO}_2$  mais à un système présentant un environnement comparable au lithium. Par conséquent, les spectroscopies Raman et IR ne permettent pas dans notre cas de distinguer entre les deux formes de  $\text{LiCoO}_2$  présent dans le matériau à partir de 400 °C. L'argument le plus fort reste donc la diffraction des rayons X qui supporte la présence d'une phase HT- $\text{LiCoO}_2$ .

	Huang et al.		SP-400 / SP-650 (cette étude)
	HT- $\text{LiCoO}_2$	LT- $\text{LiCoO}_2$	
Raman	486	445	599
	595	478	
		583	
		603	
IR	271	267	269
	537	451	417
	595	561	
	653	599	
		638	

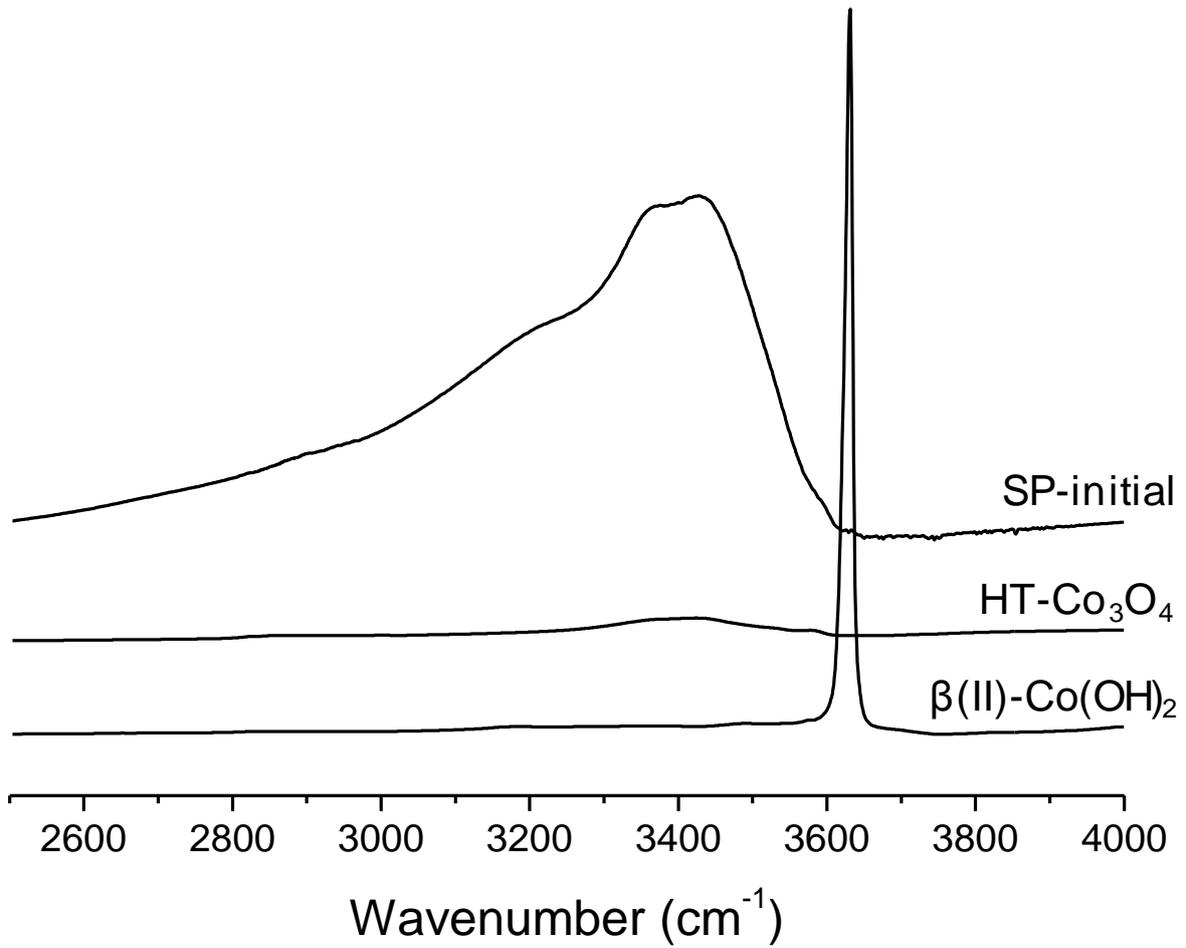
**Tableau III-5** : Positions des bandes Raman et IR des phases LT- $\text{LiCoO}_2$  et HT- $\text{LiCoO}_2$  déterminées par Huang et al. [24], comparées aux valeurs obtenues pour les matériaux SP-400 et SP-650 (valeurs en  $\text{cm}^{-1}$ ).

### III.6.2.2. Spectres haute fréquence

Dans notre étude, nous nous sommes également intéressés à la partie haute fréquence (2500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) des spectres Raman et IR qui nous renseigne sur l'environnement du proton dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La Figure III-14 compare les spectres IR haute fréquence des matériaux  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ , HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  et SP-initial. Le spectre de  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  présente une raie fine et intense à un nombre d'onde de 3631  $\text{cm}^{-1}$ , très proche de ceux observés dans la littérature dans le cas d'hydroxydes similaires [29,30]. Ce signal peut donc être attribué à des groupes -OH libres, c'est-à-dire des groupements où le proton n'est impliqué dans aucune liaison hydrogène. Rappelons que  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  possède une structure lamellaire dans laquelle les protons occupent les sites

tétraédriques de l'espace inter-feuillet, juste au-dessus ou en-dessous de chaque atome d'oxygène, de telle manière à ce que les liaisons O-H soient parallèles à l'axe c (Cf. la structure présentée dans la Figure III-22, partie III.7.2.3). Un tel pic n'apparaît ni sur le spectre de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (comme attendu pour une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale), ni sur celui du matériau SP-initial. Ceci démontre que les protons présents dans cette dernière phase ne sont pas impliqués dans des liaisons –OH libres. Ce résultat est en accord avec l'absence de signal sur le spectre Raman à haute fréquence (non présenté ici).

De plus, la Figure III-14 révèle la présence d'un massif très large s'étendant de 2500 à 3600  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre IR du matériau SP-initial. La position et la largeur de ce signal sont caractéristiques des vibrations de groupements –OH liés [31]. La forme très structurée de ce signal pourrait révéler la présence de proton sous différentes formes. Il peut s'agir de groupes –OH impliqués dans une liaison hydrogène et/ou de molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau (également impliquées dans des liaisons hydrogène). La Figure III-11 montre que l'intensité de ce massif s'effondre lorsque l'on applique un traitement thermique à une température croissante ; à 650 °C, il a quasiment disparu. Cela conforte l'idée d'un départ des protons sous l'effet de la température. Par ailleurs, ce massif étant observé jusqu'à 400 °C, il ne peut être expliqué par la seule présence d'eau adsorbée (généralement éliminée entre 80 et 200 °C), ce qui atteste l'existence des groupements –OH liés de type  $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$  ou d'eau adsorbée de type  $\text{X}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}'$ . Notons toutefois qu'une contribution de l'eau adsorbée à ce massif n'est pas exclue dans la mesure où un signal faible (qui ne peut être attribué qu'à de l'eau de surface) est observé pour HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figure III-14 :** Comparaison des spectres IR haute fréquence des matériaux  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HT-Co}_3\text{O}_4$  et SP-initial. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité intégrée de la bande Co-O basse fréquence vers  $568 \text{ cm}^{-1}$  (non représentée ici).

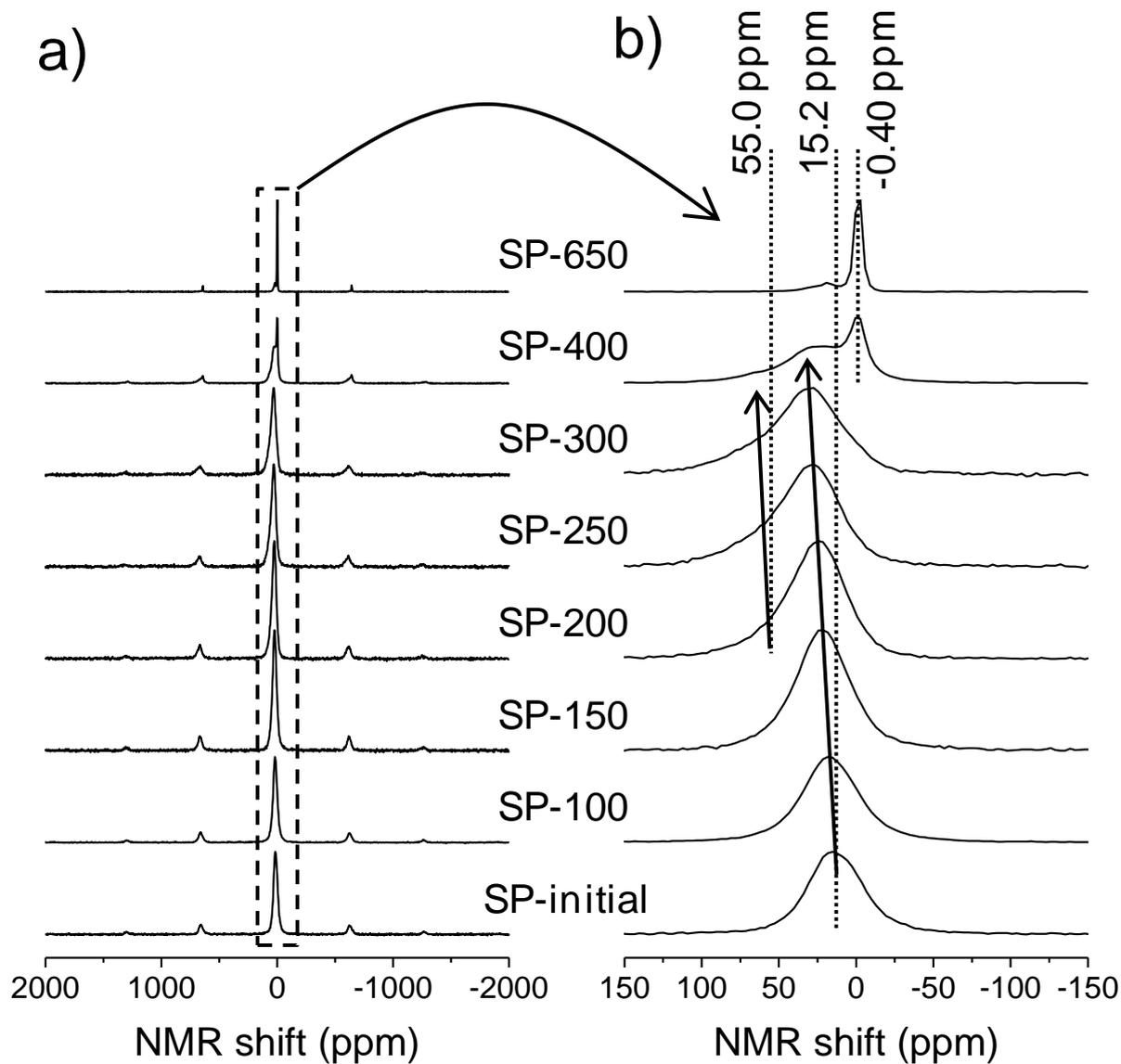
## III.7. Spectroscopie de RMN

Cette étude a été réalisée en collaboration étroite avec Michel Ménérier et Hua Huo. Du fait de la faible cristallinité des phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  et du faible numéro atomique des ions H et Li, les spectroscopies Raman, IR et RMN ont été choisies en tant que sondes locales pour étudier les environnements du lithium et de l'hydrogène dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  chauffés à différentes températures. La partie III.6 s'est intéressée aux spectroscopies Raman et IR et a notamment montré l'absence de groupement  $-\text{OH}$  libre dans les phases spinelles considérées. Cette partie est consacrée à l'étude par RMN des environnements H et Li à travers l'étude des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  traités thermiquement de 25 à 650 °C. Les conditions expérimentales sont résumées dans l'Annexe D.3.

### III.7.1. RMN du $^7\text{Li}$

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, le lithium est susceptible d'occuper un grand nombre des sites de la structure spinelle (16d, 16c, 8a, 8b, 48f). Cependant, en comparant les affinements Rietveld des diagrammes de diffraction RX et des neutrons, F. Tronel a montré que les ions Li de spinelles micrométriques de type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont situés en site tétraédriques 8a (le lithium a des contributions opposées en diffraction RX et des neutrons) [1]. Afin de préciser l'environnement du lithium dans nos matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , des mesures de RMN MAS ont été réalisées sur SP-initial et les matériaux traités thermiquement SP-100 à SP-650. Les spectres de chaque matériau (spectre entier et zoom du pic isotrope) sont présentés respectivement dans les Figures III-15a et III-15b.

Le spectre de RMN du matériau SP-initial présente un signal large centré à 15,2 ppm. Il peut être modélisé par une contribution unique, comme représenté dans la Figure III-16a, mettant ainsi en évidence la présence d'un seul environnement autour des ions lithium dans la phase nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  initiale. Ce déplacement de 15,2 ppm est proche de ceux reportés pour des phases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  micrométriques lithiées similaires (26 ppm [1] et 22 ppm [2]), et peut ainsi être attribué au lithium dans les sites tétraédriques 8a de la structure spinelle. Ce signal traduit une interaction hyperfine, de type Knight shift, entre le spin nucléaire du lithium et les spins électroniques du sommet de la bande de conduction. En effet, la délocalisation électronique autour des ions formellement  $\text{Co}^{4+}$  crée (au moins localement) une bande de conduction contenant des électrons délocalisés, via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  des ions cobalt à travers l'arrête commune de leurs octaèdres. Comme dans tout matériau à conduction métallique, les électrons de cette bande de conduction au niveau de Fermi (au sommet de cette bande) ont un caractère de spin non apparié qui engendre le paramagnétisme de Pauli. Ce dernier se traduit par un Knight shift, via la contribution des orbitales 2s du lithium à la densité d'état au niveau de Fermi. Notons par ailleurs que cette attribution ne tient pas compte de la contribution des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $e^4 t_2^3$ ) paramagnétiques sur le lithium. En effet, les ions

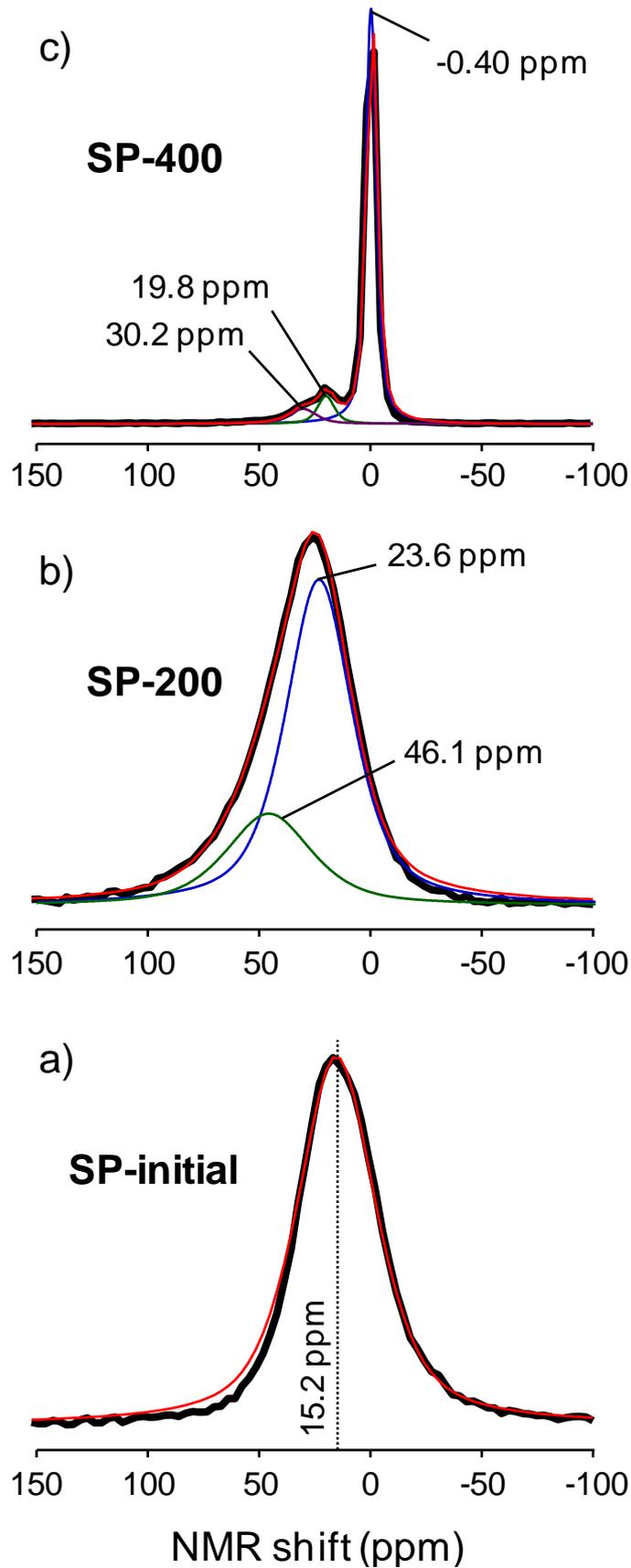


**Figure III-15** : Spectres de RMN MAS du  $^7\text{Li}$  de SP-initial et des matériaux chauffés : (a) spectre complet et (b) agrandissement du pic isotrope. Les intensités ont été normalisées par rapport à la masse des échantillons.

Li et  $\text{Co}^{2+}$  sont tous deux supposés occuper les sites tétraédriques 8a du spinelle qui, comme le montre la Figure III-17a, ne partagent ni arête ni sommet et sont séparés par les sites 16c vides. Par conséquent, aucune interaction de type contact de Fermi n'est attendue de la part des spins électroniques des ions  $\text{Co}^{2+}$  sur le lithium.

Par ailleurs, il faut remarquer que la conductivité électronique macroscopique mise en évidence dans la chapitre II pour les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  a été interprétée en termes de valence mixte, i.e. un mécanisme de hopping électronique  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ . Cependant, l'étude RMN met en évidence le caractère délocalisé des électrons de conduction. En effet, comme l'ont montré d'autres études [32,1], un mécanisme de hopping basé sur une valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  conduirait à un signal de RMN du  $^7\text{Li}$  différent. Deux arguments permettent néanmoins de concilier ces deux observations : (i) le fait que les pastilles utilisées pour les mesures de conductivité électronique ne soient pas frittées peut conduire à une énergie d'activation artificielle, comme cela a été montré dans le cas de  $\text{O}_2\text{-Li}_x\text{CoO}_2$  [33] ; (ii) il est également envisageable que la conduction électronique soit globalement de type hopping, si les domaines métalliques (autour d'un ion Li substitué au Co) sont séparés par des domaines "normaux" du matériaux spinelle (non substitués), qui sont peu conducteurs.

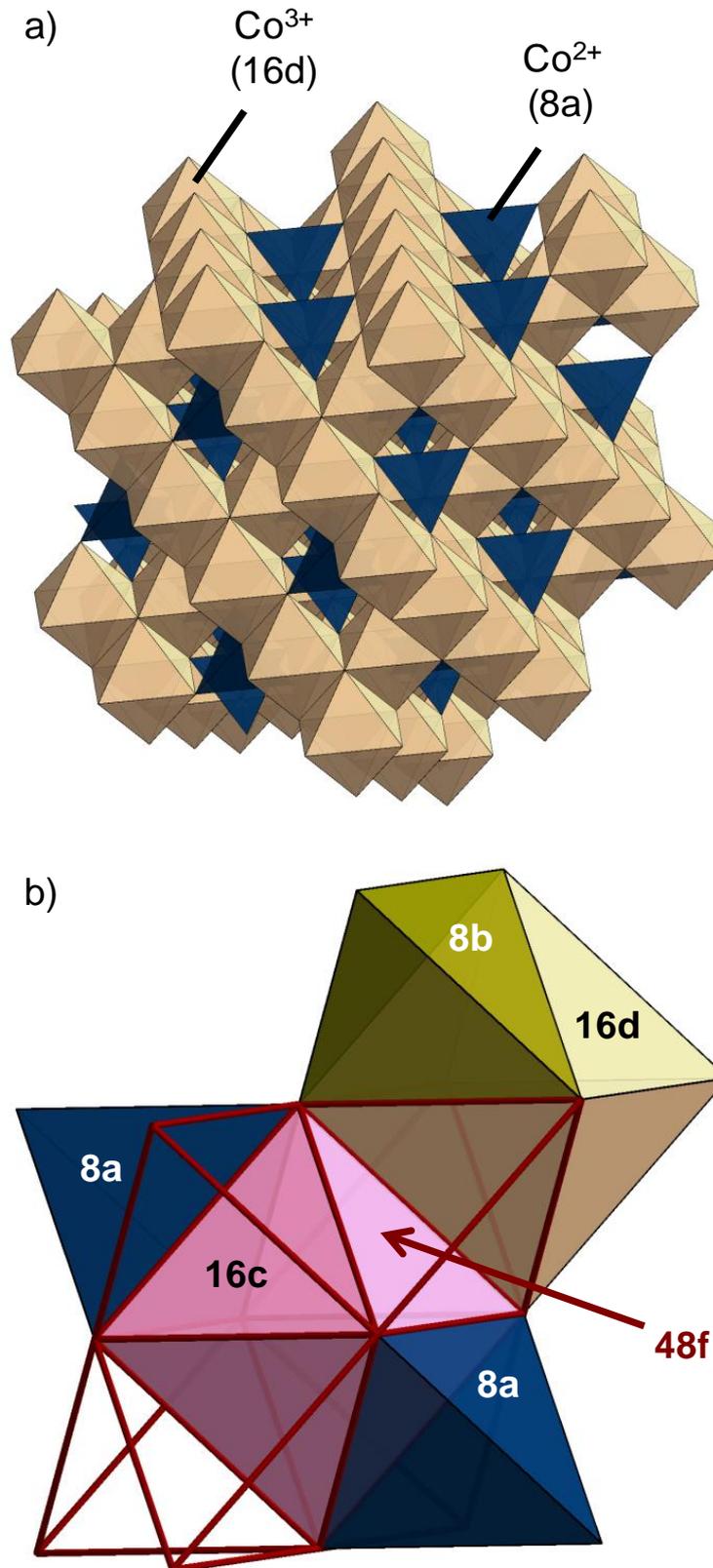
La Figure III-15b montre une augmentation du déplacement de RMN lorsque la température de traitement thermique augmente. De plus, pour une température de recuit comprise entre la température ambiante (SP-initial) et 300 °C (SP-300), l'intensité du signal (intégration de tout le spectre, normalisée par rapport à la masse de l'échantillon) reste constante, ce qui signifie que tout le lithium reste dans la structure. Le déplacement du signal vers les hautes valeurs de ppm souligne quant à lui une modification dans l'environnement électronique du lithium. Ce résultat est en très bon accord avec les études de diffraction des rayons X et d'analyse chimique qui ont montré une augmentation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  sous l'effet du traitement thermique pour compenser le départ des protons. Ainsi, en supposant que la contribution des orbitales 2s du lithium à la densité d'état au niveau de Fermi n'est pas modifiée, le déplacement de RMN devrait en première approximation suivre l'évolution du degré d'oxydation formel  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ . C'est effectivement le cas ici puisque tous deux augmentent avec la température de recuit entre 25 et 300 °C. En outre, des calculs théoriques pourraient a priori permettre d'établir une corrélation entre le déplacement expérimental du lithium et la densité d'état au niveau de Fermi. Cependant, la connaissance insuffisante de la structure de notre matériau – à cause de ses dimensions nanométriques – ne nous permet pas pour l'instant d'entreprendre de tels calculs.



**Figure III-16** : Désommission des pics isotropes des spectres de RMN MAS du  $^7\text{Li}$  pour (a) SP-initial, (b) SP-200 et (c) SP-400. Chaque spectre présente les données expérimentales (courbe noire) et la simulation (courbe rouge), cette dernière étant la somme de toutes les composantes (courbes bleu, verte et violette). Les composantes sont des pseudo-Voigt avec un ratio Gauss/Lorentz fixé à 0,40.

A partir de 200 °C, les spectres des matériaux recuits mettent en évidence une contribution supplémentaire, démontrant ainsi l'existence de deux sites différents pour les ions lithium ; il y a alors réorganisation de la structure spinelle. En effet, la décomposition du pic principal de SP-200 nécessite deux contributions situées à 23,6 et 46,1 ppm, comme illustré dans la Figure III-16b. Le signal à 23,6 ppm résulte probablement du déplacement vers les hautes valeurs de ppm du signal correspondant au lithium en sites tétraédriques 8a dans le matériau SP-initial (observé plus haut à 15,2 ppm). Dans le spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  occupent respectivement les sites 16d et 8a. Comme le montre la Figure III-17b, les autres sites de la structure spinelle (16c, 8b et 48f) sont vides mais ne sont pas favorables à une occupation cationique à cause de la répulsion électrostatique. En effet, ces sites partagent tous une face avec un site occupé (16d ou 8a). Cependant, l'étude RMN du  $^1\text{H}$  détaillée dans la partie suivante (III.7.2) suggère que les protons sont situés dans les sites tétraédriques 8a et qu'ils sont éliminés sous l'effet du traitement thermique. Les sites 16c à côté de ces sites 8a deviennent alors plus favorables à une occupation du lithium. Par conséquent, le signal à 46,1 ppm pourrait être expliqué par une migration d'une partie des ions lithium des sites 8a vers les sites 16c (juxtaposés à un site 8a vide). Un tel comportement est à rapprocher du mécanisme de lithiation des spinelles  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [34] ou  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  [35], où les ions Li situés en sites 8a migrent vers les sites 16c lors de l'intercalation électrochimique du lithium. Enfin, l'évolution de cette seconde contribution est similaire à celle du signal à 15,2 ppm, i.e. elle se déplace vers les hautes valeurs de ppm lorsque la température de traitement thermique augmente jusqu'à 300 °C, passant de 46,1 ppm pour SP-200 à 71,2 ppm dans SP-300.

Comme le montre la Figure III-15b, les spectres de RMN enregistrés sur les matériaux préparés à  $T \geq 400$  °C sont très différents et plus complexes que les précédents. Ils présentent un signal fin et intense à -0,40 ppm, et un pic large s'étendant sur des valeurs positives de déplacement et vraisemblablement composé de plusieurs signaux. Le spectre du matériau SP-650 a ainsi été décomposé en cinq signaux (non représentés ici), et la Figure III-16c révèle qu'au moins trois signaux (à -0,40, 19,8 et 30,2 ppm) sont nécessaires pour simuler le spectre de SP-400. Ceci suggère que différents environnements apparaissent pour les ions lithium, mais ces spectres sont trop complexes pour pouvoir les détailler. A l'inverse, le pic intense à -0,40 ppm peut être assigné à la phase  $\text{LiCoO}_2$ . Les matériaux  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ont été largement étudiés en RMN, qui s'avère être une technique particulièrement bien adaptée à la détermination de la stœchiométrie en lithium [32,36,37]. Dans notre cas, la présence d'un signal unique à -0,40 ppm révèle la présence d'ions  $\text{Li}^+$  dans les sites octaédriques du composé  $\text{Li}_{1,0}\text{CoO}_2$  stœchiométrique (diamagnétique) [38], ce qui est cohérent avec les résultats obtenus sur des spinelles  $\text{Co}_3\text{O}_4$  micrométriques lithiées [7]. Remarquons que le signal  $\text{LiCoO}_2$  mesuré est plus large que celui attendu pour le composé de référence. Cet effet peut être



**Figure III-17 :** Représentation schématique de (a) la structure spinelle de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ainsi que (b) des sites de la structure disponibles pour une occupation cationique. Dans la structure spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale, les ions  $\text{Co}^{3+}$  sont situés dans la moitié des sites octaédriques résultant de l'empilement cubique compact (sites 16d), tandis que les ions  $\text{Co}^{2+}$  occupent 1/8 des sites tétraédriques (sites 8a). Les octaèdres 16d partagent des arêtes et les tétraèdres 8a sont liés par le sommet aux octaèdres 16d. Les autres sites issus de l'empilement cfc (les octaèdres 16c et les tétraèdres 8b et 48f) sont vides.

expliqué par la proximité spatiale des phases  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les spins électroniques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exerçant alors de fortes interactions dipolaires sur les noyaux de lithium présents dans la phase  $\text{LiCoO}_2$  voisine. En outre, l'apparition de  $\text{LiCoO}_2$  à partir de 400 °C est en bon accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et démontre une réorganisation de la structure spinelle.

## III.7.2. RMN du $^1\text{H}$

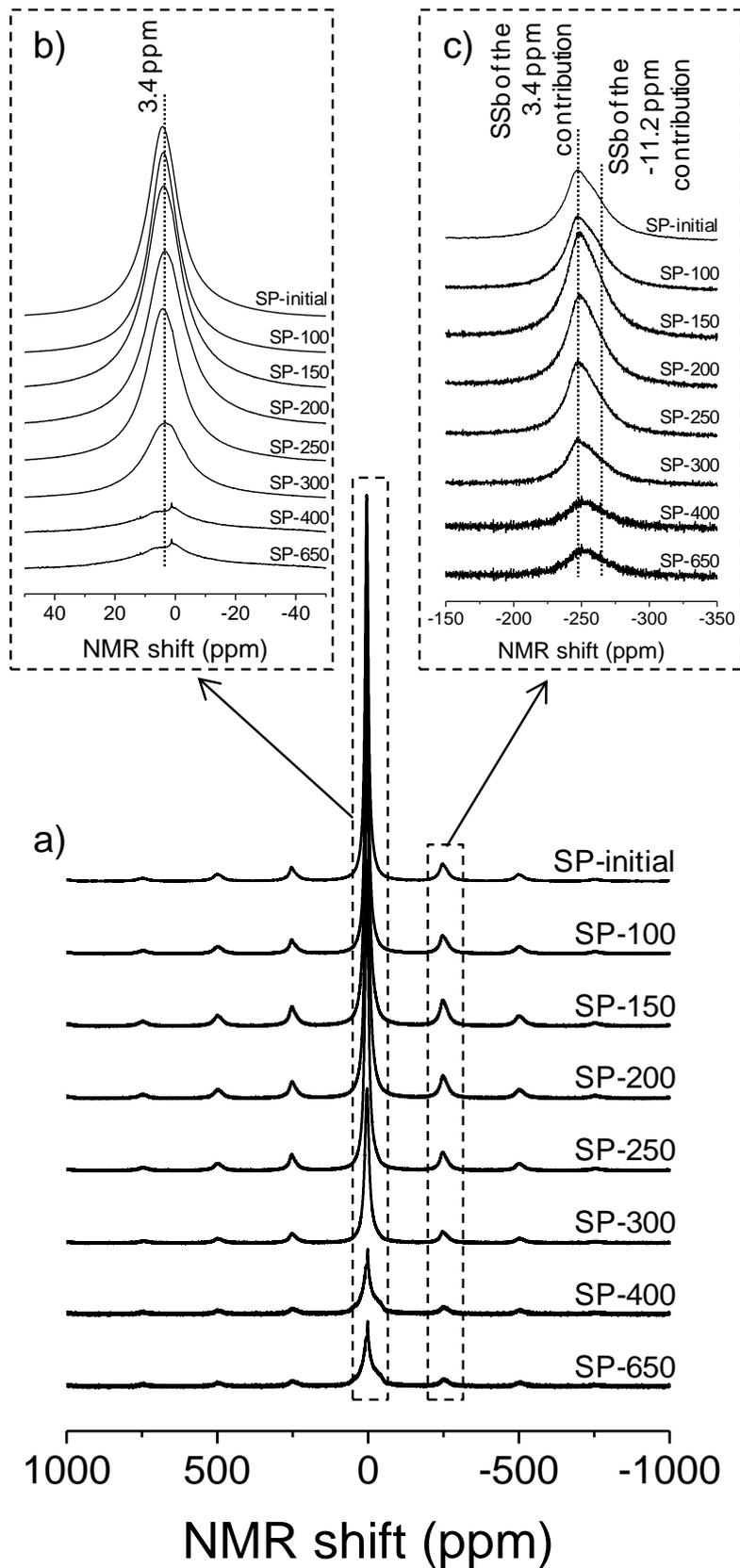
### III.7.2.1. Etude du pic isotrope

De même que pour le lithium, des mesures de RMN MAS du  $^1\text{H}$  ont été réalisées sur SP-initial et les matériaux recuits pour l'étude de l'environnement du proton. Les spectres enregistrés sont tracés à la Figure III-18a. L'évolution du pic isotrope en fonction de la température de traitement thermique est présentée dans la Figure III-18b. Elle montre la présence d'un signal à  $3,4 \pm 0,5$  ppm, ce qui suggère une position unique pour le proton. Les signaux parasites observés vers 0 ppm sur les spectres de SP-400 et SP-650 sont des artefacts provenant de la sonde, et ce en dépit de la séquence de pulse d'écho de Hahn utilisée pour les mesures.

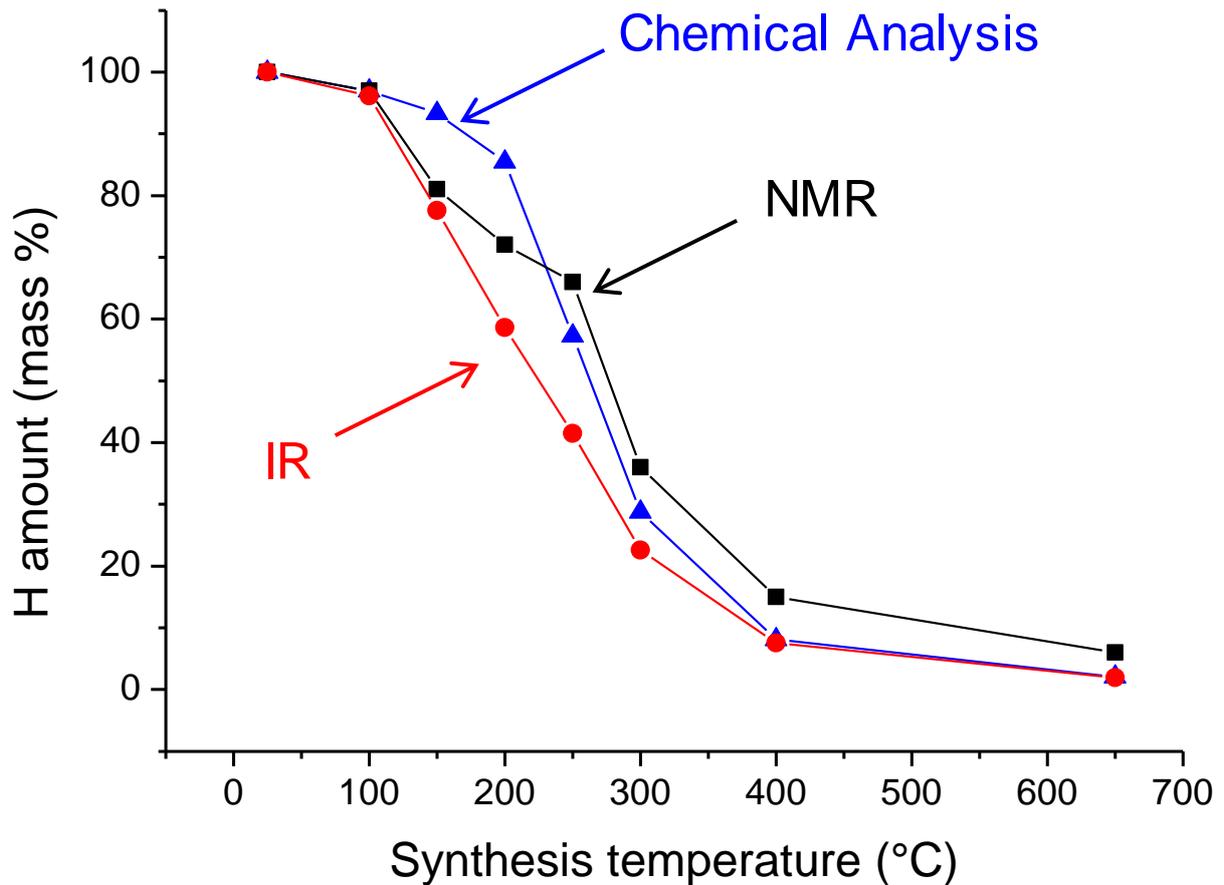
Lorsque la température de traitement thermique augmente, l'intensité du signal (normalisé par rapport à la masse de l'échantillon) décroît progressivement, en accord avec la perte constante de proton mise en évidence par ATG (partie III.4). En intégrant la surface sous la courbe pour chaque spectre (bandes de rotation comprises) et en fixant à 100% le taux de protons dans SP-initial, on peut déterminer l'évolution de la quantité d'hydrogène avec la température. Celle-ci est tracée dans la Figure III-19, en comparaison avec celles déduites de l'analyse chimique (pourcentage massique d'hydrogène) et de l'infrarouge (intensité du signal de l'eau à haute fréquence). Il apparaît que les trois courbes sont en très bon accord, ce qui laisse supposer que ces trois techniques détectent la majorité des protons du matériau.

### III.7.2.2. Etude des bandes de rotation

Le signal à 3,4 ppm (Figure III-18b) est un déplacement chimique, relativement proche de celui de  $\text{H}_2\text{O}$  (4,7 ppm). Ainsi, l'étude du pic isotrope ne montre aucune contribution d'une interaction hyperfine, qui serait pourtant attendue pour les protons du matériau en raison de leur interaction avec les électrons localisés/délocalisés du cobalt, comme nous l'avons montré plus haut pour le noyau du lithium. Cependant, une étude minutieuse des bandes de rotation révèle la présence d'une asymétrie suggérant la présence d'un signal additionnel, comme le montre la

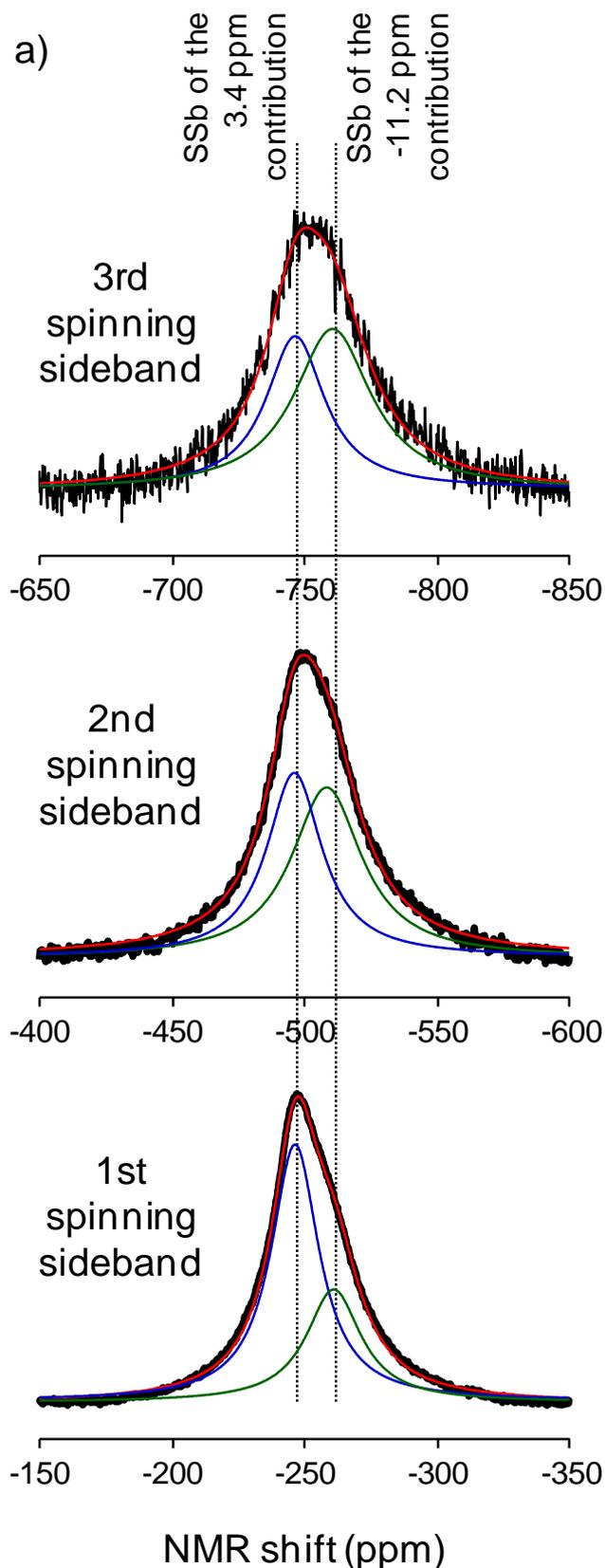


**Figure III-18 :** (a) Spectres de RMN MAS du  $^1\text{H}$  de SP-initial et des matériaux chauffés (spectres complets). Agrandissements (b) du pic isotrope et (c) de la première bande de rotation négative (SSb pour Spinning Sideband ou bande de rotation en français). Les intensités ont été normalisées par rapport à la masse des échantillons. Les signaux parasites observés vers 0 ppm sont des artefacts provenant de la sonde, en dépit de la séquence de pulse d'écho de Hahn utilisée pour les mesures.

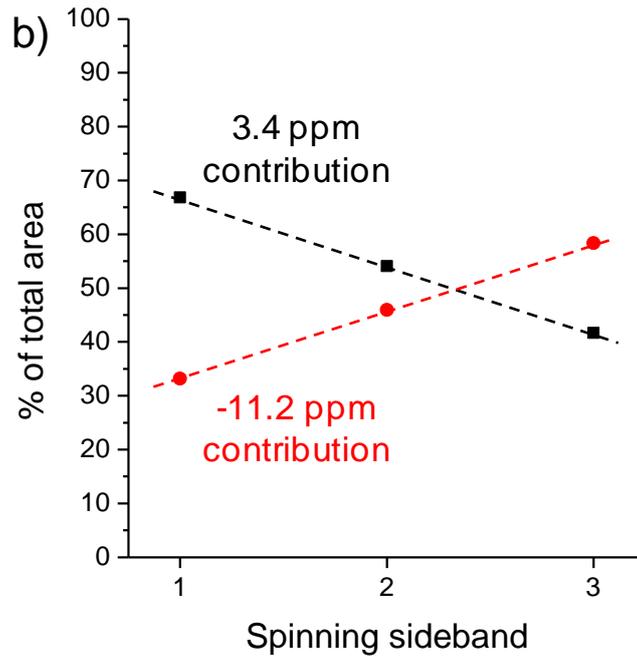


**Figure III-19 :** Evolution de la quantité d'hydrogène dans le matériau SP-initial en fonction de la température de traitement thermique (25 à 650 °C), déterminée par analyse chimique (CHNS), IR (intensité du signal à  $3371\text{ cm}^{-1}$ ) et RMN  $^1\text{H}$  (intégration du spectre entier). La quantité d'hydrogène dans SP-initial est fixée à 100% et son évolution avec la température de recuit est déterminée à partir de point.

Figure III-18c qui représente la première bande de rotation (déplacements négatifs) de chaque matériau. La Figure III-20a illustre la décomposition des trois premières bandes de rotation négatives du matériau SP-initial. Chaque pic est composé de deux contributions, à (-246,6 et -261,2 ppm), (-497 et -511 ppm) et (-747 et -761 ppm) respectivement pour la première, deuxième et troisième bande de rotation. Ces deux composantes correspondent à des positions isotropes situées à 3,4 et -11,2 ppm, ce qui met finalement en évidence deux types de proton. En outre, la Figure III-20b souligne une augmentation de l'aire relative associée à la contribution à -11,2 ppm lorsque l'on considère des bandes de rotation d'ordre croissant. Ceci démontre une anisotropie plus forte pour la contribution à -11,2 ppm comparée à celle associée à la contribution à 3,4 ppm, et explique pourquoi la contribution à -11,2 ppm n'est pas détectée dans le pic isotrope.



**Figure III-20a** : Décomposition des trois premières bandes de rotation négatives (SSb pour Spinning Sideband ou bande de rotation en français) du spectre de RMN MAS du  $^1\text{H}$  de SP-initial. Chaque spectre comporte les données expérimentales (courbe noire) et la simulation (courbe rouge), cette dernière étant la somme des deux composantes (courbes bleu et verte). Les composantes ont été simulées à l'aide de gaussiennes.



**Figure III-20b** : Evolution des aires relatives des deux contributions (positions isotropes à 3,4 et -11,2 ppm), sur les trois premières bandes de rotation négative du spectre de SP-initial

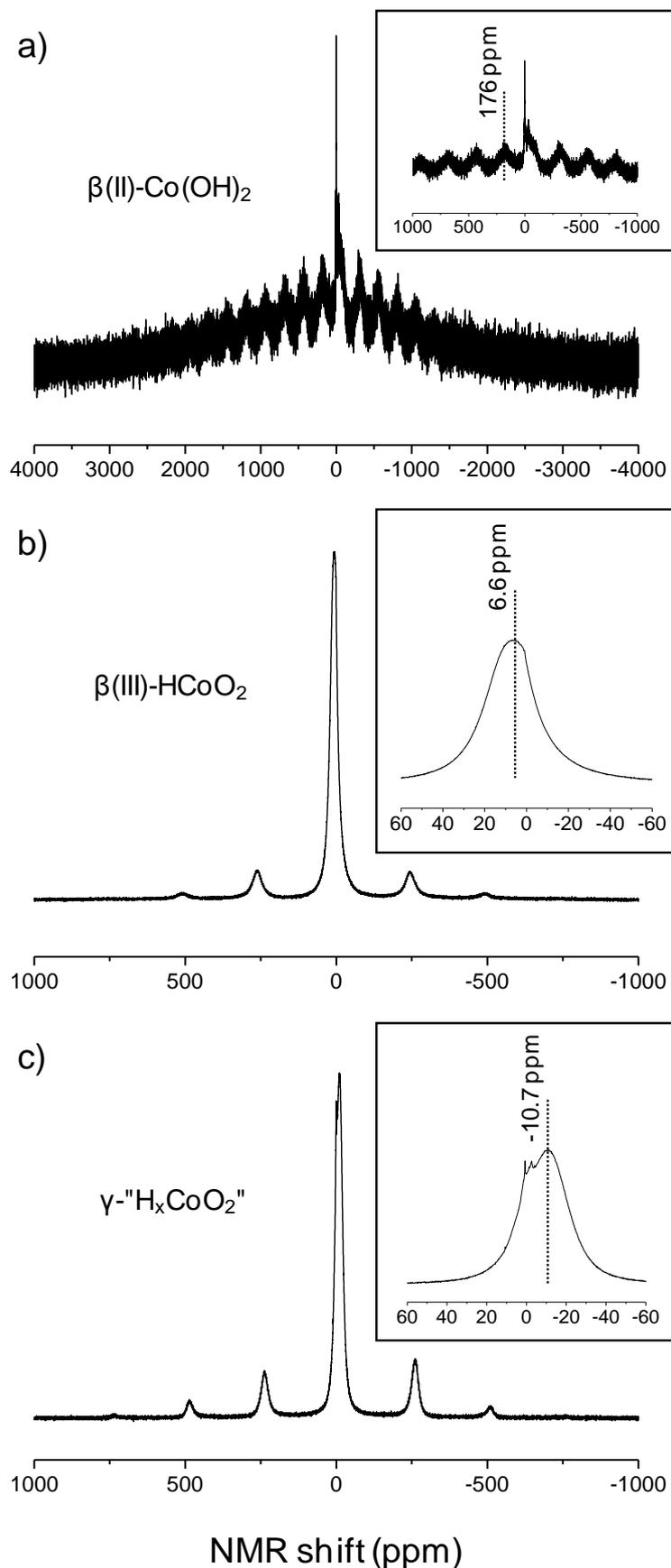
### III.7.2.3. Nature du signal de RMN du $^1\text{H}$

Etant donné que le déplacement chimique à 3,4 ppm est proche du signal d' $\text{H}_2\text{O}$  (4,7 ppm), il peut être associé à de l'eau adsorbée ou de structure, avec peu ou pas d'influence des spins électroniques. Quant au signal à -11,2 ppm, sa position et sa forte anisotropie suggérant une interaction hyperfine avec les spins électroniques du cobalt, il peut être attribué à des protons de la structure spinelle liés à des ions cobalt.

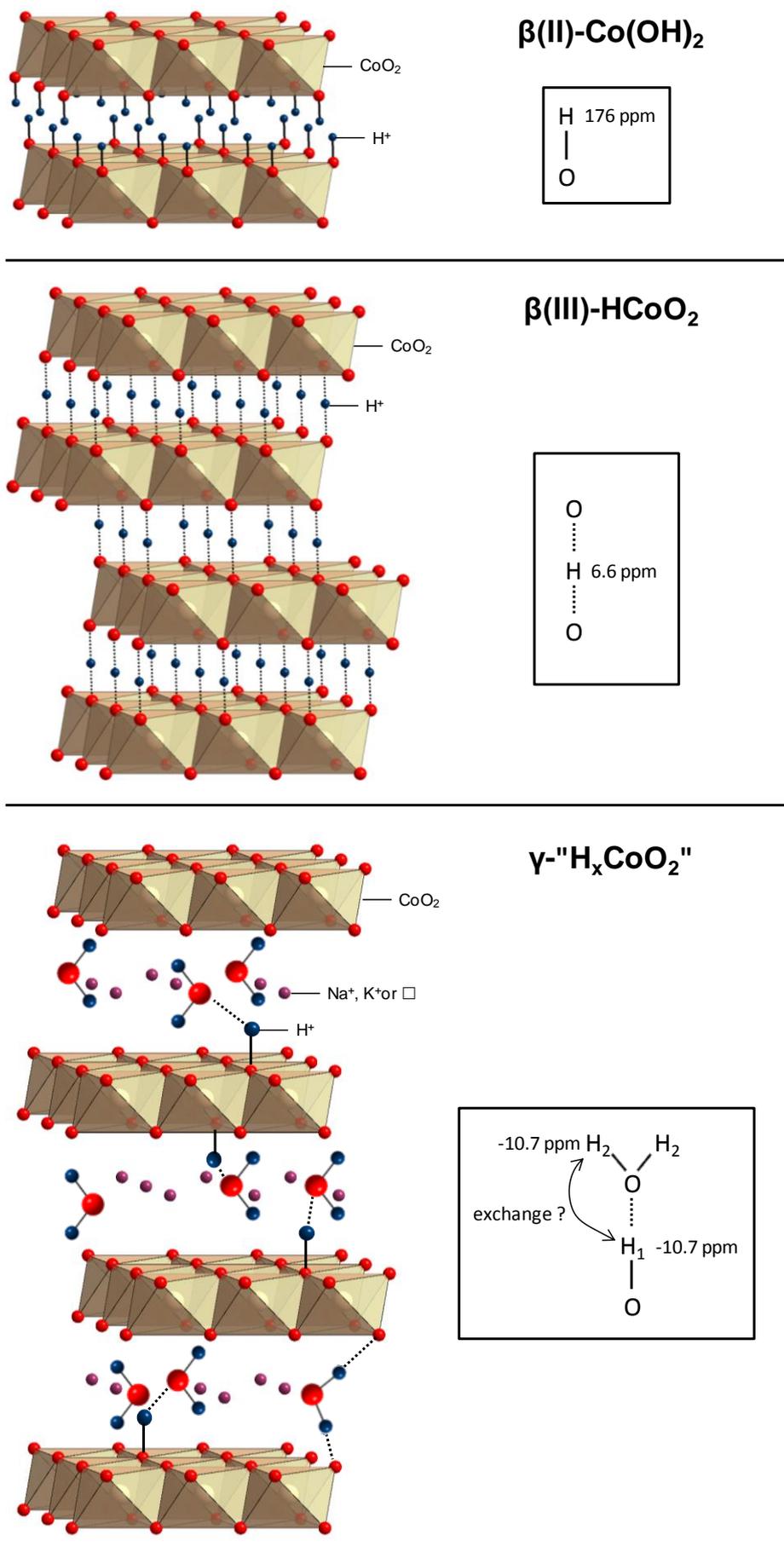
Il est intéressant de comparer ce dernier signal de RMN du  $^1\text{H}$  (-11,2 ppm) à ceux observés pour  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ ,  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  et  $\gamma\text{-}''\text{H}_x\text{CoO}_2$  (Figure III-21). Ces trois matériaux lamellaires, constitués d'empilements de feuillets  $\text{CoO}_2$  (eux-mêmes composés d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  à arrêtes communes), sont décrits en détails dans le chapitre I. Leurs structures schématiques sont également présentées dans la Figure III-22. Dans  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ , les atomes d'oxygène sont empilés selon le mode hexagonal compact ABAB (type T1) suivant l'axe c, tandis que les protons se situent dans les sites tétraédriques de l'espace interfeuillelet, juste au-dessus ou en-dessous de chaque atome d'oxygène, et les liaisons O-H sont parallèles à l'axe c. Le proton de  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  résonne à 176 ppm (Figure III-21a). Comme dans le cas de  $\text{LiFePO}_4 \cdot \text{OH}$  [39,40], cela traduit un fort contact de Fermi, i.e. le transfert d'une densité de spin électronique de l'orbitale  $e_g$  des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) vers l'orbitale 1s des protons, via un fort recouvrement de ces deux orbitales avec les orbitales 2p de l'oxygène. L'oxydation de  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  conduit à la phase  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  (avec un départ de la moitié des

protons). Dans cette phase, le proton résonne à 6,6 ppm (Figure III-21b), ce qui est cohérent avec l'absence d'interaction hyperfine ( $\text{Co}^{3+}$  est diamagnétique,  $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Cette valeur de déplacement est également en accord avec un proton en configuration "haltère" entre deux atomes d'oxygène et impliquant deux liaisons équivalentes ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ ), intermédiaires entre liaison covalente et liaison hydrogène, en accord avec les travaux de Xue et al. [41]. Enfin,  $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$  possède une structure plus complexe, basée sur un empilement oxygéné ABBCA (type P3), avec des ions H, Na et K ainsi que des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet [42]. Le degré d'oxydation formel des ions cobalt est alors 3,6 [43], ce qui conduit à une délocalisation électronique. On peut donc considérer que  $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$  contient deux types de protons, le premier ( $\text{H}_1$ ) connecté à des atomes d'oxygène de la sphère de coordination octaédrique autour des ions Co, et le second ( $\text{H}_2$ ) appartenant à des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  interlamellaires. Le premier type est engagé dans une liaison covalente Co-O-H, ainsi que dans une liaison hydrogène avec une molécule d'eau présente dans l'espace interfeuillet (Cf. schéma de la Figure III-22). De manière équivalente, cette situation peut être décrite par une entité  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans laquelle l'un des protons est également lié à un oxygène d'un feuillet  $\text{CoO}_2$ . Dans ces descriptions, les liaisons covalente et hydrogène sont en compétition et peuvent se trouver dans un équilibre dynamique. En effet, un unique signal de RMN du  $^1\text{H}$  est observé à -10,7 ppm pour  $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$  (Figure III-21c), ce qui suggère un échange chimique entre les deux types de protons. La position du signal est alors très probablement une moyenne entre le déplacement chimique de  $\text{H}_2\text{O}$  et une interaction hyperfine pour les protons connectés à O-Co.

On peut remarquer que le déplacement de RMN de  $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$  (-10,7 ppm) est très proche de celui observé pour le proton dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (-11,2 ppm). De fait, ces deux composés présentent des configurations électroniques similaires, i.e. des ions formellement  $\text{Co}^{3+\delta}$  dans un environnement d'électrons délocalisés. Ce déplacement de RMN négatif peut résulter d'un Knight shift de type polarisation, provenant de la susceptibilité de Pauli ressentie par les électrons situés au sommet de la bande de conduction. Cela est attendu si, contrairement au lithium, les protons ne participent pas à cette bande de conduction au niveau de Fermi via leur orbitales s. A la place, si le paramagnétisme de Pauli des électrons de la bande de conduction peut polariser une orbitale 2p de l'oxygène, cette dernière, via la liaison covalente O-H, peut transférer une légère densité de spins électroniques – avec une polarisation négative – à l'orbitale 1s de l'hydrogène (recouvrant le noyau), et conduire ainsi à un Knight shift légèrement négatif. Seuls des calculs théoriques pourraient confirmer cette hypothèse, mais l'analogie entre les spectres de RMN de  $\gamma\text{-H}_x\text{CoO}_2$  et nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  suggère fortement l'existence de liaisons covalentes Co-O-H dans les phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

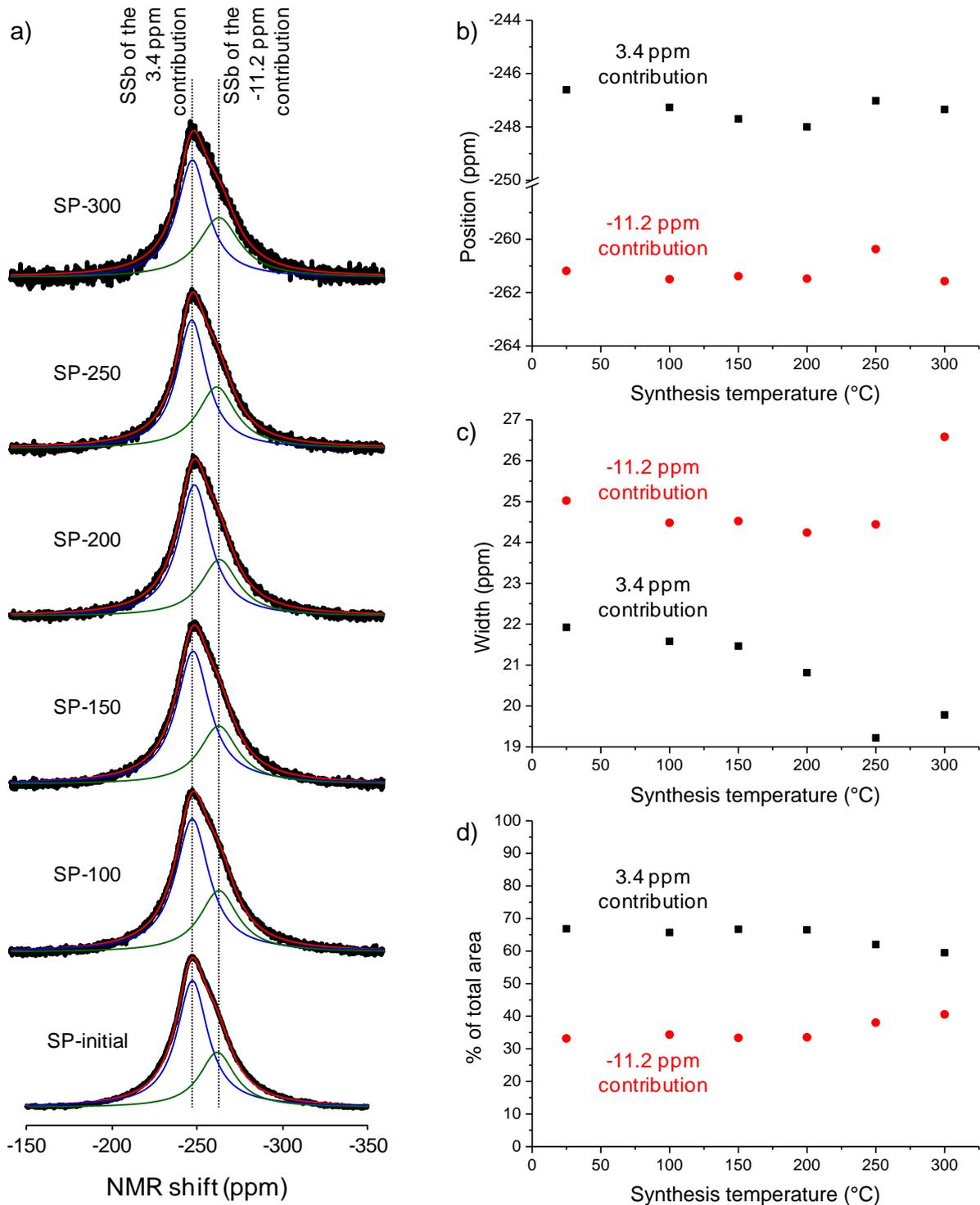


**Figure III-21** : Spectres de RMN MAS du  $^1\text{H}$  des matériaux (a)  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ , (b)  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  et (c)  $\gamma\text{-}'\text{H}_x\text{CoO}_2\text{'}$  (spectre complet et agrandissement du pic isotrope). Les signaux parasites observés vers 0 ppm sont des artefacts provenant de la sonde, en dépit de la séquence de pulse d'écho de Hahn utilisée pour les mesures.



**Figure III-22** : Représentations schématices des structures des phases  $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$ ,  $\beta(\text{III})\text{-HCoO}_2$  et  $\gamma\text{-}^{\text{H}}\text{CoO}_2$ . Dans les liaisons O-H, les traits pleins traduisent des liaisons chimiques (essentiellement covalentes), alors que les traits pointillés illustrent des liaisons physiques (liaisons hydrogène). La représentation de l'espace interfeuillet de  $\gamma\text{-}^{\text{H}}\text{CoO}_2$  est arbitraire. M. Butel a montré la présence d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ , mais nous n'avons pas d'information sur leur répartition, pas plus que sur l'orientation des molécules d'eau [41].

La Figure III-23a présente la désomation des spectres de RMN obtenus sur les matériaux traités thermiquement à partir de SP-initial. Pour des températures croissantes, les positions des deux composantes du signal de RMN du  $^1\text{H}$  (présentées dans la Figure III-23b) demeurent relativement constantes jusqu'à 400 °C, température à partir de laquelle le matériau se décompose et voit l'apparition de  $\text{LiCoO}_2$ . La modélisation des spectres révèle également des largeurs à mi-hauteur (FWHM) similaires pour les deux composantes jusqu'à 200 °C (Figure III-23c), mais ce paramètre devient peu précis à de plus fortes températures suite à la diminution du taux d'hydrogène. Cela montre que globalement, et contrairement à la situation observée pour le lithium, l'interaction hyperfine du proton dans le matériau n'est pas significativement affectée par la variation du degré d'oxydation formel de Co. C'est probablement lié au fait que cette interaction hyperfine est à la fois plus faible et plus complexe que celle pour le lithium. Par ailleurs, les aires relatives des deux composantes varient peu entre 25 et 300 °C (Figure III-23d), ce qui suggère que les deux types de protons disparaissent conjointement lorsque la température augmente. Ce résultat est très surprenant car la présence de protons dans deux environnements différents devrait correspondre à des énergies de liaison différentes et donc à des processus d'élimination différents. En effet, on s'attendrait plutôt à ce que les protons des groupes  $\text{H}_2\text{O}$  partent avant ceux de la structure spinelle. Quoi qu'il en soit, puisque deux signaux de RMN sont observés, il n'y a pas d'échange entre les deux espèces de protons à l'échelle de temps de la RMN (environ 1 kHz ici), mais leur existence dans le matériau doit être corrélée d'une façon ou d'une autre. Notons enfin que l'étude par ATG décrite dans la partie III.4 (Figure III-7a) ne met en évidence qu'une seule perte de masse entre 200 et 300 °C.



**Figure III-23 :** (a) Désommission de la première bande de rotation négative (SSb pour Spinning Sideband ou bande de rotation en français) des spectres de RMN MAS du  $^1\text{H}$  de SP-initial et des matériaux chauffés (SP-100 à SP-300). Chaque spectre comporte les données expérimentales (courbe noire) et la simulation (courbe rouge), cette dernière étant la somme des deux composantes gaussiennes (courbes bleu et verte). Evolution de (b) la position, (c) la largeur à mi-hauteur et (d) des aires relatives des deux composantes pour les différentes températures de traitement thermique.

### III.8. Discussion : position du proton dans les spinelles nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$

La RMN du  $^1\text{H}$  a montré l'existence de deux types de protons dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le premier est sous la forme  $\text{H}_2\text{O}$ , adsorbé physiquement mais sans liaison chimique avec les atomes de cobalt. Le second est dans la structure spinelle, connecté par une liaison covalente  $\text{Co-O-H}$  à un oxygène du réseau. Cette configuration est en accord avec les résultats de spectroscopie IR qui montrent l'absence de groupements  $-\text{OH}$  libres. Cependant, la position du deuxième type de protons dans la structure spinelle est indéterminée, ceux-ci pouvant a priori occuper n'importe quel site vacant de la structure (sites 16c, 8b, 48f, ou alors sites 16d ou 8a présentant une lacune de cobalt).

La littérature concernant la position des protons dans les spinelles est assez restreinte et s'intéresse principalement aux phases  $(\text{H,Li})_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Dans ces composés, des analyses par spectroscopie infrarouge et par diffusion inélastique des neutrons ont montré la présence de deux types de protons, le premier lié à un atome d'oxygène de la maille sous la forme d'un groupement hydroxyle, et le second appartenant à une molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , interprétée comme deux atomes d'hydrogène liés au même oxygène du réseau [44]. De plus, des mesures de diffraction des neutrons et des calculs théoriques ont permis de localiser le premier type de protons dans un interstice à l'intérieur des sites tétraédriques 8a vacants, à proximité d'un des quatre oxygènes du tétraèdre ( $\text{O-H} = 1,0$  à  $1,1$  Å) [45-47]. Plus récemment, des résultats similaires ont été obtenus sur le spinelle protonné  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et montrent l'existence des deux mêmes types de proton [48]. Par ailleurs, en se basant sur la différence entre les résultats d'affinement de diffraction des rayons X et des neutrons, F. Tronel a suggéré la présence de protons à l'intérieur des tétraèdres 8a d'oxydes de cobalt protonnés micrométriques de structure spinelle, sans toutefois pouvoir les localiser précisément [1]. Par analogie, nous pouvons donc supposer que les protons situés à l'intérieur de la structure spinelle des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont localisés, du moins en partie, dans les sites tétraédriques 8a vacants (occupés ni par le cobalt ni par le lithium).

Il est clair que l'hydrogène, du fait de sa faible taille, ne peut pas se situer au centre du tétraèdre oxygéné 8a. Dans  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  par exemple, le proton est situé à une distance de  $0,92$  Å de l'oxygène le plus proche, et est équidistant des trois autres atomes d'oxygène ( $2,53$  Å), la distance séparant le centre du tétraèdre des quatre atomes d'oxygène étant de  $1,95$  Å [29]. Dans nos oxydes de cobalt nanométriques de type spinelle, la taille d'un tétraèdre oxygéné 8a est très proche de celle observée dans  $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$  (la distance entre le centre du tétraèdre et les quatre oxygènes est d'environ  $1,92$  Å dans SP-initial, la distance O-O étant de  $3,15$  Å). En supposant que l'hydrogène est situé à une distance courte  $r_1$  d'un oxygène et est équidistant des trois autres (distance longue  $r_2$ ), il est possible de calculer la valence de cet atome d'hydrogène, en fonction de  $r_1$  et  $r_2$ , en utilisant le

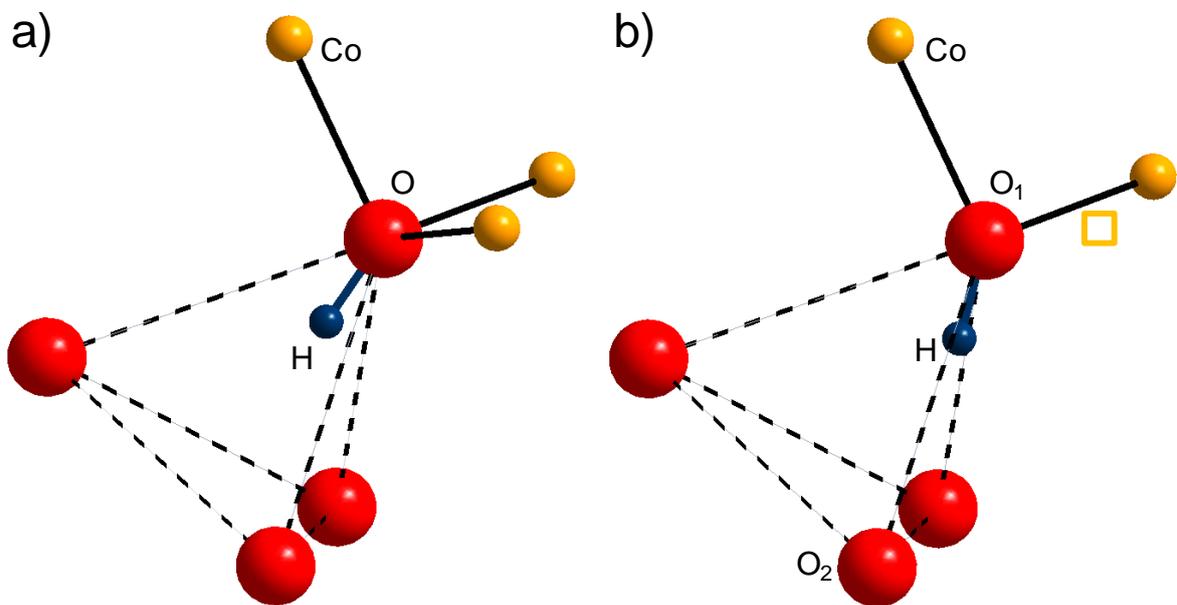
modèle de valence de liaison de Brown et Altermatt [49]. Les distances  $r_1$  et  $r_2$  sont liées par la relation géométrique suivante ( $h$  est la hauteur du tétraèdre, i.e.  $\sqrt{\frac{2}{3}} d_{\text{O-O}}$ ) :

$$r_2^2 = (h - r_1)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{3} d_{\text{O-O}}\right)^2 \quad (\text{III-2})$$

En considérant les valeurs des constantes  $r_0$  (tabulée) et  $B$  égales à respectivement 0,882 et 0,37, la valence de l'hydrogène ( $V_H$ ) est alors donnée par la relation suivante :

$$V_H = \exp\left[\frac{0.882 - r_1}{0.37}\right] + 3 \exp\left[\frac{0.882 - r_2}{0.37}\right] \quad (\text{III-3})$$

Une simulation permet de montrer qu'une valence de +1 (valeur attendue pour le proton) est obtenue pour  $r_1 = 0,90 \text{ \AA}$  et  $r_2 = 2,46 \text{ \AA}$  ; ce résultat est illustré dans la Figure III-24a. Notons que  $r_1$  est très proche de la longueur usuelle d'une liaison covalente O-H. Les observations et les calculs réalisés par Ammundsen et al. sur des oxydes de manganèse de type spinelle confirment que le proton peut être localisé dans la configuration tétraédrique décrite ci-dessus. Par ailleurs, ces auteurs montrent également que dans le cas où une lacune de Mn est présente au voisinage du proton, celui-ci est déplacé, pour des considérations énergétiques, vers une arête du tétraèdre (site 96g), toujours avec une liaison covalente avec un oxygène [45,50]. Les deux environnements tétraédriques mis en évidence par l'équipe d'Ammundsen peuvent être envisagés pour nos spinelles nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figures III-24a et III-24b). En effet, ils sont en bon accord avec le signal de RMN du  $^1\text{H}$  qui montre une liaison covalente H-O-Co, et cohérents avec le spectre IR dans la mesure où le proton forme des liaisons hydrogène avec d'autres atomes d'oxygène du tétraèdre. Dans la première hypothèse (hydrogène équidistant de trois atomes d'oxygène), la position du proton peut varier de manière dynamique entre les 4 sites possibles ; dans la seconde (hydrogène proche d'une arête), la position du proton est fixée vers l'oxygène le plus proche de la lacune de cobalt.



**Figure III-24** : Représentation schématique des deux configurations tétraédriques oxygénées envisagées pour le proton dans les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (a) Dans la première, le proton forme une liaison covalente avec l'un des quatre atomes d'oxygène du tétraèdre ( $\text{O-H} = 0,90 \text{ \AA}$  pour SP-initial), et est équidistant des trois autres (avec lesquels il forme des liaisons hydrogène). L'oxygène formant la liaison covalente est lié à trois ions  $\text{Co}^{3+}$  (●). (b) Dans la seconde, en raison de la présence d'une lacune de  $\text{Co}^{3+}$  (□) à proximité du proton, celui est déplacé – pour des considérations énergétiques – vers l'arrête du tétraèdre la plus proche de la lacune de  $\text{Co}^{3+}$  (site 96g).

### III.9. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des matériaux traités thermiquement SP-initial à SP-300 ont été étudiées sous air entre la température ambiante et 300 °C, i.e. le domaine de température dans lequel les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent une phase unique (apparition de  $\text{LiCoO}_2$  à partir de 400 °C). Les mesures ont été réalisées sur des pastilles non frittées puisque les matériaux sont fortement modifiés sous l'effet de la température ; les détails expérimentaux sont décrits dans l'Annexe F.

La Figure III-25 compare l'effet de la température sur la conductivité électronique des phases HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , SP-initial, SP-200 et SP-300. Les courbes correspondant aux matériaux synthétisés à 100, 150 et 250 °C ne sont pas reportées pour plus de clarté, mais toutes les valeurs de conductivité sont présentées dans le Tableau III-6. Comme le montrent les flèches de la Figure III-25, les mesures ont été réalisées en augmentant progressivement la température de  $T_{\text{amb.}}$  à 400 °C, puis en refroidissant l'échantillon à  $T_{\text{amb.}}$ . Les courbes obtenues pour chaque matériau présentent ainsi deux domaines : une forte et irréversible augmentation de la conductivité électronique jusqu'à 400 °C, puis une diminution quasi-linéaire de celle-ci lorsque la température décroît à 25 °C. La partie des courbes correspondant à une diminution de la conductivité est complètement réversible et caractérise le comportement électronique des matériaux après chauffage à 400 °C, quelle que soit leur température de synthèse. Il s'agit d'un mécanisme de type hopping, avec des énergies d'activation comprises entre 0,02 et 0,04 eV, comme attendu pour des matériaux semi-conducteurs. Ensuite, la partie des courbes relative à l'augmentation de température est largement irréversible et résulte de trois contributions, opérant à des échelles différentes, et conduisant toutes à une augmentation de la conductivité avec la température. (i) La première composante est le frittage des pastilles sous l'effet d'une augmentation de la température. Elle intervient à l'échelle micrométrique et tend à réduire les joints de grains et donc à augmenter la taille des particules, conduisant ainsi à une augmentation irréversible de la conductivité. (ii) La seconde contribution provient des modifications de structure et de composition induites par le chauffage. (iii) La troisième quant à elle est liée à l'effet de hopping décrit ci-dessus pour la deuxième partie des courbes.

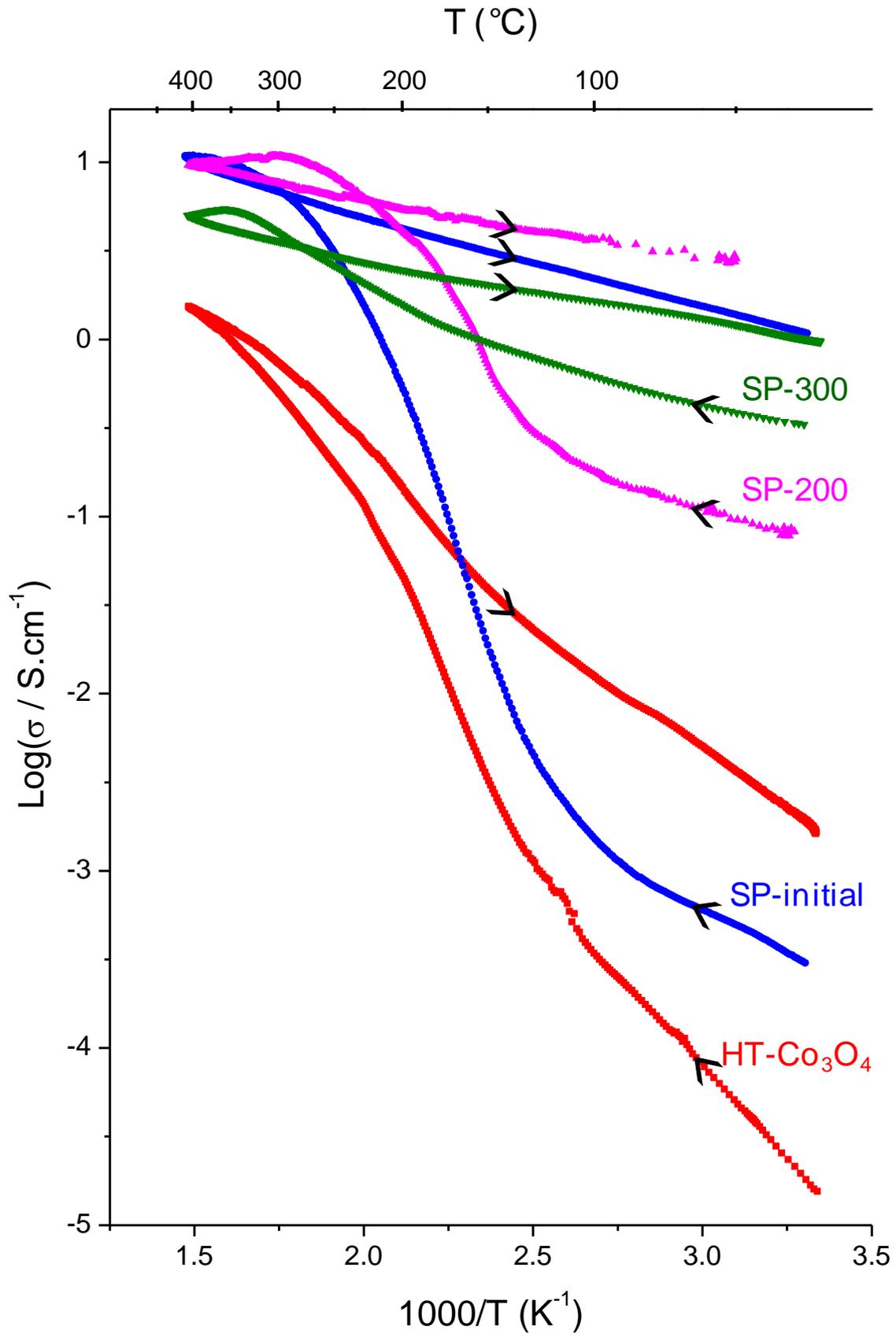
A température ambiante, la conductivité électronique de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  est très faible ( $\sigma_{\text{RT}} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ) – en accord avec ses propriétés d'isolant électronique – alors que celle des phases spinelles chauffées est très supérieure (plus de 2 ordres de grandeur), comme le montre le Tableau III-6. De telles valeurs de conductivité ont déjà été observées dans notre groupe sur des phases spinelles micrométriques similaires, préparées par électrooxydation dans des électrolytes alcalins lithiés, et ont été justifiées par la présence d'hydrogène, de lithium, ainsi que de cobalt tétravalent en sites octaédriques [1]. En effet, l'existence d'une valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  ( $t_{2g}^5/t_{2g}^6$ )

dans le réseau octaédrique induit la présence de trous dans la bande  $t_{2g}$ , ce qui conduit à une délocalisation électronique via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du cobalt, expliquant ainsi l'origine de la conductivité électronique élevée. Toutefois, le nombre modéré de trous dans la bande  $t_{2g}$ , de même que la présence de défauts (lacunes de cobalt, ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ ) qui tendent à piéger ces trous, ne permettent pas au matériau d'adopter un comportement réellement métallique. C'est pourquoi, le comportement électronique des phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  est plutôt envisagé comme un hopping entre des domaines métalliques localisés, cette explication étant étayée par les mesures de RMN du  $^7\text{Li}$  (Cf. partie III-7.1), ainsi que par les mesures de pouvoir thermo électriques effectuées par F. Tronel sur les matériaux micrométriques [51]. Les valeurs de conductivité à température ambiante des phases spinelles nanométriques atteignent un maximum (environ  $10^{-1}$  S/cm) pour des températures de synthèse supérieures à 150 - 200 °C, comme le montre la Figure III-26. Ce comportement est très probablement lié à l'évolution du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  (Figure III-9), qui passe justement par un maximum à 200 °C. En effet, la conductivité est d'autant plus grande que le rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  dans les sites octaédriques est élevé car la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$  promeut la délocalisation électronique.

	SP-initial	SP-100	SP-150	SP-200	SP-250	SP-300
$\sigma_{\text{RT}}$ (S/cm)	$3.0 \times 10^{-4}$	$7.7 \times 10^{-4}$	$9.1 \times 10^{-2}$	$8.2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-1}$	$3.3 \times 10^{-1}$
$E_a$ (eV)	0.043	0.032	0.024	0.027	0.027	0.016

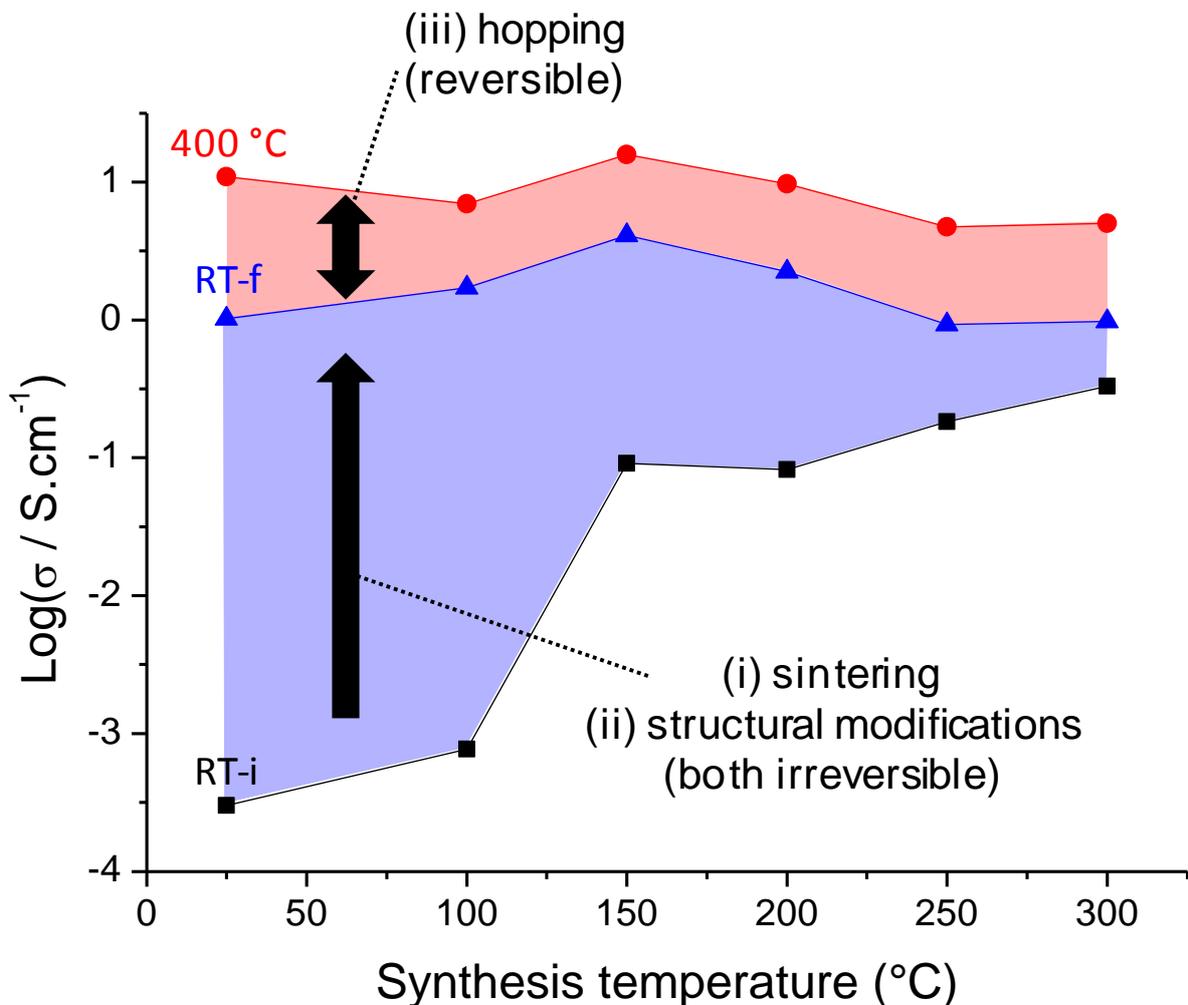
Tableau III-6 : Valeurs de conductivité électronique à température ambiante (avant mesure), et d'énergie d'activation (extraites de la seconde partie des courbes de conductivité, i.e. pour des températures décroissantes), pour les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  chauffés entre 25 et 300 °C.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des conductivités sous l'effet de la température. La comparaison des courbes de conductivité des matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300 dans la Figure III-26 montre que les valeurs finales de conductivité à température ambiante (après la mesure en température des échantillons) sont proches les unes des autres, vers 5 S/cm. Ce résultat est tout à fait logique car à ce stade, l'ensemble des matériaux étudiés ont tous été chauffés à 400 °C (pendant la première partie de la mesure de conductivité). Notons également sur la Figure III-26 que l'augmentation de conductivité induite par la mesure des propriétés électroniques est plus importante pour SP-initial (environ 4 ordres de grandeur) que pour SP-200 et SP-300 (environ 1 ordre de grandeur). Ceci s'explique par la contribution des modifications structurales (composante (ii) décrite plus haut), qui est plus forte pour SP-initial, les matériaux SP-200 et SP-400 ayant déjà atteint leur maximum de conductivité car chauffés à  $T > 150$  °C (voir paragraphe précédent). Ainsi, l'amélioration des propriétés de conduction pour ces derniers est principalement due aux



**Figure III-25** : Variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de la température pour les matériaux  $\text{HT-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SP-initial}$ ,  $\text{SP-200}$  et  $\text{SP-300}$ . Lors de la mesure, l'échantillon est chauffé jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  puis refroidit à température ambiante.

effets de coalescence des grains dans la pastille (contribution (i)). De même, l'augmentation de conductivité de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$  après la mesure reste modérée car le composé ne subit aucune modification structurale, seuls des effets de frittage sont mis en jeu. Considérons maintenant les énergies d'activation ( $E_a$ ), dont les valeurs sont reportées dans le Tableau III-6. Celles-ci étant extraites de la seconde partie des courbes de conductivité (température décroissante), des valeurs similaires sont attendues pour tous les matériaux car ils ont tous été chauffé à 400 °C pendant la première étape de la mesure de conductivité. Cependant, des différences, faibles mais significatives, sont observées, comme le montrent les pentes de la Figure III-25. Les énergies d'activation varient alors de 0,047 eV pour SP-initial à 0,016 eV pour SP-300. Cette disparité résulte probablement d'effets cinétiques car la composition finale des matériaux/pastilles est fortement dépendante de la durée totale de traitement thermique (synthèse + mesure de conductivité), qui elle est différente pour tous les matériaux.



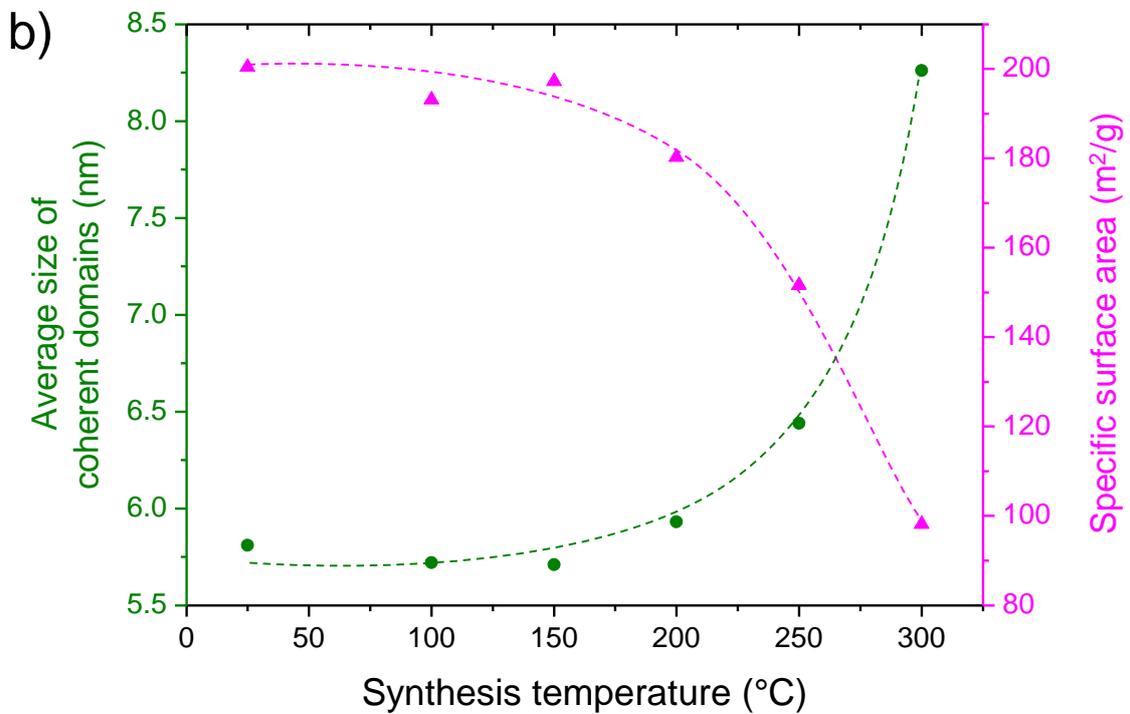
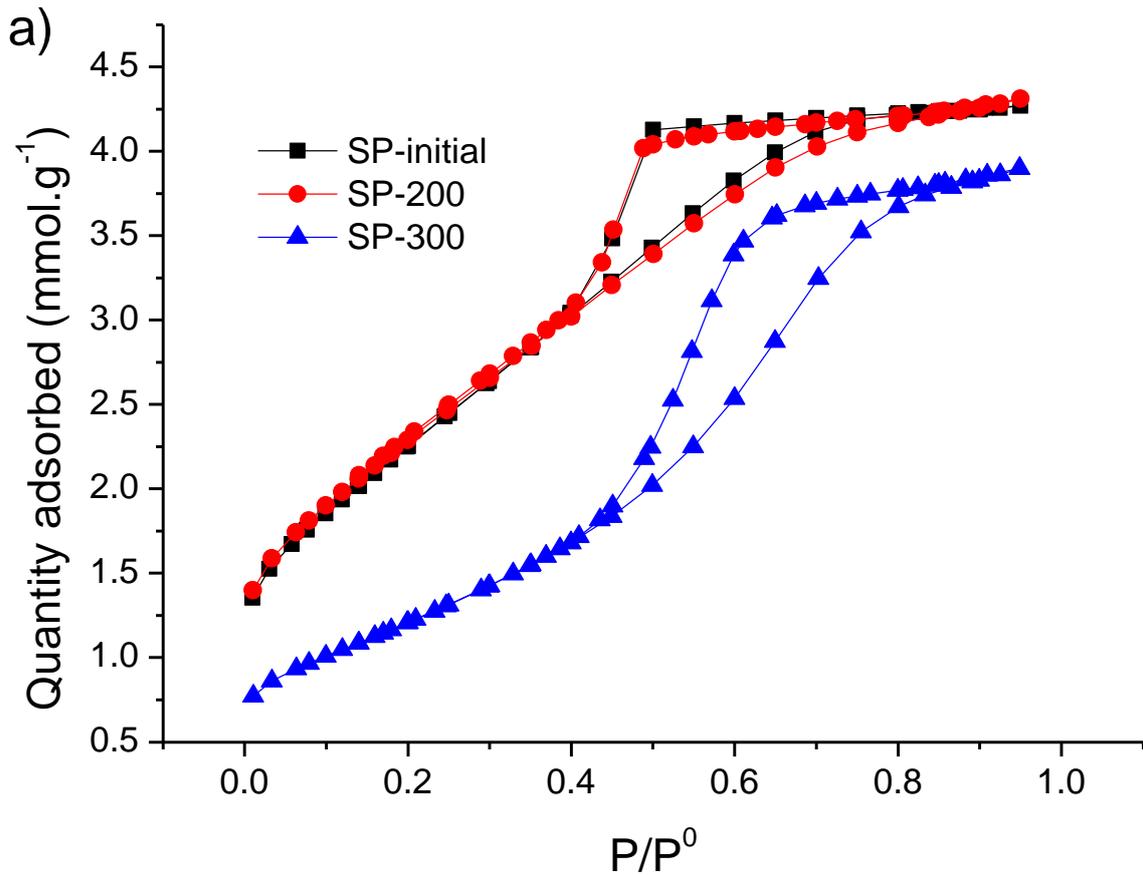
**Figure III-26 :** Valeurs du logarithme de la conductivité électronique, à température ambiante avant la mesure de conductivité (■), à 400 °C (●), et à température ambiante après la mesure de conductivité (▲) (i.e. après une augmentation de la température jusqu'à 400 °C suivie d'un refroidissement à  $T_{amb.}$ ), pour les matériaux SP-initial recuits à T compris entre 25 et 300 °C.

### III.10. Morphologie

L'étude des propriétés électriques des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  a montré que la phase chauffée à 150 °C possède une conductivité (à température ambiante) beaucoup plus élevée que celle de SP-initial. La conductivité augmente ensuite de manière continue avec la température de traitement thermique ( $150 \leq T \leq 300$  °C) avec un gain nettement plus faible. Cependant, si la conductivité électronique est un critère important dans le choix d'un matériau d'électrode, la surface spécifique l'est tout autant. La morphologie des phases chauffées a donc été examinée afin de vérifier que l'augmentation de conductivité électronique ne se produit pas au détriment de la surface spécifique, l'objectif final étant de rechercher le meilleur compromis entre ces deux propriétés. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la surface spécifique, la porosité et la taille des particules, trois paramètres qui jouent un rôle déterminant dans les propriétés électrochimiques.

La Figure III-27a présente les isothermes d'adsorption/désorption du diazote pour les matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300 (les conditions expérimentales sont décrites dans l'Annexe E). Elles ont toutes les trois la même allure et peuvent être classées dans une seule et même catégorie de la classification établie par Sing et al. [52]. Ces isothermes sont donc de type IV, c'est-à-dire qu'elles caractérisent des matériaux mésoporeux (taille des pores comprise entre 2 et 50 nm). De plus, leur boucle d'hystérésis montre d'une part que les pores se remplissent et se vident lentement avec la pression et souligne d'autre part la présence d'un palier de saturation. Cela permet de la classer parmi les boucles d'hystérésis de type  $\text{H}_2$ , ce qui suggère la présence d'un réseau poreux interconnecté [52]. Notons que les isothermes de SP-150 et SP-250 ne sont pas représentées dans la Figure III-27a pour des raisons de clarté, mais qu'elles constituent une évolution logique avec les autres.

On peut également déduire des isothermes la surface spécifique de chaque matériau, en appliquant la méthode BET (détaillée dans l'Annexe E). L'évolution des valeurs de surface spécifique en fonction de la température de traitement thermique est tracée dans la Figure III-27b ; les valeurs de taille de particule (déterminées en utilisant la formule de Scherrer sur les diagrammes de diffraction des rayons X) correspondantes sont également représentées en comparaison. La surface spécifique initiale ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est stable jusqu'à 200 °C (diminution de moins de 10%), puis chute brutalement entre 200 et 300 °C, passant de 180 à  $98 \text{ m}^2/\text{g}$ . Parallèlement, la taille des particules primaires – environ 5 nm dans SP-initial – reste stable jusqu'à une température de recuit de 200 °C, puis augmente rapidement avec la température. Ces deux évolutions sont en très bon accord et mènent à la même conclusion : l'augmentation de la température n'a pas d'effet sur la morphologie des particules jusqu'à 200 °C ; au-delà, un fort grossissement des grains engendre un effondrement de la surface spécifique.



**Figure III-27 :** (a) Isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  à 77 K pour les matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300. (b) Evolution de la taille moyenne des domaines cohérents (déterminée en utilisant la formule de Scherrer sur les diagrammes de DRX) (●) et de la surface spécifique (▲), pour les phases spinelles nanométriques chauffées entre 25 et 300 °C.

La porosité est quant à elle obtenue par la méthode BJH, dont les aspects théorique et expérimentaux sont décrits dans l'Annexe E. La Figure III-28 présente les courbes de distribution en volume de la taille des pores pour les matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300. Elle montre pour les trois composés une distribution quasi monodisperse des pores qui est centrée autour de 3 - 5 nm, confirmant ainsi le caractère mésoporeux des spinelles nanométriques. De plus, le diamètre moyen des pores, constant à 3 nm jusqu'à 200 °C, augmente pour SP-300 (4 nm), ce qui est en bon accord avec l'augmentation de la taille des particules mise en évidence à cette température. Enfin, la porosité des matériaux, dont le calcul est présenté en Annexe E, se situe autour de 46% pour les matériaux préparés entre 25 et 300 °C. Cette forte valeur souligne le caractère très poreux des phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , particulièrement favorable à leur utilisation en tant que matériaux d'électrode.

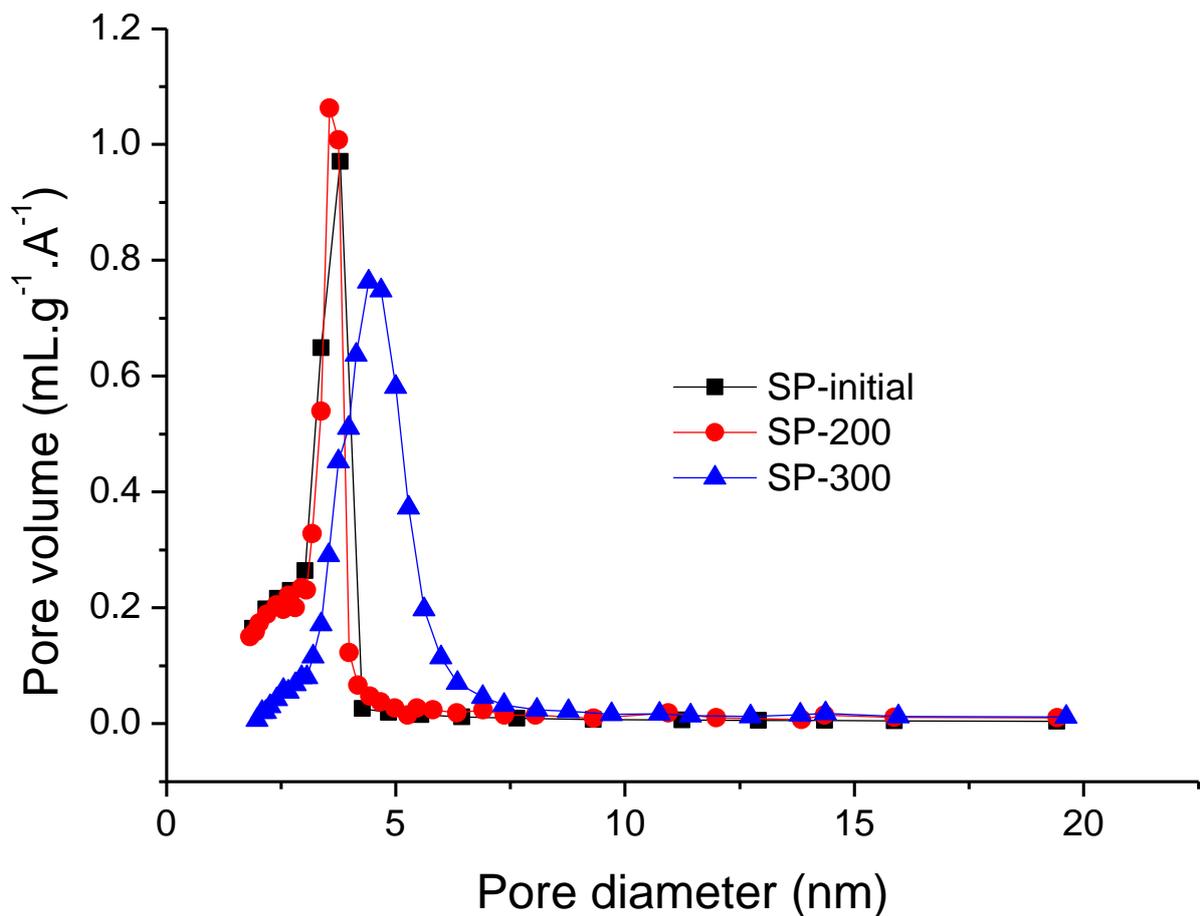


Figure III-28 : Distribution volumique de la taille des pores (déterminée à partir de la méthode BJH) pour les matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300.

### III.11. Discussion : mécanisme réactionnel

L'objectif de cette partie est de corrélérer l'évolution de la conductivité électronique avec les modifications de composition et de structure observées lors du traitement thermique d'une phase spinelle nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les caractérisations détaillées dans les parties précédentes ont mis en exergue les points suivants sous l'effet d'une augmentation de la température (ex situ) :

- un départ continu de protons (ATG, analyse chimique, IR, RMN) sous la forme de molécules d'eau (ATG-MS), particulièrement intense entre 200 et 400 °C
- le paramètre de maille décroît de 25 à 200 °C, puis augmente jusqu'à 650 °C (évolution ex situ)
- le taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques augmente entre 25 et 650 °C (la hausse est principalement située entre 200 et 400 °C), tandis que celui des sites octaédriques reste quasiment constant
- le rapport Co/O suit la même évolution que le taux d'occupation du cobalt en sites tétraédriques
- le degré d'oxydation moyen du cobalt est stable jusqu'à 200 °C, puis diminue
- le rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  augmente entre 25 et 200 °C, puis diminue de 200 à 650 °C
- les ions  $\text{Li}^+$  sont supposés migrer des sites 8a vers les sites 16c (rendus plus favorables suite au départ des protons) à partir de 200 °C (RMN)
- l'apparition à 400 °C d'une phase additionnelle HT- $\text{LiCoO}_2$  (DRX, RMN)
- une augmentation continue et irréversible de la conductivité électronique (2,5 ordres de grandeur pour  $T = 150$  °C et jusqu'à 3 ordres de grandeurs pour une phase chauffée à 300 °C)

Comme nous l'avons mis en évidence dans la partie III.3., le paramètre de maille  $a_{cub}$  présente une évolution singulière. En effet, alors qu'aucune variation n'est attendue (tous les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante), celui-ci diminue tout d'abord pour les traitements thermiques entre 25 et 200 °C, puis augmente jusqu'à 650 °C. Mais, étant donné que d'une part le paramètre de maille du spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est contraint par son réseau octaédrique (et donc par la taille de ce dernier), et que d'autre part les sites octaédriques sont occupés par les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$ , la contraction de la maille entre 25 et 200 °C peut être expliquée par l'augmentation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  (les ions  $\text{Co}^{4+}$  sont plus petits que les ions  $\text{Co}^{3+}$ ). Mieux, en comparant les évolutions du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  et du paramètre de maille, on s'aperçoit qu'elles sont parfaitement corrélées, l'augmentation du premier paramètre entre 25 et 200 °C expliquant la diminution du second, et inversement entre 200 et 650 °C. Ceci conforte ainsi l'hypothèse que la valeur du paramètre de maille est contrôlée par le rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ .

Il faut ensuite remarquer que les mécanismes d'élimination des protons ne sont pas totalement appréhendés. En effet, si l'ATG semble distinguer 2 étapes (départ d'eau adsorbée jusqu'à 150 °C, puis principalement d'hydrogène et d'oxygène de structure jusqu'à 650 °C), les mesures de RMN ont été interprétées comme un départ simultané de ces deux types de protons entre 25 et 300 °C. Cela est peut-être lié au fait qu'il est difficile de connaître précisément la quantité de proton dans les matériaux. On peut citer plusieurs raisons. (i) La quantité d'eau adsorbée est variable en fonction de l'humidité de l'air. (ii) Il existe des incertitudes significatives sur les formules chimiques établies, liées notamment à la précision des affinements Rietveld et des mesures du degré d'oxydation du cobalt (Cf. Annexe C). Ainsi, la quantité d'hydrogène dans SP-initial évaluée par ATG ( $\text{H/Co} = 0,73$ ) diffère fortement de celle issue de la formule chimique – déterminée par affinement Rietveld et analyse chimique – ( $\text{H/Co} = 0,48$ ), seul l'ordre de grandeur est respecté. Par ailleurs, la formule chimique établie pour SP-initial suggère 1,34 protons de structure par molécule de " $\text{Co}_3\text{O}_4$ ", ce qui est très supérieur au nombre de sites 8a vacants (occupés ni par Co ni par Li). Or, considérant les répulsions électrostatiques avec les sites occupés, on conçoit mal l'occupation d'autres sites que les 8a (au centre du tétraèdre ou vers une arête dans le cas d'une lacune de Co) par les protons. Par conséquent, le nombre de protons de structure déterminé dans les formules chimiques est très certainement surestimé, ce qui peut également s'expliquer par les raisons (i) et (ii) mentionnées plus haut, la répartition des hydrogènes entre protons de structure et eau adsorbée étant fortement dépendante du degré d'oxydation moyen déterminé pour le cobalt.

La synthèse de ces résultats permet finalement de proposer le mécanisme suivant. Lorsque la température augmente, les protons deviennent moins stables et sont éliminés de manière continue entre 25 et 650 °C, sous forme de molécules d'eau. Deux types de protons existent dans le matériau, le premier sous forme d'eau adsorbée en surface et le deuxième à l'intérieur de la structure spinelle (formant une liaison covalente H-O-Co). Le départ du deuxième type de protons implique l'élimination d'atomes d'oxygène du réseau (rupture de liaisons Co-O et O-H) et conduit à une réorganisation partielle de la structure avec augmentation du rapport Co/O. Comme nous l'avons évoqué plus haut, le réseau d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  constitue le squelette de la structure spinelle, il est donc logique que le taux de remplissage des sites octaédriques ne soit pas modifié avec la température. Par conséquent, l'augmentation du taux d'occupation dans les sites tétraédriques implique globalement que certains ions cobalt tétraédriques soient déplacés en sites octaédriques pendant la réorganisation structurale. Pour  $T < 200$  °C, ceci conduit alors à une augmentation du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  dans le réseau octaédrique car les ions  $\text{Co}^{3+}$  ne sont pas stables dans un environnement tétraédrique (ils perdent un électron lors de leur passage en site tétraédrique), cette compensation de charges étant en accord avec un degré moyen d'oxydation du cobalt constant dans

cet intervalle de température. Ainsi, l'augmentation du taux de  $\text{Co}^{4+}$  en sites octaédriques d'une part, et l'élimination d'un grand nombre de défauts ( $\text{H}^+$  et lacunes tétraédriques de cobalt) qui tendent à localiser les électrons d'autre part, aboutissent à une amélioration de la conductivité électronique (jusqu'à 2,5 ordres de grandeur). Pour  $200 \leq T < 400$  °C, les changements structuraux sont plus complexes. L'augmentation du taux d'occupation en sites tétraédriques s'intensifie, mais le rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  et le degré d'oxydation moyen du cobalt diminuent, démontrant alors une réduction du matériau. Par conséquent, la légère augmentation de la conductivité observée entre 200 et 400 °C semble plutôt être liée à la forte réduction du nombre de défauts ( $\text{H}^+$  et lacunes tétraédriques de cobalt). On note également le transfert d'une partie des ions lithium des sites 8a vers les sites 16c. La structure spinelle se réorganise et tend à se rapprocher de celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  idéale. Enfin, pour  $T \geq 400$  °C, l'apparition d'une phase additionnelle  $\text{HT-LiCoO}_2$  ne permet plus d'étudier les changements structuraux dans le matériau.

### III.12. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à l'influence de la température sur les phases spinelles nanométriques lithiées, de formule du type  $\text{H}_x\text{Li}_y\text{Co}_{3-\delta}\text{O}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , préparées par précipitation en milieu alcalin ternaire ( $\text{KOH} + \text{NaOH} + \text{LiOH}$ ). Ces matériaux contiennent des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$  dans leur structure, couplés à la présence d'ions  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique. Ils présentent également des propriétés électroniques attractives, avec des valeurs de conductivité supérieures (d'au moins 1 ordre de grandeur) à celle du composé de référence  $\text{HT-Co}_3\text{O}_4$ . Les ions  $\text{Co}^{4+}$ , du fait de leur configuration électronique ( $t_{2g}^5$ ), autorisent une délocalisation électronique dans leur voisinage via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du cobalt (valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ). Cependant, en raison du faible taux de  $\text{Co}^{4+}$ , la délocalisation électronique ne s'opère pas à l'échelle du matériau – il n'est pas métallique –, et son comportement électronique peut être interprété par un mécanisme de hopping entre domaines métalliques (situés autour des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$ ). De plus, nous avons montré qu'un traitement thermique de la phase initiale SP-initial permet d'augmenter encore la conductivité électronique.

L'un des objectifs du chapitre était de comprendre les mécanismes à l'origine de l'augmentation de conductivité électronique, via l'étude de phases chauffées entre 25 et 650 °C. Lorsque la température augmente, le départ des protons entraîne des modifications de structure et de composition impliquant une augmentation du nombre d'ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les sites tétraédriques, ainsi qu'un accroissement du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ , maximal pour une température de recuit de 200 °C.

La conductivité électronique étant fortement corrélée à la présence des ions  $\text{Co}^{4+}$ , elle suit donc l'évolution du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  jusqu'à 200 °C en augmentant très fortement (gain de 2,5 ordres de grandeur entre 25 et 200 °C). A partir de 200 °C, la faible augmentation de conductivité ne peut plus être expliquée par l'évolution du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  (qui diminue), mais est vraisemblablement due à une réduction conséquente du nombre de défauts ( $\text{H}^+$  et lacunes de cobalt tétraédriques). Au-delà de 400 °C, une phase additionnelle HT- $\text{LiCoO}_2$  apparaît. Finalement, les matériaux chauffés à des températures comprises entre 150 et 300 °C présentent les conductivités les plus élevées, autour de  $10^{-1}$  S/cm, soit un gain de 3 ordres de grandeur par rapport à la phase spinelle initiale.

Les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$  jouant un rôle important dans la conductivité électronique, ils ont fait l'objet d'une étude précise qui visait à déterminer leur nature et leur position dans la structure spinelle en fonction de la température. Dans la phase initiale, les ions lithium sont situés dans les sites tétraédriques 8a vacants. A partir de 200 °C, ils semblent se déplacer vers les sites 16c, devenus plus favorables en raison du départ des protons, puis ils sortent de la structure sous forme de  $\text{LiCoO}_2$  à partir de 400 °C sous l'effet d'une forte réorganisation de la structure spinelle. Quant aux protons, la RMN en a montré l'existence de deux types dans les phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le premier est sous la forme de molécules d'eau, physiquement adsorbées mais sans liaison chimique avec les atomes de cobalt. Le second est probablement situé en site tétraédriques 8a vacant, impliqué dans une liaison covalente avec un atome d'oxygène du tétraèdre et dans des liaisons hydrogène avec les trois autres oxygènes ( $\text{Co-O-H}\cdots\text{O}$ ). Cette configuration est en accord avec les mesures IR qui montrent l'absence de groupements O-H libres. Deux positions, fonction de l'environnement des ions  $\text{Co}^{3+}$ , ont été proposées pour le proton dans la structure spinelle, mais une meilleure compréhension de son comportement dynamique est nécessaire pour conclure quant à sa position exacte dans le tétraèdre. Le mécanisme d'élimination des deux types de protons reste pour l'instant non élucidé, l'ATG montrant un départ en deux temps quand la RMN suggère un départ simultané. L'eau adsorbée, dont la quantité est très variable sur de tels matériaux nanométriques, peut être en partie responsable des difficultés rencontrées.

Enfin, l'étude de la texture des phases spinelles nanométriques a mis en évidence leur caractère mésoporeux ainsi qu'une forte porosité. La surface spécifique présente des valeurs élevées jusqu'à 200 °C, puis chute fortement au-delà. Etant donné que la conductivité électronique augmente avec la température (avec des valeurs particulièrement élevées entre 150 et 300 °C), le matériau préparé à 200 °C semble constituer le meilleur compromis entre conductivité électronique et surface spécifique ( $\sigma_{\text{RT}} = 0,083$  S/cm et  $S_{\text{BET}} = 180$  m<sup>2</sup>/g), et apparaît comme un bon candidat en tant que matériau d'électrode. Il sera ainsi particulièrement considéré dans les chapitres suivants, qui s'intéressent aux propriétés électrochimiques des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### III.13. Références

- [1] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, L. Croguennec, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **18**, 5840–5851 (2006).
- [2] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **20**, 6880–6888 (2008).
- [3] T. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, and H. Fuess, *Ultramicroscopy*, **81**, 263–270 (2000).
- [4] E. Antolini, *Solid State Ionics*, **170**, 159–171 (2004).
- [5] R. Gummow, M. Thackeray, W. David, and S. Hull, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 327–337 (1992).
- [6] Y. Shao-Horn, S. Hackney, C. Johnson, A. Kahaian, and M. Thackeray, *J. Solid State Chem.*, **140**, 116–127 (1998).
- [7] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, **182**, 1273–1280 (2009).
- [8] W. L. Roth, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1–10 (1964).
- [9] H. Shirai, Y. Morioka, and I. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 592–597 (1982).
- [10] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, and I. V. Vergilov, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **21**, L199–L201 (1988).
- [11] L. C. Schumacher, I. B. Holzhueter, I. R. Hill, and M. J. Dignam, *Electrochim. Acta*, **35**, 975–984 (1990).
- [12] B. Lefez, P. Nkeng, J. Lopitiaux, and G. Poillierat, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 1263–1267 (1996).
- [13] H. Lutz, B. Müller, and H. Steiner, *J. Solid State Chem.*, **90**, 54–60 (1991).
- [14] J. Preudhomme and P. Tarte, *Spectrochim. Acta A*, **27**, 1817–1835 (1971).
- [15] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, and I. E. Wachs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 3259–3265 (1996).
- [16] A. Boix, E. Miro, E. Lombardo, M. Banares, R. Mariscal, and J. Fierro, *J. Catal.*, **217**, 186–194 (2003).
- [17] J. Tyczkowski, R. Kapica, and J. Lojewska, *Thin Solid Films*, **515**, 6590–6595 (2007).
- [18] C.-B. Wang, C.-W. Tang, S.-J. Gau, and S.-H. Chien, *Catal. Lett.*, **101**, 59–63 (2005).
- [19] Y. J. Wei, Z. F. Huang, C. Wang, W. Liu, and G. Chen, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **23**, 111–115 (2003).
- [20] L.-H. Ai and J. Jiang, *Powder Technol.*, **195**, 11–14 (2009).
- [21] D. Gallant, M. Pézolet, and S. Simard, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6871–6880 (2006).
- [22] J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I. P. Herman, *Phys. Rev. B*, **64**, 245407 (2001).

- [23] Y. Du, M.-S. Zhang, J. Hong, Y. Shen, Q. Chen, and Z. Yin, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76**, 171–176 (2003).
- [24] W. Huang and R. Frech, *Solid State Ionics*, **86–88**, 395–400 (1996).
- [25] T. Watanabe, H. Uono, S.-W. Song, K.-S. Han, and M. Yoshimura, *J. Solid State Chem.*, **162**, 364–370 (2001).
- [26] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, and A. Tasaka, *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 613–617 (1997).
- [27] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, and J. Pereira-Ramos, *Appl. Surf. Sci.*, **225**, 356–361 (2004).
- [28] C. M. Burba, K. Shaju, P. G. Bruce, and R. Frech, *Vib. Spectrosc.*, **51**, 248–250 (2009).
- [29] C. Mockenhaupt, T. Zeiske, and H. D. Lutz, *J. Mol. Struct.*, **443**, 191–196 (1998).
- [30] C. Tessier, L. Guerlou-Demourgues, C. Faure, A. Demourgues, and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1185–1193 (2000).
- [31] A. L. Goodman, E. T. Bernard, and V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6443–6457 (2001).
- [32] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1135–1140 (1999).
- [33] D. Carlier, I. Saadoune, M. Menetrier, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1310–A1320 (2002).
- [34] M. Thackeray, W. David, P. Bruce, and J. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 461–472 (1983).
- [35] K. Kanamura, H. Naito, and Z.-i. Takehara, *Chem. Lett.*, **26**, 45–46 (1997).
- [36] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **128**, 11–24 (2000).
- [37] C. P. Grey and N. Dupré, *Chem. Rev.*, **104**, 4493–4512 (2004).
- [38] M. Ménétrier, D. Carlier, M. Blangero, and C. Delmas, *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, A179–A182 (2008).
- [39] A. Castets, *RMN multinoyaux de matériaux paramagnétiques : mesures et modélisation*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2011).
- [40] A. Castets, D. Carlier, Y. Zhang, F. Boucher, N. Marx, L. Croguennec, and M. Ménétrier, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16234–16241 (2011).
- [41] X. Xue and M. Kanzaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 2803–2830 (2009).
- [42] M. Butel, *Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel / cadmium et nickel / métal hydrure.*, Thèse : Université Bordeaux 1 (1998).
- [43] M. Butel, L. Gautier, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **122**, 271–284 (1999).
- [44] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Roziere, and G. R. Burns, *Chem. Mater.*, **7**, 2151–2160 (1995).
- [45] B. Ammundsen, J. Rozière, and M. S. Islam, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8156–8163 (1997).

- [46] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Rozière, H. Berg, R. Tellgren, and J. O. Thomas, *Chem. Mater.*, **10**, 1680–1687 (1998).
- [47] C. M. Fang and G. A. De Wijs, *Chem. Mater.*, **18**, 1169–1173 (2006).
- [48] D. Simon, E. Kelder, M. Wagemaker, F. Mulder, and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **177**, 2759–2768 (2006).
- [49] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst. B*, **41**, 244–247 (1985).
- [50] P. Aitchison, B. Ammundsen, T. Bell, D. Jones, J. Rozière, G. Burns, H. Berg, R. Tellgren, and J. Thomas, *Physica B*, **276–278**, 847–848 (2000).
- [51] F. Tronel, *De nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2003).
- [52] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603–619 (1985).

---

## **Chapitre IV**

### **Caractérisation électrochimique de phases nanométriques lithiées de type $\text{Co}_3\text{O}_4$**

---



## IV.1. Introduction

Au cours de leur thèse, F. Tronel et M. Douin ont montré l'intérêt des oxydes de cobalt lithiés micrométriques en tant qu'additif conducteur pour l'électrode positive d'hydroxyde de nickel dans les batteries Ni-MH [1,2]. La surface spécifique élevée de nos matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanométriques nous permet de les envisager comme matériau d'électrode à part entière, notamment pour des applications de supercondensateur où la part de stockage électrostatique est directement proportionnelle à la surface spécifique.

L'étude des propriétés physico-chimiques des phases nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le chapitre III nous a permis de sélectionner le matériau chauffé à 200 °C (SP-200) comme étant le plus susceptible de présenter les meilleures performances électrochimiques. Il constitue en effet un bon compromis entre conductivité électronique et surface spécifique, deux propriétés fondamentales dans la sélection d'un matériau d'électrode.

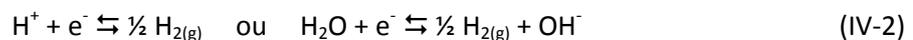
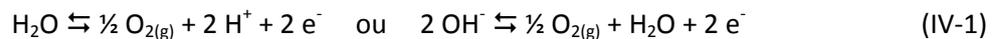
L'objet de ce chapitre est double : il s'agit d'une part de préparer une électrode à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentant les meilleures performances électrochimiques en termes de capacité, puissance et tenue en cyclage (on comparera pour cela les propriétés du matériau SP-200 à celles de SP-initial) ; d'autre part, nous essayerons de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le stockage des charges, et notamment quelles sont les contributions des processus électrostatiques et faradiques dans la capacité des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## IV.2. Définition du système

Afin d'étudier leurs propriétés électrochimiques, les oxydes de cobalt précédemment synthétisés sont préparés sous forme d'électrodes, c.-à-d. de films pressés sur un collecteur de courant. Les films constituent la matière active et sont composés d'un matériau actif (ici un oxyde de cobalt), d'un liant et éventuellement d'un additif conducteur. Le mode de préparation des électrodes, les configurations électrochimiques utilisées (cellules et électrodes), ainsi que les techniques d'analyse sont décrites dans l'Annexe G. Précisons que les grandeurs spécifiques sont rapportées à la masse de matériau actif. Les potentiels quant à eux sont tous exprimés par rapport au potentiel de l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH en français ou NHE en anglais), fixé par convention à 0 V.

### IV.2.1. Fenêtre de potentiels

Nous avons restreint notre étude aux milieux aqueux qui sont peu coûteux, meilleurs conducteurs ioniques et plus respectueux de l'environnement que les milieux organiques (sels, solvants, liquides ioniques) [3,4]. En contrepartie, les tensions atteintes sont plus faibles car limitées par la fenêtre de stabilité de l'eau (1,23 V du point de vue thermodynamique). Celle-ci est délimitée à haut potentiel par l'oxydation de l'eau (ou OER pour Oxygen Evolution Reaction), sur l'électrode positive, et à bas potentiel par la réduction de l'eau (ou HER pour Hydrogen Evolution Reaction), sur l'électrode négative. Ces deux réactions génèrent respectivement de l'oxygène et de l'hydrogène, selon les équations (IV-1) et (IV-2).



Parmi les milieux aqueux, les milieux acides concentrés sont les plus conducteurs (740 mS/cm pour l'acide sulfurique), viennent ensuite les milieux basiques concentrés (530 mS/cm pour KOH) et les milieux neutres [4]. Comme les oxydes de cobalt se dissolvent dans les milieux acides concentrés, la majeure partie des caractérisations électrochimiques seront réalisées dans des électrolytes basiques concentrés à base de KOH. Quelques tests seront également effectués en milieu neutre afin d'étudier l'influence de l'électrolyte.

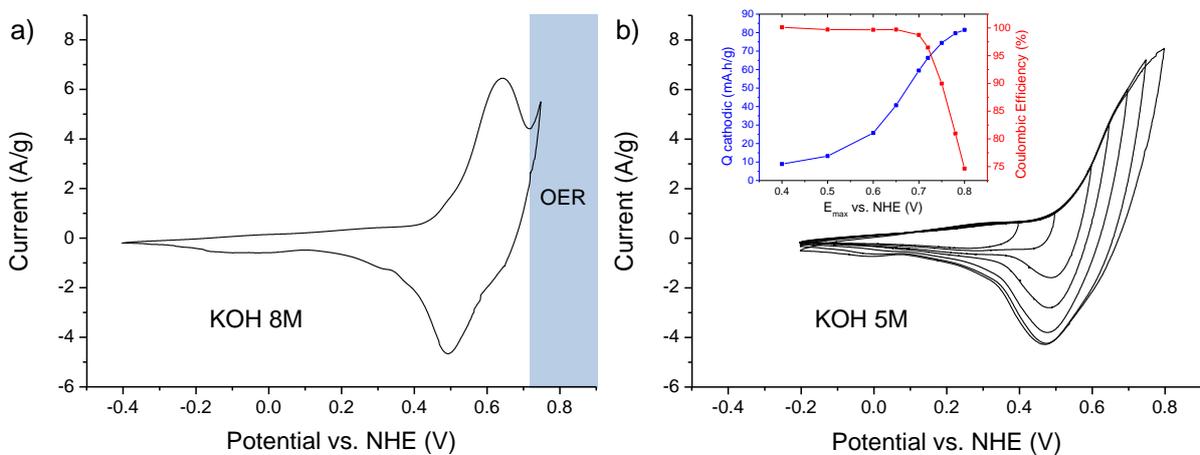
La Figure IV-1a montre le voltamogramme d'une électrode préparée à partir du matériau SP-initial et enregistré dans KOH 8M. On distingue un pic faradique à 0,65 V correspondant à l'oxydation de l'électrode, suivi de l'oxydation de l'électrolyte vers 0,75 V. Il ne faut donc pas dépasser le potentiel de 0,75 V vs. ENH au-delà duquel l'oxydation de l'eau n'est plus du tout négligeable par rapport à l'oxydation du matériau.

Cependant, comme l'ont observé Gao et al. [5], la distinction entre l'oxydation de l'électrode et l'électrolyte n'est plus possible pour des concentrations en KOH plus faibles. Ainsi, dans le voltamogramme de la Figure IV-1b, mesuré dans KOH 5M, le pic d'oxydation du matériau est masqué par l'oxydation de l'électrolyte, quelle que soit la valeur de  $E_{max}$  variant de 0,40 à 0,80 V. Dans ce cas il faut considérer le rendement coulombique. En effet, deux paramètres importants peuvent être extraits des courbes de voltamétrie cyclique : les capacités cathodique et anodique ainsi que le rapport des deux définissant le rendement coulombique  $\eta$  ( $\eta = Q_{cathodique}/Q_{anodique}$ ). Dans le cas de KOH 5M (Figure IV-1b), l'intégration des branches cathodiques des voltamogrammes montre une augmentation constante de la capacité cathodique avec la valeur de  $E_{max}$ . Néanmoins, le rendement coulombique, stable au-dessus de 90% pour  $E_{max} \leq 0,70$  V, décroît fortement pour des valeurs supérieures de potentiel. La perte de rendement s'explique par l'oxydation de l'eau qui contribue au signal anodique, libérant ainsi irréversiblement une quantité d'énergie qui n'est pas récupérée en

réduction. La mesure du rendement coulombique permet ainsi de déterminer la fenêtre à balayer en voltamétrie cyclique pour chaque système électrochimique considéré.

L'enjeu de ce système électrochimique consiste donc à oxyder suffisamment l'électrode positive pour en extraire un maximum de capacité, sans trop oxyder l'électrolyte afin de maintenir des rendements faradiques et coulombiques élevés. Le choix de la fenêtre de potentiel se révèle donc être particulièrement crucial dans l'étude des performances électrochimiques du matériau nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ainsi, dans KOH 8M et KOH 5M, la fenêtre de potentiel sera comprise entre le potentiel supérieur 0,75 V vs. ENH, garantissant ainsi un rendement coulombique d'au moins 90%, et le potentiel inférieur -0,4 V vs. ENH, car le matériau n'a plus d'activité électrochimique en-dessous de ce potentiel. Notons que la fenêtre de stabilité thermodynamique de KOH 5M et KOH 8M est comprise entre -0,87 V vs. ENH (HER) et 0,35 V vs. ENH (OER). Du point de vue thermodynamique, on ne devrait donc pas pouvoir observer l'oxydation de l'électrode positive. Cependant, la forte surtension de la réaction de dégagement d'oxygène sur le matériau nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  fait qu'elle ne devient prépondérante qu'à un potentiel plus élevé (environ 0,75 V vs. ENH à 25 °C). En réduction, il n'y a pas de compétition entre électrode et électrolyte car la réduction de ce dernier a lieu en-dessous de -0,87 V.

Il faut enfin remarquer qu'un rendement coulombique de 90% est suffisant pour l'étude de l'électrode seule dans une cellule non hermétique, mais ce paramètre deviendra crucial lors du montage du supercondensateur, surtout en système fermé, où il devra atteindre des valeurs supérieures à 97%. En effet, des rendements inférieurs pourraient causer, en plus d'un rendement énergétique médiocre, un assèchement du séparateur, une consommation excessive de l'électrolyte ainsi que des problèmes de surpression au sein du supercondensateur.

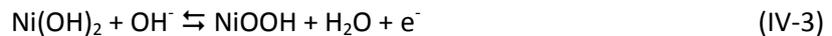


**Figure IV-1 :** Voltamétrie cyclique à 5 mV/s d'une électrode préparée à partir de SP-initial et contenant 5% de noir de carbone. (a) Voltamogramme enregistré dans KOH 8M entre -0.4 et 0.75 V. (b) Voltamogrammes enregistrés dans KOH 5M entre -0.2 et 0.4/.../0.80 V. En insert de la Figure b, capacités cathodiques et rendement coulombique en fonction de  $E_{max}$ .

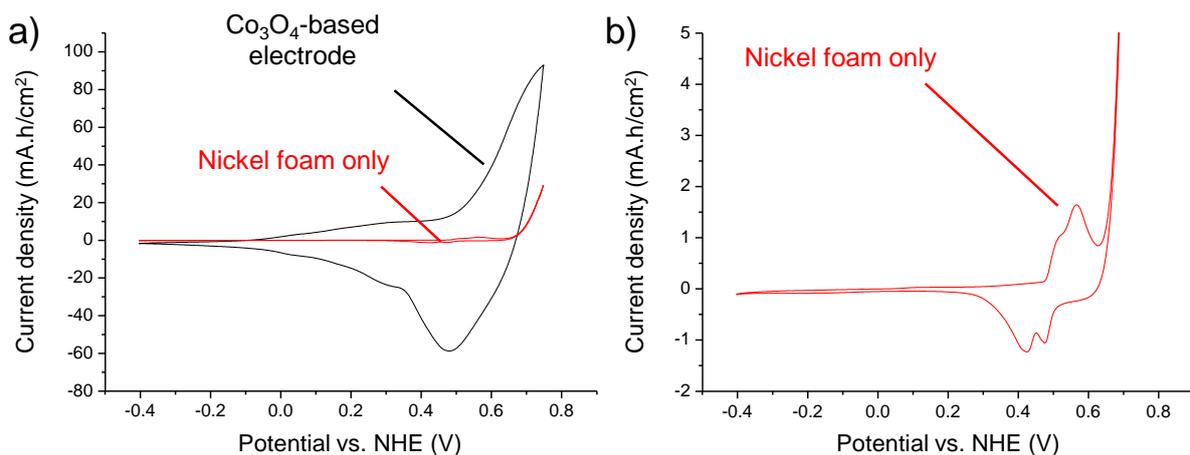
### IV.2.2. Contribution de la mousse de nickel

Les électrodes préparées sont composées d'un film de matière active déposé sur une mousse de nickel. Afin de vérifier que les signaux obtenus sont bien la signature des oxydes de cobalt étudiés, une électrode constituée uniquement de mousse de nickel a été testée dans les mêmes conditions que les électrodes au cobalt. Le résultat est présenté dans la Figure IV-2 et montre que le signal provenant de la mousse de nickel est très inférieur à celui issu de l'oxyde de cobalt. L'électrode à base de SP-initial présente une capacité cathodique de  $1,08 \text{ mA.h/cm}^2$ , contre  $0,014 \text{ mA.h/cm}^2$  pour la mousse de nickel seule. La contribution de la mousse de nickel au signal total est donc négligeable (1% de la capacité) et sera occultée dans la suite en considérant les mesures à 5% près (la marge d'erreur provenant principalement de l'incertitude sur la mesure des potentiels).

Nous pouvons remarquer que le signal électrochimique de la mousse de nickel présente deux pics d'oxydation (0,51 et 0,57 V) et de réduction (0,48 et 0,42 V) qui peuvent être expliqués par la formation d'une couche d'oxyde/oxyhydroxyde de nickel [6]. Ainsi, Xing et al. ont montré par XPS la formation d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et d'oxyhydroxyde  $\text{NiOOH}$  de nickel en surface d'une mousse de nickel soumise à plusieurs cycles de voltamétrie cyclique dans  $\text{KOH}$  1M et attribuent les pics observés à la réaction faradique [7] :



De plus, la présence de deux pics en oxydation et en réduction est attribuée à l'existence de deux formes cristallographique de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $\beta(\text{II})$  et  $\alpha$ ) et de  $\text{NiOOH}$  ( $\beta(\text{III})$  et  $\gamma$ ) [8].



**Figure IV-2 :** (a) Voltamétrie cyclique, à 5 mV/s dans  $\text{KOH}$  5M, d'une électrode préparée à partir de SP-initial (en noir) et d'une électrode constituée uniquement de mousse de nickel (en rouge). (b) Zoom du signal de la mousse de nickel.

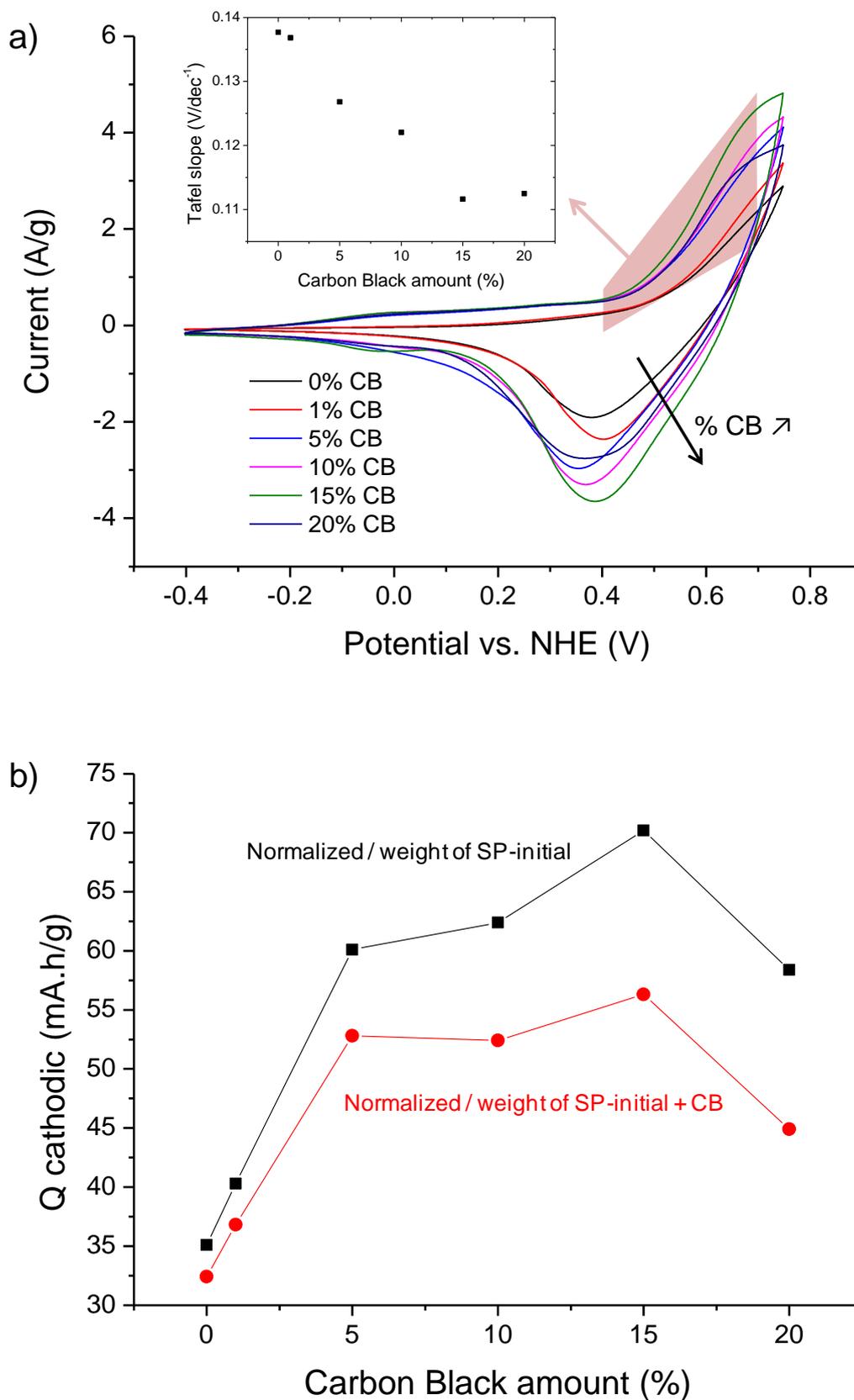
### IV.3. Optimisation de l'électrode à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$

#### IV.3.1. Effet de la pression

L'effet de la pression appliquée lors de la mise en forme des électrodes a été étudié par des mesures de voltamétrie et d'impédance électrochimique. Des électrodes préparées à partir du matériau SP-initial ont été pressées à 222, 370, 517 et 665 MPa mais aucune tendance n'a pu être dégagée. On conservera par la suite une pression de 370 MPa qui permet une bonne reproductibilité des résultats.

#### IV.3.2. Effet de l'ajout de noir de carbone

Le taux d'additif conducteur a été optimisé en testant des électrodes contenant 0 à 20% de noir de carbone. Les voltamogrammes obtenus sont représentés dans la Figure IV-3a et montrent tous un comportement réversible. La partie linéaire située entre 0,30 et 0,60 V en oxydation dépend principalement des résistances de pseudo-transfert. Les pentes des droites de Tafel ( $\ln(I)=f(E)$ ) associées diminuent sensiblement avec le taux d'additif conducteur jusqu'à 15% (Figure IV-3a), ce qui indique une amélioration des cinétiques de transfert de charge et donc une diminution de la résistance de l'électrode. De même, l'enveloppe électrochimique s'élargit avec l'addition de conducteur électrique. Cette tendance est confirmée par l'évolution de la capacité cathodique présentée dans la Figure IV-3b. Considérons tout d'abord les valeurs normalisées par rapport à la masse de matériau actif (nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  seul). On peut remarquer que l'addition de seulement 5% de noir de carbone permet d'accroître la capacité de plus de 70%, passant de 35 à 60 mA.h/g. La capacité cathodique augmente ensuite avec le taux d'additif conducteur jusqu'à ce que ce dernier atteigne 15%. Notons que l'électrode préparée avec 20% de noir de carbone conduit à une capacité plus faible que celle obtenue avec 15% d'additif.

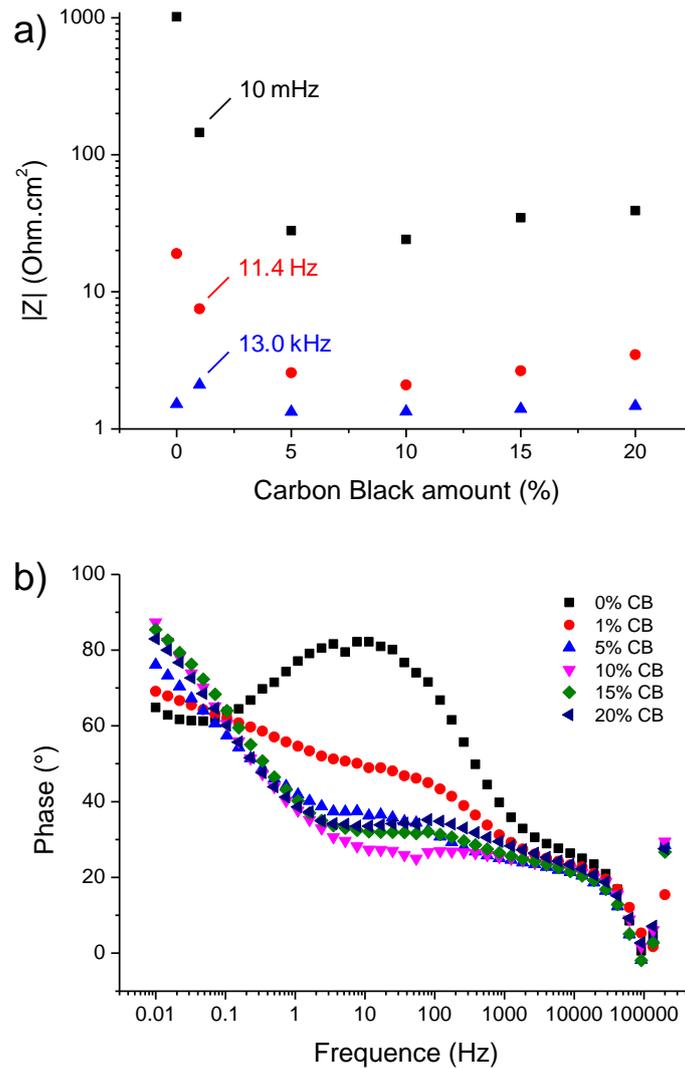


**Figure IV-3 :** (a) Voltamétrie cyclique, à 5 mV/s dans KOH 8M, d'électrodes préparées à partir de SP-initial et contenant de 0 à 20% de noir de carbone (CB). En insert, pentes des droites de Tafel ( $\ln(I)=f(E)$ ) associées aux résistances de pseudo-transfert, déterminée dans la partie linéaire des voltamogrammes en oxydation (0,40 - 0,70 V). (b) Capacités cathodiques de ces électrodes, normalisées par rapport à la masse de matériau actif (nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  seul) et par rapport à la masse de matière active (nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  + CB).

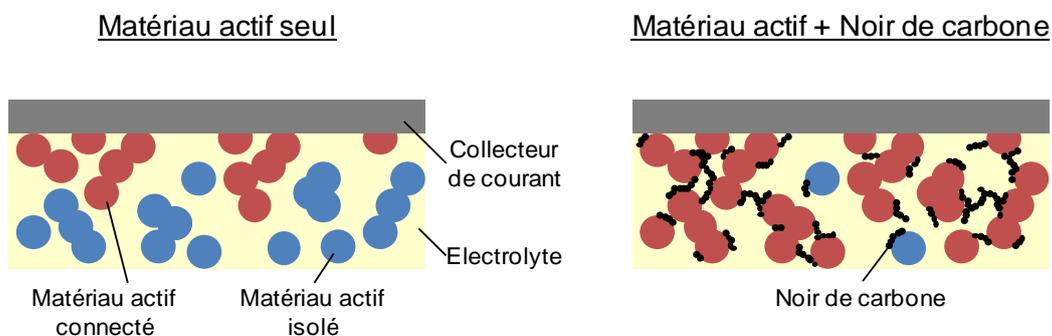
Ces résultats sont en accord avec les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées sur les électrodes préparées avec différents taux d'additif conducteur (Figure IV-4). En effet, la Figure IV-4a met en évidence une forte diminution du module de l'impédance à basse (10 mHz) et moyenne fréquences (11.4 Hz) pour des taux de noir de carbone supérieurs à 5%, démontrant ainsi une amélioration de la conductivité ionique. Cette tendance est également marquée par l'évolution de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure IV-4b), qui montre une disparition de la boucle RC moyenne fréquence à partir de 5% d'additif. Comme illustré dans la Figure IV-5, l'addition de noir de carbone accroît la surface électrochimiquement active de l'électrode en induisant une percolation électrique du réseau, à l'origine de l'augmentation de capacité observée. Cet effet est plus marqué aux moyennes et basses fréquences (< 1 kHz) où les phénomènes de transport de masse sont prépondérants, tandis que l'impédance haute fréquence est dominée par la résistance de l'électrolyte (très dépendante de la géométrie de la cellule électrochimique).

Comme nous l'avons mis en évidence plus haut, un ajout de 20% de noir de carbone conduit à une capacité cathodique plus faible qu'avec 15%. Ce comportement peut être attribué au caractère hydrophobe du noir de carbone dont l'effet devient prépondérant par rapport à la percolation des grains à partir de 20% d'additif conducteur.

Finalement, les meilleures performances en termes de capacité sont obtenues avec 15% d'additif conducteur. Cependant, comme reporté dans la Figure IV-3b, si l'on normalise la capacité par rapport à la masse de matière active (oxyde de cobalt + noir de carbone), et non plus seulement par rapport à la masse de matériau actif (oxyde de cobalt seul), les compositions situées entre 5 et 15% donnent des résultats très proches (écart de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure). D'un point de vue industriel, la tendance serait de privilégier un ajout de 15% d'additif car le carbone est moins coûteux que le cobalt. Toutefois, à capacités massiques égales, le matériau présentant le moins de noir de carbone sera privilégié afin de limiter les problèmes liés à l'utilisation d'un composite. Les électrodes étudiées dans la suite seront donc préparées avec un taux de 5% de noir de carbone.



**Figure IV-4 :** Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 0,1 V, après 5 cycles de voltamétrie à 5 mV/s dans KOH 8M, sur des électrodes préparées à partir de SP-initial et contenant de 0 à 20% de noir de carbone (CB). (a) Module d'impédance en fonction du taux de noir de carbone pour trois fréquences (10 mHz, 11,4 Hz et 13,0 kHz). (b) Evolution de la phase d'impédance en fonction de la fréquence pour différentes compositions en additif conducteur.



**Figure IV-5 :** Schéma représentant le phénomène de percolation électrique au sein d'une électrode lors de l'ajout d'un additif conducteur. Les grains de matériau actif représentés en rouge sont connectés électriquement au collecteur de courant, tandis que ceux représentés en bleu sont électriquement isolés du réseau de percolation.

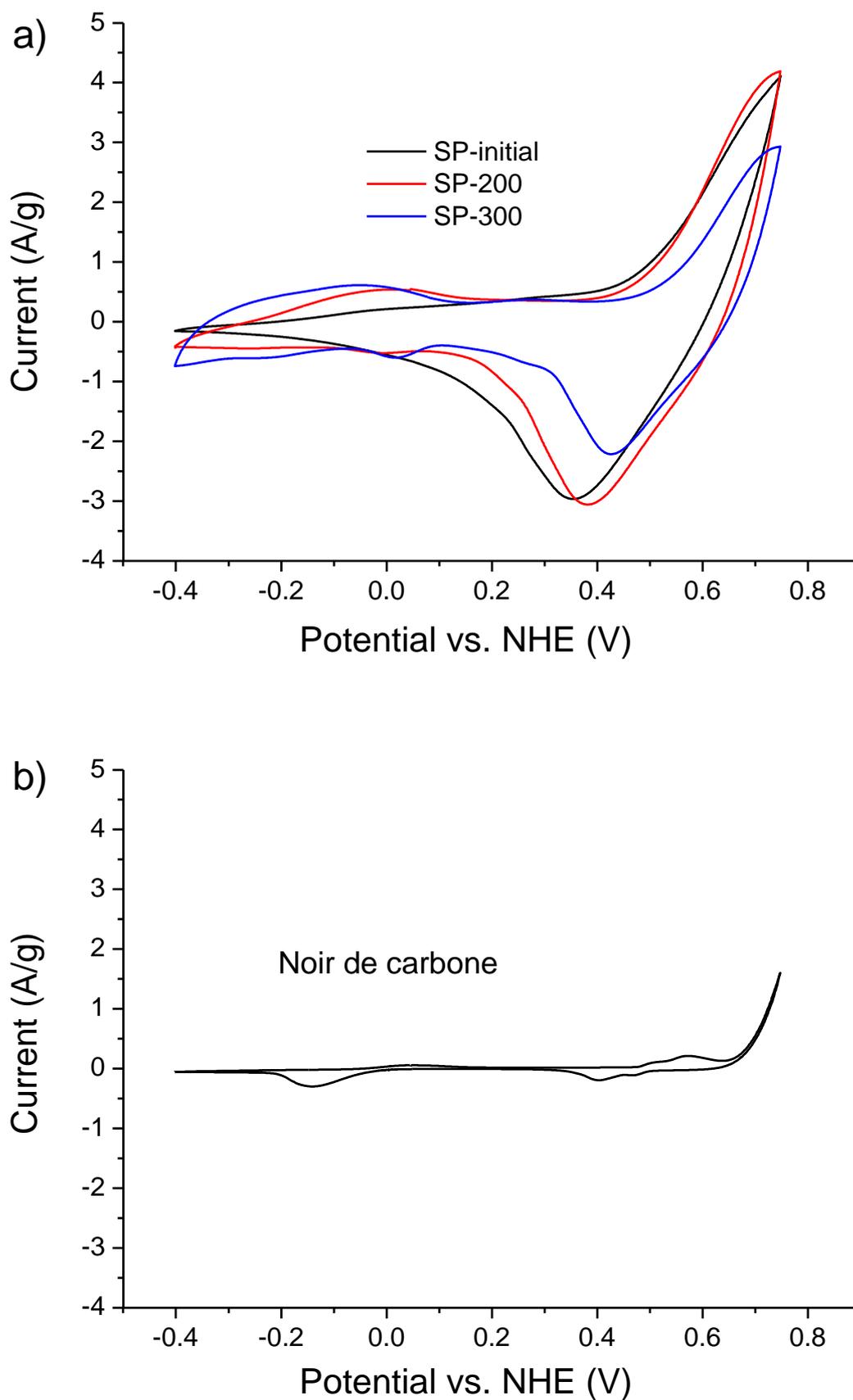
### IV.3.3. Effet de la température de synthèse

Nous avons mis en évidence dans le chapitre III que le traitement thermique du matériau SP-initial induit une augmentation de la conductivité électronique, proportionnellement à la température. En particulier, nous avons montré qu'une température de recuit supérieure à 150 °C permet une augmentation significative de la conductivité (de  $3,0 \times 10^{-4}$  à  $9,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ), mais qu'au-delà de 300 °C la surface spécifique s'effondre (perte de plus de la moitié de sa valeur initiale). Par conséquent, les matériaux traités thermiquement entre 150 et 300 °C présentent les propriétés les plus intéressantes du point de vue de l'électrochimie. Nous avons donc choisi d'étudier dans cette partie les performances électrochimiques des matériaux SP-200 et SP-300, en comparaison avec SP-initial.

#### IV.3.3.1. Voltamétrie cyclique

De la même manière que pour SP-initial, l'influence du taux de noir de carbone a été examinée sur des électrodes préparées à partir de SP-200 et SP-300. Des tendances similaires ont été observées, ce qui conforte notre choix d'utiliser un taux d'additif conducteur de 5% pour l'ensemble des matériaux analysés.

Les voltamogrammes obtenus pour les électrodes préparées à partir de ces trois matériaux sont tracés dans la Figure IV-6a. On peut tout d'abord remarquer que les matériaux traités thermiquement présentent une enveloppe capacitive à bas potentiel (-0,4 à 0,1 V), qui semble s'élargir avec la température de synthèse. Cette enveloppe peut s'expliquer par un stockage additionnel des charges sous forme électrostatique, résultant de la meilleure conductivité électronique des phases chauffées. On note de plus, pour SP-200 et SP-300, la présence d'un pic additionnel vers 0 V en réduction qui peut être attribué à la présence du noir de carbone, comme le suggère le voltamogramme d'une électrode préparée avec pour seule matière active du noir de carbone et présentant un pic cathodique entre -0,2 et 0 V (Figure IV-6b). Cependant, l'origine des pics faradiques du noir de carbone n'est pas expliquée. Ceux-ci pourraient néanmoins résulter de la présence de traces de métaux utilisés comme catalyseurs dans la synthèse du matériau (environ 0,1% dans le noir de carbone fourni par Alfa Aesar). Quant aux pics d'oxydation et de réduction de l'oxyde de cobalt, aucune évolution n'est notée quand on chauffe le matériau SP-initial à 200 °C, mais l'intensité du signal s'effondre pour SP-300 en raison de la plus faible surface spécifique de ce matériau ( $98 \text{ m}^2/\text{g}$  contre  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour SP-initial).



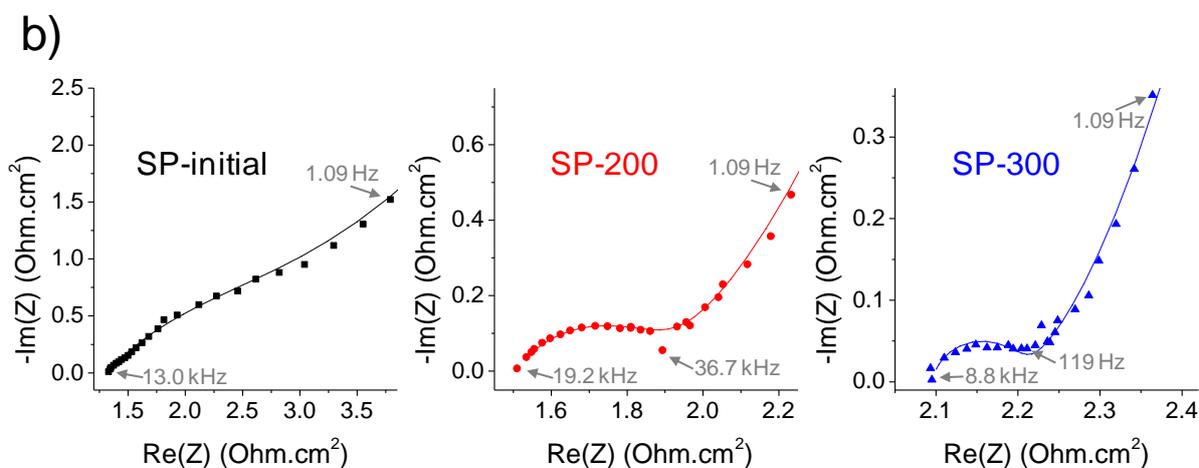
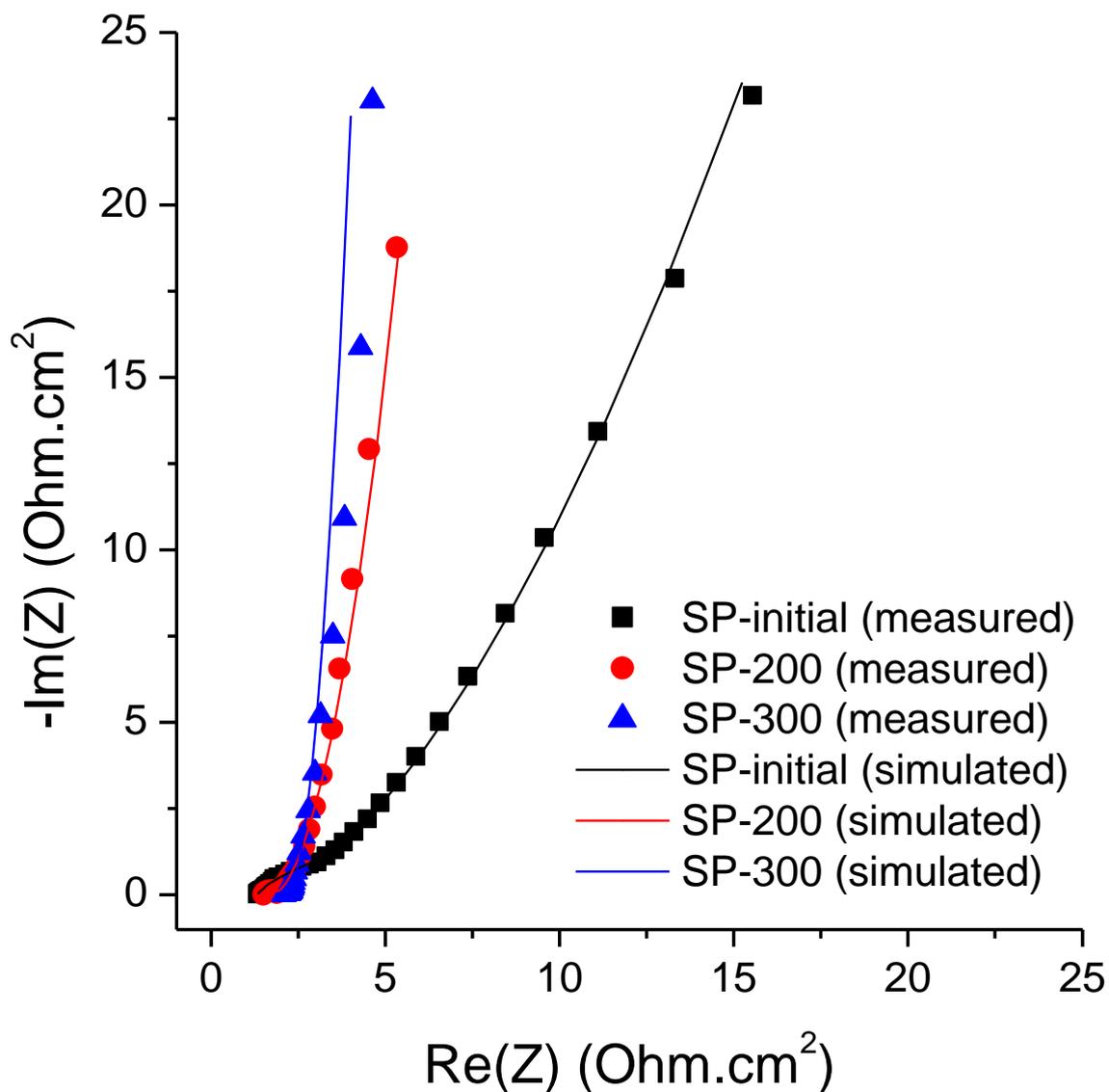
**Figure IV-6 :** (a) Voltamétrie cyclique, à 5 mV/s dans KOH 8M, d'électrodes préparées à partir de SP-initial, SP-200 et SP-300, et contenant 5% de noir de carbone. (b) Expérience identique sur une électrode ne contenant que du noir de carbone comme matière active.

### IV.3.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### IV.3.3.2.1. Choix d'un circuit électrique équivalent

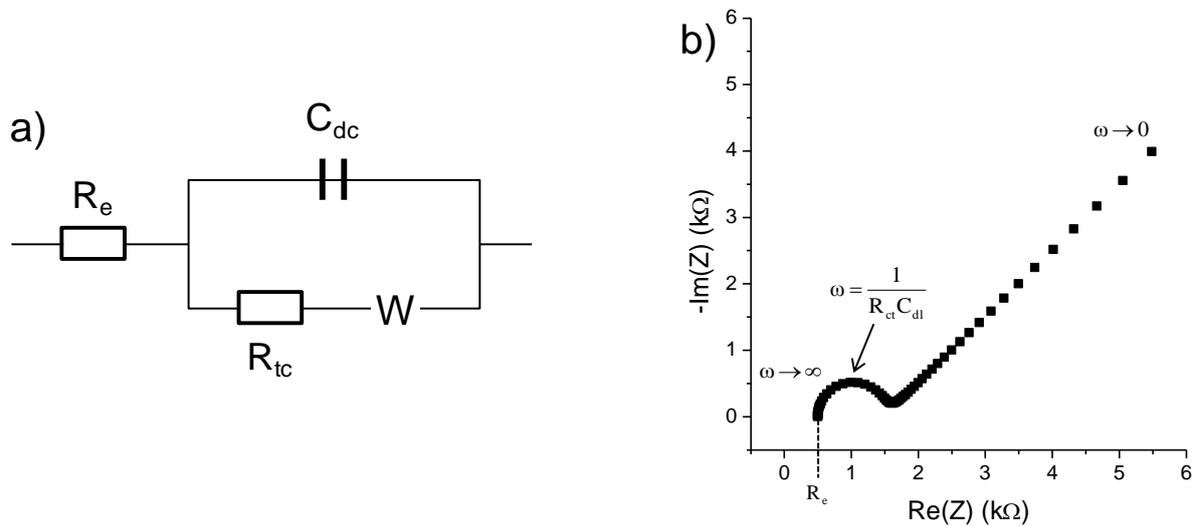
Afin d'étudier la surface électrochimiquement active des électrodes préparées à partir de SP-initial, SP-200 et SP-300, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées à 0,1 V vs. ENH, c.-à-d. dans une gamme de potentiels où aucune réaction redox n'est mise en jeu. Les diagrammes de Nyquist, qui représentent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance ( $-\text{Im}(Z)$ ) en fonction de la partie réelle ( $\text{Re}(Z)$ ), associés aux trois matériaux sont présentés dans la Figure IV-7. Ils peuvent chacun être décomposés en un demi-cercle dans la région haute fréquence et une partie quasi-linéaire à basse fréquence. La pente de la partie linéaire à basse fréquence augmente avec la température de recuit, ce qui met en évidence une diminution de la résistance de diffusion ionique et un comportement se rapprochant du supercondensateur idéal (pente infinie) sous l'effet du traitement thermique.

La modélisation de ces diagrammes en un circuit électrique équivalent peut permettre d'interpréter les origines de l'impédance entre les trois électrodes, notamment la conductivité électrique et le transfert ionique. Il faut cependant noter que plusieurs modèles mathématiques, c.-à-d. plusieurs circuits équivalents, peuvent rendre compte des courbes d'impédance mesurées. L'objectif ici est donc moins de faire correspondre au mieux les courbes théoriques et expérimentales, que d'établir un modèle nous permettant d'expliquer les mécanismes mis en jeu.



**Figure IV-7 :** (a) Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée à 0,1 V, après 5 cycles de voltamétrie à 5 mV/s dans KOH 8M, sur des électrodes préparées à partir de SP-initial, SP-200 et SP-300, et contenant 5% de noir de carbone. Les symboles correspondent aux données expérimentales et les traits pleins sont le résultat des simulations réalisées. (b) Zooms des demi-cercles à haute fréquence ( $f > 1$  Hz).

Les diagrammes de Nyquist de la Figure IV-7 présentent une allure semblable à ceux reportés dans la littérature pour des électrodes à base d'oxydes de cobalt [9,10,5,11-14]. Plusieurs circuits équivalents sont proposés pour les décrire, qui dérivent tous du circuit de Randles-Ershler (Figure IV-8) [15]. Ce circuit, qui rend compte des phénomènes capacitifs et faradiques, est composé d'une résistance  $R_e$ , en série avec un bloc composé d'une capacité  $C_{dc}$  en parallèle avec une résistance  $R_{tc}$  et une impédance de Warburg  $W$ , comme représenté dans la Figure IV-8a. L'intersection à haute fréquence de la courbe d'impédance avec l'axe des abscisses correspond à la résistance de l'électrolyte  $R_e$ , qui représente la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le demi-cercle aux hautes fréquences est dû à la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et à la capacité de la double couche  $C_{dc}$ ; au sommet de ce demi-cercle la fréquence vérifie la relation  $\omega = 1/R_{tc}C_{dl}$ . Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg  $W$  est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente caractérisant les phénomènes de diffusion.



**Figure IV-8 :** (a) Circuit de Randles-Ershler et (b) diagramme de Nyquist associé avec les paramètres suivants :  $R_e = 500 \Omega$ ,  $C_{dc} = 1 \mu\text{F}$ ,  $R_{tc} = 1000 \Omega$  et  $W = 1000 \Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ .

Nous avons choisi d'utiliser le circuit proposé par Wei et al. [10] pour modéliser les diagrammes de Nyquist obtenus. Il est représenté dans la Figure IV-9 et se compose d'un circuit de Randles-Ershler ( $R_e$ ,  $CPE$ ,  $R$ ,  $W$ ) auquel une capacité  $C$  est ajoutée en série. Notons que dans notre cas, nous avons considéré une capacité non idéale  $CPE$  (pour Constant Phase Element) caractérisée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q^0(j\omega)^\alpha} \quad (\text{IV-4})$$

Avec  $Q^0$  l'admittance ( $1/|Z|$ ) pour  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ , et  $\alpha$  le facteur d'idéalité traduisant l'hétérogénéité (rugosité, porosité, répartition de constante de temps, ...) de l'électrode ( $\alpha = 1$  pour une capacité idéale et 0 pour une résistance). L'impédance de Warburg est quant à elle déterminée par le coefficient de Warburg  $\sigma$ . Le Tableau IV-1 présente les expressions des impédances pour les différents éléments du circuit équivalent. Les résultats des simulations sont reportés dans la Figure IV-7 (traits pleins) et montrent une très bonne correspondance avec les données expérimentales (symboles seuls). Les valeurs associées aux différents éléments du circuit sont résumées dans le Tableau IV-2. L'élément à phase constante  $CPE (Q^0, \alpha)$  étant associé à une résistance, il est possible de définir une capacité  $Q$ , telle que

$$Q = Q^0 \times \omega_{max}^{\alpha-1} \text{ en } \Omega^{-1}.s \quad (IV-5)$$

Après réarrangement :

$$Q = \frac{(RQ^0)^{1/\alpha}}{R} \quad (IV-6)$$

$\omega_{max}$  étant la pulsation de résonance du système, identique pour les deux circuits : résistance et capacité en parallèle, résistance et CPE en parallèle. Par ailleurs, la grandeur  $\sigma$  lié à l'impédance de Warburg  $W$  étant dépendante de la fréquence, on considère sa valeur à 1 Hz ( $\sigma_{1Hz}$ ).

#### IV.3.3.2.2. Interprétation des courbes d'impédance

Les valeurs de résistance de l'électrolyte  $R_e (> 1 \Omega)$  ne peuvent pas être comparées entre elles car elles dépendent fortement de la position de l'électrode de référence dans la cellule, qui varie entre les mesures des différents matériaux (effectuées en cellule trois électrodes). Ensuite, on peut noter une forte diminution des résistances  $R$  et  $\sigma_{1Hz}$  lorsqu'on augmente la température de recuit des matériaux actifs, avec des valeurs divisées par un facteur supérieur à 4 de SP-initial à SP-200 et un facteur de plus de 2 de SP-200 à SP-300. Ce résultat est en accord avec la contraction du demi-cercle haute fréquence illustrée par la Figure IV-7b, sachant que les éléments  $R$  et  $W$  sont directement proportionnels à son rayon [15]. Cependant, nous ne pouvons pas attribuer ici la résistance  $R$  à une pure résistance de transfert de charge, comme dans le cas des circuits de Randles-Ershler ou comme fréquemment reporté dans la littérature [9,10,13,14], car les mesures d'impédance ont été effectuées à un potentiel où il n'y a pas de réaction redox. Dans notre cas, la diminution de la résistance  $R$  pourrait plutôt être attribuée à une amélioration du contact entre les grains du matériau d'électrode, résultant de l'augmentation de conductivité électronique par traitement thermique. L'augmentation de la conductivité peut en outre expliquer l'amélioration de la diffusion ionique dans les pores de l'électrode, et justifier ainsi la diminution de l'impédance de Warburg observée. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les matériaux SP-initial et SP-200 présentent la même

distribution de taille pores (Cf. chapitre III), mais des valeurs d'impédance de Warburg très différentes, ce qui signifie que l'amélioration de la diffusion ne peut pas être attribuée à un élargissement des pores.

Considérons maintenant l'évolution des capacités. On observe une diminution de la capacité  $C$  lorsque la température de recuit des matériaux actifs augmente. En normalisant les capacités absolues par rapport à la surface spécifique ("surface BET") de chaque matériau actif déterminée au chapitre III, on obtient respectivement pour SP-initial, SP-200 et SP-300 les capacités surfaciques 27,3, 28,4 et 38,8  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . On constate tout d'abord que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les capacités de double couche électrochimique usuelles (20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) [16], ce qui nous permet d'attribuer  $C$  à la capacité de double couche. Ensuite, on peut remarquer que la capacité surfacique augmente globalement avec la température de recuit du matériau actif, conformément à l'augmentation de la surface électrochimiquement active résultant de l'amélioration des propriétés de transport électronique. Notons cependant qu'il n'y a pas d'augmentation significative de la capacité surfacique entre SP-initial et SP-200, en dépit d'une forte diminution de la résistance  $R$ , tandis qu'elle augmente de 40% entre SP-200 et SP-300 avec une réduction moins nette de la résistance.

Quant à la capacité  $Q$  associée à l'élément à phase constante  $CPE$ , on peut également rapporter les valeurs obtenues aux surfaces spécifiques des matériaux actifs, ce qui conduit respectivement à 0,169, 0,018 et 1,088  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour SP-initial, SP-200 et SP-300. Ces capacités sont donc trop faibles pour caractériser le stockage de la double couche électrochimique et semblent plutôt être liées au contact entre les grains des matériaux.

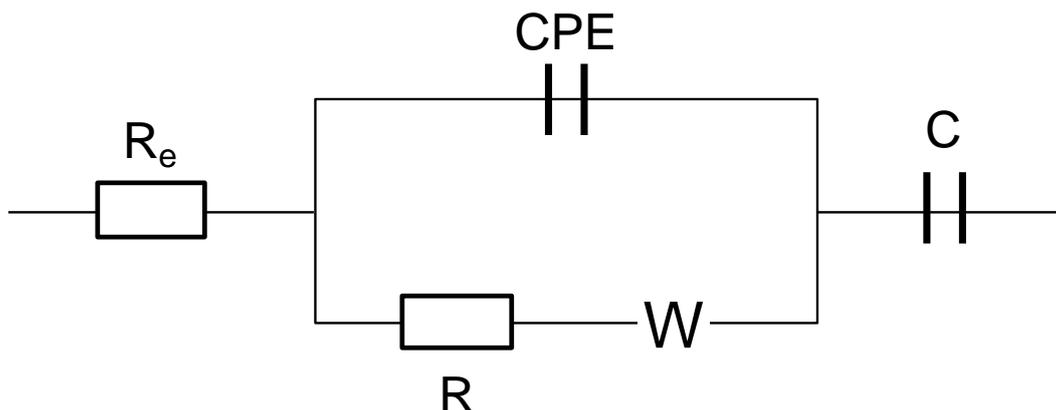


Figure IV-9 : Circuit électrique équivalent des électrodes SP-initial, SP-200 et SP-300.

Élément	Impédance	Grandeurs associées
$R_e$	$R_e$	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
CPE	$\frac{1}{Q^0(j\omega)^\alpha}$	$Q^0$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ ) $\alpha$
R	R	R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
W	$\frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}$	$\sigma$ ( $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ )
C	$\frac{1}{jC\omega}$	C (F)

Tableau IV-1 : Expressions des impédances pour les différents éléments constituant le circuit équivalent de la Figure IV-9 et grandeurs associées.  $\omega$  est la pulsation (rad/s) et  $j$  est l'unité imaginaire. Les résistances sont exprimées par rapport à la surface géométrique ( $1.131 \text{ cm}^2$ ) des électrodes.

Élément		SP-initial	SP-200	SP-300
Symbole	Grandeurs associées			
$R_e$	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1.31	1.50	2.09
CPE	Q ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$8.93 \times 10^{-3}$	$0.70 \times 10^{-3}$	$21.49 \times 10^{-3}$
	$(Q^0$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ ))	$(5.55 \times 10^{-2})$	$(1.56 \times 10^{-2})$	$(4.34 \times 10^{-2})$
	$(\alpha)$	(0.54)	(0.63)	(0.90)
R	R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2.77	0.42	0.11
W	$\sigma_{1\text{Hz}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3.81	0.88	0.45
C	C ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	1.44	1.05	0.77

Tableau IV-2 : Résultats des simulations des courbes d'impédance associées aux électrodes préparées à partir de SP-initial, SP-200 et SP-300 (Figure IV-7), réalisées à partir du circuit équivalent représenté Figure IV-9. Les résistances et les capacités sont exprimées par rapport à la surface géométrique ( $1,131 \text{ cm}^2$ ) des électrodes.

### IV.3.3.3. Sélection du matériau optimal

Les capacités en réduction des électrodes préparées à partir des matériaux SP-initial, SP-200 et SP-300 sont déterminées par intégration des branches cathodiques des voltamogrammes de la Figure IV-6a et sont résumées dans le Tableau IV-3. L'évolution globale, qui montre une diminution de la capacité massique pour des températures de traitement thermique croissantes, est en bon accord avec la tendance déduite des courbes d'impédance via la capacité  $C$ .

De manière surprenante, il apparaît qu'un traitement thermique du matériau SP-initial à 200 °C n'a pas d'influence significative sur la capacité massique. Deux explications sont possibles : soit l'amélioration de la conductivité électronique du matériau n'induit pas d'augmentation de la surface électrochimiquement active, soit c'est le cas mais dans de faibles proportions si bien que l'augmentation de capacité résultante est masquée par une surface développée du matériau plus faible (180  $\text{m}^2/\text{g}$  pour SP-200 contre 200  $\text{m}^2/\text{g}$  pour SP-initial). Concernant SP-300, les mesures d'impédances ont mis en évidence une augmentation conséquente de la surface électrochimiquement active, en accord avec l'enveloppe capacitive la plus large à bas potentiel. Cependant, la forte chute de la surface spécifique liée au grossissement des grains (98  $\text{m}^2/\text{g}$  pour SP-300) limite très fortement le stockage faradique et conduit à une capacité totale inférieure à celle des autres matériaux.

Ainsi, les matériaux SP-initial et SP-200 offrent les meilleures performances électrochimiques en termes de capacité massique. Notons cependant que l'énergie stockée dans le matériau SP-initial est principalement comprise entre 0,4 et 0,75 V tandis que dans SP-200 une part non négligeable de l'énergie se situe entre -0,4 et 0,1 V, c.-à-d. dans une gamme de potentiel très basse et donc peu exploitable dans l'optique d'un supercondensateur hybride carbone/oxyde métallique. Par conséquent, le matériau SP-initial semble être le plus prometteur du point de vue de l'application visée, mais nous nous intéresserons également à SP-200 dans la suite car sa faible résistance peut s'avérer intéressante dans les tests à haut régime.

	SP-initial	SP-200	SP-300
Capacité cathodique (mA.h/g)	60.1	62.3	48.7
Capacité cathodique (F/g)	188	195	152

**Tableau IV-3 :** Capacités cathodiques des électrodes préparées à partir de SP-initial, SP-200 et SP-300, et déterminées à partir des voltamogrammes de la Figure IV-6a. Valeurs en mA.h/g et en F/g sur 1.15 V.

## IV.4. Mécanismes de stockage des charges

### IV.4.1. Variation de la vitesse de balayage

Jusqu'ici l'ensemble des tests de voltamétrie cyclique ont été réalisés à 5 mV/s, nous permettant ainsi d'accéder aux propriétés électrochimiques des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  à un régime donné. Les effets cinétiques ainsi que les mécanismes de stockage des charges peuvent être appréhendés en étudiant différentes vitesses de balayage. L'influence de la vitesse de balayage sur le comportement en voltamétrie cyclique des matériaux SP-initial et SP-200 a été étudiée dans KOH 5M. Deux systèmes électrochimiques ont été considérés, la macroélectrode classique utilisée précédemment pour l'analyse quantitative, et la microélectrode pour l'étude des phénomènes qualitatifs (voir description dans l'Annexe G.2).

#### IV.4.1.1. Macroélectrode

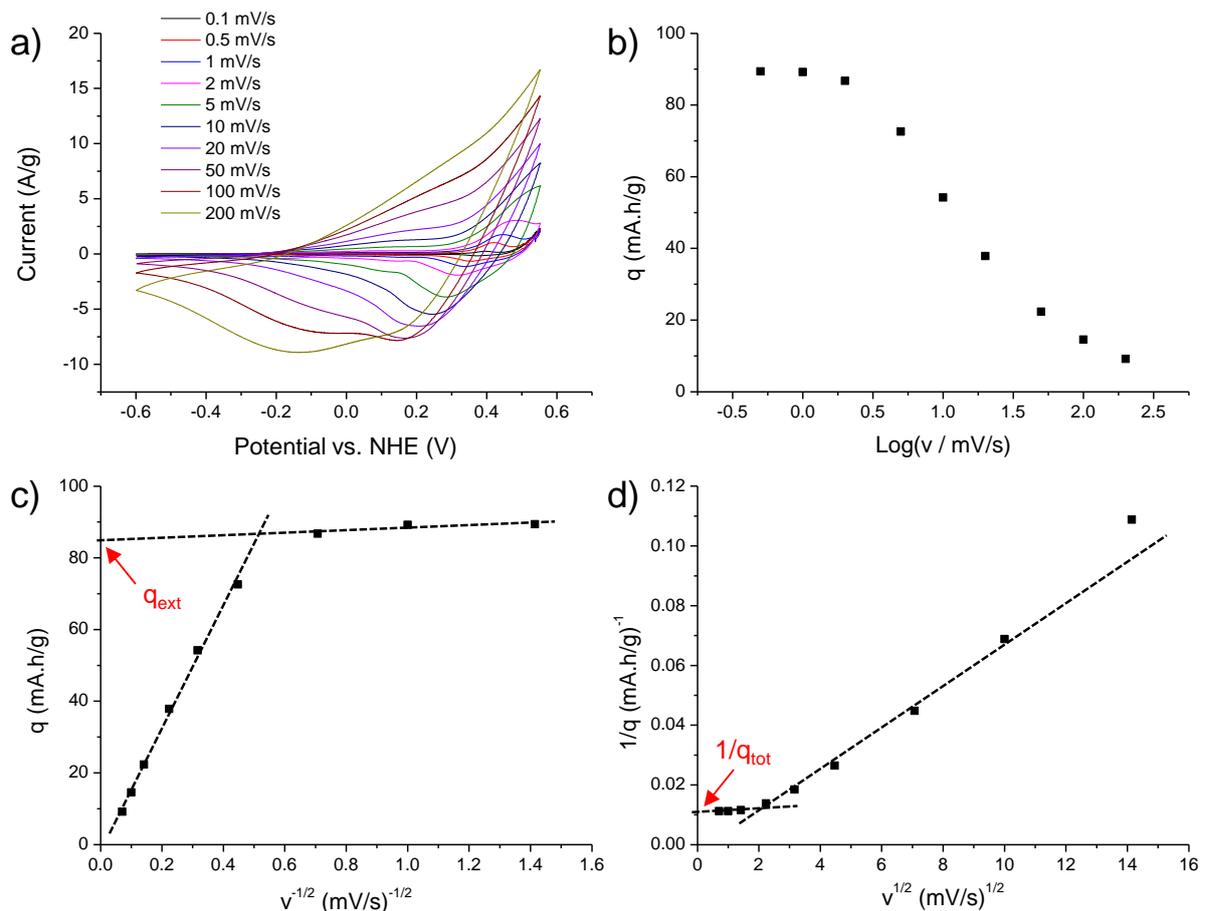
La Figure IV-10 présente la réponse d'une électrode à base de SP-initial à des cycles de voltamétrie cyclique opérés entre 0,1 et 200 mV/s. Quand la vitesse de balayage augmente (Figure IV-10a), on remarque un élargissement des pics faradiques dû aux chutes ohmiques importantes liées à l'utilisation de la macroélectrode. En effet, la résistance élevée de l'électrolyte ( $> 1 \Omega$ ), associée à de forts courants (de l'ordre de quelques dizaines de mA), déforme le signal électrochimique. On observe également une augmentation de la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction (au-delà de 2 mV/s le pic d'oxydation de l'oxyde de cobalt n'est plus visible car masqué par celui de l'électrolyte), démontrant ainsi des cinétiques de transfert de charge plus lentes.

Les capacités cathodiques (ou charges  $q$ ) ont été déterminées pour les différents régimes de balayage  $v$ . Comme observé majoritairement dans les oxydes [17-19], une diminution de la capacité est mise en évidence (Figure IV-10b) lorsque la vitesse de balayage augmente. Dans notre cas, ceci s'explique principalement par les problèmes de chute ohmique qui sont d'autant plus importants que les courants sont forts et donc que la vitesse de balayage est élevée. On ne peut cependant pas exclure une limitation associée à la diffusion des ions de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. Toutefois, en raison de la forte concentration de l'électrolyte (KOH 5M) et de la taille suffisante des pores de l'électrode (2 à 5 nm pour des ions hydratés de 0,6 à 0,76 nm [20]), la limitation ne semble liée ni à l'accès des ions au voisinage de l'électrode, ni à leur diffusion au sein des pores ; le facteur limitant est plutôt lié à la diffusion dans les grains du matériau. Par conséquent, tous les sites de la surface électrochimiquement active ne sont pas équivalents et l'on peut distinguer une surface "extérieure" où sont stockées les charges les plus accessibles ( $q_{ext}$ ), et une surface "intérieure"

contenant des charges plus difficile à atteindre ( $q_{int}$ ). La somme des deux est la charge totale ( $q_{tot}$ ) relative à toute la surface électrochimiquement active ; elle vérifie la relation (IV-7).

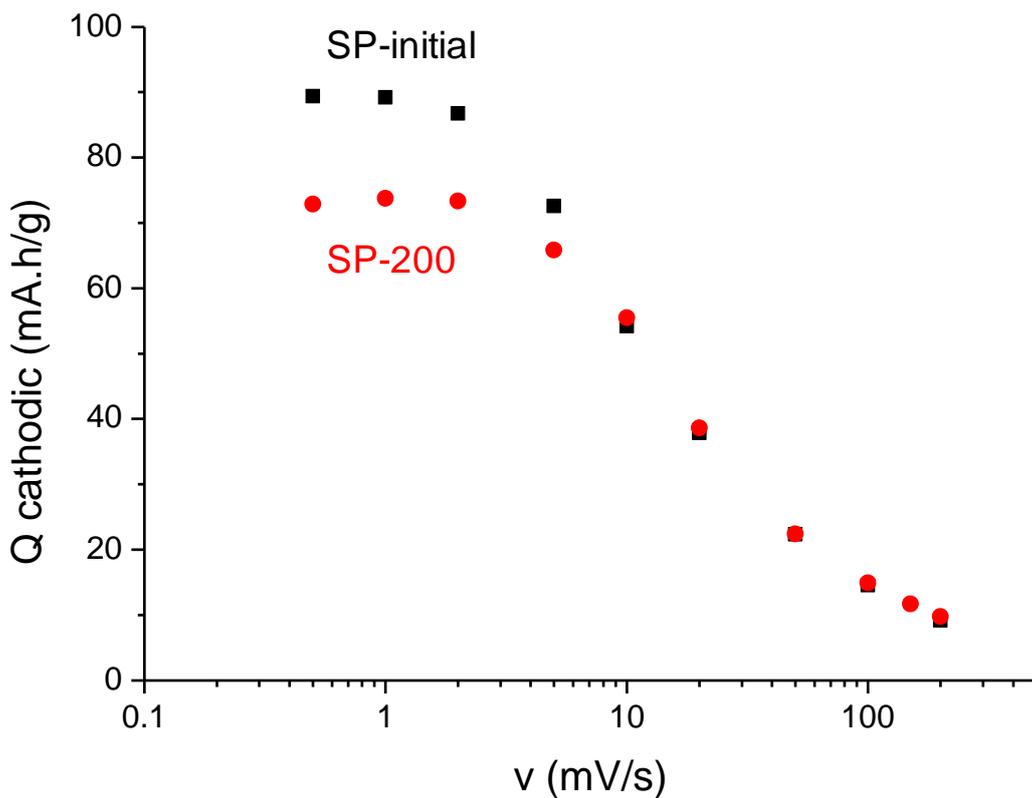
$$q_{tot} = q_{ext} + q_{int} \quad (\text{IV-7})$$

La charge totale  $q_{tot}$  correspond donc à la charge qui pourrait être extraite en l'absence de toute limitation technologique (formulation de l'électrode notamment). Comme l'a montré l'équipe de Trasatti sur des électrodes à base de  $\text{RuO}_2$  [21],  $\lim_{v \rightarrow \infty} q(v) = a + bv^{-1/2}$  (Figure IV-10c) donne la charge externe  $a = q_{ext}$ , tandis que  $\lim_{v \rightarrow 0} q(v) = a' + b'v^{1/2}$  (Figure IV-10d) donne la charge totale  $a' = q_{tot}$ . Dans le cas d'une électrode préparée à partir de SP-initial, on obtient  $q_{ext} = 84.8 \text{ mA.h/g}$  et  $q_{int} = 7.8 \text{ mA.h/g}$ . La faible valeur obtenue pour la charge  $q_{int}$  n'est à priori pas en accord avec la forte dépendance de la capacité cathodique avec la vitesse de balayage. Mais, encore une fois, les problèmes de chute ohmique expliquent que l'on ne parvienne pas à atteindre la capacité totale à faible vitesse de balayage.



**Figure IV-10 :** (a) Mesures de voltamétrie cyclique dans KOH 5M d'une électrode préparée à partir de SP-initial (avec 5% de noir de carbone) à des vitesses de balayage variant de 0,5 à 200 mV/s. (b) Variation de la capacité en décharge extraite des voltamogrammes précédents en fonction de la vitesse de balayage. (c) L'extrapolation de  $q$  à  $v = \infty$  de la courbe  $q = v^{-1/2}$  donne la charge externe  $q_{ext}$ . (d) L'extrapolation de  $q$  à  $v = 0$  de la courbe  $1/q = v^{1/2}$  donne la charge totale  $q_{tot}$ .

La Figure IV-11 compare les performances en puissance des matériaux SP-initial et SP-200. On s'aperçoit que les capacités cathodiques des deux matériaux présentent une évolution similaire, i. e. une augmentation de la capacité jusqu'à une valeur maximum lorsque la vitesse de balayage diminue, avec même des capacités identiques pour  $10 \leq v \leq 200$  mV/s. Mais, pour des vitesses de balayage inférieures à 10 mV/s, la capacité obtenue pour SP-initial devient supérieure à celle de SP-200. Le fait que les capacités cathodique atteignent une valeur limite aux bas régimes de balayage peut être attribué aux courants d'autodécharge qui deviennent prépondérants dans cette gamme de vitesses. Dans le cas de SP-200, la meilleure conductivité du matériau peut induire une surtension plus faible de l'oxydation de l'oxygène, conduisant ainsi à une oxydation plus importante de l'électrolyte, qui peut expliquer les plus faibles valeurs de capacité obtenues aux faibles vitesses de balayage. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, il semble donc que, malgré de meilleures propriétés de transport électrique, l'électrode à base de SP-200 ne présente pas de meilleures performances électrochimiques par rapport à SP-initial.



**Figure IV-11** : Capacités cathodique extraites de voltamogrammes enregistrés dans KOH 5M, à des vitesses de balayage variant de 0,1 à 200 mV/s, sur des électrodes préparées à partir de SP-initial et SP-200 (avec 5% de noir de carbone).

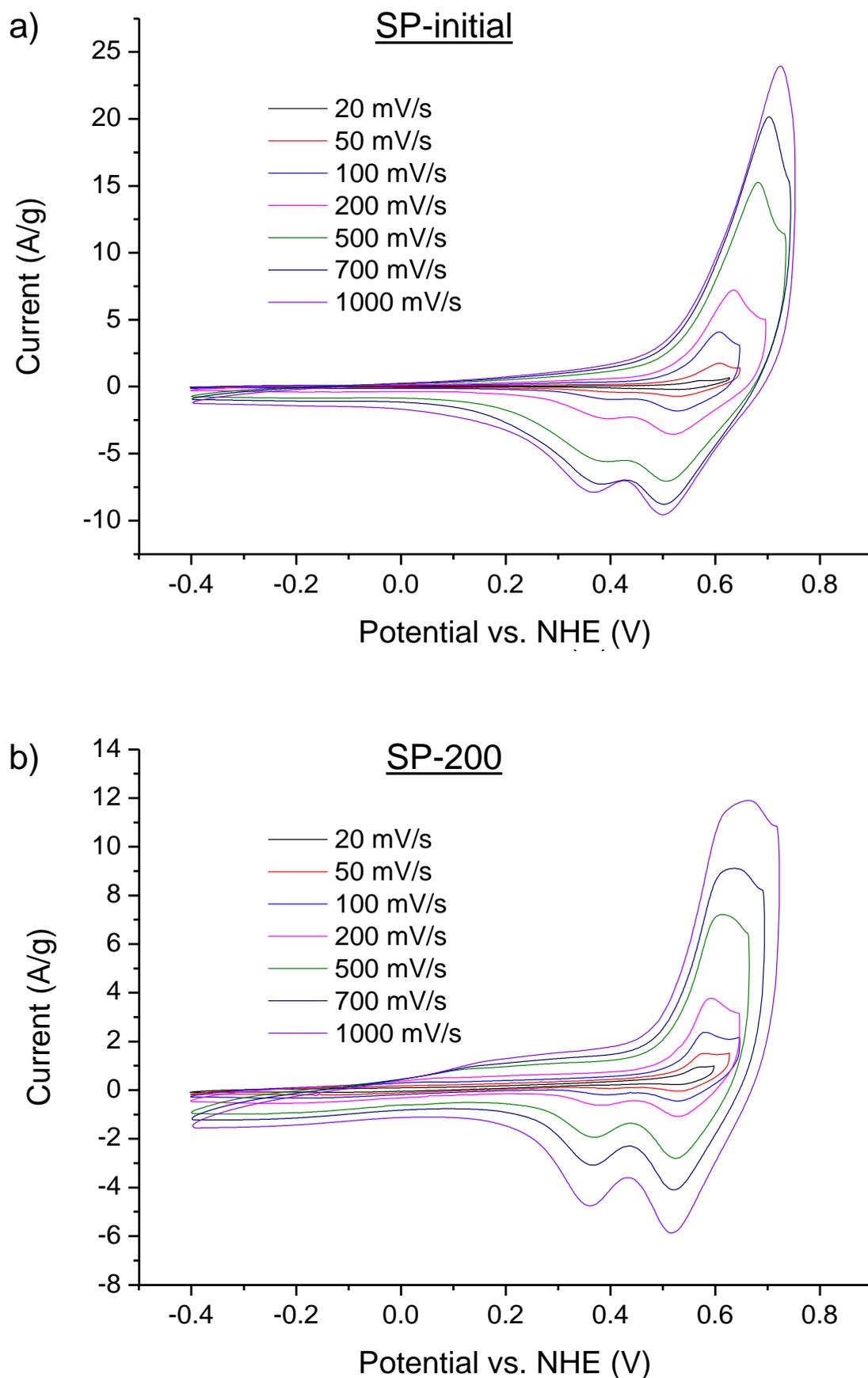
#### IV.4.1.2. Microélectrode

Afin de limiter au maximum les problèmes de chute ohmique mis en évidence en macroélectrode, les performances électrochimiques des matériaux SP-initial et SP-200 ont été évaluées en microélectrode à cavité (voir description dans l'Annexe G.2). La poudre à analyser est mélangée avec 20% (en masse) de noir de carbone, puis introduite dans la cavité de la microélectrode ; le reste du système électrochimique est identique à celui de la macroélectrode. En microélectrode, les faibles masses mises en jeu (quelques  $\mu\text{g}$ ) donnent lieu à de faibles courants (quelques  $\mu\text{A}$ ), qui devraient donc être moins affectés par la chute ohmique qu'avec la macroélectrode.

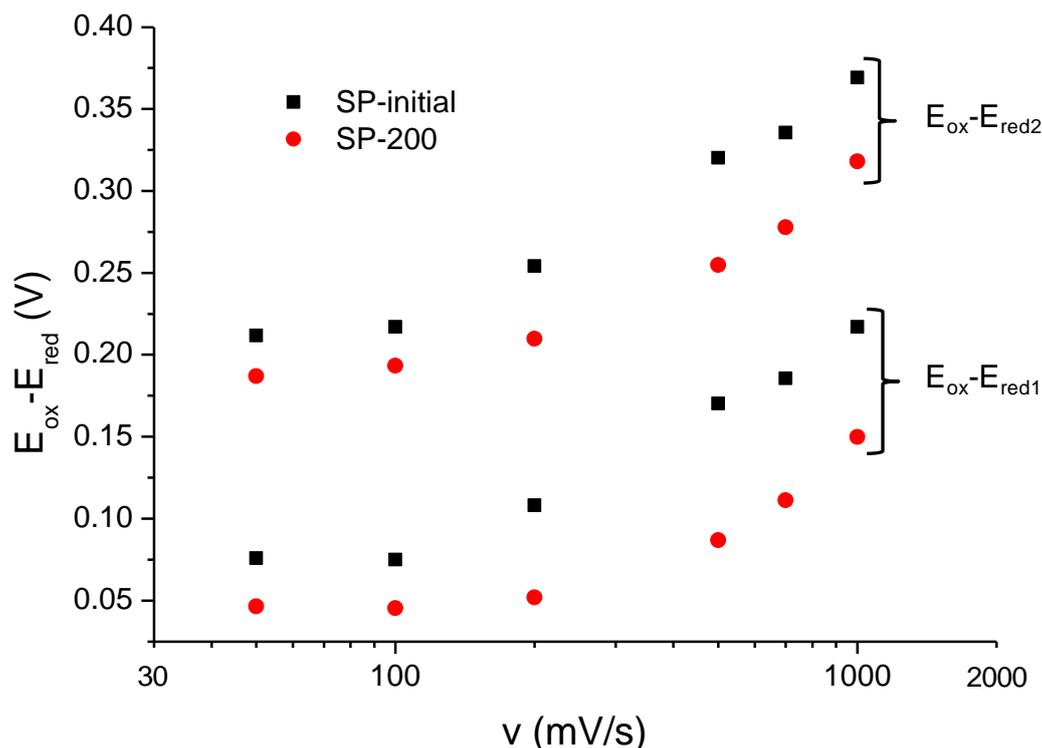
La Figure IV-12 présente les résultats obtenus en voltamétrie cyclique avec des vitesses de balayage comprises entre 20 et 1000 mV/s. Comme attendu, on observe que les pics d'oxydoréduction aux vitesses élevées sont beaucoup moins déformés que dans le cas de la macroélectrode, ce qui conforte notre hypothèse d'une forte contribution de la chute ohmique pour cette dernière. De plus, les mesures en microélectrode de SP-initial et SP-200 mettent clairement en évidence deux pics en réduction, vers 0,50 et 0,40 V, dont la nature sera discutée dans le paragraphe IV.4.3.1.

Intéressons nous aux potentiels de ces pics. Soient  $E_{ox}$ ,  $E_{red1}$  et  $E_{red2}$  les potentiels respectifs du pic d'oxydation et des deux pics de réduction,  $E_{red1}$  correspondant au pic de plus haut potentiel. Les différences de potentiels  $E_{ox}-E_{red1}$  et  $E_{ox}-E_{red2}$  sont tracées dans la Figure IV-13, pour SP-initial et SP-200, en fonction de la vitesse de balayage. Il apparaît que pour les deux couples de pics étudiés, la différence de potentiel est nettement plus faible pour SP-200, démontrant ainsi une résistance plus faible du matériau et des cinétiques de réaction plus rapides que pour SP-initial.

Les tests en microélectrode permettent ainsi de retrouver les résultats établis à partir des courbes de spectroscopie d'impédance, c.-à-d. le matériau SP-200 présente une résistance plus faible que le matériau non chauffé SP-initial, se traduisant électrochimiquement par un système plus rapide. Cet effet ne peut donc pas être observé en macroélectrode à cause des problèmes technologiques (chute ohmique) liés à la résistance de l'électrolyte.



**Figure IV-12** : Mesures de voltamétrie cyclique en microélectrode dans KOH 5M sur des poudres de (a) SP-initial et (b) SP-200 (mélangé avec 20% de noir de carbone) à des vitesses de balayage variant de 20 à 1000 mV/s.



**Figure IV-13** : Variation des différences de potentiel  $E_{ox} - E_{red1}$  et  $E_{ox} - E_{red2}$  en fonction de la vitesse de balayage pour SP-initial et SP-200.  $E_{ox}$ ,  $E_{red1}$  et  $E_{red2}$  correspondent respectivement aux potentiels du pic d'oxydation, du premier pic de réduction (celui à plus haut potentiel) et du second pic de réduction. Ils sont extraits des voltammogrammes présentés dans la Figure IV-12.

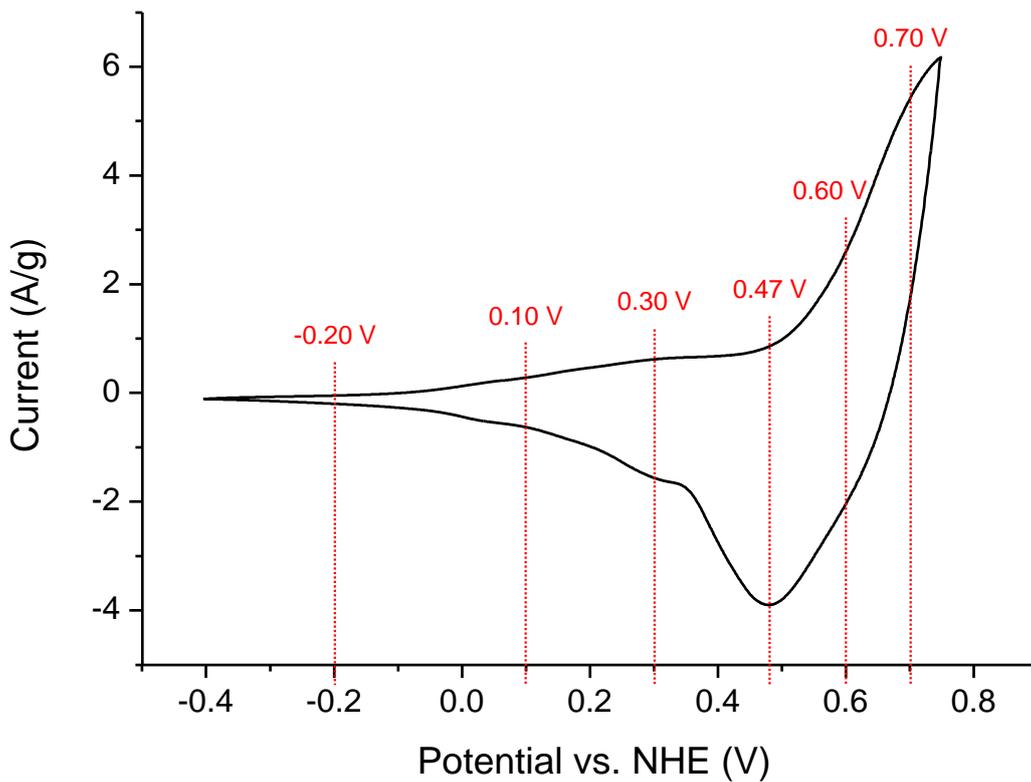
#### IV.4.2. Etude d'une électrode au cours du cyclage électrochimique

Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du cyclage électrochimique, nous avons étudié des électrodes à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (i) ex situ à différents potentiels de la courbe de voltamétrie cyclique et (ii) in situ pendant le cyclage. Le système électrochimique classique en cellule trois électrodes (avec la macroélectrode) a été préféré pour cette étude car les analyses ex situ nécessitent des quantités de matière importantes.

##### IV.4.2.1. Etude ex situ

Dans un premier temps, nous avons préparé six électrodes à partir du matériau SP-initial pour l'étude ex situ. Chaque électrode a subi 10 cycles d'oxydation et de réduction entre -0,4 et 0,75 V dans KOH 5M pour être électrochimiquement activée, puis son potentiel a été fixé pendant 12 heures par chronoampérométrie à son potentiel d'étude, respectivement -0,20, 0,10, 0,30, 0,47, 0,60 et 0,70 V (Figure IV-14). Après avoir été rincée à l'eau distillée pour éliminer l'électrolyte, chacune d'elles a rapidement été séchée (papier absorbant et étuve à 60 °C) avant d'être analysée par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

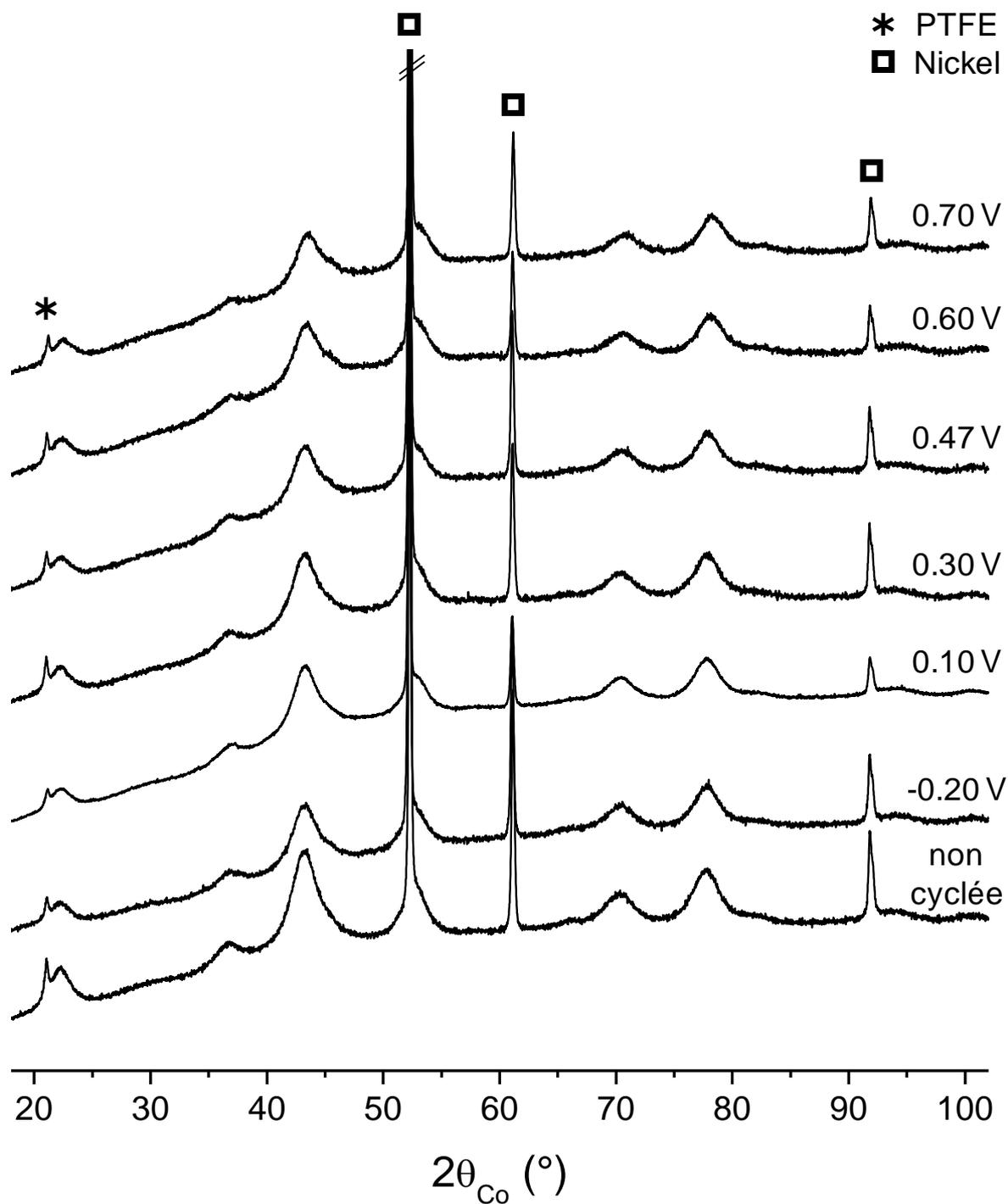
Notons que l'établissement du potentiel depuis l'OCV (environ 0,1 V) vers le potentiel requis était assez rapide et en moins de 3 min le courant mesuré atteignait une valeur résiduelle ( $< 0.1 \text{ A/g}$ ). Cela n'a cependant pas été le cas pour l'électrode préparée à 0,70 V pour laquelle nous avons observé une stabilisation rapide du courant autour de 0,65 A/g, ce courant stationnaire non négligeable s'expliquant aisément par l'oxydation continue de l'électrolyte à ce potentiel.



**Figure IV-14** : Voltamétrie cyclique, à 5 mV/s dans KOH 5M, d'une électrode préparée à partir de SP-initial et contenant de 5% de noir de carbone.

#### IV.4.2.1.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X mesurés sur les électrodes susmentionnées sont présentés dans la Figure IV-15. Ils sont tous identiques au diffractogramme mesuré sur une électrode non cyclée et montrent donc que la structure spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est conservée pour toutes les valeurs de potentiel étudiées. En particulier, aucun changement de taille des particules et aucune phase additionnelle ne sont observés.



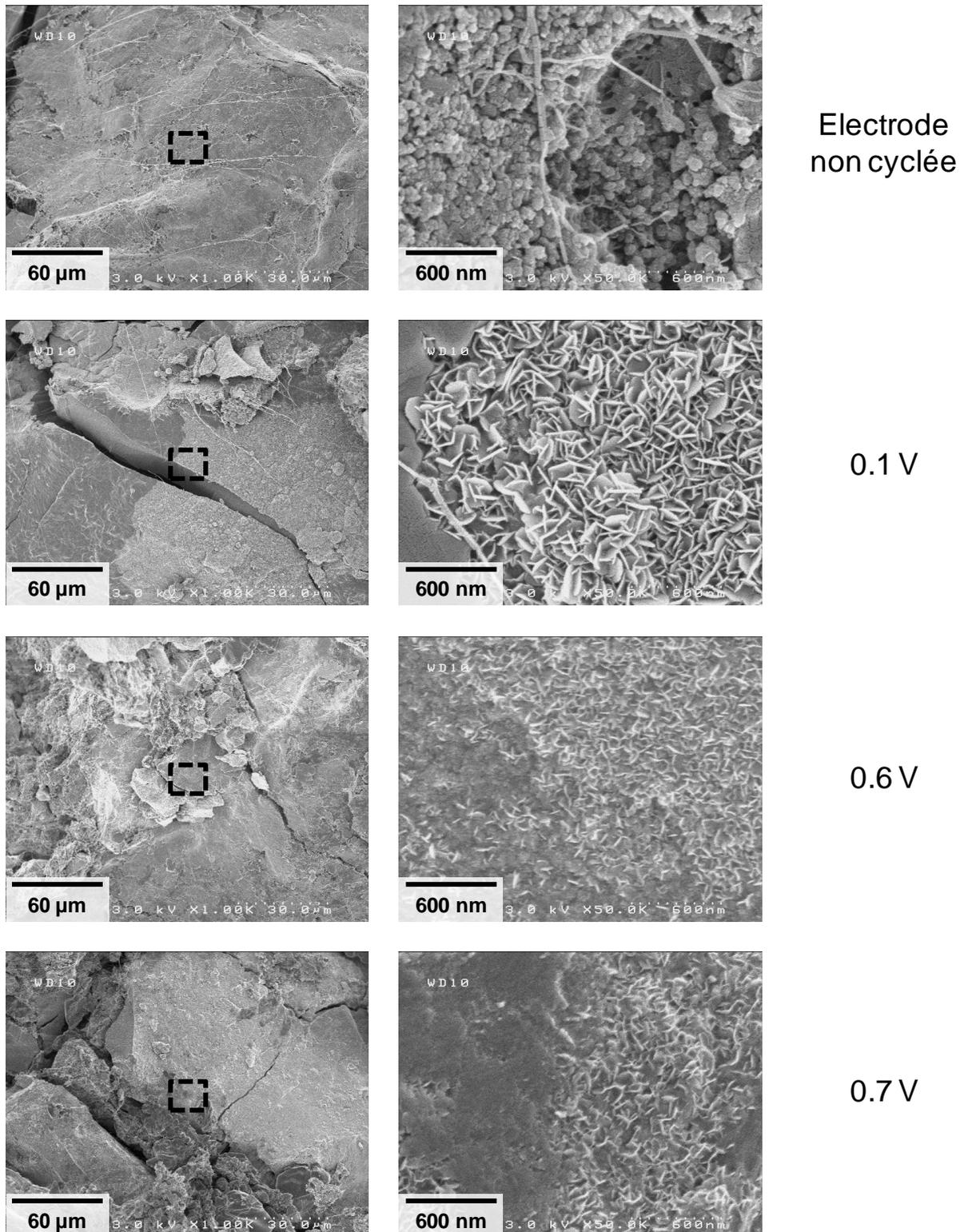
**Figure IV-15 :** Diagrammes de diffraction des rayons X mesurés sur des électrodes, préparées à partir de SP-initial (avec 5% de noir de carbone), fixées à un potentiel d'étude (-0,20, 0,10, 0,30, 0,47, 0,60 et 0,70 V) pendant 12 h, extraites de la cellule électrochimique, rincées à l'eau distillée et séchées rapidement. Ils sont comparés au diffractogramme d'une électrode préparée à partir de SP-initial et non cyclée. Le pic situé à 21° (□) est attribué au PTFE (il est présent dans l'électrode non cyclée). Les pics à 52, 61 et 92° (\*) correspondent au collecteur de courant (mousse de nickel).

#### IV.4.2.1.2. Microscopie électronique à balayage

Ces mêmes électrodes ont ensuite été analysées par microscopie électronique à balayage. Comme le montre la Figure IV-16 pour celles préparées à 0,1, 0,6 et 0,7 V, toutes les électrodes examinées présentent, en plus des grains nanométriques caractéristiques du matériau nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , des zones recouvertes de plaquettes de quelques centaines de nm de largeur. Des analyses EDX ont montré que ces zones sont majoritairement composées de l'élément cobalt. Cette morphologie plaquettaire est très caractéristique des hydroxydes, et pourrait donc dans notre cas être attribuée à des hydroxydes de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [9,22]. Toutefois, aucune phase additionnelle n'a été détectée aux rayons X. On peut donc penser que ces plaquettes sont agglomérées en couches fines, localisées dans certaines zones à la surface des électrodes.

L'existence de ces zones plaquettaires pourrait quant à elle être attribuée à l'oxydation de l'électrolyte, qui s'effectue à la surface de l'électrode et produit des bulles d'oxygène ainsi que des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Cf. équation (IV-1)). Il y a donc, localement, une acidification du milieu qui peut conduire à une dissolution partielle de l'oxyde de cobalt en surface. Une fois les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diffusés au sein de l'électrolyte, le milieu retrouve un pH fortement basique conduisant à une recristallisation du cobalt sous forme d'hydroxyde. En effet, la formation d'oxyde est peu probable à température ambiante dans un milieu non oxydant, comme nous l'avons montré dans le chapitre II. On peut alors imaginer un mécanisme de dissolution/reprécipitation lié à l'apparition de bulles à la surface de l'électrode et expliquant l'existence de zones avec des morphologies différentes.

Si l'on suppose maintenant que les plaquettes observées sur toutes les électrodes préparées traduisent effectivement la présence d'hydroxyde de cobalt, on peut identifier plusieurs mécanismes expliquant leur apparition. (i) Il est tout d'abord logique d'en trouver sur les électrodes préparées à haut potentiel ( $\geq 0,60$  V) d'après le mécanisme proposé dans le paragraphe ci-dessus. (ii) Rappelons ensuite que chaque électrode a subi 10 cycles d'oxydation et de réduction afin d'être activée, toutes ont donc été oxydées à haut potentiel. (iii) En outre, la présence de plaquettes à bas potentiel ( $\leq 0,47$  V) peut être attribuée à la réduction de l'oxyde de cobalt, comme cela est discuté dans le paragraphe IV.4.3.1. (iv) Enfin, il ne faut pas oublier que dans ces expériences les électrodes ont été analysées après avoir été retirées de la cellule électrochimique et avoir subi un rinçage à l'eau distillée. Il n'est donc pas exclu que le matériau ait été chimiquement modifié dans cette étape. En particulier, on peut imaginer une réduction de l'oxyde de cobalt par l'eau de rinçage pour les électrodes préparées aux plus hauts potentiels. Afin d'éliminer cette incertitude, nous avons donc essayé de caractériser l'électrode in situ pendant le cyclage électrochimique.



**Figure IV-16 :** Clichés MEB d'électrodes préparées à partir de SP-initial et dont le potentiel d'étude a été fixé à 0,1, 0,6 et 0,7 V, ainsi que d'une électrode à base de SP-initial non cyclée. Pour chaque électrode, le cliché de droite est un zoom de la partie centrale du cliché de gauche. Des filaments de téflon peuvent être observés sur certaines images.

#### IV.4.2.2. Etude in situ

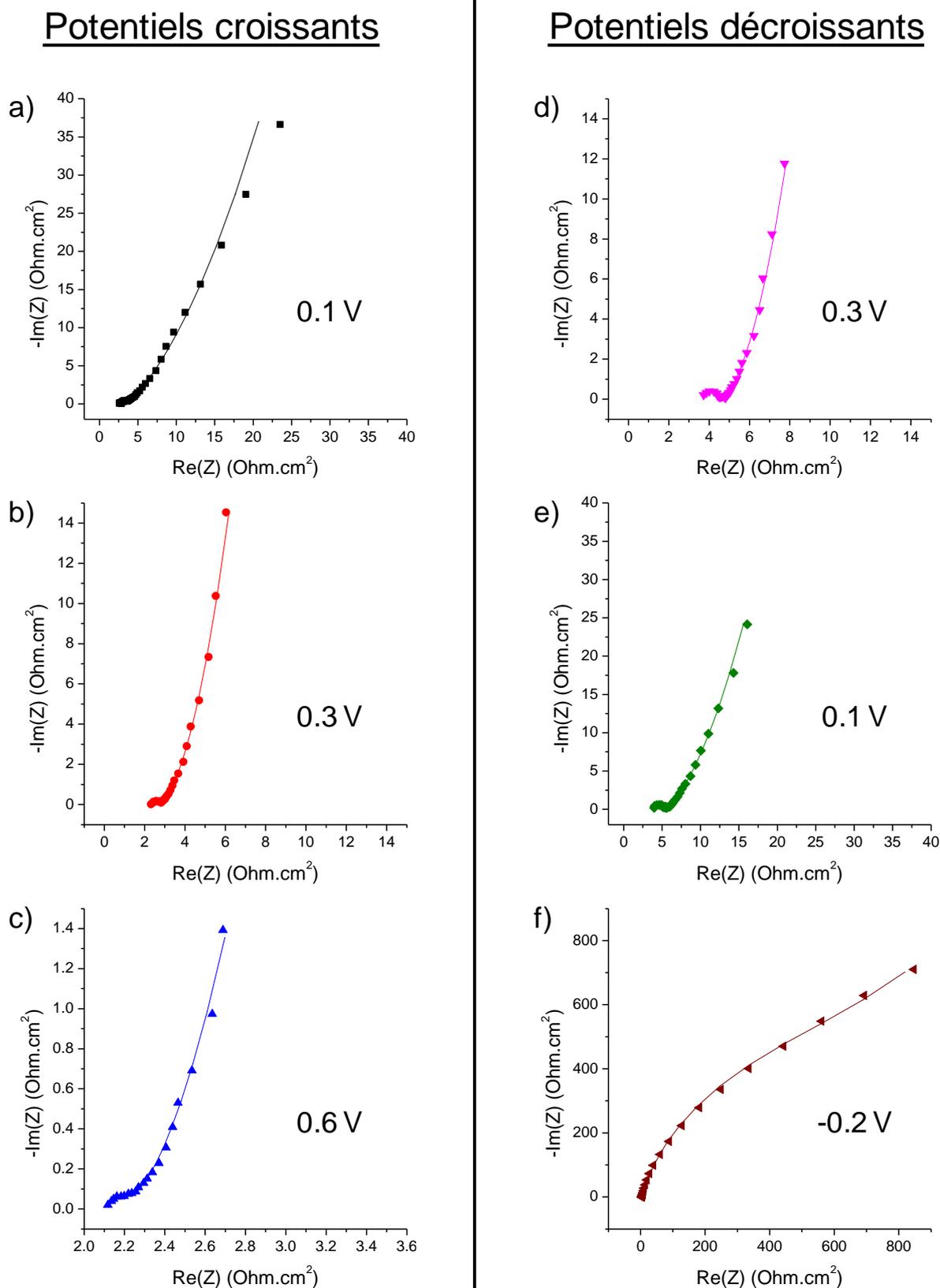
En permettant la caractérisation des électrodes directement au sein de la cellule électrochimique, l'analyse in situ promet d'identifier les phases formées au cours du cyclage électrochimique. Nous avons ainsi choisi de suivre le cyclage potentiostatique d'une électrode à base de SP-initial dans KOH 5M par diffraction des rayons X et spectroscopie d'impédance électrochimique.

##### IV.4.2.2.1. Diffraction des rayons X

Pour la première expérience, le cyclage potentiostatique couplé à la diffraction des RX, nous avons eu recours à une cellule électrochimique développée au sein du laboratoire spécialement pour cette application. Elle est constituée d'une électrode d'oxyde de cobalt (électrode positive) et d'une électrode biphasée de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$  jouant le rôle de contre-électrode et de référence. La cellule ainsi composée a été soumise à un cycle de voltamétrie à 0,02 mV/s entre 0,60 et 1,43 V. Le caractère nanométrique du matériau actif nécessitant de longues acquisitions RX, la voltamétrie cyclique était entrecoupée d'étapes potentiostatiques de 5 heures (1 h de stabilisation et 4 h d'acquisition RX) lorsque les potentiels d'étude (OCV ; 1,0 ; 1,3 ; 1,4 ; 1,2 ; 0,8 et 0,6 V) étaient atteints. De même que pour l'analyse ex situ, les diffractogrammes obtenus (non présentés ici) montrent que la structure spinelle est conservée pendant tout le cycle. Il faut néanmoins remarquer que la présence d'un grand nombre de pics de diffractions dus à l'électrolyte KOH pourrait masquer la présence d'impuretés.

##### IV.4.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La deuxième expérience avait pour objectif de suivre par spectroscopie d'impédance un cycle de voltamétrie cyclique à 5 mV/s et a été conduite dans une cellule trois électrodes classique. De la même manière que précédemment, le cyclage a été interrompu à différents points de la courbe électrochimique (0,1 ; 0,3 et 0,6 V en oxydation, puis 0,3 ; 0,1 et -0,2 V en réduction) afin d'étudier l'impédance de l'électrode au potentiel correspondant (12 h de stabilisation à potentiel constant avant la mesure au même potentiel). Les résultats sont présentés dans les diagrammes de Nyquist de la Figure IV-17 et mettent en évidence une diminution de l'impédance à basse fréquence pour des potentiels d'étude croissants, ce qui traduit une amélioration de la conductivité ionique du système. On peut également remarquer que pour les potentiels 0,1 et 0,3 V, le diagramme d'impédance mesuré en oxydation ( $E \nearrow$ ) est assez proche de celui obtenu en réduction ( $E \searrow$ ), suggérant ainsi que l'équilibre électrochimique est quasiment atteint lors des mesures d'impédance.



**Figure IV-17** : Spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée au cours d'un cycle de voltamétrie cyclique opéré à 5 mV/s dans KOH 5M sur une électrode préparée à partir de SP-initial et contenant 5% de noir de carbone. Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés après une stabilisation du potentiel pendant 12 h au potentiel d'étude. Les points correspondent aux données expérimentales et les traits sont le résultat des simulations réalisés.

Afin de comprendre l'évolution de l'impédance au cours du cyclage, les diagrammes de Nyquist de la Figure IV-17 ont été simulés en utilisant le modèle de circuit équivalent établi précédemment (Cf. partie IV.3.3.2.1) ; les résultats sont reportés dans le Tableau IV-4.

Contrairement aux expériences précédentes, les différentes mesures d'impédance ont été réalisées ici sur une même électrode d'oxyde de cobalt, dans une cellule électrochimique où la distance électrode de travail - électrode de référence était maintenue parfaitement constante. On peut donc considérer que les variations de la résistance  $R_e$  ne sont pas dues à une variation de géométrie mais à l'électrode elle-même, rendant alors pertinente l'étude de  $R_e$ . Cette dernière caractérise la résistance de l'électrolyte, la résistance intrinsèque du matériau actif et la résistance de l'interface matière active / collecteur de courant [9,12-14]. Etant donnée la forte concentration de l'électrolyte (KOH 5M), on peut supposer la résistance de l'électrolyte constante. De même, comme l'étude DRX in situ n'a montré aucune modification "profonde" du matériau actif au cours du cyclage, il est raisonnable de penser que la résistance de l'interface matière active / collecteur de courant n'est pas modifiée. Par conséquent, la valeur de la résistance  $R_e$  donne une information directe sur la résistance intrinsèque de l'oxyde de cobalt en fonction du potentiel. Ainsi, comme le montre le Tableau IV-4, la résistance du matériau actif semble diminuer lorsque le potentiel de l'électrode augmente (de 4,22 à 2,11  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  quand le potentiel augmente de -0,2 à 0,6 V).

Par ailleurs, les résultats des simulations montrent une tendance similaire pour la résistance  $R$ , mais avec des variations bien plus significatives. Les valeurs de  $R$  diminuent en effet de 870  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  à -0.2 V, à 0.10  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  lorsque l'électrode est soumise à un potentiel de 0,6 V. Or nous avons précédemment assimilé la résistance  $R$  à la résistance de contact entre les grains dans le matériau actif. Les évolutions des valeurs de résistances  $R_e$  et  $R$  sont donc en bon accord, puisque l'augmentation de conductivité d'un matériau se traduit notamment par une amélioration du contact entre ses grains. Notons cependant que, contrairement aux mesures d'impédances précédentes réalisées à 0,1 V, on ne peut plus négliger à haut potentiel ( $E > 0,1$  V) la contribution de la résistance de transfert de charge – liée au système redox – à la valeur de  $R$ . En effet, dans le cas des électrodes poreuses, la boucle basse fréquence du diagramme de Nyquist est une boucle de pseudo-transfert de charge car elle est fonction de la résistance de contact au sein de l'électrode ainsi que de la résistance liée à la réaction redox. Ces deux composantes varient dans le même sens, c.-à-d. de manière inversement proportionnelle au potentiel. Ainsi, à haut potentiel où la contribution du transfert de charge est non négligeable – la réaction redox a lieu majoritairement entre 0,3 et 0,75 V –, il est difficile de décorrélérer résistance de l'électrode et résistance de transfert de charge. Néanmoins, la forme du voltamogramme associé au matériau SP-initial (Figure IV-14) montre que le pic d'oxydation est plus étroit que celui de réduction, ce qui est cohérent avec une augmentation de conductivité du matériau lors du processus d'oxydation. En effet, si la conductivité augmente

localement sous l'effet de l'oxydation d'un site, les sites voisins seront à leur tour oxydés plus facilement, et ainsi de suite. Inversement, la réduction des sites sera d'autant plus difficile que leur conductivité est faible. Par conséquent, étant donnée l'asymétrie du voltamogramme, il est raisonnable de conclure que la conductivité électronique de l'oxyde de cobalt augmente lorsque l'on impose à l'électrode des potentiels croissants.

De la même manière que pour  $R$ , le transfert de charge influe fortement sur les valeurs des capacités  $Q$  et  $C$ . On observe ainsi une augmentation des capacités avec le potentiel, indiquant que la contribution de double couche est négligeable devant la contribution redox liée au transfert de charge. Quant à l'impédance de Warburg, qui diminue de 106 à 0,12  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  entre -0,2 et 0,6 V, elle est en bon accord avec les résultats précédents puisque l'amélioration des propriétés de transport liée à l'augmentation de potentiel facilite la diffusion des ions vers l'électrode.

Elément		$E \nearrow$			$E \searrow$		
Symbole	Grandeurs associées	0.1 V	0.3 V	0.6 V	0.3 V	0.1 V	-0.2 V
$R_e$	$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	2.43	2.33	2.11	3.45	3.66	4.22
CPE	$Q (\text{F}/\text{cm}^2)$	$2.48 \times 10^{-4}$	$3.71 \times 10^{-4}$	$2.05 \times 10^{-1}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$8.58 \times 10^{-6}$	$4.69 \times 10^{-3}$
	$(Q^0 (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha))$	$(1.57 \times 10^{-2})$	$(7.46 \times 10^{-3})$	$(2.33 \times 10^{-1})$	$(5.60 \times 10^{-4})$	$(3.76 \times 10^{-4})$	$(4.20 \times 10^{-3})$
	$(\alpha)$	(0.49)	(0.67)	(1.00)	(0.66)	(0.67)	(0.83)
$R$	$R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.47	0.49	0.10	1.24	1.89	870
$W$	$\sigma_{1\text{Hz}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	4.67	0.85	0.12	0.78	2.51	106
$C$	$C (\text{F}/\text{cm}^2)$	0.80	1.43	18.30	1.86	1.13	0.16

**Tableau IV-4** : Résultats des simulations réalisées, à partir du circuit équivalent représenté Figure IV-9, sur les courbes d'impédance obtenues sur une électrode à base de SP-initial et dont le potentiel a été fixé successivement à 0,1 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,3 ; 0,1 et -0,2 V (Figure IV-17). Les résistances et les capacités sont exprimées par rapport à la surface géométrique ( $1,131 \text{ cm}^2$ ) des électrodes.

#### IV.4.3. Discussions

Les métaux de transition à forte surface spécifique présentent deux types de stockage électrochimique, la double couche électrochimique (stockage électrostatique) et les réactions redox (stockage faradique). Nous tenterons dans un premier temps d'expliquer les mécanismes électrochimiques à l'origine du stockage faradique, puis nous discuterons la part des deux types de stockage dans la capacité totale d'une électrode à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

#### IV.4.3.1. Mécanisme électrochimique

Les analyses de diffraction des rayons X in situ ont montré que la structure spinelle d'une électrode préparée à partir de SP-initial est conservée au cours du cyclage électrochimique dans KOH 5M entre -0,4 et 0,75 V vs. ENH. De plus, les clichés MEB mesurés ex situ dans cette gamme de potentiels ont révélé la présence de plaquettes dont la morphologie est caractéristique de l'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . De même, le suivi d'un cycle de voltamétrie cyclique par spectroscopie d'impédance a suggéré la formation, à haut potentiel, d'une phase très conductrice. Enfin, soumis à un cycle de voltamétrie à 5 mV/s en cellule trois électrodes (avec macroélectrode), le matériau SP-initial subit une oxydation à haut potentiel (pic masqué par l'oxydation de l'électrolyte) puis une réduction vers 0,47 V. La même expérience réalisée en microélectrode et à 100 mV/s fait apparaître un pic d'oxydation à 0,61 V et deux pics de réduction, à 0,41 et 0,53 V, qui traduisent l'existence de trois états d'oxydation distincts entre la forme oxydée et la forme réduite de l'oxyde de cobalt.

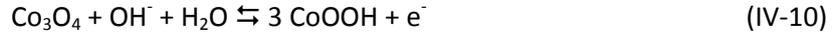
Initialement, c.-à-d. avant toute réaction électrochimique, nous avons montré que le cobalt dans le matériau actif SP-initial est à l'état d'oxydation +II/+III/+IV (degré moyen d'oxydation = 2,80). Etant donné que trois états d'oxydation ont été mis en évidence, on peut supposer que les réactions redox mises en jeu lors du cyclage électrochimique de SP-initial sont les suivantes :



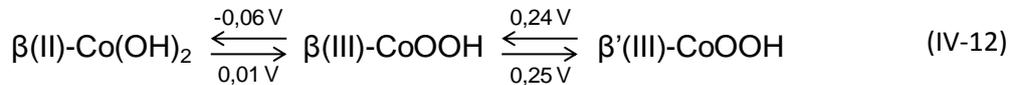
Dans le cas de l'expérience en microélectrode, on peut ainsi attribuer respectivement les pics de réduction à 0,41 et 0,53 V aux transitions (IV-8) et (IV-9), le pic d'oxydation à 0,61 V résultant lui de la superposition des réactions (IV-8) et (IV-9). Quant à la mesure en macroélectrode où un seul couple d'oxydoréduction est observé, il est raisonnable de penser que les deux processus redox sont lissés à cause des phénomènes de chute ohmique et apparaissent donc complètement superposés. Ce mécanisme est en accord avec ceux proposés par plusieurs auteurs de la littérature sur des électrodes à base de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cyclées dans KOH [23,9,11,24]. Notamment, les deux couples redox observés par Cui et al. [23] à (0,54/0,33 V) et (0,60/0,45 V), respectivement attribués aux réactions (IV-8) et (IV-9), présentent des potentiels de pics proches de ceux obtenus en microélectrode (0,61/0,43 V) et (0,61/0,53 V). Boggio et al. corroborent la formation de  $\text{Co}^{\text{IV}}$  en montrant que le dégagement d'oxygène observé à haut potentiel ne se produit que sur les sites à l'état d'oxydation +IV [25].

Cependant, malgré des indices forts sur les transitions redox, le mécanisme électrochimique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est pas encore totalement élucidé. En effet, l'oxydation du métal dans la structure spinelle peut être compensée soit par désintercalation d'ions ( $\text{H}^+$ , ou  $\text{OH}^-$  dans l'électrolyte), soit par modification structurale. Mais si la structure spinelle possède un réseau tridimensionnel de tunnels, les processus d'intercalation/désintercalation d'ions sont beaucoup plus limités que dans les

composés lamellaires par exemple. D'autre part, les analyses RX ne nous ont pas permis de mettre en évidence de changement de phase. Dans la littérature, la majorité des études interprète le signal électrochimique de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> au moyen des réactions (IV-10) et (IV-11) [26,27,5,28-34], en se basant sur le diagramme de Pourbaix du cobalt [6].



La présence de la phase oxyhydroxyde CoOOH est très probable car elle présente une conductivité électronique supérieure à celle de SP-initial ( $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  S/cm pour CoOOH [35] contre  $3 \times 10^{-4}$  S/cm pour SP-initial), en accord avec notre hypothèse d'un matériau très conducteur à haut potentiels. Cependant, la formation de la phase CoO<sub>2</sub> est plus incertaine car cette dernière est très peu stable et ne se forme que par désintercalation électrochimique de composés du type A<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (A = H, Li, Na) sous de très forts potentiels [36,37]. Elle a notamment été mise en évidence par Simmons et al. par spectroscopie Mössbauer sur des hydroxydes de cobalt traités anodiquement à des potentiels supérieurs à 0,85 V vs. ENH [38]. Concernant CoOOH, la phase  $\gamma$  est exclue car M. Butel a montré dans sa thèse qu'elle subissait une réduction irréversible vers la phase  $\beta$  en-dessous de 0,15 V [35]. Il a de plus étudié le cyclage électrochimique des phases  $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$  et  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  entre -0,3 et 0,7 V dans KOH et a établi le mécanisme suivant, où la phase  $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$  correspond à une phase  $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$  déficitaire en protons (CoOOH<sub>x</sub> avec d.o.(Co) > 3) :



Même si les potentiels de pics ne correspondent pas avec ceux obtenus sur une électrode à base de SP-initial, ce mécanisme pourrait expliquer nos observations expérimentales, à savoir (i) les deux transitions redox (IV-8) et (IV-9), (ii) la formation d'une phase de morphologie plaquettaire pouvant correspondre à Co(OH)<sub>2</sub>, et (iii) la présence d'une phase très conductrice à haut potentiel. De plus, l'hypothèse d'une phase  $\beta'(\text{III})\text{-CoOOH}$  déficitaire en protons semble plus réaliste pour expliquer la transition Co<sup>III</sup>/Co<sup>IV</sup> que CoO<sub>2</sub>. Il faut cependant garder à l'esprit que, la conservation de la structure spinelle ayant été démontrée au cours du cyclage voltamétrique, ces réactions sont nécessairement restreintes à une faible fraction du matériau actif, en surface de l'électrode.

Ainsi, en l'absence de preuves formelles, il n'est pas possible de trancher entre les mécanismes d'intercalation/désintercalation et de modification structurale pour expliquer le stockage faradique dans nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Il semble néanmoins raisonnable de considérer que les deux processus se produisent conjointement, les changements de structure (phase) étant limités en surface de l'électrode.

#### IV.4.3.2. Nature du stockage des charges

Les meilleures performances du matériau SP-initial dans KOH 5M, évaluées par voltamétrie cyclique à 5 mV/s, conduisent à une capacité cathodique de 73 mA.h/g ou 225 F/g sur 1,15 V (voir calcul dans l'Annexe G.4). Comme le montrent les pics redox intenses en voltamétrie cyclique (Figure IV-14), le stockage des charges est principalement faradique. Cependant, la contribution du stockage électrostatique via la double couche électrochimique n'est pas négligeable et peut être évaluée à 55 F/g d'après les mesures de spectroscopie d'impédance ( $27,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  avec une surface spécifique de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La capacité totale, qui est la somme des capacités faradique et électrostatique, provient donc à 76% des réactions redox (170 F/g) et à 24% d'un phénomène purement capacitif (55 F/g). Ce résultat confirme ainsi tout l'intérêt du matériau pour une application de supercondensateur hybride.

La porosité du matériau actif joue un rôle important dans le stockage des charges. Elle permet tout d'abord d'expliquer la largeur des pics d'oxydoréduction [39]. Ensuite, l'étude de SP-initial a révélé une distribution des pores très étroite et centrée sur l'intervalle 2 - 5 nm, qui est optimale pour l'application visée, et qui explique ainsi la forte valeur de capacité électrostatique obtenue. En effet, les pores présentent un diamètre inférieur à 5 nm, taille à partir de laquelle les macropores ne participent plus à la capacité double couche [40]. Notons que la limite inférieure de la distribution de taille des pores n'est pas vraiment pertinente ici. Car si le diamètre des pores est supérieur à deux fois la taille des ions hydratés de l'électrolyte (0,6 à 0,76 Å) [20], ce qui permet une adsorption des deux côtés du pore, des études sur des carbones activés ont montré des capacités exacerbées lorsque la taille des pores se rapproche de celle des ions [41,42].

Supposons maintenant que tout le cobalt soit converti du degré d'oxydation +II à +IV au cours du processus d'oxydation, la capacité théorique  $Q_{th}$  du matériau SP-initial s'exprime alors :

$$Q_{th} = n_e \times F \quad (\text{IV-13})$$

où  $n_e$  est le nombre d'électrons échangés et  $F$  la constante de Faraday. Soient  $M$  la masse molaire de SP-initial, et  $n$  le nombre d'électrons échangés par mol de matériau, la relation (IV-11) devient :

$$Q_{th}[\text{C/g}] = \frac{n \times F}{M} \quad \text{ou} \quad Q_{th}[\text{mA.h/g}] = \frac{n \times F}{3,6 M} \quad (\text{IV-14})$$

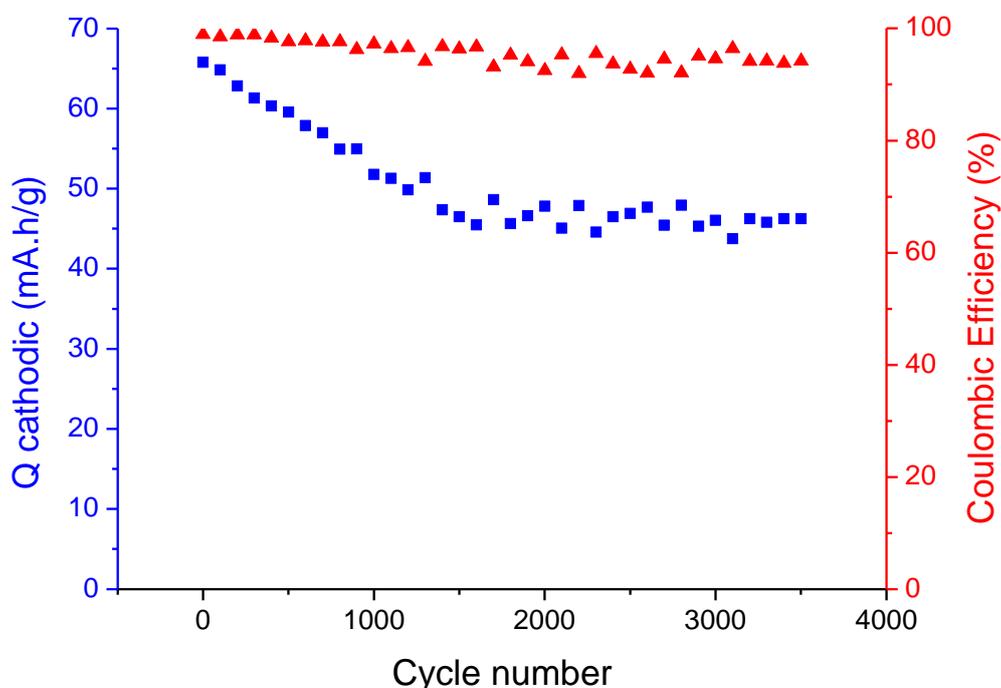
Avec  $n = 2$ , on obtient finalement  $Q_{th} = 258 \text{ mA.h/g}$  ou bien  $809 \text{ F/g}$  sur 1,15 V. Ainsi, sur une capacité maximale de  $809 \text{ F/g}$ , seulement 21% ( $170 \text{ F/g}$ ) sont extraits expérimentalement par réaction redox. L'épaisseur du film de matière active étant d'environ  $300 \mu\text{m}$ , cela signifie encore que l'électrode est électrochimiquement active sur une épaisseur d'environ  $60 \mu\text{m}$ . La forte différence observée entre la capacité théorique et la capacité a deux origines. La première émane du matériau nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  lui-même, dont la conductivité, quoique élevée, n'est pas suffisante pour percoler électriquement tous les grains de matériau entre eux. La seconde provient des problèmes technologiques liés à la mise en

forme de l'électrode (formulation de la matière active) et à la macroélectrode utilisée (chute ohmique importante).

## IV.5. Stabilité chimique et électrochimique

La stabilité chimique d'une électrode préparée à partir de SP-initial a été étudiée en l'immergeant 1 an dans une solution de KOH 8M. Aucune coloration de la solution résultant de la dissolution de l'électrode n'a pu être observée ; en particulier le cobalt dissous en milieu alcalin concentré existe sous la forme d'un complexe  $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$  bleu [43,44]. De plus, une mesure aux rayons X de l'électrode abondamment rincée à l'eau distillée n'a révélé aucun changement de structure.

La stabilité électrochimique a également été examinée par voltamétrie cyclique à 5 mV/s dans KOH 5M. Comme l'illustre la Figure IV-18, le vieillissement électrochimique est tout à fait satisfaisant puisque 91% de la capacité initiale est conservée après 500 cycles, et 70% après 3500 cycles. Notons également un rendement coulombique correct (> 92 %) tout au long du cyclage. Il faut en outre remarquer que la stabilité électrochimique devrait être nettement améliorée lors du montage du supercondensateur hybride puisque que l'électrode de carbone supportera une partie de la charge/décharge et que cette dernière affiche une excellente tenue en cyclage (> 99%) [45].



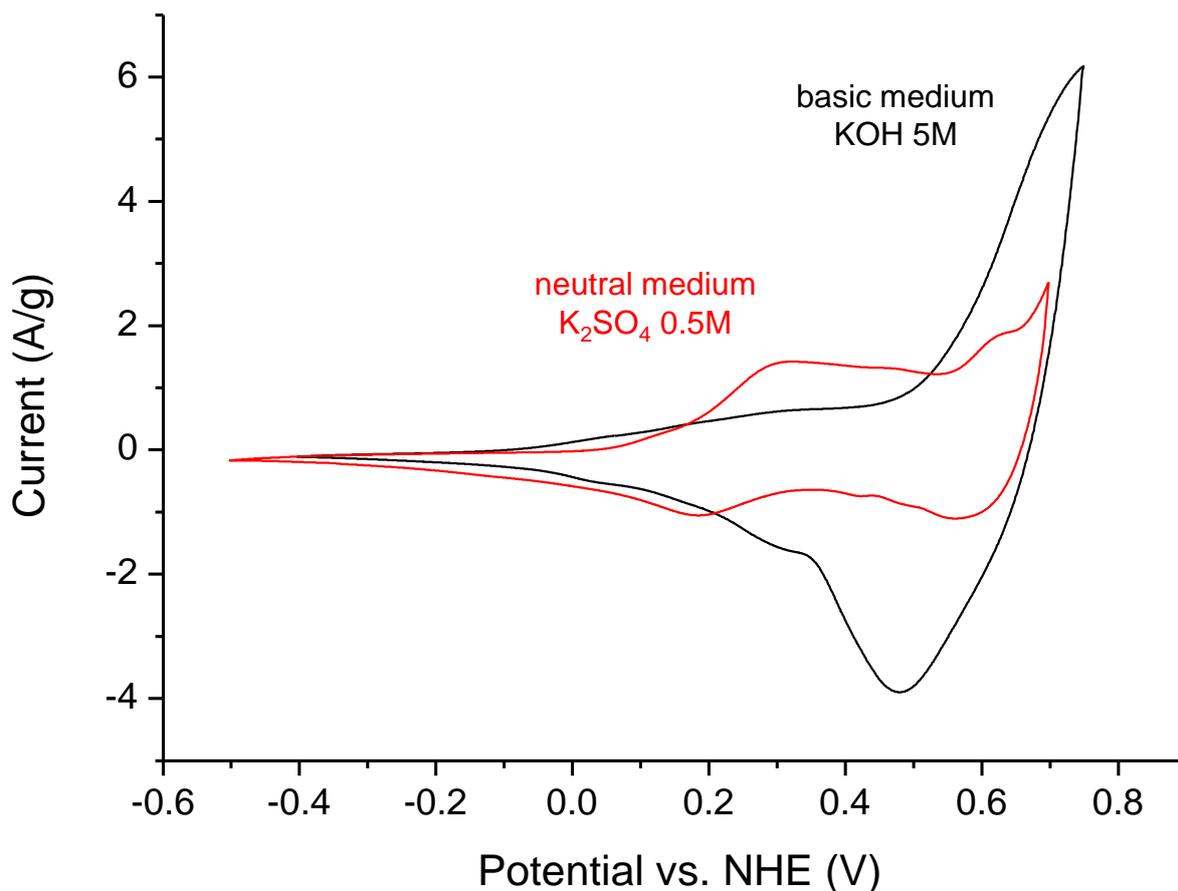
**Figure IV-18** : Evolution de la capacité cathodique et du rendement coulombique sur 3500 cycles d'une électrode préparée à partir de SP-initial et contenant 5% de noir de carbone. Valeurs extraites d'une mesure de voltamétrie cyclique réalisée à 5mV/s dans KOH 5M entre -0,4 et 0,75 V.

## IV.6. Premiers résultats en milieu neutre

Les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  étant chimiquement stables en pH neutres et basiques (ils se dissolvent en milieu très acide), une grande variété d'électrolytes peut être envisagée. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans la partie IV.2, les milieux basiques concentrés ont été préférés dans ces travaux car ils présentent la conductivité ionique la plus élevée pour nos conditions expérimentales. Néanmoins, quelques mesures ont été réalisées en milieu neutre  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M afin d'étudier l'influence du pH de l'électrolyte. Notons que le passage en milieu neutre divise la conductivité ionique par un facteur 8 (de 620 mS/cm dans KOH 5M à 85 mS/cm dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M à température ambiante).

La Figure IV-19 compare ainsi les voltamogrammes enregistrés dans KOH 5M et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M sur des électrodes préparées à partir du matériau SP-initial. Il est assez surprenant de constater que les deux enveloppes sont très différentes. Entre 0,2 et 0,7 V, le signal obtenu dans le milieu basique présente un pic faradique intense, tandis que celui mesuré en milieu neutre est beaucoup plus "rectangulaire" et ressemble fortement au voltamogramme d'un supercondensateur pseudocapacitif, tel que  $\text{MnO}_2$ .

Ainsi, en dépit d'une capacité massique un peu plus faible (40,8 mA.h/g contre 60,1 mA.h/g dans KOH 5M), le milieu neutre  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M présente des caractéristiques originales très intéressantes. On peut en effet se demander si les mécanismes de stockage sont les mêmes que dans KOH 5M et d'où provient la différence de signal observée : pH, conductivité ionique, ...

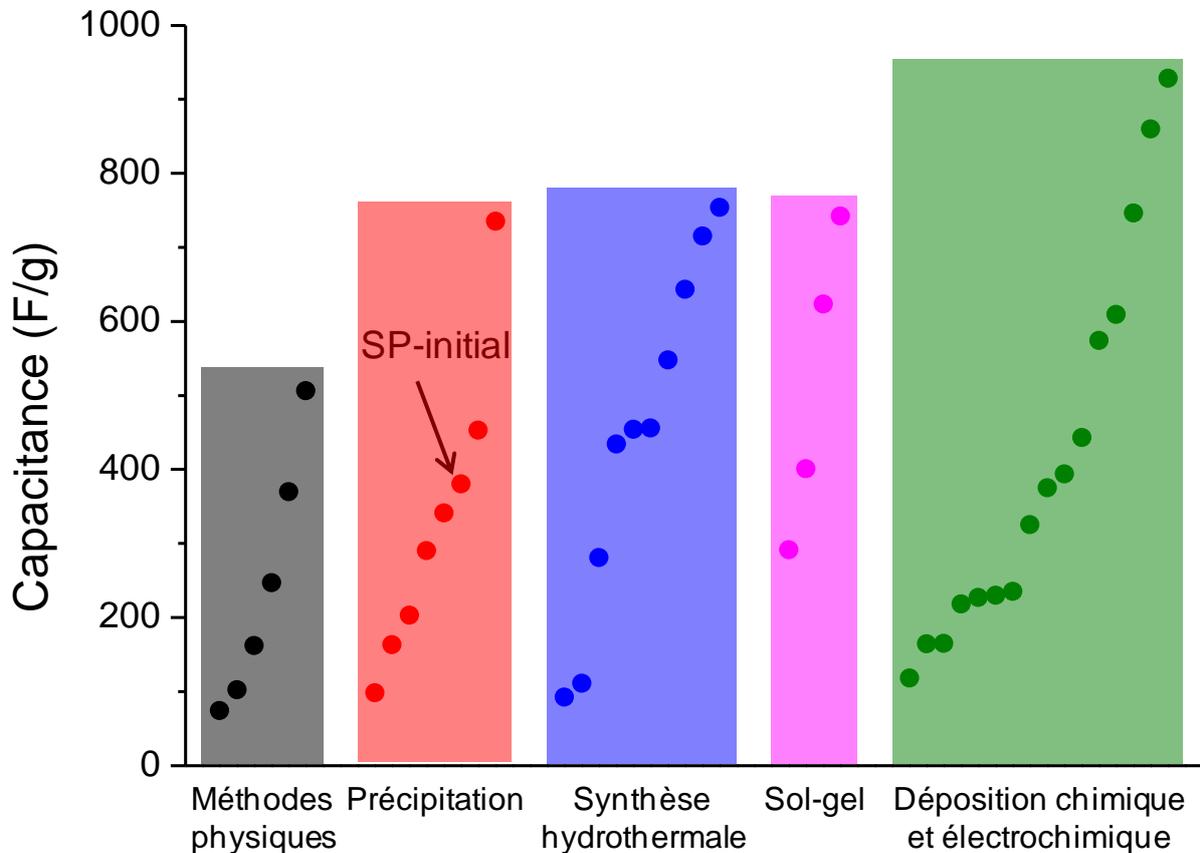


**Figure IV-19 :** Voltammogrammes, d'une électrode préparée à partir de SP-initial et contenant de 5% de noir de carbone, enregistrés à 5 mV/s dans deux électrolytes différents : KOH 5M et  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M.

## IV.7. Comparaison avec les performances de la littérature

Les matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  concentrent leur activité électrochimique entre 0,1 et 0,7 V vs. ENH. Si l'on calcule leur capacité sur cette fenêtre de potentiels, on obtient 380 F/g sur 0,6 V. Cette capacité est supérieure à celle obtenue pour de nombreux oxydes tels que  $\text{MnO}_2$  (100 - 300 F/g) [46-48],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (75 F/g) [49], NiO (60 - 140 F/g) [50,51] ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  (170 - 350 F/g) [52,49]. Elle est également du même ordre de grandeur que la capacité des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de cobalt reportés dans la littérature (Figure IV-20), qui varie entre 90 F/g [53] et 750 F/g [34] pour des poudres non composites. Notons enfin que les capacités les plus élevées sont obtenues sur des couches minces d'oxyde ou hydroxydes de cobalt préparées par déposition chimique ou électrochimique, la plus haute valeur de la Figure IV-19 atteignant 928 F/g [30]. Des capacités comprises entre 1000 et 3000 F/g sont mêmes reportées par certains auteurs [54,55,22,56,13,57,28], mais très sérieusement mises en doute par les travaux de Xing et al. qui montrent que lorsque de

très faibles masses d'oxyde de cobalt ( $< 1 \text{ mg/cm}^2$ ) sont déposées sur un collecteur de courant, la contribution de ce dernier à la capacité spécifique n'est plus du tout négligeable [7].



**Figure IV-20** : Comparaison de la capacité (F/g) du matériau SP-initial aux valeurs relevées dans la littérature pour des électrodes non composites à base d'oxydes de cobalt. Les différents matériaux sont préparés par des méthodes physiques [58,11,59-62], précipitation [24,19,29,63,64,14,9], synthèse hydrothermale [53,65-67,32,23,68-70,34], sol-gel [71,20,10,33] et déposition chimique et électrochimique [72-74,26,75-79,31,80,12,81,5,82,30].

## IV.8. Conclusion

Afin d'évaluer les propriétés électrochimiques des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  nous nous sommes attaché dans un premier temps à l'optimisation de l'électrode. Notamment, l'étude de différents taux d'additif conducteur par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique, nous a permis de montrer que l'addition de seulement 5% de noir de carbone suffit à percoler électriquement les particules de matériau entre elles. Il constitue également le taux d'additif optimal car des quantités supérieures n'améliorent pas les performances.

Nous avons ensuite cherché à valider les performances électrochimiques du composé SP-200, matériau à base de nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  le plus prometteur car il présente un bon compromis entre surface spécifique et conductivité électronique. Cependant, si la modélisation des spectres d'impédance a confirmé qu'un traitement thermique induisait une augmentation de la conductivité du matériau actif (diminution de la résistance  $R$  de SP-initial à SP-300), nous n'avons pas pu observer de gain en capacité entre SP-initial et SP-200. Nous avons alors montré que la raison en est la forte chute ohmique liée au montage électrochimique, qui combine une macroélectrode – induisant des courants élevés – à un électrolyte résistif ( $> 1 \Omega$ ). Ainsi, des tests en microélectrode, où la chute ohmique est limitée, ont permis de mettre en évidence des cinétiques de réaction plus rapide dans SP-200. Néanmoins, la microélectrode étant limitée à des analyses qualitatives, les capacités intrinsèques des matériaux SP-initial et SP-200 n'ont pu être comparées.

Nous nous sommes également intéressés à la nature du stockage des charges et aux mécanismes mis en jeu. En tant que matériau d'électrode pour supercondensateur hybride, les composés nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  présentent deux modes de stockage des charges : l'un électrostatique basé sur la double couche électrochimique, et l'autre faradique via l'oxydation et la réduction du cobalt. Grâce à sa surface spécifique élevée, le matériau SP-initial affiche une part de stockage électrostatique conséquente représentant 24% de la capacité totale. Quant aux mécanismes à l'origine du stockage faradique, ils ne sont pas encore complètement appréhendés. S'il est établi que le degré d'oxydation du cobalt varie de +II à +IV au cours du cyclage électrochimique, les processus de compensation de charge n'ont pas pu être éclaircis. On peut toutefois envisager à la fois l'intercalation/désintercalation de protons ainsi qu'une modification de structure à la surface de l'électrode. De sorte que sur une électrode classique préparée à base de SP-initial, environ 20% de l'épaisseur est électrochimiquement active. Ceci montre que, malgré des valeurs élevées, la conductivité des matériaux nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  n'est pas suffisante pour permettre une percolation totale de la matière active.

Finalement, les matériaux SP-initial et SP-200 présentent des performances électrochimiques prometteuses, avec des capacités de l'ordre de 380 F/g sur 0,6 V et un vieillissement électrochimique satisfaisant pour des oxydes de métaux de transition. Leur utilisation en tant que matière active pour l'électrode positive de supercondensateurs hybrides carbone activé/nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  est donc pleinement justifiée.

## IV.9. Références

- [1] F. Tronel, *De nouveaux additifs conducteurs à base de cobalt pour l'électrode positive des accumulateurs Ni-MH*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2003).
- [2] M. Douin, *Etude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de  $\text{Na}_0.6\text{CoO}_2$  employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs*, Thèse : Université Bordeaux 1 (2008).
- [3] P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772–3789 (2000).
- [4] P. Simon and A. Burke, *Interface*, **17**, 38–43 (2008).
- [5] Y. Gao, S. Chen, D. Cao, G. Wang, and J. Yin, *J. Power Sources*, **195**, 1757–1760 (2010).
- [6] M. Pourbaix et al., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, p.325, Gauthier-Villars et Cie, Paris (1963).
- [7] W. Xing, S. Qiao, X. Wu, X. Gao, J. Zhou, S. Zhuo, S. B. Hartono, and D. Hulicova-Jurcakova, *J. Power Sources*, **196**, 4123–4127 (2011).
- [8] P. Oliva, J. Leonardi, J. Laurent, C. Delmas, J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, and A. Guibert, *J. Power Sources*, **8**, 229–255 (1982).
- [9] L.-B. Kong, J.-W. Lang, M. Liu, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Power Sources*, **194**, 1194–1201 (2009).
- [10] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, K.-H. Chang, S.-Y. Lu, and C.-C. Hu, *Chem. Mater.*, **21**, 3228–3233 (2009).
- [11] L. Wang, X. Liu, X. Wang, X. Yang, and L. Lu, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 1422–1426 (2010).
- [12] J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang, and Z. Chen, *Electrochim. Acta*, **56**, 732–736 (2010).
- [13] Z.-J. Yu, D. Ying, and C. Wen, *J. Chin. Chem. Soc.*, **57**, 423–428 (2010).
- [14] Y. Li, K. Huang, S. Liu, Z. Yao, and S. Zhuang, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 587–592 (2011).
- [15] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2007).
- [16] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic, New York (1999).
- [17] C. De Pauli and S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **396**, 161–168 (1995).
- [18] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946–3952 (2002).
- [19] Y. Wang, Z. Zhong, Y. Chen, C. Ng, and J. Lin, *Nano Res.*, **4**, 695–704 (2011).
- [20] L. Cao, M. Lu, and H.-L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A871–A875 (2005).
- [21] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **35**, 263–267 (1990).
- [22] W.-J. Zhou, M.-W. Xu, D.-D. Zhao, C.-L. Xu, and H.-L. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 55–60 (2009).

- [23] L. Cui, J. Li, and X.-G. Zhang, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1871–1876 (2009).
- [24] C. Xu, J. Sun, and L. Gao, *CrystEngComm.*, **13**, 1586–1590 (2011).
- [25] R. Boggio, A. Carugati, and S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 828–840 (1987).
- [26] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, M. Ichihara, and H. Zhou, *J. Power Sources*, **158**, 779–783 (2006).
- [27] J.-J. Deng, J.-C. Deng, Z.-L. Liu, H.-R. Deng, and B. Liu, *J. Solid State Electrochem.*, **13**, 1387–1394 (2009).
- [28] X. Qing, S. Liu, K. Huang, K. Lv, Y. Yang, Z. Lu, D. Fang, and X. Liang, *Electrochim. Acta*, **56**, 4985–4991 (2011).
- [29] D. Wang, Q. Wang, and T. Wang, *Inorg. Chem.*, **50**, 6482–6492 (2011).
- [30] C. Yuan, L. Yang, L. Hou, L. Shen, F. Zhang, D. Li, and X. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 18183–18185 (2011).
- [31] M. Aghazadeh, *J. Appl. Electrochem.*, **42**, 89–94 (2012).
- [32] B. Duan and Q. Cao, *Electrochim. Acta*, **64**, 154–161 (2012).
- [33] X. Wang, A. Sumboja, E. Khoo, C. Yan, and P. S. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4930–4935 (2012).
- [34] X.-h. Xia, J.-p. Tu, Y.-q. Zhang, Y.-j. Mai, X.-l. Wang, C.-d. Gu, and X.-b. Zhao, *RSC Adv.*, **2**, 1835–1841 (2012).
- [35] M. Butel, *Etude de nouveaux oxyhydroxydes de cobalt pouvant être utilisés comme additif conducteur électronique ajoutés à l’hydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel / cadmium et nickel / métal hydrure.*, Thèse : Université Bordeaux 1 (1998).
- [36] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114–1123 (1996).
- [37] T. Motohashi, Y. Katsumata, T. Ono, R. Kanno, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Chem. Mater.*, **19**, 5063–5066 (2007).
- [38] G. W. Simmons, A. Vertes, M. L. Varsanyi, and H. Leidheiser, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 187–189 (1979).
- [39] S. Palmas, F. Ferrara, A. Vacca, M. Mascia, and A. Polcaro, *Electrochim. Acta*, **53**, 400–406 (2007).
- [40] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. Lee, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim, and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 497–500 (2001).
- [41] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760–1763 (2006).
- [42] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, and M. Salanne, *Nat. Mater.*, **11**, 306–310 (2012).
- [43] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J. B. Leriche, J. Scoyer, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2096–2103 (2000).

- [44] F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Power Sources*, **179**, 837–847 (2008).
- [45] A. Pandolfo and A. Hollenkamp, *J. Power Sources*, **157**, 11–27 (2006).
- [46] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220–223 (1999).
- [47] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouel, O. Crosnier, and D. Belanger, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2171–A2180 (2006).
- [48] C. Xu, F. Kang, B. Li, and H. Du, *J. Mater. Res.*, **25**, 1421–1432 (2010).
- [49] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, and D. Bélanger, *Appl. Phys. A*, **82**, 599–606 (2006).
- [50] K.-C. Liu and M. A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124–130 (1996).
- [51] K. R. Prasad and N. Miura, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4199–4201 (2004).
- [52] H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **148**, 81–84 (1999).
- [53] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, and Y. Qian, *Chem. Eur. J.*, **15**, 5320–5326 (2009).
- [54] W.-j. Zhou, J. Zhang, T. Xue, D.-d. Zhao, and H.-l. Li, *J. Mater. Chem.*, **18**, 905–910 (2008).
- [55] M.-J. Deng, F.-L. Huang, I.-W. Sun, W.-T. Tsai, and J.-K. Chang, *Nanotechnology*, **20**, 175602 (2009).
- [56] J.-K. Chang, C.-M. Wu, and I.-W. Sun, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3729–3735 (2010).
- [57] L.-B. Kong, M.-C. Liu, J.-W. Lang, M. Liu, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 571–577 (2011).
- [58] V. Shinde, S. Mahadik, T. Gujar, and C. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7487–7492 (2006).
- [59] R. Tummala, R. K. Guduru, and P. S. Mohanty, *J. Power Sources*, **209**, 44–51 (2012).
- [60] J. M. Ko, D. Soundarajan, J. H. Park, S. D. Yang, S. W. Kim, K. M. Kim, and K.-H. Yu, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 341–345 (2012).
- [61] G. Wang, H. Liu, J. Horvat, B. Wang, S. Qiao, J. Park, and H. Ahn, *Chem. Eur. J.*, **16**, 11020–11027 (2010).
- [62] L. Hou, C. Yuan, L. Yang, L. Shen, F. Zhang, and X. Zhang, *CrystEngComm*, **13**, 6130–6135 (2011).
- [63] L. Gong, X. Liu, L. Su, and L. Wang, *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 297–304 (2012).
- [64] C. Yuan, X. Zhang, B. Gao, and J. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **101**, 148–152 (2007).
- [65] T. Zhu, J. S. Chen, and X. W. Lou, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7015–7020 (2010).
- [66] G. Wang, X. Shen, J. Horvat, B. Wang, H. Liu, D. Wexler, and J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4357–4361 (2009).
- [67] C. Yuan, X. Zhang, L. Hou, L. Shen, D. Li, F. Zhang, C. Fan, and J. Li, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10809–10816 (2010).
- [68] S. K. Meher and G. R. Rao, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 15646–15654 (2011).

- [69] J. Jiang, J. Liu, R. Ding, J. Zhu, Y. Li, A. Hu, X. Li, and X. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 99–103 (2011).
- [70] Q. Yang, Z. Lu, Z. Chang, W. Zhu, J. Sun, J. Liu, X. Sun, and X. Duan, *RSC Adv.*, **2**, 1663–1668 (2012).
- [71] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4097–4103 (1998).
- [72] S. Kandalkar, D. Dhawale, C.-K. Kim, and C. Lokhande, *Synth. Met.*, **160**, 1299–1302 (2010).
- [73] V. Srinivasan and J. W. Weidner, *J. Power Sources*, **108**, 15–20 (2002).
- [74] S. Kandalkar, J. Gunjekar, and C. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5540–5544 (2008).
- [75] Y. Li, K. Huang, Z. Yao, S. Liu, and X. Qing, *Electrochim. Acta*, **56**, 2140–2144 (2011).
- [76] C.-C. Hu and T.-Y. Hsu, *Electrochim. Acta*, **53**, 2386–2395 (2008).
- [77] S. G. Kandalkar, H.-M. Lee, H. Chae, and C.-K. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 48–51 (2011).
- [78] J. Wu, Y. Lin, X. Xia, J. Xu, and Q. Shi, *Electrochim. Acta*, **56**, 7163–7170 (2011).
- [79] P. K. Nayak and N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A855–A861 (2008).
- [80] Y. Yuan, X. Xia, J. Wu, X. Huang, Y. Pei, J. Yang, and S. Guo, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1123–1126 (2011).
- [81] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A926–A929 (2008).
- [82] V. Gupta, T. Kusahara, H. Toyama, S. Gupta, and N. Miura, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2315–2319 (2007).



---

## **Chapitre V**

### **Assemblage d'un supercondensateur hybride carbone activé / nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

---



## V.1. Introduction

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, hormis la masse, deux leviers permettent d'améliorer la densité d'énergie d'un supercondensateur : la capacité et la tension. La capacité est intrinsèque au matériau actif et a été optimisée dans le chapitre IV en comparant les propriétés électrochimiques des matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> chauffés à différentes températures. La tension de cellule est quant à elle très dépendante de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Les milieux aqueux (basiques et neutres) considérés dans ce chapitre présentent une fenêtre de stabilité thermodynamique de 1,23 V, la fenêtre réelle pouvant être élargie grâce à l'existence de surtensions aux électrodes.

En combinant deux électrodes dont les matériaux actifs ont des domaines d'activité électrochimique différents, les supercondensateurs hybrides, en tant que systèmes asymétriques, offrent la possibilité d'augmenter la tension de cellule. Ainsi, l'association d'une électrode à base de nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (électrochimiquement actif entre 0,1 et 0,7 V vs. ENH) avec une électrode de carbone activée (électrochimiquement actif dans tout le domaine de stabilité de l'eau) devrait permettre d'obtenir un système avec une fenêtre d'activité électrochimique supérieure à celle de nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seul. De plus, on peut espérer du supercondensateur hybride AC/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (AC pour Activated Carbon ou carbone activé en français) qu'il tire profit de la nature différente de ses deux électrodes (électrode "redox" et électrode "EDLC") en combinant leurs avantages respectifs : grande capacité pour la première, forte puissance et excellente cyclabilité pour la seconde.

Ce chapitre résume le travail dont l'objectif était de réaliser une cellule complète de supercondensateur hybride AC/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cela requiert préalablement de connaître précisément les propriétés électrochimiques des deux matériaux d'électrode (capacité et fenêtre de stabilité) dans l'électrolyte étudié (principalement KOH 5M). Les matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont été caractérisés dans le chapitre précédent et leur étude a montré que SP-initial et SP-200 présentent les propriétés les plus intéressantes. Toutefois, leurs performances étant similaire, seul SP-initial sera utilisé pour l'assemblage du supercondensateur hybride. Les propriétés électrochimiques du carbone activé n'étant pas connues dans KOH 5M, la première partie de ce chapitre sera donc consacrée à leur analyse. Ensuite, les deux électrodes seront équilibrées, en introduisant tout d'abord des capacités égales, puis en évaluant d'autres ratios.

## V.2. Electrode négative : carbone activé (AC)

### V.2.1. Description du matériau

L'objet principal de l'étude étant l'oxyde de cobalt, le carbone activé constituant l'électrode négative du supercondensateur hybride n'a pas été optimisé. Nous avons donc focalisé notre travail sur un seul matériau, sélectionné pour ses bonnes propriétés électriques et sa surface spécifique élevée : le charbon actif commercial YP-17, fourni par Kuraray (Japon). Il est obtenu à partir de coquilles de noix de coco qui sont broyées, pyrolysées et activées, opérations permettant d'obtenir la poudre de charbon actif utilisée comme matériau d'électrode. L'étape d'activation consiste à carboniser le matériau à haute température (de l'ordre de 900 à 1100 °C) sous atmosphère oxydante, afin de créer une forte porosité donnant lieu à des surfaces spécifiques élevées. Typiquement, le matériau YP-17 possède des particules de 3 à 20 µm, en accord avec le cliché MEB de la Figure V-1, et développe une surface spécifique de 1600 - 1700 m<sup>2</sup>/g.

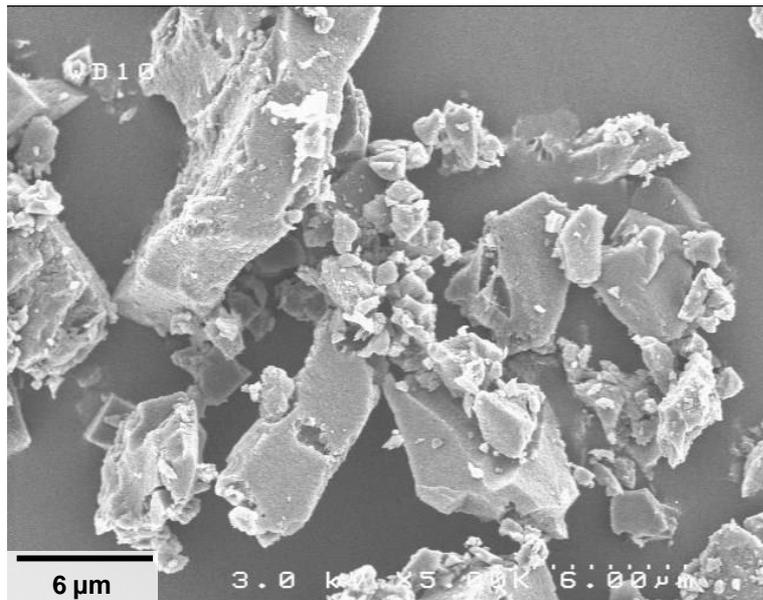


Figure V-1 : Cliché MEB du carbone activé YP-17 (Kuraray).

### V.2.2. Propriétés électrochimiques

Afin de caractériser électrochimiquement le carbone activé YP-17, nous l'avons mis en forme d'électrodes selon le même mode opératoire que pour les oxydes de cobalt (Annexe G.1), mais sans ajout de noir de carbone. Nous avons également utilisé la même cellule trois électrodes que pour les matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (en configuration macroélectrode), avec l'électrolyte KOH 5M.

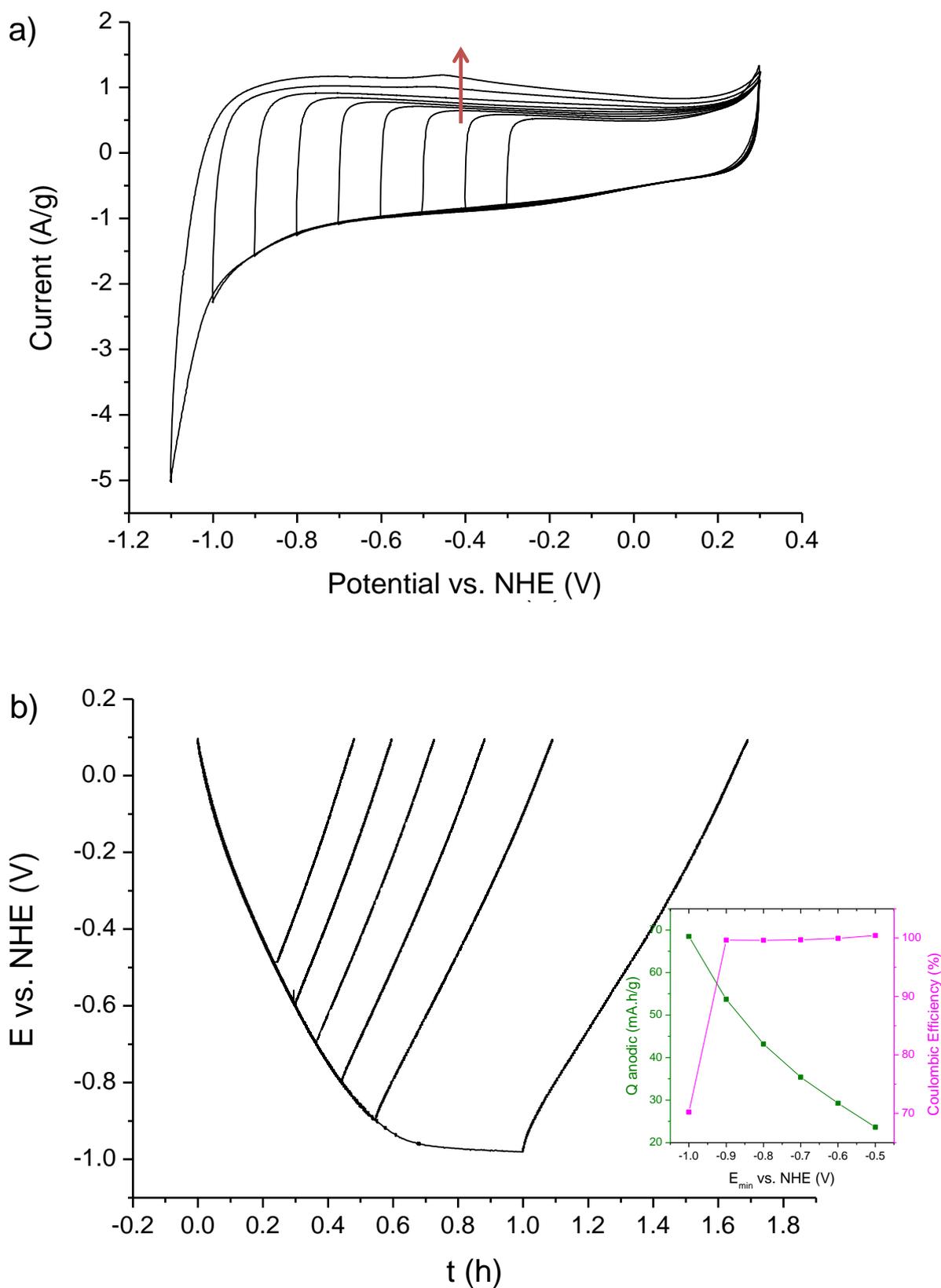
Les bornes de la fenêtre de potentiels ont tout d'abord été étudiées par voltamétrie cyclique. La Figure V-2a présente les cycles enregistrés entre  $E_{max}$  fixé à 0,3 V et  $E_{min}$  variant successivement de -0,3 à -1,1 V. On constate que la fenêtre de potentiels du carbone activé est limitée aux potentiels supérieurs par l'oxydation de l'eau vers 0,3 V, et aux potentiels inférieurs par la réduction de l'eau en-dessous de -1,0 V (selon les réactions (IV-1) et (IV-2) décrites au chapitre IV). Notons que ces potentiels sont proches de ceux définissant la fenêtre de stabilité thermodynamique de l'eau dans KOH 5M (-0,87 et 0,35 V), ce qui indique de faibles surtensions. Entre -1,0 et 0,3 V, le voltamogramme du carbone activé présente une forme quasi-rectangulaire, avec des courants anodique et cathodique proches (au signe près), démontrant ainsi un comportement purement capacitif (double couche électrochimique) et réversible dans cette gamme de potentiels [1]. La capacité anodique est alors de 54 mA.h/g. Il faut remarquer ici que le carbone activé devant constituer l'électrode négative du supercondensateur hybride, nous nous intéressons à sa capacité anodique ou en réduction dans le montage présent, et qui participera donc ensuite à la capacité en décharge du supercondensateur final (voir Figure V-4). De plus, on observe une augmentation de la capacité en charge lorsque le cyclage se fait à des potentiels plus négatifs, en accord avec l'élargissement du voltamogramme. Pour  $E_{min} = -1,1$  V, on observe un pic cathodique intense lié à un fort dégagement d'hydrogène.

Par ailleurs, une analyse minutieuse de la courbe de voltamétrie cyclique montre que la valeur du courant anodique augmente lorsqu'on élargit la fenêtre électrochimique vers les bas potentiels (pour  $E_{min} \leq 0,9$  V); le courant cathodique restant constant. Comme l'ont montré Jurewicz et al., la polarisation de l'électrode de carbone activé en-dessous du potentiel de stabilité thermodynamique de l'eau (-0,87 V dans KOH 5M) produit de l'hydrogène qui n'est pas libéré sous forme gazeuse, mais directement adsorbé dans les micropores du carbone activé [2]. Cet hydrogène est ensuite réversiblement oxydé pendant la phase anodique, expliquant ainsi l'augmentation du courant anodique observée. De plus, on peut remarquer que le courant anodique est proportionnel à  $E_{min}$ . En effet, plus on polarise négativement l'électrode, plus la quantité d'hydrogène formé et adsorbé est grande, et donc plus le courant anodique résultant de l'électrooxydation de l'hydrogène est élevé.

Des cycles galvanostatiques à 0,1 A/g ont ensuite été entrepris afin de préciser la fenêtre de potentiel du carbone activé et de déterminer finement sa capacité. Le potentiel  $E_{max}$  été fixé à 0,1 V pour prévenir toute oxydation de l'électrolyte. Notons que dans la configuration du supercondensateur hybride, l'oxydation de l'eau n'apparaîtra qu'au-delà de 0,75 V vs. ENH, du fait de la présence de SP-initial. Le potentiel  $E_{min}$  a quant à lui été étudié entre -0,5 et -1,0 V; les résultats sont illustrés dans la Figure V-2b. Pour  $E_{min} \geq -0,9$  V, les courbes de réduction et d'oxydation sont linéaires et corroborent le comportement capacitif du carbone activé, avec des rendements

coulombiques proches de 100%. Cependant, pour  $E_{min} = -1,0$  V la courbe de charge n'est plus linéaire car la réaction de réduction de l'eau n'est plus négligeable. En effet, la valeur du rendement coulombique atteint 70%, ce qui signifie qu'une quantité importante d'hydrogène est libérée sous forme gazeuse. Par conséquent, on peut imaginer que l'hydrogène produit ait tout d'abord rempli une grande partie des micropores du carbone activé, puis soit libéré sous forme de H<sub>2</sub>.

La fenêtre de potentiel optimale du carbone activé, i.e. la gamme de potentiel la plus large dans laquelle la réduction de l'électrolyte est négligeable, est donc comprise entre -0,9 et 0,3 V dans KOH 5M. Dans cette fenêtre, la capacité anodique est de 54 mA.h/g, ou 162 F/g sur 1,2 V. Notons que la voltamétrie cyclique et le cyclage galvanostatique conduisent au même résultat.



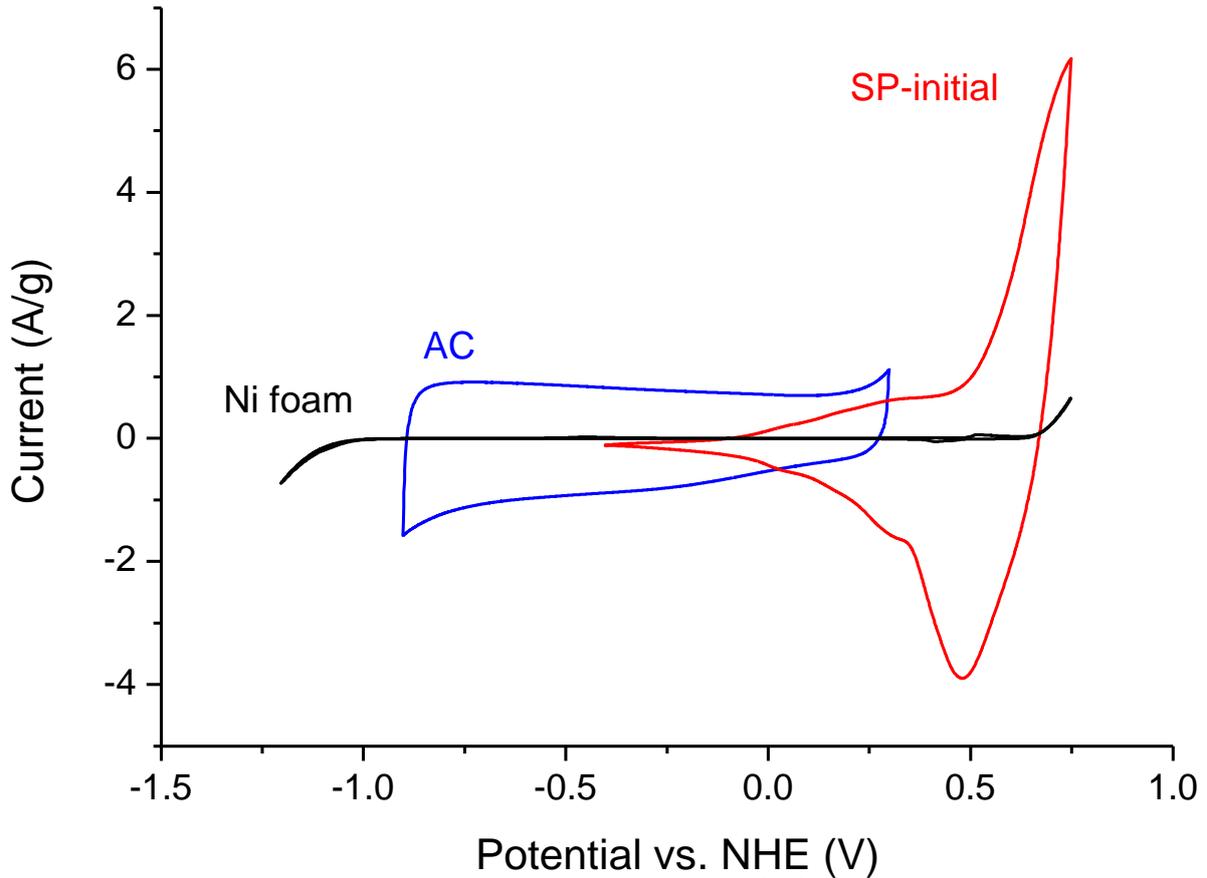
**Figure V-2 :** (a) Voltamétrie cyclique, à 5 mV/s dans KOH 5M, d'une électrode à base de carbone activé et cyclée entre  $E_{max} = 0,3$  V et  $E_{min}$  variant successivement de -0,3 à -1,1 V. (b) Cyclage galvanostatique de la même électrode, à 0,1 A/g dans KOH 5M, entre  $E_{max} = 0,1$  V et  $E_{min}$  variant successivement de -0,5 à -1,0 V.

## V.3. Equilibrage des électrodes

### V.3.1. Principe

Nous avons établi précédemment que le matériau SP-initial possède une capacité de 73 mA.h/g (225 F/g) entre -0,4 et 0,75 V vs. ENH, tandis que le carbone activé affiche une capacité de 54 mA.h/g (162 F/g) entre -0,9 et 0,3 V vs. ENH. Ces deux capacités ont été déterminées dans les mêmes conditions, i.e. par voltamétrie cyclique à 5 mV/s. Les voltamogrammes correspondants sont présentés dans la Figure V-3, en comparaison avec le signal d'une électrode constituée uniquement de mousse de nickel (collecteur de courant). La fenêtre de potentiel de la mousse de nickel est limitée par les dégagements d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, apparaissant respectivement à -1,10 et 0,70 V. Un supercondensateur comportant des collecteurs de courant en nickel pourrait donc atteindre une tension maximale de 1,80 V dans KOH 5M. On constate cependant que la réduction de l'eau présente une surtension plus importante sur le carbone que sur le nickel (-0,03 V contre -0,23 V pour le nickel), limitant la tension maximale à 1,60 V pour le supercondensateur AC/SP-initial. Cette dernière reste toutefois plus élevée que celle obtenue avec une cellule symétrique AC/AC (1,40 V). Ainsi, une tension de cellule plus élevée, associée à une capacité plus grande pour l'électrode à base de SP-initial, devraient permettre au supercondensateur hybride AC/SP-initial de présenter des densités d'énergie supérieures à celles du système symétrique AC/AC. Enfin, il faut noter que le chevauchement des voltamogrammes de l'oxyde de cobalt et du carbone est étroit (Figure V-3). Le potentiel de chacune de deux électrodes pourra donc varier de manière assez indépendante, compliquant ainsi l'étape d'équilibrage de leurs charges.

L'équilibrage d'un supercondensateur consiste à ajuster les masses des électrodes positive et négative, de manière à ce que la capacité en décharge du montage finale soit maximale. Rappelons que la capacité totale du supercondensateur est imposée par l'électrode de plus faible capacité (la charge de l'électrolyte n'est pas limitante dans notre cas). La configuration la plus optimisée est donc à priori celle où les deux électrodes possèdent la même capacité, i.e. la même quantité de charge. Ceci est vrai pour des cellules symétriques, mais moins pour des cellules hybrides où la nature du stockage sur les deux électrodes est différente. Dans le cas de AC/SP-initial, le caractère non rectangulaire du voltamogramme de SP-initial renforce encore l'asymétrie entre les deux électrodes, et donc la nécessité d'évaluer différents rapports de charges entre les deux électrodes.



**Figure V-3 :** (a) Voltamétrie cyclique, réalisée à 5 mV/s en cellule trois électrodes dans KOH 5M, d'électrodes à base de SP-initial, carbone activé (AC) et mousse de nickel seule.

Si l'on note respectivement  $q_+$  et  $q_-$  les quantités de charge des électrodes positive et négative (mA.h),  $Q_+$  et  $Q_-$  leur capacité (mA.h/g), et  $m_+$  et  $m_-$  leur masse (g), on peut écrire :

$$q_+ = Q_+ \times m_+ \quad \text{et} \quad q_- = Q_- \times m_- \quad (\text{V-1})$$

Précisons que pour toute l'étude, et sauf mention contraire, les masses considérées sont les masses de matériaux actifs, i.e. la masse de SP-initial seul pour l'électrode positive et la masse de carbone activé seul pour l'électrode négative. De même, les grandeurs spécifiques afférentes au supercondensateur hybride sont calculées en fonction de la masse totale de matériau actif, i.e. la masse d'oxyde de cobalt et de carbone activé. L'équilibre des charges du supercondensateur vérifie alors la relation suivante :

$$q_+ = q_- \quad (\text{V-2})$$

Soit  $R$ , le rapport des masses de l'électrode positive et de l'électrode négative, (V-2) devient :

$$R = \frac{m_+}{m_-} = \frac{Q_- \times q_+}{Q_+ \times q_-} \quad (\text{V-3})$$

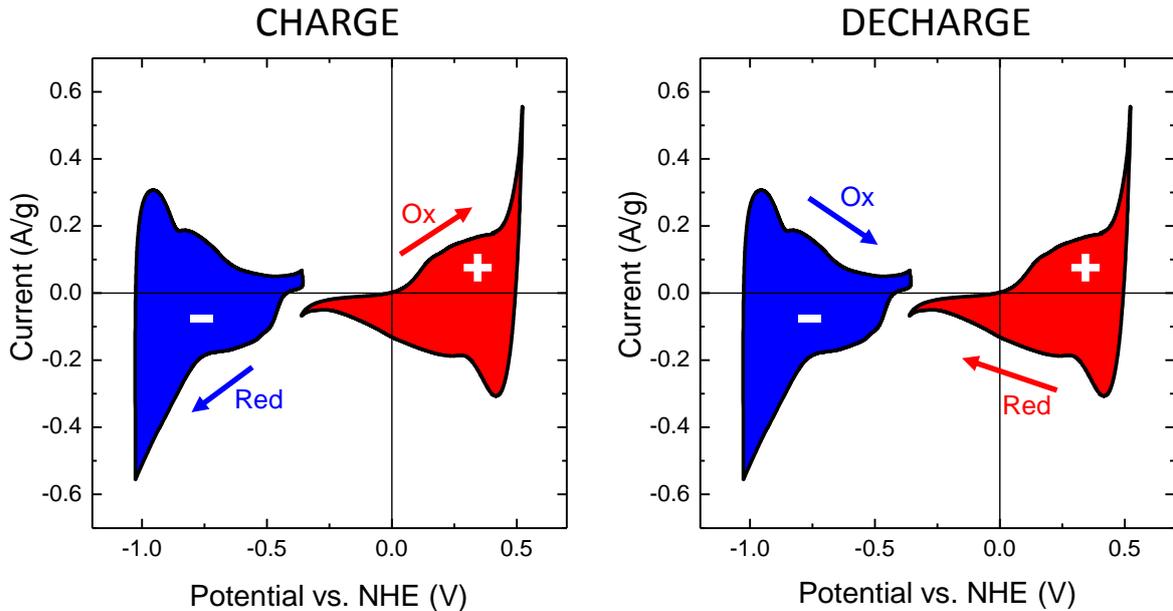
Pour le supercondensateur AC/SP-initial, l'équilibre théorique des charges correspond à une valeur de  $R = 0.74$ .

De manière pratique, la première étape de l'équilibrage porte sur l'étude d'une cellule équilibrée en charges ( $R = 0,74$ ), puis d'autres rapports de charges sont considérés ( $0,75 \leq R \leq 1,25$ ). Deux configurations électrochimiques ont été utilisées pour réaliser ces expériences. La première est une cellule Swagelok<sup>®</sup> en configuration deux électrodes, constituée d'une électrode positive (SP-initial) et d'une électrode négative (AC). La seconde, cellule Swagelok<sup>®</sup> en configuration trois électrodes, comprend en plus une électrode de référence (voir description complète dans l'annexe G.2). Dans les deux cas c'est le potentiel de la cellule qui est contrôlé.

### V.3.2. Description du système électrochimique

La Figure V-4 illustre le fonctionnement du supercondensateur hybride AC/SP-initial. La charge est caractérisée par l'oxydation du matériau SP-initial à l'électrode positive et la réduction de l'hydrogène adsorbé dans les micropores du carbone activé à l'électrode négative, les réactions inverses s'opérant en décharge. On peut de plus observer pendant la charge (pour des tensions élevées) l'électrolyse de l'eau, c.-à-d. l'oxydation de l'eau à l'électrode positive et/ou la réduction de l'eau à l'électrode négative, qui libèrent respectivement de l'oxygène et de l'hydrogène. A ces processus redox s'ajoute évidemment le stockage électrostatique, via la double couche électrochimique, au niveau des deux électrodes.

Nous pouvons remarquer que l'activité électrochimique du système est faible en-dessous de 0,5 V, les tests électrochimiques seront donc effectués à des tensions supérieures. Parallèlement, cela confirme que les domaines d'activité électrochimique des deux matériaux d'électrode sont assez éloignés, c.-à-d. que leurs potentiels respectifs pourront varier indépendamment l'un de l'autre lors du fonctionnement du supercondensateur.



**Figure V-4 :** Voltammogrammes des électrodes positive et négative dans un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), obtenus à partir d'une mesure de voltamétrie cyclique réalisée en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M, à 5mV/s (entre 0 et 1,6 V).

### V.3.3. Supercondensateur équilibré ( $R = 0.74$ )

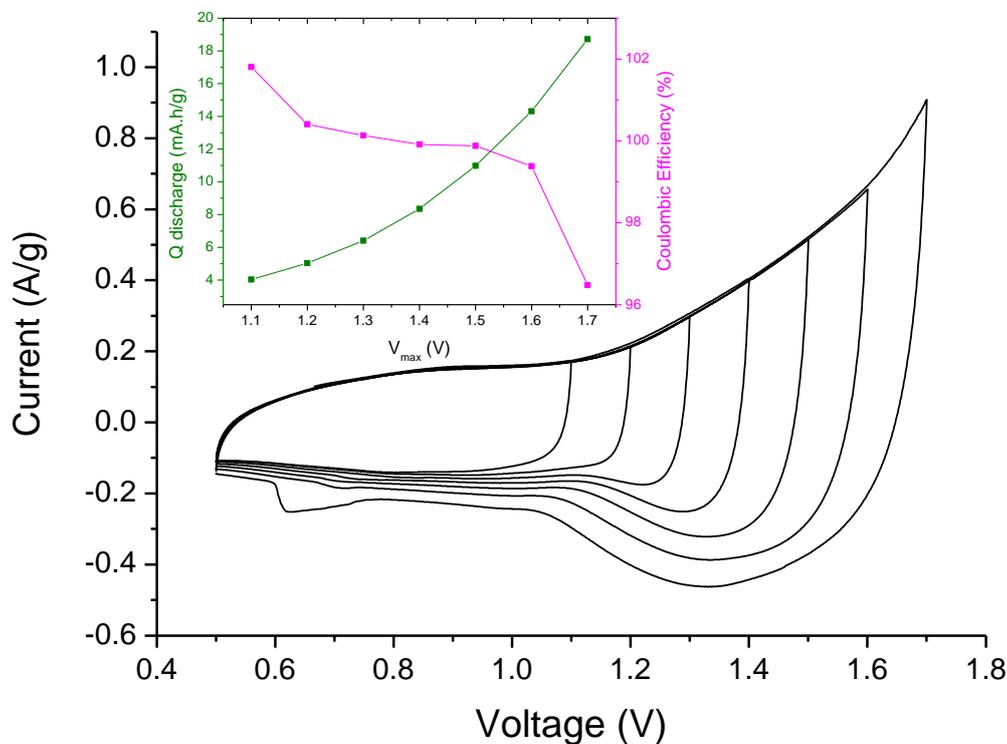
#### V.3.3.1. Premiers résultats

Les limites de la fenêtre de potentiel d'un supercondensateur hybride équilibré en charges sont tout d'abord évaluées en cellule trois électrodes par voltamétrie cyclique à 5 mV/s. La tension est étudiée entre une valeur minimale ( $V_{min}$ ) de 0,5 V et des valeurs maximales ( $V_{max}$ ) comprises entre 1,1 et 1,6 V. Pour chaque tension maximale examinée, le signal est stable sur 10 cycles. La Figure V-5 met évidence la présence d'un pic cathodique large dont l'intensité et la tension augmentent avec  $V_{max}$ , la tension d'apparition passant de 0,80 V pour  $V_{max} = 1,1$  V à 1,33 V pour  $V_{max} = 1,7$  V. D'après sa position, le pic observé peut être attribué à la réduction de l'oxyde de cobalt. Plus on augmente la tension et plus on tend à oxyder le matériau SP-initial; le pic de réduction résultant sera alors d'autant plus intense. Comme cela a déjà été observé sur l'électrode SP-initial seule, on peut supposer que le pic d'oxydation associé est masqué par l'électrolyte. Le second pic cathodique observé vers 0,6 V sur le voltammogramme enregistré pour  $V_{max} = 1,7$  V traduit quant à lui l'oxydation de l'hydrogène adsorbé dans les micropores du carbone activé. L'apparition soudaine de ce pic semble indiquer une libération importante de dihydrogène lorsque l'on cycle la cellule entre 0,5 et 1,7 V, ce qui suggère que la réduction de l'électrolyte n'est alors plus négligeable.

D'autre part, il apparaît que le rendement coulombique – jusqu'alors supérieur à 99% – chute à 96% à partir d'une tension de 1,7 V. Ceci confirme une contribution importante de l'électrolyse de l'eau à ce potentiel. Toutefois, il n'est à priori pas possible d'évaluer les contributions respectives des dégagements d'hydrogène et d'oxygène, mais on peut supposer une forte contribution de la réduction de l'électrolyte via l'apparition du pic cathodique à 0,6 V. En effet, par analogie avec la Figure V-2b, on peut attribuer ce pic à 0,6 V à l'oxydation d'ions H<sup>+</sup> adsorbés en surface de l'électrode à base de carbone. Une forte augmentation de leur nombre suggère donc un dégagement important d'hydrogène. On peut également remarquer que le rendement coulombique est légèrement supérieur à 100% pour  $V_{max} \leq 1,3$  V. Ceci s'explique par l'oxydation pendant la décharge, de l'hydrogène adsorbé à l'électrode négative pendant la charge précédente.

Par conséquent, la tension maximale du supercondensateur hybride AC/SP-initial équilibré en charges est limitée à 1,60 V. Ce résultat est en accord avec l'analyse préliminaire effectuée sur les voltamogrammes des électrodes SP-initial et AC. Notons enfin que la capacité en décharge ( $Q_{tot}$ ) obtenue entre 0,5 et 1,6 V est de 14,3 mA.h/g de matériau actif (SP-initial + AC), ce qui est proche de la valeur que l'on pouvait attendre en se basant sur les capacités des deux électrodes (15.5 mA.h/g, calculée d'après la relation (V-4)).

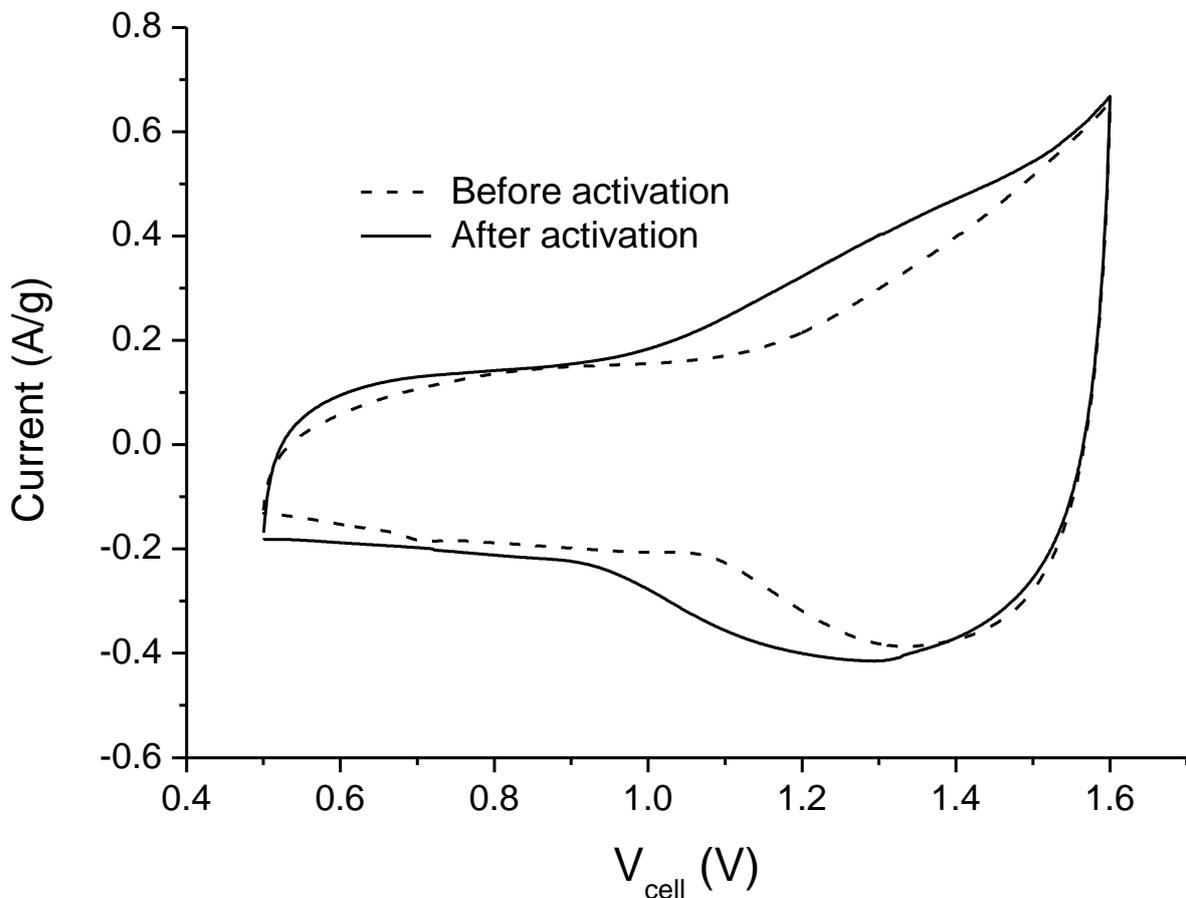
$$\frac{1}{m_{tot} \times Q_{tot}} = \frac{1}{m_{+} \times Q_{+}} + \frac{1}{m_{-} \times Q_{-}} \quad (V-4)$$



**Figure V-5 :** Etude de la fenêtre de potentiel d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), réalisée en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M, par voltamétrie cyclique à 5 mV/s, entre  $V_{min} = 0,5$  V et  $V_{max}$  variant successivement de 1,1 à 1,7 V.

### V.3.3.2. Activation

Nous venons de voir que le signal en voltamétrie cyclique d'une cellule AC/SP-initial équilibrée en charge est stable sur 10 cycles entre 0,5 et 1,6 V. On constate cependant un élargissement du voltamogramme après un grand nombre de cycles effectués en modes voltamétrique (5 mV/s) et galvanostatique (0,2 A/g) entre 0,5 et 1,6 V (Figure V-6). Ce phénomène, que l'on peut assimiler à une activation permet d'augmenter la capacité en décharge de 16%, qui passe ainsi de 14,3 à 16,6 mA.h/g. On note également que le pic cathodique vers 1,3 V s'intensifie, suggérant ainsi qu'une part plus grande de l'oxyde de cobalt est oxydée après activation.

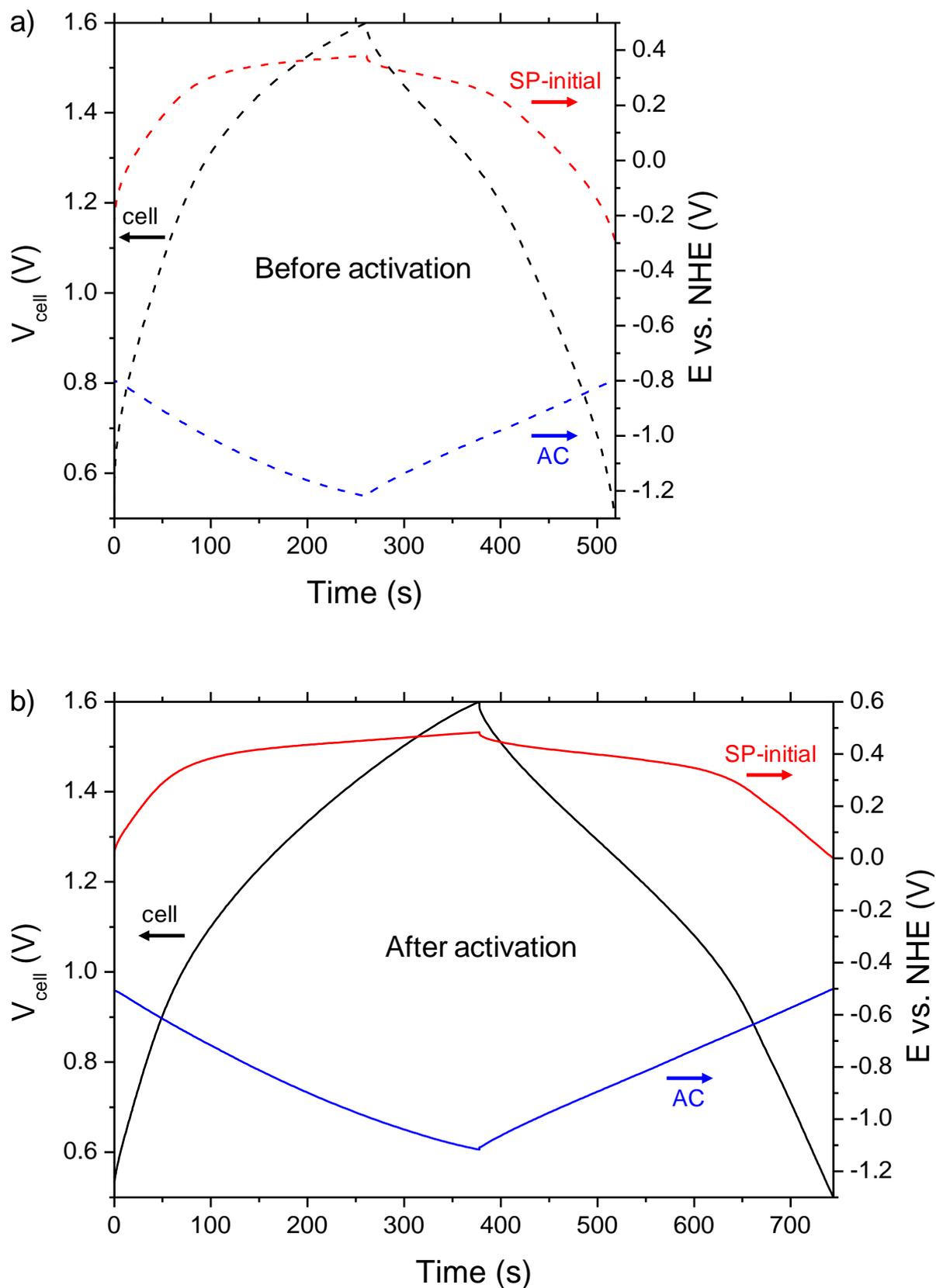


**Figure V-6 :** Voltamogrammes d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), réalisés en cellule Swagelok® trois électrodes dans KOH 5M, avant et après activation. Ils sont obtenus par voltamétrie cyclique opérée à 5 mV/s entre 0,5 et 1,6 V.

Afin de comprendre l'origine de phénomène, intéressons-nous à l'évolution des potentiels absolus des électrodes positive et négative. La Figure V-7 présente deux cycles galvanostatiques (charge + décharge) effectués avant (Figure V-7a) et après (Figure V-7b) l'étape d'activation. On remarque tout d'abord que la plage de potentiels sur laquelle cycle l'oxyde de cobalt diminue

pendant la phase d'activation (0,68 à 0,49 V), alors que celle du carbone activé augmente de manière significative (0,43 à 0,62 V). Cela indique une plus forte participation de cet dernier dans le processus électrochimique. De plus, les potentiels absolus des deux électrodes se décalent vers les hautes valeurs de potentiels. Ainsi, le potentiel de fin de charge de l'électrode positive augmente de 0,1 V pendant la phase d'activation, passant de 0,38 V à 0,48 V vs. ENH. Cet écart peut sembler faible à priori, mais il faut rappeler que dans le voltamogramme de SP-initial, l'énergie est majoritairement concentrée entre 0,3 et 0,6 V vs. ENH. Ainsi, le décalage de la fenêtre de potentiel de SP-initial vers les plus hautes valeurs de potentiel permet d'oxyder une part significativement plus grande d'oxyde de cobalt, conduisant ainsi à l'augmentation de capacité soulignée par la mesure de voltamétrie cyclique. On retrouve ce résultat dans la courbe de cyclage galvanostatique où le temps de décharge s'allonge de 257 à 366 secondes au cours de la phase d'activation, ce qui traduit une hausse de la capacité en décharge de 14,3 à 20,3 mA.h/g (+42%).

La mesure de voltamétrie cyclique et le cyclage galvanostatique décrits précédemment ont été réalisés sur deux supercondensateurs distincts, mais préparés de manière identique. Les valeurs de capacité évaluées avant activation par les deux techniques sont en très bon accord – on obtient 14,3 mA.h/g dans les deux cas –, mais diffèrent largement après la phase d'activation, avec des valeurs de 16,6 mA.h/g pour la voltamétrie et de 20,3 mA.h/g pour le cyclage galvanostatique. Si l'on peut penser à priori que l'écart observé provient de la différence des techniques utilisées, la similitude des valeurs obtenues avant activation laisse supposer que celui-ci est plutôt lié aux processus intervenant pendant la phase d'activation. En effet, celle-ci n'a pas été rigoureusement identique pour les deux techniques, bien qu'un grand nombre de cycles voltamétrique et galvanostatique aient été effectués dans les deux cas. Quoi qu'il en soit, malgré l'étude de différentes procédures, nous n'avons pu dégager aucune tendance expliquant clairement le mécanisme d'activation des supercondensateurs hybride AC/SP-initial équilibrés en charge ( $R = 0,74$ ). Par conséquent, nous avons arbitrairement sélectionné un protocole d'activation, correspondant à celui ayant conduit à la plus forte augmentation de capacité. Ainsi, dans toute la suite de l'étude, les cellules de supercondensateur ont subi une phase d'activation – consistant en 30 cycles galvanostatiques à 0,2 A/g entre 0,5 et 1,6 V – avant tout test électrochimique.



**Figure V-7 :** Cycles de charge/décharge d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), réalisés en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M, (a) avant et (b) après activation. Ils sont obtenus par cyclage galvanostatique opéré à 0,2 A/g, entre 0,5 et 1,6 V.

### V.3.3.3. Cellule activée

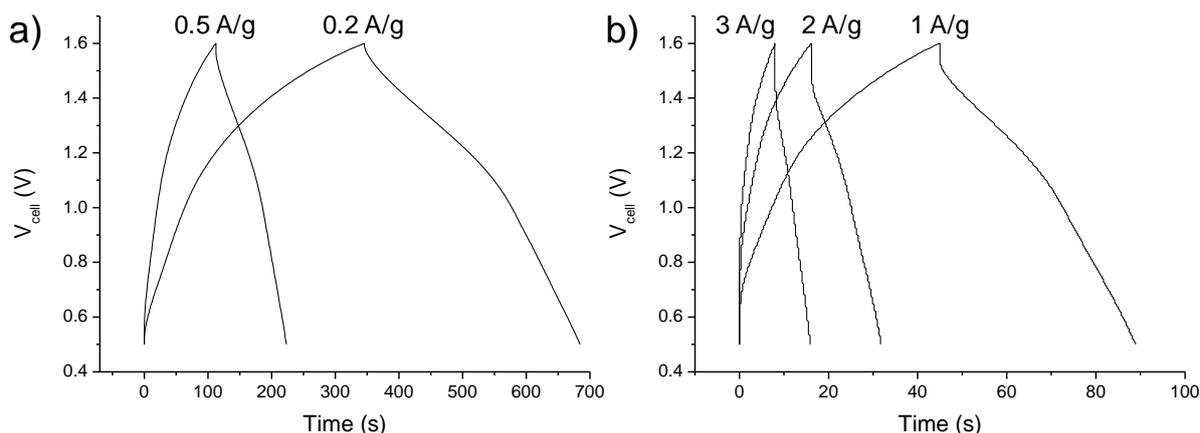
La réponse en courant d'une cellule de supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R = 0,74$ ), activée selon le protocole décrit dans la partie précédente, a été étudiée entre 0,5 et 1,6 V par cyclage galvanostatique, pour des valeurs de courant variant de 0,2 à 3 A/g. Les courbes de charge/décharge obtenues sont présentées dans la Figure V-8 et font apparaître trois régimes différents.

En début de charge et de décharge, on note un saut de potentiel – croissant avec les valeurs d'intensités – qui est lié à la résistance série de la cellule,  $R_{ohm}$ . Soient  $V_{+I}$  et  $V_{-I}$  les tensions de cellule mesurées respectivement à la fin de la charge (dernier point avant l'inversion du courant) et au début de la décharge (premier point après application du courant de décharge), on peut alors évaluer la résistance série de la cellule grâce à la relation (V-5). La mesure est effectuée à 5 Hz puisque 0,2 s séparent l'enregistrement des deux points.

$$R_{ohm} = \frac{V_{+I} - V_{-I}}{2 |I|} \quad (V-5)$$

On obtient alors en moyenne 1,47  $\Omega$  sur l'ensemble des courbes de la Figure V-8, ou encore 1,40  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  en considérant la surface géométrique des électrodes (0,950  $\text{cm}^2$ ).

On note ensuite au-dessus de 1,1 V une partie curviligne et non symétrique entre la charge et la décharge, correspondant à un processus redox, i.e. l'oxydation de l'électrode à base de cobalt. La partie de la courbe située en-dessous de 1,1 V est quant à elle quasi-linéaire et traduit un comportement capacitif. Ainsi, comme cela était suggéré par la Figure V-3, la réponse électrochimique du supercondensateur est gouvernée par le carbone activé pour les basses tensions de cellule (< 1,1 V environ), puis par l'oxyde de cobalt aux tensions plus élevées. Par ailleurs, à mesure que l'intensité augmente, la courbe de décharge devient de plus en plus linéaire et les capacités calculées à partir des courbes de décharge diminuent (de 18,7 mA.h/g à 0,2 A/g jusqu'à 6,5 mA.h/g à 3 A/g). On peut en déduire que le comportement du supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R = 0,74$ ) se rapproche de celui d'un supercondensateur AC/AC à haut régime, et tend vers celui d'une batterie à bas régime en fournissant des capacités plus élevées.



**Figure V-8 :** Cycles de charge/décharge galvanostatique d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), réalisés en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M (entre 0,5 et 1,6 V) pour les courants suivants : 0,2, 0,5, 1, 2 et 3 A/g.

### V.3.4. Influence du rapport des masses ( $0,5 \leq R \leq 1,25$ )

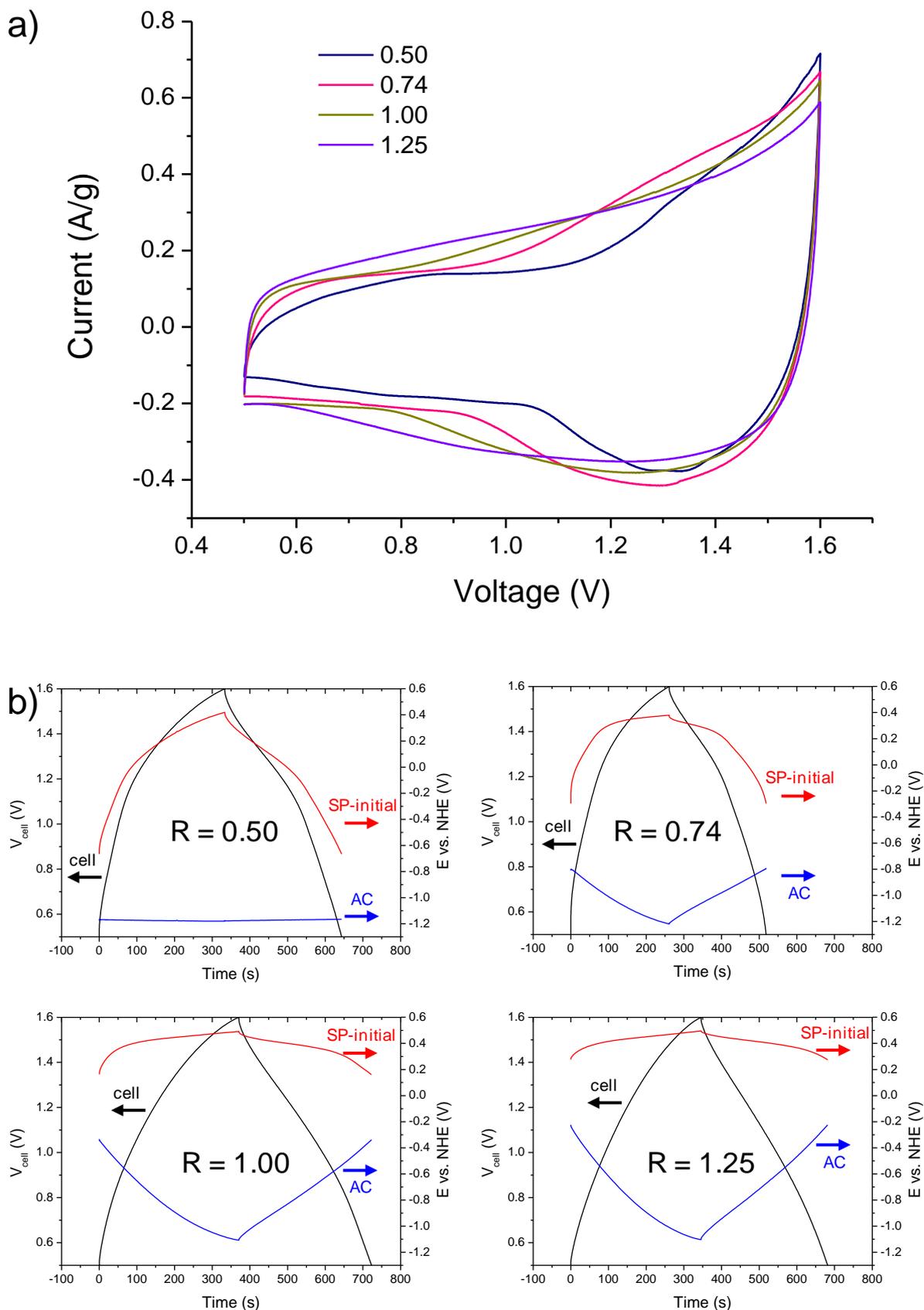
#### V.3.4.1. Etude à bas régime

Dans le cadre de l'optimisation des performances du supercondensateur AC/SP-initial, nous avons testés des rapports de masses différents de celui correspondant à un équilibre des charges positives et négatives (0,74). En effet, contrairement à la caractérisation électrochimique indépendante des deux électrodes où le potentiel de l'électrode testée est parfaitement contrôlé, les potentiels des deux électrodes peuvent varier de manière indépendante dans une cellule de supercondensateur. Par conséquent, le rapport de masse optimal peut être différent de celui prédit au moyen des caractérisations préliminaires. Demarconnay et al. ont notamment montré que le supercondensateur AC/MnO<sub>2</sub> présente de meilleures performances en milieu neutre lorsque l'électrode positive (MnO<sub>2</sub>) est surcapacitive, avec un rapport  $R$  optimal de 2,5 ( $R = 2,00$  lorsque les charges sont en équilibre) [3]. Dans notre cas, cet effet est renforcé par la forme non capacitive du voltamogramme de SP-initial et le faible recouvrement entre les voltamogrammes de SP-initial et du carbone activé. Nous avons ainsi étudié une configuration dans laquelle le carbone activé présente un excès de charges par rapport au cobalt ( $R = 0,50$ ), et deux autres comportant une électrode positive SP-initial surcapacitive ( $R = 1,00$  et  $R = 1,25$ ).

La Figure V-9a présente les voltamogrammes obtenus pour les quatre configurations décrites plus haut. Lorsque la masse de l'électrode au cobalt augmente, i.e. pour des valeurs de  $R$  croissantes, on observe un élargissement du voltamogramme aux basses tensions (0,5 à 1,2 V) ainsi qu'une diminution de l'intensité de l'enveloppe au niveau des pics d'oxydation (1,5 - 1,6 V) et de réduction

de l'oxyde de cobalt, excepté pour  $R = 0,50$  (1,1 - 1,5 V). Ces deux tendances suggèrent une augmentation de la contribution du carbone activé, en accord avec la discussion de la partie précédente (V.3.3.3) qui a établi une prédominance du carbone activé entre 0,5 et 1,1 V puis de l'oxyde aux tensions supérieures. En effet, pour  $R > 0,74$ , l'électrode de carbone activé devient limitante en termes de charges et conditionne d'une part le courant en empêchant le matériau SP-initial de se charger/décharger autant que sa quantité de charge accessible le permettrait. D'autre part, cette situation va avoir tendance à accroître la quantité de charge échangée avec le carbone activé. Ce mécanisme justifie ainsi les deux phénomènes observés sur les voltammogrammes. En outre, il faut remarquer que l'étape d'activation a beaucoup moins d'influence sur les cellules dont l'électrode positive est surcapacitive (non équilibrées) que pour celle préparée avec  $R = 0,74$  (systèmes équilibré). On peut alors supposer que dans le cas des cellules non équilibrées, l'électrode limitante impose le courant et le signal de voltammétrie se stabilise rapidement. A l'inverse, dans le cas du supercondensateur équilibré en charge, la contribution des deux électrodes varie autour de la position d'équilibre, "hésitant" entre les deux, ce qui pourrait expliquer les problèmes de reproductibilité rencontrés sur les mesures de voltammétrie cyclique.

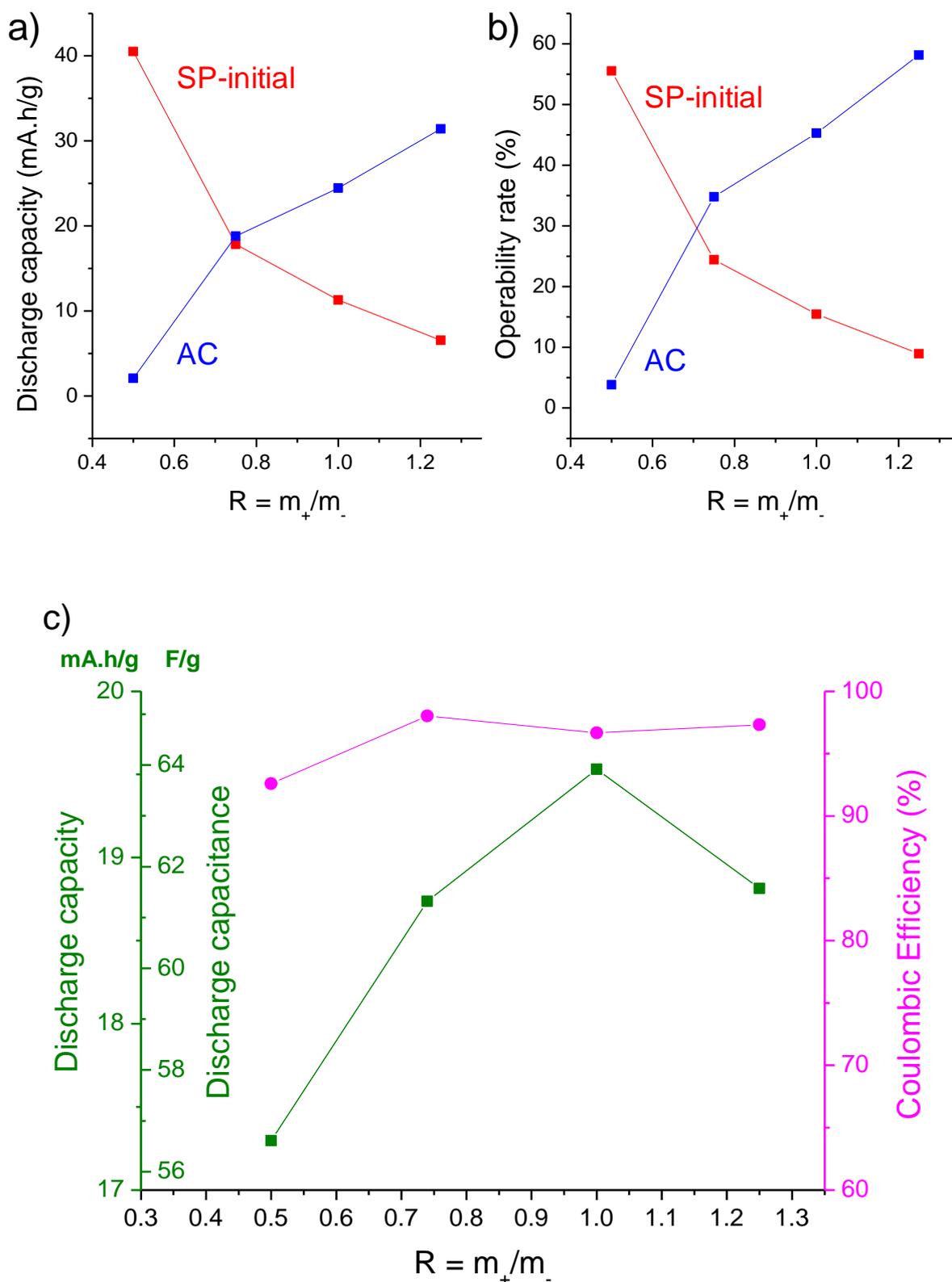
Des cyclages galvanostatiques ont également été réalisés sur les quatre types de supercondensateurs afin d'étudier l'évolution des potentiels absolus des deux électrodes; la Figure V-9b illustre les résultats obtenus. On voit très clairement que dans le cas de la cellule équilibrée en charges, les fenêtres sur lesquelles évoluent les potentiels des électrodes positive et négative, respectivement 0,68 et 0,43 V, sont à peu près équivalentes. Cependant, l'introduction d'un excès de charge dans une électrode tend fortement à augmenter sa fenêtre de potentiels au détriment de celle de l'électrode de signe opposé. Cela confirme ainsi l'hypothèse d'une participation croissante du carbone activé quand la valeur de  $R$  augmente, et inversement pour l'oxyde de cobalt. Pour  $R = 0,50$ , la contribution du carbone activé est quasi-nulle puisque la fenêtre de potentiel associée à de dernier s'étend sur 0,02 V. Néanmoins, pour  $R = 1,00$  et  $R = 1,25$ , SP-initial évolue sur une fenêtre de potentiels non négligeable (respectivement 0,33 et 0,22 V), qui, associée à des potentiels absolus élevés (0,16 à 0,50 V), devrait conduire à des capacités correctes.



**Figure V-9 :** Comparaison des voltamogrammes et des courbes de charge/décharge obtenues sur des supercondensateurs hybride AC/SP-initial, préparés avec différents rapports de masse  $R$  entre les électrodes positive et négative : 0,50, 0,74, 1,00 et 1,25. Les mesures ont été réalisées en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M (entre 0,5 et 1,6 V) par (a) voltamétrie cyclique à 5 mV/s et (b) cyclage galvanostatique à 0,2 A/g.

Grâce à l'utilisation d'une électrode de référence dans la cellule Swagelok<sup>®</sup>, il est possible d'extraire les capacités relatives aux électrodes positive et négative à partir des voltamogrammes de la Figure V-9a. Les capacités en décharge obtenues sont représentées dans la Figure V-10a et confirment les mécanismes discutés plus haut. En effet, l'augmentation de la masse relative d'oxyde de cobalt induit un accroissement de la capacité liée à l'électrode de carbone activé, parallèlement à une diminution de celle relative à SP-initial. On peut d'ailleurs remarquer que les valeurs de capacité des deux électrodes sont égales (autour de 18 mA.h/g) pour la cellule préparée avec  $R = 0,74$ . Cela conforte les capacités maximales déterminées lors de l'étude électrochimique préliminaire des deux matériaux d'électrode. De plus, en considérant ces valeurs maximales comme références, on peut évaluer les pourcentages d'exploitation des électrodes à base de SP-initial et carbone activé. La Figure V-10b montre ainsi que les pourcentages sont assez faible ( $< 60\%$ ), quelles que soient les valeurs du rapport  $R$  ou les électrodes considérées. Même dans le cas où seul le matériau SP-initial est électrochimiquement actif (pour  $R = 0,50$ ) seulement 56% de la capacité maximale de ce dernier peut être extraite lors de la décharge. En outre, il n'est pas possible d'augmenter les tensions de cellule – seule voie d'amélioration de ces pourcentages d'exploitation – car la partie V.3.3.1 a montré qu'au-delà de 1,6 V l'oxydation du cobalt et en compétition avec le dégagement d'hydrogène/oxygène.

Finalement, les capacités totales en décharge des quatre configurations de cellule sont reportés dans la Figure V-10c, avec les rendements coulombiques associés ; ces valeurs sont extraites des cycles galvanostatiques de la Figure V-9b. On remarque tout d'abord que les capacités déterminées pour les différents systèmes se situent dans un faible intervalle, compris entre 17 et 20 mA.h/g. Ainsi, le supercondensateur préparé avec un rapport  $R = 1,00$  présente la plus forte capacité en décharge (19,5 mA.h/g ou 63,9 F/g), mais la différence avec les autres systèmes est peu significative. Les rendements coulombiques sont quant à eux supérieurs à 97% (excepté pour  $R = 0,50$ ), ce qui devrait permettre une bonne stabilité en cyclage.



**Figure V-10 :** Comparaison des performances électrochimiques des supercondensateurs hybride AC/SP-initial préparés avec différents rapports de masse  $R$  (entre électrodes positive et négative) : 0,50, 0,74, 1,00 et 1,25.

Les données sont extraites de voltamétries cycliques réalisées en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M, à 5 mV/s (entre 0,5 et 1,6 V). (a) Capacités en décharge et (b) pourcentages d'exploitation associées aux électrodes positives et négatives. Les valeurs de capacités sont rapportées à la masse de matériau actif relatif à chaque électrode. (c) Capacités en décharge et rendements coulombique de la cellule complète. Les capacités sont rapportées à la masse totale de matériaux actifs (SP-initial + AC).

### V.3.4.2. Etude en puissance

Les densités d'énergie et de puissance sont des paramètres importants pour caractériser les sources de puissance que sont les supercondensateurs. Dans cette optique, les diagrammes de Ragone, qui présentent les densités de puissance à différentes valeurs de densité d'énergie, ont été établis pour les différentes cellules étudiées. La puissance moyenne  $P_{moyenne}$  et l'énergie moyenne  $E_{moyenne}$  ont été déterminées à partir de cyclages galvanostatiques réalisés entre 0,5 et 1,6 V, à des courants compris entre 0,2 et 5 A/g. La méthode est la suivante.  $P_{moyenne}$  est défini par la relation (V-6), avec  $\Delta V = (V_{max} + V_{min})/2$ ,  $V_{max}$  et  $V_{min}$  respectivement les tensions de fin de charge et de fin de décharge (V),  $I$  le courant appliqué (A), et  $m$  la masse totale de matériau actif dans la cellule (kg) :

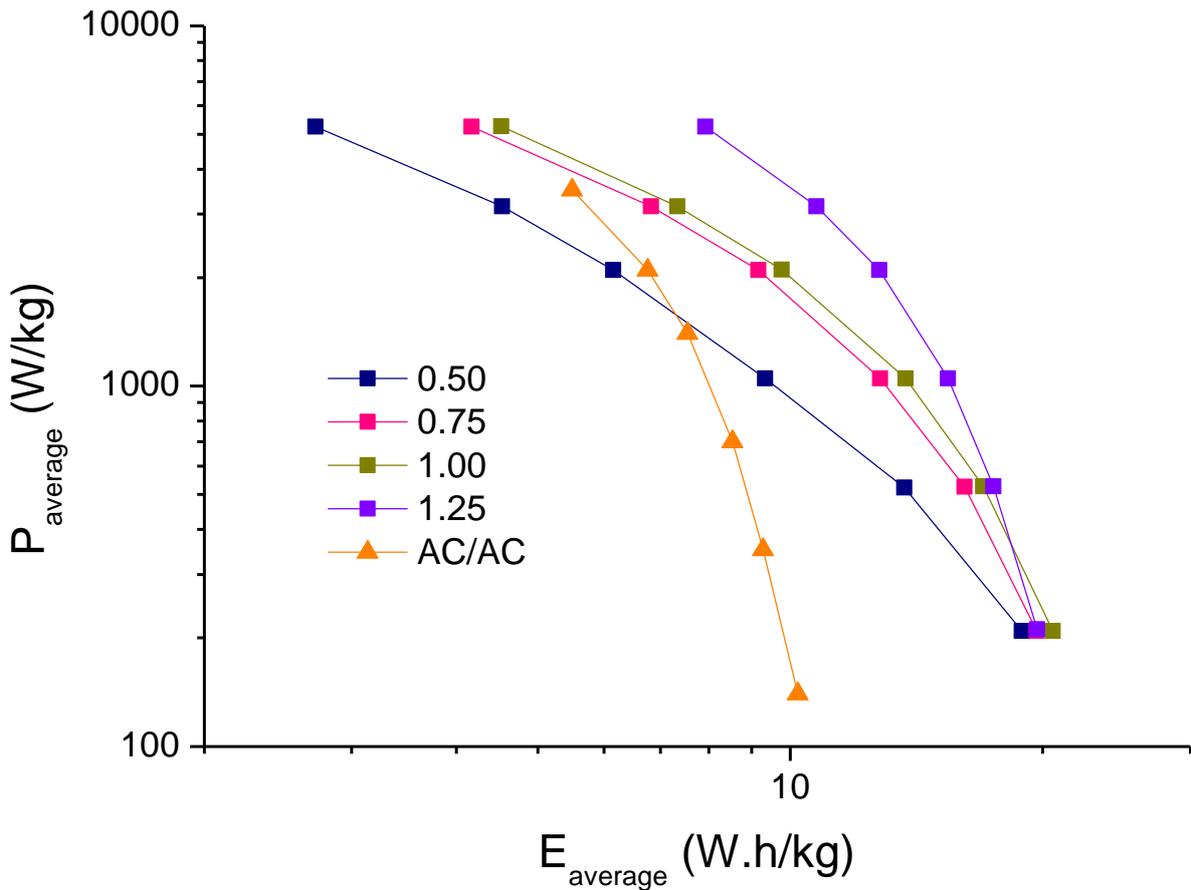
$$P_{moyenne} = \frac{\Delta V \cdot I}{m} \quad (W/kg) \quad (V-6)$$

$E_{moyenne}$  est déduite de  $P_{moyenne}$  par la relation (V-7), où  $t$  représente le temps de décharge (h) :

$$E_{moyenne} = P_{moyenne} \cdot t \quad (Wh/kg) \quad (V-7)$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure V-11. Les données relatives à une cellule symétrique AC/AC, et enregistrées dans les mêmes conditions, sont également reportées. On constate tout d'abord que globalement les densités d'énergie des supercondensateurs AC/SP-initial sont supérieures à celles de la cellule AC/AC. A bas régime, les valeurs des quatre supercondensateurs hybrides sont proches (autour de 20 Wh/kg pour une densité de puissance de 209 W/kg) – comme l'étaient leur capacité – et deux fois plus élevées que celles de la cellule symétrique (10,2 Wh/kg). Lorsque la puissance augmente, les densités d'énergies diminuent d'autant plus rapidement que la valeur de  $R$  est faible, i.e. que la masse relative de carbone activé est faible. En effet, le stockage électrostatique des charges dans le matériau AC est beaucoup moins affecté par la vitesse, que le stockage – essentiellement faradique – de l'électrode SP-initial.

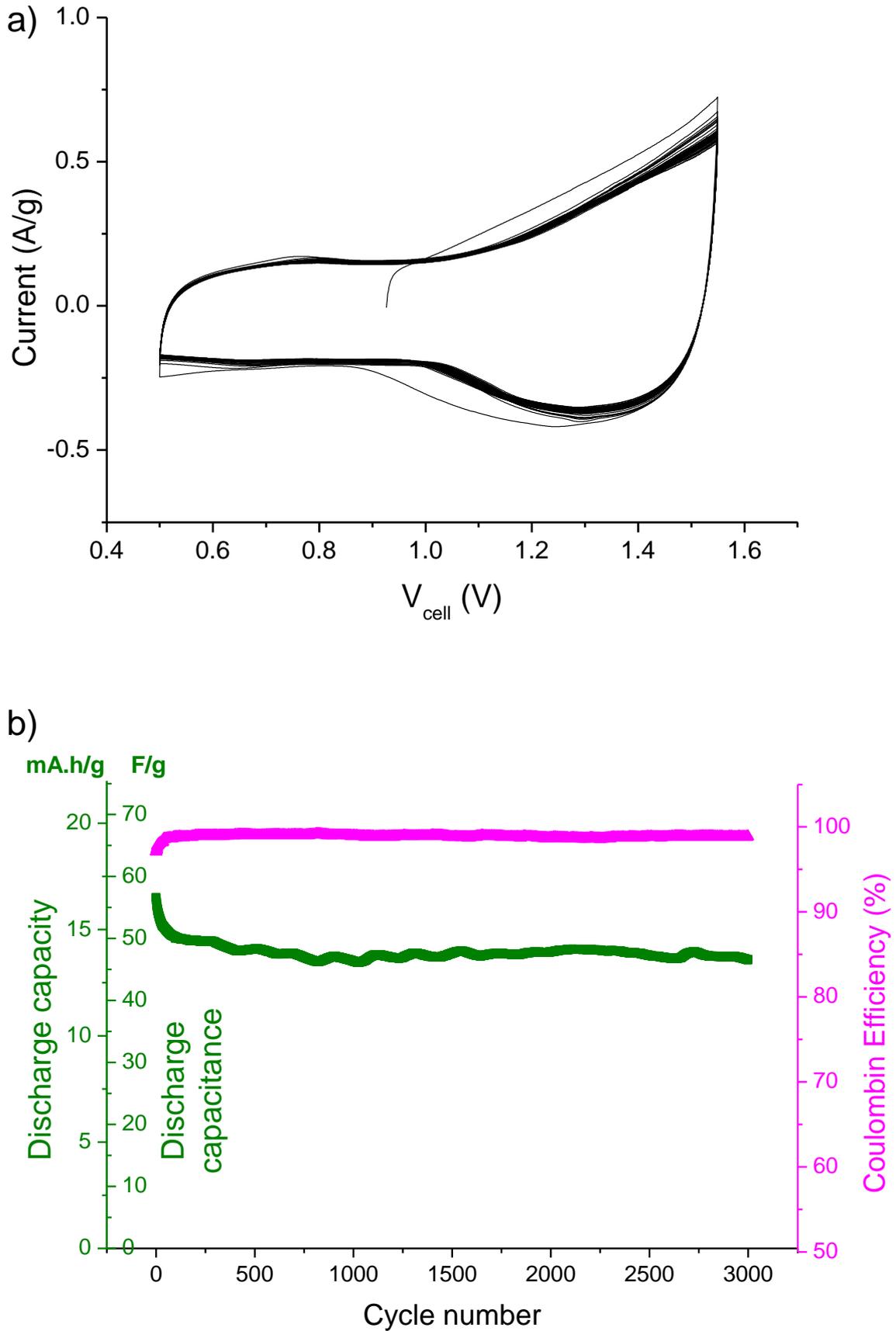
Les diagrammes de Ragone montrent enfin que les énergies les plus élevées sont obtenues avec le supercondensateur AC/SP-initial préparé avec  $R = 1,25$ . Sa densité d'énergie atteint 19,7 Wh/kg à 212 W/kg, et se situe encore à 7,9 Wh/kg pour une densité de puissance de 5250 W/kg. Il offre ainsi une évolution en puissance comparable à la cellule symétrique AC/AC, mais avec des densités d'énergie deux fois plus importante.



**Figure V-11** : Diagrammes de Ragone des supercondensateurs hybride AC/SP-initial préparés avec les rapports de masse  $R$  (entre électrodes positive et négative) suivants : 0,50, 0,74, 1,00 et 1,25. Ils sont comparés avec les résultats obtenus sur un supercondensateur symétrique AC/AC dans les mêmes conditions (entre 0,5 et 1,6 V).

### V.3.5. Vieillessement électrochimique

Le vieillissement électrochimique d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R = 0,74$ ) a été étudiée par voltamétrie cyclique à 5 mV/s, entre 0,5 et 1,6 V (Figure V-12a). La Figure V-12b présente l'évolution de la capacité en décharge et du rendement coulombique en fonction du nombre de cycles. Elle montre une stabilité électrochimique correcte puisque le supercondensateur fourni encore 82% de la capacité initiale après de 3000 cycles. Le vieillissement du système est surtout marqué sur les 100 premiers cycles. Ainsi, la perte de capacité n'est plus que de 7% entre les cycles 101 et 3000. Concernant le rendement coulombique, les valeurs obtenues sont supérieures à 97%, c'est-à-dire au-dessus de la limite inférieure garantissant une réversibilité correcte du système. On note même une légère augmentation du rendement coulombique au cours du cyclage (de 97,1 à 98,9%), attribuable à un léger recalage des potentiels des deux électrodes.



**Figure V-12 :** (a) Voltammogrammes d'un supercondensateur hybride AC/SP-initial ( $R=0.74$ ), réalisés en cellule Swagelok<sup>®</sup> trois électrodes dans KOH 5M, à 5 mV/s entre 0,5 et 1,6 V (3000 cycles). (b) Evolution de la capacité cathodique et du rendement coulombique associés.

### V.3.6. Comparaison avec les autres systèmes aqueux

Nous avons établi dans les parties précédentes que le supercondensateur hybride AC/SP-initial préparé avec  $R = 1,25$  conduit aux meilleures performances électrochimiques. En effet, si sa capacité (61,6 F/g) n'est pas significativement éloignée de celles obtenues pour les autres compositions, il montre le meilleur comportement en puissance (perte d'énergie la plus faible).

Dans la littérature, les cellules asymétriques AC/MnO<sub>2</sub> constituent la majorité des travaux et présentent des capacités comprises entre 29 et 57,7 F/g en milieu neutre [4-10,3,11], voire 63 F/g avec une électrode positive composite graphène-MnO<sub>2</sub> [12]. D'autres matériaux sont néanmoins considérés en milieu neutre, tels que le système AC/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (32,5 F/g), ou encore AC/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [13] qui conduit à des performances attractives avec près de 91 F/g [14]. Mais les capacités les plus élevées sont obtenues en milieu basique avec des oxydes/hydroxydes de nickel ou de cobalt, comme le montrent les cellules asymétriques à base d'oxydes mixtes de nickel-cobalt (60 - 97 F/g) [15,16], d'hydroxydes de cobalt (72 - 77 F/g) [17-19] ou d'hydroxydes de nickel (50,6 - 88,8 F/g) [20,21]. La capacité la plus élevée provient d'une cellule préparée à partir d'hydroxyde de nickel substitué à l'aluminium (127 F/g) [22]. Les autres systèmes en milieu basique, AC/MnO<sub>2</sub> (44,4 - 62,4 F/g) [23,24] et AC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (37,9 F/g) [25] restent un peu en retrait. Ainsi, les capacités obtenues sur nos supercondensateurs hybrides AC/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> les placent en très bonne position parmi les cellules complètes de supercondensateurs hybrides en milieu aqueux.

## V.4. Conclusion

L'étude menée dans le chapitre IV sur les matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, puis celle réalisée au début de ce chapitre sur le carbone activé, ont permis de définir les propriétés électrochimiques (capacité et domaine de stabilité notamment) des matériaux constituant les électrodes positive et négative du supercondensateur AC/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cette étape est indispensable au bon déroulement de la phase d'équilibrage de la cellule. En accord avec ces résultats préliminaires, les premiers travaux ont montré que le domaine de stabilité de la cellule complète se situe entre 0 et 1,60 V. Toutefois, devant la faible activité électrochimique du système en-dessous de 0,5 V, la fenêtre d'étude a été restreinte à 0,50 - 1,60 V.

Nous nous sommes tout d'abord intéressé à une cellule équilibrée en charges ( $R = 0,74$ ) et avons mis en évidence une étape de stabilisation de ce système lorsqu'il est soumis à des cycles voltamétriques ou galvanostatiques. Celle-ci a été assimilée à une phase d'activation car elle conduit à une amélioration des performances électrochimiques. Différents rapports de masse entre

l'électrode positive et l'électrode négative ont ensuite été évalués, et attestent d'une augmentation de la contribution de l'électrode au carbone activé au fur et à mesure que sa masse relative dans le supercondensateur diminue. Excepté la configuration avec  $R = 0,50$ , les systèmes étudiés présentent des caractéristiques similaires à bas régime, avec des capacités en décharge comprises entre 17 et 20 mA.hg. L'étude en puissance permet cependant de les discriminer et attribue les meilleures performances à la cellule présentant la plus forte composition en oxyde de cobalt ( $R = 1,25$ ). Ce résultat est en accord avec les travaux de Demarconnay et al. qui ont démontré une amélioration des performances du système AC/MnO<sub>2</sub> avec une électrode positive surcapacitive.

De plus, les densités d'énergie associées à ce supercondensateur optimal ( $R = 1,25$ ) sont environ deux fois plus élevées que celles mesurées sur une cellule symétrique AC/AC dans les mêmes conditions, le comportement en puissance étant ensuite similaire pour les deux. Ceci démontre que l'un des objectifs de cette thèse – à savoir l'augmentation des densités d'énergie – a été atteint. Cependant, l'examen des capacités a montré que les charges des deux électrodes sont peu exploitées. Ainsi, toujours dans le supercondensateur optimal, les capacités maximales des électrodes de cobalt et de carbone activé ne sont utilisées qu'à 9 et 58% respectivement. Néanmoins, le fait que l'électrode redox ne soit pas totalement exploitée permet d'améliorer la stabilité en cyclage (par rapport à une cellule équilibrée).

Finalement, le supercondensateur hybride AC/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> optimal ( $R = 1,25$ ) possède une capacité en décharge très attractive (61,6 F/g) qui place ce système parmi les plus performants de la littérature.

## V.5. Références

- [1] E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **40**, 1775–1787 (2002).
- [2] K. Jurewicz, E. Frackowiak, and F. Béguin, *Appl. Phys. A*, **78**, 981–987 (2004).
- [3] L. Demarconnay, E. Raymundo-Pinero, and F. Béguin, *J. Power Sources*, **196**, 580–586 (2011).
- [4] M. S. Hong, S. H. Lee, and S. W. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A227–A230 (2002).
- [5] T. Brousse, M. Toupin, and D. Belanger, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A614–A622 (2004).
- [6] V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, and F. Béguin, *J. Power Sources*, **153**, 183–190 (2006).
- [7] Y. Xue, Y. Chen, M.-L. Zhang, and Y.-D. Yan, *Mater. Lett.*, **62**, 3884–3886 (2008).
- [8] Q. Qu, Y. Shi, S. Tian, Y. Chen, Y. Wu, and R. Holze, *J. Power Sources*, **194**, 1222–1225 (2009).
- [9] C. Xu, H. Du, B. Li, F. Kang, and Y. Zeng, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A435–A441 (2009).
- [10] Q. Qu, L. Li, S. Tian, W. Guo, Y. Wu, and R. Holze, *J. Power Sources*, **195**, 2789–2794 (2010).
- [11] P.-C. Gao, A.-H. Lu, and W.-C. Li, *J. Power Sources*, **196**, 4095–4101 (2011).
- [12] Z. Fan, J. Yan, T. Wei, L. Zhi, G. Ning, T. Li, and F. Wei, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2366–2375 (2011).
- [13] Y.-g. Wang and Y.-y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A450–A454 (2006).
- [14] L.-M. Chen, Q.-Y. Lai, Y.-J. Hao, Y. Zhao, and X.-Y. Ji, *J. Alloys Compd.*, **467**, 465–471 (2009).
- [15] J.-W. Lang, L.-B. Kong, M. Liu, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1341–A1346 (2010).
- [16] C. Tang, Z. Tang, and H. Gong, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A651–A656 (2012).
- [17] Y.-G. Wang, L. Cheng, and Y.-Y. Xia, *J. Power Sources*, **153**, 191–196 (2006).
- [18] L.-B. Kong, M. Liu, J.-W. Lang, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A1000–A1004 (2009).
- [19] L.-B. Kong, M. Liu, J.-W. Lang, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, S9–S9 (2010).
- [20] Y.-g. Wang, L. Yu, and Y.-y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A743–A748 (2006).
- [21] Z. Tang, C.-h. Tang, and H. Gong, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 1272–1278 (2012).
- [22] J.-W. Lang, L.-B. Kong, M. Liu, Y.-C. Luo, and L. Kang, *J. Solid State Electrochem.*, **14**, 1533–1539 (2010).
- [23] A. Yuan and Q. Zhang, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1173–1178 (2006).
- [24] A. Yuan, X. Wang, Y. Wang, and J. Hu, *Energy Conver. Manage.*, **51**, 2588–2594 (2010).
- [25] X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao, and J. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2643–2646 (2009).



---

## **Conclusion générale et perspectives**

---



## Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ces travaux de thèse étaient triples. Il s'agissait dans un premier temps d'optimiser la synthèse d'oxydes de cobalt nanométriques, en étudiant notamment leur milieu de synthèse et leur température de recuit, afin d'obtenir les matériaux les plus performants en tant que matériau d'électrode positive pour supercondensateur hybride. Le second objectif portait sur l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux optimisés. Sur la base de ces résultats, le troisième objectif proposait enfin de réaliser une cellule complète de supercondensateur hybride carbone activé/nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

La précipitation de nitrates de cobalt à basse température ( $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ), en présence d'un agent oxydant, dans des milieux alcalins concentrés, conduit à des oxydes de cobalt nanométriques de type spinelle. L'étude de différents milieux alcalins a révélé une forte influence de la présence de LiOH dans le milieu de synthèse sur les propriétés électroniques des matériaux obtenus. Ainsi, la phase qui présente la conductivité électronique la plus élevée, i.e.  $\text{SP}_{\text{ternaire},x9\text{OH}}$  (ou SP-initial), est préparée dans le milieu alcalin le plus concentré en LiOH et possède le taux de lithium le plus élevé.

Cette phase, de formule du type  $\text{H}_x\text{Li}_y\text{Co}_{3.6}\text{O}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , contient de nombreux défauts – ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ , lacunes de cobalt – dans sa structure, qui expliquent l'existence d'ions  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique. De plus, la présence de ces derniers est à l'origine des bonnes propriétés électroniques mesurées (environ  $5 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$  à température ambiante, soit 2 ordres de grandeur de plus que la conductivité de HT- $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), car ils permettent une délocalisation électronique dans leur voisinage via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du cobalt (valence mixte  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ ). Toutefois, le faible taux de  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+} \approx 0,1 - 0,2$ ) n'autorise pas une délocalisation à l'échelle du matériau, mais seulement sur des domaines restreints et localisés. La conductivité des phases spinelles nanométriques lithiées est alors expliquée par un mécanisme de hopping entre domaines métalliques (situés autour des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$ ), séparés par des domaines peu conducteurs.

Nous avons montré ensuite que l'application d'un traitement thermique au matériau SP-initial conduit à une augmentation de la conductivité. En effet, lorsque la température augmente, le départ des protons entraîne des modifications de structure et de composition mettant en jeu une augmentation du taux d'occupation du cobalt dans les sites tétraédriques, ainsi que la formation d'ions  $\text{Co}^{4+}$  dans les sites octaédrique de la structure spinelle. Ces phénomènes induisent alors un accroissement du rapport  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  dans le réseau octaédrique ainsi qu'une diminution du nombre

de défauts, conduisant finalement à l'augmentation de conductivité électronique observée. Ainsi, les matériaux chauffés à des températures comprises entre 150 et 300 °C présentent les conductivités les plus élevées, autour de  $10^{-1}$  S/cm, soit un gain de 3 ordres de grandeur par rapport à la phase spinelle initiale. Par ailleurs, la surface spécifique des matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> présente des valeurs élevées ( $> 190$  m<sup>2</sup>/g) pour des températures de recuit comprises entre 25 et 200 °C, puis diminue fortement aux températures supérieures. Par conséquent, le matériau préparé à 200 °C constituait le meilleur compromis entre conductivité électronique et surface spécifique ( $\sigma_{RT} = 0,083$  S/cm et  $S_{BET} = 180$  m<sup>2</sup>/g) et apparaissait donc, du point de vue de ses propriétés physiques, comme le candidat optimal pour l'application de matériau d'électrode.

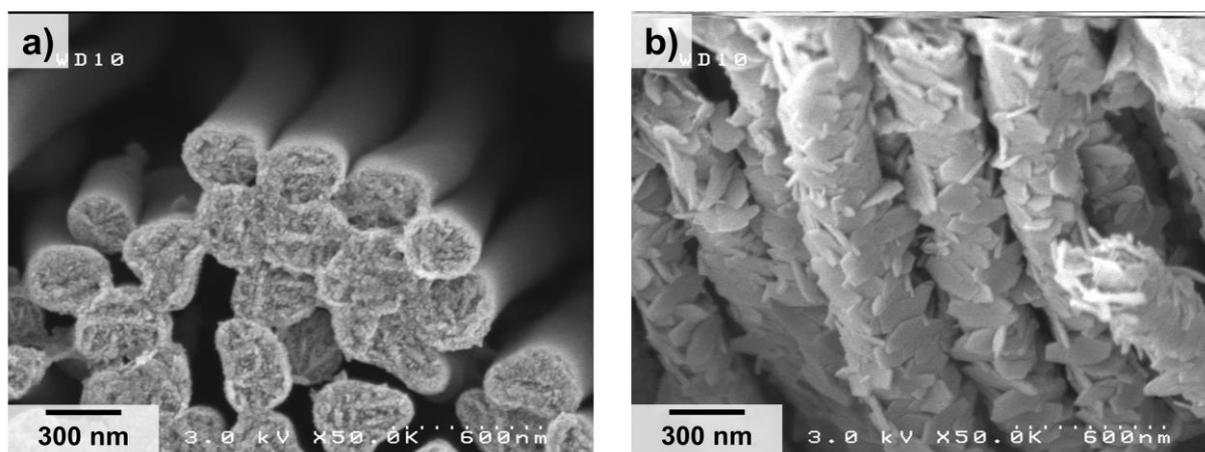
Nous avons alors cherché à valider les résultats de l'étude physico-chimique en évaluant les propriétés électrochimiques des matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Après optimisation du système électrochimique, il s'avère que le traitement thermique du matériau SP-initial à 200 °C n'induit pas d'augmentation de capacité, en dépit d'une diminution significative de la résistance dans le matériau actif. Ceci a été attribué à la forte chute ohmique liée au montage électrochimique, qui nivelle les performances électrochimiques des composés SP-initial et SP-200. Nous avons également pu vérifier que les matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> présentent deux modes de stockage des charges, l'un électrostatique basé sur la double couche électrochimique (24% de la capacité massique) et l'autre faradique via l'oxydation et la réduction du cobalt (76% de la capacité massique). Bien que les mécanismes à l'origine du stockage faradique ne soient pas encore complètement appréhendés, il semble d'une part que le degré d'oxydation du cobalt varie de +II à +IV au cours du cyclage électrochimique et d'autre part que les réactions d'oxydo-réduction s'opèrent en surface de l'électrode (environ 20% de l'épaisseur de l'électrode est électrochimiquement active). Par conséquent, la conductivité des matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'apparaît pas suffisamment élevée pour permettre une percolation totale de la matière active. Néanmoins, les performances électrochimiques des matériaux SP-initial et SP-200 sont prometteuses, avec des capacités de l'ordre de 380 F/g sur 0,6 V, et justifient pleinement leur utilisation en que matériaux pour l'électrode positive de supercondensateurs hybrides carbone activé/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Après étude des propriétés électrochimiques du carbone activé constituant l'électrode négative, une cellule complète carbone activé/nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a pu être assemblée. Différents rapports de masse entre l'électrode positive et l'électrode négative ont été évalués lors de l'équilibrage. Les meilleures performances sont obtenues lorsque l'électrode d'oxyde de cobalt est surcapacitive ( $R = 1,25$ ), présentant ainsi des densités d'énergie (20 Wh/kg pour une densité de puissance de 209 W/kg) environ deux fois plus élevées que celles mesurées sur une cellule symétrique carbone/carbone. Ceci démontre que l'objectif visant à augmenter les densités d'énergie des

supercondensateurs a été atteint. On note toutefois un faible taux d'exploitation des électrodes positive et négative, respectivement 9 et 58% pour  $R = 1,25$ . Finalement, le supercondensateur hybride carbone activé/nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  optimal ( $R = 1,25$ ) possède une capacité en décharge très attractive (61,6 F/g) qui place ce systèmes parmi les plus performants de la littérature.

L'une des principales limitations liée à ce système est le coût du cobalt, qui reste assez élevé (notamment par rapport au manganèse). La poursuite de ces travaux s'oriente donc vers des électrodes sous forme de films minces, d'autant plus que nous avons montré que seule la surface de l'électrode à base d'oxyde de cobalt est électrochimiquement active. Dans ce contexte, nous cherchons en particulier à déposer des particules d'oxydes de cobalt nanométriques à la surface d'un collecteur de courant tridimensionnel constitué de nanoplots de nickel. L'objectif est double : augmenter la surface de d'échange entre l'électrolyte et l'électrode et diminuer la quantité de cobalt déposée. Les premiers essais réalisés montrent qu'il est possible de déposer par dip coating de l'oxyde de cobalt à la surface de nanoplots de nickel (voir la figure ci-dessous). Néanmoins, l'homogénéité du dépôt ainsi que la tenue en cyclage de telles électrodes s'est avérée mauvaise. D'autres méthodes de dépôt sont envisagées afin de lever ce verrou : électrodéposition, pyrolyse de spray, électrophorèse, ...

Une seconde perspective vise à utiliser les bonnes propriétés de conduction de nos oxydes de cobalt nanométriques pour améliorer le comportement du dioxyde de manganèse usuel. Il s'agit, dans une approche d'ingénierie des matériaux, de synthétiser des nanocomposites lamellaires d'oxydes de métaux de transition mixtes Mn-Co, susceptibles d'allier les propriétés de stockage capacitif du manganèse et de conductivité électronique du cobalt.



(a) Nanoplots de nickel (collecteur de courant tridimensionnel). (b) Nanoplots de nickel recouverts de plaquettes d'oxyde de cobalt.



---

## **Annexes**

---



# Annexe A : Diffraction des rayons X

## A.1. Conditions expérimentales

### A.1.1. Acquisition des diagrammes de diffraction

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode de cobalt. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la gamme angulaire 10 - 110° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,0167° (2 $\theta$ ), une largeur active de 2,122° (2 $\theta$ ) sur le détecteur, et un temps de comptage de 800,1 s par pas (temps d'acquisition de 11 h). La préparation de l'échantillon est déterminante pour obtenir un diagramme de diffraction de bonne qualité. Pour ce faire, la poudre est tamisée au-dessus du porte-échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Cette technique permet d'obtenir une surface plane où les particules sont réparties de façon homogène, minimisant ainsi l'orientation préférentielle des cristallites.

### A.1.2. Analyse thermique suivie in situ par DRX

Pour réaliser l'analyse in situ en température, un traitement thermique est couplé avec la diffraction des rayons X en connectant un four haute température Anton Paar HTK 1200 au diffractomètre. L'échantillon est placé dans la chambre du four sous air et une première acquisition est effectuée à température ambiante. Ensuite, la température de la chambre augmente graduellement jusqu'à 650 °C à une vitesse de 3 °C/min, avec des paliers de 4 h tous les 50 °C pendant lesquels un diagramme RX est enregistré. La descente en température de la chambre a lieu de manière symétrique et un dernier diagramme RX est enregistré à température ambiante.

Le diffractomètre utilisé est le même que précédemment, mais les conditions d'acquisition sont différentes. Les diagrammes RX sont enregistrés entre 10 et 110° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,0167° (2 $\theta$ ), une largeur active de 2,122° (2 $\theta$ ) sur le détecteur, et un temps de comptage de 299,7 s par pas (temps d'acquisition de 11 h)

## A.2. Formule de Scherrer

En première approximation, la largeur des raies de diffraction peut être reliée à la taille des domaines de cohérence des particules dans le matériau par la formule de Scherrer. Celle-ci lie la largeur intégrale d'une raie de diffraction (hkl) à la taille apparente  $L_{hkl}$  d'un cristal dans la direction normale aux plans (hkl) :

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{int} \cdot \cos(\theta_B)} \quad (\text{A-1})$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde de la radiation RX

$\beta_{int}$ , la largeur intégrale du pic de diffraction (hkl) (rapport de l'aire du pic sur sa hauteur)

$\theta_B$ , l'angle de Bragg

Notons qu'en toute rigueur, la largeur observée ( $\beta_{obs}$ ) d'un pic de diffraction est la somme de la contribution liée au matériau ( $\beta_{mat}$ ) et la contribution d'origine instrumentale ( $\beta_{inst}$ ) :

$$\beta_{obs} = \beta_{inst} + \beta_{mat} \quad (\text{A-2})$$

On devrait donc soustraire la composante instrumentale de la largeur observée. Celle-ci est néanmoins négligeable dans le cas de matériaux nanométriques présentant des raies très larges.

## A.3. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Les affinements structuraux sont réalisés sur la base de la méthode de Rietveld [1], à l'aide du programme FullProf [2]. La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées d'un poids statistique. L'affinement est conduit en deux étapes : "full pattern matching" et Rietveld.

### A.3.1. Full pattern matching (méthode de Le Bail)

Cette première étape consiste à affiner une hypothèse structurale sur la base de la position et du profil des raies de diffraction. L'intensité relative des raies n'est pas considérée dans un premier temps ; il existe un facteur d'échelle pour chaque raie de diffraction.

Le profil des raies est décrit par la fonction pseudo-Voigt (PV), qui peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne G et d'une fonction lorentzienne L :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G \quad (\text{A-3})$$

$\eta$  est la contribution lorentzienne à la forme gaussienne des pics ( $0 \leq \eta \leq 1$ ). Il varie avec l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) selon l'équation  $\eta = \eta_0 + x(2\theta)$ , avec  $x$  la contribution de la distribution spectrale de la radiation utilisée. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur ( $H$ ) des raies est exprimée par la relation de Caglioti :

$$H^2 = U^2 \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (\text{A-4})$$

avec  $\theta$  l'angle de Bragg, et  $U$ ,  $V$  et  $W$  les coefficients de Caglioti.

Les paramètres affinés sont alors les paramètres de maille et les paramètres de la fonction de profil ( $\eta_0$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ). Par ailleurs, le fond continu des matériaux étudiés (peu cristallisés) étant intense et très variable en fonction de l'angle de Bragg, il est simulé par une fonction polynomiale avec 6 paramètres.

### A.3.2. Rietveld

La deuxième étape consiste à introduire les atomes dans le squelette défini par le full pattern matching conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres supplémentaires affinés sont le facteur d'échelle (une valeur unique pour toutes les raies d'une même phase), les positions atomiques, les taux d'occupation des atomes dans les différents sites, ainsi que les facteurs de déplacement atomiques isotropes.

## Annexe B : Analyse thermique

Le comportement thermique des matériaux a été évalué par analyse thermogravimétrique (Setaram TAG 2400) couplée à la spectrométrie de masse (Balzers ThermoStar 0300AMU). Les mesures ont été effectuées sous flux d'argon, entre la température ambiante et 1000 °C. L'échantillon (30 à 50 mg) est préalablement dégazé sous argon pendant 3 h à température ambiante, puis est chauffé jusqu'à 1000 °C à une vitesse de 3 °C/min. La descente en température s'opère également à 3 °C/min.

Des mesures thermiques sous oxygène ont également été réalisées, en remplaçant l'argon par l'oxygène dans le protocole ci-dessus.

## Annexe C : Analyse chimique

La détermination de la composition chimique des matériaux a été réalisée par ICP pour le dosage des ions Li, Na et K et par microanalyse élémentaire pour le dosage des éléments C, H et N. Par ailleurs, le degré moyen d'oxydation du cobalt a été évalué par dosage iodométrique.

### C.1. ICP

La spectroscopie d'émission optique basée sur une source plasma inductif ou ICP-OES (Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) permet de doser les éléments métalliques et alcalins (à l'exception de l'hydrogène). Le plasma est formé par ionisation d'un flux gazeux et atteint une température très élevée (plusieurs milliers de degrés Kelvin). L'échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol dans le plasma où il est atomisé. Les éléments résultants, ions et atomes, sont excités et vont émettre des radiations à des longueurs d'onde caractéristiques.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Varian 720-ES. Les échantillons de poudre (10 à 20 mg) sont dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée, puis les solutions obtenues sont diluées afin d'obtenir des concentrations comprises entre 1 et 200 mg/L pour les éléments à doser.

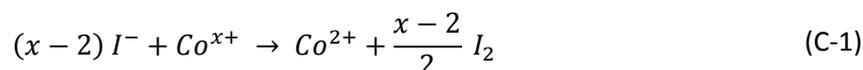
### C.2. Microanalyse élémentaire

La microanalyse élémentaire ou "analyse CHNS" repose sur la combustion flash à 920 °C de l'échantillon placé dans un creuset d'étain. La combustion libère des gaz ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  et  $SO_2$ ), qui sont ensuite séparés puis quantifiés par un détecteur catharométrique. On en déduit alors la composition du matériau en C, H, N et S. On peut également quantifier l'oxygène si le matériau ne comporte pas d'élément oxophile.

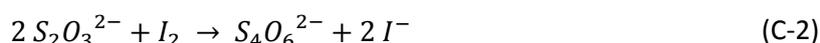
Les mesures ont été effectuées sur un analyseur Thermo Flash EA 1112 Series. La mesure de la masse étant critique dans cette caractérisation, celle-ci est déterminée avec le plus grand soin sur une balance de précision (précise au  $\mu g$ ). On pèse exactement environ 1,5 mg de poudre que l'on place dans un creuset d'étain ; deux échantillons sont préparés pour chaque matériau à analyser.

### C.3. Dosage iodométrique

Le degré moyen d'oxydation des ions cobalt ( $x$ ) a été déterminé par dosage iodométrique (dosage en retour). Les ions cobalt possédant un degré d'oxydation supérieur à 2 dans l'échantillon sont réduits en  $Co^{2+}$  par les ions iodures  $I^-$  d'une solution de KI introduite en excès, les ions  $I^-$  étant alors oxydés en diiode  $I_2$  :



Les molécules de diiode formées sont alors dosées en retour par une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$  à 0,1 M) :



La quantité de diiode formée dans la réaction (C-1) s'exprime comme suit :

$$n(I_2 \text{ formée}) = \frac{x - 2}{2} n(Co^{x+}) = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \times V_{eq} \quad (C-3)$$

où  $V_{eq}$  est le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence. On en déduit :

$$x = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{eq}}{n(Co^{x+})} + 2 \quad (C-4)$$

Afin de tenir compte de la réduction des ions iodures par l'air, une solution de référence (sans oxyde de cobalt) est également dosée ; on note  $V_{blanc}$  le volume versé à l'équivalence. Finalement, le degré d'oxydation est donné par la formule suivante :

$$x = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times (V_{eq} - V_{blanc})}{n(Co^{x+})} + 2 \quad (C-5)$$

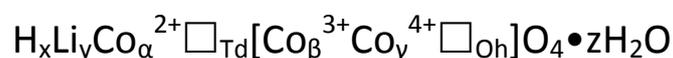
En pratique, on introduit successivement (dans cet ordre précis) dans un flacon en téflon<sup>®</sup>, 30 à 50 mg de matériau, 5 mL d'eau distillée, 10 mL d'une solution de KI à 10 g/L et 5 mL d'une solution d'HCl à 12 M. Un second flacon, constituant une solution de référence, est préparé de la même manière mais sans poudre d'oxyde de cobalt. Les deux flacons sont ensuite fermés hermétiquement puis chauffés dans une étuve à 60 °C pendant 20 heures, pour permettre la dissolution totale du matériau ainsi que la réduction des ions cobalt. Un tel protocole a pour objectif de dissoudre les poudres d'oxyde de cobalt – ce qui nécessite de les chauffer en milieu acide –, tout en évitant l'évaporation du diiode consécutive à l'augmentation de température. Cependant, il faut noter que les ions chlorures  $Cl^-$  introduits avec la solution d'HCl (utilisée pour dissoudre le matériau) sont susceptibles de réduire les ions  $Co^{x+}$  ( $x > 2$ ). Les 5 mL d'HCl sont donc introduits prudemment en dernier, afin d'éviter un contact direct des ions  $Cl^-$  avec les ions  $Co^{x+}$  qui n'ont pas encore été réduits par KI. Enfin, on laisse refroidir les deux flacons à température ambiante (pour permettre aux molécules d' $I_2$  gazeux de se liquéfier), avant de les ouvrir puis de les doser. Le volume dosé sur la

solution de référence est soustrait du volume obtenu sur la solution contenant l'échantillon, afin de prendre en compte l'oxydation des ions iodures par l'oxygène dissous ou emprisonné dans l'air contenu dans le flacon au-dessus de la solution.

Nous venons de voir que ce protocole comporte des incertitudes liées à la méthode. Afin de réduire celles liées à la mesure, un grand nombre de dosages a été réalisés pour chaque échantillon, notamment pour limiter l'incertitude sur le volume titré de la solution de référence (qui variait selon les dosages).

## C.4. Détermination des formules chimiques

Les oxydes de cobalt nanométriques étudiés dans ces travaux de thèse ont une formule chimique du type :



### Hypothèses :

- la position des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{H}^+$  n'est pas considérée dans l'établissement de cette formule
- les ions  $\text{Co}^{2+}$  sont situés en sites tétraédriques
- il existe des lacunes de cobalt en sites tétraédriques :  $\square_{\text{Td}} = 1 - \text{occ}(\text{Td})$
- les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  occupent les sites octaédriques
- il existe des lacunes de cobalt en sites octaédriques :  $\square_{\text{Oh}} = 1 - \text{occ}(\text{Oh})$
- on suppose qu'il n'y a pas de lacunes d'oxygène

Grandeurs connues : les taux d'occupation  $\text{occ}(\text{Td})$  et  $\text{occ}(\text{Oh})$  sont déterminés par affinement Rietveld, tandis que le degré d'oxydation moyen du cobalt ( $\text{do}$ ) et les rapports atomiques  $\text{Li}/\text{Co}$  et  $\text{H}/\text{Co}$  sont mesurés par analyse chimique

Grandeurs inconnues :  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

On peut alors écrire le système suivant :

$$\left. \begin{array}{l} \text{occ}(\text{Td}) = \alpha \end{array} \right\} \quad (\text{C-6})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{occ}(\text{Oh}) = \beta + \gamma \end{array} \right\} \quad (\text{C-7})$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{do} = (2\alpha + 3\beta + 4\gamma)/(\alpha + \beta + \gamma) \end{array} \right\} \quad (\text{C-8})$$

$$\left. \begin{array}{l} x + y + 2\alpha + 3\beta + 4\gamma = 8 \end{array} \right\} \quad (\text{C-9})$$

$$\left. \begin{array}{l} y = \text{Li}/\text{Co} \times (\alpha + \beta + \gamma) \end{array} \right\} \quad (\text{C-10})$$

$$\left. \begin{array}{l} z = [(\text{H}/\text{Co}) \times (\alpha + \beta + \gamma) - x]/2 \end{array} \right\} \quad (\text{C-11})$$

La relation (C-8) exprime le degré moyen d'oxydation du cobalt. L'équation (C-9) traduit l'électroneutralité de la "molécule". Elle est assurée par les ions  $\text{Li}^+$  et ajustée par une certaine quantité de protons (sous forme  $\text{H}^+$ ). Les atomes d'hydrogène restant sont considérés sous la forme d'eau adsorbée en surface du matériau ( $z\text{H}_2\text{O}$ ).

Après résolution du système, on obtient :

$$\alpha = \text{occ}(\text{Td}) \quad (\text{C-12})$$

$$\beta = \text{occ}(\text{Td}) \times (2 - \text{do}) + \text{occ}(\text{Oh}) \times (4 - \text{do}) \quad (\text{C-13})$$

$$\gamma = \text{occ}(\text{Td}) \times (\text{do} - 2) + \text{occ}(\text{Oh}) \times (\text{do} - 3) \quad (\text{C-14})$$

$$y = \text{Li/Co} \times (\alpha + \beta + \gamma) \quad (\text{C-15})$$

$$x = 8 - (y + 2\alpha + 3\beta + 4\gamma) \quad (\text{C-16})$$

$$z = [(\text{H/Co}) \times (\alpha + \beta + \gamma) - x]/2 \quad (\text{C-17})$$

## Annexe D : Spectroscopies

### D.1. Raman

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées à l'aide d'un microspectromètre Jobin Yvon Horiba Labram HR-800. Les spectres ont été enregistrés entre 115 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant une longueur d'onde incidente de 752 nm et une puissance de 10  $\mu\text{W}$  afin d'éviter toute dégradation du matériau. Aucune préparation particulière de l'échantillon n'a été nécessaire. Afin de suivre l'évolution ex situ du matériau SP-initial en fonction de la température, les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité intégrée de la bande vers 694  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière peut être supposée constante dans les matériaux chauffés si l'on admet qu'elle ne dépend que de la quantité de cobalt. Il faut noter cependant que d'autres facteurs peuvent influencer, comme la conductivité électronique [3,4]. Les spectres ont enfin été ajustés à l'aide de fonctions pseudo-Voigt pour en extraire la position et la largeur à mi-hauteur des bandes.

### D.2. Infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo Optek Nicolet 6700 FTIR équipé d'un détecteur DTGS et d'une séparatrice Ge/KBr ou d'un substrat solide permettant d'accéder au moyen (400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) et au lointain (50 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) infrarouge. Afin de limiter la contamination d'eau adsorbée, les mesures ont été effectuées sous flux d'air sec. De plus, nous avons sélectionné la technique de réflexion diffuse, particulièrement adaptée à l'étude de matériaux pulvérulents ou à surface rugueuse. Pour minimiser toute distorsion du signal, très dépendant de la granulométrie de l'échantillon, les matériaux (environ 10 % massique d'oxyde de cobalt) ont été mélangés et broyés avec du CsI (transparent dans la gamme spectrale étudiée 110 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) préalablement séché à 400 °C pendant 12 heures. Les spectres de réflectance obtenus (moyenne sur 100 acquisitions) ont ensuite été traités au moyen de la loi de Kubelka-Munk [5] qui convertit la réflectance en un signal proportionnel à un coefficient d'absorption. Comme en Raman, les spectres ont été normalisés (ici par rapport à l'intensité de la bande à 568  $\text{cm}^{-1}$  dans ce cas) et ajustés avec des fonctions pseudo-Voigt.

### D.3. RMN

Les mesures de RMN MAS ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance III équipé d'un aimant de 2,3 T. Les spectres ont été enregistrés au moyen d'une sonde MAS (rotation à l'angle magique) standard Bruker 2,5 mm en rotation à 25 kHz. Des séquences de pulse d'écho de Hahn synchronisées avec le rotor ont été utilisées (temps de refocalisation : 40  $\mu$ s, i.e. 1 période du rotor), avec des pulses à 90° de 1  $\mu$ s pour la RMN du  $^1\text{H}$  à 100 Mhz et 1,3  $\mu$ s pour la RMN du  $^7\text{Li}$  à 39,93 Mhz. 2048 scans (séquences de pulses) ont été accumulées pour le proton et entre 6400 et 9600 pour le lithium ; un temps de recyclage d'1 s sépareit chaque séquence de pulses. Les spectres obtenus ont été référencés par rapport au TMS (0 ppm) pour le proton et à une solution aqueuse de LiCl 1M (0 ppm) pour le lithium, et finalement simulés avec le programme DMFit [6].

## Annexe E : Texture des matériaux

### E.1. Conditions expérimentales

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées sur un appareil Quantachrome Instruments Autosorb-1. Pour chaque échantillon, environ 30 mg de matériau est dégazé à 150 °C pendant 15 h sous helium, puis une isotherme d'adsorption/désorption de l'azote est enregistrée pour des pressions relatives comprises entre 0,02 et 0,99.

### E.2. Méthodes BET et BJH

Toutes les mesures réalisées ont révélé des isothermes d'adsorption/désorption de type IV [7], i.e. caractéristiques de matériaux mésoporeux. Par conséquent, la surface spécifique de chaque matériau a pu être estimée par la méthode BET [8,9], à partir de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption ( $P/P^0 < 0,35$ ).

La porosité a quant elle été déterminée à partir de la méthode BJH sur l'hystérésis en désorption [10].

### E.3. Calcul du diamètre moyen des particules à partir de $S_{BET}$

La surface spécifique d'un matériau dépend directement de sa granulométrie. En utilisant un modèle simple, on peut estimer la taille moyenne des particules à partir de la mesure de la surface spécifique.

Hypothèse : on considère que le matériau est constitué de grains sphériques de même taille et non agglomérés.

Rappelons les dimensions caractéristiques d'une sphère de rayon  $r$  et de densité  $\rho$  :

- $V_{\text{sphère}} = 4/3 \pi r^3$
- $S_{\text{sphère}} = 4 \pi r^2$
- $m_{\text{sphère}} = \rho \times V_{\text{sphère}} = \rho \times 4/3 \pi r^3$

En supposant les grains sphériques, la masse d'un grain est donc :

$$m_{1grain} = \rho \times \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (E-1)$$

Soit  $m_{tot}$ , la masse des  $n$  grains constituant l'échantillon, on a donc :

$$m_{tot} = n \times m_{1grain} = n \times \rho \times \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (E-2)$$

De même, dans notre hypothèse la surface totale de l'échantillon  $S_{tot}$  correspond à  $n$  fois la surface d'un grain :

$$S_{tot} = n \times S_{1grain} = n \times 4 \pi r^2 \quad (E-3)$$

La surface spécifique du matériau  $S_{BET}$  s'écrit alors :

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{M_{tot}} = \frac{3}{\rho r} \quad (E-4)$$

Soit  $d$ , le diamètre équivalent des particules (diamètre d'un grain), on a finalement :

$$d = 2r = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (E-5)$$

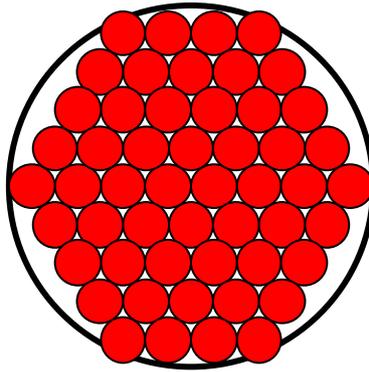
Dans le cas du matériau SP-initial (synthétisé suivant le même protocole que SP<sub>ternaire,x9OH</sub>), caractérisé par une densité de 6,071 g/cm<sup>3</sup> (déterminée plus haut) et une surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g, ce calcul conduit à un diamètre moyen de particule de **4,9 nm**.

Notons toutefois que les particules des matériaux nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont agglomérées. Par conséquent, une partie de leur surface sera masquée par le contact avec une particule voisine, si bien que leur taille réelle est supérieure à celle calculée dans ce modèle.

#### E.4. Calcul du pourcentage d'atomes en surface dans Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Dans les matériaux nanométriques, tels que les spinelles au cobalt étudiés dans ce travail de thèse, les particules sont constituées d'un nombre limité de couches d'atomes, si bien que la proportion d'atomes en surface n'est plus du tout négligeable. Nous nous proposons ainsi d'estimer le pourcentage d'atomes en surface dans une particule nanométrique de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Hypothèse : on considère une particule sphérique dans laquelle les atomes d'oxygène sont en contact et forment un empilement cfc (compact faces centrées), comme l'illustre la Figure E-1.



**Figure E-1** : particule sphérique de structure cfc.

On rappelle les dimensions caractéristiques d'une sphère de rayon  $r$  :

- $V_{\text{sphère}} = \frac{4}{3} \pi r^3$
- $S_{\text{sphère}} = 4 \pi r^2$

On considère une particule sphérique de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de rayon  $r$ . La compacité d'un réseau cfc vaut  $\pi\sqrt{2}/6 \approx 0,74$ . Le volume occupé par les atomes d'oxygène dans la particule vaut :

$$V_o = 0,74 \times \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{E-6})$$

On suppose que les atomes d'oxygène ont un rayon de  $r_{\text{atome}}$  de 0,14 nm. Le nombre d'atomes d'oxygène dans la particule s'exprime alors comme suit :

$$\text{Nbr tot} = \frac{V_o}{V_{\text{atome}}} = 0,74 \times \frac{r^3}{r_{\text{atome}}^3} \quad (\text{E-7})$$

De même, le nombre d'atomes d'oxygène en surface peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$\text{Nbr surf} = \frac{S_{\text{particule}}}{S_{\text{atome app.}}} = 0,74 \times \frac{4 r^2}{r_{\text{atome}}^2} \quad (\text{E-8})$$

Avec  $S_{\text{atome app.}}$ , la surface apparente d'un atome d'oxygène en surface de la particule. Finalement, le nombre d'atomes en surface est :

$$\% \text{ atomes en surface} = 4 \frac{r_{\text{atome}}}{r} \quad (\text{E-9})$$

## Annexe F : Mesures électriques

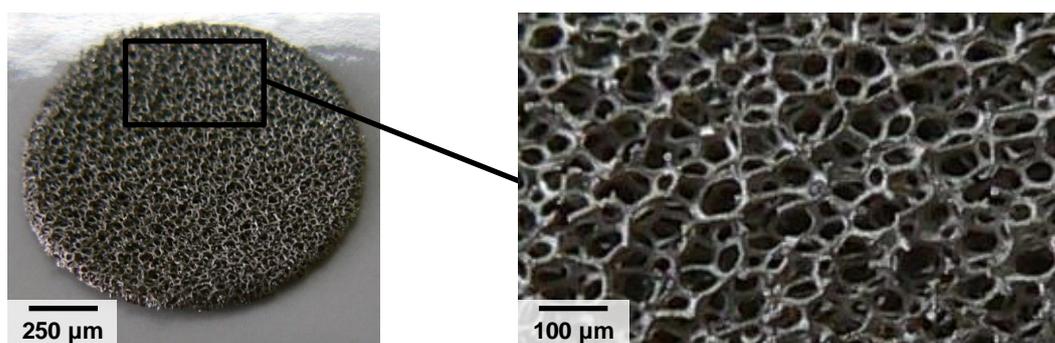
Les mesures de conductivité électronique en température ont été réalisées sur des pastilles de 8 mm de diamètre avec la méthode des quatre pointes sous courant direct [11]. L'échantillon est progressivement chauffé à 400 °C à une vitesse de 1°C/min, puis est refroidit jusqu'à la température ambiante de manière symétrique. Les pastilles ont été préparées en compactant environ 200 mg de poudre à 8 t/cm<sup>2</sup> (1,2 mm d'épaisseur et densité proche de 3,3 g/cm<sup>3</sup>). Notons qu'en raison des fortes modifications structurales des oxydes de cobalt sous l'effet d'un traitement thermique, les pastilles n'ont pas été frittées.

## Annexe G : Caractérisations électrochimiques

### G.1 Préparation des électrodes

Afin d'étudier leurs propriétés électrochimiques, les oxydes de cobalt précédemment synthétisés sont préparés sous forme d'électrodes, i.e. de films pressés sur un collecteur de courant. Les films constituent la matière active des électrodes, ils sont composés du matériau à étudier (le matériau actif), en général un oxyde de cobalt ou un carbone activé, et de 5% en masse de liant organique (PTFE). Cette composition permet d'obtenir des films qui possèdent une bonne tenue mécanique, une résistance faible tout en préservant la porosité des poudres. Dans le cas des oxydes de métaux de transition, un additif conducteur est très souvent ajouté afin d'améliorer la conductivité électronique du matériau actif. Nous avons utilisé dans cette étude le noir de carbone (acétylène compressé), dans des proportions comprises entre 0 et 20% massique (par rapport à la masse de matériau actif).

Le choix du collecteur de courant s'est porté sur une mousse de nickel métallique très poreuse (porosité > 95%). La technologie mousse, apparue à la fin des années 1980 dans les batteries Ni-MH[12], permet d'assurer un bon contact avec la matière active dans les trois directions de l'espace afin de drainer efficacement les électrons vers le circuit électrique. Elle joue également le rôle de support mécanique. Comme le montre la Figure G-1, la mousse de nickel utilisée possède des pores très larges (quelques dizaines de micromètres). Le recours à un additif conducteur sera donc indispensable pour faciliter le contact électrique dans la matière active située à l'intérieur des pores de la mousse de nickel. Enfin, le nickel est particulièrement bien adapté à notre cas, car il présente une très bonne conductivité électronique (métal), sa préparation sous forme de mousse est relativement aisée, et il présente une grande stabilité dans les milieux très basiques.



**Figure G-1** : Mousse de nickel métallique à porosité ouverte en trois dimensions.

Quelle que soit la matière active utilisée, la mise en forme des électrodes a été réalisée selon le protocole suivant :

- pesée de la matière active et éventuellement du noir de carbone
- dans le cas d'ajout de noir de carbone, mélange intime des deux poudres
- ajout du PTFE (suspension dans l'eau à 60% massique)
- mise en suspension dans de l'éthanol, mélange et évaporation pour obtenir une pâte
- malaxage de la pâte obtenue avec une spatule puis avec un tube à essai jusqu'à obtention d'un film possédant une bonne tenue mécanique
- séchage du film à l'étuve à 60 °C pendant 12 h
- découpe de disques de 12 mm de diamètre dans le film, puis pesée (disques de 5 à 30 mg, soit environ 4 à 27 mg/cm<sup>2</sup>)
- mouillage des disques avec de l'éthanol et empâtage sur des disques de mousse de nickel (Ø13 mm)
- pressage de l'électrode à 3.8 t/cm<sup>2</sup>, soit 370 MPa, puis séchage à l'air pendant 24 h

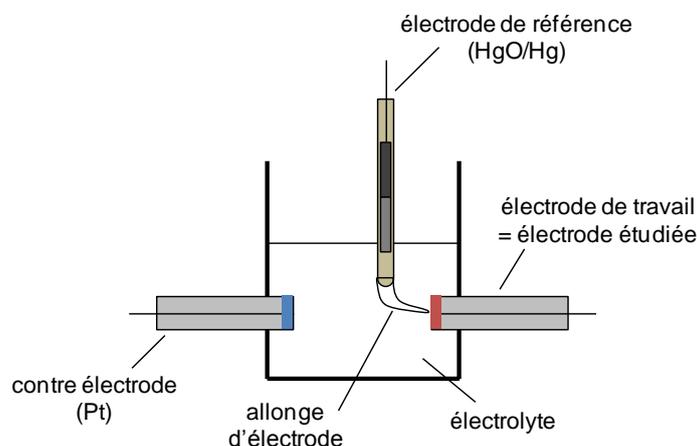
## G.2. Cellules électrochimiques

### G.2.1. Cellule trois électrodes

La cellule trois électrodes, utilisée majoritairement pour l'étude de l'électrode positive, est une cellule classique de corrosion (Radiometer Analytical). Comme représentée dans la Figure G-2, elle est composée d'une électrode de travail (électrode étudiée), d'une contre-électrode en platine et d'une électrode de référence HgO/Hg, la configuration trois électrodes permettant de contrôler "précisément" le potentiel de l'électrode de travail. La taille de la cellule autorise l'utilisation d'un grand volume d'électrolyte (environ 500 mL), permettant de s'affranchir des problèmes engendrés par les dégagements gazeux (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) liés à l'oxydation et à la réduction de l'électrolyte. Ceux-ci ont deux origines : ils proviennent d'une part de la compétition avec l'électrolyte lors de l'oxydation du matériau ; d'autre part l'oxydation/réduction de l'électrolyte permet de compenser les différences de densité de courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, qui possèdent des surfaces développées très différentes (1,1 cm<sup>2</sup> pour l'électrode de platine contre plusieurs m<sup>2</sup> pour l'électrode de travail à base d'oxyde de cobalt nanométrique). Ainsi, du fait du grand volume de l'électrolyte, nous pouvons supposer que les dégagements gazeux ont une influence négligeable sur sa composition.

Pendant, la géométrie de la cellule empêche de placer l'électrode de référence au plus près de l'électrode de travail, induisant une chute ohmique importante. Ce phénomène est de plus

amplifié par la masse importante de matière active, qui donne lieu à des courants élevés (plusieurs dizaines de mA). Néanmoins, nous avons pu limiter cet effet en plaçant une allonge d'électrode au bout de l'électrode de référence (Figure G-2), minimisant ainsi la distance électrode de travail – électrode de référence, et donc la chute ohmique.



**Figure G-2 :** Représentation schématique de la cellule trois électrodes.

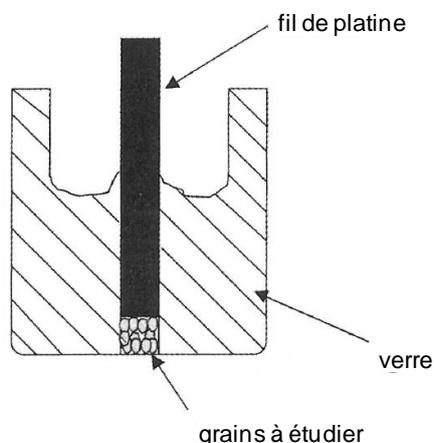
### G.2.2. Microélectrode à cavité

Afin de s'affranchir des problèmes liés à la cellule trois électrodes, nous avons également réalisé des tests en microélectrode à cavité [13,14]. Comme le montre la Figure G-3, cette microélectrode est constituée d'une matrice en verre présentant à son extrémité une cavité dans laquelle on place directement quelques grains du matériau à étudier, le fil de platine assurant la liaison électrique vers le circuit. Cette électrode constitue alors l'électrode de travail dans une configuration trois électrodes, avec une contre-électrode de platine et une électrode de référence HgO/Hg.

Le principal avantage de ce système tient dans la faible quantité de matière utilisée (quelques ng à quelques mg de poudre dans une cavité de 35  $\mu\text{m}$ ), qui permet de limiter les courants et donc la chute ohmique tout en étant moins sensible à la géométrie de la cellule. On obtient ainsi des pics redox mieux définis qu'avec une électrode macroscopique, pouvant permettre de dissocier des phénomènes électrochimiques superposés avec une électrode classique. A cause des faibles masses utilisées, il n'est pas possible de connaître la masse de matériau effectivement introduite dans la cavité, l'utilisation de la microélectrode se limitera donc au cadre des études qualitatives. En particulier, il ne sera pas possible de comparer les capacités relatives à différentes matières actives.

Autre intérêt lié à l'utilisation de faibles masses, les faibles courants obtenus permettent de travailler à des vitesses de balayages élevées en voltamétrie cyclique. On peut donc évaluer

rapidement le vieillissement électrochimique, et ainsi découpler vieillissement chimique et électrochimique.

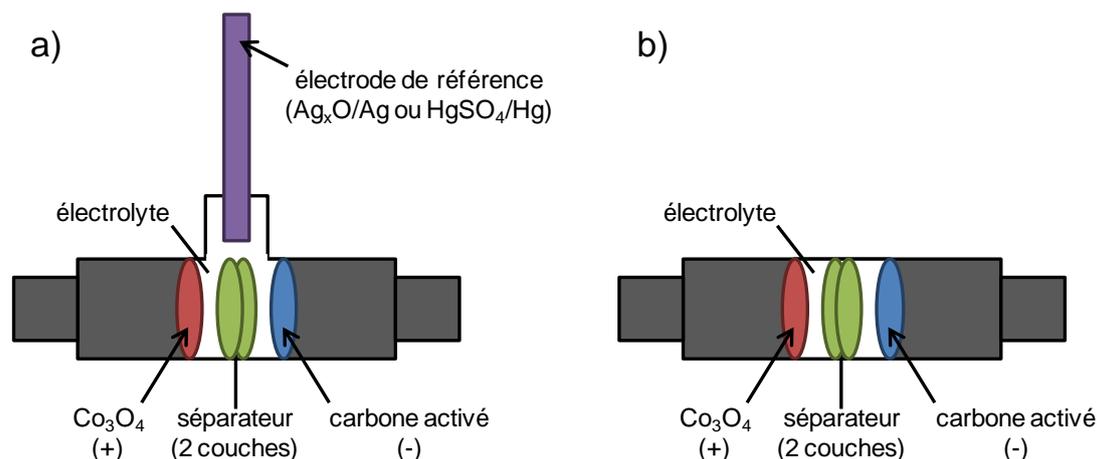


**Figure G-3 :** Représentation schématique de la microélectrode à cavité.

### G.2.3. Swagelok®

La cellule présentant la géométrie la plus optimisée est de type Swagelok®. Elle est constituée d'un cylindre métallique dans lequel deux vis viennent presser ensemble l'électrode positive, le séparateur, et l'électrode négative. Le séparateur est un polymère tissé et constitue le réservoir d'électrolyte. Cette cellule conduit à la chute ohmique la plus faible en plaçant au plus près les électrodes, et devrait de plus permettre une bonne reproductibilité des résultats car elle garantit une distance constante entre les électrodes positive et négative. Le point critique réside dans la faible quantité d'électrolyte présent, rendant prépondérants les effets de l'oxydation de l'électrolyte. En effet, les dégagements gazeux résultant de l'oxydation de l'électrolyte peuvent entraîner une modification de la composition de ce dernier, son assèchement, voire même des courts-circuits.

La cellule Swagelok® a principalement été utilisée lors des tests d'équilibrage du supercondensateur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  / carbone activé. Comme le montre la Figure G-4, deux configurations électrochimiques ont été envisagées. La première (Figure G-4a) associe une électrode de référence à l'électrode positive  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et à l'électrode négative carbone activé afin d'étudier l'évolution des potentiels absolus des deux électrodes. La seconde est proche d'une cellule de supercondensateur hybride et rassemble uniquement les électrodes positive et négative. Notons que dans les deux cas les cellules étaient volontairement non hermétiques afin d'éviter tout risque de surpression lié à l'oxydation de l'électrolyte.



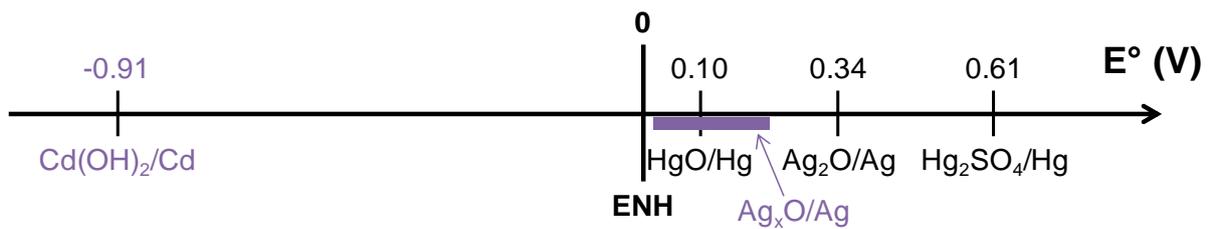
**Figure G-4 :** Représentation schématique des cellules type Swagelok<sup>®</sup>. (a) Configuration trois électrodes permettant de suivre les potentiels absolus des électrodes positive et négative. (b) Configuration deux électrodes, proche d'un supercondensateur hybride.

### G.3. Electrodes de référence

Plusieurs électrodes de référence ont été employées en fonction de l'électrolyte et de la cellule électrochimique considérés.

L'électrode HgO/Hg est connue pour sa résistance aux milieux très basiques, elle a donc été utilisée dans les électrolytes alcalins concentrés (contenant KOH, NaOH, LiOH). Notons que les pH très basiques utilisés engendrent des variations de potentiel et limitent la durée de vie de l'électrode ; des variations de l'ordre de 0.07 V ont été mesurées entre une électrode neuve et une électrode usagée. La cellule de type Swagelok<sup>®</sup> ne pouvant accueillir qu'un faible volume d'électrolyte (insuffisant pour immerger correctement une électrode HgO/Hg), une électrode  $\text{Ag}_x\text{O}/\text{Ag}$  a été préférée dans ce cas. Elle est composée d'un fil d'argent oxydé en surface. Plusieurs oxydes peuvent coexister ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ) et leur équilibre dépend notamment de la concentration en  $\text{O}_2$  dissous [15]. Or, nous avons vu que cette dernière varie lors de l'oxydation de l'électrolyte. Par conséquent l'électrode  $\text{Ag}_x\text{O}/\text{Ag}$  est une quasi-référence et son potentiel par rapport à HgO/Hg a été mesuré à chaque test afin de pouvoir comparer les expériences entre elles (des variations inférieures à 200 mV ont été mesurées). Enfin, une électrode  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$  a été utilisées pour les mesures électrochimiques suivies par rayons X. Quant aux mesures effectuées en pH neutres ou très faiblement basiques, nous avons eu recours à une électrode  $\text{HgSO}_4/\text{Hg}$ .

Devant le grand nombre d'électrodes de référence utilisées, et afin de comparer aisément les mesures obtenues à partir des différentes électrodes, toutes les valeurs de potentiel seront données par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH ou NHE en anglais). Les correspondances entre potentiels sont données dans la Figure G-5.



**Figure G-5 :** Potentiels par rapport à ENH des différentes électrodes de référence utilisées. Les valeurs en noir sont issues de la littérature [16] et les valeurs en violet ont été mesurées par rapport à HgO/Hg.

## G.4. Techniques d'analyse

### G.4.1. Voltamétrie cyclique

Un balayage en potentiel à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel varie linéairement avec le temps et s'exprime :

$$U = U_0 + vt \quad (\text{G-1})$$

avec :  $U_0$  le potentiel initial (généralement le potentiel de repos de la cellule) (V)

$v$  la vitesse de balayage (V/s)

$t$  le temps (s)

La voltamétrie cyclique consiste à inverser le sens du balayage en potentiel à un potentiel donné afin d'observer la réponse en retour qui permet d'obtenir des informations sur la réversibilité des phénomènes. La réponse en courant est enregistrée lors du cycle de charge/décharge. Le voltamogramme d'un supercondensateur idéal est rectangulaire : il n'y a pas de réaction faradique et les phénomènes sont réversibles. Les écarts observés à cette forme rectangulaire sont expliqués par l'existence de résistances en série ou en parallèle (résistances de contact dans l'électrode et résistance de l'électrolyte dans les pores). On peut également mettre en évidence des réactions faradiques par la présence de pics d'oxydation ou de réduction

L'intensité du courant est liée à la capacité  $C$  et à la vitesse de balayage  $v$  par la relation  $i = Cv$ . La capacité est déterminée par intégration de l'aire sous la courbe selon l'expression suivante :

$$Q[\text{mA.h/g}] = \frac{1}{3,6} \frac{\text{aire sous la courbe}[\text{A/g.V}]}{V_{\text{balayage}}[\text{V/s}]} \quad (\text{G-2})$$

Le passage de la capacité en mA.h/g à la capacité en F/g se fait à partir de la formule suivante :

$$C[\text{F/g}] = \frac{3,6 Q [\text{mA.h/g}]}{\Delta E [\text{V}]} \quad (\text{G-3})$$

### G.4.2. Cyclage galvanostatique

Un courant est appliqué aux bornes de la cellule entre limites de potentiel. La réponse en potentiel de la cellule et des électrodes est alors enregistrée en fonction du temps. Si un courant  $i$  est appliqué à une cellule électrochimique, la tension résultante est donnée par la relation :

$$U = R \cdot i \quad (\text{G-3})$$

où  $R$  est la somme des résistances :

- résistance du collecteur de courant (négligeable ils sont métallique)
- résistance de contact entre le collecteur de courant et la matière active
- résistance intrinsèque de la matière active
- résistance du séparateur
- résistance de l'électrolyte

Dans le cas d'un supercondensateur capacitif, le potentiel évolue linéairement avec le temps, ce qui n'est plus le cas lorsque des réactions faradiques sont mises en jeu. Un cycle correspond à une charge et une décharge complète

Le cyclage galvanostatique est la technique la plus précise pour déterminer la capacité d'une électrode. En effet, cette dernière est directement proportionnelle au temps de charge ou de décharge selon la relation :

$$Q = i \cdot t \quad (\text{G-4})$$

Où  $t$  représente le temps de charge ou de décharge.

### G.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance d'un supercondensateur peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe. A une tension donnée, une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude (typiquement  $\pm 5$  mV) et de fréquence  $f$  connue est appliquée à la cellule. La spectroscopie d'impédance électrochimique est obtenue par un balayage à différentes fréquences, typiquement entre 50 kHz et 10 mHz. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U = U_0 + \Delta U \sin(\omega t) \quad (\text{G-4})$$

avec :  $U_0$  la tension initiale du supercondensateur (V)

$\Delta U$  l'amplitude du signal (V)

$\omega$  la pulsation (Hz)

L'impédance complexe est composée d'une partie réelle, correspondant à la résistance, et d'une partie imaginaire, correspondant à la capacité. La variation d'impédance est généralement représentée dans le plan de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance  $-\text{Im}(Z)$  est tracée en fonction de sa partie réelle  $\text{Re}(Z)$  pour différentes fréquences.

## Références

- [1] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65–71 (1969).
- [2] J. Rodriguez-Carvajal, *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress*, page 127 (1990).
- [3] M. Inaba, Y. Todzuka, H. Yoshida, Y. Grincourt, A. Tasaka, Y. Tomida, and Z. Ogumi, *Chem. Lett.*, **24**, 889–890 (1995).
- [4] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, and I. Uchida, *J. Power Sources*, **68**, 333–337 (1997).
- [5] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593–601 (1931).
- [6] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, **40**, 70–76 (2002).
- [7] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603–619 (1985).
- [8] P. H. Emmett and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553–1564 (1937).
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309–319 (1938).
- [10] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373–380 (1951).
- [11] J. Laplume, *L'Onde Electrique*, **335**, 113–125 (1955).
- [12] M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, and Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590–1593 (1989).
- [13] Z. L. Wang, J. S. Yin, and Y. D. Jiang, *Micron*, **31**, 571–580 (2000).
- [14] V. Vivier, *Microélectrode à Cavité - Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles* (2009).
- [15] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques* (1963).
- [16] W. M. Haynes, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st edition* (2011).



## Liste des abréviations

AC	activated carbon (carbone active)
ATG	analyse thermogravimétrique
BET	analyse de surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller
BJH	analyse de porosité selon la méthode de Barrett, Joyner et Halenda
cfc	cubique faces centrées
CHNS	microanalyse élémentaire des éléments C, H, N et S
CPE	constant phase element (élément à phase constante)
CV	cyclic voltametry (voltamétrie cyclique)
DRX	diffraction des rayons X (ou XRD pour X-ray diffraction)
EDLC	electrochemical double-layer capacitor (condensateur à double-couche électrochimique)
EDX	energy dispersive X-ray spectrometry (analyse dispersive en énergie)
ENH	électrode normale à hydrogène (ou NHE pour normal hydrogen electrode)
ESH	électrode standard à hydrogène (ou SHE pour standard hydrogen electrode)
FEG	field emission gun (canon à émission de champ)
FWHM	full width at half maximum (largeur à mi-hauteur)
HER	hydrogen evolution reaction (réaction de dégagement de l'hydrogène)
ICP	inductive coupled plasma (spectrométrie par torche à plasma)
IR	infrarouge
LO	longitudinal optical (mode optique longitudinal)
MAS	magic angle spinning (rotation à l'angle magique)
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique en transmission
MS	mass spectrometry (spectrométrie de masse)
OCV	open-circuit voltage (tension en circuit ouvert)
OER	oxygen evolution reaction (réaction de dégagement de l'oxygène)
RMN	spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
SSb	spinning sideband (bande de rotation)
TMS	tétraméthylsilane
TO	transverse optical (mode optique transverse)



## Résumé :

Les travaux de recherche actuels menés dans le domaine des supercondensateurs s'orientent vers l'augmentation des densités d'énergie, notamment via le développement de supercondensateurs hybrides "oxydes de métaux de transition / carbones activés". Dans ce contexte, les présents travaux avaient pour objectif d'évaluer les propriétés d'oxydes de cobalt nanométriques en tant que matériaux d'électrode positive pour supercondensateur hybride.

Ces oxydes de cobalt, de structure spinelle, sont préparés par précipitation de nitrate de cobalt en milieu basique ( $T < 90\text{ °C}$ ). Ils possèdent une formule chimique du type  $H_xLi_yCo_{3-δ}O_4 \cdot zH_2O$  et présentent une bonne conductivité électronique grâce à la présence d'ions  $H^+$ ,  $Li^+$  et  $Co^{4+}$ . Les analyses par DRX, ATG, RMN et les mesures de conductivité électroniques ont mis en évidence une réorganisation de la structure spinelle de ces matériaux sous l'effet d'un traitement thermique, conduisant à une augmentation du rapport  $Co^{4+}/Co^{3+}$  ainsi qu'à une amélioration des propriétés de transport électrique. L'association d'une conductivité électronique élevée et d'une forte surface spécifique confère à ces oxydes des performances prometteuses en tant que matériaux d'électrode.

L'étude des propriétés électrochimiques a montré la présence de deux modes de stockage des charges, l'un électrostatique (double couche électrochimique) et l'autre faradique via l'oxydation et la réduction du cobalt. Elle a également permis de déterminer la signature électrochimique de ces oxydes (capacité, fenêtre de potentiels), prérequis indispensable à leur intégration dans une cellule complète. Finalement, un supercondensateur hybride "oxyde de cobalt / carbone activé" a été assemblé et équilibré, donnant lieu à des performances attractives (61,6 F/g sur 1,60 V).

## Mots-clés :

- supercondensateurs hybrides
  - matériau d'électrode
  - nanomatériau
  - oxyde de cobalt
  - spinelle
  - $Co_3O_4$
  - diffraction des rayons X
  - RMN du  $^7Li$  et du  $^1H$
  - conductivité électronique
- 

## Abstract:

Investigations on supercapacitors are focusing on increasing energy densities, in particular with the development of hybrid supercapacitors "metal oxides / activated carbons". In this field, the present work aims at evaluating nanometric cobalt oxides as positive electrode material for hybrid supercapacitors.

These oxides, with spinel structure, are synthesized by precipitation of cobalt nitrate in a basic medium ( $T < 90\text{ °C}$ ). They exhibit formulae such as  $H_xLi_yCo_{3-δ}O_4 \cdot zH_2O$  and good electronic properties thanks to the presence of  $H^+$ ,  $Li^+$  and  $Co^{4+}$  ions. XRD, TGA, NMR analysis as well as electronic measurements have highlighted a structural reorganization of the spinel structure under thermal treatment, resulting in increase of the  $Co^{4+}/Co^{3+}$  ratio and an enhancement of the electronic transport properties. The high electronic conductivity together with a huge specific surface area imparts these oxides promising performances as electrode material.

The study of the electrochemical properties underlines two charge storage mechanisms, one electrostatic (electrochemical double layer) and the other one faradic through the oxidation and the reduction of cobalt. The electrochemical signature (capacity, potential window) of these oxides was also determined in order to develop a complete cell. Finally, a hybrid supercapacitor "cobalt oxide / activated carbon" was assembled and balanced, revealing attractive performances (61,6 F/g over 1,60 V).

## Keywords:

- hybrid supercapacitors
- electrode material
- nanomaterial
- cobalt oxide
- spinel
- $Co_3O_4$
- X-ray diffraction
- $^7Li$  and  $^1H$  NMR
- electronic properties