



**HAL**  
open science

# Oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel et de manganèse pour électrodes de supercondensateurs

Tiphaine Tailliez

► **To cite this version:**

Tiphaine Tailliez. Oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel et de manganèse pour électrodes de supercondensateurs. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0020 . tel-03270872

**HAL Id: tel-03270872**

**<https://theses.hal.science/tel-03270872>**

Submitted on 25 Jun 2021

**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  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Tiphaine TAILLIEZ

**OXYDES LAMELLAIRES À BASE DE COBALT, DE NICKEL  
ET DE MANGANÈSE POUR ÉLECTRODES DE  
SUPERCONDENSATEURS**

Sous la direction de : Liliane GUERLOU-DEMOURGUES

Soutenue le 26 février 2020

Membres du jury :

M. MAGLIONE Mario	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux	Président
M. PEREIRA-RAMOS Jean-Pierre	Directeur de Recherche – ICMPE, Thiais	Rapporteur
M. AUBERT Pierre-Henri	Professeur – LPPI, Cergy-Pontoise	Rapporteur
M. LE CRAS Frédéric	Ingénieur Chercheur – CEA, Grenoble	Examineur
M. POGNON Grégory	Ingénieur Chercheur – Thales, Palaiseau	Examineur
Mme GUERLOU-DEMOURGUES Liliane	Professeur – INP, Bordeaux	Examineur
M. DEFOUR Martin	Directeur Technique – Thales, Élancourt	Invité



# Remerciements

♪ This is the end... ♪

Trois longues années se sont écoulées entre le jour de mon arrivée au sein du laboratoire et le dernier. Il y a eu des jours avec, des jours sans, des galères, des doutes, des certitudes, des bons souvenirs, d'autres moins bons, des fous-rires, des rencontres et de très belles amitiés. Il est donc temps pour moi de remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, au bon déroulement de cette thèse.

Je tenais tout d'abord à remercier M. Jean Chazelas, directeur scientifique chez Thales Defense Mission Systems (DMS) à Élancourt, pour son implication, pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir laissée m'épanouir aussi bien scientifiquement qu'humainement au cours de ces trois années et sans qui, ce sujet de thèse n'aurait pas pu voir le jour. Participer depuis la création de ce projet jusqu'à son émergence après plus d'une année de discussions, de réunions et de démarches administratives a été, pour moi, riche d'enseignements.

J'aimerais remercier mon encadrante de thèse, Liliane Guerlou-Demourgues, professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB), pour avoir dirigé cette thèse avec beaucoup d'engouement, de pédagogie et d'exigence. À ses côtés, j'ai pu assouvir ma soif de découvertes et ma curiosité sans limites en élargissant mes connaissances scientifiques. Ses conseils avisés, sa rigueur et son esprit critique ont contribué à

la qualité de ce travail. J'ai aussi pu apprécier ses qualités humaines qui se sont manifestées à travers son sens de l'écoute, sa gentillesse et sa bienveillance. Je tiens à lui adresser toute ma reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de ses trois années.

Ce projet n'aurait également pas été le même sans l'expertise et le savoir-faire de M. Grégory Pognon et M. Christophe Galindo, respectivement ingénieur chercheur et responsable du laboratoire chimie et matériaux chez Thales Research & Technology (TRT) à Palaiseau, dans le domaine des électrolytes non aqueux et des électrodes carbonées. Grâce à leur vision plus "industrielle" du projet, j'ai pu me confronter à la réalité et à l'exigence du monde de la défense militaire. Je tenais à les remercier pour m'avoir transmis leurs connaissances et pour tous les conseils qu'ils ont pu me prodiguer. Mes remerciements s'adressent également à Gaëtan Bracciale pour son aide technique et logistique précieuse lors de mes périples à Palaiseau.

Je souhaiterais remercier M. Jean-Pierre Pereira-Ramos, directeur de recherche de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) à Thiais et M. Pierre-Henri Aubert, professeur au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI) à Cergy-Pontoise, pour m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs remarques pertinentes et constructives ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet.

Mes remerciements vont également à M. Mario Maglione, directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire ainsi que pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier M. Frédéric le Cras, ingénieur chercheur au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) à Grenoble et à M. Grégory Pognon, pour leur participation en tant qu'examineurs.

J'adresse enfin ma reconnaissance à M. Martin Defour, directeur technique chez Thales Defense Mission Systems (DMS) à Élancourt, pour m'avoir fait l'honneur de sa présence.

Je remercie tout particulièrement Mme Laurence Croguennec, directrice de recherche et responsable du groupe 2 "Énergie : matériaux et batteries" à l'ICMCB à Bordeaux pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, ainsi que pour sa bienveillance, sa gentillesse et sa générosité à toute épreuve.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années et sans qui, ce travail n'aurait pas été aussi complet. Elles ont toutes, à leur manière, permis de reconstruire une bonne partie du puzzle, et ce, même si un certain nombre de questions restent pour le moment sans réponse.

Je tiens particulièrement à remercier M. François Weil et Mme Sonia Buffière pour leur expertise, leur disponibilité, leur enthousiasme et leur bonne humeur en toute circonstance. Chaque séance de microscopie (et elles ont été nombreuses!) et chaque réunion étaient pour moi un réel plaisir. Leurs conseils et leurs remarques sur mon manuscrit et/ou lors de la préparation de ma soutenance m'ont été d'une aide précieuse.

Je remercie chaleureusement Mme Delphine Flahaut de l'Institut des sciences analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)

à Pau pour son implication, sa générosité ainsi que sa grande expérience dans la spectroscopie de photoémission X (XPS), qui m'a ainsi permis de mieux appréhender la structure (complexe) des asbolanes.

Je remercie vivement Mme Marie-Anne Dourges de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Talence pour les mesures de surface spécifique des différents matériaux ainsi que pour l'intérêt qu'elle a porté à ce sujet de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'ICMCB avec qui j'ai pu collaborer durant ces trois années : Eric Lebraud et Stanislav Pechev pour la diffraction des rayons X, Laëtitia Etienne et Emmanuel Petit pour les analyses chimiques élémentaires, Cathy Denage pour la microscopie électronique à balayage, Rodolphe Decourt et Stéphane Relexans pour les mesures de conductivité électronique, Lydie Bourgeois pour les analyses Raman, Marion Gayot pour les cartographies de STEM-EDS, Mathieu Duttine et Paula Sanz Camacho pour la RMN du solide et enfin Philippe Dagault pour les mesures thermiques. Ayant bénéficié des nombreux services collectifs scientifiques et techniques que pouvait offrir le laboratoire et ne souhaitant oublier personne, je remercie d'une manière générale l'ensemble du personnel de l'ICMCB.

Je tiens également à remercier tous les permanents du groupe 2, en particulier Dany Carlier, Emmanuel Petit, Jérôme Kalisky, Marie Guignard, Philippe Vinatier, Brigitte Pecquenard et enfin Jacob Olchowka pour sa disponibilité, son enthousiasme ainsi que pour toutes ses remarques et ses conseils avisés lors de la phase rédactionnelle. Un merci tout particulier à Cathy Denage (alias la "MacGyver" du laboratoire) pour son optimisme et son soutien technique sans faille (à chaque problème, sa solution), un véritable pilier pour le groupe.

Une thèse, ce n'est pas seulement un projet de recherche sur trois ans mais c'est également l'occasion de rencontrer de nombreuses personnes. La bonne ambiance dans un groupe est primordiale pour travailler dans de bonnes conditions et j'aimerais remercier toutes celles qui ont fait de cette expérience une très belle aventure : Annie-Kim, Quentin, Long, Jean-Baptiste (alias Jibouille la fripouille), Gwenaëlle, Romain, Damien (alias DD50), Adrien, Edgar, Fatima, Valentin, Volatiana, Mathias, Vadim, Sunkyu, Jon, Matteo et Mélanie.

Mention spéciale à Marie, Yohan, Ronan (alias Ronando, l'as du ballon rond) et Élodie qui sont bien plus que des collègues. Ce sont de véritables amis qui brillent par leur humour, leur bonne humeur, leur loyauté et leur disponibilité dans mes moments de doute ou d'incertitude. Merci pour ces moments extrêmement agréables passés en votre compagnie, pour les nombreuses (mais nécessaires) pauses-café, les parties de fléchettes ou de cartes (où j'y ai laissé pas mal de plumes) et les nombreuses discussions (pas toujours très scientifiques) que l'on a pu partager.

Pour finir, un immense merci à mes parents et à mon frère qui n'ont jamais cessé de m'aider, me soutenir, m'encourager et me faire confiance quelques soient les choix que j'ai dû faire ainsi que les directions et les décisions que j'ai pu prendre.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>7</b>
1.1 Le stockage de l'énergie à travers les siècles . . . . .	7
1.2 Les systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie électrique	11
1.2.1 Les batteries . . . . .	14
1.2.2 Les condensateurs diélectriques . . . . .	18
1.2.3 Les supercondensateurs . . . . .	20
1.3 Les différents éléments composant un supercondensateur . . . . .	22
1.3.1 Les matériaux d'électrodes . . . . .	23
1.3.1.1 Les supercondensateurs symétriques à double couche électrochimique . . . . .	23
1.3.1.1.1 Les électrodes à base de carbones activés . .	27
1.3.1.1.2 Les électrodes à base d'aérogels de carbone .	30
1.3.1.1.3 Les électrodes à base de nanotubes de carbone	32
1.3.1.1.4 Les électrodes à base de graphène . . . . .	34
1.3.1.1.5 Les électrodes à base de carbone en structure "oignon" . . . . .	35
1.3.1.2 Les pseudocondensateurs . . . . .	36
1.3.1.2.1 Les oxydes de métaux de transition . . . . .	37
1.3.1.2.2 Les polymères conducteurs électroniques . .	39
1.3.1.2.3 Les MXènes . . . . .	42

1.3.2	Les collecteurs de courant . . . . .	44
1.3.3	Le liant et les additifs conducteurs . . . . .	45
1.3.4	Les séparateurs . . . . .	46
1.3.5	Les électrolytes . . . . .	48
1.3.5.1	Les électrolytes liquides . . . . .	49
1.3.5.1.1	les électrolytes aqueux . . . . .	49
1.3.5.1.2	les électrolytes non-aqueux . . . . .	50
1.3.5.2	Les électrolytes solides/quasi-solides . . . . .	53
1.4	Stratégies mises en oeuvre pour augmenter les performances des supercondensateurs . . . . .	55
1.4.1	En jouant sur le dispositif complet . . . . .	55
1.4.1.1	Les dispositifs hybrides . . . . .	55
1.4.1.2	Les dispositifs asymétriques . . . . .	56
1.4.2	En jouant sur la nature des électrodes . . . . .	57
1.5	Conclusion générale du chapitre 1 . . . . .	58
<b>2</b>	<b>État de l'art sur les électrodes à base de cobalt et de manganèse</b>	<b>61</b>
2.1	Les électrodes à base de cobalt . . . . .	62
2.1.1	L'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	65
2.1.1.1	Nanostructuration de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par des stratégies de synthèse . . . . .	66
2.1.1.2	Composites à base de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	67
2.1.2	L'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ . . . . .	68
2.1.3	L'oxyhydroxyde $\text{HCoO}_2$ . . . . .	70
2.2	Les électrodes à base de manganèse . . . . .	72
2.2.1	Diversité structurale des (oxyhydr)oxydes de manganèse . . . . .	73
2.2.1.1	Les tectomanganates . . . . .	73
2.2.1.2	Les phyllomanganates . . . . .	76

2.2.2	Performances électrochimiques des (oxyhydr)oxydes de manganèse . . . . .	78
2.2.2.1	Mécanismes à l'origine du stockage des charges . . . . .	78
2.2.2.2	Stratégies mises en place pour améliorer les performances de MnO <sub>2</sub> . . . . .	83
2.3	Les électrodes à base de manganèse et de cobalt . . . . .	86
2.3.1	Les oxydes binaires Mn/Co . . . . .	86
2.3.2	Les nanocomposites MnO <sub>2</sub> - oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt . . . . .	94
2.4	Conclusion générale du chapitre 2 . . . . .	105
<b>3</b>	<b>Comportements électrochimiques comparés de différents oxyhydroxydes de cobalt</b> . . . . .	<b>107</b>
3.1	Description des différentes phases au cobalt . . . . .	108
3.1.1	La phase $\beta$ (III)-HCoO <sub>2</sub> . . . . .	108
3.1.2	La phase hydratée $\gamma$ -Cobalt . . . . .	109
3.1.3	Les cobaltites Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	110
3.2	Synthèse et caractérisation des différentes phases lamellaires au cobalt . . . . .	112
3.2.1	Synthèse . . . . .	112
3.2.1.1	Synthèse de la phase cobaltite Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	114
3.2.1.2	Synthèse de l'oxyhydroxyde $\gamma$ -H <sub>x</sub> A <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	115
3.2.1.3	Synthèse de l'oxyhydroxyde $\beta$ (III)-H <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> . . . . .	115
3.2.2	Caractérisations . . . . .	116
3.2.2.1	Structures . . . . .	116
3.2.2.2	Analyses chimiques . . . . .	121
3.2.2.3	Morphologies et propriétés de surface . . . . .	122
3.2.2.3.1	Étude MEB . . . . .	123
3.2.2.3.2	Étude BET . . . . .	125
3.2.2.4	Conductivité électronique . . . . .	129
3.3	Propriétés électrochimiques des différentes phases lamellaires au cobalt . . . . .	132

3.3.1	Mise en place des caractérisations électrochimiques . . . . .	133
3.3.2	Comportements électrochimiques des matériaux cobaltés . . .	135
3.3.2.1	Étude préliminaire des collecteurs de courant . . . . .	136
3.3.2.2	Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s . . . . .	137
3.3.2.3	Étude électrochimique à différents régimes . . . . .	141
3.3.2.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	143
3.3.2.5	Cyclage galvanostatique et cyclabilité des différents oxyhydroxydes de cobalt . . . . .	147
3.3.2.6	Comparaison des performances électrochimiques ob- tenues pour les différents oxyhydroxydes étudiés avec les systèmes pouvant être rencontrés dans la littérature	150
3.3.3	Mécanismes électrochimiques impliqués lors du cyclage dans KOH 5M . . . . .	151
3.3.3.1	Méthodes de Trasatti et Dunn . . . . .	152
3.3.3.2	Considérations rencontrées dans la littérature . . . . .	165
3.3.3.3	Étude structurale par diffraction des rayons X des dif- férents oxyhydroxydes de cobalt lors du cyclage . . .	169
3.4	Développement et étude d'un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/Carbone activé . . . . .	175
3.4.1	Étude dans KOH 5M . . . . .	176
3.4.1.1	Choix et caractérisations de l'électrode négative . . .	176
3.4.1.2	Équilibrage des électrodes . . . . .	178
3.4.1.3	Définition du système et mise en place des caractéri- sations électrochimiques . . . . .	181
3.4.1.4	Étude de différents rapports de masses R . . . . .	182
3.4.1.5	Comparaison avec un système symétrique C/C . . .	188
3.4.1.6	Diagramme de Ragone . . . . .	189
3.4.1.7	Test de cyclabilité . . . . .	192

3.4.1.8	Comparaisons avec différents systèmes aqueux pouvant être rencontrés dans la littérature . . . . .	193
3.4.2	Étude préliminaire dans un mélange $\gamma$ -butyrolactone/EMITFSI	196
3.4.2.1	Étude de différents rapports de masses R . . . . .	197
3.4.2.2	Étude en température . . . . .	201
3.4.3	Conclusion générale du chapitre 3 . . . . .	203
<b>4</b>	<b>Étude de phases de type asbolane à base de manganèse, de cobalt et de nickel</b>	<b>207</b>
4.1	Synthèse et caractérisation de phases asbolane cobaltées . . . . .	209
4.1.1	Étude de la phase asbolane cobaltée . . . . .	209
4.1.1.1	Synthèse . . . . .	209
4.1.1.2	Détermination de la structure et de la composition .	210
4.1.1.2.1	Diffraction des rayons X . . . . .	210
4.1.1.2.2	Analyses chimiques . . . . .	213
4.1.1.2.3	Microscopie électronique en transmission . .	214
4.1.1.2.4	Simulations DIFFaX . . . . .	218
4.1.1.2.5	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) . . . . .	223
4.1.1.2.6	Spectroscopie de photoémission X (XPS) . .	227
4.1.1.2.7	Détermination d'une formule chimique pour l'asbolane cobalté . . . . .	232
4.1.1.3	Morphologies et propriétés de surface . . . . .	234
4.1.1.3.1	Étude MEB . . . . .	234
4.1.1.3.2	Étude BET . . . . .	237
4.1.1.4	Propriétés de conduction . . . . .	238
4.1.2	Propriétés électrochimiques de l'asbolane cobalté comparées à la birnessite au sodium . . . . .	240
4.1.2.1	Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s . . . . .	240

4.1.2.2	Étude électrochimique à différents régimes . . . . .	245
4.1.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	247
4.1.2.4	Approche du mécanisme de stockage des charges . . . . .	249
4.1.2.5	Calcul de la capacité théorique de l'asbolane cobalté . . . . .	254
4.1.2.6	Cyclage galvanostatique et cyclabilité dans KOH 5M . . . . .	255
4.1.2.7	Étude structurale par diffraction des rayons X de la birnessite au sodium et de l'asbolane cobalté lors du cyclage dans KOH . . . . .	258
4.1.2.8	Mécanismes impliqués dans la transformation de l'as- bolane cobalté en une structure de type birnessite du- rant le cyclage . . . . .	263
4.1.2.9	Comparaison des performances électrochimiques ob- tenues avec des systèmes reportés dans la littérature . . . . .	265
4.2	Étude d'une phase asbolane au nickel et d'une phase mixte cobalt-nickel	266
4.2.1	Détermination de la structure et de la composition . . . . .	266
4.2.1.1	Synthèse . . . . .	266
4.2.1.2	Diffraction des rayons X . . . . .	267
4.2.1.3	Analyses chimiques . . . . .	268
4.2.1.4	EDS . . . . .	269
4.2.1.5	XPS . . . . .	270
4.2.1.6	Détermination de formules chimiques . . . . .	274
4.2.2	Morphologies et propriétés de surface . . . . .	276
4.2.2.1	Étude MEB . . . . .	276
4.2.2.2	Étude BET . . . . .	278
4.2.3	Propriétés de conduction . . . . .	279
4.2.4	Propriétés électrochimiques de l'asbolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel . . . . .	280
4.2.4.1	Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s . . . . .	280

4.2.4.2	Calcul de la capacité théorique de l'asbolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel . . . . .	283
4.2.4.3	Cyclabilité dans KOH 5M . . . . .	284
4.2.4.4	Étude structurale par diffraction des rayons X de l'as- bolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel lors du cyclage dans KOH 5M . . . . .	286
4.3	Conclusion générale du chapitre 4 . . . . .	287
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>291</b>
<b>Annexes</b>		<b>299</b>
<b>A Diffraction des rayons X</b>		<b>299</b>
A.1	Conditions expérimentales . . . . .	299
A.1.1	Acquisition des diagrammes de diffraction . . . . .	299
A.1.2	Méthode de Scherrer . . . . .	300
A.2	Méthode de Le Bail . . . . .	301
<b>B Analyses chimiques</b>		<b>303</b>
B.1	ICP . . . . .	303
B.2	Microanalyse élémentaire . . . . .	304
B.3	Dosages iodométriques . . . . .	305
B.4	EELS . . . . .	307
B.5	XPS . . . . .	308
B.6	Détermination des formules chimiques des oxyhydroxydes de cobalt .	310
<b>C Microscopies</b>		<b>311</b>
C.1	Microscopie électronique à balayage . . . . .	311
C.2	Microscopie électronique en transmission . . . . .	311
C.3	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie . . . . .	312

<b>D Propriétés de surface</b>	<b>313</b>
D.1 Méthodes BET et B.J.H . . . . .	313
<b>E Mesures électriques</b>	<b>315</b>
<b>F Caractérisations électrochimiques</b>	<b>317</b>
F.1 Préparation des électrodes . . . . .	317
F.2 Cellules électrochimiques . . . . .	318
F.2.1 Configuration 3 électrodes . . . . .	318
F.2.2 Swagelok <sup>®</sup> . . . . .	319
F.2.3 Piles bouton . . . . .	320
F.2.4 Techniques d'analyse . . . . .	321
F.2.4.1 Voltampérométrie cyclique . . . . .	321
F.2.4.2 Cyclage galvanostatique . . . . .	323
F.2.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	323
F.3 Étude en température . . . . .	326
<b>Liste des figures</b>	<b>329</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>345</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>348</b>





# Introduction générale

Face à la dépendance toujours plus importante de la société à l'égard des ressources fossiles qui se raréfient, il est nécessaire de changer les modes de production et de consommation de l'énergie. Pour réfréner le réchauffement climatique et lutter contre les principales sources d'émissions de gaz à effet de serre, diverses solutions reposant sur les énergies renouvelables ont été proposées. Étant basées sur des phénomènes d'origine naturelle faisant intervenir le Soleil ou le vent par exemple, ces sources d'énergie se manifestent de façon plus ou moins intermittentes. Face à leur caractère erratique, il est donc indispensable de développer des systèmes capables de stocker réversiblement l'énergie afin de pouvoir répondre en toutes circonstances à la demande fluctuante des gouvernements, des populations et des entreprises.

Le stockage, qui consiste à conserver une certaine quantité d'énergie préalablement produite pour l'utiliser ultérieurement permet d'assurer l'équilibre entre la production/la consommation de l'énergie, de répondre aux contraintes du lissage de pointes, de réduire les pertes et ainsi d'optimiser les coûts. Il existe, en fonction des échelles de temps et de volume, plusieurs manières de stocker l'énergie : mécaniquement, chimiquement, électrochimiquement, thermiquement, thermochimiquement, magnétiquement ou encore hydrauliquement par exemple [1–3]. La plage de stockage peut aller des condensateurs qui sont capables d'emmagasiner peu d'énergie (1 Wh) pendant quelques secondes aux réservoirs de dihydrogène qui permettent d'en retenir une plus grande quantité (quelques TWh) durant plusieurs années [4].

Avec le développement des véhicules électriques et pour répondre aux besoins toujours croissants en matière d'autonomie, de performances des dispositifs portatifs (téléphones mobiles, ordinateurs portables, objets connectés par exemple), il est nécessaire d'utiliser des systèmes capables de stocker réversiblement l'énergie et de concilier capacité/puissance. Cette combinaison est rendue possible grâce à l'utilisation de supercondensateurs. Ces derniers présentent des caractéristiques intermédiaires entre les accumulateurs (lithium-ion ou nickel-métal hydrure), qui permettent de délivrer de fortes densités d'énergie et des puissances modérées, et les condensateurs diélectriques qui sont en mesure de fournir de faibles densités d'énergie et de grandes densités de puissance. L'intérêt des supercondensateurs réside donc dans leur aptitude à fournir une puissance supérieure à celle des accumulateurs et une énergie supérieure à celle des condensateurs diélectriques [5]. Ils sont donc particulièrement adaptés pour des applications nécessitant des pics d'énergie sur des intervalles de temps courts (quelques secondes jusqu'à plusieurs dizaines de secondes). Ils sont, par exemple, utilisés dans le secteur automobile en tant qu'assistants aux accélérations et récupération de l'énergie (communément appelés systèmes Start & Stop) ainsi qu'en tant que source d'alimentation pour les organes auxiliaires. Ils peuvent également être rencontrés dans les domaines du transport collectif urbain (tramway, bus), l'aéronautique (déclenchement de l'ouverture des portes de secours de l'A380) ou le ferroviaire.

Devant leur potentiel, de nombreux industriels comme Maxwell ou Yunasko par exemple ont commercialisé différentes gammes de supercondensateurs, permettant ainsi d'accéder à des densités de puissance et d'énergie de plusieurs dizaines de  $\text{kW.kg}^{-1}$  et de quelques  $\text{Wh.kg}^{-1}$ . Plus de 98% de ces systèmes sont constitués de deux électrodes carbonées qui peuvent être de diverses natures (carbone activé, nanotubes, graphène, ...) et qui sont capables d'assurer un stockage des charges via l'adsorption d'ions à l'interface matériau actif/électrolyte [6, 7]. Possédant des fenêtres de stabilité électrochimique supérieures à ceux à base d'eau, des électrolytes contenant des sol-

vants organiques (en général l'acétonitrile) sont le plus souvent utilisés. Ces dispositifs sont trouvés sous la dénomination de supercondensateurs symétriques à double couche électrochimique (EDLC pour Electrochemical Double Layer Capacitor en anglais) et permettent, en plus d'être peu coûteux, de posséder de grandes surfaces spécifiques et d'avoir des durées de vie extrêmement élevées (supérieures à 1 million de cycles), d'accéder à de très hautes densités de puissance. N'étant cependant pas capables de stocker la même quantité de charges que les batteries ( $\sim 100 - 150 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ), il a donc été nécessaire de trouver des solutions pour améliorer cet aspect.

Une alternative passe par l'utilisation d'électrodes dites pseudocapacitives qui sont caractérisées par leur aptitude à faire des réactions faradiques de surface. Les polymères conducteurs, les MXènes et les oxydes de métaux de transition (comme  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{RuO}_2$  par exemple) sont des matériaux réputés pour être en mesure d'assurer un tel stockage des charges [8–10]. Ces derniers, grâce à leur multiple valence accessible peuvent donc subir une succession de réactions rédox, ce qui permet d'accéder à des densités d'énergie plus élevées que pour les électrodes carbonées (mais de faibles densités de puissance sont atteintes). Bien que ne soient mis en jeu que des mécanismes de surface, les oxydes souffrent de problèmes de stabilité lors de cyclages longue durée. Très étudié et utilisé en tant que matériau actif pour des applications de type stockage de l'énergie,  $\text{MnO}_2$  est reconnu pour son caractère pseudocapacitif [11] mais il possède une conductivité électronique moindre, augmentant ainsi les résistances au transfert de charges et diminuant donc les densités de puissance pouvant être obtenues. Il convient alors de trouver des stratégies pour améliorer les performances des électrodes à base de manganèse en développant des oxydes mixtes binaires [12, 13] ou des nano-composites [14, 15] avec d'autres éléments de transition comme le nickel ou le cobalt par exemple. Il a notamment été montré dans la littérature que d'associer du  $\text{MnO}_2$  avec des oxydes/oxyhydroxydes de cobalt était une alternative particulièrement efficace pour améliorer les performances physico-chimiques et électrochimiques

des matériaux à base de manganèse.

Afin d'augmenter à la fois les densités d'énergie et les densités de puissance, il est possible de développer des supercondensateurs asymétriques. La combinaison d'une électrode carbonée capacitive avec une électrode pseudocapacitive capable de faire du rédox de surface permet ainsi d'atteindre des densités de puissance supérieures à celles des batteries et des densités d'énergie plus élevées que pour les systèmes symétriques EDLC, tout en améliorant la cyclabilité des cellules complètes [16, 17]. Devant la diversité des matériaux et les nombreux électrolytes disponibles, un grand nombre de dispositifs peuvent donc être assemblés.

L'objet de ce travail de thèse est donc d'étudier différents oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel et de manganèse afin de pouvoir ensuite les inclure en tant qu'électrodes dans des supercondensateurs. Les objectifs sont triples : (a) mener une étude systématique jusqu'ici inédite sur plusieurs oxyhydroxydes de cobalt afin d'établir un lien entre leur structure, leur composition, leurs propriétés électroniques et leurs performances électrochimiques obtenues aussi bien dans des électrolytes alcalins que dans des milieux neutres ; (b) intégrer le matériau cobalté présentant les meilleures caractéristiques comme électrode positive dans un supercondensateur asymétrique et (c) synthétiser, étudier des phases de type asbolane présentant une alternance régulière de feuillets à base de manganèse/de cobalt/de nickel, ces métaux de transition étant respectivement reconnus pour leurs bonnes propriétés pseudocapacitives, de conduction électronique et capacitives.

Cette thèse a été financée par Thales Defense Mission Systems (DMS) dans le cadre du dispositif de conventions industrielles de formation par la Recherche (CIFRE). Ce travail a été mené à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) sous la supervision de Liliane Guerlou-Demourgues. De par

son expertise et son savoir-faire dans le domaine des électrolytes non aqueux et des électrodes carbonées, Thales Research & Technology (TRT) a également suivi de près ce projet en tant que partenaire.

Le premier chapitre de cette thèse donne une description des différents systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie et les solutions pouvant être mises en place pour obtenir des dispositifs encore plus performants.

Le chapitre 2 présente un état de l'art sur les matériaux d'électrodes à base de manganèse ou de cobalt. Dans chaque cas, les avantages, les inconvénients et les différents mécanismes à l'origine du stockage des charges sont explicités. Un recensement des différentes électrodes constituées d'oxydes de cobalt-manganèse et des stratégies mises en place pour pallier aux désavantages liées à l'utilisation de matériaux au manganèse est également donné.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude et à la comparaison des comportements électrochimiques de plusieurs oxyhydroxydes de cobalt. Leurs compositions chimiques, leurs morphologies, leurs propriétés de surface ainsi que leurs conductivités électroniques ont été déterminées, tout comme leurs caractéristiques électrochimiques. Le matériau idéal n'existant pas, il a donc été nécessaire de faire un choix et la phase présentant entre autres la plus grande capacité a été testée en tant qu'électrode positive dans un dispositif complet. La suite de ce chapitre se concentrera donc sur l'assemblage et l'équilibrage d'un supercondensateur asymétrique oxyhydroxyde de cobalt/carbone activé.

Enfin, le dernier chapitre s'intéressera à l'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques de phases synthétiques originales de type asbolane à base de manganèse, de cobalt et de nickel.



# Chapitre 1

## Généralités

### 1.1 Le stockage de l'énergie à travers les siècles

Dès la Préhistoire, des phénomènes naturels, tels que la foudre, étaient déjà scrutés par les hommes. Prise pour une colère divine ou un pouvoir surnaturel, cette manifestation électrique d'origine atmosphérique a été pendant très longtemps une source de peur et d'inquiétude.

Aux alentours de 600 avant Jésus-Christ, Thalès de Milet, philosophe grec, observe qu'en frottant une tige d'ambre avec une peau de bête, il pouvait attirer autour d'elle des particules légères de matières tels que de la poussière ou des fétus de paille. La notion d'électricité va alors rester très mystérieuse jusqu'au XVIème siècle où William Gilbert, médecin de la reine Elisabeth Ière d'Angleterre décide de mener de nombreuses expériences sur les aimants, les boussoles ainsi que les corps électrisables. Il découvre que d'autres matériaux, comme le verre et le soufre, sont aussi capables par frottements de se charger en électricité. Le scientifique anglais va jusqu'à baptiser "electrica", les corps possédant la même propriété que l'ambre – dont le nom grec est « elektron ». Au milieu du XVIIème siècle, Otto von Guericke produit expérimentalement de l'électricité en frottant, par rotation, une boule de soufre. C'est alors

qu'il constate la formation d'étincelles. Le rapprochement avec la foudre est établi. En 1729, Stephen Gray observe, par hasard, que le bouchon de liège fermant un tube en verre électrisé par frottements, est aussi capable d'attirer des objets légers. Il réitère alors l'expérience avec divers matériaux et finit par conclure que la possibilité ou non d'une « communication électrique » est directement reliée à la nature de ceux-ci. Ces matériaux sont alors classés en deux catégories : les conducteurs qui laissent les charges électriques s'échapper et les isolants qui les gardent à leur surface. Quelques années plus tard, Charles François de Cisternay du Fay généralise les notions d'isolant et de conducteur préalablement défini par Gray. Le XVIIIème siècle est marqué par le développement d'expériences d'électricité statique sur divers objets et à des échelles plus grandes. Ewald Georg von Kleist, physicien prussien, enroule une feuille d'argent autour d'une bouteille en verre puis charge le dispositif grâce à un générateur à friction. Kleist constate alors que le choc électrique est beaucoup plus intense en touchant la feuille que le générateur. Au même moment, Pieter van Musschenbroek, un physicien hollandais, cherche à électriser de l'eau afin d'en « tirer le feu » grâce à un fil métallique plongé dans une bouteille en verre recouverte extérieurement et intérieurement d'une mince feuille d'étain ou d'argent. Le verre agissant comme un diélectrique, le revêtement intérieur peut donc être chargé à travers le fil avec un générateur électrostatique. En reliant la tige avec le revêtement extérieur en étain, une forte décharge électrique peut alors se produire (cf. Figure 1-1-a). L'échec de l'expérience le pousse à retirer la tige en faisant fi des règles de sécurité. Il comprend que la bouteille a accumulé de l'électricité quand il reçoit une décharge. Devenue populaire dans toute l'Europe sous le nom de "Bouteille de Leyde", cette découverte constitue le premier prototype de condensateur. Daniel Gralath a poursuivi ce travail de recherche en combinant plusieurs bouteilles dans le but d'augmenter la charge stockée et d'obtenir des étincelles plus importantes : la notion de "batterie" est inventée. John Bevis, physicien anglais, invente le premier condensateur plat en collant deux feuilles d'étain sur une lame de verre. En 1756, Franz Aepinius montre que le verre n'est pas

nécessaire et que les plaques métalliques peuvent tout simplement être séparées par de l'air (cf. Figure 1-1-b). Malgré son fonctionnement encore flou, de nombreuses améliorations sont apportées au condensateur. Il faut attendre les années 1770 pour que Benjamin Franklin apporte un début d'explication et présume que l'électricité est un « fluide » composé d'infimes particules. Les notions de potentiel électrique et de capacité, c'est-à-dire l'aptitude qu'a un corps à emmagasiner l'électricité sont désormais introduites. Alessandro Volta (1782) et Michael Faraday (1831) vont même jusqu'à formuler le principe de base d'un condensateur : si une tension est appliquée entre deux armatures métalliques, l'une accumulera une charge  $+Q$  (armature positive) et l'autre une charge  $-Q$  (armature négative). L'énergie stockée résultante est alors exprimée  $E = \frac{1}{2} CV^2$  où  $C$  est la capacité du condensateur et  $V$  la tension appliquée au système. Le concept de constante diélectrique est également introduit. Les grands principes de l'électrostatique sont par la suite établis par de grands scientifiques tels que Charles de Coulomb, Simeon Denis Poisson, Pierre-Simon de Laplace ou encore Karl Friedrich Gauss grâce à l'essor des mathématiques et à une meilleure compréhension des phénomènes mettant en jeu l'électricité.

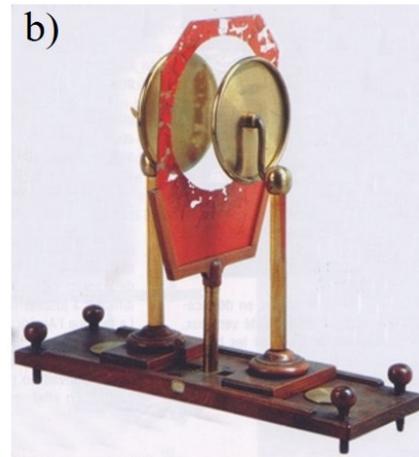
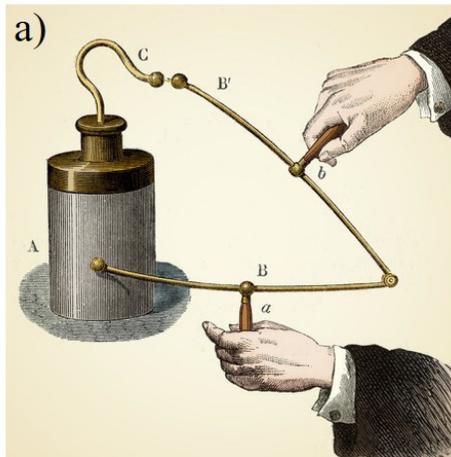


FIGURE 1-1 – a) Illustration de l'expérience menée par Pieter van Musschenbroek et b) Condensateur d'Aepinus avec armatures métalliques mobiles et plaque de verre amovible (Musée des Arts et Métiers)

C'est grâce au travail de Von Helmholtz sur des suspensions colloïdales que le concept de double couche électrochimique a été développé et modélisé laissant ainsi une porte ouverte au développement des supercondensateurs. En 1957, le premier supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC pour electrochemical double layer capacitor en anglais) composé de deux électrodes en acier inoxydable recouvertes de carbone poreux et immergées dans un électrolyte aqueux a été breveté par H.I. Becker chez General Electric [18]. Malheureusement, ce dispositif n'a jamais été commercialisé. L'invention du supercondensateur tel qu'il est connu actuellement est attribué au chimiste Robert A. Rightmire de la société SOHIO (Standart Oil Company of Ohio). Le dispositif de cette innovation consiste à plonger deux électrodes de carbone poreux séparées par une membrane perméable aux ions dans de l'acide sulfurique [19]. Les améliorations apportées à ce système se succèdent et font l'objet de nombreux dépôts de brevets. Face à des difficultés financières, SOHIO est contraint d'arrêter toutes ses recherches en 1971. C'est grâce à la société japonaise NEC (Nippon Electric Company), en 1978, qui rachète le brevet déposé par SOHIO quelques années auparavant, que le développement et la commercialisation des "supercapacitors" va se poursuivre. Ces systèmes sont utilisés comme alimentation de secours et pour de la sauvegarde mémoire dans des dispositifs de faible dimension nécessitant des puissances minimales. Face au développement de nouvelles applications, que ce soit pour le civil ou pour le militaire, dans des domaines aussi variés que sont le transport, la communication ou le stockage de l'énergie, de nombreuses sociétés à travers le monde ont été créées dans le but de développer les supercondensateurs. Parmi elles, on retrouve : Panasonic (1978, Japon - "Gold Cap"), ELIT (1988, Russie), ECONO Corporation (1991, Russie), Maxwell (1991, USA - "BoostCap") sans oublier Nesscap (1998, Corée), Saft ou encore Bolloré Technologies (2001, France). Au cours des dernières décennies, le développement des supercondensateurs s'est concentré sur l'augmentation des densités de puissance et d'énergie via l'optimisation des différents éléments composant ce système électrochimique (électrodes, électrolyte, séparateurs

et collecteurs de courant). De nombreuses gammes de supercondensateurs ont depuis été commercialisées permettant ainsi d'accéder à des densités d'énergie allant de 1 à 15 Wh.kg<sup>-1</sup> et des densités de puissance supérieures à 40 kW.kg<sup>-1</sup>.

## 1.2 Les systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie électrique

Face à l'accroissement toujours plus rapide de la population mondiale et à la raréfaction des sources d'énergies fossiles, de nombreux pays cherchent à enrayer le réchauffement climatique en luttant principalement contre la production de gaz à effet de serre. Une réformation structurelle profonde des modes de production et de consommation de l'énergie faisant intervenir différents acteurs comme les gouvernements, les populations et les entreprises est donc nécessaire.

Afin de se passer de l'utilisation des ressources fossiles, diverses solutions reposant majoritairement sur les énergies renouvelables, telles que le solaire ou l'éolien, ont été proposées. Ces dernières doivent cependant s'accompagner d'un développement des systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie comme les condensateurs diélectriques, les batteries ou les supercondensateurs. Ceci est vérifiable dans la figure 1-2 où il est observé depuis 2006 une croissance exponentielle des publications contenant les mots-clés « batteries » et « supercapacitors » alors que les publications faisant état des « dielectric capacitors » restent stables.

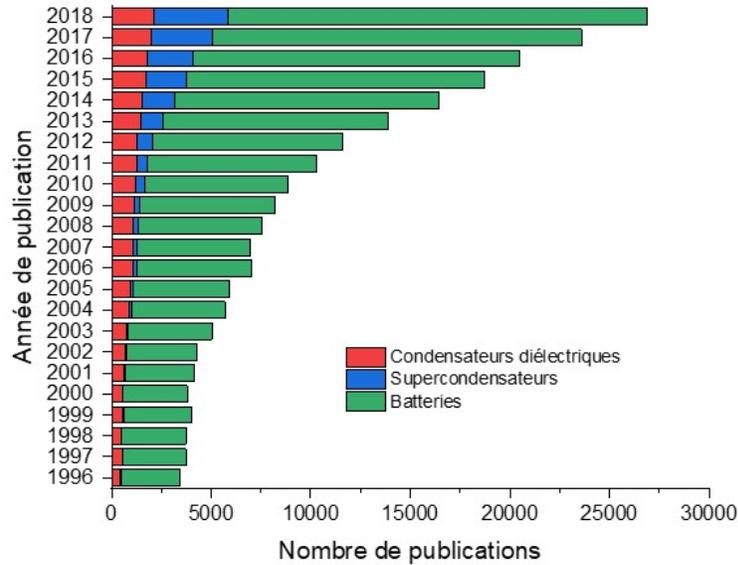


FIGURE 1-2 – Évolution du nombre de publications sur les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs et les batteries depuis 1996 - données issues de recherches Scopus

Face à la multiplication des innovations dans le domaine des batteries, David V. Ragone, métallurgiste américain, a introduit en 1968 un graphique à axes logarithmiques permettant de comparer les performances obtenues sur différents systèmes. Ce diagramme représentant la densité de puissance (en  $\text{W.kg}^{-1}$ ) en fonction de la densité d'énergie (en  $\text{Wh.kg}^{-1}$ ) a ensuite été étendu à d'autres systèmes permettant aussi le stockage de l'énergie comme les piles à combustible, les condensateurs ou encore les supercondensateurs comme le montre la figure 1-3. Ces derniers présentent des caractéristiques intermédiaires entre les accumulateurs (lithium-ion, nickel-hydrure métallique par exemple), capables de délivrer de fortes densités d'énergie et des puissances modérées, et les condensateurs diélectriques, permettant de fournir de fortes densités de puissances associées à des faibles énergies. Ce diagramme rend compte de l'étendu des systèmes permettant le stockage de l'énergie et donne l'occasion au monde de la recherche, qu'elle soit académique ou industrielle, d'adapter leur utili-

sation en fonction d'un cahier des charges. Le développement de systèmes hybrides permet aussi d'accéder à de nouvelles performances.

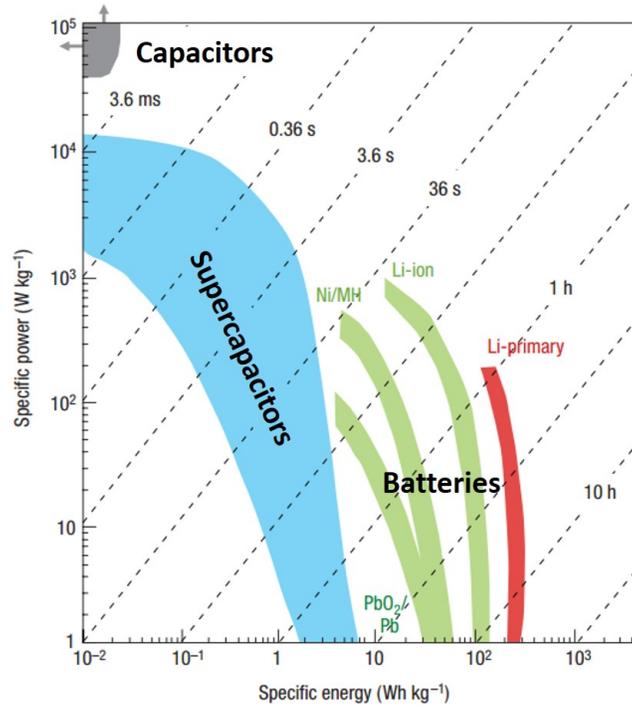


FIGURE 1-3 – Diagramme de Ragone pour différents systèmes permettant le stockage de l'énergie - d'après [5]

Deux modes de stockage des charges gouvernent l'ensemble de ces systèmes : les mécanismes faradiques et les mécanismes capacitifs. Afin de mieux connaître leurs différences, ces deux concepts doivent être définis.

Le processus faradique qui repose sur l'oxydation et la réduction d'un matériau électrochimiquement actif conduit à la perte ou au gain d'électrons permettant ainsi aux charges de circuler entre deux électrodes ayant des potentiels différents. Ce mécanisme s'accompagne le plus souvent de changements de phases et de compositions des matériaux d'électrodes qui causent des fluctuations volumiques et des comportements d'irréversibilité à l'origine de la perte de performances au fil des cyclages. La quantité de matière électrochimiquement active et la quantité de charges stockées

sont directement reliées.

Les processus capacitifs, quant à eux, ne reposent que sur le stockage de charges à la surface des électrodes. Durant la charge et la décharge, aucun changement d'ordre chimique et structural n'existe. La quantité de charges stockées dépend directement de la tension appliquée et de la surface d'électrode déployée.

### 1.2.1 Les batteries

Reposant sur un mode de stockage des charges faradique, les batteries sont devenues indispensables pour répondre aux besoins en matière de systèmes portatifs tels que les ordinateurs portables, les objets connectés ou encore les téléphones mobiles. Actuellement, trois technologies différentes et plus ou moins récentes sont disponibles sur le marché (cf. Figure 1-4) :

- Connues pour leurs bonnes performances, leur sécurité, leur rapport qualité/prix intéressant et leur recyclabilité, les batteries plomb-acide restent les plus vendues dans le monde. Datant de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et souvent associée au domaine du transport automobile ou ferroviaire, cette technologie continue d'être au cœur des recherches [20–22].
- Avec le développement des modes de transport hybrides, certains constructeurs comme Toyota, Honda ou Peugeot ont équipé leurs véhicules de batteries nickel-métal hydrure. Pourtant fiables de par sa grande durée de vie et ses excellentes caractéristiques de sécurité, cette technologie commercialisée dans les années 1990 ne parvient pas à inonder le marché à cause d'une densité d'énergie plus faible que le système Li-ion. [22, 23].
- Face à des dispositifs portables nécessitant des densités d'énergie et des autonomies de plus en plus grandes, la technologie lithium-ion s'est rapidement imposée sur le marché. Voyant en elles des performances prometteuses, de nombreux constructeurs automobiles tels que Tesla, Renault ou Nissan ont misé sur

ces batteries et les ont intégrées dans leurs véhicules. Que ce soit dans le milieu académique ou industriel, cette technologie reste l'objet de très nombreuses recherches.

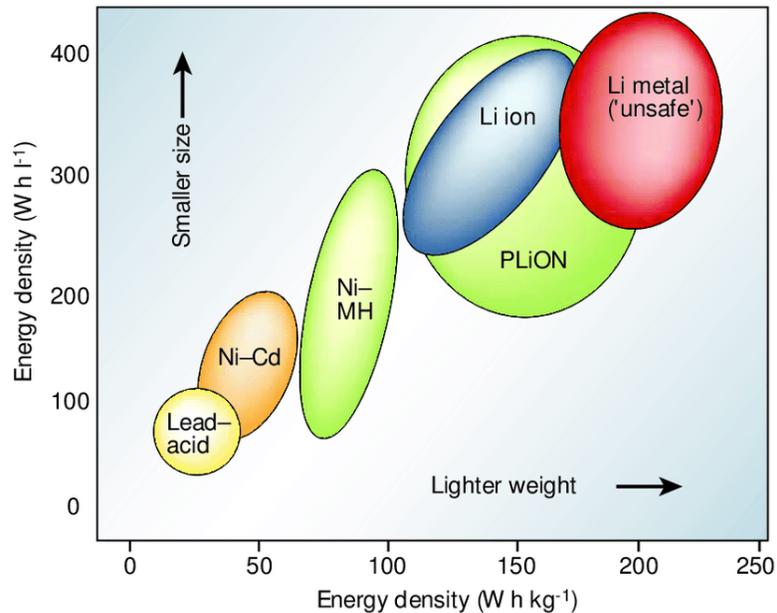


FIGURE 1-4 – Comparaison des différentes technologies existant dans les batteries en fonction de la densité d'énergie volumétrique et massique - d'après [24]

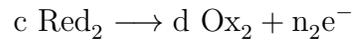
Constituées d'une électrode positive et d'une électrode négative de natures différentes séparées par un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique, la plupart des batteries Li-ion actuellement commercialisées utilisent des matériaux pouvant intercaler de manière réversible des ions lithium. Elles sont, en général, composées de graphite et d'un matériau électrochimiquement actif de formule  $\text{LiMO}_2$  avec M, un métal de transition comme le cobalt ( $\text{LiCoO}_2 = \text{LCO}$ ), le manganèse ou encore le nickel. Le principe général de fonctionnement d'une batterie Li-ion est schématisé dans la figure 1-5. Selon que l'accumulateur fonctionne en charge ou en décharge, différentes réactions électrochimiques sont alors mises en jeu :

En charge :

— à l'électrode négative (réduction cathodique) :

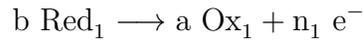


— à l'électrode positive (oxydation anodique) :

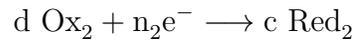


En décharge :

— à l'électrode négative (oxydation anodique) :



— à l'électrode positive (réduction cathodique) :



Au cours de la charge, les ions du métal de transition composant le matériau d'électrode positive sont oxydés. Les ions  $\text{Li}^+$  contenus dans l'espace interfeuille de la structure lamellaire se désintercalent afin de compenser l'excès de charges et traversent l'électrolyte pour aller s'intercaler dans les feuillets de graphite au niveau de l'électrode négative qui se retrouvent alors réduits. En parallèle, une quantité équivalente d'électrons circulent à travers un circuit électrique externe. Lors de la décharge, les phénomènes inverses se produisent.

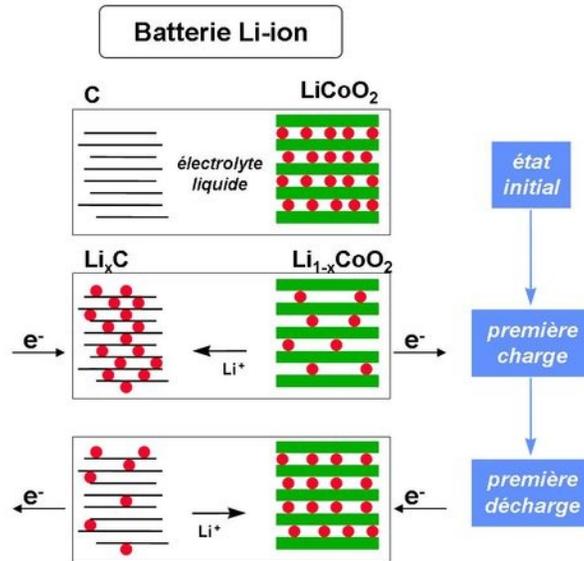


FIGURE 1-5 – Principe de fonctionnement d’une batterie Lithium-ion - d’après [25]

Dans les batteries Li-ion, l’électrode en graphite qui possède intrinsèquement des densités d’énergie/de puissance limitées souffre également d’une perte irréversible de capacité due à la formation d’une interphase avec l’électrolyte durant le cyclage (SEI pour solid-electrolyte interphase en anglais). Face à l’augmentation du cours de certains métaux comme le cobalt, les matériaux cathodique de type LiCoO<sub>2</sub> deviennent de plus en plus coûteux et leurs performances/durée de vie ne justifient plus forcément leur emploi. Différentes alternatives présentant chacune leurs avantages et leurs inconvénients ont donc vu le jour dans la littérature au cours de ces dernières décennies pour remplacer ce matériau d’électrode : LiFePO<sub>4</sub> (LFP), LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) ou encore LiNiMnCoO<sub>2</sub> (NMC). La figure 1-6 recense les différents matériaux pouvant être utilisés dans les batteries Li-ion.

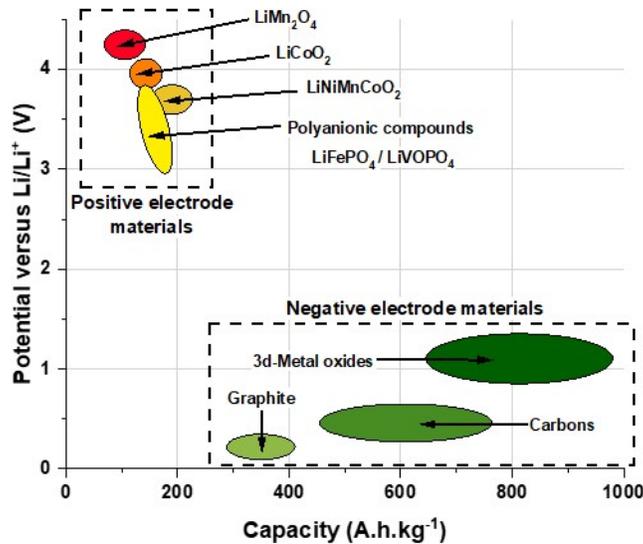


FIGURE 1-6 – Diagramme comparant le potentiel en fonction de la capacité de différents matériaux d'électrodes positives et négatives pouvant être trouvés dans les batteries Li-ion - adapté de [24]

Avec de tels systèmes, il est donc possible de récupérer à n'importe quel moment l'énergie électrique accumulée lors de la charge. Les réactions qui se produisent étant d'origine faradique, le coeur du matériau participe également au stockage des charges permettant ainsi d'accéder à des densités d'énergie élevées ( $> 550 \text{ Wh/L}$ ). Toutefois, à cause de cinétiques de diffusion des charges et des ions lentes, le temps de réponse des accumulateurs en est également ralenti. C'est un inconvénient majeur. Des cyclages répétés induisent des modifications de structure et de composition qui limitent aussi leur cyclabilité et leur durée de vie ( $\sim 1000$  cycles).

### 1.2.2 Les condensateurs diélectriques

Ces systèmes sont composés de deux armatures métalliques séparées par un matériau isolant diélectrique pouvant stocker de l'énergie par effet de polarisation comme le verre, des céramiques ou des polymères. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux armatures, un champ électrique se crée à travers le diélectrique.

À ce moment, et comme décrit dans la figure 1-7, les charges positives s'accumulent sur une armature (notée +Q) tandis que les charges négatives se retrouvent sur l'autre (notée -Q).

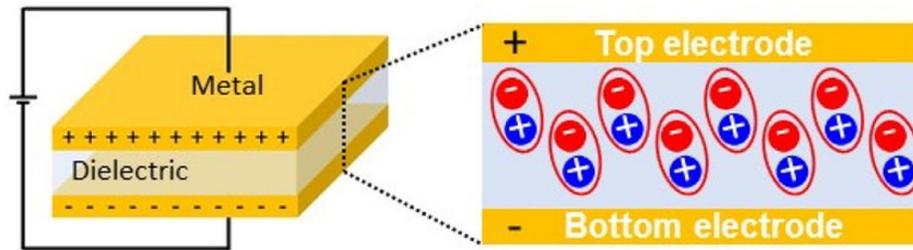


FIGURE 1-7 – Représentation schématique du fonctionnement d'un condensateur diélectrique - d'après [26]

La quantité de charges stockée (notée  $Q$  en Coulombs) est proportionnelle à la tension appliquée ( $V$  en Volts) selon la relation :

$$Q = CV$$

Le coefficient de proportionnalité noté  $C$  (en Farads) est la capacité et est définie par :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

avec :

- $\epsilon_0$  : la permittivité du vide (en  $F.m^{-1}$ )
- $\epsilon_r$  : la permittivité relative du diélectrique
- $S$  : la surface des électrodes
- $d$  : la distance séparant les deux armatures

Le stockage des charges étant électrostatique à la surface diélectrique/armature, les cinétiques de transfert de charges sont donc rapides. Ceci conduit à l'obtention de systèmes ayant des temps de réponse extrêmement courts, des densités de puissance élevées et une réversibilité totale lors des cycles de charge/décharge qui amène à des durées de vie très longues. Toutefois, les quantités d'électrons mises en jeu ne permettent pas d'atteindre de grandes valeurs de densités d'énergie.

### 1.2.3 Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont souvent considérés comme étant des dispositifs permettant d'établir un pont entre les condensateurs diélectriques et les batteries. Avec des condensateurs capables de se charger/se décharger rapidement tout en arrivant à supporter un grand nombre de cycles, et des batteries ayant la capacité de stocker une grande quantité d'énergie, les supercondensateurs offrent le meilleur des deux options comme le montre le tableau 1.1.

Systemes	Batteries	Condensateurs diélectriques	Supercondensateurs
<b>Performances</b>			
<b>Stockage des charges</b>	Faradique	Capacitif (charges)	Capacitif (ions)
<b>Temps de charge</b>	1 – 5h	$10^{-3}$ à $10^{-6}$ s	0,3 à 30s
<b>Temps de décharge</b>	0,3 – 3h	$10^{-3}$ à $10^{-6}$ s	0,3 à 30s
<b>Densité d'énergie (Wh/kg)</b>	10 – 100	< 0,1	1 – 10
<b>Densité de puissance (W/kg)</b>	50 – 200	> 10 000	~ 10 000
<b>Durée de vie (nombre de cyclages)</b>	500 – 2000	> 500 000	> 100 000 (pouvant aller jusqu'à 1 000 000 dans certains cas)
<b>Rendement énergétique (%)</b>	70 – 85 %	100 %	85 – 98 %
<b>Température de fonctionnement</b>	En charge : 0°C - 40°C En décharge : -20°C - +60°C	-20°C - +65°C	-40°C - +70°C

Tableau 1.1 – Tableau comparant les principales caractéristiques des batteries, des condensateurs diélectriques et des supercondensateurs - Adapté de [27]

Les condensateurs électrochimiques conventionnels (à base de carbone) présentent un mécanisme de stockage des charges capacitif. Constitués de deux électrodes développant de fortes surfaces spécifiques, les supercondensateurs permettent l'accumulation de grandes quantités de charges de surface à l'interface matériau actif/électrolyte à l'origine de l'obtention de bonnes valeurs de capacité (10 000 fois supérieures à celles obtenues avec des condensateurs diélectriques [28]). Alors que les condensateurs sont capables d'emmagasiner des capacités de quelques micro/nano farads, les supercondensateurs peuvent atteindre des valeurs de plusieurs centaines de farads. Toutefois, les cinétiques de transport ionique étant moins rapides que celles mettant en jeu des charges électroniques, les puissances engendrées se retrouvent être inférieures à celles des condensateurs.

Ces systèmes ont été adoptés dans de nombreuses applications industrielles :

- Dans le domaine de la défense militaire pour sauvegarder/protéger des données, en tant qu'alimentation d'urgence pour des systèmes d'extinction d'incendie, dans le cadre d'applications radars pour de la puissance d'impulsion ou encore pour des applications radiofréquences (RF) afin, notamment, d'éliminer des bruits lors des transmissions RF. Tout ceci nécessitant des puissances spécifiques élevées et des fonctionnements de bonne qualité à haute et basse température.
- Avec l'arrivée du très haut débit et la multiplication des technologies portables performantes, des centres de traitement des ressources (data center) nécessaires à la transformation et au stockage des données numériques, via l'utilisation de serveurs informatiques, ont vu le jour. Des dispositifs de type supercondensateur sont donc nécessaires en tant qu'alimentation de secours à court terme et permettent aussi à un système, qu'il soit électrique ou électronique, de fournir une alimentation électrique stable et fiable sans coupure/micro-coupure quoi qu'il se produise sur le réseau principal.

- Avec l'essor du transport aérien, et pour faire face à la demande croissante des voyageurs d'être toujours plus connectés, les compagnies aériennes ont dû développer des systèmes de divertissement à bord de leurs appareils. L'intégration de supercondensateurs à des dossiers de siège dans les systèmes audio portatifs et les décodeurs est donc essentielle.

Dans toutes ces applications, les supercondensateurs sont en général couplés avec des batteries. Ils peuvent également être trouvés seuls dans des bus, des trains ou des tramways et permettent ainsi d'assurer une recharge rapide en électricité de la rame/du véhicule à chaque arrêt en station. Le système fournit ensuite l'énergie nécessaire pour que le véhicule/la rame se déplace jusqu'au point de rechargement suivant (alimentation selon la technique du "biberonnage"). Les temps de montée et de descente des voyageurs permettent alors de recharger les dispositifs.

### **1.3 Les différents éléments composant un supercondensateur**

La majorité de la recherche sur les supercondensateurs se concentre sur le développement et l'optimisation des matériaux d'électrode ainsi que sur la manière d'établir une interface matériau actif/électrolyte parfaitement optimisée. Néanmoins d'autres composants comme les séparateurs, les collecteurs de courant ou encore la nature du liant sont tout aussi importants et participent à l'obtention de bonnes performances. Dans cette partie, toutes les avancées technologiques de chaque composant seront décrites.

### 1.3.1 Les matériaux d'électrodes

Selon leur mode de fonctionnement et, par extension, selon la nature des deux matériaux d'électrodes, les supercondensateurs peuvent être divisés - comme explicité dans la figure 1-8 - en 3 grandes familles : les supercondensateurs symétriques à double couche électrochimique (ou EDLC en anglais pour Electrochemical double layer capacitor), les pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides/asymétriques.

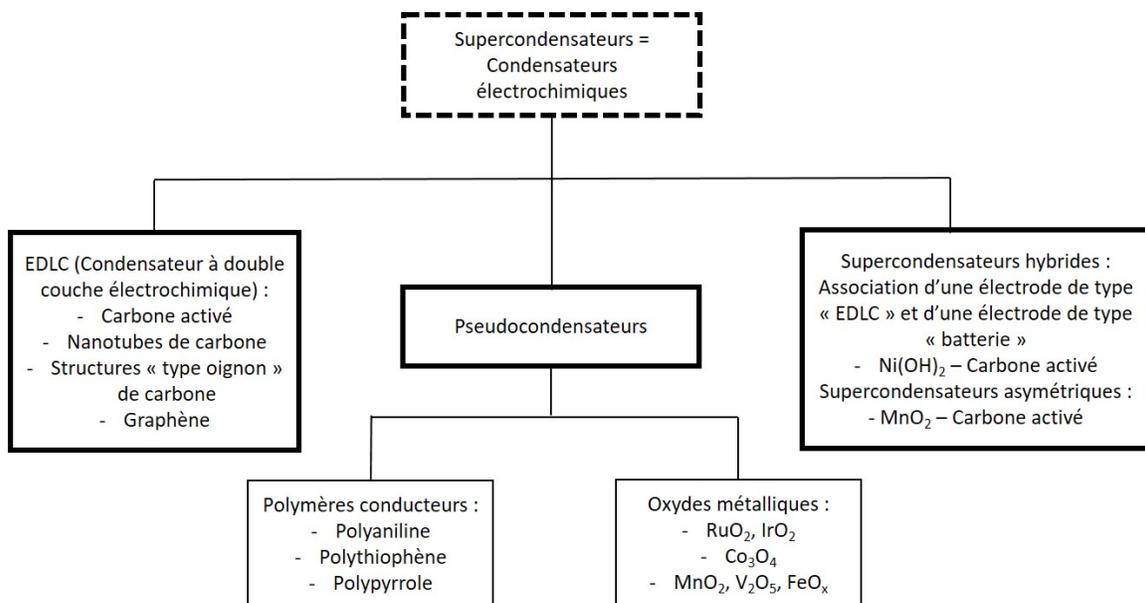


FIGURE 1-8 – Classification des différentes familles de supercondensateurs - Adapté de [29]

Tout en offrant la possibilité de couvrir une large gamme de densité d'énergie et de densité de puissance, chaque famille de supercondensateurs possède ses propres avantages et inconvénients.

#### 1.3.1.1 Les supercondensateurs symétriques à double couche électrochimique

Le modèle à double couche électrochimique a été introduit et modélisé pour la première fois par Von Helmholtz au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle [30]. Il montre qu'en

plongeant une plaque chargée dans une solution électrolytique, une réorganisation des différents ions va avoir lieu en fonction de la distance par rapport à l'électrode. En effet, loin de la surface, la distribution des ions est hétérogène tandis qu'une organisation plus homogène se met en place aux abords de l'électrode. Autrement dit, à la surface de la plaque, les contre-ions auront tendance à s'accumuler et à former une couche compacte, alors que les co-ions - c'est à dire les ions de charge identique à l'électrode - seront repoussés plus loin. Le potentiel électrostatique décroît alors linéairement de la surface de la plaque  $\psi_0$  (correspondant au potentiel de l'électrode) jusqu'à une valeur  $\psi_H$  indiquant la fin de la couche compacte (cf. Figure 1-9-a). Ne prenant pas en compte l'agitation thermique des ions, ce modèle de type "condensateur diélectrique" reste malgré tout assez simpliste.

Dans les années 1910, Gouy et Chapman ont élaboré un nouveau modèle prenant en compte le désordre créé par cette agitation thermique et dans lequel ils introduisent la notion de couche diffuse d'ions [31, 32]. Le potentiel électrostatique décroît ainsi de façon exponentielle d'une valeur  $\Phi_0$  à une valeur  $\Phi_{CD}$  définissant l'extérieur de cette couche diffuse (cf. Figure 1-9-b).

Initialement conceptualisé par Stern et complété ensuite par Grahame, un troisième modèle combinant les deux précédents a vu le jour et deux couches sont définies comme représenté dans la figure 1-9-c [33]. La première, compacte, appelée couche de Stern est uniquement constituée de contre-ions. La deuxième, diffuse, est de nature plus hétérogène puisqu'elle contient à la fois des contre-ions et des co-ions. Du fait de la présence de la couche de Stern et de l'électrode chargée, ces derniers subissent respectivement des forces attractives et répulsives. Une diminution linéaire du potentiel électrostatique dans la couche compacte (de  $\Phi_0$  à une valeur  $\Phi_S$ ) suivie d'une décroissance exponentielle dans la couche diffuse de  $\Phi_S$  à  $\Phi_{CD}$  est constatée. Une valeur finale nulle du potentiel est même atteinte au coeur de la solution.

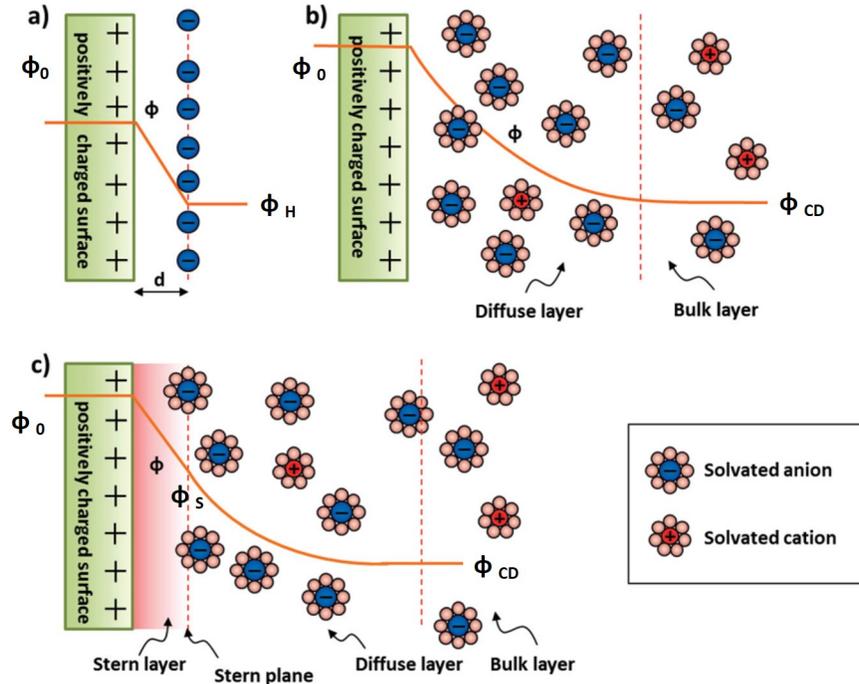


FIGURE 1-9 – Modèles du concept de double couche électrochimique sur une surface chargée positivement par a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman et c) Stern/Grahame avec les notions de couche de Stern et de couche diffuse - Adapté de [34]

L'organisation et l'épaisseur de cette double couche électrochimique dépend très fortement de la force ionique du milieu, c'est à dire de la nature et de la concentration des ions dans l'électrolyte. D'autres modèles, plus récents et plus complexes mettant en jeu trois [35, 36] ou quatre couches [37] sont également décrites dans la littérature mais ne sont pas nécessaires pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans les supercondensateurs à double couche électrochimique. La formation de la double couche conduisant à la génération des charges s'effectue donc en deux étapes : i) la dissociation des molécules de surface et ii) l'adsorption des ions créés à l'interface électrode/électrolyte. Lors du fonctionnement d'un supercondensateur électrochimique, deux doubles couches se forment agissant chacune comme un condensateur de capacité

$C_{DC}$  :

$$\frac{1}{C_{DC}} = \left( \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{CD}} \right)$$

avec respectivement  $C_s$  et  $C_{CD}$ , les capacités de la couche de Stern et de la couche diffuse.

Ainsi, la capacité  $C$  d'un système complet peut être exprimée par :

$$\frac{1}{C} = \left( \frac{1}{C_{DC+}} + \frac{1}{C_{DC-}} \right)$$

où  $C_{DC+}$  et  $C_{DC-}$  sont respectivement les capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative.

La notion de double couche électrochimique pouvant être assimilée aux mécanismes observables dans les condensateurs diélectriques, il est donc possible par extension, de réécrire la capacité d'une couche et de définir les termes comme suit :

$$C_{DC} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

avec :

- $\epsilon_0$  : la permittivité du vide (en  $F.m^{-1}$ )
- $\epsilon_r$  : la permittivité relative de l'électrolyte
- $S$  : la surface des électrodes
- $d$  : l'épaisseur de la double couche électrochimique (aussi appelée longueur de Debye - entre 5 et 10 Å pour des électrolytes concentrés)

Afin d'augmenter la quantité de charges stockée via la formation de la double couche électrochimique, il est donc nécessaire, en guise d'électrode et afin d'accroître leurs surfaces spécifiques, d'utiliser des matériaux présentant des structures poreuses.

La surface des pores devient dans ces conditions un lieu où de multiples et complexes mécanismes physico-chimiques se passent. Le carbone, un des éléments les plus abondants sur terre est un matériau de choix pour ce type de supercondensateurs. Présentant de nombreuses variétés structurales, il est possible d'accéder à différentes valeurs de surfaces spécifiques, différentes tailles de pores et différents groupes fonctionnels de surface. Étant un matériau peu coûteux avec de bonnes propriétés de conduction électrique, les électrodes à base de carbone représentent la majorité de la recherche sur les supercondensateurs. Que ce soit les carbones activés, les aérogels ou les nanotubes de carbone, le graphène, ou encore les structures "type oignon", ces matériaux possèdent, comme présenté dans la suite de cette partie, leurs propres caractéristiques.

#### 1.3.1.1.1 Les électrodes à base de carbones activés

Les carbones activés ont été les premiers matériaux sélectionnés pour les électrodes de supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce sont des carbones à structure désordonnée dont les précurseurs (charbon, dérivés organiques naturels/synthétiques de type coquilles de noix de coco, bois ou polymères) ont subi de multiples procédés d'activation physiques et/ou chimiques afin d'augmenter leur porosité. L'utilisation de l'activation physique pour la production de carbones activés passe par une étape de carbonisation en atmosphère inerte ou bien par attaque avec des précurseurs oxydants tels que  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}$  [38, 39]. Lors de la décomposition thermique, une élimination de toutes les espèces non carbonées intervient. L'activation chimique, quant à elle, implique l'utilisation à haute température d'un réactif chimique comme par exemple des alcalins, des carbonates, des chlorures ou des acides (KOH [40–42],  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [43],  $\text{HNO}_3$  [44],  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [45],  $\text{ZnCl}_2$  [46],  $\text{FeCl}_3$  [47]) sur un précurseur. La distribution de taille de pores allant des micropores ( $< 20 \text{ \AA}$ ) aux macropores ( $> 500 \text{ \AA}$ ) en passant par les mésopores (20-500  $\text{ \AA}$ ) permettent d'atteindre de

grandes valeurs de surfaces spécifiques oscillant entre 1000 et 3000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Toutefois, la taille des pores de ce type de matériau se situant entre 0,4 et 4 nm, leur forme ainsi que leur distribution généralement large, ne permet pas à l'électrolyte d'y pénétrer, limitant ainsi les performances pouvant être obtenues dans des supercondensateurs à double couche électrochimique. Celles-ci restent tout de même remarquables avec des valeurs supérieures à 200  $\text{F}.\text{g}^{-1}$  dans des milieux aqueux, organiques ou à base de liquides ioniques, comme reporté dans le tableau 1.2.

Précurseurs	Méthode d'activation	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Valeur de la capacité ( $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ ) / Type de configuration	Électrolyte	Réf
Coquilles d'oeufs	Chimique - KOH	221	293/3	KOH 6M sol. aq.	[48]
Coquilles de noix de coco	Chimique - Mélamine et urée	804	230/2 (sym)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2M sol. aq.	[49]
Balles de riz	Chimique - $\text{H}_2\text{SO}_4$	/	175/3	KOH 6M sol. aq.	[50]
Laitue asperge	Chimique - KOH	1304	270/3	KOH 7M sol. aq.	[51]
Brai	Chimique - KOH	3160	295/2 (sym)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2M sol. aq.	[42]
Polyamide-imide	Physique - $\text{CO}_2$	1360	196/3	KOH 6M sol. aq.	[52]
Dérivé de la lignine	Chimique - $\text{HNO}_3$	/	156/3	KOH 6M sol. aq.	[44]
Résine phénol-formaldéhyde	Chimique - KOH/ $\text{ZnCl}_2$	2387	142/2 (sym)	$\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ 1M dans polycarbonate	[53]
Sciure de bois	Chimique - KOH	2967	236/2 (sym)	$\text{TEABF}_4$ 1M dans acétonitrile	[54]

Tableau 1.2 – Performances électrochimiques de quelques carbones activés dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55]

### 1.3.1.1.2 Les électrodes à base d'aérogels de carbone

Les aérogels de carbone sont une classe de matériaux très poreux émanant de la chimie sol-gel. Bien qu'ils soient constitués d'un réseau continu de nanoparticules de carbone avec de grands volumes de mésopores, leur surface spécifique reste modérément haute avec des valeurs allant de 100 à 1000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Leur principal avantage réside dans leur poids puisqu'ils sont extrêmement légers avec des masses volumiques se situant entre 0,3 et 1  $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ . La grande quantité de mésopores permet d'avoir des cinétiques de transport des ions élevées. Les performances obtenues avec ce type de matériaux en guise d'électrodes pour des dispositifs de type supercondensateurs à double couche électrochimique restent bien plus faibles que celles obtenues avec les carbones activés. En configuration symétrique dans des électrolytes aqueux, des capacités d'une quarantaine de  $\text{F}.\text{g}^{-1}$  sont obtenues. Dans le but d'augmenter la surface spécifique et les propriétés électrochimiques, de nombreux groupes de recherche ont opté pour l'activation des aérogels soit par l'air soit par  $\text{CO}_2$  ou par le greffage de groupements fonctionnels. Ainsi, des capacités oscillant de 35 à 300  $\text{F}.\text{g}^{-1}$  sont obtenues, comme reporté dans le tableau 1.3.

<b>Méthode d'activation</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valeur de la capacité (F.g<sup>-1</sup>) / Type de configuration</b>	<b>Électrolyte</b>	<b>Réf</b>
Aucune	<600	35/2 (sym)	KOH 6M sol. aq.	[56]
Aucune	800	45/2 (sym)	KOH 5M sol. aq.	[57]
Physique - Air	700	220/2 (sym)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M sol. aq.	[58]
Physique - CO <sub>2</sub>	1873	302/3	KOH 6M sol. aq.	[59]
Physique - CO <sub>2</sub> + KOH	2119	250/3	KOH 6M sol. aq.	[60]
Physique - CO <sub>2</sub>	3431	152/2 (sym)	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> 1M + acrylonitrile	[61]
Physique - CO <sub>2</sub>	1655	120/2 (sym)	TEMA 1,5M dans polycarbonate	[62]
Chimique - Greffage de groupements fonctionnels	1655	130/2 (sym)	TEMA 1,5M dans polycarbonate	[62]

Tableau 1.3 – Performances électrochimiques de quelques aérogels de carbone dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55]

### 1.3.1.1.3 Les électrodes à base de nanotubes de carbone

Découverts en 1991 et appartenant à la famille des fullerènes, les nanotubes de carbone ont pendant longtemps intrigué les scientifiques à cause de leurs structures [63]. Formés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes et formant un tube, ils sont respectivement connus sous la dénomination de nanotubes de carbone mono-paroi (ou SWCNT pour Single-Walled Carbon Nanotubes en anglais) et de nanotubes de carbone multi-parois (ou MWCNT pour Multi-Walled Carbon Nanotubes en anglais). Possédant une distribution de taille nanométrique et étroite ainsi qu'une grande stabilité chimique et thermique, ces matériaux présentent des caractéristiques intéressantes pour des applications de type supercondensateurs à double couche électrochimique bien qu'ils possèdent des surfaces spécifiques faibles mais facilement accessibles. Les bonnes propriétés de conduction électrique et la porosité aisément atteignable permettent d'avoir des cinétiques de transport ionique rapides ainsi que des valeurs de capacité oscillant entre 50 et 100 F.g<sup>-1</sup> après activation comme reporté dans le tableau 1.4.

<b>Méthode d'activation</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valeur de la capacité (F.g<sup>-1</sup>) / Type de configuration</b>	<b>Électrolyte</b>	<b>Réf</b>
Chimique - HNO <sub>3</sub>	430	104/2 (sym)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 38%wt sol. aq.	[64]
Chimique - KOH	1050	90/2 (sym)	KOH 6M sol. aq.	[65]
Chimique - KOH	510	50/2 (sym)	LiClO <sub>4</sub> dans carbonate d'éthylène + carbonate de diéthyle (1 :1)	[66]
Chimique - KOH	1050	65/2 (sym)	TEABF <sub>4</sub> 1,4M dans acétonitrile	[65]

Tableau 1.4 – Performances électrochimiques de quelques nanotubes de carbone dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55]

D'un point de vue procédé d'élaboration, il est difficile d'obtenir des électrodes massives avec des techniques de type dépôt chimique en phase vapeur [67, 68]. Le recours à des techniques d'élaboration par filtration sous pression pour obtenir des tapis autosupportés de nanotubes de carbone (communément appelés Bucky Papers en anglais) a été développé [69–72]. Cette structure permet d'accéder à des électrodes ayant une robustesse mécanique (résistance à la traction de 80-100 MPa et module d'Young de 5-10 GPa), de hautes conductivités électroniques (4000 - 7000 S.cm<sup>-1</sup>)/ioniques, tout en obtenant une distribution de taille de pores plus homogène et maîtrisée (entre 10 et 100 nm) ainsi que l'illustre la figure 1-10. Ces tapis autosupportés peuvent être directement utilisés en tant qu'électrodes, sans avoir besoin de

recourir à des collecteurs de courant et des liants.

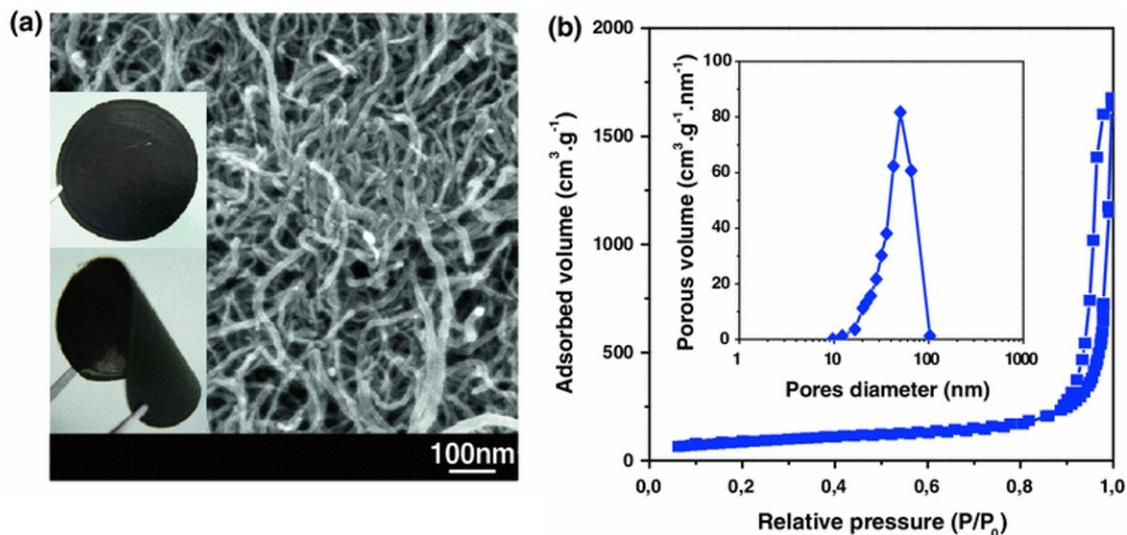


FIGURE 1-10 – a) Image de microscopie électronique à balayage d'un bucky paper montrant l'enchevêtrement de nanotubes de carbone multi-parois et b) Isotherme de type IV caractéristique d'un matériau mésoporeux avec sa distribution étroite de taille de pores - d'après [69]

#### 1.3.1.1.4 Les électrodes à base de graphène

Depuis leur découverte en 2004 par Novoselov et Geim et l'obtention d'un Prix Nobel de physique en 2010, le graphène, dont la structure consiste en une couche unique d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , fait l'objet de nombreuses recherches à travers le monde [73]. Que ce soit pour ses bonnes propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou chimiques, une multitude de chercheurs ont étudié ces matériaux dans le domaine du stockage de l'énergie et notamment pour des applications supercondensateurs à double couche électrochimique. Synthétisés à partir d'oxyde de graphène, ces matériaux nécessitent d'être réduits par des agents comme l'hydrazine ou la p-phénylènediamine. Des valeurs de capacité oscillant entre 100 et 200  $F.g^{-1}$  sont obtenues, que ce soit en électrolyte aqueux ou organique, comme reporté dans le tableau 1.5.

<b>Agent réducteur</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valeur de la capacité (F.g<sup>-1</sup>) / Type de configuration</b>	<b>Électrolyte</b>	<b>Réf</b>
Hydrazine	320	205/2 (sym)	KOH 30% sol. aq.	[74]
Hydrazine	/	120/2 (sym)	KOH 6M sol. aq.	[75]
Hydrazine	705	135/2 (sym)	KOH 5,5M sol. aq.	[76]
p-phénylène diamine	/	164/3	KOH 6M	[77]
Carbonate de propylène + traitement thermique	/	112/2 (sym)	TEABF <sub>4</sub> 1M dans polycarbonate	[78]
Hydrazine	705	100/2 (sym)	TEABF <sub>4</sub> 1M dans polycarbonate	[76]

Tableau 1.5 – Performances électrochimiques de quelques graphènes dans des super-condensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55]

### 1.3.1.1.5 Les électrodes à base de carbone en structure "oignon"

Les structures "type oignon" sont des matériaux concentriques de molécules de fullerènes de petit diamètre (< 10 nm). Ils sont synthétisés par décharge d'arc [79], par recuit sous atmosphère inerte de nanoparticules de diamant [80, 81] ou

encore à partir de dérivés organiques [82]. En fonction des méthodes de synthèse utilisées, différentes tailles et formes peuvent être obtenues. Ces carbones sont très peu étudiés en tant qu'électrodes pour supercondensateurs bien qu'ils possèdent de bonnes conductivités électriques (jusqu'à  $4 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et des surfaces spécifiques facilement accessibles aux ions ( $> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Quelques publications font quand même état de quelques valeurs de capacité comme reporté dans le tableau 1.6. Ajouter une étape d'activation chimique (par KOH par exemple) permet d'augmenter les surfaces spécifiques et d'améliorer les propriétés électrochimiques obtenues [82, 83].

<b>Précurseur</b>	<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2.\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Valeur de la capacité (<math>\text{F.g}^{-1}</math>) / Type de configuration</b>	<b>Électrolyte</b>	<b>Réf</b>
Nanoparticules de diamant	550	20-40/3	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M sol. aq.	[84]
Nanoparticules de diamant	550	70-100/3	KOH 6M sol. aq.	[84]
Nanoparticules de diamant	$\sim 500$	38/2 (sym)	$\text{NEt}_4\text{BF}_4$ 1,5M + acétonitrile	[85]
Balles de riz	3831	350/2 (sym)	KOH 6M sol. aq.	[82]

Tableau 1.6 – Performances électrochimiques de quelques carbones en structure "onion" dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - d'après [55]

### 1.3.1.2 Les pseudocondensateurs

Constitués de deux électrodes pseudocapacitives de même nature, ces systèmes sont caractérisés par des réactions faradiques de surface sur de multiples sites [86]. Ceci les rapproche donc des batteries d'un point de vue mode de stockage des charges,

mais la quantité de charges qu'ils emmagasinent est directement reliée à la tension appliquée, comme dans les condensateurs diélectriques. Il est ainsi possible d'atteindre des densités d'énergie supérieures à celles des EDLC. Trois grands types de matériaux permettent d'accéder à ces caractéristiques : les oxydes de métaux de transition, les polymères conducteurs électroniques et les MXènes. Certains chercheurs ont même travaillé sur le dopage du graphène avec de l'azote ou du fluor dans le but d'augmenter les valeurs de capacité en jouant sur le caractère pseudocapacitif de ces hétéroatomes [87–89].

#### 1.3.1.2.1 Les oxydes de métaux de transition

Face à leur stabilité chimique et leur multiple valence accessible, les oxydes de métaux de transition sont connus pour avoir de grandes densités d'énergie, contrairement aux matériaux carbonés. L'oxyde de ruthénium est le premier matériau pour lequel un caractère pseudocapacitif a été décrit. Possédant pas moins de 9 états d'oxydation possibles, le ruthénium a des valeurs de capacité supérieures à  $700 \text{ F.g}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [90] grâce à des phénomènes de protonation selon l'équation :



Devant son coût élevé, sa rareté et sa toxicité, d'autres oxydes ont été étudiés par la communauté scientifique comme  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  ou  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par exemple. Les oxydes de manganèse, reconnus pour leur caractère respectueux de l'environnement, peuvent subir des réactions de transfert de charges grâce à leur capacité à insérer facilement des cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) en surface des particules, dans des électrolytes aqueux. Comme montré dans la figure 1-11, durant les processus de charge/décharge, de multiples réactions rédox de surface en de multiples sites sont à l'origine du stockage des charges pseudocapacitif [91–94].

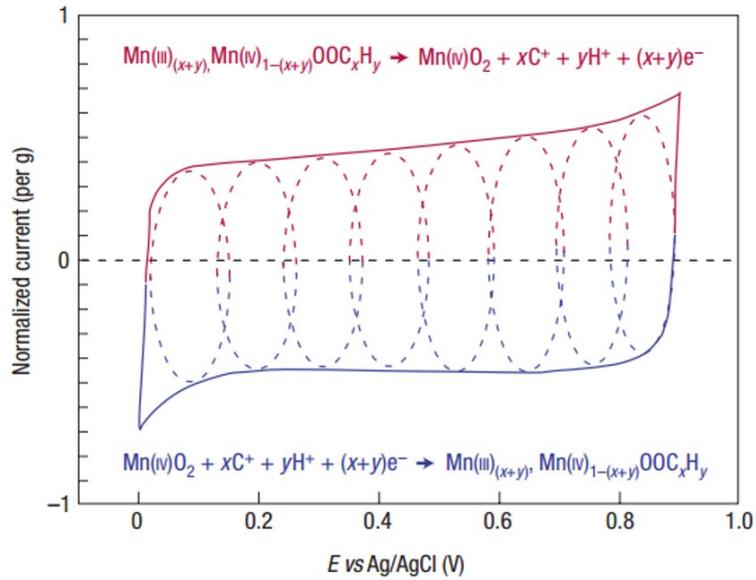


FIGURE 1-11 – Schéma d’une expérience de voltampérométrie cyclique d’une électrode  $\text{MnO}_2$  dans un électrolyte aqueux  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0, 1M montrant les multiples réactions rédox de surface à l’origine du stockage des charges pseudocapacitif. C représente un cation de l’électrolyte ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) - d’après [95]

Dans la littérature, Chodankar montre qu’un dispositif symétrique  $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$  utilisant un gel aqueux en guise d’électrolyte peut fonctionner sur 1,6 V avec une capacité de  $120 \text{ F.g}^{-1}$  pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  [96]. Cette valeur est supérieure à celle pouvant être obtenue avec des supercondensateurs à double couche électrochimique constitués de nanotubes ou de structures "type oignon" de carbone. L’augmentation de la vitesse de balayage a un impact direct sur la diffusion des cations dans le matériau. Plus cette vitesse est élevée, moins les ions auront la possibilité de pénétrer à l’intérieur des pores et plus les valeurs de capacité seront basses ( $87 \text{ F.g}^{-1}$  à  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

Les propriétés électrochimiques des électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  sont influencées par la cristallinité, la structure, la morphologie et le type d’électrolyte utilisé. Ces matériaux, souffrant d’une faible conductivité électronique ( $\sim 10^{-5}$  à  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ), l’incorporation d’autres éléments métalliques (Cu, Ni, Co, Fe, Al, Zn, Mo et Sn)

permet d'induire des modifications chimiques à l'origine de meilleures propriétés de conduction et de capacité. Les principales stratégies permettant d'augmenter les performances électrochimiques des électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  seront décrites et approfondies dans le chapitre 2. Ces matériaux sont basés sur des mécanismes rédox de surface, ils souffrent comme les batteries de problèmes de stabilité lors de cyclages longue durée. Un moyen d'augmenter les propriétés électrochimiques de ces systèmes consiste à faire des dispositifs asymétriques où une électrode pseudocapacitive est associée à une électrode carbonée [97]. Cette alternative sera développée dans la partie 1.4.

### 1.3.1.2.2 Les polymères conducteurs électroniques

La notion de conduction électrique dans des polymères a été décrite pour la première fois par Weiss et Bolto en 1963 [98–100]. Ces matériaux sont rendus conducteurs par un système de liaisons  $\pi$ -conjugués le long du squelette carboné. Les polymères les plus étudiés pour des applications de type supercondensateurs sont : le polypyrrole, la polyaniline, le polythiophène et leurs dérivés (cf. Figure 1-12).

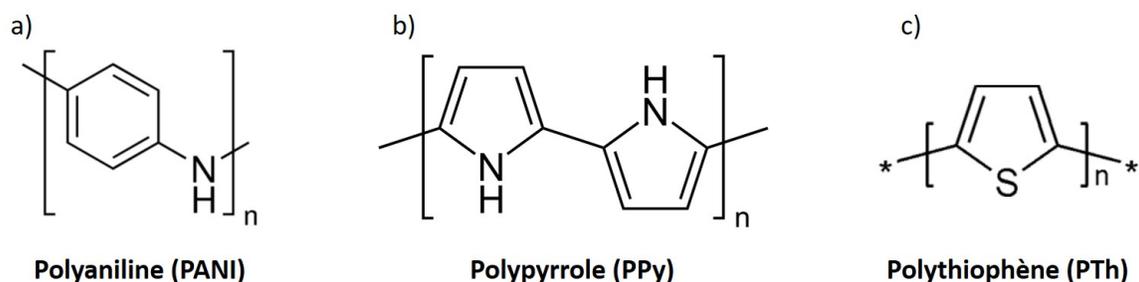


FIGURE 1-12 – Structures de divers polymères conducteurs électroniques - a) Polyaniline (PANI), b) Polypyrrole (PPy) et c) Polythiophène (PTh)

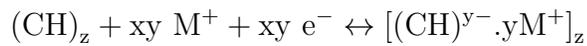
Leur synthèse repose généralement sur l'oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère qui est concomitante avec l'insertion d'un dopant/contre-ion dans le polymère formé. Si le contre-ion est un anion, une charge positive apparaîtra dans le

polymère, qui se retrouvera alors sous sa forme oxydée (dopage de type p). La forme réduite du polymère peut également être obtenue en utilisant un contre-ion cationique (dopage de type n). Ces différents dopages peuvent être formulés, pour des anions et des cations monovalents notés respectivement  $A^-$  et  $M^+$ , de la manière suivante :

— Pour un dopage de type p :



— Pour un dopage de type n :



Lors du dopage, des électrons sont extraits de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour highest occupied molecular orbital en anglais) de la bande de valence (oxydation) ou transférés dans l'orbitale moléculaire vacante la plus basse (LUMO pour lowest unoccupied molecular orbital en anglais) de la bande de conduction (réduction). Ce processus d'oxydation/réduction crée des porteurs de charge sous la forme de polarons (ions radicalaires), de bipolarons (di-cations ou di-anions) ou de solitons [101, 102]. Face à la moins grande stabilité des porteurs de charge engendrés par un dopage de type n, ces derniers sont délaissés au profit de matériaux dopés de type p. Le diagramme de bandes ainsi que les structures chimiques du polythiophène pour un dopage de type p et n sont présentés dans la figure 1-13.

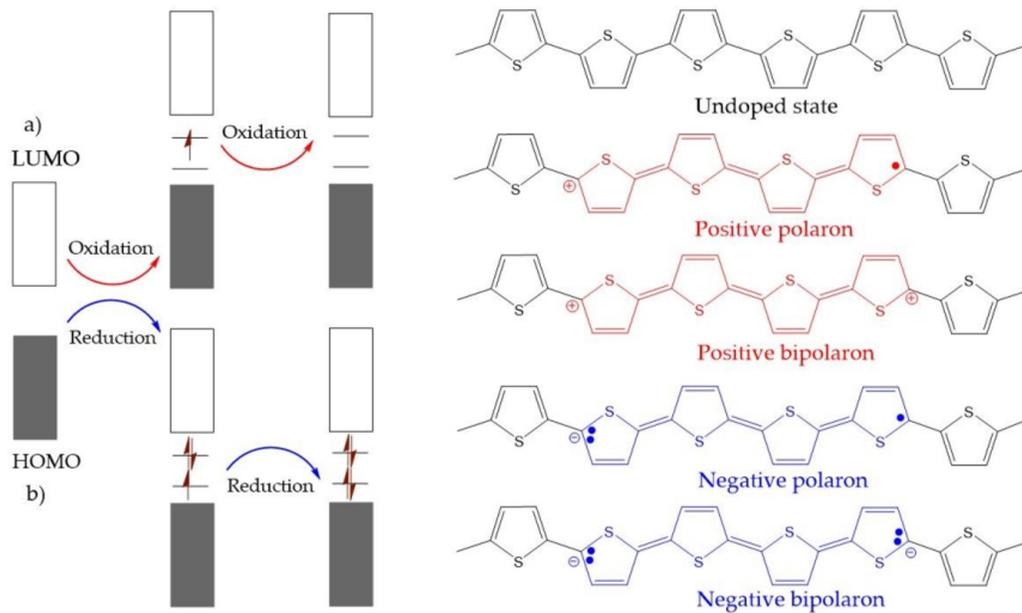


FIGURE 1-13 – Diagramme de bandes et structures chimiques du polythiophène pour a) un dopage de type p et b) un dopage de type n - d'après [103]

La nature et le taux de dopage, c'est à dire le ratio entre le nombre de contre-ions et le nombre de monomère le long de la chaîne polymère, et donc la quantité de porteurs de charge engendrée ont une influence directe sur les propriétés de conduction électronique de ces matériaux ( $0,1 - 5 \text{ S.cm}^{-1}$  pour des taux de dopage pouvant aller jusqu'à plus de 50%). Les réactions rédox par dopage/dédopage, ne se font pas qu'en surface mais également au coeur du matériau. De nombreux types de polymères ont été testés dans des électrolyte aqueux et organiques avec des capacités d'une centaine de  $\text{F.g}^{-1}$  pour des systèmes symétriques à base de polyaniline [104–107].

Bien qu'ils soient bon marché, légers, flexibles avec la possibilité d'emmagasiner une grande quantité d'énergie, les polymères conducteurs électroniques souffrent d'une mauvaise cyclabilité due à des changements volumiques lors des cycles de charge/décharge. Leur utilisation en tant qu'électrodes pour supercondensateurs est donc compromise.

### 1.3.1.2.3 Les MXènes

C'est en 2011 que Naguib et al. ont découvert cette nouvelle famille de matériaux à deux dimensions dérivant de carbures ou de nitrures hexagonaux lamellaires ternaires appelés phases MAX [108]. Ces dernières ont une formule générale de type  $M_{n+1}AX_n$  avec M, un métal de transition (de type Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf et Ta); A, un élément du groupe A (de type Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Ti et Pb) et X, du carbone et/ou de l'azote avec n compris entre 1 et 3 et représentant la séquence d'empilement [109–111]. Leur nature et leur structure leur permettent d'avoir des propriétés chimiques, physiques, électriques et mécaniques uniques, en prenant le meilleur des céramiques et des métaux [112–114]. La synthèse de MXène repose sur l'élimination sélective de l'élément A d'une phase MAX par traitement chimique en utilisant par exemple de l'acide fluorhydrique [108–111] ou un mélange acide chlorhydrique/fluorure de lithium [115] conduisant à l'obtention de matériaux de formule :  $M_{n+1}X_nT_y$  avec T, un groupement fonctionnel de type O, OH et/ou dépendant de l'agent chimique utilisé (cf. Figure 1-14).

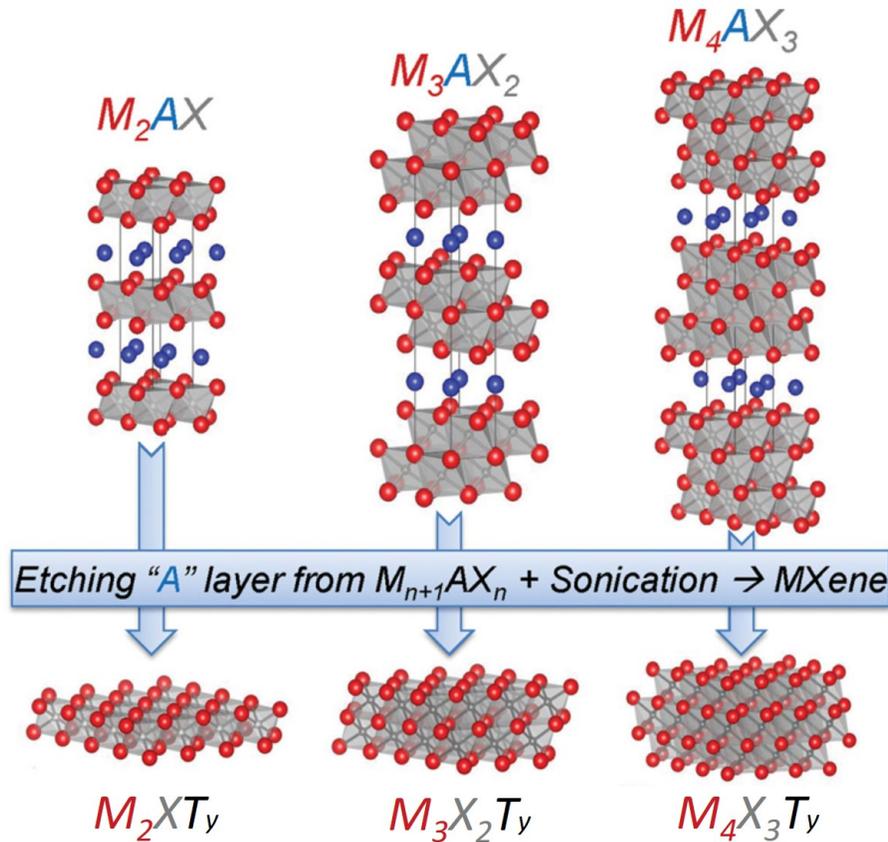


FIGURE 1-14 – Structures des phases MAX et leurs phases MXènes correspondantes - d'après [116]

Lukatskaya, Mashtalir et al ont montré que les MXènes pouvaient être utilisés comme matériaux d'électrodes pour supercondensateurs grâce à leur faculté à insérer spontanément des cations lorsqu'ils sont plongés dans des solutions aqueuses salines ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) [117] ou des molécules organiques comme l'hydrazine, le diméthyle sulfoxyde ou l'urée [118]. Leur très bonne valeur de conductivité électronique (entre 1000 et  $6500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) est aussi un argument de poids pour une utilisation dans le stockage de l'énergie. Plusieurs publications font état de l'obtention de valeurs de capacité entre 30 et  $325 \text{ F.g}^{-1}$  pour un matériau de formule  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_y$ , que ce soit dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [115, 119] ou dans des mélanges liquides ioniques/acétonitrile [120]. Dans ces systèmes, le changement du degré d'oxydation

du Ti est à l'origine du stockage pseudocapacitif des charges. Ceci a été mis en évidence par des techniques de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES en anglais pour X-ray Absorption Near Edge Structure) [121].

En conclusion, un matériau idéal d'électrode pour supercondensateur doit posséder une grande surface spécifique, de bonnes propriétés de conduction électronique et ionique ainsi qu'une taille et une distribution de pores optimisées pour un électrolyte donné. Dans le but d'avoir des systèmes complets performants et durables dans le temps, les électrodes doivent aussi avoir une bonne stabilité chimique et thermique.

### 1.3.2 Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant permettent d'assurer le contact électrique entre le circuit extérieur et la matière active. Ils doivent être de très bons conducteurs électroniques, résister chimiquement aux électrolytes tout en possédant une stabilité électrochimique sur la gamme de potentiels appliquée. Le coût, la processabilité et la densité sont également des critères déterminants dans le choix de la nature des collecteurs de courant. Ces derniers doivent contribuer le moins possible à la masse finale du dispositif complet. Industriellement, la technique la plus couramment utilisée repose sur le dépôt du matériau actif sur un collecteur de courant métallique. Malgré tout, une perte de contact entre le matériau actif et le collecteur est observée après de très nombreux cycles de charge/décharge, induisant une augmentation des résistances dans le système et qui conduit à des pertes de capacité. Selon que le milieu électrolytique soit aqueux ou organique, différents collecteurs sont utilisés :

- Dans des électrolytes organiques souvent à base de carbonate de propylène ou d'acétonitrile, le matériau le plus utilisé est l'aluminium. En plus de sa faible densité et de son moindre coût, il peut subir de multiples traitements de surface pour augmenter la cohésion entre le collecteur et le matériau actif. La corrosion électrochimique, chimique (par des acides ou des bases) ou physique (utilisation

de papiers de verre) font parti des nombreux traitements possibles [122, 123].

- Les électrolytes aqueux sont en général à base d'acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou de bases fortes (KOH, NaOH). Le recours à l'aluminium s'avère donc impossible (corrosion, passivation, dissolution). Deux matériaux de choix sont principalement utilisés : le nickel (sous forme de feuille ou de mousse, en milieu alcalin) et l'acier inoxydable (en milieu neutre ou acide). En comparaison avec l'aluminium, les deux inconvénients majeurs sont leur coût et leur densité. Dans le but de diminuer les résistances interfaciales et d'augmenter les surfaces de contact entre le matériau actif et le collecteur, ce dernier peut subir un traitement mécanique pour accroître sa rugosité.

La nature du collecteur de courant et son éventuel traitement de surface sont donc déterminants pour obtenir des supercondensateurs fiables dans le temps, avec de bonnes propriétés électrochimiques.

### 1.3.3 Le liant et les additifs conducteurs

Dans une volonté d'avoir une certaine tenue mécanique, de bonnes propriétés de conduction électronique et ainsi diminuer toutes les résistances internes d'un système complet, que ce soit une batterie ou un supercondensateur, le matériau actif est mis en forme au sein de l'électrode avec un liant et des additifs conducteurs en proportions variables.

Le liant permet d'assurer la cohésion entre les particules de matériau actif tout en maintenant possible leur imprégnation par l'électrolyte et l'adhésion de l'électrode sur le collecteur de courant. Souvent à base de polymère (poly(fluorure de vinylidène), poly(tétrafluoroéthylène)), le liant peut induire des résistances internes de par sa nature isolante. Des matériaux actifs comme le carbone activé ou les oxydes de métaux de transition possèdent intrinsèquement des conceptions électroniques faibles. L'ajout

d'additifs conducteurs permet ainsi de contrebalancer cet inconvénient majeur tout en étant léger, peu coûteux, résistant à la corrosion et d'une très grande pureté.

Différents additifs existent sur le marché :

- le noir de carbone mésoporeux (Ketjenblack)
- le noir d'acétylène
- les fibres de carbone
- les nanotubes de carbone
- le graphite

Le liant et les additifs conducteurs ne participant pas électrochimiquement, ils sont considérés comme étant "de la matière morte" et diminuent les capacités massiques et volumiques obtenues.

### 1.3.4 Les séparateurs

Ils agissent comme une barrière physique entre les deux électrodes et évitent les phénomènes de court-circuit tout en permettant la circulation des ions dans le système. Un "bon" séparateur doit satisfaire plusieurs critères pour pouvoir être intégré dans un supercondensateur :

- Être un isolant électronique
- Permettre une bonne mouillabilité de l'électrolyte et être perméable aux ions
- Être stable chimiquement vis à vis de l'électrolyte tout en ayant une bonne inertie thermique
- Avoir une stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiels de travail
- Avoir une certaine résistance mécanique pour s'accommoder d'éventuels changements de pression et de volume de la cellule complète
- Avoir un bon rapport qualité/prix

Pour répondre à tous ces critères, différents types de séparateurs présentant des taux de porosité entre 50 et 90% et des épaisseurs de plusieurs dizaines de micromètres ( $\sim 15 - 50 \mu\text{m}$ ) peuvent être utilisés. Parmi les matériaux commercialement disponibles :

- les séparateurs les plus usités pour des applications de type supercondensateurs sont à base de cellulose. Leur principal inconvénient réside dans le fait qu'ils ne peuvent pas être soumis à des potentiels supérieurs à 3 V, sous peine de connaître des phénomènes d'oxydation, à l'origine de déchirures dans le papier,
- les séparateurs à base de fibres de verre et de polyimide sont souvent choisis lorsque les systèmes complets doivent être intégrés dans des environnements thermiquement exigeants. Le coût élevé de ce dernier ne permet de l'intégrer que dans des applications de niche.
- développés pour les batteries Li-ion, les séparateurs à base de polypropylène ne peuvent pas être intégrés dans les supercondensateurs à cause de leur porosité insuffisante qui ne permet pas la mobilité optimale des ions.
- les séparateurs à base de poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) sont utilisés pour leur polyvalence, c'est à dire, leur faculté à être résistants chimiquement aux acides, aux bases ainsi qu'aux solvant organiques tout en permettant de les utiliser en température.

D'autres types de séparateurs à base de polyamide ou de résines thermoplastiques existent aussi sur le marché. Sachant que ce composant contribue en grande part à la résistance totale d'un supercondensateur, différents groupes de recherche ont essayé d'éliminer les séparateurs en développant des électrolytes gélifiés. Cette approche sera développée dans la partie suivante.

### 1.3.5 Les électrolytes

Les performances électrochimiques des supercondensateurs ne dépendent pas exclusivement des matériaux d'électrodes mais également de l'électrolyte choisi. Ce dernier se doit de posséder plusieurs critères essentiels : i) une large fenêtre de potentiels, ii) une grande gamme de température de travail, iii) une forte conductivité ionique, iv) une faible viscosité, v) être non toxique/non inflammable et vii) avoir un faible coût. Dans une volonté de répondre à ces spécifications, différents électrolytes ont été développés et peuvent être divisés en deux grandes familles comme représenté dans la figure 1-15 : les électrolytes liquides et les électrolytes solides/quasi-solides.

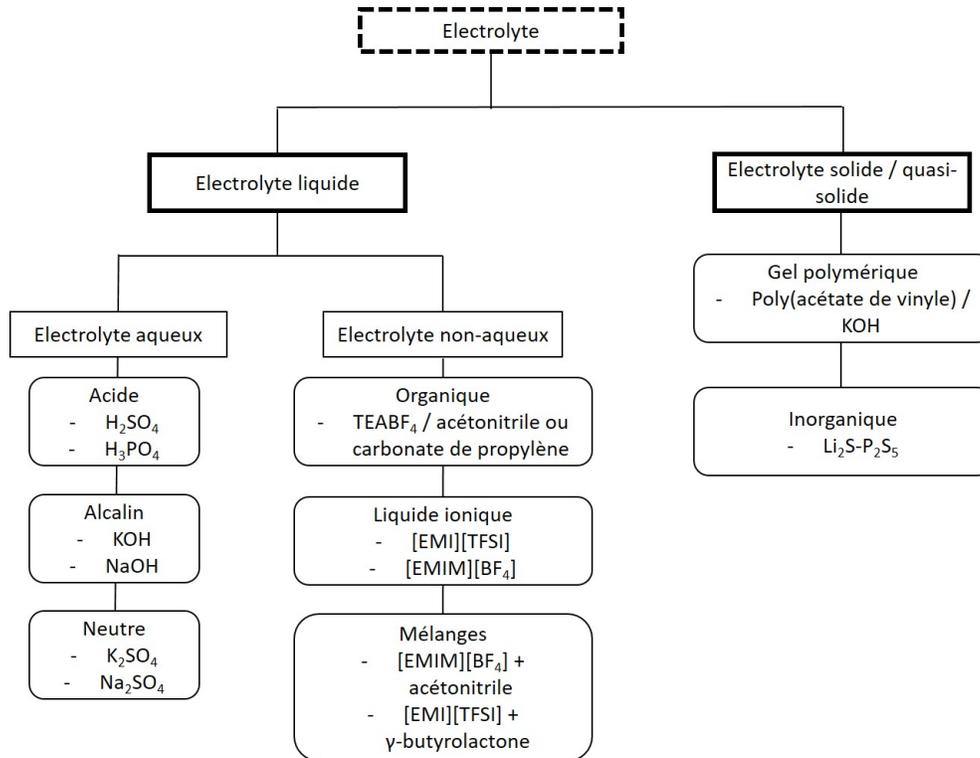


FIGURE 1-15 – Les différents types d'électrolytes pouvant être trouvés dans des supercondensateurs

L'électrolyte idéal n'ayant pas encore été trouvé, chaque famille possède ses propres avantages et inconvénients, détaillés dans les paragraphes suivants.

### 1.3.5.1 Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides, majoritairement utilisés dans les supercondensateurs, peuvent être subdivisés en deux catégories : les aqueux et les non-aqueux à base de solvants organiques et/ou de liquides ioniques.

#### 1.3.5.1.1 les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux, qu'ils soient acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \dots$ ), alcalins ( $\text{KOH}, \text{NaOH}, \dots$ ) ou neutres ( $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \dots$ ) ont l'avantage d'avoir de grandes conductivités ioniques (cf. Tableau 1.7), d'être peu chers, non sensibles à l'air, tout en présentant de bonnes caractéristiques de sécurité car non-inflammables et non toxiques. Toutefois, l'inconvénient majeur de ce type d'électrolyte est sa fenêtre de potentiel restreinte due à la décomposition de l'eau intervenant à 1,23 V vs NHE (acronyme pour électrode normale à hydrogène).

Type d'ions	Conductivité ionique molaire ( $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	350
$\text{Na}^+$	50
$\text{K}^+$	74
$\text{Cl}^-$	76
$\text{OH}^-$	198
$\text{SO}_4^{2-}$	160
$\text{PO}_4^{3-}$	207

Tableau 1.7 – Valeurs de conductivité ionique molaire de différents ions

Afin de compenser l'étroitesse de la fenêtre de travail à l'origine de la limitation en densité d'énergie, de nombreux groupes de recherche ont introduit au sein des électrolytes aqueux, des substances rédox permettant d'ajouter une contribution

faradique au système. Des composés à base de KI [124, 125], de bleu de méthylène [126], de p-phénylène diamine [127] ou de  $K_3Fe(CN)_6$  [128] peuvent être utilisés.

#### 1.3.5.1.2 les électrolytes non-aqueux

Le développement des électrolytes non aqueux permet d'accéder à des tensions maximales permises bien supérieures passant d'environ 1 V à 2,5 - 2,8 V, voire même 3 V. Ils sont généralement constitués d'un sel d'ammonium quaternaire, tel que le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium ( $TEABF_4$ ), dissout dans un solvant organique. L'acétonitrile (ACN) ou le carbonate de propylène (PC) peuvent typiquement être utilisés. Plus toxiques que l'eau avec potentiellement des risques d'inflammabilité (température d'ébullition ACN = 82 ° C à 760 mmHg) en cas d'endommagement de l'encapsulation des systèmes, il existe une certaine restriction de leur utilisation dans des environnements confinés. La taille des ions solvatés dans les électrolytes organiques étant plus importante que dans les électrolytes aqueux, l'accès aux porosités les plus petites n'est donc plus possible. La perte de cette surface active entraîne alors une diminution de la capacité dans le cas de supercondensateurs à double couche électrochimique. Leur conductivité ionique jusqu'à dix fois plus faible que les électrolytes aqueux ( $1M TEABF_4/ACN = 6.10^{-2} S.cm^{-1}$  vs  $30\%wt H_2SO_4 = 8.10^{-1} S.cm^{-1}$ ) joue sur la résistance interne du système conduisant à une limitation des densités de puissance.

Face à la dangerosité des différents solvants communément utilisés, des électrolytes à base de liquides ioniques ont fait l'objet de nombreuses études. Il s'agit de sels possédant des températures de fusion inférieurs à 100 ° C. Composés exclusivement d'anions et cations, les liquides ioniques présentent les avantages de posséder de très faibles tensions de vapeur et d'être non-inflammables, limitant les risques de réactions de dégradation et des emballements thermiques qui en découlent. De plus,

leur fenêtre de stabilité électrochimique est bien plus élevée ( $\sim 5$  V) que celle des électrolytes aqueux ou organiques purs. Il y a donc possibilité de travailler avec de plus grandes tensions et donc d'atteindre de plus grandes densités d'énergie et de puissance. Ceux-ci possèdent cependant de trop grandes viscosités qui limitent leur conductivité ionique. De nombreuses combinaisons de cations et d'anions sont possibles (cf. Figure 1-16), ce qui permet d'accéder à un large éventail de propriétés chimiques et physiques différentes mais ils sont extrêmement coûteux.

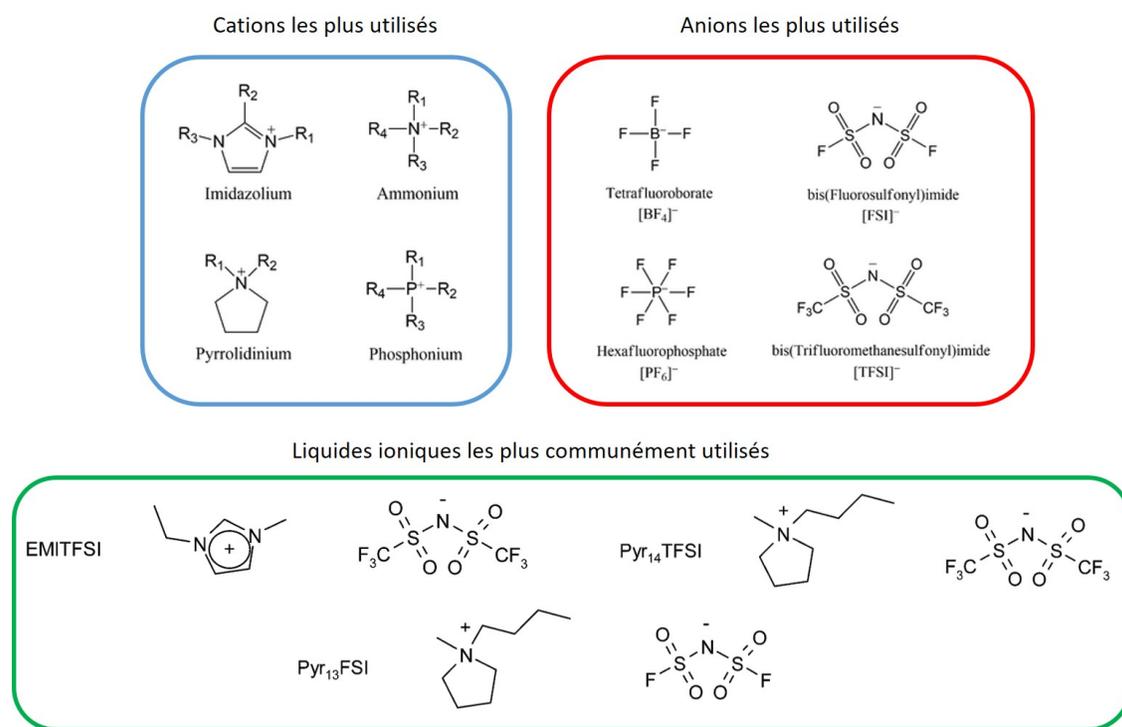


FIGURE 1-16 – Les cations, anions et liquides ioniques les plus communément rencontrés dans la littérature

Thales Research & Technology a développé, en réponse à plusieurs demandes de l'entité Thales AVS spécialisée dans l'avionique civile, des électrolytes à base de liquides ioniques (EMITFSI, Pyr<sub>13</sub>FSI ou Pyr<sub>14</sub>TFSI) et d'un solvant ( $\gamma$ -butyrolactone - GBL) [129]. Cette association rend ainsi possible une utilisation des supercondensateurs sur des plages de températures élevées tout en garantissant de bonnes performances et des systèmes fiables d'un point de vue sécuritaire. Les études thermiques

entreprises montrent que l'ajout de GBL supprime les transitions de phase entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $+150^{\circ}\text{C}$  [130]. Qu'importe le liquide ionique considéré et pour un mélange binaire composé à 50% massique de GBL, des valeurs élevées de conductivités ioniques couplées à de faibles viscosités spécialement à basse température ont été obtenues, notamment pour le système EMITFSI/GBL ( $\sigma = 1,9 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour  $\eta = 70 \text{ mPa.s}$  à  $-50^{\circ}\text{C}$ ). Les caractérisations électrochimiques menées ont permis de définir les fenêtres de potentiels de chacun des mélanges à différentes températures. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.8.

	$-50^{\circ}\text{C}$	$0^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$
EMITFSI	<sup>a</sup>	4.6	4.5	4.1
EMITFSI/GBL	7.4	5.0	4.4	3.0
Py <sub>r13</sub> FSI	<sup>a</sup>	5.6	5.2	4.2
Py <sub>r13</sub> FSI/GBL	7.9	5.4	4.9	3.8
Py <sub>r14</sub> TFSI	<sup>a</sup>	7.8	6.6	5.5
Py <sub>r14</sub> TFSI/GBL	8.4	6.8	5.5	4.1

<sup>a</sup> Not measurable.

Tableau 1.8 – Fenêtres électrochimiques des liquides ioniques purs et de leurs mélanges avec 50% massique de GBL déterminées à  $-50^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  en configuration 3 électrodes avec une électrode de carbone vitreux en guise d'électrode de travail, un fil d'argent en tant que pseudo-référence et un fil de platine comme contre-électrode - d'après [129]

La stabilité électrochimique semble toutefois être altérée par la présence de GBL. En effet, pour des températures situées entre 20 et  $100^{\circ}\text{C}$ , la fenêtre électrochimique des liquides ioniques est supérieure à celle des mélanges binaires correspondants mais ces derniers, formulés avec 50% massique de GBL permettent d'envisager des supercondensateurs capables de fonctionner avec un électrolyte stable sur plus de 8 V à  $-50^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à 4 V à  $100^{\circ}\text{C}$ . Ces valeurs ont été déterminées en configuration 3 électrodes avec un fil d'argent en guise de pseudo-référence, un fil de platine comme contre-électrode et un carbone vitreux comme électrode de travail. Dagousset

et al. ont montré qu'en changeant la nature de cette dernière et en passant sur une électrode constituée d'un tapis auto-supporté de nanotubes de carbone mono-parois (Bucky paper), la fenêtre de stabilité de l'électrolyte s'en trouvait altérée avec des valeurs oscillant entre 2,8 et 4,5 V à 20°C [130]. Les plages de fonctionnement en potentiels à température ambiante des liquides ioniques purs ainsi que des différents mélanges binaires en configuration 3 électrodes et pour un supercondensateur complet symétrique à base de bucky papers sont rapportées dans le tableau 1.9.

Electrolyte	Three-electrodes setup	Two-electrodes setup		
	EW (V)	EW (V)		
Temperature	20 °C	20 °C	100 °C	-50 °C
EMITFSI	3.7	4.0	2.4	ND
EMITFSI/GBL	3.7	3.6	1.8	5.0
Py <sub>r13</sub> FSI	4.1	4.3	2.8	ND
Py <sub>r13</sub> FSI/GBL	3.3	3.3	1.8	5.5
Py <sub>r14</sub> TFSI	4.5	4.5	2.9	ND
Py <sub>r14</sub> TFSI/GBL	2.8	3.4	2.0	-6.0

ND: non determined. The viscosity of neat ionic liquids being extremely high at -50 °C, experiment could not be performed.

Tableau 1.9 – Fenêtres de stabilité électrochimique des liquides ioniques purs et de leurs mélanges respectifs avec 50% massique de GBL déterminées à température ambiante en configurations 2 et 3 électrodes avec en guise de matériau actif/d'électrode de travail, un bucky paper - d'après [130]

Les variations observées sur les plages de stabilité électrochimique des divers mélanges binaires en fonction du matériau d'électrode mis en présence sont imputées à des différences de morphologies et de propriétés de surface, ce qui influe donc sur le comportement des ions à l'interface électrode/électrolyte.

### 1.3.5.2 Les électrolytes solides/quasi-solides

Avec la miniaturisation des systèmes électroniques et le développement de dispositifs flexibles, le recours à des électrolytes solides/quasi-solides devient indispensable pour des questions de procédés de fabrication et de sécurité. En plus de servir de

réservoir d'ions, ce type d'électrolyte joue aussi le rôle de séparateur. Deux familles d'électrolytes sont envisagés : les gels polymériques et les gels inorganiques. Le premier consiste en une matrice polymère imbibée et gonflée d'un solvant où est dissout ou non un sel/une espèce rédox. Le poly(acétate de vinyle) reste le polymère le plus étudié grâce à sa facilité de mise en oeuvre, ses bonnes propriétés filmogènes, sa non-toxicité, son faible coût et surtout, son caractère hydrophile, lui permettant d'être associé à des solvants aqueux acides ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [131, 132], alcalins (KOH, NaOH) [133–137] ou neutres ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , LiCl) [138, 139]. De par la présence du solvant, les conductivités ioniques obtenues restent supérieures à celles des liquides ioniques purs. En fonction du couple polymère/solvant choisi, les gels polymériques peuvent souffrir d'une faible résistance mécanique pouvant entraîner des courts-circuits et d'une gamme de fonctionnement restreinte en température surtout si l'eau est utilisée.

Quelques études se sont aussi intéressées au développement d'électrolytes inorganiques. Des compositions de type  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  [140] ou  $\text{LiClO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [141] sont reportées dans la littérature. Bien que mécaniquement robuste et thermiquement stable, ces derniers restent rigides, ce qui en fait un inconvénient majeur. Il est également difficile d'obtenir de grandes valeurs de capacité.

A chaque type d'électrode est donc associé un électrolyte idéal. Plusieurs critères gouvernent ce choix comme la nature de l'électrolyte (aqueux, organique, solide/quasi-solide) ou encore la taille des ions le composant afin de mieux "coller" à la distribution de taille de pores des matériaux actifs, de maximiser la surface électrochimiquement active et donc d'augmenter les performances du système.

Lors de l'élaboration d'un dispositif complet, les matériaux d'électrodes, les collecteurs de courant, les liants, les additifs conducteurs, les séparateurs et l'électrolyte deviennent des éléments déterminants dans l'obtention de bonnes performances. Tous

ces éléments doivent interagir les uns avec les autres et il est nécessaire de passer par des phases d'optimisation pour construire et garantir un système complet durable et viable dans le temps. L'assemblage et la commercialisation des supercondensateurs ne seraient pas possible sans une étape d'encapsulation permettant d'isoler le système de l'air et de l'humidité, assurance de bonnes cyclabilités.

## 1.4 Stratégies mises en oeuvre pour augmenter les performances des supercondensateurs

Pour faire face à la limitation en densité d'énergie des systèmes symétriques à base de carbone et celle en densité de puissance des systèmes symétriques à base d'oxydes de métaux de transition, diverses stratégies ont été développées pour augmenter les performances des supercondensateurs. Ceci passe par l'élaboration de dispositifs dits asymétriques ou hybrides. Une autre approche consiste à changer la nature des électrodes et à opter pour des matériaux composites.

### 1.4.1 En jouant sur le dispositif complet

#### 1.4.1.1 Les dispositifs hybrides

Dans ce type de dispositif, le stockage de l'énergie se fait de la manière suivante : durant la charge, les anions et les cations migrent vers chacune des deux électrodes ; à l'électrode de type "batterie", des réactions rédox au coeur du matériau vont avoir lieu tandis qu'une accumulation et une adsorption d'ions conduisant à un transfert rapide de charges va se produire à l'électrode capacitive. Cette stratégie associe une électrode faradique et une électrode capacitive qui peut être soit de type EDLC [142], soit pseudocapacitive [143, 144] et agir aussi bien en tant qu'anode que cathode [145–148]. La densité d'énergie est améliorée grâce à une meilleure capacité intrinsèque du matériau de type "batterie" et à l'agrandissement de la tension de fonctionnement du dispositif.

En effet, pour des supercondensateurs symétriques, la tension de fonctionnement de la cellule complète ne peut pas excéder le potentiel maximal de fonctionnement des électrodes. En choisissant une électrode faradique appropriée fonctionnant sur une plage de potentiel séparée, il est possible d'utiliser toute la capacité de l'électrode capacitive tout en augmentant la tension de fonctionnement du dispositif.

En tenant compte de la diversité des matériaux d'électrodes et des nombreux électrolytes disponibles, une multitude de dispositifs hybrides peuvent être assemblés. Dans la littérature, des oxydes comme  $\text{Ni(OH)}_2$  [149] ou  $\text{PbO}_2$  [150] ont été étudiés face à une électrode négative à base de carbone activé. L'utilisation d'une électrode faradique rend le système moins performant vis à vis de la cyclabilité à cause des changements structuraux/microstructuraux pouvant avoir lieu lors des cycles de charge/décharge. Les densités de puissance restent également limitées avec cette stratégie.

#### 1.4.1.2 Les dispositifs asymétriques

Ces dispositifs fonctionnent sur le même principe que les supercondensateurs dits hybrides mais la nature des matériaux est quelque peu différente puisque l'électrode faradique est remplacée par une électrode pseudocapacitive. L'avantage de cette dernière réside dans le fait que seules des réactions de surface sont impliquées dans le processus de stockage des charges ce qui améliore la cyclabilité des cellules complètes. Les oxydes de manganèse  $\text{MnO}_2$  [16, 17, 151–153], les oxydes de ruthénium  $\text{RuO}_2$  et les oxydes de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont les systèmes les plus étudiés à ce jour [154]. Adopter une telle stratégie nécessite toutefois de répondre à certains critères au niveau des électrodes positives et négatives comme i) avoir des matériaux ayant des fenêtres de potentiel de travail complémentaires afin d'espérer augmenter les densités d'énergie, ii) avoir des valeurs de capacité similaires pour les deux électrodes afin que celles-ci puissent fonctionner sur leur propre fenêtre de stabilité électrochimique et iii) avoir

des matériaux d'électrodes possédant une bonne cyclabilité dans le temps pour que le dispositif complet puisse lui-même bénéficier de cette caractéristique.

En conclusion, les dispositifs hybrides ou asymétriques permettent de combiner les avantages de l'électrode carbonée, c'est à dire sa bonne cyclabilité et sa capacité à délivrer rapidement et réversiblement les charges avec la faculté des électrodes à base d'oxydes de pouvoir faire des réactions rédox dans des électrolytes à forte conductivité ionique. Il est donc possible d'atteindre de bonnes performances, que ce soit en densité d'énergie (via l'électrode faradique, pseudocapacitive) ou en densité de puissance (augmentation de la fenêtre de potentiel en choisissant et combinant judicieusement les deux types d'électrodes). La figure 1-17 illustre schématiquement et compare les courbes de voltampérométrie cyclique typiquement obtenues pour une batterie, un supercondensateur asymétrique et un supercondensateur hybride.

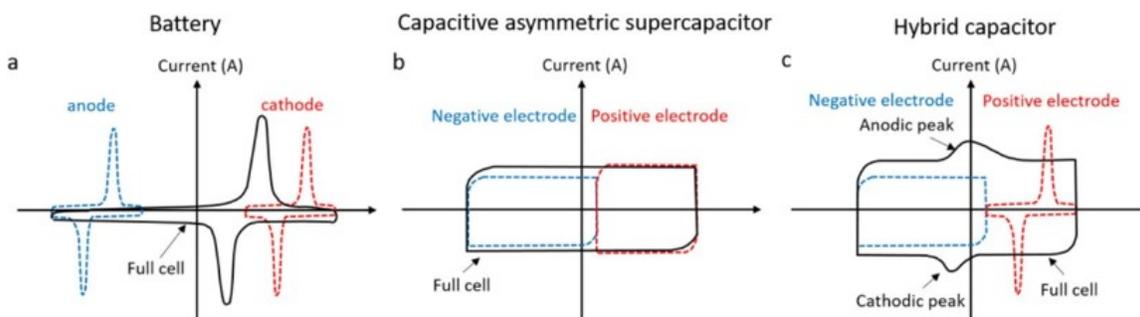


FIGURE 1-17 – Représentations schématiques des courbes de voltampérométrie cyclique typiquement obtenues pour a) une batterie, b) un supercondensateur asymétrique et c) un supercondensateur hybride - d'après [155]

### 1.4.2 En jouant sur la nature des électrodes

Pour augmenter les performances des supercondensateurs, des groupes de recherche se sont intéressés à la structure même des électrodes en développant des matériaux composites qui combinent à la fois les spécificités de la double couche élec-

trochimique avec ceux des pseudocapacitifs. Les composites contiennent au moins deux matériaux, qui pris ensemble, présentent de nouvelles propriétés chimiques, physiques et mécaniques. De nombreux matériaux hybrides peuvent être trouvés dans la littérature comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /graphène [156, 157],  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /nanotubes de carbone [158],  $\text{RuO}_2$ /nanotubes de carbone [159],  $\text{V}_2\text{O}_5$ /nanotubes de carbone [160],  $\text{CoNi}_2\text{S}_4$ /graphène [161],  $\text{MoO}_3$ /Polypyrrole [162],  $\text{RuO}_2$ /Polyaniline [163] ou encore  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Polypyrrole [164] par exemple. En associant un matériau carboné à grande surface spécifique avec des oxydes métalliques ou des polymères conducteurs électroniques, il est ainsi possible d'obtenir des électrodes présentant des capacités de charge/décharge rapides (à l'origine de la densité de puissance) et de fortes densités d'énergie.

## 1.5 Conclusion générale du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, une brève description des différents systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie électrique a été faite. Les modes de stockage de charges faradiques et capacitifs qui gouvernent l'ensemble de ces systèmes permettent, dans le cas des supercondensateurs, d'atteindre des caractéristiques intermédiaires entre les batteries (capables de délivrer de fortes densités d'énergie/des densités de puissance modérées) et les condensateurs (capables de fournir de fortes densités de puissance associées à des faibles énergies). Au vu de leurs spécificités, c'est à dire leur capacité à se charger/décharger rapidement sous des forts courants et leur grande durée de vie, les supercondensateurs deviennent des dispositifs de choix dans des domaines nécessitant des alimentations de secours.

Pour atteindre de bonnes performances dans un dispositif complet, à la fois en énergie et en puissance, il est indispensable de choisir une combinaison optimale de différents éléments comme la nature des électrodes, le type d'électrolyte, de collecteurs

de courant, de liant, d'additifs conducteurs et de séparateurs. Il est aussi important de contrôler et de comprendre les interactions pouvant avoir lieu entre les différents éléments afin d'avoir des dispositifs fiables et durables dans le temps et donc potentiellement commercialisables. L'assemblage d'une électrode carbonée purement capacitive avec une électrode pseudocapacitive capable de faire du rédox de surface semble être une alternative prometteuse dans l'obtention de bonnes densités de puissance et d'énergie. Les propriétés physico-chimiques intrinsèques aux matériaux d'électrodes comme leur surface spécifique ou leur conductivité électronique sont déterminantes au niveau propriétés électrochimiques et il est nécessaire de développer des stratégies de nanostructuration des électrodes pour augmenter les valeurs de capacité.



## Chapitre 2

# État de l'art sur les électrodes à base de cobalt et de manganèse

En complément d'une électrode carbonée négative dotée d'une grande surface spécifique et de bonnes propriétés de conduction électronique, les électrodes à base d'oxydes de métaux de transition semblent être de bonnes candidates à l'électrode positive dans l'élaboration de supercondensateurs asymétriques et hybrides. Grâce à leur faculté à produire des réactions rédox en surface (pseudocapacitif) et/ou au coeur du matériau (faradique), ces oxydes permettent d'accroître, de manière significative, les densités d'énergie des dispositifs complets. Grâce à sa capacité élevée ( $> 700 \text{ F.g}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [90]), sa cyclabilité, sa conduction électronique élevée ainsi que son excellente réversibilité électrochimique,  $\text{RuO}_2$  semble être un excellent candidat. Mais, face à sa rareté et à son coût élevé, il a été primordial de s'intéresser à d'autres oxydes. Déjà étudiés dans les batteries, les matériaux à base de cobalt et de manganèse ont rapidement gagné l'intérêt de la communauté scientifique des supercondensateurs. Bien que les oxydes de manganèse soient présents en grande quantité à la surface de la planète, rendant leur coût modeste, et bien qu'ils possèdent des grandes valeurs de capacité (entre 20 et  $400 \text{ F.g}^{-1}$  sur une plage de potentiel d'environ 1 V), ils souffrent d'une mauvaise tenue en cyclage surtout à fort régime ainsi que d'une faible

conductivité électronique. Des stratégies doivent donc être mises en place pour pallier aux problèmes de la conductivité électronique, ce que ne rencontrent pas d'autres oxydes lamellaires comme par exemple, ceux à base de cobalt, qui en plus possèdent de grandes surfaces spécifiques, une bonne stabilité face à la corrosion et une excellente réversibilité rédox.

Dans ce chapitre, une première partie se concentrera sur l'établissement d'un état de l'art sur les différents matériaux d'électrodes à base de cobalt pouvant être trouvés dans les supercondensateurs. Leurs avantages, leurs inconvénients et les différents mécanismes à l'origine du stockage des charges seront explicités. La seconde partie suivra la même démarche et s'intéressera aux matériaux à base de manganèse. La troisième et dernière partie recensera les différentes électrodes constituées d'oxydes de cobalt-manganèse et les stratégies mises en place pour pallier aux désavantages liés à l'utilisation de matériaux au manganèse.

## **2.1 Les électrodes à base de cobalt**

Devant le développement de dispositifs permettant le stockage de l'énergie et l'essor des véhicules électriques, la demande mondiale de cobalt a, comme illustré dans la figure 2-1, augmenté de plus de 30% entre 2012 et 2017.

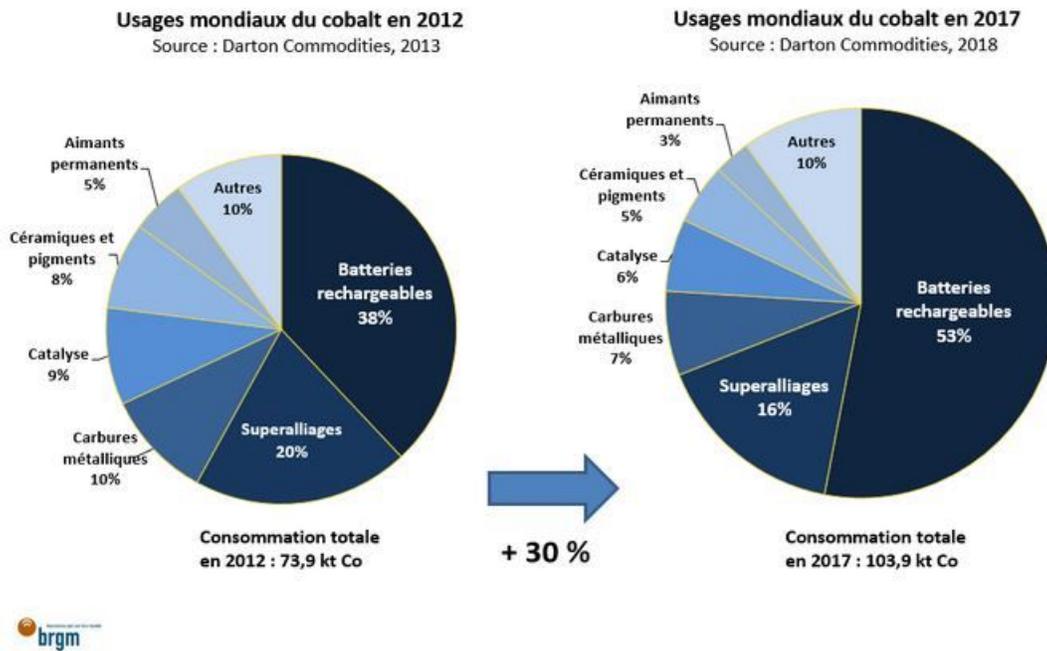


FIGURE 2-1 – Graphe montrant l'évolution des usages mondiaux du cobalt entre 2012 et 2017 dans différents domaines, d'après un rapport du bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)

Cette croissance s'est accompagnée d'une augmentation du prix des composés à base de cobalt (par exemple le sulfate de cobalt), qui sont eux-mêmes directement indexés sur celui du cobalt métal, dont le coût a plus que quadruplé entre février 2016 et mars 2018, passant de 22000 US\$ à plus de 90000 US\$ la tonne. Les données visibles dans la figure 2-2 et qui permettent de mettre en avant cette inflation, sont directement issues de la place boursière de Londres (LME pour London Metal Exchange en anglais), spécialisée dans la cotation des métaux non ferreux. Au début de l'année 2019, la tonne de métal s'élevait entre 50000 et 60000 US\$.

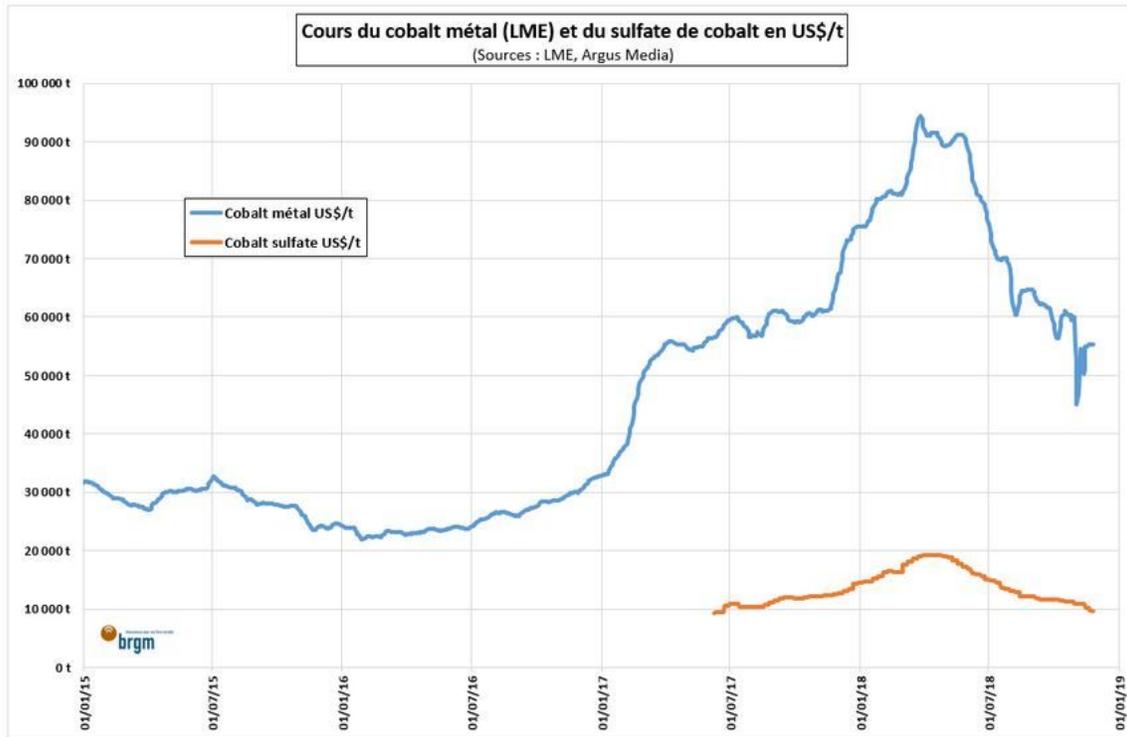


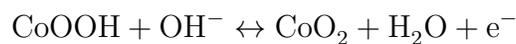
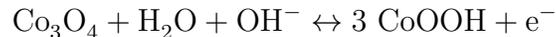
FIGURE 2-2 – Graphe montrant l'évolution du cours du cobalt métal et du sulfate de cobalt en US\$ par tonne entre 2015 et 2019, d'après un rapport du bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) et des données issues de la place boursière de Londres

En quelques années, le cobalt est devenu l'un des métaux les plus recherchés du monde industriel. Face à sa répartition inégale sur le globe, ce minerai qui se trouve majoritairement en République Démocratique du Congo, est devenu l'objet d'une grande importance stratégique ainsi que la source de nombreuses tensions géopolitiques. Bien que coûteux, de nombreux groupes de recherche se sont intéressés aux propriétés pseudocapacitives de plusieurs matériaux cobaltés comme les oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , les hydroxydes  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ou les oxyhydroxydes  $\text{HCoO}_2$ . Ces phases possèdent des structures différentes, ce qui induit des propriétés physico-chimiques et électrochimiques tout aussi variables. En changeant les méthodes de synthèse et en passant à l'élaboration de matériaux de taille nanométrique, il est possible d'augmenter les cinétiques d'insertion/désinsertion des ions et de réduire les distances de transport

des charges/ions. La diminution de taille entraîne une hausse de la surface spécifique permettant de plus grandes surfaces de contact entre l'électrolyte et le matériau actif et donc, un accroissement du nombre de sites électrochimiquement actifs. Le recours à des particules de petite taille permet aussi au système de mieux accommoder les variations de volume lors des réactions électrochimiques et d'allonger la durée de vie des dispositifs, même si les réactivités et défauts de surface sont plus nombreux.

### 2.1.1 L'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4$

$\text{Co}_3\text{O}_4$  appartient à la famille des spinelles directs de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A est un cation divalent et B un cation trivalent [165]. Il s'agit d'une structure compacte cubique à faces centrées d'ions oxygène avec un huitième des sites tétraédriques (8a) occupés par les cations divalents et la moitié des sites octaédriques (16d) occupés par les cations trivalents. Un sous-réseau tridimensionnel est formé par les octaèdres contenant les ions  $\text{Co}^{3+}$  qui sont liés entre eux par des arêtes. Des tunnels, constitués des octaèdres vacants, formant le même type de réseau 3D que le précédent et pouvant servir de chemins de diffusion des ions, complètent la description de cette structure. À l'intersection des tunnels et partageant des sommets avec les octaèdres sont situés les tétraèdres contenant les ions  $\text{Co}^{2+}$ . Dans un électrolyte alcalin, la formation d'(oxy)hydroxydes est à l'origine du caractère pseudocapacitif de cet oxyde. Les différentes réactions rédox impliquées dans le processus réversible de stockage des charges peuvent être décrites de la manière suivante [166] :



Théoriquement, la valeur de capacité pouvant être obtenue avec le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est de  $3560 \text{ F.g}^{-1}$  mais les performances observées se trouvent toujours être en deçà à cause de faibles conductivités électroniques et ioniques intrinsèques au système. Face à ce challenge, différents groupes de recherche ont donc cherché à améliorer la capacité, la cyclabilité à haut régime et la durée de vie de cet oxyde en diminuant la taille des particules et/ou en y associant d'autres matériaux pour en faire des composites ou même encore en modifiant la composition du matériau et le degré d'oxydation du cobalt.

#### **2.1.1.1 Nanostructuration de $\text{Co}_3\text{O}_4$ par des stratégies de synthèse**

Dans une volonté d'intégrer le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en tant qu'électrode positive pour supercondensateur, différentes stratégies de synthèse ont été développées pour obtenir des matériaux nanostructurés, comme la synthèse hydrothermale ou l'électrodéposition. Adopter cette dernière permet, grâce aux modulations de courant et de potentiel, d'avoir un contrôle précis de l'épaisseur, de la morphologie, de la stoechiométrie de la couche déposée tout en rendant possible la croissance uniforme du film sur différents types de substrats. Plusieurs publications recensent les performances électrochimiques de films de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  électrodéposés et recuits dans KOH. Jagadale et al. [167] ainsi que Wu et al. [168] ont respectivement obtenu des capacités de  $363$  et  $305 \text{ F.g}^{-1}$  pour une vitesse de balayage de  $5 \text{ mV/s}$  tandis qu'en cyclage galvanostatique, des valeurs d'environ  $400 \text{ F.g}^{-1}$  sont atteintes pour des faibles régimes ( $1$  ou  $2 \text{ A.g}^{-1}$ ) par Yuan, Aghazadeh et al. [169, 170]. D'autres groupes de recherche se sont intéressés à la synthèse du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par voie hydrothermale. Toujours suivie d'une étape de calcination, des performances entre  $200$  et  $900 \text{ F.g}^{-1}$  sont généralement atteintes dans KOH [171–173]. La figure 2-3 montre l'allure des courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec une électrode  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour différentes vitesses de balayage dans KOH 6M. La forme globale et l'apparition de pics larges d'oxydation et de réduction sont caractéristiques de matériaux présentant à la fois une contribution pseudocapacitive et une

contribution faradique liée aux différentes réactions rédox citées précédemment.

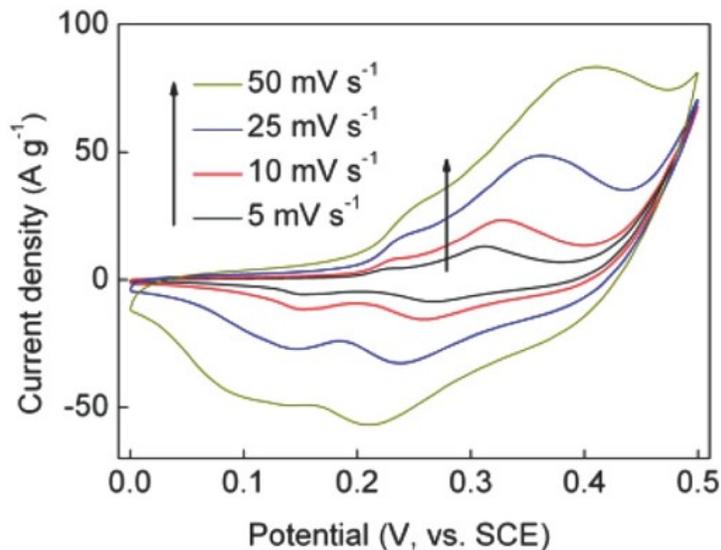


FIGURE 2-3 – Courbes de voltampérométrie cyclique d’une électrode faite de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenues pour différentes vitesses de balayage dans KOH 6M - d’après [172]

Guerlou-Demourgues et al. ont synthétisé cet oxyde par précipitation d’un nitrate de cobalt dans un milieu alcalin concentré à basse température, sans la nécessité de passer par une étape de calcination. La présence d’ions  $\text{Co}^{4+}$  dans la structure permet, grâce à leur configuration électronique ( $3d^5$ ), une délocalisation électronique locale via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du cobalt améliorant ainsi les conductivités électroniques obtenues ( $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante). Une capacité de  $320 \text{ F.g}^{-1}$  dans KOH 8M à  $5 \text{ mV/s}$  est rapportée [174–178].

#### 2.1.1.2 Composites à base de $\text{Co}_3\text{O}_4$

Combiner deux types de matériaux avec une nanostructuration complexe permet, grâce à des effets de synergie, d’accéder à de nouvelles propriétés. Dans la littérature,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est aussi bien associé à des matériaux carbonés de type nanotubes de carbone [179–181] ou graphène [182–186] qu’à des oxydes métalliques à base de nickel [187–189] ou de manganèse [190] par exemple. Dans un électrolyte KOH de

concentration variant entre 0,5 et 6 mol.L<sup>-1</sup> à 0,5 A.g<sup>-1</sup>, des capacités d'environ 500 F.g<sup>-1</sup> sont obtenues [179, 183, 184]. Pour des régimes plus élevés de 5 à 15 A.g<sup>-1</sup>, des performances entre 600 et 1000 F.g<sup>-1</sup> sont reportées avec de bonnes tenues en cyclabilité [181, 186, 189]. Mohan et al. ont même démontré qu'il était possible d'obtenir respectivement des capacités de 1805 et 1625 F.g<sup>-1</sup> en cyclage galvanostatique à 2 et 25 A.g<sup>-1</sup> dans KOH 1M avec un composite Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Polyindole [191].

### 2.1.2 L'hydroxyde Co(OH)<sub>2</sub>

Les matériaux de type Co(OH)<sub>2</sub> sont intéressants pour leur structure lamellaire et leur large espace interfeuillelet permettant une diffusion rapide des ions tout en ayant accès par une nanostructuration à des grandes surfaces spécifiquement actives électrochimiquement. Deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  existent pour l'hydroxyde de cobalt. La phase  $\beta$  peut être décrite par une structure brucite Mg(OH)<sub>2</sub> où les atomes d'oxygène forment un empilement hexagonal compact AB AB parallèle à l'axe c avec les atomes d'hydrogène dans les sites tétraédriques de l'espace interfeuillelet, comme illustré dans la figure 2-4. La phase  $\alpha$  dérive de la phase  $\beta$  de par l'incorporation dans l'espace interfeuillelet d'anions de type NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> par exemple. Dépendante de la nature de ces derniers, une distance interfeuillelet de l'ordre de 7 Å, supérieure à la forme  $\beta$  (~ 4,6 Å), est généralement obtenue dans ce cas [192].

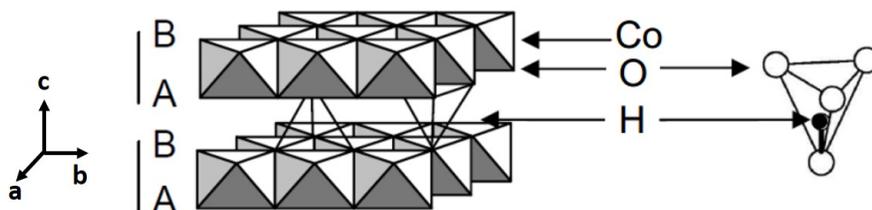
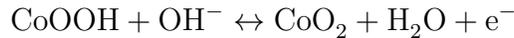
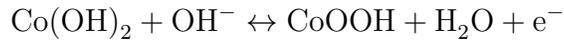


FIGURE 2-4 – Structure de la phase hydroxyde Co(OH)<sub>2</sub>

Ranganatha et al. ont reporté pour une phase  $\alpha$  – Co(OH)<sub>2</sub> synthétisée par voie sol-gel une capacité de 477 F.g<sup>-1</sup> à 1 A.g<sup>-1</sup> [193]. L'utilisation de micro-ondes a

permis à Yang et al. d'élaborer ce même type de matériau mais avec une morphologie de nano-plaquettes présentant des performances électrochimiques de  $711 \text{ F.g}^{-1}$  à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 2M [194]. Par une méthode d'électrodéposition, Ma et al. ont obtenu une phase  $\alpha$  présentant une capacité de  $651 \text{ F.g}^{-1}$  à  $2 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 1M sur une fenêtre de potentiel de  $0,55 \text{ V}$  [195]. Lokhande et al. ont démontré par la même technique qu'il était possible de déposer une phase  $\beta - \text{Co(OH)}_2$  sur un collecteur de courant en acier inoxydable. Des capacités de  $890 \text{ F.g}^{-1}$  à  $5 \text{ mV/s}$  dans KOH 1M ont été mesurées avec une perte de 16% des performances après 10000 cycles [196]. Par synthèse hydrothermale, Cao et al. ont pu obtenir des nanocones de  $\beta - \text{Co(OH)}_2$  présentant pour un courant de  $2 \text{ A.g}^{-1}$ , une capacité de  $562 \text{ F.g}^{-1}$  dans KOH 2M [197]. En utilisant la même voie de synthèse que précédemment mais assistée d'un liquide ionique (le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate [BMim][BF<sub>4</sub>]), Park et al. ont synthétisé une phase  $\beta - \text{Co(OH)}_2$ . Une capacité de  $1066 \text{ F.g}^{-1}$  a été obtenue pour un régime de  $2 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 6M [198]. Le caractère faradique de cet hydroxyde est lié aux réactions rédox suivantes [199] :



Connus pour leur rôle structurant, les liquides ioniques ont été introduits comme nouvelle voie de synthèse pour obtenir des nanomatériaux hybrides ayant des morphologies et des propriétés inédites. Des améliorations de la solubilité, de la réactivité chimique et des réactions de transfert de charges sont mis en avant dans la littérature [200, 201]. Huh et al. ont synthétisé un nanomatériau hybride fonctionnalisé  $\text{Co(OH)}_2$  par voie ionothermale en utilisant le [BMim][BF<sub>4</sub>]. La modification de surface engendrée par le liquide ionique permet d'accéder à une meilleure diffusion des ions, à un

transfert de charges plus efficace et à des mécanismes d'adsorption/désorption des protons facilités, à l'origine de réactions rédox plus rapides. Comme le montre la figure 2-5, une capacité de  $859 \text{ F.g}^{-1}$ , deux fois plus grande que le matériau  $\text{Co(OH)}_2$ , est obtenue pour la structure hybride à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{KOH } 3\text{M}$  [202].

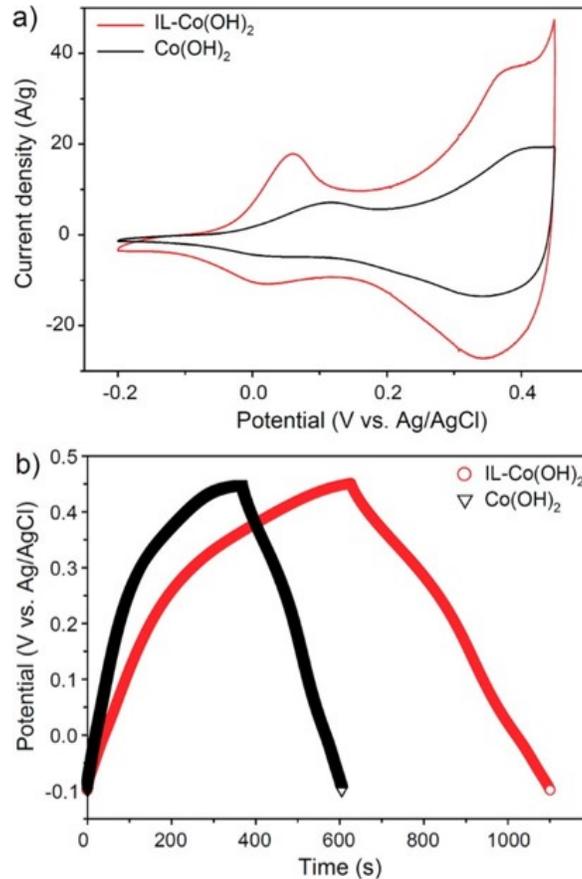


FIGURE 2-5 – a) Courbes de voltampérométrie cyclique à  $50 \text{ mV/s}$  et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  de  $\text{Co(OH)}_2$  et de l'hybride dans  $\text{KOH } 3\text{M}$  - d'après [202]

### 2.1.3 L'oxyhydroxyde $\text{HCoO}_2$

L'oxyhydroxyde de cobalt  $\text{HCoO}_2$ , connu pour être un matériau lamellaire, possède une structure bi-dimensionnelle rendant possible une diffusion rapide des ions. La bonne conductivité électronique ( $\sim 5 \text{ S.cm}^{-1}$ ) liée à la présence de cobalt à haut degré d'oxydation (+3), favorise les mécanismes de transport des électrons au sein du

matériau.  $\text{HCoO}_2$  a fait l'objet de nombreuses publications relatant différents moyens de le synthétiser ainsi que les caractéristiques électrochimiques obtenues. Sous forme de films, des capacités entre 200 et 520  $\text{F.g}^{-1}$  sont reportées pour des faibles vitesses de balayage dans  $\text{KOH}$  [203–205]. D'autres groupes de recherche ont préféré utiliser la synthèse hydrothermale ou la synthèse sol-gel pour obtenir cet oxyhydroxyde. Wu et al. sont parvenus à synthétiser des nanoparticules de  $\text{HCoO}_2$  par décomposition thermique d'un xérogel suivi d'une oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans  $\text{KOH}$  1M à 1  $\text{A.g}^{-1}$ , une capacité de 135  $\text{F.g}^{-1}$  y est obtenue [206]. Yu et ses collaborateurs ont reporté des performances électrochimiques de 177  $\text{F.g}^{-1}$  à 5  $\text{mV/s}$  dans  $\text{KOH}$  3M pour un matériau élaboré par voie hydrothermale [207]. Dans une volonté d'accroître encore plus l'efficacité de  $\text{HCoO}_2$  en tant qu'électrode pour supercondensateur, Wu et al. ont développé un matériau hybride à base de nanotubes de carbone. Des capacités de 312 et 182  $\text{F.g}^{-1}$  sont respectivement obtenues à 1 et 10  $\text{A.g}^{-1}$ . Seule une perte de 3% des performances électrochimiques a été enregistrée après 10000 cycles [208]. Olchowka et al. se sont récemment intéressés à la nanostructuration de  $\text{HCoO}_2$  par le 1-pentyl-3-methyl-imidazolium bromide (PMIMBr) et le 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF<sub>4</sub>), deux liquides ioniques. Dans  $\text{KOH}$  5M, l'oxyhydroxyde de référence non fonctionnalisé, le  $\text{HCoO}_2 - \text{EMIMBF}_4$  et  $\text{HCoO}_2 - \text{PMIMBr}$  montrent respectivement une capacité de 130, 342 et 480  $\text{F.g}^{-1}$  à 1  $\text{A.g}^{-1}$  (cf. Figure 2-6). L'augmentation des performances obtenue est expliquée par l'utilisation de liquides ioniques lors de la synthèse qui permet de générer des mésopores et de faciliter la diffusion ionique au sein du matériau [209].

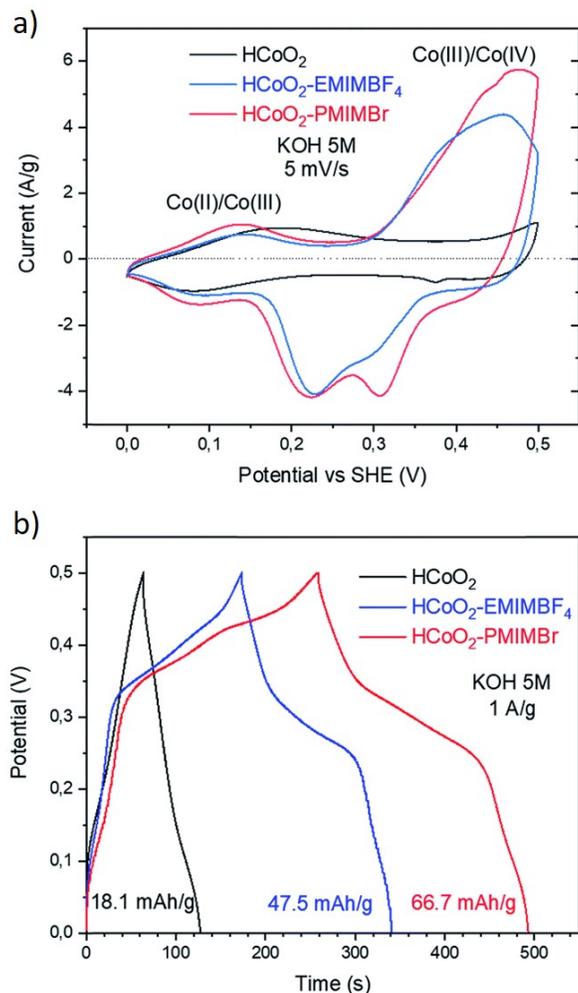


FIGURE 2-6 – a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 5 mV/s et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques à 1 A.g<sup>-1</sup> de HCoO<sub>2</sub> et des matériaux fonctionnalisés HCoO<sub>2</sub> – EMIMBF<sub>4</sub> et HCoO<sub>2</sub> – PMIMBr dans KOH 5M - d'après [209]

## 2.2 Les électrodes à base de manganèse

Réputés pour leur abondance, leur faible coût, leur caractère respectueux de l'environnement et leurs propriétés électrochimiques, les oxydes de manganèse font l'objet de nombreuses recherches en tant que matériaux actifs d'électrode dans le domaine de l'énergie, que ce soit pour les batteries ou pour les supercondensateurs.

## 2.2.1 Diversité structurale des (oxyhydr)oxydes de manganèse

Dans la croûte terrestre, le manganèse se trouve dans plus de 250 minerais, sous différentes formes : oxyde ou oxyhydroxyde ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,...), carbonate (la rhodochroïte -  $\text{MnCO}_3$ ) ou silicate (la rhodonite -  $\text{MnSiO}_3$ ). Après le fer, l'aluminium et le cuivre, le manganèse est le 4ème métal le plus utilisé. Parmi les dix principaux importateurs, sont retrouvés : la Chine, l'Inde, la Corée du Sud, les Etats-Unis et la France. La grande richesse cristallographique des oxydes/oxyhydroxydes de manganèse en font leur particularité. Avec sa structure électronique  $3d^54s^2$ , le manganèse peut présenter des degrés d'oxydation allant de 0 à +VII. Dans les oxydes, il est plus souvent rencontré avec des valences (mixtes ou non) +II, +III et +IV. Alors que certains oxydes ne contiennent que de l'oxygène et du manganèse, d'autres sont capables d'accueillir des cations comme le sodium, le lithium, l'aluminium, le cobalt ou encore le nickel, mais aussi des molécules d'eau. Les différentes structures cristallines existantes peuvent être divisées en deux grandes familles : les structures dites "à tunnel" (appelées tectomanganates) et les structures lamellaires (appelées phyllo-manganates). Les très nombreuses variétés cristallographiques de ces oxydes proviennent des multiples façons de pouvoir arranger et connecter les octaèdres, dans lesquels sont souvent coordonnés les manganèse (Mn entouré de six atomes d'oxygène sous forme d' $\text{O}^{2-}$ , d' $\text{OH}^-$  et/ou d' $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.2.1.1 Les tectomanganates

La structure "tunnel" est formée par l'association de chaînes plus ou moins grandes d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Divers cations et des molécules d'eau occupent les cavités formées par ces tunnels de dimensions  $[m, p]$  avec m et p, le nombre d'octaèdres composant les parois des tunnels (cf. Figure 2-7).

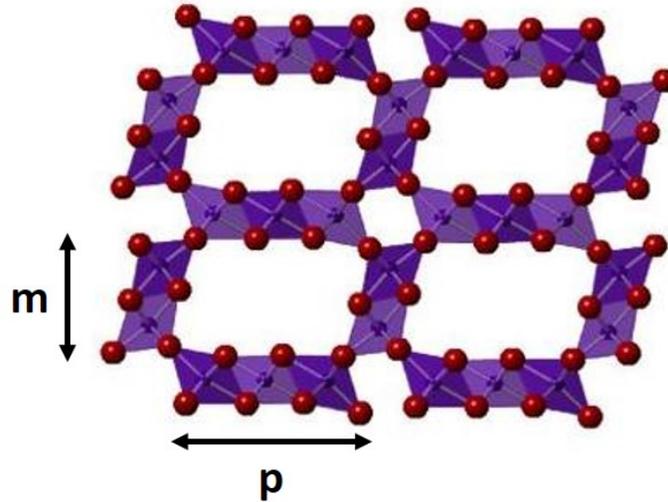


FIGURE 2-7 – Représentation d'une structure type "tunnel" de dimensions  $[m, p]$  avec  $m = 2$  et  $p = 3$

La pyrolusite, la ramsdellite, la hollandite et la todorokite sont les tectomanganates les plus connus. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1 [210–213]. Pour les structures qui contiennent des cations dans les cavités, l'équilibre des charges est assuré par un changement du degré d'oxydation du manganèse, qui passe de  $Mn^{4+}$  à  $Mn^{3+}$ .

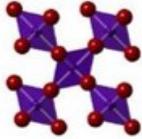
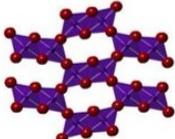
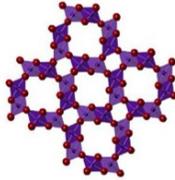
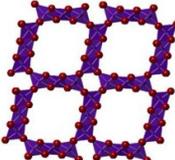
Nom	Formule chimique	Système cristallin et paramètres de maille (en Å)	Tunnel	Représentation de la structure
Pyrolusite	$\text{MnO}_2$	quadratique a=4,398 c=2,873	[1, 1]	
Ramsdellite	$\text{MnO}_2$	orthorhombique a=9,27 b=2,866 c=4,533	[1, 2]	
Hollandite	$\text{Ba}_x(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_8\text{O}_{16}$	monoclinique a=10,026 b=2,8782 c=9,729 $\beta = 91^\circ 03'$	[2, 2]	
Todorokite	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_x$ $(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_6\text{O}_{12}$ 3, 5 $\text{H}_2\text{O}$	monoclinique a=9,764 b=2,8416 c=9,551 $\beta = 94^\circ 06'$	[3, 3]	

Tableau 2.1 – Description de quelques tectomanganates

### 2.2.1.2 Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des matériaux lamellaires composés d'un empilement selon l'axe  $c$  de feuillets d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  partageant leurs arêtes. Entre chaque couche, se trouve un espace interfoliaire dans lequel des cations (de différents types, valences) et des molécules d'eau peuvent s'insérer. De la même manière que dans les tectomanganates, pour compenser le surplus de charges positives de l'espace interfeuillelet induit par les cations, le manganèse présente une valence mixte  $3 + /4+$ . Comme schématisé dans la figure 2-8, deux sous-familles d'oxydes composent les phyllomanganates :

- la première répertorie les matériaux ne possédant que des feuillets composés de manganèse. La feitknechtite, la birnessite, la busérite et la chalcophanite [214] en sont des exemples. Au cours des dernières années, les birnessites ont été très largement utilisées en tant que matériau actif pour des applications de type stockage de l'énergie comme les batteries [215–218] ou les supercondensateurs [219, 220]. Que ce soit par des réactions de calcination [221, 222], par synthèse sol-gel [223, 224] ou hydrothermale par exemple [225, 226], diverses méthodes permettent d'obtenir ces oxydes. Chaque approche conduit à l'obtention d'un matériau plus ou moins bien cristallisé avec des empilements de feuillets variables et une organisation de l'espace interfeuillelet qui diffère selon la nature des cations en présence, leur quantité et leur distribution. Ces facteurs déterminent ainsi leur environnement (prismatique, octaédrique) au sein de la structure. Selon l'empilement des feuillets  $\text{MnO}_2$  et le type de site existant dans l'espace interfoliaire, différents polytypes ont été identifiés et décrits dans la littérature [227–233]. Cette grande variété rend donc encore plus difficile l'analyse et la détermination structurale de ce type d'oxyde. C'est pourquoi, Drits et al. ont développé une approche systématique permettant d'identifier les polytypes présentant des paramètres de maille identiques [234].

— la deuxième, appelée "structures sandwich", fait référence aux matériaux présentant une alternance régulière de feuillets de type  $\text{MnO}_2$  et de feuillets d'hydroxydes en coordination octaédrique de type  $\text{M}(\text{O}, \text{OH})_2$  avec M, un métal de transition (Al, Ni, Co, Mg ou Zn) ou le lithium. La lithiophorite, de formule  $\text{LiAl}_2(\text{Mn}_2^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$  est la structure la mieux décrite dans la littérature [235]. Un empilement de feuillets d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  alterne régulièrement avec des feuillets d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  avec 1/3 des sites octaédriques vacants. Ces derniers se retrouvent occupés par des ions lithium. Difficile à caractériser à cause de sa mauvaise cristallinité lorsqu'il est trouvé dans la croûte terrestre, l'asbolane fait également partie des "structures sandwich". De composition chimique très variable, ce minéral est formé de feuillets  $\text{MnO}_2$  alternant avec des "îlots"  $\text{M}(\text{OH})_2$  où M est un métal de transition comme Co, Ni, Mg, Zn, Al.

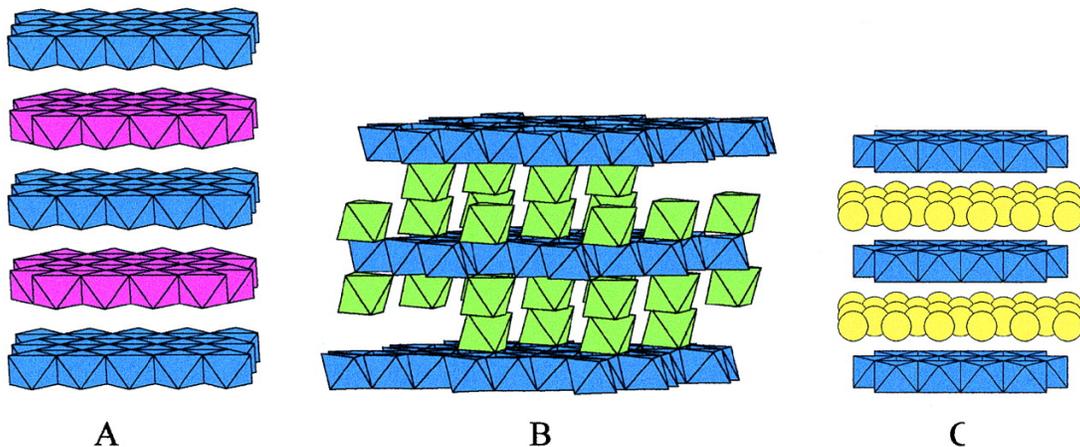


FIGURE 2-8 – Représentations A) d'une structure lithiophorite avec alternance de feuillets  $\text{MnO}_2$  (en bleu) et  $(\text{Al}, \text{Li})(\text{OH})_6$  (en rose), B) d'une structure chalcophanite avec les cations Zn (en vert) situés au-dessus ou en-dessous des feuillets  $\text{MnO}_2$  lacunaires (en bleu) et C) d'une structure birnessite avec un empilement de feuillets  $\text{MnO}_2$  (en bleu) entre lesquels se trouvent des molécules d'eau et des cations Na, K (en jaune) - d'après [236]

Pour compléter la description des plus de 30 types d'(oxyhydr)oxydes de manganèse existant à l'état naturel [236], il convient de définir une troisième famille : les structures compactes. Elles sont souvent issues de la décomposition à haute tempé-

rature de composés lamellaires au manganèse. La manganite ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), la groupite ( $\text{MnO}(\text{OH})$ , ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Sb}$ )), l'hausmannite ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ ), la bixbyite ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) et la manganosite ( $\text{MnO}$ ) en sont quelques exemples.

Même si nombre de ces structures ont été étudiées en tant qu'électrodes pour supercondensateurs, la birnessite, de par ses propriétés physico-chimiques et électrochimiques, a attiré l'attention de nombreux chercheurs. Un recensement des différentes stratégies et des performances obtenues pour des (oxyhydr)oxydes de manganèse pouvant être trouvées dans la littérature sera donné dans le paragraphe suivant.

## 2.2.2 Performances électrochimiques des (oxyhydr)oxydes de manganèse

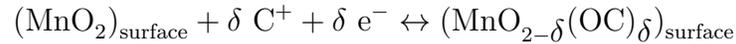
### 2.2.2.1 Mécanismes à l'origine du stockage des charges

C'est à partir de 1999, suite à deux publications de Lee et Goodenough portant sur le caractère pseudocapacitif d'oxydes de manganèse en solution aqueuse, que de nombreuses études ont été entreprises pour comprendre le mécanisme de stockage des charges impliqué dans de tels composés [237, 238]. Pang et al. ont tout d'abord proposé que seules des réactions d'intercalation/désintercalation de protons dans une zone proche de la surface pouvaient expliquer ce comportement électrochimique, comme dans le système à base de  $\text{RuO}_2$  [239] :



Wen et al. ont par la suite étudié l'influence et le rôle des cations présents dans l'électrolyte. Ils ont démontré que les protons n'étaient pas les seuls responsables du caractère pseudocapacitif de  $\text{MnO}_2$  et que les cations alcalins (notés  $\text{C}^+$ ) avaient également un rôle à jouer dans les réactions rédox, par un mécanisme d'adsorption

en surface [240] :



Ces deux types de réactions conduisent à l'oxydation (+IV) et à la réduction (+III) du manganèse lors de la charge et de la décharge du système. Afin de confirmer l'implication de ces deux mécanismes dans le stockage des charges, Bélanger et al. ont suivi par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), les éventuels changements de valence du manganèse. Sur des films minces de  $\text{MnO}_2$ , les formes réduites et oxydées du manganèse ont été observées et l'implication des protons ainsi que des cations alcalins de l'électrolyte dans les processus rédox a été démontrée. Pour des électrodes plus épaisses, aucun changement dans la valence du métal de transition n'est visible, renforçant l'idée que seule une très faible épaisseur de l'oxyde est engagée dans le mécanisme de stockage des charges [92]. Grâce à la diffraction des rayons X synchrotron in-situ, Wu et al. ont réussi à confirmer la première hypothèse de Pang et al. et à mettre en évidence une contraction/un gonflement de la structure (variation des paramètres de maille) pouvant être expliqué par l'insertion/désinsertion des cations alcalins au coeur du matériau accompagné d'un changement du degré d'oxydation du manganèse [241]. Avec la même technique, Ghodbane et al. ont étudié les évolutions structurales de quatre variétés de  $\text{MnO}_2$ , dont la birnessite, lors de l'oxydation/réduction dans LiCl et KCl [242]. Comme indiqué dans la figure 2-9, un changement réversible de 0,215 Å du paramètre c (correspondant au pic (001)) a été mesuré dans LiCl 1M entre 0 et 1 V. Le même comportement a également été observé par diffraction des rayons X sur une birnessite dopée au magnésium lors de cycles de charge/décharge dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [243]. Ce phénomène de "respiration" de la structure confirme les suppositions et les résultats préalablement énoncés par Pang et Wu.

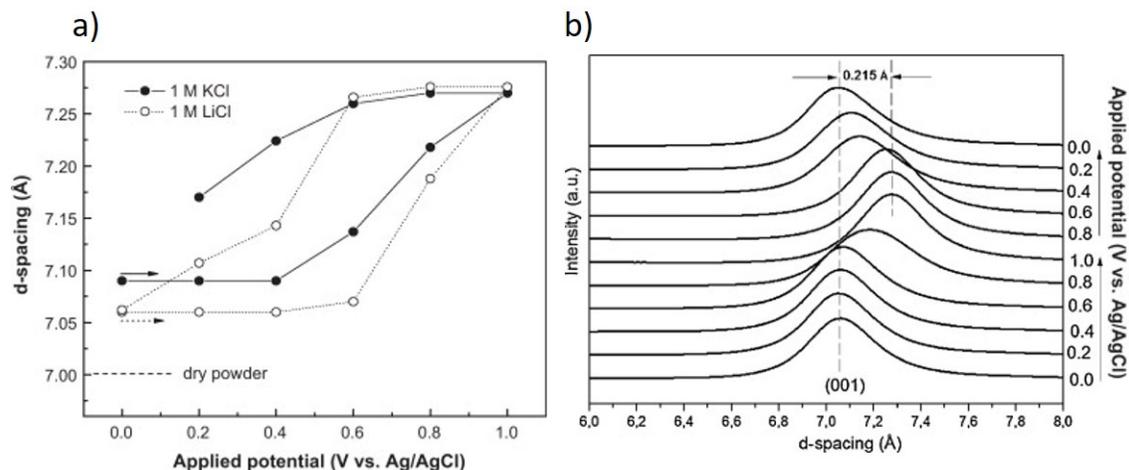


FIGURE 2-9 – a) Variations du paramètre  $c$  mesurées à différents potentiels entre 0 et 1 V dans KCl et LiCl 1M et b) Zoom sur le pic (001) des diffractogrammes obtenus à 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 V dans LiCl 1M pour une structure birnessite - d'après [242]

De par l'étude de plusieurs structures, différents mécanismes de stockage des charges ont pu être mis en évidence dans la littérature. Dans des composés lamellaires (birnessite par exemple), la contraction/expansion du réseau selon l'axe  $c$  est associée aux forces attractives s'établissant entre les couches chargées négativement et les cations hydratés intercalés dans l'espace interfeuillet, provenant de l'électrolyte. Pour des structures "à tunnel", comme la cryptomélane [2, 2] ou l'OMS-5 [2, 4] (OMS pour octahedral molecular sives en anglais) par exemple, les variations des paramètres de maille sont dictées par des contraintes stériques [242, 244].

En conclusion, si la structure du matériau d'électrode joue un rôle déterminant dans le mécanisme de stockage des charges [94, 245–247], il en est de même pour la nature des cations composant l'électrolyte. Si ces derniers sont trop volumineux, de multiples cycles de charge/décharge peuvent dégrader la structure et limiter la contribution "faradique" (ayant lieu sur une mince couche à la surface du  $\text{MnO}_2$ ) liée à l'intercalation/désintercalation associée dans des sites cristallographiques trop petits pour les accueillir. Ceci est à l'origine de la durée de vie limitée des électrodes à

base de  $\text{MnO}_2$ . Même si l'ensemble des réactions ont lieu en surface de l'électrode, l'insertion/désinsertion et l'adsorption/désorption des cations sont respectivement gouvernées par la diffusion des ions dans l'électrolyte et dans le solide. Guillemet et al. ont même été jusqu'à proposer un modèle physique capable d'expliquer les comportements électrochimiques ayant lieu lors des cycles de charge/décharge de  $\text{MnO}_2$  [248]. D'autres facteurs, comme la microstructure, la surface spécifique développée ou encore les conductivités ioniques et électroniques du matériau actif sont également des éléments clés [245, 249].

Lors de la réduction d'une électrode  $\text{MnO}_2$ , si l'hypothèse que tout le manganèse passe d'un degré d'oxydation +4 à un degré d'oxydation +3 est émise, une capacité de  $1233 \text{ F.g}^{-1}$  est attendue pour le transfert d'un électron sur une plage de potentiel d'environ 1 V, qui est la fenêtre électrochimique généralement admise pour un électrolyte aqueux neutre. La composition chimique initiale des dioxydes de manganèse étant variable (taux d'hydratation, nature des cations en présence et rapport Mn(III)/Mn(IV)), la valeur théorique annoncée est à moduler [247]. En pratique, les capacités obtenues restent bien en-deçà. Devaraj et al. ont reporté les capacités obtenues dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M entre 0 et 1 V de cinq structures cristallines différentes de  $\text{MnO}_2$  : la cryptomélan (phase  $\alpha$ ), la pyrolusite (phase  $\beta$ ), la ramsdellite (phase  $\gamma$ ), la birnessite (phase  $\delta$ ) et une phase spinelle (phase  $\lambda$ ). Les valeurs de capacité mesurées, visibles dans la figure 2-10, décroissent en fonction de l'ordre  $\alpha \simeq \delta > \gamma > \lambda > \beta$ . La présence de tunnels [1 ; 1] ( $\sim 1,9 \text{ \AA}$ ) dans la structure  $\beta$  ne permet pas l'intercalation/désintercalation des cations de l'électrolyte durant le cyclage, ce qui est à l'origine de la mauvaise performance électrochimique de ce matériau. Les plus hautes valeurs de capacités sont issues des structures possédant un large espace interfeuille ( $\sim 7 \text{ \AA}$  pour la birnessite) ou des grandes cavités ( $\sim 4,6 \text{ \AA}$  pour la cryptomélan) [246].

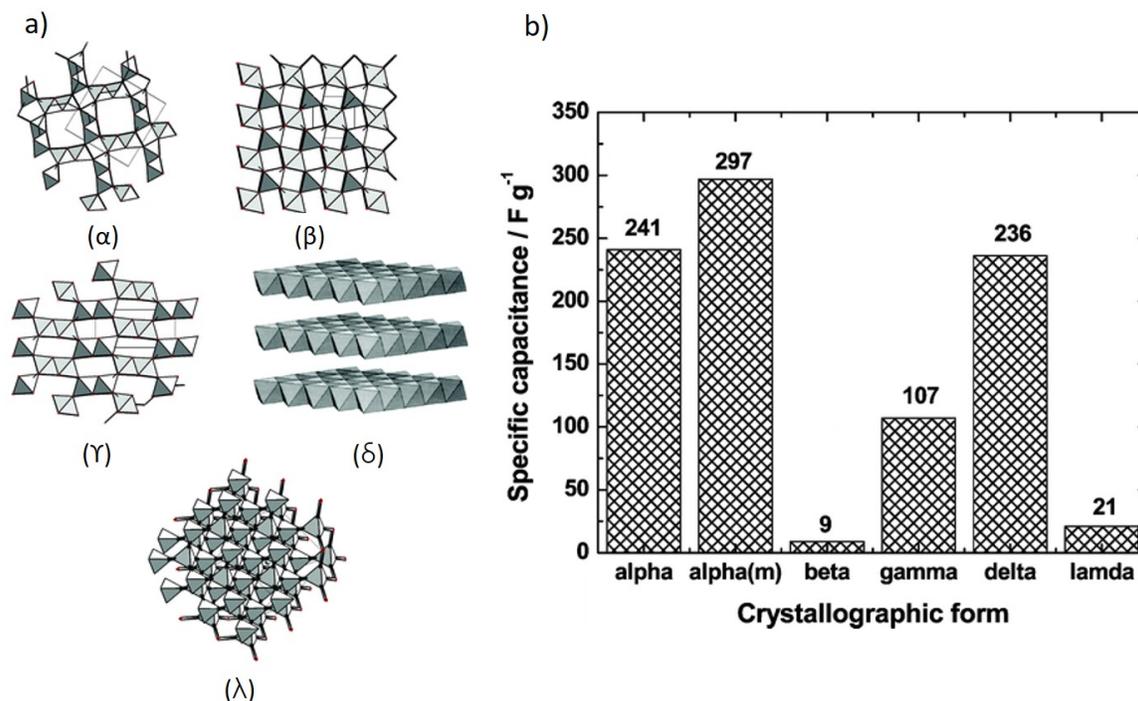


FIGURE 2-10 – a) Structures cristallographiques des phases  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - et  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> et b) Valeurs des capacités (en F.g<sup>-1</sup>) obtenues pour différentes formes cristallographiques de MnO<sub>2</sub> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M entre 0 et 1 V vs SCE à 20 mV/s - d'après [246]

Jeong et Manthiram ont étudié l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés électrochimiques d'un MnO<sub>2</sub> synthétisé par réduction du permanganate de potassium par des agents comme KBH<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou encore HCl. Dans un électrolyte NaCl 2M entre 0 et 1 V vs SCE (acronyme pour électrode au calomel saturée) à 2 mV/s, des capacités comprises entre 171 et 248 F.g<sup>-1</sup> ont été obtenues pour des températures de recuit allant de la température ambiante à 150°C [250]. Il a également été montré que changer la nature du cation de l'électrolyte en passant de LiCl (180 F.g<sup>-1</sup>) à KCl (195 F.g<sup>-1</sup>) puis à NaCl (248 F.g<sup>-1</sup>), avait une influence positive sur les performances électrochimiques. Bien qu'ayant une petite taille, Li<sup>+</sup> possède une sphère d'hydratation plus importante que Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>, ce qui rend les mécanismes de diffusion et d'adsorption plus lents. Les cations Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>

ont peu ou prou la même taille de sphère d'hydratation mais  $\text{Na}^+$  possède une taille plus petite que  $\text{K}^+$ , ce qui explique la capacité plus importante obtenue dans  $\text{NaCl}$  [250].

Il est donc nécessaire de contrôler les conditions de synthèse pour obtenir des oxydes de manganèses ayant des structures cristallographiques, des morphologies, des tailles de pores et des textures compatibles avec l'obtention de bonnes propriétés électrochimiques. La birnessite, de par sa structure lamellaire, semble être une candidate de choix en tant que matériau actif d'électrode pour supercondensateur. Bien que possédant des propriétés pseudocapacitives prometteuses,  $\text{MnO}_2$  souffre d'une très faible conductivité électronique (de l'ordre de  $10^{-5} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ), d'une diffusion cationique/protonique lente au coeur du matériau et d'une stabilité structurale moindre, rendant ses performances potentiellement améliorables. De plus, la faculté du  $\text{Mn}^{3+}$  à se dismuter en  $\text{Mn}^{4+}$  et en  $\text{Mn}^{2+}$  soluble durant le cyclage, est un problème majeur à prendre en compte [251–254]. Goodenough et al. avait déjà évoqué cette problématique en 1984 pour des composés de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [255].

### **2.2.2.2 Stratégies mises en place pour améliorer les performances de $\text{MnO}_2$**

Différentes stratégies ont été mises en place pour améliorer les performances aussi bien physico-chimiques, qu'électrochimiques des composés à base de  $\text{MnO}_2$ . L'une d'elles consiste à développer des oxydes mixtes binaires avec d'autres éléments de transition comme le nickel, le plomb, le fer ou encore le ruthénium par exemple. Kim et Popov se sont intéressés à deux systèmes mixtes  $\text{Mn}/\text{Ni}$  et  $\text{Mn}/\text{Pb}$ , synthétisés par réduction du  $\text{KMnO}_4$  par une solution d'acétate de manganèse, de nickel/de plomb. Dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, sur une plage de potentiel de 0,9 V, des capacités de 210 et 185  $\text{F.g}^{-1}$  sont respectivement obtenues pour les oxydes mixtes à base de nickel et de plomb. Pour le  $\text{MnO}_2$  seul, une estimation de 166  $\text{F.g}^{-1}$  a été donnée. Cet

accroissement des propriétés électrochimiques est expliqué par l'augmentation de la surface spécifique liée à la formation et à la présence de micropores dans le matériau [256]. Kuo et Wu ont étudié l'influence du recuit sur les propriétés électrochimiques de l'oxyde  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dans  $\text{NaCl}$  1M. Comme observé dans la figure 2-11, un caractère pseudocapacitif n'est observé que pour des traitements thermiques à partir de  $300^\circ\text{C}$ , conduisant à des capacités d'une centaine de  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Aucune explication n'a toutefois été émise pour comprendre l'augmentation de capacité observée dans ce système [257].

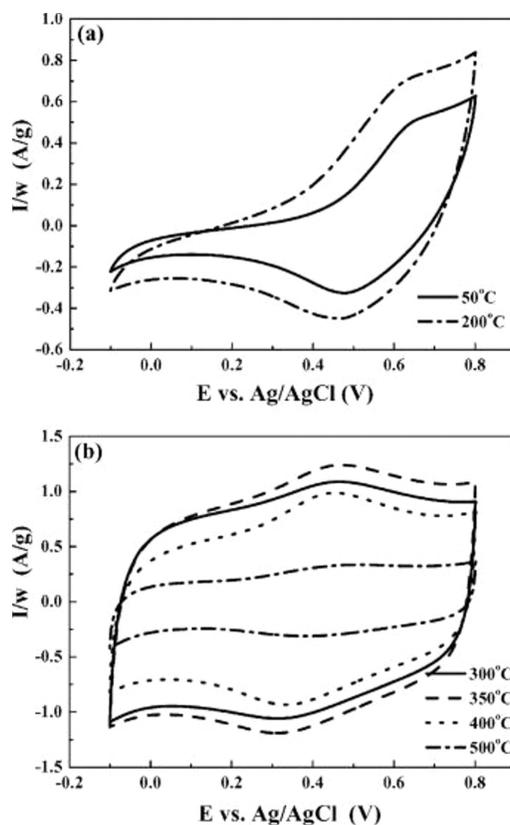


FIGURE 2-11 – Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans  $\text{NaCl}$  1M à 20  $\text{mV/s}$  d'une électrode de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  recuite à a)  $50$  et  $200^\circ\text{C}$  et b)  $300$ ,  $350$ ,  $400$  et  $500^\circ\text{C}$  - d'après [257]

Wen et al. se sont, eux, intéressés au développement d'un oxyde mixte  $\text{Mn/Ru}$  par calcination d'un précurseur obtenu par une réaction de co-précipitation faisant intervenir du permanganate de potassium, de l'acétate de manganèse et du chlorure

de ruthénium. Les meilleures propriétés de conduction électronique associées au ruthénium permettent au système  $\text{Ru}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$  d'avoir une plus grande capacité et une plus faible résistance de transfert de charges en comparaison avec  $\text{MnO}_2$  (cf. Figure 2-12). Une capacité de  $264 \text{ F.g}^{-1}$  est reportée dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M [258].

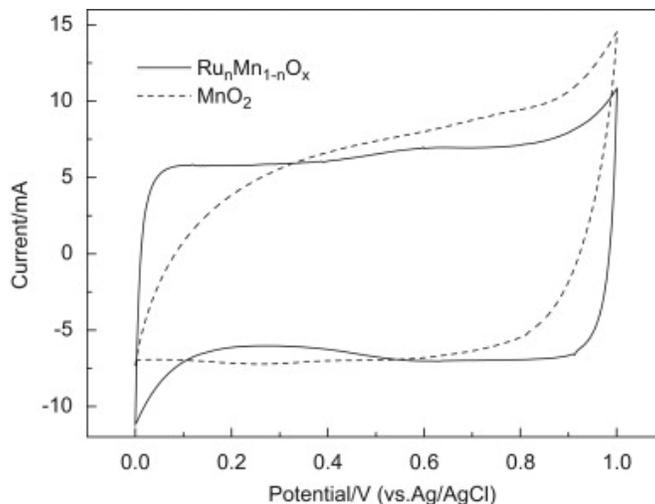


FIGURE 2-12 – Courbes de voltampérométrie cyclique de  $\text{Ru}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$  et  $\text{MnO}_2$  recuits à  $170^\circ\text{C}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M à  $2 \text{ mV/s}$  entre 0 et 1 V vs Ag/AgCl - d'après [258]

Une autre stratégie consiste à nanostructurer des matériaux afin d'obtenir une distribution de taille de pores compatible avec une utilisation en tant qu'électrode pour supercondensateur et des valeurs de surfaces spécifiques accrues. Une structure hybride à base de nanofils de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et de nanoflocons de  $\text{MnO}_2$  a été étudiée par Ma et al.. Des capacités de  $297$  et de  $487 \text{ F.g}^{-1}$  sont respectivement reportées dans des électrolytes neutres ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M) et basiques (KOH 1M) [259]. Tong et al. ont eu l'idée d'électrodéposer sur des nanobaguettes d'oxyde de zinc, une écorce de dioxyde de manganèse nanoporeuse. Cette nanostructure conduit à l'obtention d'une capacité de  $405 \text{ F.g}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M pour une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV/s}$  [260]. Ces morphologies permettent d'augmenter la surface spécifique et la porosité, ce qui a pour effet de faciliter l'accessibilité des ions aux sites électrochimiquement actifs, d'où la meilleure capacité obtenue.

Certains travaux ont cherché à combiner  $\text{MnO}_2$  avec des structures carbonées qui sont réputées pour leur conductivité électronique, leur grande surface spécifique et leur porosité élevée. L'utilisation de nanotubes de carbone [261–265], de fibres de carbone [266–268] ou de graphène [269–271] semblent aussi être des solutions prometteuses pour améliorer les propriétés des composés à base de manganèse. Dans la littérature, il est également possible de trouver des articles où le  $\text{MnO}_2$  est associé à des polymères conducteurs tels que le PANI [272–274] ou le PPy [275, 276]. L'ajout de ces derniers permet d'améliorer la conductivité électronique du dioxyde de manganèse tout en lui conférant une certaine flexibilité afin de mieux accommoder les variations de volume ayant lieu lors des cycles de charge/décharge.

## 2.3 Les électrodes à base de manganèse et de cobalt

Précédemment, il a été vu que de nombreuses stratégies peuvent être mises en place pour améliorer les performances physico-chimiques et électrochimiques des électrodes à base de  $\text{MnO}_2$ . Deux de ces solutions consistant à synthétiser des oxydes binaires et des nanocomposites avec des oxydes/(oxy)hydroxydes de métaux de transition semblent être particulièrement adaptées pour répondre à cette problématique. L'augmentation de la surface spécifique associée à de meilleures propriétés de conduction électronique et ionique permet, par effet de synergie, d'accéder à de nouveaux sites électrochimiquement actifs et d'augmenter la cyclabilité. Un tour d'horizon des différents matériaux à base de cobalt et de manganèse, reportés dans la littérature sera donné dans cette partie.

### 2.3.1 Les oxydes binaires Mn/Co

Reconnus dans les batteries nickel-métal hydrure pour améliorer de manière significative les propriétés de réversibilité rédox, de conductivité électronique/protonique et pour repousser le potentiel de réaction de dégagement d' $\text{O}_2$  [277–

279], le cobalt et ses oxydes associés ont attiré la curiosité de nombreux groupes de recherche, qui ont cherché à l'étudier en tant que dopant dans les composés à base de manganèse pour des applications de type supercondensateurs. Différentes méthodes de synthèse peuvent être mises en place pour élaborer des oxydes binaires. L'électro-déposition, la précipitation et la déposition hydrothermale en sont quelques exemples.

Le spinelle  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  est connu pour pouvoir insérer et/ou substituer au sein de sa structure des cations de rayons ioniques différents, comme le nickel, le cuivre ou le cobalt par exemple [12, 280–283]. En fonction de la distribution des ions manganèse et cobalt dans les nombreux sites cristallographiques possibles, des améliorations significatives dans les propriétés de conduction électronique dues à un mécanisme de type hopping entre les couples  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  sont observées [284–287]. En vertu d'une structure et de propriétés intéressantes,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  présente des caractéristiques compatibles avec une utilisation en tant qu'électrode positive pour supercondensateur. Des morphologies microsphères en forme de fleur, synthétisées par une réaction de précipitation en autoclave ont été étudiées par Ren et al.. Un recuit à  $300^\circ\text{C}$  conduit à l'obtention de matériaux présentant des capacités de  $188 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M avec une perte de 7% des performances après 1000 cycles [13]. Des images de microscopie électronique à balayage (MEB) de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  et la cyclabilité sur 1000 cycles du matériau recuit à  $300^\circ\text{C}$  sont visibles dans la figure 2-13.

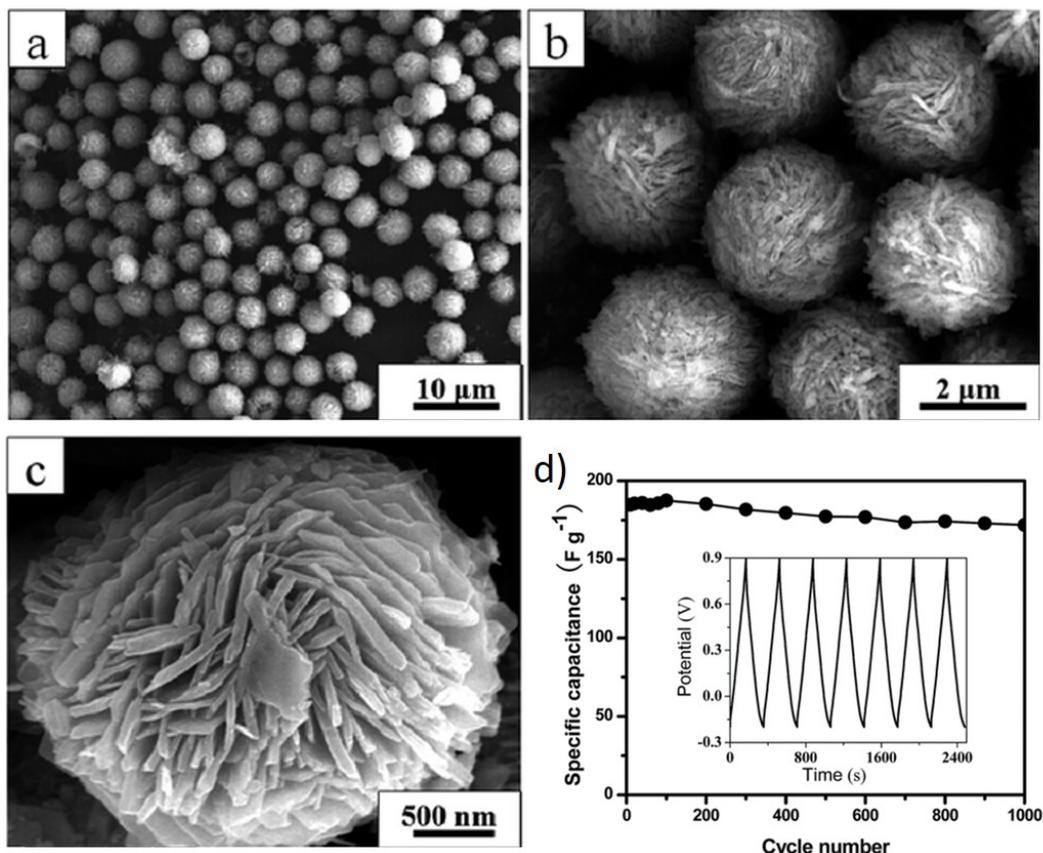


FIGURE 2-13 – a-c) Images MEB des microsphères de  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  et d) Cyclabilité en charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M entre -0,2 et 0,9 V vs SCE de la phase recuite à  $300^\circ\text{C}$  - d'après [13]

D'autres groupes de recherche se sont intéressés à  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  et ont cherché à synthétiser des matériaux de taille nanométrique, dans le but d'accroître les performances électrochimiques. Bhagwan et al. ont caractérisé des nanofibres d'oxyde binaire Mn-Co. Avec la présence avérée de mésopores, une capacité de  $320 \text{ F.g}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  est reportée [288]. Xu et al. ont obtenu des nanofibres de  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  par une technique de déposition hydrothermale d'une solution mixte de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et d'urée sur une mousse de nickel. Après calcination à l'air à  $300^\circ\text{C}$ , une capacité de  $611 \text{ F.g}^{-1}$  pour un courant de  $2,38 \text{ A.g}^{-1}$  est mesurée dans  $\text{KOH}$  6M [289]. En utilisant la même méthode et en passant à une morphologie nano-feuilles, Yunyun et al. ont atteint des capacités de  $1529 \text{ F.g}^{-1}$  à  $2 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{KOH}$  2M

[290]. En comparaison, pour des morphologies et une densité de courant identique, Jiang et al. étaient parvenus à atteindre des performances de  $899 \text{ F.g}^{-1}$  dans KOH 1M (cf. Figure 2-14) [291].

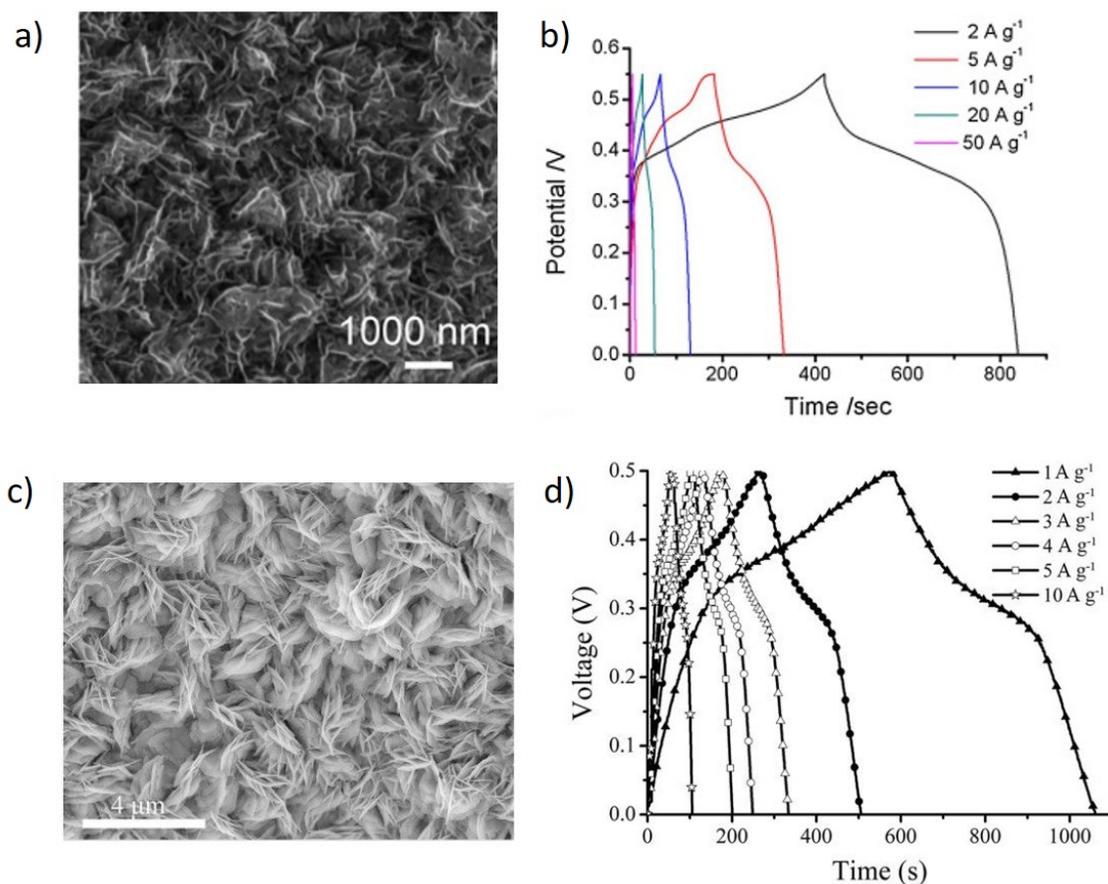
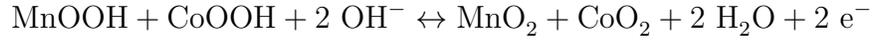
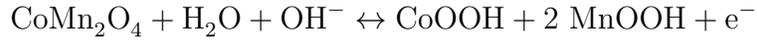


FIGURE 2-14 – Comparaison des différents matériaux de morphologie nanofeuilles obtenus par Yunyun, Jiang et al. a et c) Images MEB montrant la nanostructuration des matériaux, b et d) Courbes de charge-décharge galvanostatiques pour différentes densités de courant dans KOH - d'après [290, 291]

Par traitement thermique d'un précurseur préalablement obtenu par co-précipitation, Tian et al. ont testé électrochimiquement des nanogranules d'oxyde binaire Mn-Co. Dans KOH 6M et en charge-décharge galvanostatiques, une capacité de  $2701 \text{ F.g}^{-1}$  à  $5 \text{ A.g}^{-1}$  est reportée [292]. Le caractère nanométrique de toutes ces structures permet d'améliorer la diffusion ionique et donc de faciliter les réactions

rédox de surface, qui peuvent s'écrire de la manière suivante :



D'autres compositions chimiques ont également été reportées dans la littérature. Par exemple, Zhang et al. se sont intéressés à l'oxyde binaire  $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ . Des morphologies poreuses de type nanofeuilles ayant des capacités de  $473 \text{ F.g}^{-1}$  à  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$  avec une rétention de capacité de l'ordre de 100% après 1000 cycles ont été obtenues [293]. Par calcination sous air à  $250^\circ\text{C}$  d'un précurseur oxalate ( $\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), Yan et al. sont parvenus à faire une structure spinelle de formule  $\text{Mn}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_4$ . Composé de multiples agrégats ( $< 5 \mu\text{m}$ ) de particules dont la taille n'excède pas 100 nm, le matériau peut atteindre des capacités de 383 et  $225 \text{ F.g}^{-1}$  dans KOH 6M à 2 et 50 mV/s [294]. Les courbes de voltampérométrie cyclique ainsi que les images de microscopie électronique à balayage sont observables dans la figure 2-15.

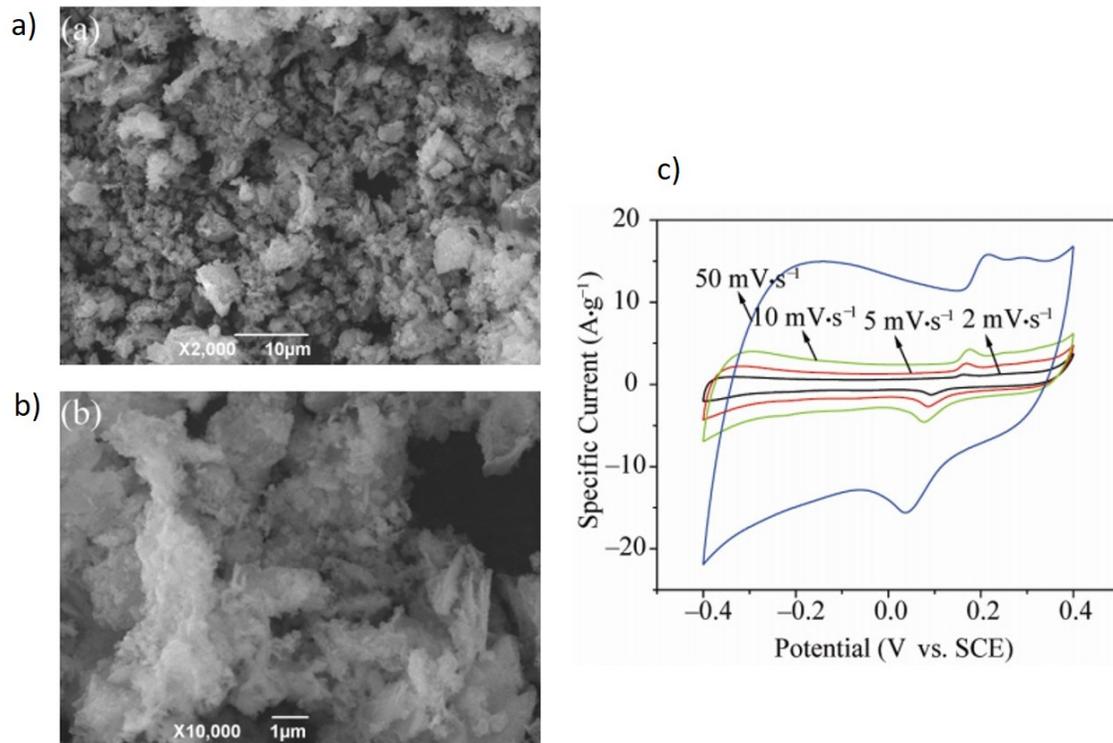


FIGURE 2-15 – a,b) Images MEB de  $\text{Mn}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_4$  et c) Courbes de voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage entre 2 et 50  $\text{mV}/\text{s}$   $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  dans  $\text{KOH}$  6M entre -0,4 et 0,4 V vs SCE - d'après [294]

Kim et al. ont cherché à comparer les propriétés électrochimiques de plusieurs  $\text{MnO}_2$  dans lesquels différents ratios molaires de cobalt ont été ajoutés (entre 1 et 10%mol). La diffraction des rayons X indique que plusieurs phases sont formées au cours de la synthèse hydrothermale (la ramsdellite, la cryptomélane et la birnessite). Comme montré dans la figure 2-16, la microscopie électronique à balayage et à transmission (MET) mettent en avant une agglomération en forme de microsphères (1 à 3  $\mu\text{m}$ ) de multiples nanofils d'oxyde ayant des tailles entre 5 et 20 nm de diamètre pour une longueur de quelques  $\mu\text{m}$ .

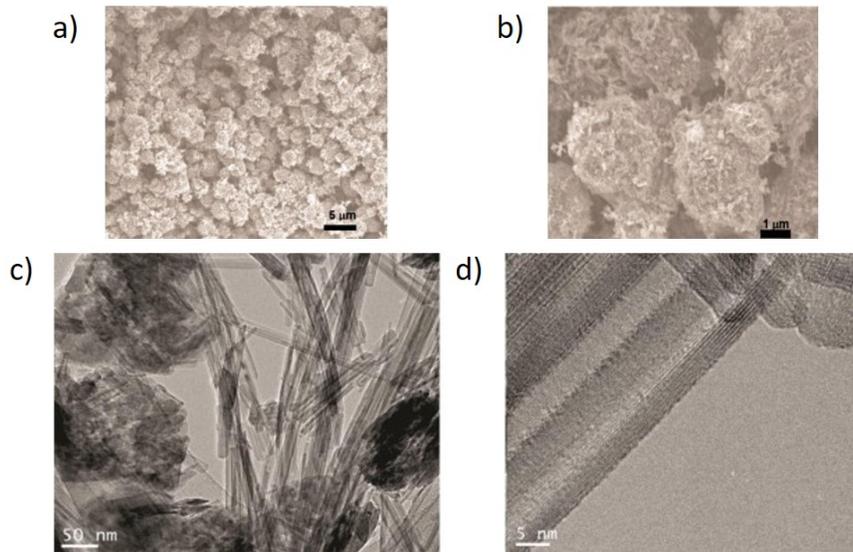


FIGURE 2-16 – a,b) Images MEB et c,d) Images MET d'un matériau 5% Co – MnO<sub>2</sub> - d'après [295]

Sans qu'aucun changement dans la morphologie, dans la surface spécifique ou dans la distribution de taille de pores ne soit observé après incorporation du cobalt, des augmentations significatives de la capacité ont été enregistrées quelque soit le taux de cobalt. Pour une électrode composée du matériau à 5%mol de cobalt, une capacité maximale de 415 F.g<sup>-1</sup> est obtenue à 0,2 A.g<sup>-1</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Cette valeur est à comparer avec les 231 F.g<sup>-1</sup> du MnO<sub>2</sub> initial. L'ajout de plus de 5%mol de cobalt conduit à une diminution des propriétés électrochimiques d'environ 45% (231 F.g<sup>-1</sup>). Sans que de réelles raisons ne soient données pour expliquer ce phénomène, plusieurs publications avaient déjà fait état de cette chute de capacité lorsque la concentration en cobalt atteignait un certain niveau [296, 297]. L'incorporation de cobalt dans la structure permet aussi d'augmenter la cyclabilité de MnO<sub>2</sub> puisqu'après plus de 5000 cycles à un courant de 5 A.g<sup>-1</sup>, une rétention de capacité de 97,3% est obtenue en comparaison avec les 92,8% du matériau initial [295]. Les courbes électrochimiques obtenues sont reportées dans la figure 2-17.

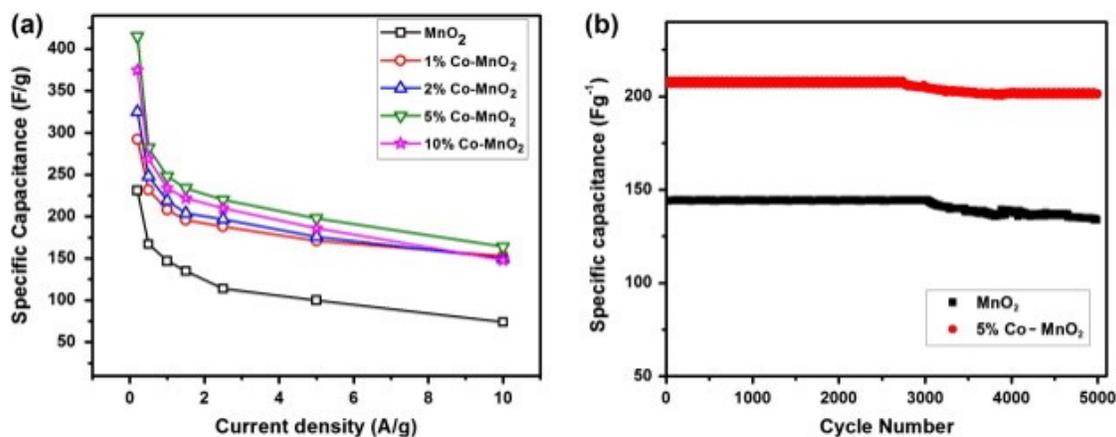


FIGURE 2-17 – a) Évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appliquée pour MnO<sub>2</sub> et ses dérivés cobaltés et b) Cyclabilité du MnO<sub>2</sub> et du 5% Co – MnO<sub>2</sub> à 5 A.g<sup>-1</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M - d'après [295]

Par voie solvothermale faisant intervenir des acétates de manganèse/cobalt et de l'urée en tant qu'agent initiateur de la précipitation, Lei et al. sont parvenus à synthétiser trois oxydes binaires Mn-Co de compositions variables. Peu cristallisés, les matériaux possèdent des morphologies microsphériques avec une distribution des objets assez large en taille, comme montré dans la figure 2-18. À 1 A.g<sup>-1</sup> dans KOH 2M, la capacité la plus grande (290 F.g<sup>-1</sup>) est obtenue pour un ratio Co/Mn de 1/2. Après 500 cycles, une perte de 41,4% des performances électrochimiques est enregistrée [298].

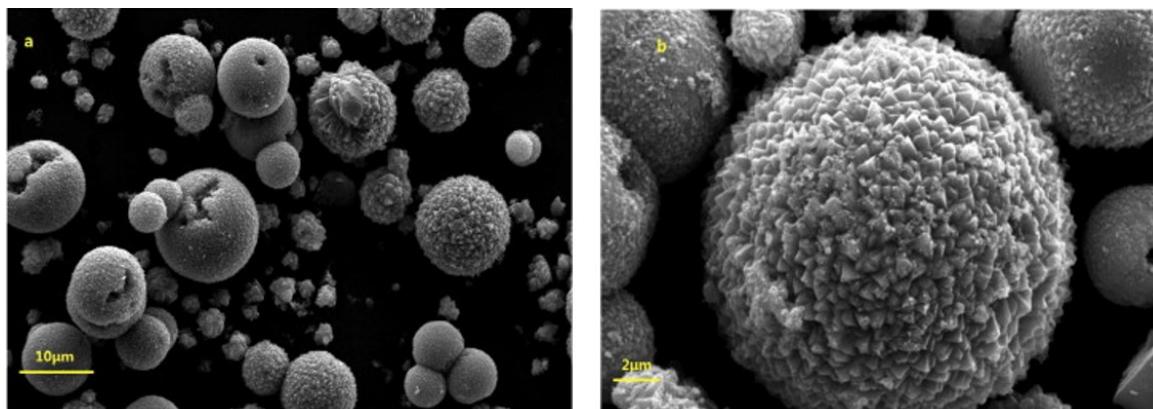


FIGURE 2-18 – Images MEB de l'oxyde binaire Mn-Co présentant un ratio Co/Mn = 1/2 - d'après [298]

### 2.3.2 Les nanocomposites $\text{MnO}_2$ - oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt

Au lieu de changer la composition des oxydes de manganèse pour augmenter les performances électrochimiques en y insérant des cations métalliques, des recherches ont été entreprises pour développer des nanocomposites  $\text{MnO}_2$  - oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt. En fonction des méthodes de synthèse choisies, de nombreuses morphologies différentes peuvent être obtenues. L'association de ces deux types d'oxydes permet de tirer le meilleur de chacun et d'accéder, par effet de synergie, à de nouvelles propriétés.

Les matériaux  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ayant déjà fait l'objet de nombreuses publications et leurs avantages/inconvénients ayant bien été identifiés, plusieurs travaux se sont intéressés à leur couplage et ont cherché à développer des morphologies coeur/écorce. Adopter ce genre de stratégie nécessite que le matériau composant l'écorce soit assez poreux afin de rendre possible la pénétration des ions de l'électrolyte jusqu'au coeur. Ainsi, chacun des oxydes est capable de faire ses propres réactions rédox et de contribuer au stockage électrochimique des charges. Diverses méthodes de synthèse peuvent conduire à l'obtention de ces nanostructures. Dès 2011, Liu et al. ont fait croître par synthèse hydrothermale sur un collecteur de courant en acier inoxydable un réseau de nanofils de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (coeur) sur lequel des nanofeuillets de  $\text{MnO}_2$  (écorce) ont été déposés par réaction du  $\text{KMnO}_4$  sur un précurseur carboné de type graphite, graphène ou NTC. Dans  $\text{LiOH}$  1M, l'étude électrochimique en voltampérométrie cyclique du matériau hybride montre l'apparition de deux pics rédox à 0,33 et 0,48 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , caractéristiques de l'oxydation/réduction du cobalt ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) en présence de  $\text{OH}^-$  s'accompagnant d'une réponse plus large et plus rectangulaire du système, par rapport à un  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cela peut s'expliquer par les réactions d'intercalation/désintercalation qui peuvent s'effectuer en surface du  $\text{MnO}_2$  avec  $\text{Li}^+$ . Pour une densité de courant de  $2,67 \text{ A.g}^{-1}$ , une capacité de  $480 \text{ F.g}^{-1}$ , supérieure au  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,

est obtenue [299]. Les voltammogrammes, la cyclabilité sur 5000 cycles ainsi que les images MEB/MET des matériaux étudiés sont visibles dans la figure 2-19.

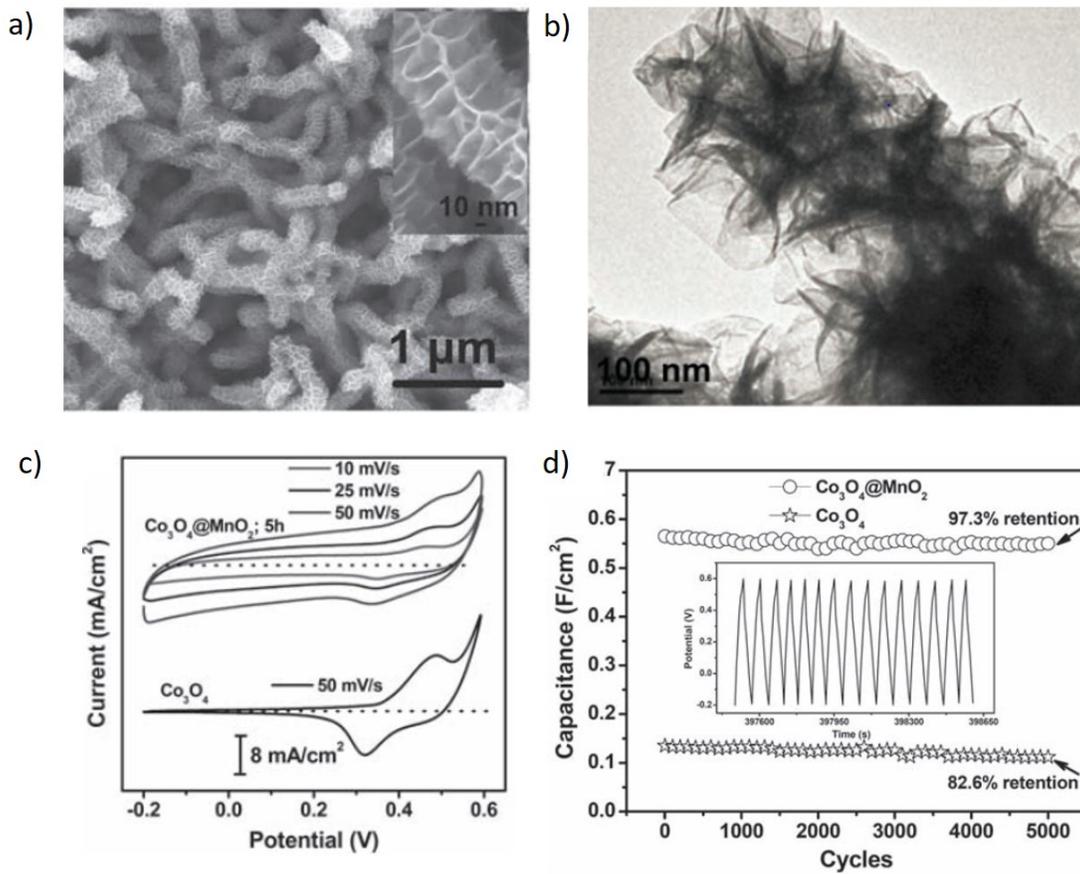


FIGURE 2-19 – a) Image MEB, b) Image MET d'un matériau coeur-écorce  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ , c) Comparaison des courbes de voltampérométrie cyclique du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et du matériau hybride pour différentes vitesses de balayage et d) Étude de la cyclabilité sur 5000 cycles dans  $\text{LiOH}$  1M entre -0,2 et 0,6 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  - d'après [299]

En utilisant le même protocole que Liu, Kong et al. ont reporté l'obtention d'une structure poreuse tri-dimensionnelle composée de nano-aiguilles de  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  sur une mousse de nickel. Une capacité de  $1905 \text{ F.g}^{-1}$  à  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{LiOH}$  1M a été mesurée. L'étude de la cyclabilité montre qu'adopter une telle nanostructure permet d'améliorer significativement la stabilité électrochimique à long terme grâce notamment à la nature poreuse du coeur  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cf. Figure 2-20) [300]. La présence de ce

dernier permet également d'empêcher la dismutation du  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{2+}$  et donc d'améliorer la réversibilité électrochimique du système tout en maintenant une bonne capacité au fil des cyclages.

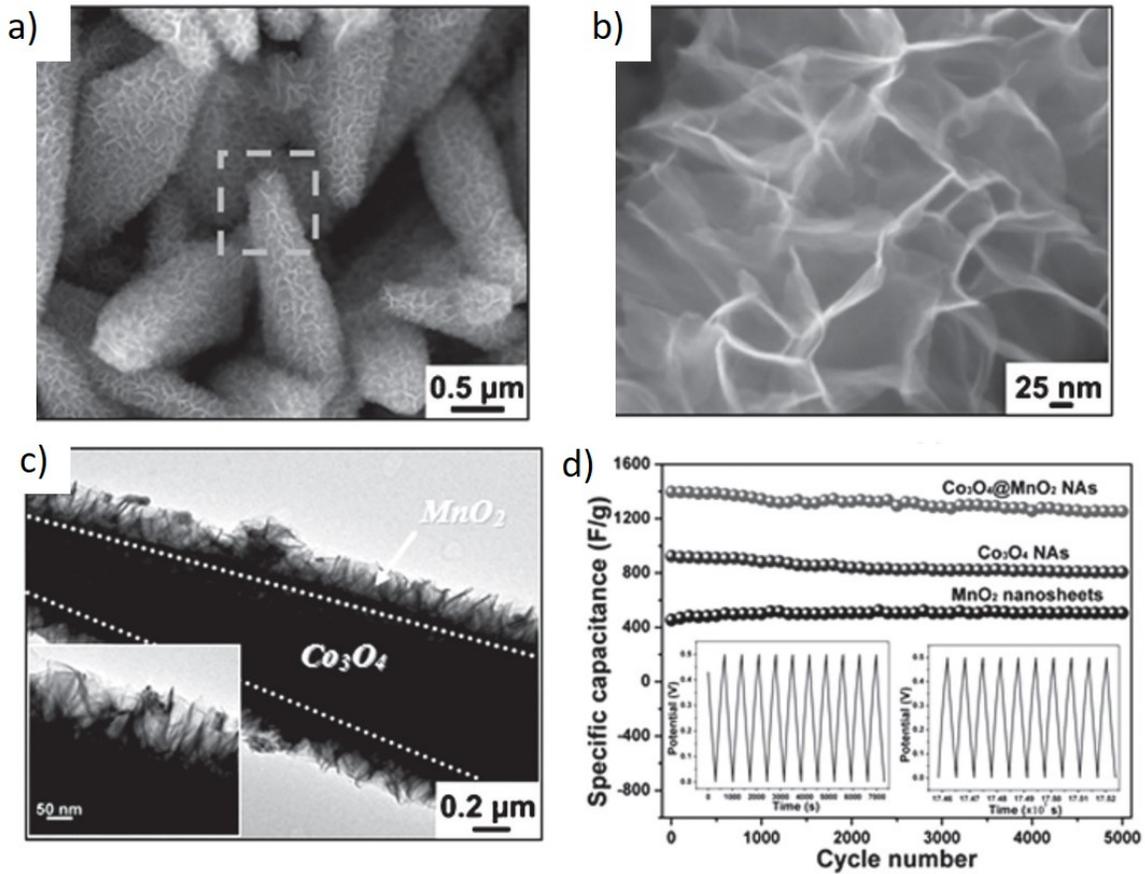


FIGURE 2-20 – a-b) Images MEB, c) image MET d'un matériau coeur-écorce  $Co_3O_4@MnO_2$  et d) Comparaison la tenue en cyclabilité sur 5000 cycles de  $Co_3O_4$ ,  $MnO_2$  et de l'hybride  $Co_3O_4@MnO_2$  dans  $LiOH$  1M sur une plage de potentiel de 0,5 V - d'après [300]

En calcinant un précurseur  $Co(OH)_2$  sur une mousse de nickel puis en procédant à une réaction hydrothermale d'une solution de  $KMnO_4$ , Yang et al. sont aussi parvenus à former une structure hybride  $Co_3O_4@MnO_2$ . Grâce au relargage de composés gazeux lors du recuit, le coeur, composé de  $Co_3O_4$ , possède une structure nanofilaire poreuse qui rend possible une meilleure pénétration des ions de l'électrolyte et

des cinétiques de transferts de charges plus rapides, points clés dans l'obtention de bonnes propriétés électrochimiques. L'ajout d'une écorce  $\text{MnO}_2$  composée de nano-feuillets très fins ( $< 5 \text{ nm}$ ) permet de rendre la structure encore plus perméable aux ions. Pour de faibles courants, des capacités de  $482$  et  $1280 \text{ F.g}^{-1}$  sont respectivement obtenues pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et le matériau hybride. Comme Liu, Kong et al., une amélioration de la cyclabilité a également été constatée (cf. Figure 2-21) [301].

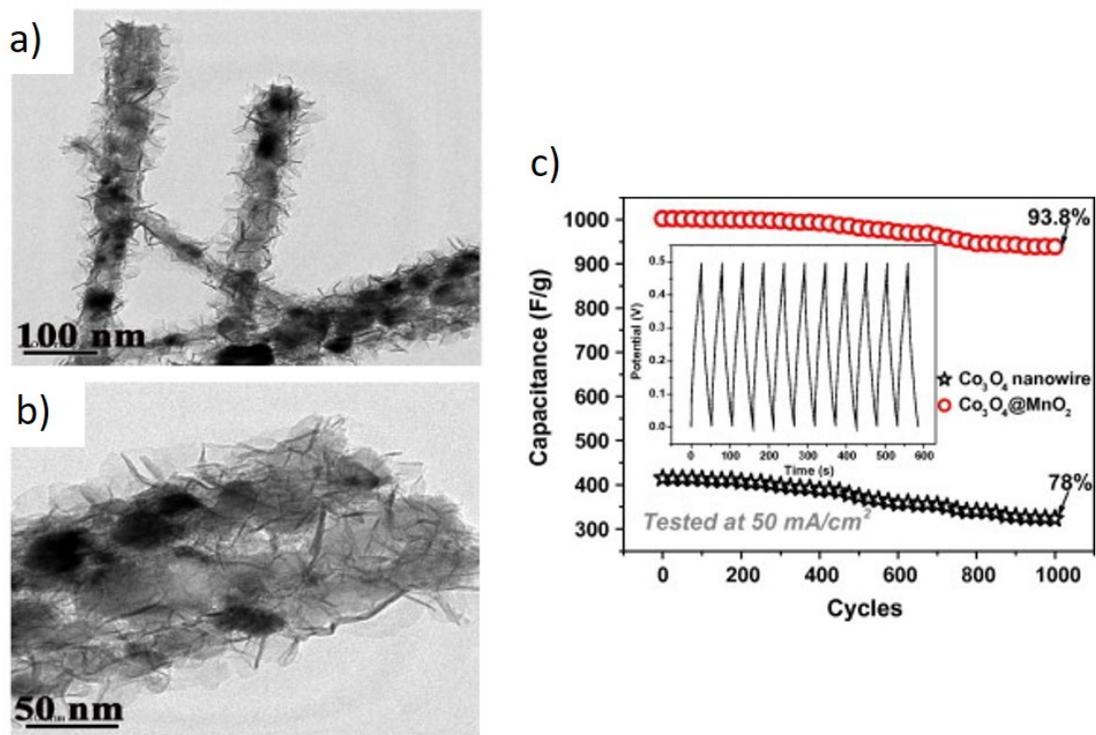


FIGURE 2-21 – a-b) Images MET d'un matériau coeur-écorce  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  et c) Comparaison de la cyclabilité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de l'hybride  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  sur 1000 cycles dans  $\text{LiOH}$  1M entre 0 et 0,5 V vs SCE - d'après [301]

En faisant varier la concentration de  $\text{KMnO}_4$  durant la synthèse hydrothermale, Du et al. ont observé des modifications dans la morphologie de l'écorce  $\text{MnO}_2$  affectant directement les comportements électrochimiques obtenus, comme montré dans la figure 2-22. Les pics rédox A1/C1 et A2/C2 correspondent respectivement à l'oxydation/réduction des couples  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$  et  $\text{CoOOH}/\text{CoO}_2$ . Pour une concentration

de 0,15M de permanganate de potassium, une diminution significative de la capacité de 74% est observée. Probablement due à la formation d'une écorce trop dense et pas assez perméable aux ions, les réactions faradiques pouvant avoir lieu dans le coeur de la structure ne peuvent vraisemblablement pas se faire. Une capacité maximale de 1646 F.g<sup>-1</sup> est obtenue pour [KMnO<sub>4</sub>] = 0,015M à 1 A.g<sup>-1</sup> dans KOH 2M [302].

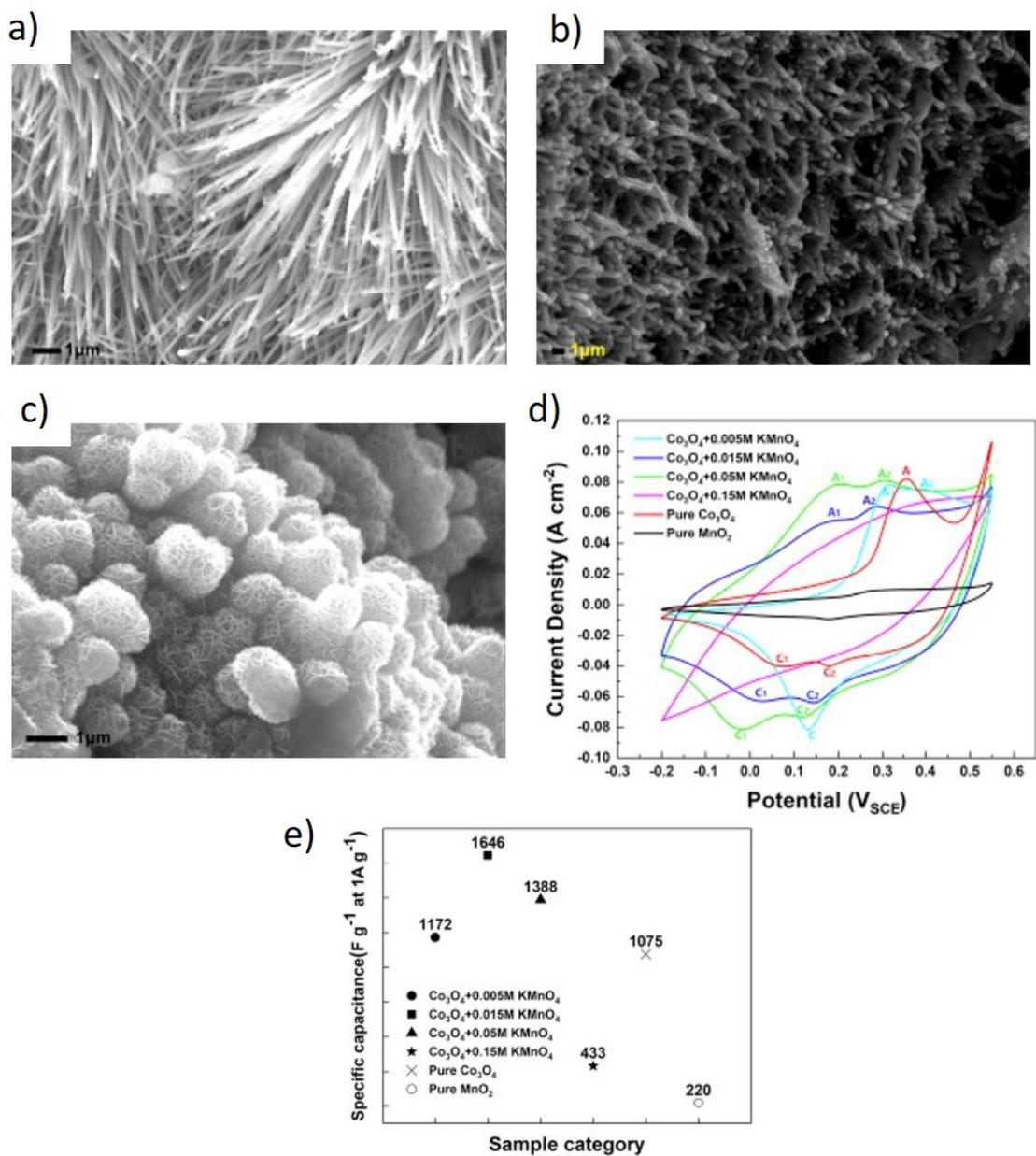


FIGURE 2-22 – Images MEB des structures hybrides  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  obtenues avec a) 0,005M, b) 0,05M, c) 0,15M de  $\text{KMnO}_4$ , d) Courbes de voltampérométrie cyclique à 10  $\text{mV/s}$  et e) Valeurs des capacités des différents matériaux testés dans  $\text{KOH}$  2M à 1  $\text{A.g}^{-1}$  - d'après [302]

Jinlong et al., en s'appuyant sur des techniques de physisorption, ont montré que passer à des nanostructurations complexes permettait d'avoir des systèmes mésoporeux avec des surfaces spécifiques presque trois fois plus grandes ( $116 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) que les matériaux de départ ( $41 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que la distribution de taille de pores obtenus pour les composés  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  sont observables dans la figure 2-23. L'étude électrochimique confirme que les meilleures capacités obtenues pour  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  sont directement liées au volume et au diamètre plus gros des pores, mais aussi au plus grand nombre de sites potentiellement électrochimiquement actifs qui peut lui-même être corrélé à l'augmentation de la surface spécifique [303].

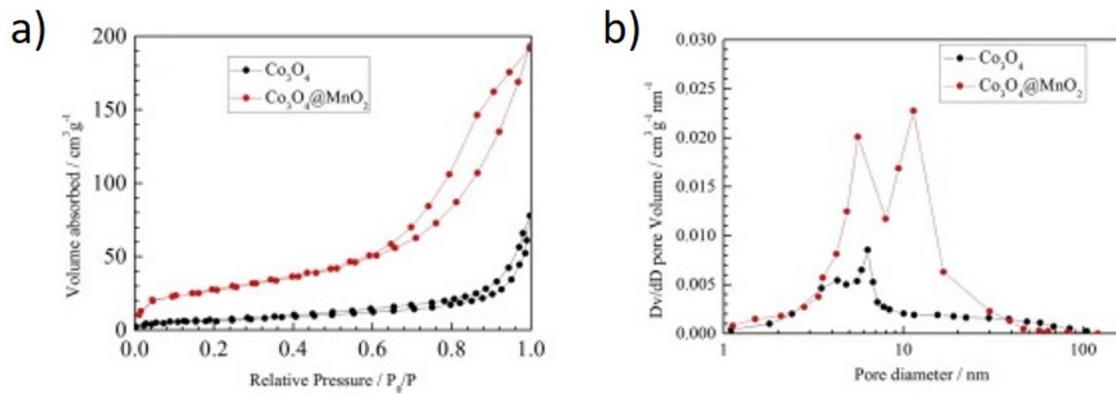


FIGURE 2-23 – a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et b) Distribution de taille de pores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de l'hybride  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  - d'après [303]

Par une réaction en deux étapes, Che et al. sont parvenus à synthétiser des microsphères coeur-écorce de  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  ressemblant à des fleurs. Des capacités de  $671 \text{ F.g}^{-1}$ , soit environ deux fois plus grandes que le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{KOH}$  2M associées à de très bonnes propriétés de cyclabilité y sont reportées (cf. Figure 2-24) [14].

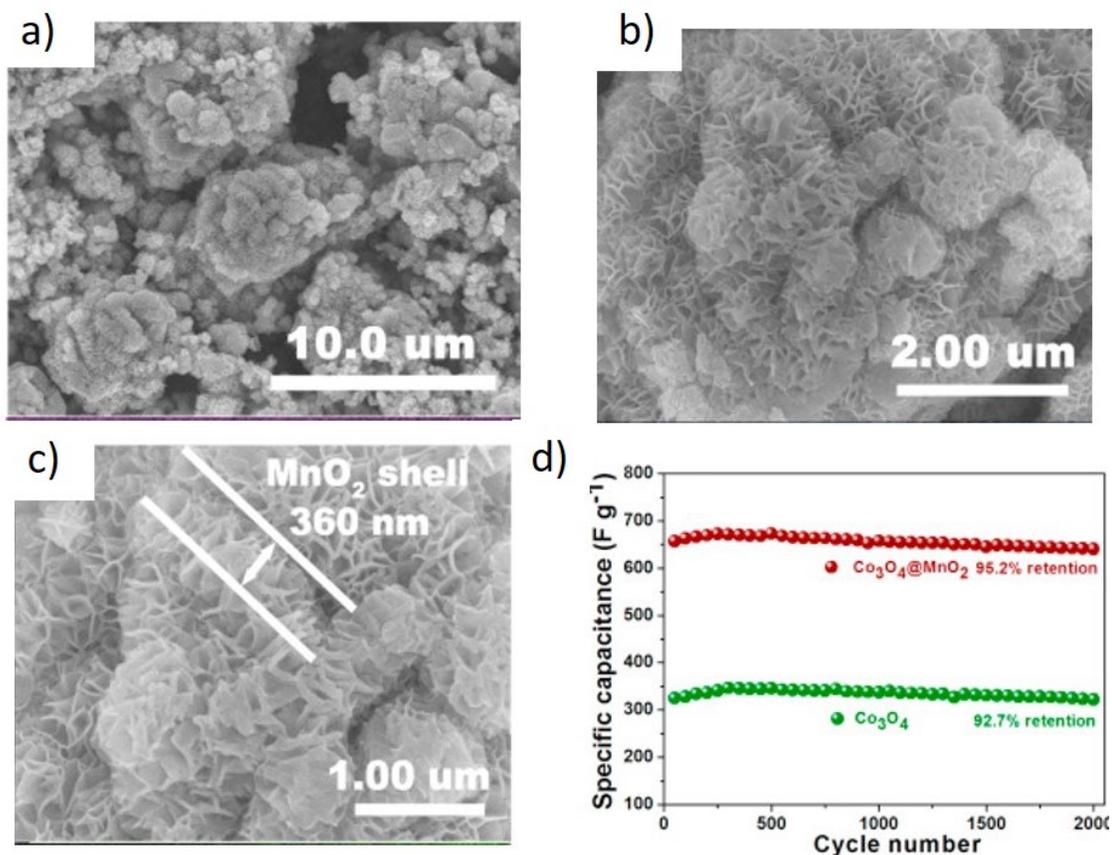


FIGURE 2-24 – a-c) Images MEB des microsphères coeur-écorce  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  et d) Cyclabilité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de l'hybride  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  - d'après [14]

Bien que l'association de  $\text{MnO}_2$  avec l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ait été beaucoup étudiée, quelques publications font état de l'utilisation d'autres composés cobaltés comme  $\text{CoO}$  ou des (oxy)hydroxydes.

Grâce à la technique de l'électrodéposition, Chang et al. ont étudié plusieurs compositions atomiques d'oxydes Mn-Co avec une teneur en cobalt variant entre 1 et 4,5%. L'étude XPS montre la présence concomitante d'une phase ramsdellite ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) et de trois phases cobaltées :  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoOOH}$  et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Par spectrométrie d'absorption atomique, ils ont mis en évidence que l'ajout de cobalt dans la structure  $\text{MnO}_2$  permettait d'améliorer la cyclabilité électrochimique en ralentissant

et supprimant la dissolution du manganèse dans l'électrolyte durant le cyclage. Toutefois, une baisse significative de la capacité est observée lorsque la quantité de cobalt est trop importante (186 F.g<sup>-1</sup> pour 1% atomique vs 135 F.g<sup>-1</sup> pour 4,5% atomique de Co dans KCl 2M) [297]. En utilisant la même méthode, Rusi et al. ont commencé par déposer une première couche de MnO<sub>2</sub> sur de l'acier inoxydable. Par chronopotentiométrie, ils ont ensuite placé une seconde couche composée notamment de Co(OH)<sub>2</sub>. En adoptant cette stratégie, des particules sphériques de MnO<sub>2</sub> de taille entre 100 et 400 nm dont la surface est recouverte de nanoflocons d'hydroxyde de cobalt sont obtenues. Pour une densité de courant de 10 A.g<sup>-1</sup>, des capacités de 2222, 909 et 39 F.g<sup>-1</sup> ont respectivement été mesurées dans KOH/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KOH et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'introduction d'une substance rédox (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) dans KOH permet d'ajouter une contribution faradique au système, d'où l'obtention d'excellentes performances électrochimiques [304]. La morphologie ainsi que les courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues sont reportées dans la figure 2-25.

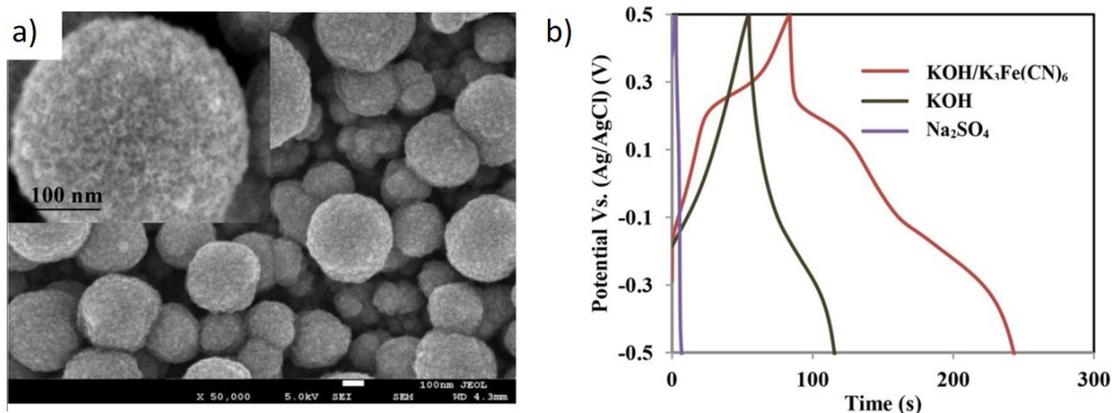


FIGURE 2-25 – a) Image MEB des particules sphériques Mn-Co obtenues par électrodéposition et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques d'une électrode Mn-Co dans trois électrolytes différents (KOH/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, KOH et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à 10 A.g<sup>-1</sup> - d'après [304]

Toujours par électrodéposition, Kundu et al. sont parvenus à obtenir des nanofeuillets Co(OH)<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> présentant une grande porosité de surface qui permet d'accueillir les éventuels changements de volume de la structure lors des cycles de

charge/décharge tout en améliorant les cinétiques de transport des ions et des électrons. Comme illustré dans la figure 2-26, à  $20 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 3M, une capacité de  $927 \text{ F.g}^{-1}$  a été constatée pour le matériau hybride [305].

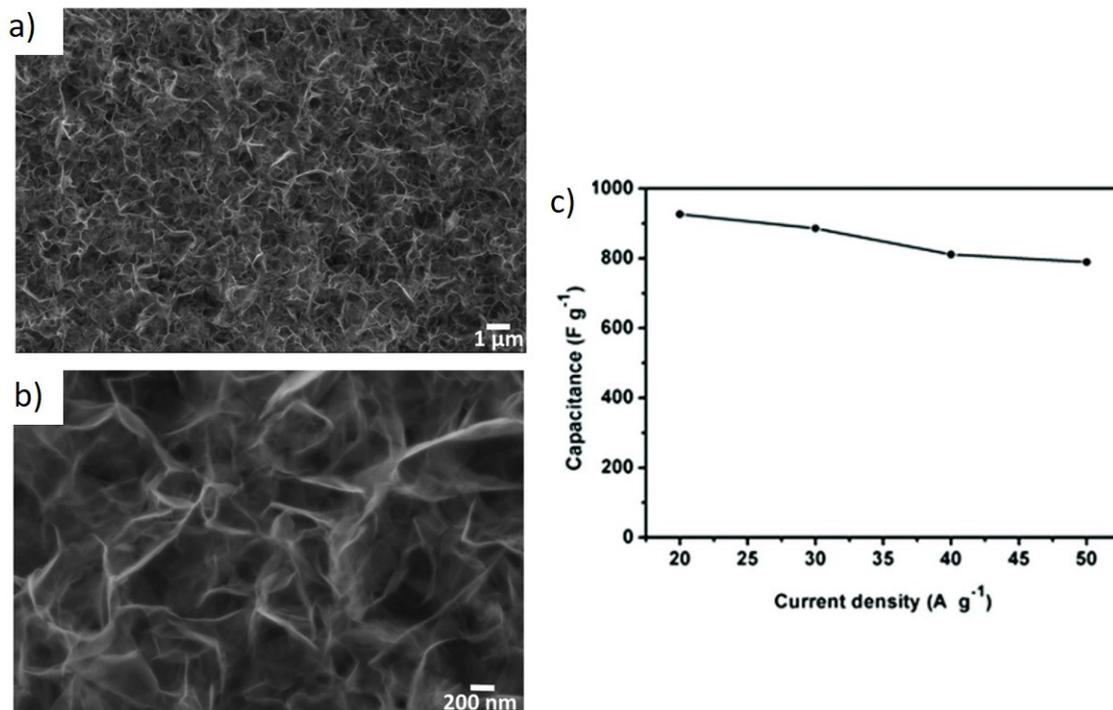


FIGURE 2-26 – a-b) Images MEB des nanofeuillets obtenus par électrodéposition et c) Valeurs des capacités obtenues pour différentes densités de courant entre 20 et 50  $\text{A.g}^{-1}$  dans KOH 3M sur une plage de potentiel de 0,5 V - d'après [305]

De même morphologie que les systèmes  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  précédemment énoncés, des structures coeur-écorce  $\text{CoO}@\text{MnO}_2$  ont également vu le jour. Pour une densité de courant de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , des capacités de  $3,03 \text{ F.cm}^{-2}$  (soit environ  $1515 \text{ F.g}^{-1}$ ) et de  $0,62 \text{ F.cm}^{-2}$  (soit environ  $775 \text{ F.g}^{-1}$ ) sont respectivement obtenues pour le matériau hybride et l'oxyde de cobalt dans KOH 6M [306].

Dans le but d'améliorer la conductivité électronique de  $\text{MnO}_2$ , une approche totalement innovante et originale visant à combiner les propriétés pseudocapacitives de la birnessite avec les bonnes propriétés de conduction électronique des

(oxy)hydroxydes de cobalt a été développée par C. Tang, au cours de son doctorat au laboratoire. Possédant tous deux une structure lamellaire, la stratégie consiste à i) délaminer les oxydes de départ de manière à obtenir des nanofeuillets et à ii) les réempiler de façon à combiner le meilleur de chacun des matériaux et d'accéder à de nouvelles propriétés par effet de synergie (cf. Figure 2-27). Les étapes d'exfoliation/réempilement doivent toutefois permettre de maintenir l'intégrité des feuillets afin de conserver les propriétés des matériaux initiaux. Bien que la conductivité électronique du matériau composite ne soit pas forcément améliorée quels que soient les ratios Mn/Co étudiés, des augmentations significatives de la capacité ont été observées lorsque 25% de cobalt sont ajoutés ( $\sim 77 \text{ F.g}^{-1}$  à 10 mV/s dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M contre  $58 \text{ F.g}^{-1}$  pour  $\text{MnO}_2$ ) [15, 307, 308].

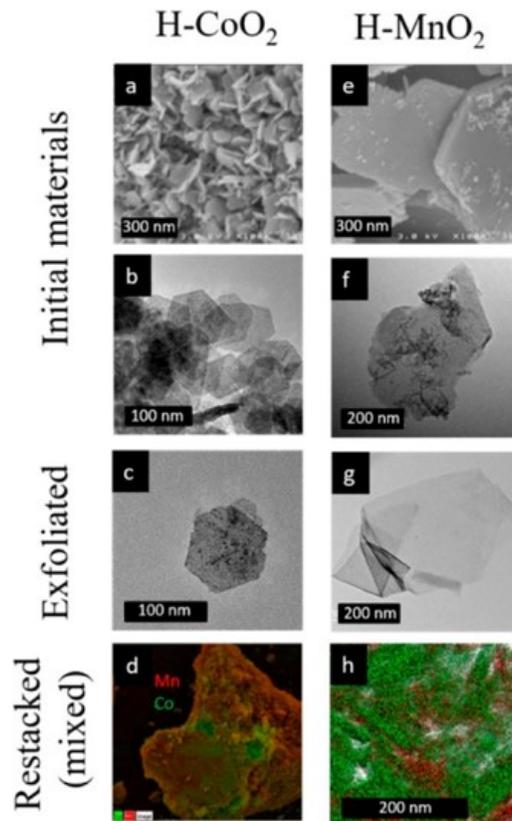


FIGURE 2-27 – a) Image MEB et b) Image MET du matériau initial CoOOH c) Image MET du CoOOH après exfoliation, d) Couplage MEB/Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un matériau réempilé avec 50% de Mn (en rouge) et 50% de Co (en vert), e) Image MEB et f) Image MET du matériau initial birnessite protonée H – MnO<sub>2</sub>, g) Image MET du H – MnO<sub>2</sub> après exfoliation et h) Couplage MET/EDS d'un matériau réempilé avec 50% de Mn (en rouge) et 50% de Co (en vert) - d'après [307]

## 2.4 Conclusion générale du chapitre 2

Que ce soit par le développement d'oxydes binaires ou de nano-composites à morphologie plus ou moins complexe, l'association du MnO<sub>2</sub> avec des oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt semble particulièrement efficace pour améliorer les performances physico-chimiques et électrochimiques des matériaux à base de manganèse. Tout ceci est possible grâce à l'augmentation de la surface spécifique, à une

meilleure diffusion des ions/des électrons au sein de la structure et à la capacité du système à accommoder les éventuels changements de volume induits par les multiples charges/décharges lors du cyclage. Toutefois, lorsqu'une trop grande quantité de cobalt est incorporée dans  $\text{MnO}_2$ , des baisses significatives de la capacité sont observées, sans qu'aucune explication ne soit invoquée.

Omniprésents dans le milieu naturel, les oxydes de manganèse (et notamment la birnessite) sont connus pour leur propension à capter les traces de métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc ou le cobalt contenus dans les sols [228, 230, 231, 233, 309–311]. Rencontré dans des milieux généralement riches en nickel ou en cobalt, le minéral asbolane, souvent confondu avec la busérite, se définit dans la littérature comme étant une alternance régulière d'un feuillet  $\text{MnO}_2$  et d'îlots  $\text{M}(\text{OH})_2$  avec M, un métal de transition (Co, Ni, Zn, Al,...). Dans ce travail de thèse, différents asbolanes seront synthétisés et leurs propriétés physico-chimiques/électrochimiques seront déterminées en vue de les utiliser en tant qu'électrode positive dans des dispositifs de type supercondensateurs (chapitre 4). En parallèle, une étude systématique de plusieurs oxyhydroxydes de cobalt sera menée pour tenter d'établir un lien entre la structure, la composition, les propriétés électroniques et les performances électrochimiques obtenues, que ce soit dans des électrolytes neutres  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou des électrolytes basiques KOH, NaOH (chapitre 3). Le matériau cobalté présentant les meilleures caractéristiques sera par la suite intégré en tant qu'électrode positive dans un dispositif complet. Dans le but de développer des systèmes fonctionnant sur une large gamme de température (entre  $-30$  et  $+80^\circ\text{C}$ ), il est nécessaire d'abandonner les électrolytes aqueux conventionnels et de passer à des mélanges liquide ionique/solvant. La fin du chapitre 3 sera consacrée à l'étude d'un supercondensateur asymétrique oxyhydroxyde de cobalt/carbone fonctionnant en milieu KOH et EMITFSI/ $\gamma$ -butyrolactone.

## Chapitre 3

# Comportements électrochimiques comparés de différents oxyhydroxydes de cobalt

Précédemment, il a été vu que les électrodes à base de cobalt (comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ou  $\text{HCoO}_2$  par exemple), grâce à leurs propriétés pseudocapacitives, peuvent être utilisées en tant qu'électrode positive pour l'élaboration de supercondensateurs asymétriques et hybrides. En outre, par des stratégies de nanostructuration d'une part, puis de modification de la composition et du degré d'oxydation du cobalt d'autre part, il est possible d'atteindre dans un même matériau de grandes surfaces spécifiques ainsi que des valeurs élevées de conduction électronique (pouvant être  $> 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) qui, ajoutées à une excellente réversibilité rédox, sont susceptibles de garantir l'accès à des dispositifs performants. Dans ce chapitre, une étude systématique et totalement inédite sera menée sur différents oxyhydroxydes de cobalt conducteurs de compositions variées. Les résultats obtenus seront par la suite comparés entre eux et le matériau présentant les meilleures propriétés sera intégré dans un dispositif complet.

## 3.1 Description des différentes phases au cobalt

La structure des oxyhydroxydes de cobalt étudiés est composée de feuillets  $\text{CoO}_2$  eux-mêmes formés d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  à arêtes communes. Selon le mode d'empilement des feuillets et la nature des espèces présentes dans l'espace interfeuille, des oxyhydroxydes différents sont obtenus.

### 3.1.1 La phase $\beta(\text{III})\text{-HCoO}_2$

La structure de cet oxyhydroxyde de cobalt dérive de celle de l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . La désintercalation d'un proton de l'espace interfeuille associé à un changement de degré d'oxydation du cobalt qui passe de  $\text{Co}^{2+}$  à  $\text{Co}^{3+}$  conduit à l'obtention de la phase  $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$ , dont la structure est schématiquement représentée à la Figure 3-1. La phase cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3m. Face au caractère complexe de la symétrie rhomboédrique, cet oxyhydroxyde est communément décrit à l'aide d'une maille hexagonale multiple où les couches oxygénées forment un empilement de type AB BC CA (dit P3) parallèle à l'axe c avec des paramètres de maille  $a_{\text{hex}} = 2,85 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13,13 \text{ \AA}$  [312]. Le paramètre  $a_{\text{hex}}$  correspond à la distance entre deux atomes de cobalt dans un même feuille. L'espace interfeuille est, lui, composé d'un arrangement de prismes à base triangulaire partageant des arêtes. Chaque prisme partage une face avec un octaèdre  $\text{CoO}_6$  d'un feuille et trois arêtes avec trois octaèdres du feuille  $\text{CoO}_2$  adjacent. Les protons sont localisés sur les arêtes des prismes, entre deux atomes d'oxygène. La distance entre le centre de 2 couches de cobalt appartenant à 2 feuillets adjacents est égale à  $c_{\text{hex}}/3 = 4,38 \text{ \AA}$ . Dans cet oxyhydroxyde stoechiométrique, le cobalt présente un degré d'oxydation +3. Toutefois, Butel et al. ont montré que par une réaction d'hydrolyse acide en présence de  $\text{HNO}_3$ , il était possible d'obtenir des phases  $\beta(\text{III})$  déficitaires en protons de formule  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ) et présentant alors une valence mixte  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{4+}$  [313].

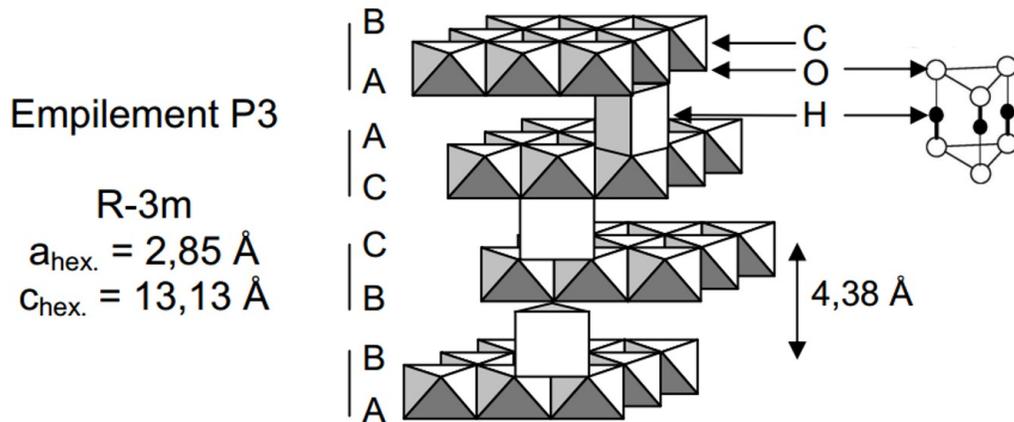


FIGURE 3-1 – Empilement de type P3 retrouvé dans la structure de la phase  $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$  - d'après [314]

### 3.1.2 La phase hydratée $\gamma$ -Cobalt

Possédant un empilement de feuillets  $\text{CoO}_2$  identique au composé  $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$ , l'oxyhydroxyde  $\gamma$  - Cobalt est caractérisé par la présence d'ions alcalins de type  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$ , de protons et de molécules d'eau dans l'espace interfeuille. De formule générale  $\gamma - \text{H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  (A est un cation alcalin comme  $\text{Na}^+, \text{K}^+$  ou encore  $\text{Li}^+$ ) avec généralement  $(x+y) < 1$ , le cobalt possède un degré d'oxydation bien supérieur à 3 avec des valeurs allant de 3,4 à 3,7, signifiant la présence de  $\text{Co}^{3+}$  et de  $\text{Co}^{4+}$ . L'insertion de molécules d'eau entre les feuillets  $\text{CoO}_2$  s'accompagne d'une augmentation de l'espace interfeuille qui passe de 4,38 Å (phase  $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$ ) à 6,85 Å (phase  $\gamma$  - Cobalt). Cet oxyhydroxyde de cobalt est caractérisé par des paramètres de maille  $a_{\text{hex}} = 2,82 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 20,55 \text{ \AA}$ . La figure 3-2 permet de mieux appréhender la structure de cette phase hydratée.

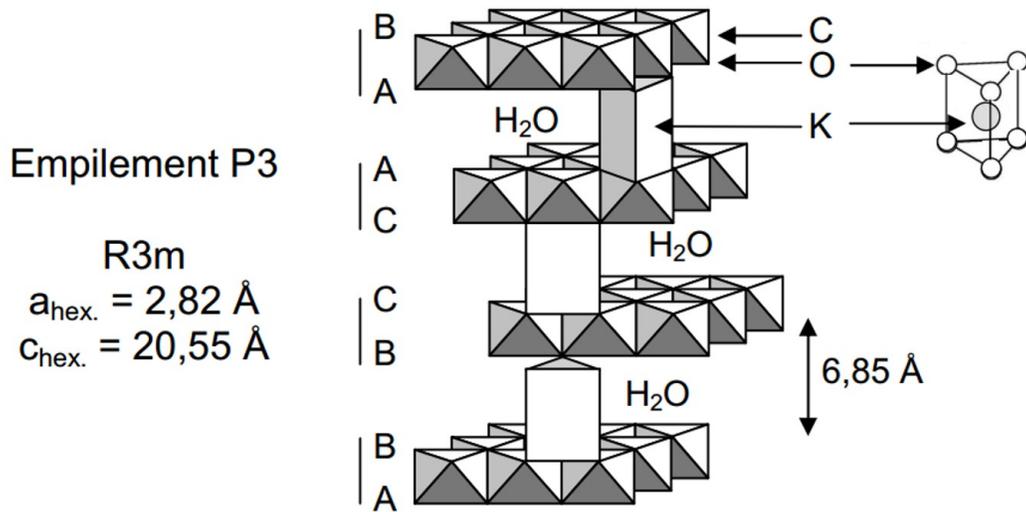


FIGURE 3-2 – Structure de l’oxyhydroxyde  $\gamma\text{-H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  (avec A, un cation alcalin) aussi appelé phase  $\gamma\text{-Cobalt}$  - d’après [314]

### 3.1.3 Les cobaltites $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

Etudiés de manière approfondie par Fouassier et al. en 1973, les oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  sont, comme les deux structures précédentes, constitués de feuillets  $\text{CoO}_2$  d’octaèdres  $\text{CoO}_6$  partageant des arêtes. Les ions sodium situés dans l’espace interfeuillelet peuvent, en fonction de la valeur du taux  $x$  et du mode d’empilement des feuillets, occuper différents environnements. Pour  $x > 0,75$ , le cation alcalin est retrouvé en coordinence octaédrique tandis que pour des valeurs inférieures, il loge dans un environnement prismatique [315]. En fonction de la logique d’empilement des feuillets, du taux de sodium  $x$  et donc de la nature de leur environnement, les cobaltites peuvent cristalliser selon 5 structures : P2, P3, P’3, O3 et O’3 [312]. Cette nomenclature, introduite par Delmas et al. en 1980, permet de classifier les oxydes lamellaires. L’empilement des feuillets est décrit avec une notation composée de 2 termes. Le premier est une lettre et désigne le site d’insertion du cation alcalin. Un "P" désignera un site prismatique et "O" un site octaédrique. S’en suit un chiffre exprimant le nombre de feuillets nécessaire pour décrire la maille hexagonale élé-

mentaire. Un troisième caractère se matérialisant par un "prime" (prime) peut également compléter cette notation et permet de discriminer les structures possédant une distorsion monoclinique du réseau. En prenant en compte toutes ces considérations, la phase  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace  $C2/m$  où les atomes d'oxygène se trouvent dans un empilement de type P'3 [316]. Face à la "légère" distorsion monoclinique ( $\beta \sim 106.1^\circ$ ), ce cobaltite peut aisément être décrit dans une maille hexagonale avec un empilement de type AB BC CA de couches oxygénées, les ions sodium étant en coordinence prismatique, comme illustré dans la figure 3-3. Par analogie avec la phase hydratée  $\gamma$  – Cobalt, la présence d'une quantité variable d'ions sodium conduit le système à avoir un degré d'oxydation du cobalt supérieur à 3. Ce dernier s'élève à 3,4 lorsqu'un composé  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  est synthétisé.

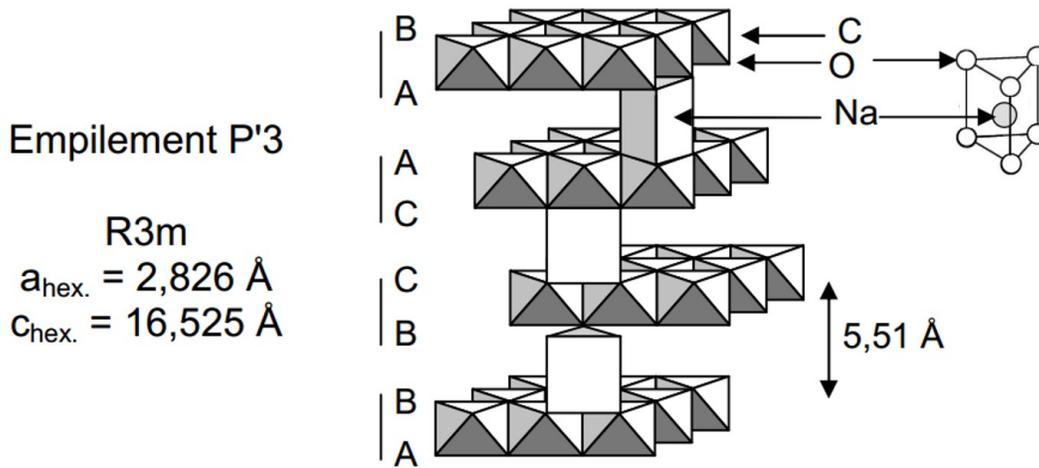


FIGURE 3-3 – Empilement de type P'3 retrouvé dans la structure de la phase  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  - d'après [314]

En jouant sur la synthèse, il est ainsi possible d'obtenir des matériaux présentant une valence mixte  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ . Les phases  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$ ,  $\gamma - \text{H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  et  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  sont toutes composées d'un empilement de feuillets d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  reliés entre eux par les arêtes, au travers desquelles il est possible d'envisager un recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du cobalt. Dans le cas d'un matériau stoechiométrique ( $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$ ) et compte tenu de la configuration bas spin des ions  $\text{Co}^{3+}$  ( $3d^6$ ),

l'orbitale  $t_{2g}$  se trouve être totalement remplie ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ), ce qui conduit à l'obtention d'un matériau semi-conducteur de conductivité électronique faible. La présence de cobalt à un degré d'oxydation +4 de configuration  $3d^5$  ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) rend possible la délocalisation électronique dans les feuillets  $CoO_2$ . L'existence de  $Co^{3+}$  et de  $Co^{4+}$  au sein d'un même matériau permet d'accéder à des comportements métalliques et donc, à des valeurs de conductivité électronique plus importantes, ces dernières étant directement corrélées à la quantité de  $Co^{4+}$  en présence [317]. Pour des phases de type  $\gamma-H_xA_y(H_2O)_zCoO_2$ , des conductivités de plus de  $3\text{ S.cm}^{-1}$  peuvent être mesurées [318].

Ce chapitre se concentrera sur une étude systématique de ces différents oxyhydroxydes de cobalt et tâchera d'établir un lien entre la structure, la composition, les propriétés de conduction électronique et les performances électrochimiques obtenues, que ce soit dans des électrolytes neutres ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) ou des électrolytes alcalins (KOH, NaOH). Le matériau cobalté présentant la meilleure capacité sera par la suite intégré en tant qu'électrode positive dans un système complet. Dans le but de développer des systèmes fonctionnant sur une large gamme de température (entre  $-30$  et  $+80^\circ\text{C}$ ), il est nécessaire d'abandonner les électrolytes aqueux conventionnels et de passer à des mélanges liquide ionique/solvant. À la fin de ce chapitre, un supercondensateur hybride Co/C fonctionnant en milieu KOH et EMITFSI/ $\gamma$ -butyrolactone sera étudié.

## 3.2 Synthèse et caractérisation des différentes phases lamellaires au cobalt

### 3.2.1 Synthèse

Dans la volonté de développer des matériaux d'électrode positive pour des applications de type supercondensateurs, il a été montré dans les chapitres 1 et 2

qu'opter pour des objets de taille nanométrique permettaient aussi bien d'améliorer les propriétés physico-chimiques qu'électrochimiques en augmentant notamment la surface spécifique et la porosité. L'accès des ions aux sites électrochimiquement actifs se retrouve ainsi facilité. Il est donc primordial d'élaborer de nouvelles voies de synthèse pour obtenir des oxyhydroxydes de cobalt nanométriques s'éloignant le plus possible de la stoechiométrie afin d'avoir des feuillets  $\text{CoO}_2$  composés d'une valence mixte  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  et d'accéder à de grandes conductivités électroniques. M. Butel a développé, lors de son passage au laboratoire, des phases  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$  et  $\gamma - \text{H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  micrométriques à partir d'une phase initiale  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ , elle-même micrométrique [313]. En partant de précurseurs nanométriques et en adoptant la même stratégie que M. Butel, il devient alors possible d'obtenir des nanomatériaux. Les différentes voies de synthèse permettant de produire ces oxyhydroxydes de cobalt sont résumées sous la forme d'un schéma dans la figure 3-4.

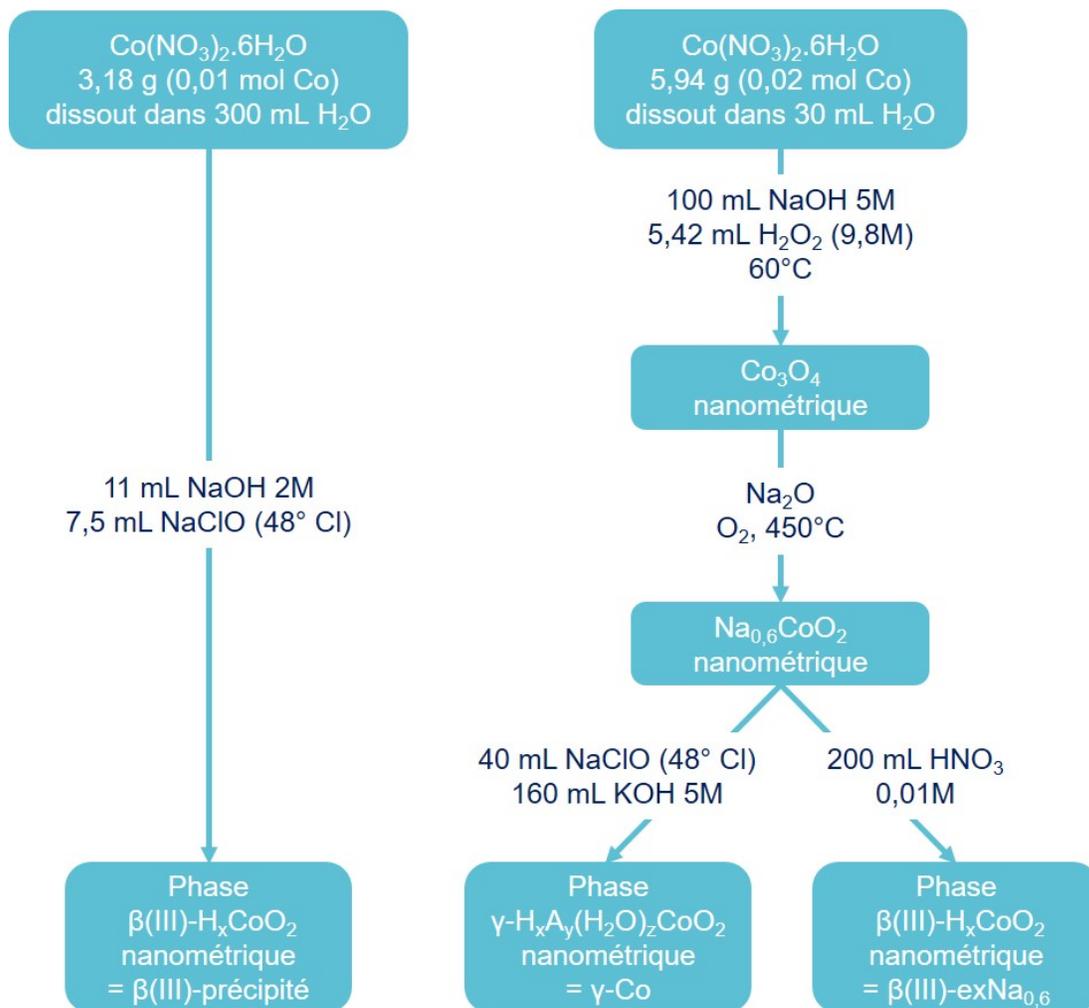
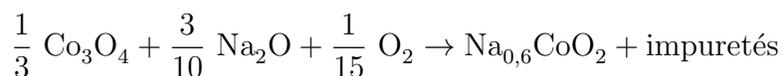


FIGURE 3-4 – Schéma représentant les différentes voies de synthèse permettant d’obtenir des oxyhydroxydes de cobalt nanométriques

### 3.2.1.1 Synthèse de la phase cobaltite $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$

La phase cobaltite  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  nanométrique est synthétisée par voie solide à partir d’un oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanométrique, dont le protocole de synthèse avait déjà été développé par le groupe [176], et d’un excès (18%) d’oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  selon l’équation :



Le mélange est ensuite chauffé 1h dans une nacelle en alumine à 450°C sous flux d'oxygène avec une rampe de montée et de descente en température de 2°C/min. Afin d'éliminer les sous-produits de réaction de type carbonates, la poudre est mise à agiter pendant 1h dans 200 mL d'eau déionisée, filtrée sous vide (Büchner), puis mise à sécher dans une étuve à 45°C pendant 2 jours. Cette phase sera par la suite appelée  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé.

Les phases  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$  et  $\gamma - \text{H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  (aussi appelée  $\gamma - \text{Co}$ ) peuvent être obtenues par chimie douce à partir d'une phase cobaltite  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  non préalablement lavée (nommée dans la suite du manuscrit  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ ), ou par précipitation. Ceci implique des réactions d'échange au niveau de l'espace interfeuille et une modification du degré d'oxydation du cobalt. L'intégrité des feuillets  $\text{CoO}_2$  de la structure initiale étant conservée, les transformations engendrées sont dites topotactiques.

### 3.2.1.2 Synthèse de l'oxyhydroxyde $\gamma\text{-H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$

La phase  $\gamma - \text{Co}$  a été obtenue par hydrolyse oxydante d'une phase  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ . Pour ce faire, 1 g de cobaltite est ajouté dans 200 mL d'une solution oxydante composée de 80% de KOH 5M et de 20% de NaClO (48° Cl). Après 24h d'agitation à température ambiante, le produit final est récupéré, centrifugé jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séché 48h à 45°C.

### 3.2.1.3 Synthèse de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})\text{-H}_x\text{CoO}_2$

Une hydrolyse acide d'un cobaltite  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  conduit à l'obtention d'un composé  $\beta(\text{III})$  déficitaire en protons. 1g de phase précurseur est mis en suspension et agité pendant 24h à température ambiante dans 200 mL de  $\text{HNO}_3$  0,01M. Le produit final est ensuite récupéré, centrifugé jusqu'à  $\text{pH} = 7$  et mis à l'étuve pendant 48h à 45°C. Dans la suite du manuscrit, ce matériau sera dénommé  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ .

Une autre voie de synthèse consiste à passer par une réaction de précipitation à température ambiante (cf. Figure 3-4). L'ajout goutte à goutte d'une solution de nitrate de cobalt dans un milieu alcalin (NaOH) conduit à la précipitation de l'hydroxyde de cobalt  $\beta(\text{II}) - \text{Co}(\text{OH})_2$ . Ce dernier, en présence d'oxygène contenu dans l'air, s'oxyde spontanément en oxyhydroxyde de cobalt  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$ . Toutefois, face à la lenteur de ce processus, un excès d'hypochlorite de sodium (NaClO) est ajouté à la solution afin de diminuer les temps de réaction, et surtout de permettre un contrôle et une certaine reproductibilité lors des différentes synthèses. Une étape de mûrissement de 20 minutes permet de garantir l'oxydation totale de l'hydroxyde de cobalt et d'améliorer la cristallinité de la phase finale. Cette dernière est par la suite récupérée, centrifugée et lavée jusqu'à pH neutre puis séchée 2 jours à 45°C. Pour ne pas confondre ce matériau avec son homologue obtenu par hydrolyse acide, il sera désigné par  $\beta(\text{III})$ -précipité.

## 3.2.2 Caractérisations

### 3.2.2.1 Structures

Les diffractogrammes de rayons X des différents oxyhydroxydes de cobalt synthétisés  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$ ,  $\gamma - \text{H}_x\text{A}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé, sont présentés dans la figure 3-5. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'annexe A.

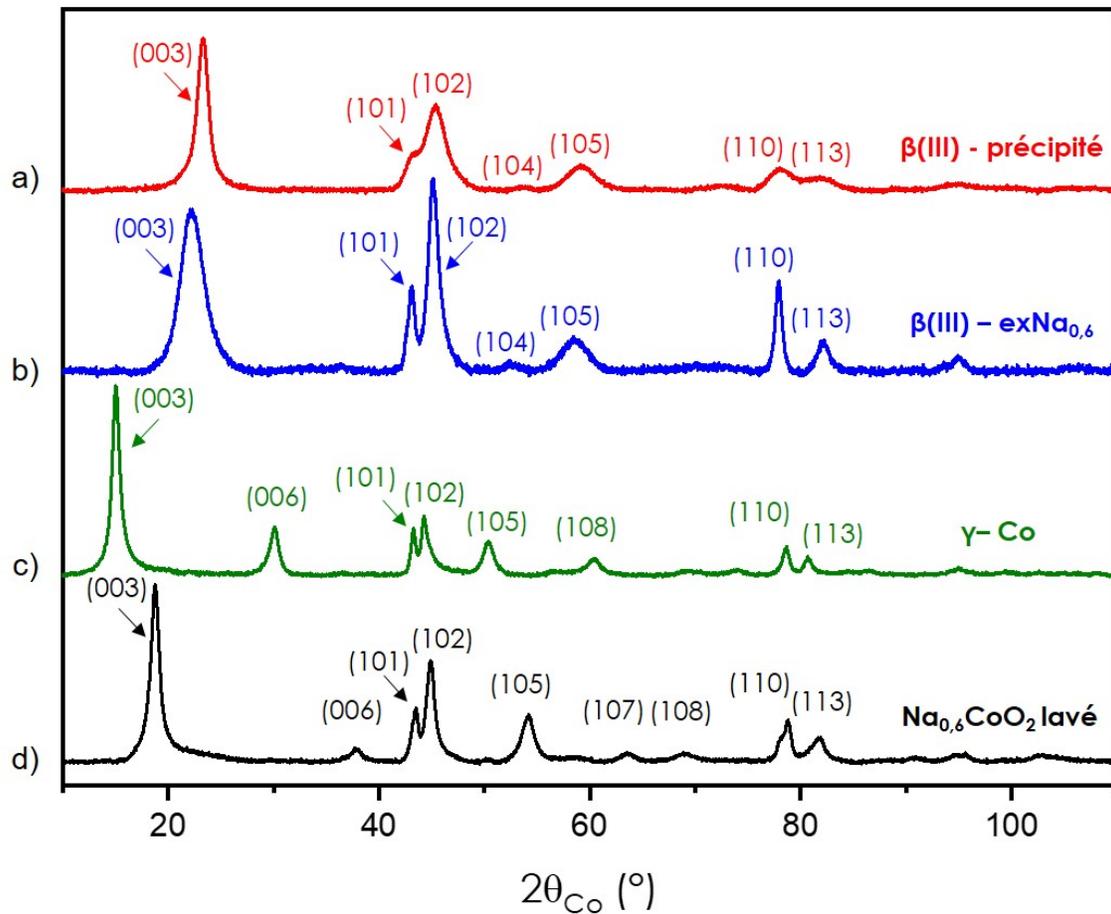


FIGURE 3-5 – Diffractogrammes de rayons X des différents oxyhydroxydes de cobalt lamellaires synthétisés :  $\beta(\text{III})$ -précipité (a),  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  (b),  $\gamma$ -Cobalt (c) et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé (d)

Comme énoncé dans la partie 3.1, chacune de ces phases peut être décrite dans un système hexagonal avec une maille triple (empilements de type P3 ou P'3). Ne nécessitant pas un calcul de l'intensité et la connaissance des facteurs de structure, la méthode de Le Bail a permis d'accéder aux paramètres de maille de ces 4 oxyhydroxydes de cobalt, par affinement de la position et de la forme des raies. Leur affinement structural doit toutefois passer par le choix d'un groupe d'espace adapté. Dans le cas des composés  $\gamma$ -Cobalt et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé, un groupe d'espace R3m a été choisi tandis que les phases  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$  ont pu être décrites dans une sy-

métrie R-3m. Grâce aux diffractogrammes obtenus et à la formule de Scherrer, il a également été possible de déterminer la taille des domaines cohérents, notamment leur épaisseur et leur largeur, grâce respectivement à l'élargissement des raies selon les directions (003) (perpendiculaire au feuillet) et (110) (dans le feuillet). Les valeurs obtenues pour les paramètres cristallins, la distance interfeuillelet ( $c_{\text{hex}}/3$ ) ainsi que la taille moyenne des domaines cohérents sont résumées dans le tableau 3.1.

<b>Phases</b>	$a_{\text{hex}}$ (Å)	$c_{\text{hex}}$ (Å)	$d_{\text{interfeuillelet}}$ (Å)	<b>Taille selon (003) (nm)</b>	<b>Taille selon (110) (nm)</b>
Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé	2,8313(3)	16,416(4)	5,47	10	11
$\gamma$ -Co	2,8263(2)	20,572(7)	6,86	12	14
$\beta$ (III)- précipité	2,8410(1)	13,397(8)	4,47	7	4
$\beta$ (III) – exNa <sub>0,6</sub>	2,8322(9)	13,644(1)	4,55	3	8

Tableau 3.1 – Tableau résumant les valeurs des paramètres de maille  $a_{\text{hex}}$  et  $c_{\text{hex}}$  obtenues par profile matching ainsi que les tailles moyennes des domaines cohérents selon les directions (003) (épaisseur) et (110) (largeur) déterminées grâce à la formule de Scherrer pour les différents oxyhydroxydes synthétisés

Deux voies de synthèse différentes ont permis d'obtenir la phase  $\beta$ (III) – H<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. En comparant les deux diffractogrammes obtenus, quelques dissemblances semblent apparaître, notamment au niveau des raies (003), (101) et (110). Le composé obtenu par hydrolyse acide possède un paramètre de maille  $c_{\text{hex}}$  légèrement plus grand que son homologue préparé par précipitation et un élargissement notable de la raie (003) est également visible. Par des simulations de diffractogrammes de rayons

X et en partant de l'hypothèse que la structure pouvait présenter une distribution aléatoire de domaines  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  et  $\text{H}_x\text{CoO}_2$ , Butel et al. ont pu proposer des explications quant aux observations faites [313]. Dans  $\text{HNO}_3$ , il est possible que l'échange ne puisse pas complètement se faire et que des ions sodium restent piégés dans la structure, conduisant à une interstratification de domaines de type  $\text{H}_x\text{CoO}_2$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ , comme représenté dans la figure 3-6. Ceci engendre une perte de la périodicité selon l'axe  $c$ , ce qui se traduit par un élargissement et un léger déplacement des raies (001). La présence d'un plus grand désordre cristallin au sein même des feuillets  $\text{CoO}_2$  permet d'expliquer la plus grande largeur des raies (101) et (110) dans la phase  $\beta(\text{III})$ -précipité, en comparaison avec celles du matériau  $\beta - \text{exNa}_{0,6}$ . En effet, grâce à la formule de Scherrer, il est possible de voir que les tailles de domaines cohérents diminuent pour passer de 7 nm pour la phase  $\beta(\text{III})$ -précipité à 3 nm d'épaisseur pour le matériau  $\beta - \text{exNa}_{0,6}$  et augmentent respectivement de 4 nm à 8 nm lorsque la largeur est considérée. L'élargissement des raies étant du à deux contributions que sont le phénomène d'interstratification et la cristallinité, les tailles des domaines cohérents déterminées par la formule de Scherrer peuvent donc être entachées d'une certaine erreur si en plus l'interstratification rentre en jeu. Le caractère topotactique de la voie de synthèse par hydrolyse acide d'un précurseur  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  permet d'accéder à des phases  $\beta(\text{III})$  bien plus ordonnées dans les feuillets (cf. les raies (101) et (110)) mais bien moins dans l'empilement des feuillets (cf. les raies (001)) .

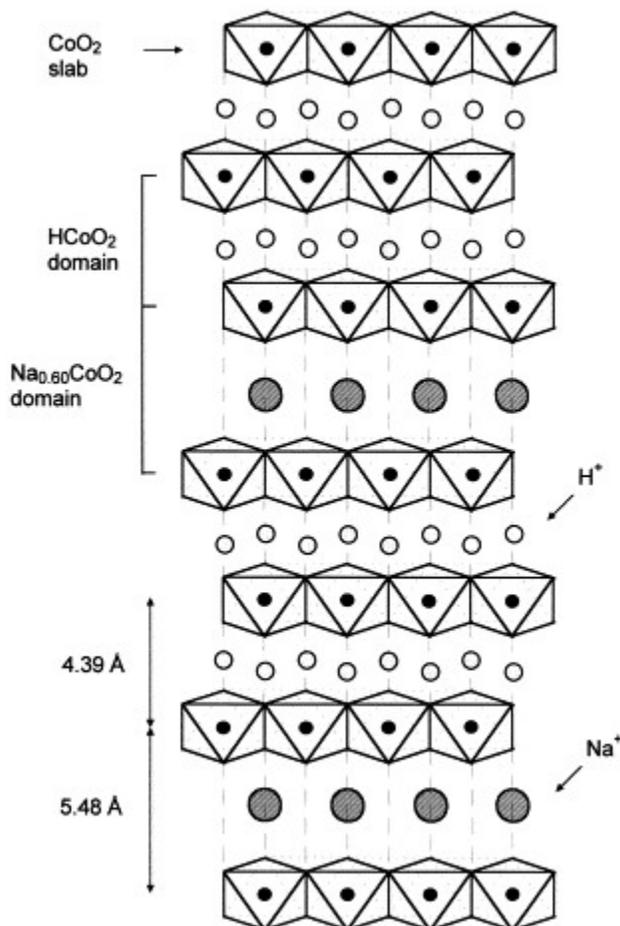


FIGURE 3-6 – Représentation schématique de la notion d’interstratification dans la structure  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  avec une distribution statistique de domaines  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  et  $\beta(\text{III}) - \text{H}_x\text{CoO}_2$  - d’après [313]

L’indexation des rayons X montre que le passage d’une phase  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  à une phase  $\gamma\text{-Co}$  par hydrolyse oxydante, se fait bien par un mécanisme topotactique et que le squelette oxygéné P3 est bien conservé. Le paramètre de maille  $a_{\text{hex}}$  est quasi identique à celui de la phase initiale, ce qui signifie qu’aucun changement dans le degré d’oxydation du cobalt n’a lieu durant l’échange. Toutefois, une augmentation significative du paramètre  $c_{\text{hex}}$  est à noter. Celle-ci est liée au départ des ions sodium et à l’intercalation conjointe de protons, d’ions potassium et de molécules d’eau dans la structure, conduisant à une distance interfeuille de 6,86 Å. Les tailles de domaines cohérents pour la phase finale sont du même ordre de grandeur que celles calculées

pour le matériau initial  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé (10 et 12 nm d'épaisseur / 11 et 14 nm de large pour respectivement les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé et  $\gamma - \text{Co}$ ).

### 3.2.2.2 Analyses chimiques

Les compositions chimiques des différentes phases sont résumées dans le tableau 3.2. Le recours à la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) a été nécessaire pour le dosage des éléments Co, Na et K présents dans les matériaux. Afin de déterminer le taux d'hydrogène (et de carbone), la microanalyse élémentaire a été adoptée (CHNS). Dans la volonté d'évaluer le degré d'oxydation du cobalt au sein des différentes structures, des dosages iodométriques ont été mis en place. Toutes ces techniques sont décrites précisément dans l'annexe B. Après traitement des données obtenues, une formule chimique a pu être établie pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt. La méthodologie utilisée est exposée dans l'annexe B.

<i>Materials</i>	Weight percent (in %)				Molar Ratios			<i>Average oxidation degree</i>	<i>Chemical formula</i>
	Co	Na	K	H	Na/Co	K/Co	H/Co		
$\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$	57.45	14.25	0	0.31	0.63	/	0.30	3.4	$\text{Na}_{0,6}\text{Co}^{3,4+}\text{O}_2, 0.15 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé	62.13	6.69	0,9	1.29	0.28	0.02	0.61	3.4	$\text{H}_{0,28}\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,3}\text{Co}^{3,4+}\text{O}_2, 0.17 \text{H}_2\text{O}$
$\gamma\text{-Co}$	54.24	1.33	7.16	0.80	0.06	0.2	0.86	3.6	$\text{H}_{0,14}\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,06}(\text{H}_2\text{O})_{0,36}\text{Co}^{3,6+}\text{O}_2$
$\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$	64.48	0.99	1.45	1.05	0.03	0.03	1.05	3.2	$\text{H}_{0,74}\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,03}\text{Co}^{3,2+}\text{O}_2, 0.16 \text{H}_2\text{O}$
$\beta(\text{III}) - \text{précipité}$	57.45	1.89	0.8	1.55	0.08	0.02	1.58	3.2	$\text{H}_{0,7}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,02}\text{Co}^{3,2+}\text{O}_2, 0.44 \text{H}_2\text{O}$

Tableau 3.2 – Compositions chimiques des différents oxyhydroxydes de cobalt synthétisés (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen du cobalt) ainsi que leurs formules chimiques associées

Dans le cas des phases  $\beta(\text{III})$ , la composition ainsi que les formules chimiques énoncées sont en bon accord avec les structures attendues, c'est à dire des feuillets  $\text{CoO}_2$  entre lesquels sont retrouvés des protons et des ions sodium. Ces derniers sont

issus soit du milieu de précipitation (dans le cas du  $\beta(\text{III})$ -précipité), soit du précurseur initial  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  (pour  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ ). Le surplus d'hydrogène mesuré après avoir équilibré les charges en présence dans les matériaux est imputé à l'existence de molécules d'eau adsorbées en surface des particules. La détermination d'un degré d'oxydation moyen identique dans les deux phases à  $+3,2$  atteste de la présence de  $\text{Co}^{4+}$  et de  $\text{Co}^{3+}$  dans des proportions équivalentes.

En ce qui concerne la phase  $\gamma - \text{Co}$ , la formule chimique couplée à la diffraction des rayons X montre que l'hydrolyse oxydante permet bien d'obtenir un composé lamellaire avec un espace interfeuille peuplé de protons, d'ions sodium et d'ions potassium. Dans cette phase, le cobalt est présent sous la forme d'une valence mixte  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ , avec un degré d'oxydation moyen de  $+3,6$ , légèrement plus élevé que dans la phase initiale  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  ( $+3,4$ ). L'électroneutralité globale de la structure étant atteinte en ajustant la quantité de protons, l'excédent d'hydrogène a été ensuite incorporé dans la formule chimique sous forme d'eau de constitution (entre les feuillets  $\text{CoO}_2$ ) ou adsorbée.

Comme il sera montré ultérieurement dans ce chapitre, la présence de  $\text{Co}^{4+}$  dans les phases  $\beta(\text{III})$ ,  $\gamma\text{-Co}$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé permet d'accéder à des conductivités électroniques prometteuses, intéressantes pour une utilisation en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs.

### 3.2.2.3 Morphologies et propriétés de surface

Dans l'optique d'utiliser ces différentes structures dans des dispositifs permettant le stockage et la conversion de l'énergie, il est primordial de s'intéresser à la texture et aux surfaces développées. Des études par microscopie électronique à balayage (MEB) et par adsorption physique de  $\text{N}_2$  ont donc été mises en oeuvre.

### 3.2.2.3.1 Étude MEB

Les images MEB des phases  $\beta(\text{III})$ ,  $\gamma\text{-Co}$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé sont visibles dans la figure 3-7.

Le matériau  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé est composé d'agrégats de plaquettes hexagonales dont la taille n'excède pas 90 nm de large et une quinzaine de nm d'épaisseur (cf. Figure 3-7-a). L'hydrolyse oxydante de ce composé conduisant à la phase  $\gamma\text{-Co}$  se faisant par un mécanisme dit topotactique, le matériau final conserve une morphologie plaquettaire (cf. Figure 3-7-b). Néanmoins, la comparaison avec la phase initiale  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  montre que, pour la phase  $\gamma\text{-Co}$ , la matière est un peu plus divisée avec une légère diminution de la taille des objets et notamment un amincissement des plaquettes (épaisseur d'une dizaine de nm). Ce léger effet de "broyage" est dû aux contraintes mises en oeuvre lors de l'échange ionique.

Pour ce qui est des phases  $\beta(\text{III})$ , des morphologies très différentes sont observées. Le composé  $\beta(\text{III})\text{-exNa}_{0,6}$  est un assemblage de plaquettes hétérogènes en taille, sans formes bien définies. Chaque particule mesure entre 30 et 80 nm de large et une dizaine de nm d'épaisseur (cf. Figure 3-7-c). À l'opposé, le matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité est composé de multiples plaquettes hexagonales dont les bords sont nettement perceptibles. En moyenne, ces objets ont des tailles de l'ordre de 70 nm de large et de quelques nm d'épaisseur (entre 7 et 10 nm) (cf. Figure 3-7-d).

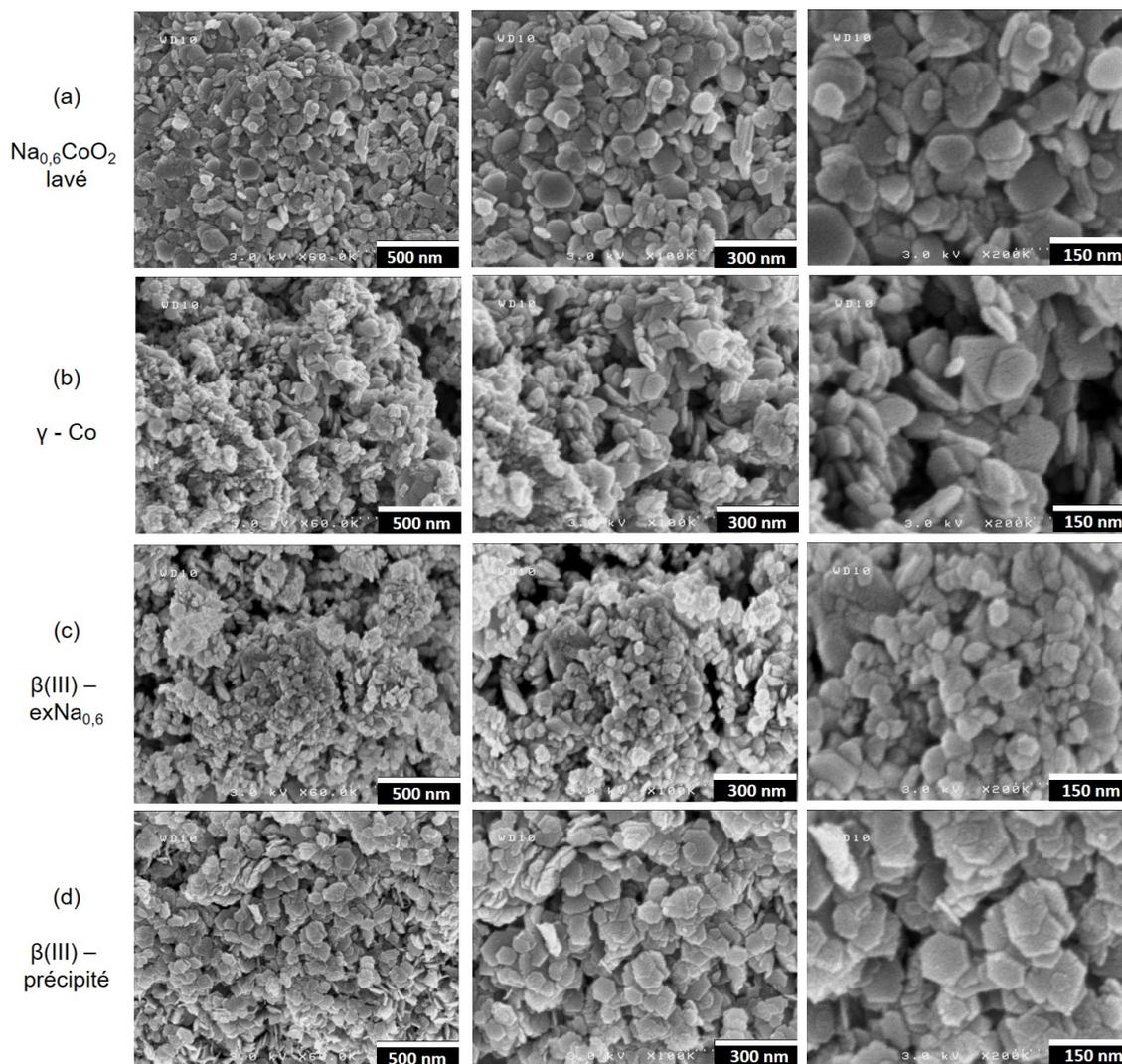


FIGURE 3-7 – Images MEB des différents oxyhydroxydes synthétisés : (a)  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé, (b)  $\gamma\text{-Co}$ , (c)  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0.6}$  et (d)  $\beta(\text{III})\text{-précipité}$

Les différences observées proviennent en grande partie des méthodes de synthèse utilisées. Pour rappel, la phase  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0.6}$  est issue d'une hydrolyse acide d'un précurseur cobaltite  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ . En raison des contraintes induites par les phénomènes d'échange, des plaquettes plus petites sont obtenues. Par ailleurs, leurs contours s'avèrent également beaucoup moins bien définis que la phase initiale  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ , ce qui peut être attribué à une dissolution partielle des plaquettes à leur surface par l'action de  $\text{HNO}_3$ . Ceci peut d'ailleurs être corrélé avec la légère perte de masse constatée

lorsque la réaction est menée. Le composé  $\beta(\text{III})$ -précipité est, quant à lui, obtenu par précipitation d'un nitrate de cobalt dans un milieu alcalin (NaOH). Cette réaction s'opère par la formation d'une phase  $\beta(\text{II}) - \text{Co}(\text{OH})_2$ , qui s'oxyde spontanément à l'air et en présence de l'hypochorite de sodium en phase  $\beta(\text{III})$ , tout en préservant la structure lamellaire et la morphologie initiale de l'intermédiaire réactionnel, par un processus dit isomorphique [319]. C'est pourquoi, dans ce cas, des plaquettes hexagonales à bords nets peuvent être obtenues.

Précédemment, il a été vu que la diffraction des rayons X permettait d'accéder à la taille moyenne des domaines cohérents, c'est à dire au volume interne du cristallite (monocristal) dans lequel il est possible d'obtenir des interférences constructives. En comparant les tailles des objets obtenues par MEB et les valeurs des domaines cohérents calculées grâce à la formule de Scherrer (cf. Tableau 3.1 - p. 118), il est possible de dire que tous ces matériaux sont bien constitués d'agrégats de plusieurs cristallites de taille nanométrique.

### 3.2.2.3.2 Étude BET

La morphologie des matériaux étant maintenant connue, il devient nécessaire de déterminer leurs propriétés de surface. L'estimation de la surface spécifique est également une donnée importante à prendre en compte lorsque les matériaux sont destinés à être utilisés dans des domaines où les interfaces ont un rôle prépondérant. C'est notamment le cas pour des applications de type supercondensateurs. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour les 4 oxyhydroxydes étudiés sont donnés dans la figure 3-8. Le mode opératoire suivi pour mener à bien ces expériences est décrit dans l'annexe D.

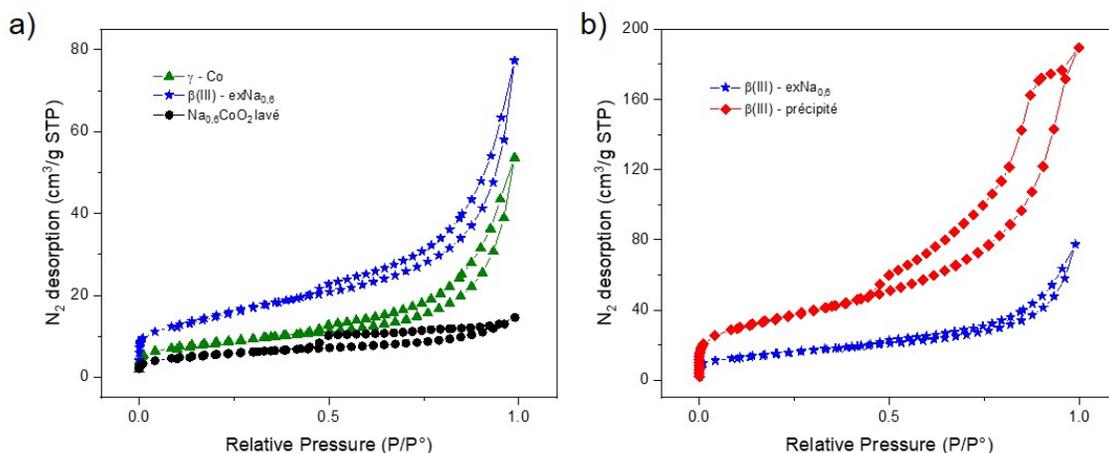


FIGURE 3-8 – Isothermes d’adsorption/désorption d’azote obtenus pour les différents oxyhydroxydes synthétisés. (a) Comparaison des isothermes pour les matériaux Na<sub>0.6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé,  $\gamma$ -Co,  $\beta$ (III) – exNa<sub>0.6</sub> et (b) Comparaison des isothermes des phases  $\beta$ (III)-précipité et  $\beta$ (III) – exNa<sub>0.6</sub>

Ces isothermes sont le reflet des interactions entre le matériau et les molécules de gaz. En fonction du mode de fixation du N<sub>2</sub> et de la porosité, 6 catégories d’isothermes ont été décrits par Sing et al. [320]. En se référant à leur classification, il est possible de dire que les 4 structures cobaltées présentent un isotherme de type IV, avec la présence d’un plateau pour les hautes valeurs de pressions relatives P/P<sup>0</sup>. Lorsque la pression d’équilibre lors de l’adsorption et de la désorption est différente, une hystérésis apparaît sur la courbe. Ce phénomène est corrélé avec la présence dans les composés de pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm (mésopores). Sur la base d’observations expérimentales et de principes thermodynamiques (notamment la loi de Kelvin dans le cas de l’étude de la mésoporosité), l’IUPAC a suggéré en 1984 d’établir une classification empirique des boucles d’hystérésis (H1, H2, H3 et H4), qui permet ainsi de corréler l’allure de ces dernières avec la texture du matériau étudié [320]. Les classe H3 et H4 sont généralement obtenues dans des matériaux où l’agrégation engendre des pores avec une allure de plaquettes, de feuillets et dont la taille n’est pas uniforme. Majoritairement rencontré lors d’études de carbones activés,

l'hystérésis H4 indique également la présence d'une microporosité dans les composés. Le type H2 est quant à lui souvent observé dans des matériaux constitués d'un réseau de pores de tailles et de formes différentes [321, 322]. Au vu de la morphologie plaquettaire et de l'hétérogénéité (plus ou moins marquée) de taille des particules composant les différents oxyhydroxydes, il n'est pas surprenant de voir plutôt des hystérèses de type H2 (pour  $\beta(\text{III})$ -précipité), H3 (pour les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé et  $\gamma\text{-Co}$ ) ou H4 (pour  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ ).

Les isothermes expérimentaux étant souvent plus complexes à analyser que ceux énoncés par Sing et al., il a été nécessaire de développer des modèles pour pouvoir extraire des données intrinsèques au matériau. La théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) développée en 1938 [323] et la méthode B.J.H. (Barret, Joyner et Halenda), établie en 1951 [324], permettent d'accéder respectivement aux valeurs de surface spécifique et à la distribution de taille de pores. Toutes les hypothèses de la théorie BET reposent sur des transformations mathématiques de l'isotherme. Ainsi, pour des pressions relatives entre 0,05 et 0,35, les différents phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par une équation. L'application de la méthode B.J.H confirme bien la présence d'une mésoporosité dans les oxyhydroxydes étudiés. Elle n'est cependant pas adaptée pour démontrer l'existence des micropores au sein des composés. Lorsque la pression relative  $P/P_0$  est inférieure à la valeur critique de 0,42, le diazote, se trouvant sous la forme liquide, devient instable et se vaporise spontanément. Le volume adsorbé sondé se retrouve alors faussé ce qui se traduit par l'apparition d'un artefact (autour de 3-4 nm) lorsque la méthode B.J.H est appliquée sur les courbes de désorption. Dans un tel cas, il devient nécessaire d'analyser la partie de courbe en adsorption. Pour plus de clarté, seule la distribution de taille de pores du matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité est visible dans la figure 3-9. Des tailles comprises entre 5 et 30 nm y sont observées et l'étude de la branche d'adsorption confirme que les plus petits pores sondés ne sont pas des artefacts mais bien issus du matériau lui-même.

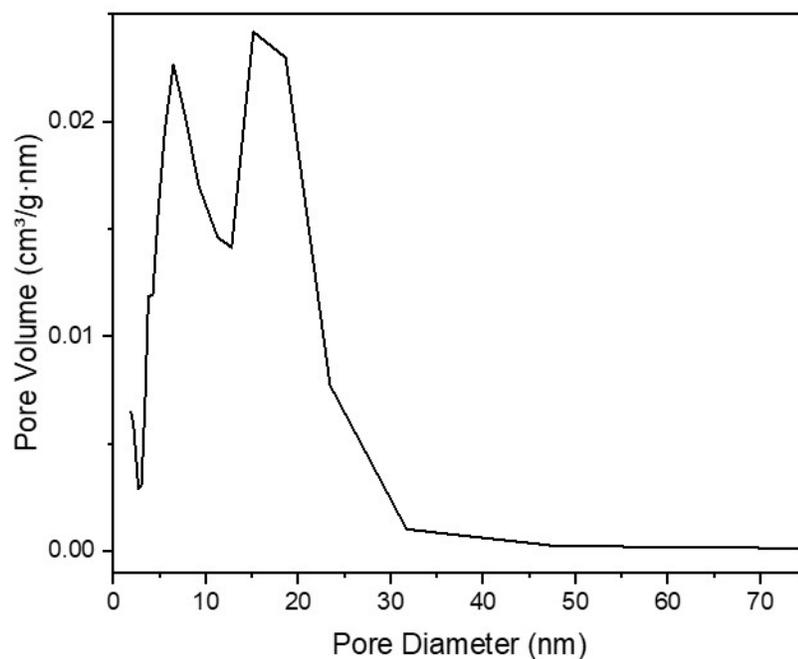


FIGURE 3-9 – Graphe présentant la taille des pores en fonction de leur volume pour le matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité

Les valeurs de surface spécifique obtenues après application de la théorie BET pour les 4 oxyhydroxydes étudiés sont résumées dans le tableau 3.3.

<b>Matériaux</b>	<b>Surface spécifique BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
$\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé	20
$\gamma - \text{Co}$	30
$\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$	53
$\beta(\text{III}) - \text{précipité}$	124

Tableau 3.3 – Valeurs de surface spécifique obtenues pour les matériaux  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma\text{-Co}$ ,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  et  $\beta(\text{III})$ -précipité

Adopter différentes stratégies de synthèse permet de modifier la morphologie et la taille des particules constituant les composés. En comparant les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma\text{-Co}$  et  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ , aucun changement significatif dans les valeurs de surface spécifique n'a été observé. Seule une très légère augmentation est perceptible pour les matériaux élaborés par hydrolyse acide (53  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et hydrolyse oxydante (30  $\text{m}^2/\text{g}$ ) par rapport à la phase précurseur (20  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ceci est dû au "broyage" des particules résultant des contraintes induites lors de l'échange topotactique, ce qui permet d'accroître les surfaces accessibles et ce qui est plein accord avec les observations MEB préalablement faites. La synthèse par précipitation permet d'accéder à des surfaces spécifiques bien plus importantes avec des valeurs allant jusqu'à 124  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette hausse est à mettre en parallèle avec l'organisation plus aérée des plaquettes hexagonales, en comparaison avec les particules plus densément organisées du matériau  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  ainsi que le montrent les clichés MEB de la figure 3-7-c et 3-7-d (p. 124).

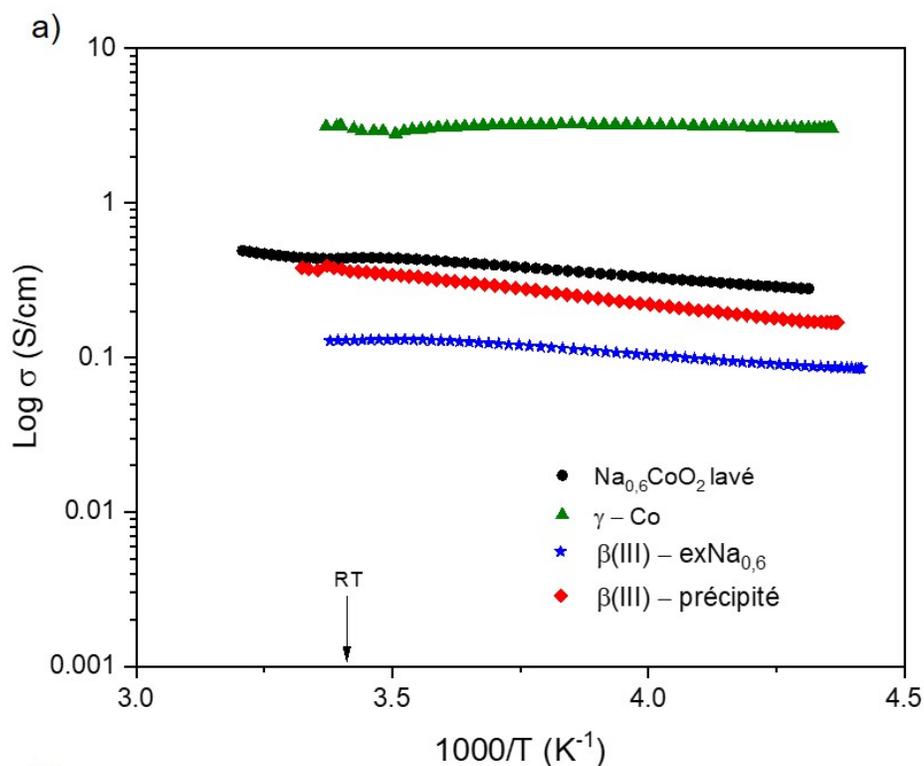
### 3.2.2.4 Conductivité électronique

Après avoir déterminé la composition chimique et mis en avant la présence d'une valence mixte  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  dans les oxyhydroxydes de cobalt, des mesures de conductivité électronique ont été menées. Le protocole expérimental mis en place (mesures 4 pointes) est détaillé dans l'annexe E. Les courbes obtenues pour chacune des structures sont visibles dans la figure 3-10-a. La conductivité électronique d'un matériau obéit à une loi de type Arrhénius de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E_a}{k_B T}$$

En traçant le logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, il est ainsi possible d'extraire la valeur de l'énergie d'activation. Cette dernière correspond à la pente de la courbe moyennant un facteur  $1/k_B$ . La

conductivité électronique à température ambiante (20°C), le degré d'oxydation moyen du cobalt ainsi que les valeurs de l'énergie d'activation des différents oxyhydroxydes sont reportés sous la forme d'un tableau dans la figure 3-10-b. Parmi les structures étudiées, seule la phase  $\gamma$ -Co avec son énergie d'activation d'environ 0,01 eV possède un comportement pseudo-métallique. Les autres matériaux sont considérés comme étant des semi-conducteurs.



b)

Matériaux	Energie d'activation (J/mol)	Energie d'activation (eV)	$\sigma(20^\circ\text{C})$ (S/cm)	Degré d'oxydation moyen du cobalt
Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé	4814	0,05	$4,4 \cdot 10^{-1}$	3,4
$\gamma$ - Co	1230	~ 0,01	3,2	3,6
$\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub>	4623	0,05	$1,3 \cdot 10^{-1}$	3,2
$\beta$ (III) - précipité	7291	0,08	$4 \cdot 10^{-1}$	3,2

FIGURE 3-10 – a) Variation thermique de la conductivité électrique et b) Tableau récapitulant les énergies d'activation, la conductivité à 20°C et le degré d'oxydation moyen du cobalt pour les différents oxyhydroxydes de cobalt synthétisés : Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé,  $\gamma$ -Co,  $\beta$ (III) - exNa<sub>0,6</sub> et  $\beta$ (III)-précipité

Pour les oxyhydroxydes de cobalt  $\beta(\text{III})$ , l'énergie d'activation est relativement basse ( $< 0,1$  eV) et les valeurs de conductivité à température ambiante sont élevées, proches de celles de phases métalliques. Ces résultats confirment les propriétés de conductivité très intéressantes des oxyhydroxydes de cobalt, déjà rapportées au laboratoire, et justifient leur utilisation en tant qu'additifs conducteurs pour accumulateurs Ni-MH ou en tant que matériau actif pour électrode positive de supercondensateurs [174, 175, 177, 314]. Selon des travaux précédents, les valeurs de conductivité électronique sont normalement reliées au rapport  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  présent dans les feuillets. Au fur et à mesure que le degré d'oxydation moyen du cobalt augmente, la conductivité devrait augmenter suivant le mécanisme décrit dans la partie 3.1.3. Cette tendance est bien vérifiée lorsqu'une comparaison entre les différentes phases est effectuée. En effet, les matériaux présentant les degrés d'oxydation les plus élevés (+3,6 pour  $\gamma - \text{Co}$ ), les plus faibles (+3,2 pour  $\beta(\text{III})$ ) sont respectivement bien ceux ayant les plus hautes ( $\sigma = 3,2 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), les plus basses (entre  $1,3$  et  $4 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) valeurs de conductivité électronique. Bien que les deux phases  $\beta(\text{III})$  possèdent le même degré d'oxydation moyen du cobalt, des valeurs de conductivité électronique différentes ont été mesurées. Cette anomalie peut être liée au fait que les matériaux, étant conditionnés sous forme de pastilles non préalablement frittées, peuvent subir de nombreuses modifications lorsqu'ils sont soumis à des variations de température en raison de l'instabilité thermique des oxyhydroxydes de cobalt. Les valeurs de conductivité absolue peuvent donc varier sur plus d'un ordre de grandeur.

### 3.3 Propriétés électrochimiques des différentes phases lamellaires au cobalt

Il a été vu dans les paragraphes précédents que différentes voies de synthèse permettent d'accéder à des matériaux lamellaires présentant des valences mixtes  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ , à l'origine de bonnes propriétés de conduction, quasi-métalliques ( $\geq$

3 S.cm<sup>-1</sup>). L'étude des propriétés de surface a permis de mettre en exergue l'existence d'une mésoporosité et des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à 124 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La combinaison de toutes ces observations permet d'envisager une utilisation de ces oxyhydroxydes de cobalt en tant que matériaux actifs pour des applications de type supercondensateurs. Dans ce cadre, il devient donc important de déterminer les propriétés électrochimiques de ces 4 phases, que ce soit dans des milieux neutres ou des milieux alcalins. Changer la nature de l'électrolyte permet de jouer sur différents leviers comme les fenêtres de potentiels, la taille des ions en solution ou la conductivité ionique par exemple, qui sont des paramètres influant sur les densités de puissance et les densités d'énergie. En passant d'un milieu neutre à un milieu basique, la conductivité ionique est multipliée par un facteur 8 ( $\sim 80.10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> pour K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à  $\sim 610.10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> dans KOH 5M). De plus, la présence de mésopores permet d'envisager un déplacement plus aisé des ions (composant l'électrolyte) dans la structure et donc d'accéder à des valeurs de capacité intéressantes. Dans les milieux neutres, les processus sont plutôt capacitifs, alors qu'en milieu basique, une composante faradique est souvent présente via l'implication de réactions rédox, ce qui permet d'accroître les densités d'énergie.

L'objectif de cette partie est d'étudier, dans différents électrolytes aqueux (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH et NaOH), les performances des phases cobaltées. En comparant ces dernières entre elles et en faisant le parallèle avec les caractérisations structurales, chimiques, de surface, électroniques déjà effectuées, il sera possible de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le stockage des charges.

### 3.3.1 Mise en place des caractérisations électrochimiques

Dans le dessein de déterminer leurs propriétés électrochimiques, les 4 oxyhydroxydes de cobalt préalablement synthétisés ont été mis sous forme d'électrodes, c'est à dire, de films qui sont ensuite pressés sur un collecteur de courant. Les films

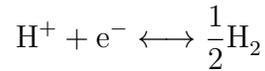
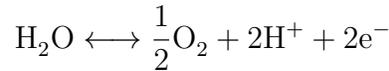
sont composés du matériau actif ( $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma\text{-Co}$ ,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  ou  $\beta(\text{III})$ -précipité), d'un liant (le PTFE) et d'un additif conducteur (le noir de carbone). Ces deux derniers permettent respectivement d'assurer une certaine tenue mécanique et d'améliorer les propriétés de conduction électronique. Une description détaillée de la préparation des électrodes, des techniques d'analyse utilisées tout au long de cette partie ainsi que les méthodes de calcul de la capacité est disponible dans l'annexe F. Sauf mention contraire, toutes les valeurs de courant ou de capacité sont rapportées à la masse de matériau actif constituant l'électrode. Dans la configuration électrochimique choisie (3 électrodes), une électrode Hg/HgO (pour les milieux alcalins) ou Ag/AgCl (milieux neutres) est utilisée en guise de référence et un fil de platine servira de contre-électrode. Le matériau étudié constituera l'électrode de travail. Suivant la nature de l'électrolyte, celui-ci sera soit une grille d'acier inoxydable ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), soit une mousse de nickel (KOH, NaOH), cette dernière se corrodant dans les milieux neutres.

Afin de maximiser les performances obtenues pour chacune des électrodes, il a été nécessaire d'effectuer un travail préalable de détermination de la proportion de matériau actif, de liant (ici le PTFE) et d'additif conducteur (ici le noir de carbone). Les résultats (non présentés ici) ont montré, qu'importe l'oxyhydroxyde de cobalt utilisé, qu'opter pour une proportion de 80% de matériau actif, 15% de noir de carbone et 5% de PTFE permettait d'obtenir des films autosupportés présentant de bonnes tenues mécaniques et surtout de meilleures propriétés électrochimiques. Dans la suite de l'étude, toutes les électrodes seront élaborées avec ces proportions. Bien que sa présence soit considérée comme étant "de la matière morte", le noir de carbone s'avère être un élément capital pour améliorer le transport des électrons en assurant des chemins de conduction électronique continus entre les particules, par un phénomène de percolation. Les additifs tels que le liant ou le carbone ne sont pas électrochimiquement actifs, mais ils sont parfois pris en compte, notamment dans le

milieu industriel, dans les calculs de capacités massiques et volumiques.

### 3.3.2 Comportements électrochimiques des matériaux cobaltés

Les milieux aqueux présentent de grandes conductivités ioniques, sont peu chers, non sensibles à l'air, non-inflammables, non toxiques et possèdent une fenêtre de potentiels restreinte de 1,23 V vs NHE due à la décomposition de l'eau. À bas potentiel se déroule la réduction de l'eau, qui produit de l'hydrogène (aussi appelée HER pour Hydrogen Evolution Reaction) et à haut potentiel intervient l'oxydation de l'eau, qui génère de l'oxygène (OER pour Oxygen Evolution Reaction). Ces deux réactions peuvent s'écrire :



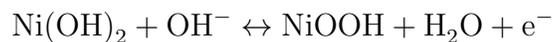
La concentration en  $[\text{OH}^-]$  dans les milieux aqueux neutres ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) étant beaucoup plus faible que dans les électrolytes alcalins ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), l'OER et l'HER peuvent intervenir à des potentiels plus élevés (d'après le diagramme de Pourbaix de l'eau), garantissant alors des fenêtres de travail différentes. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier les matériaux dans des milieux basiques concentrés et dans des milieux neutres. Il est également nécessaire de déterminer les bornes de cyclage de chaque électrode afin de ne pas prendre en considération l'oxydation et la réduction de l'eau (qui doivent être négligeables par rapport à l'oxydation/réduction des phases cobaltées) dans le calcul de la capacité. Le tableau 3.4 résume les bornes choisies pour chacun des électrolytes de l'étude.

Electrolytes	Plages de potentiels (en V vs NHE)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[0,2 – 1,3]
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[0,2 – 1,3]
KOH	[0,15 – 0,6]
NaOH	[0,15 – 0,6]

Tableau 3.4 – Valeurs des plages de potentiels (en V vs NHE) utilisées pour Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH et NaOH. Ces valeurs ont été obtenues en configuration 3 électrodes avec une électrode de travail constituée d'un oxyhydroxyde de cobalt, un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux alcalins) ou Ag/AgCl (milieux neutres)

### 3.3.2.1 Étude préliminaire des collecteurs de courant

Afin de garantir que l'enveloppe électrochimique obtenue est bien issue des oxyhydroxydes de cobalt étudiés, chacun des collecteurs de courant a été testé dans les mêmes conditions que les électrodes à base de cobalt. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3-11 et montrent que les signaux des collecteurs de courant sont négligeables face à ceux de la phase  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ , que ce soit dans KOH 5M ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Leurs participations ne seront donc pas considérées dans la suite de l'étude même si un pic d'oxydation ( $\sim 0,6$  V vs NHE) et un pic de réduction ( $\sim 0,47$  V vs NHE) d'amplitude négligeable attribués à la présence et à la formation d'hydroxyde (Ni(OH)<sub>2</sub>) et d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) en surface de la mousse au fil des cyclages sont constatées [325]. La réaction pouvant s'écrire de la manière suivante :



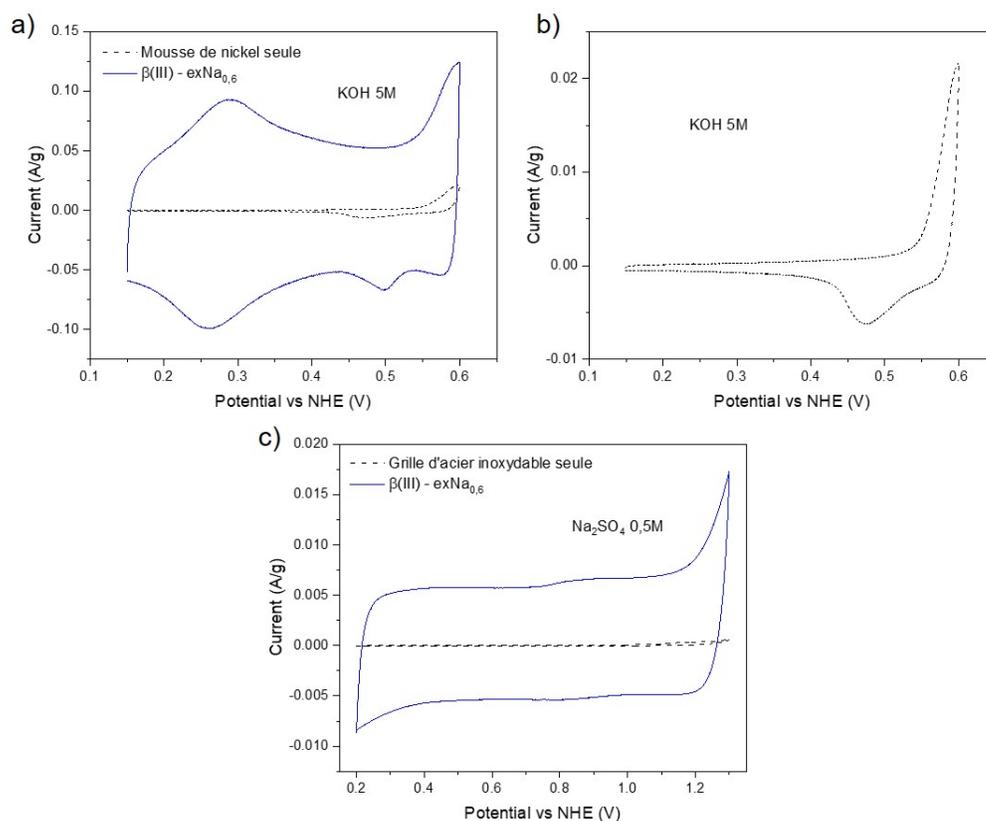


FIGURE 3-11 – Courbes de voltamétrie cyclique à 5 mV/s a) d’une électrode préparée à partir de  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  (en bleu) et d’une électrode constituée uniquement de mousse de nickel (en pointillés) dans KOH 5M, b) zoom du signal de la mousse de nickel et c) d’une électrode de  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  (en bleu) et d’une électrode seulement composée d’une grille d’acier inoxydable (en pointillés) dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M. Les valeurs de courant sont rapportées à la masse de mousse de Ni ou de grille d’acier inoxydable

Les collecteurs de courant ne participant pas à l’activité électrochimique enregistrée pour chacun des oxyhydroxydes, il devient alors possible de regarder leurs comportements électrochimiques et de déterminer leurs capacités dans les différents électrolytes considérés.

### 3.3.2.2 Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s

Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma\text{-Co}$ ,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  et  $\beta(\text{III})$ -précipité dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KOH et NaOH

sont présentées dans la figure 3-12.

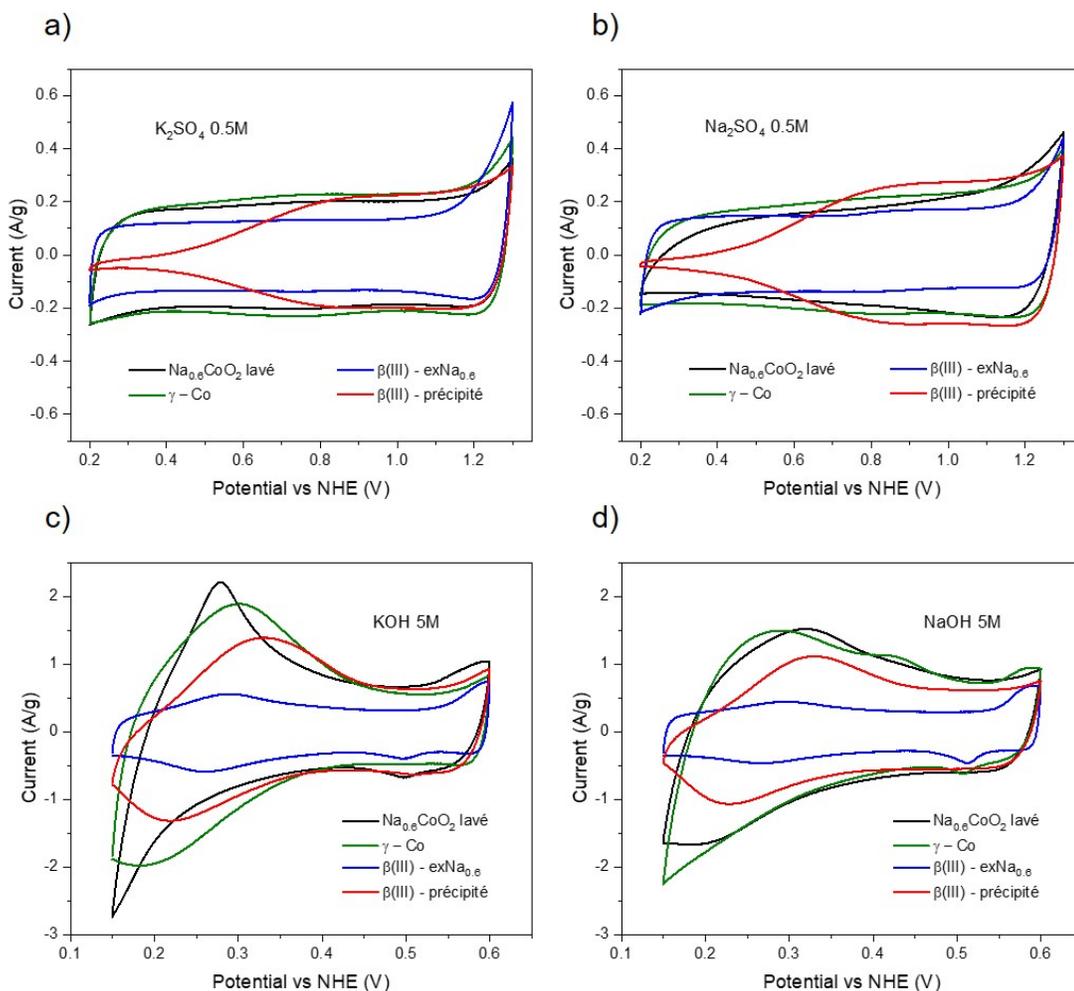


FIGURE 3-12 – Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des différents oxyhydroxydes de cobalt dans a)  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5M, b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, c) KOH 5M et d) NaOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux basiques) ou Ag/AgCl (milieux neutres)

En milieu neutre, les voltammogrammes présentent une forme rectangulaire caractéristique de matériaux ayant un comportement pseudocapacitif (cf. Figure 3-12-a et b). Que ce soit dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé et ses dérivés  $\gamma$ -Co,  $\beta$ (III) - exNa<sub>0.6</sub> obtenus par réaction d'échange ont une enveloppe électrochi-

mique similaire. La phase  $\beta(\text{III})$ -précipité, quant à elle, a une signature quelque peu différente des autres, surtout pour des potentiels inférieurs à 0,55 V vs NHE. À ce stade, aucune explication irréfutable ne permet de comprendre cette dissemblance. Toutefois, une hypothèse peut tout de même être formulée. Pour ces potentiels relativement bas, il est probable qu'il y ait en surface du matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité une réduction du  $\text{Co}^{3+}$  en  $\text{Co}^{2+}$ , entraînant la formation d'une fine couche de phase  $\beta(\text{II}) - \text{Co}(\text{OH})_2$  reconnue comme étant isolante, expliquant ainsi l'augmentation de résistivité observée sur les courbes de voltampérométrie cyclique. La plus petite valeur de surface spécifique du matériau  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}\text{CoO}_2$  ( $53 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) par rapport à son homologue synthétisé par précipitation ( $124 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), peut alors justifier la différence d'enveloppe constatée entre ces deux phases. Moins il y a de surface, plus il est difficile d'observer électrochimiquement la formation de cet hydroxyde,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

Lorsque les études sont menées dans des électrolytes alcalins, l'allure générale des voltammogrammes se retrouve modifiée et l'existence de pics d'oxydation et de réduction est à noter (cf. Figure 3-12-c et d). Ces derniers apparaissent lorsqu'une composante faradique est ajoutée au système. Tous les phénomènes associés seront discutés ultérieurement dans la partie 3.3.3.2 (p. 165) traitant des mécanismes électrochimiques.

Il est maintenant possible de déterminer les capacités de chacun des oxyhydroxydes étudiés dans les différents électrolytes considérés. La méthode de calcul utilisée pour définir ces performances (en  $\text{mAh.g}^{-1}$  et en  $\text{F.g}^{-1}$ ) est spécifiée dans l'annexe F. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 3.5.

Materials \ Electrolytes	KOH 5M	NaOH 5M	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
<b>Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé</b>	170 F/g (~ 21.3 mAh/g)	190 F/g (~ 24 mAh/g)	40 F/g	35 F/g
<b>γ - Co</b>	200 F/g (~ 25 mAh/g)	195 F/g (~ 24.5 mAh/g)	45 F/g	40 F/g
<b>β(III) – exNa<sub>0,6</sub></b>	80 F/g (~ 10 mAh/g)	70 F/g (~ 8.9 mAh/g)	30 F/g	30 F/g
<b>β(III) – précipité</b>	160 F/g (~ 20 mAh/g)	135 F/g (~ 16.9 mAh/g)	30 F/g	35 F/g

Tableau 3.5 – Valeurs des capacités calculées pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH et NaOH pour une vitesse de balayage de 5 mV/s

Bien que la plage de potentiels dans les électrolytes neutres soit plus importante (1,1 V) que dans les électrolytes alcalins (0,45 V), des capacités ne dépassant pas 45 F.g<sup>-1</sup> y ont été obtenues. En électrolyte alcalin, grâce aux réactions faradiques ayant lieu dans les matériaux cobaltés en présence d'ions hydroxyle (qui sont en bien plus grande quantité dans KOH, NaOH que dans K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), des capacités entre 135 (~ 16,9 mAh.g<sup>-1</sup>) et 200 F.g<sup>-1</sup> (~ 25 mAh.g<sup>-1</sup>) ont été atteintes pour les phases Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé, γ-Co et β(III)-précipité. Seul le composé β(III) – exNa<sub>0,6</sub> révèle des performances beaucoup plus basses en milieu alcalin, avec des valeurs oscillant autour de 75 F.g<sup>-1</sup>. De manière générale, plus la conductivité électronique du matériau est faible, plus les transferts ioniques et électroniques sont limités, ce qui conduit à l'obtention de capacités moins importantes. Par ailleurs, il est important de prendre en considération la morphologie des poudres. Plus les particules sont agglomérées, plus il est difficile pour les ions d'accéder au coeur du matériau. Il y a donc moins de sites électrochimiquement actifs et les performances obtenues se retrouvent alors amoindries. Parmi les différents oxyhydroxydes synthétisés et comme il a été constaté dans la partie 3.2.2.3 (p.122), la phase β(III) – exNa<sub>0,6</sub> est celle présentant une organisation plus dense des particules, ce qui pourrait permettre d'expliquer sa capacité moindre. En se référant aux propriétés de surface, il semblerait qu'il n'y ait pas de corréla-

tion directe entre les valeurs de surface spécifique obtenues par la méthode BET et les performances électrochimiques calculées. Étonnamment, le matériau présentant la plus grande surface spécifique ( $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $\beta(\text{III})$ -précipité), n'est pas celui qui possède la plus grande capacité ( $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  dans KOH 5M pour  $\gamma\text{-Co}$ ). Cela signifie donc que la surface adsorbant le diazote lors des mesures d'adsorption physique n'est pas forcément celle qui est électrochimiquement active. Avec sa faible conductivité électronique et son organisation plus dense des particules, il n'est donc pas surprenant que dans les milieux alcalins, le composé  $\beta(\text{III})$  synthétisé par hydrolyse acide ait des performances électrochimiques bien plus faibles que les autres matériaux. Dans l'objectif d'obtenir des systèmes performants capables d'être utilisés en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs, seules les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma\text{-Co}$  et  $\beta(\text{III})$ -précipité feront donc l'objet d'une étude plus poussée.

### 3.3.2.3 Étude électrochimique à différents régimes

Jusqu'à présent, tous les tests électrochimiques ont été menés par voltampérométrie cyclique, pour une vitesse de balayage fixée à  $5 \text{ mV/s}$ . Jouer sur un facteur cinétique en faisant varier le régime de charge/décharge permet de mieux appréhender les mécanismes de stockage des charges intervenant dans les différents matériaux. La figure 3-13 montre les voltammogrammes obtenus dans KOH 5M pour les 3 oxyhydroxydes sélectionnés, pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et  $500 \text{ mV/s}$ . Les valeurs de capacité calculées pour chaque régime y sont également reportées.

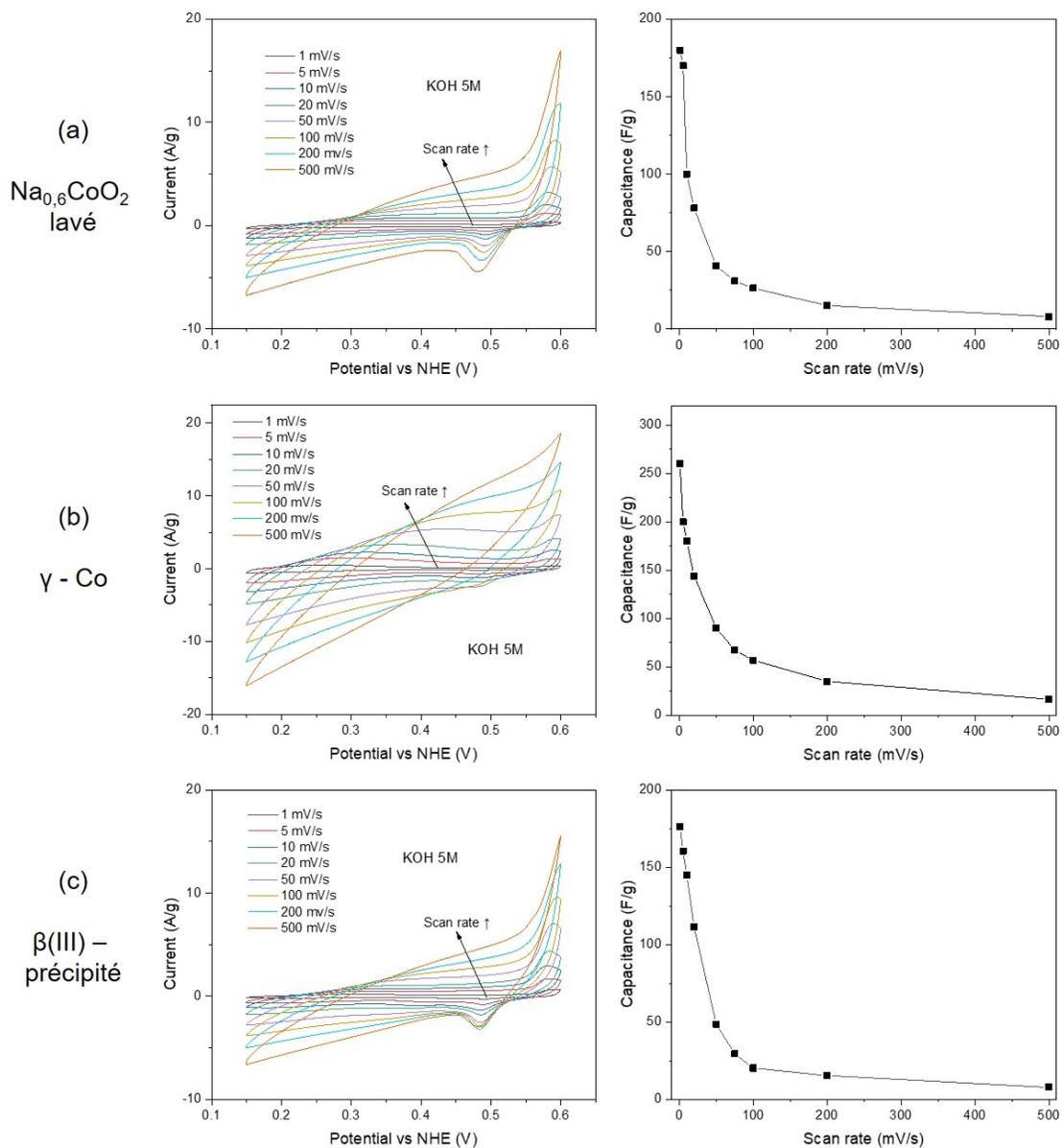


FIGURE 3-13 – Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans KOH 5M pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et 500 mV/s ainsi que les valeurs de capacité calculées pour chaque régime pour a)  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé, b)  $\gamma\text{-Co}$  et c)  $\beta(\text{III})\text{-précipité}$

Quel que soit le matériau étudié, l'augmentation de régime s'accompagne d'une modification générale de l'enveloppe électrochimique qui se traduit par la perte des pics d'oxydation/de réduction et une augmentation de la résistivité du système. Étant

donné que ce sont des réactions rédox, des réactions d'intercalation/désintercalation de cations et de l'adsorption de surface via la formation d'une double couche électrochimique (processus capacitif) qui sont à l'origine du stockage des charges dans les oxyhydroxydes de cobalt [199], il est bien attendu que le changement de régime influe sur les capacités obtenues. Les réactions d'intercalation/désintercalation et rédox sont donc cinétiquement plus difficiles et se retrouvent alors favorisées lorsque les matériaux d'électrode sont soumis à de faibles régimes. En effet, lorsque la vitesse de balayage passe de 1 mV/s à 500 mV/s, la diffusion des ions contenus dans l'électrolyte vers les pores du matériau devient de plus en plus ardue, ce qui induit une baisse significative de la capacité qui passe d'environ 170 F/g pour les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé et  $\beta(\text{III})$ -précipité à 1 mV/s à une valeur d'environ 10 F.g<sup>-1</sup> à 500 mV/s, soit une perte de performances électrochimiques de plus de 94% (cf. Figure 3-13). Plus le régime est élevé, plus les différents processus intervenant lors des cycles de charge/décharge se retrouvent cantonnés dans un volume proche du collecteur de courant, et ce, bien qu'il y ait un phénomène de percolation électronique lié à la présence de noir de carbone dans les électrodes.

#### 3.3.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but de comparer la réponse des matériaux (et non pas de modéliser chaque système) lorsqu'ils sont soumis à des modulations de potentiel dans une certaine gamme de fréquence, de la spectroscopie d'impédance électrochimique a été entreprise. Le principe de la technique est décrit dans l'annexe F.

Dans cette partie, les résultats reportés (cf. Figures 3-14 et 3-15) ont été obtenus en configuration 3 électrodes en mode potentiostatique à différentes valeurs de potentiels avec une tension sinusoïdale d'amplitude  $\pm 10$  mV sur une plage de fréquence située entre 50 kHz et 0,1 Hz dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KOH et NaOH et après avoir activé chaque électrode avec 50 cycles de voltampérométrie cyclique à 5 mV/s.

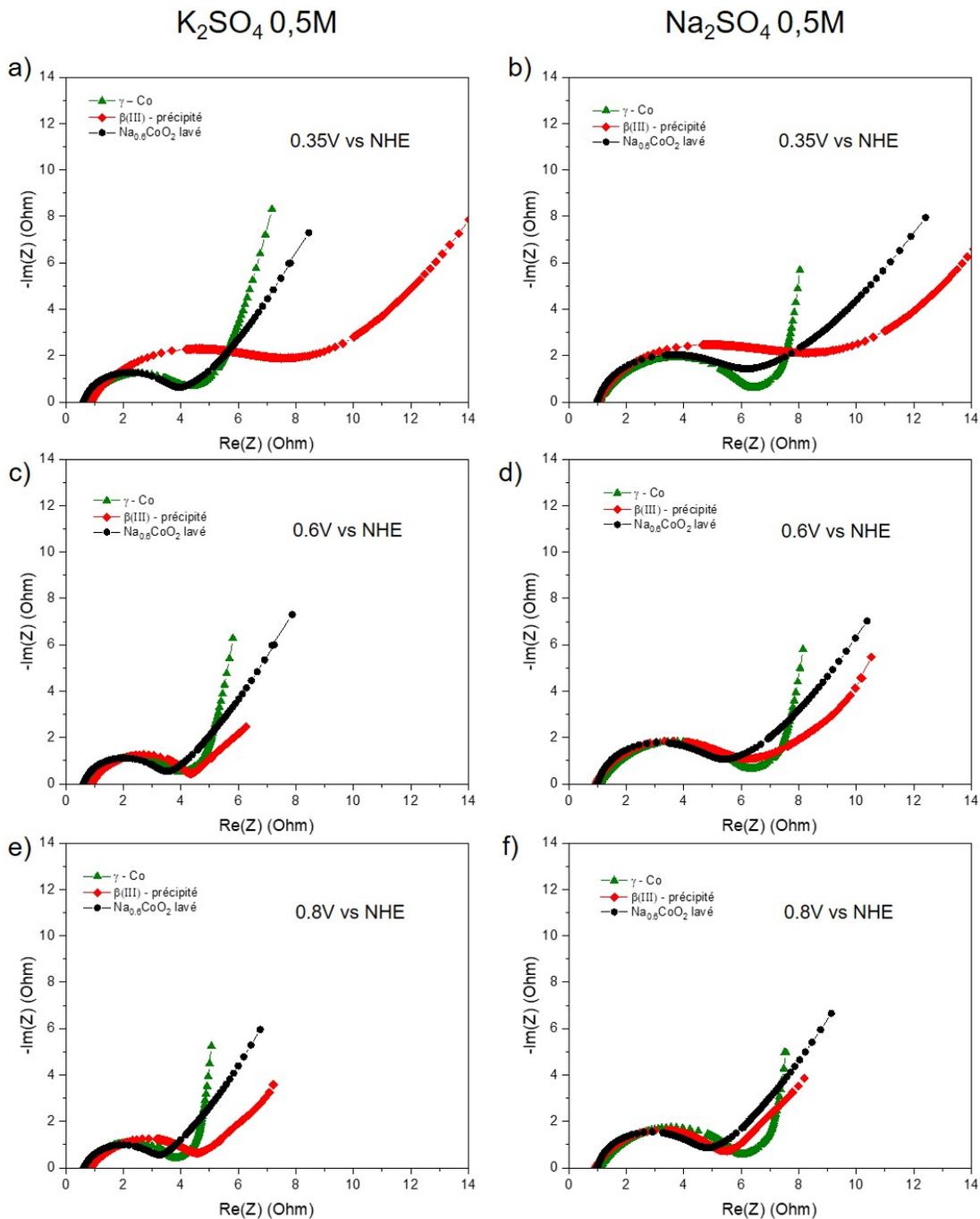


FIGURE 3-14 – Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour les oxyhydroxydes  $Na_{0.6}CoO_2$  lavé,  $\gamma$ -Co et  $\beta(III)$ -précipité pour différents potentiels (0,35 V, 0,6 V et 0,8 V vs NHE) dans  $K_2SO_4$  et  $Na_2SO_4$  0,5M entre 50 kHz et 0,1 Hz

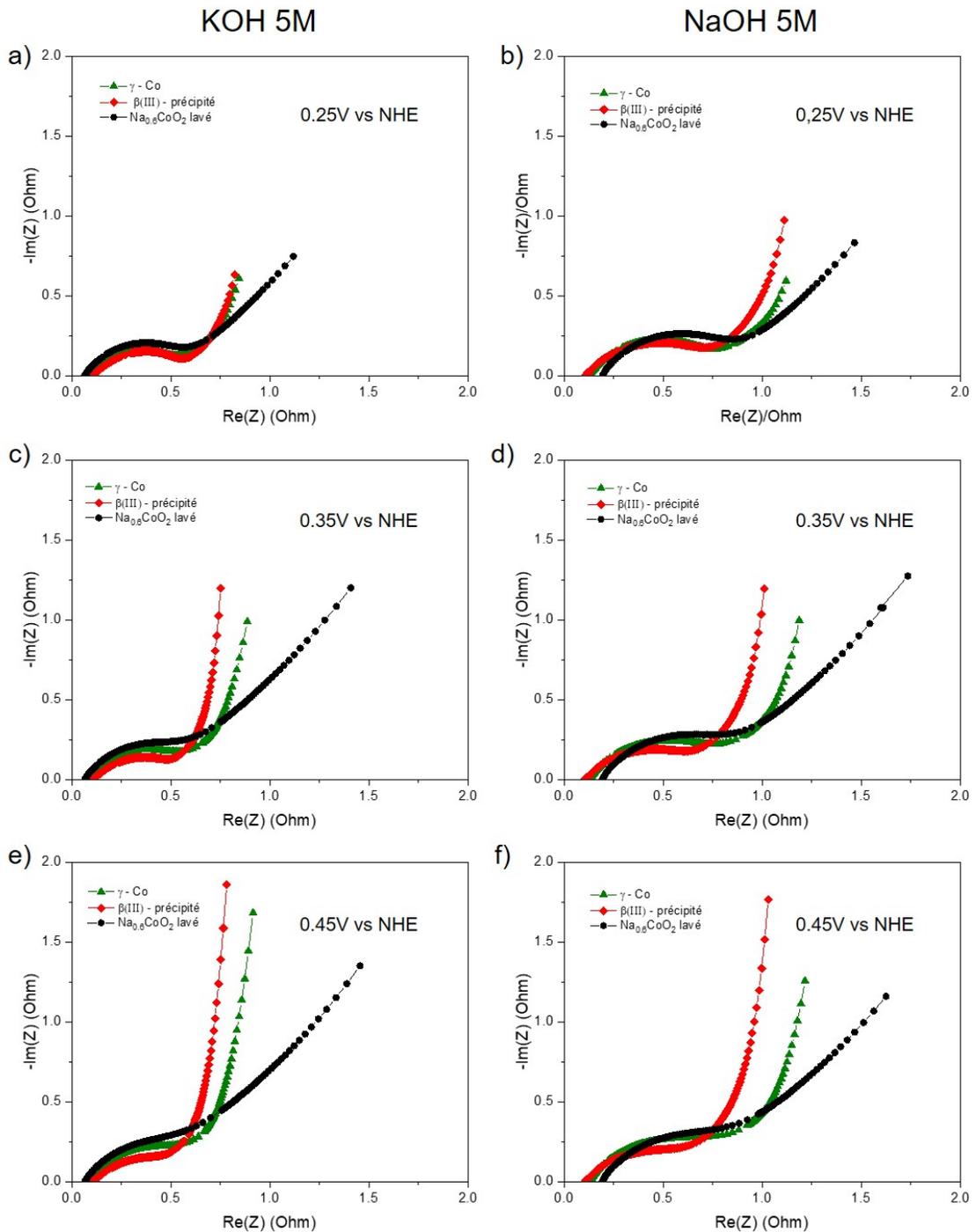


FIGURE 3-15 – Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour les oxyhydroxydes  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\gamma$ -Co et  $\beta(\text{III})$ -précipité pour différents potentiels (0,25 V, 0,35 V et 0,45 V vs NHE) dans KOH et NaOH 5M entre 50 kHz et 0,1 Hz

Les réactions rédox, qu'elles se fassent en surface ou au coeur de l'électrode, sont gouvernées à la fois par la diffusion et par des mécanismes de transfert de charges. Ces deux processus dépendent donc de nombreux facteurs comme par exemple : la structure du matériau, sa conductivité électronique, sa porosité, sa surface spécifique, sa surface électrochimiquement active mais également le type de collecteur de courant choisi. C'est la combinaison de tous ces éléments qui est observée lors d'une expérience de spectroscopie d'impédance et qui rend l'interprétation des diagrammes obtenus particulièrement complexe.

Pour ce qui est de la résistance au transfert de charges, que ce soit dans  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , KOH ou NaOH, la comparaison des différents diagrammes met en avant une contraction du demi-cercle lorsque le potentiel augmente, et ce, quelque soit le matériau étudié. En effet, l'accroissement du potentiel s'accompagne d'une oxydation des ions cobalt ce qui entraîne une amélioration des propriétés de conduction et donc, une plus petite résistance au transfert de charges. En confrontant les diagrammes obtenus dans les milieux neutres et les milieux alcalins, pour une valeur de potentiel fixée à 0,35 V vs NHE, il est possible de voir que la résistance au transfert de charges est plus faible dans KOH ou NaOH que dans  $K_2SO_4$  ou  $Na_2SO_4$ . Ceci peut être expliqué par la concentration bien plus élevée des ions  $OH^-$  dans les milieux basiques, qui ont donc une plus grande capacité d'interagir avec le matériau actif pour y transférer des charges. À 0,35 V vs NHE, dans  $K_2SO_4$  ou  $Na_2SO_4$ , la résistance au transfert de charges apparaît plus grande pour  $\beta(III)$ -précipité par rapport aux deux autres phases. Ceci est à corrélérer avec la formation supposée d'une fine couche d'hydroxyde de cobalt, isolante, en surface du matériau. Pour des potentiels plus élevés, les écarts entre les différentes valeurs de résistance au transfert de charges se resserrent.

En ce qui concerne la diffusion, quelque soit le potentiel, aussi bien dans  $K_2SO_4$

que dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la phase  $\gamma - \text{Co}$  présente une valeur de pente beaucoup plus grande que les deux autres matériaux, suggérant ainsi une meilleure diffusion pour  $\gamma - \text{Co}$ . La conduction électronique est donc dans ce cas-ci le facteur prédominant (pour rappel :  $\sigma_{\gamma - \text{Co}}$  ( $3 \text{ S.cm}^{-1}$ )  $>$   $\sigma_{\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2}$  ( $4,4 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ )  $>$   $\sigma_{\beta(\text{III}) - \text{précipité}}$  ( $4 \cdot 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ )). La phase  $\gamma - \text{Co}$  admettant un plus grand espace interfeuillelet ( $6,85 \text{ \AA}$ ), il se pourrait donc que la diffusion des ions soit facilitée. Dans KOH ou NaOH, les pentes sont similaires pour  $\gamma - \text{Co}$  et  $\beta(\text{III})$ -précipité et significativement plus grandes que pour  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé. De ce côté là, c'est la compacité de la phase qui semble être un frein à la bonne diffusion des espèces. En effet, certains grains se retrouvent isolés et ne sont donc pas mouillés par l'électrolyte.

### 3.3.2.5 Cyclage galvanostatique et cyclabilité des différents oxyhydroxydes de cobalt

Nécessitant également une configuration 3 électrodes avec une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode, le cyclage galvanostatique (aussi appelée chronopotentiométrie) est une technique complémentaire à la voltampérométrie cyclique. En effet, pour une valeur de courant imposée, il permet de mesurer l'évolution du potentiel (entre 2 bornes fixées) en fonction du temps. La capacité (Q) étant directement proportionnelle au temps de charge ou de décharge (t) suivant la relation  $Q = i \cdot t$ , le cyclage galvanostatique se trouve donc être la méthode la plus précise pour déterminer la capacité d'un système. La figure 3-16 montre les courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues pour chacun des 3 oxyhydroxydes étudiés ( $\gamma - \text{Co}$ ,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé) dans KOH 5M après 3000 cycles et pour un courant imposé de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ .

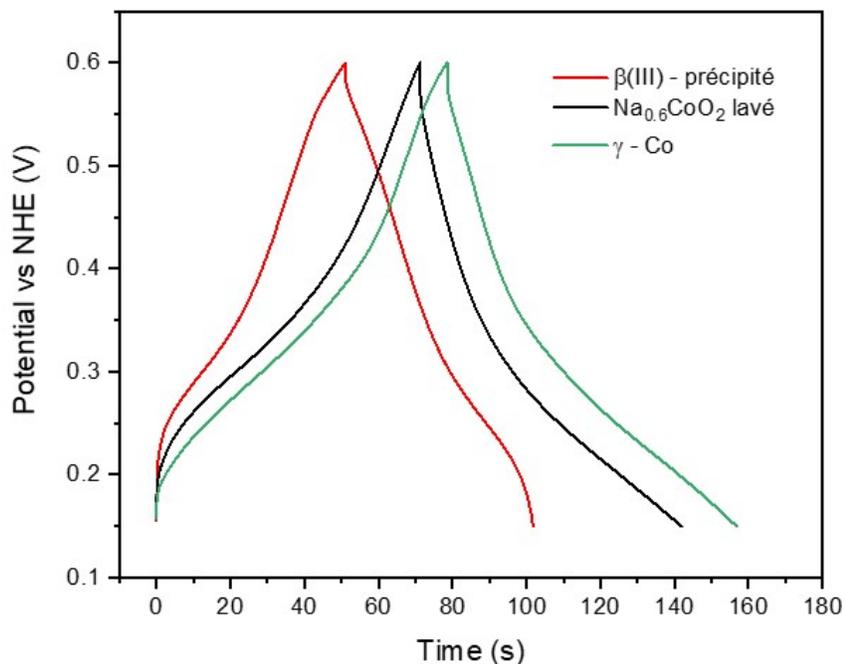


FIGURE 3-16 – Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues pour les 3 oxyhydroxydes étudiés ( $\gamma$ -Co,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé) dans KOH 5M à 1  $\text{A.g}^{-1}$  après 3000 cycles

Dans le cas de matériaux carbonés, la chronopotentiométrie permet de mettre en avant une évolution linéaire du potentiel avec le temps, ce qui se traduit par l'obtention de deux droites, que ce soit en charge ou en décharge. Lorsque le comportement devient faradique, la signature se rapproche de celle d'un matériau de batterie avec des (pseudo) plateaux, comme observé dans la figure 3-16. Cette technique permet également d'étudier plus facilement la cyclabilité des différents composés. Les résultats obtenus sur 3300 cycles dans KOH 5M et pour un courant de 1  $\text{A.g}^{-1}$  sont visibles dans la figure 3-17.

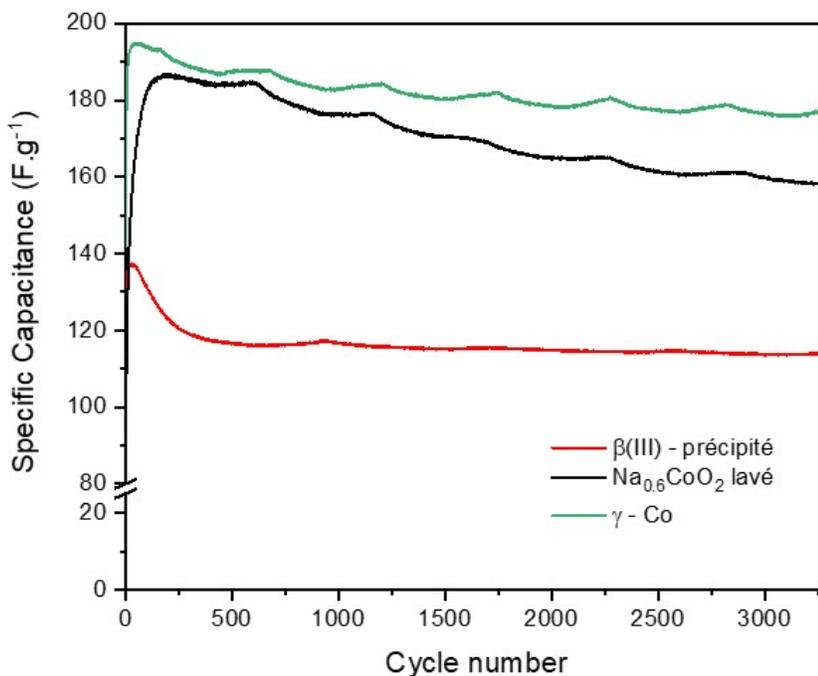


FIGURE 3-17 – Cyclabilité à température ambiante des matériaux  $\gamma$ -Co,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à 1 A.g<sup>-1</sup>. Les fluctuations de capacité observées sur les courbes sont attribuées aux changements de température pendant les cycles jour/nuit

Quel que soit l'oxyhydroxyde de cobalt étudié, une augmentation de capacité est observable dans les cent premiers cycles, pouvant être imputée à un phénomène d'activation. En effet, les multiples cycles de charge/décharge laissent le temps aux ions contenus dans l'électrolyte de pénétrer dans la structure et d'accéder aux pores. Une valeur seuil de capacité est alors obtenue : 195 F.g<sup>-1</sup> après 50 cycles pour  $\gamma$ -Co, 187 F.g<sup>-1</sup> au bout de 180 cycles pour  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé et enfin 137 F.g<sup>-1</sup> après 35 cycles pour  $\beta(\text{III})$ -précipité. Au fur et à mesure de l'avancée du cyclage, les capacités accusent des baisses de 10%, 15% et 17% respectivement pour les phases  $\gamma$ -Co,  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé et  $\beta(\text{III})$ -précipité.

### 3.3.2.6 Comparaison des performances électrochimiques obtenues pour les différents oxyhydroxydes étudiés avec les systèmes pouvant être rencontrés dans la littérature

Dans la littérature, peu de publications rapportent le comportement électrochimique d'oxyhydroxydes lamellaires à haut degré d'oxydation du cobalt ( $\geq 3$ ) en tant qu'électrodes de supercondensateurs. Seuls quelques groupes de recherche se sont intéressés aux performances d'électrodes dites massives (excluant donc les films minces) en milieu alcalin :

- $\beta(\text{III})$  dans KOH :

Zhu et al. ont par exemple synthétisé par une réaction hydrothermale suivie d'une étape d'oxydation, des nanoplaquettes de  $\text{HCoO}_2$ . En configuration 3 électrodes, dans KOH 0,5M à 1  $\text{A.g}^{-1}$  entre 0 et 0,5 V vs SCE, une capacité oscillant entre 120 et 150  $\text{F.g}^{-1}$  a été constatée [326]. Wen et al. ont développé une nouvelle stratégie de synthèse pour obtenir des nanoparticules de  $\text{CoOOH}$  par décomposition thermique d'un xérogel suivie d'une oxydation via l'utilisation de nitrate de cobalt, d'urée et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Une étude en cyclage galvanostatique a montré que des performances de 135  $\text{F.g}^{-1}$  peuvent être obtenues à 1  $\text{A.g}^{-1}$  dans KOH 1M [206]. En changeant de morphologie et en optant pour des nano-bâtonnets, il est possible d'augmenter les propriétés électrochimiques des oxyhydroxydes de cobalt  $\text{HCoO}_2$  et d'atteindre des capacités de l'ordre de 170  $\text{F.g}^{-1}$  à 5  $\text{mV/s}$  dans KOH 3M [207]. Dans la même nature d'électrolyte et pour des densités de courant ainsi que des vitesses de balayage semblables, des capacités comparables ont été enregistrées pour la phase  $\beta(\text{III})$ -précipité avec des valeurs fluctuant entre 110 et 135  $\text{F.g}^{-1}$ .

- $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  :

Seule une publication de Singh et al. s'est intéressée au comportement électrochimique d'une phase  $\text{P2-Na}_{0,67}\text{CoO}_2$  nanométrique synthétisée par une voie dite d'autocombustion [327]. Une capacité d'environ 140  $\text{F.g}^{-1}$  a été obtenue pour une vitesse de

balayage fixée à 5 mV/s sur une plage de potentiel de 1 V dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Cette valeur est quatre fois plus élevée que le matériau Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé qui a ici été étudié (35 F.g<sup>-1</sup>). La différence provenant sûrement de la texture du matériau qui semble être constitué de particules plus petites. La surface pouvant être électrochimiquement active est donc accrue.

En conclusion, dans le milieu KOH, les performances atteintes par les différents oxyhydroxydes étudiés dans le cadre de cette thèse sont supérieures ou égales à celles pouvant être rapportées dans la littérature avec des valeurs de 160 F.g<sup>-1</sup>, 170 F.g<sup>-1</sup> et 200 F.g<sup>-1</sup> respectivement pour les phases  $\beta$ (III)-précipité, Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé et  $\gamma$ -Co à 5 mV/s. Tous ces matériaux arrivent également à rivaliser avec d'autres types d'oxydes comme : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (75 F.g<sup>-1</sup>) [153], MnO<sub>2</sub> (entre 5 et 150 F.g<sup>-1</sup>) [153, 247, 250, 328, 329] ou encore V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (170 F.g<sup>-1</sup>) [153].

### 3.3.3 Mécanismes électrochimiques impliqués lors du cyclage dans KOH 5M

Précédemment, dans la partie 3.3.2.2 (p. 137), il a été vu qu'en changeant le type d'électrolyte utilisé, il était possible de modifier l'allure générale des courbes de voltampérométrie cyclique et d'y faire apparaître des pics d'oxydation/de réduction lorsque le milieu de cyclage se trouve être de nature alcaline (KOH, NaOH par exemple). Il est donc important de différencier, de comprendre et de tenter de donner une explication quant aux multiples mécanismes s'opérant lors du cyclage, à savoir : le stockage capacitif via la formation d'une double couche électrochimique ainsi que le stockage faradique et le stockage pseudocapacitif des charges s'effectuant par de multiples réactions rédox respectivement au coeur et en surface du matériau.

### 3.3.3.1 Méthodes de Trasatti et Dunn

#### La méthode de Trasatti

L'étude électrochimique menée à différentes vitesses de balayage (partie 3.3.2.3 - p. 141) a montré, pour les oxyhydroxydes étudiés, que l'augmentation de régime conduit à des changements dans l'enveloppe électrochimique qui se manifestent notamment par la disparition des pics d'oxydation et de réduction. Grâce à la méthode de Trasatti et al., il devient possible en déconvoluant la capacité liée au stockage surfacique et celle liée au stockage faradique des charges, de donner une tendance quant à la part que possède chacun de ces phénomènes sur les performances électrochimiques finales enregistrées [330]. Chaque électrode peut donc être "découpée" en deux zones avec une surface dite "externe" correspondant à des sites facilement accessibles où seule la partie capacitive du stockage des charges est considérée ( $q_{\text{externe}}$ ) et une surface dite "interne", plus difficilement accessible, où il n'est possible de retrouver que du stockage faradique et pseudocapacitif de charges ( $q_{\text{interne}}$ ). En faisant la somme des deux contributions, il est ainsi possible d'accéder à la charge totale du matériau ( $q_{\text{totale}}$ ), toute sa surface électrochimiquement active ayant donc été prise en considération. En conséquence, la relation suivante peut être établie :

$$q_{\text{totale}} = q_{\text{externe}} + q_{\text{interne}}$$

Cette approche repose sur l'hypothèse que les modes de stockage sont régis par des cinétiques différentes et donc que leurs réponses varient inégalement lorsqu'elles sont soumises à des changements de régime. Il est également supposé que la diffusion des ions dans le matériau se fait de manière perpendiculaire à la surface de l'électrode en suivant un modèle de type diffusion linéaire semi-infinie. Les ions sont alors considérés comme diffusant librement à l'interface électrode/électrolyte. La méthode

de Trasatti et al. est basée sur l'équation de Randles-Sevcik, qui traduit l'effet de la vitesse de balayage sur l'intensité en courant des pics rédox lorsqu'une expérience électrochimique est menée avec un balayage continu en potentiel. Son expression est donnée ci-dessous :

$$i_p = 0,4463 \left( \frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}$$

Soit, à 25°C, en injectant toutes les valeurs des constantes dans la relation précédente :

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2}$$

avec :

- $i_p$  : intensité en courant du pic rédox (en A)
- $F$  : constante de Faraday (en C.mol<sup>-1</sup>)
- $R$  : constante des gaz parfaits (en J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>)
- $T$  : température (en K)
- $n$  : nombre d'électrons transféré lors de la réaction rédox
- $A$  : aire de l'électrode (en cm<sup>2</sup>)
- $D_0$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)
- $C_0^*$  : concentration de l'espèce électroactive (en mol.cm<sup>-3</sup>)
- $v$  : vitesse de balayage (en V/s)

Il est donc possible de voir que l'intensité en courant des pics rédox est directement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage :

$$i_p \propto v^{1/2}$$

Or, les notions de charge ( $q$  en C), de capacité ( $C$  en F) et d'intensité du courant ( $i$  en A) sont reliées par les relations :

$$q = it$$

$$i = \frac{C}{U}$$

avec :

- $t$  : temps (en s)
- $U$  : potentiel (en V)

Sachant cela, il devient possible de réécrire la relation de proportionnalité précédente :

$$q \propto \frac{1}{v} \cdot v^{1/2} \implies q \propto v^{-1/2}$$

À partir de là, les conditions aux limites donnent :

- Pour  $v \rightarrow +\infty$ , ceci correspond aux phénomènes ne pouvant se produire qu'en surface de l'électrode,  $q \rightarrow q_{\text{externe}}$  :

$$q = \frac{\text{Constante}}{v^{1/2}} + q_{\text{externe}}$$

- Pour  $v \rightarrow 0$ , les ions ont suffisamment de temps pour diffuser dans le matériau et pour réagir. Dans ce cas, tous les phénomènes rédox se déroulant au coeur ou en surface de l'électrode sont pris en considération et  $q \rightarrow q_{\text{totale}}$  :

$$\frac{1}{q} = \text{Constante} \times v^{1/2} + \frac{1}{q_{\text{totale}}}$$

En traçant d'une part  $q$  en fonction de  $v^{-1/2}$  et d'autre par  $1/q$  en fonction de  $v^{1/2}$ , il devrait donc être possible de remonter aux valeurs  $q_{\text{externe}}$  et  $q_{\text{totale}}$ .

### **Application aux oxyhydroxydes de cobalt**

Les courbes obtenues pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt étudiés sont visibles dans la figure 3-18. Des phénomènes de chutes ohmiques liées à la présence de résistances intrinsèques au système permettent d'expliquer la perte de linéarité observée lorsque la vitesse de balayage devient trop élevée.

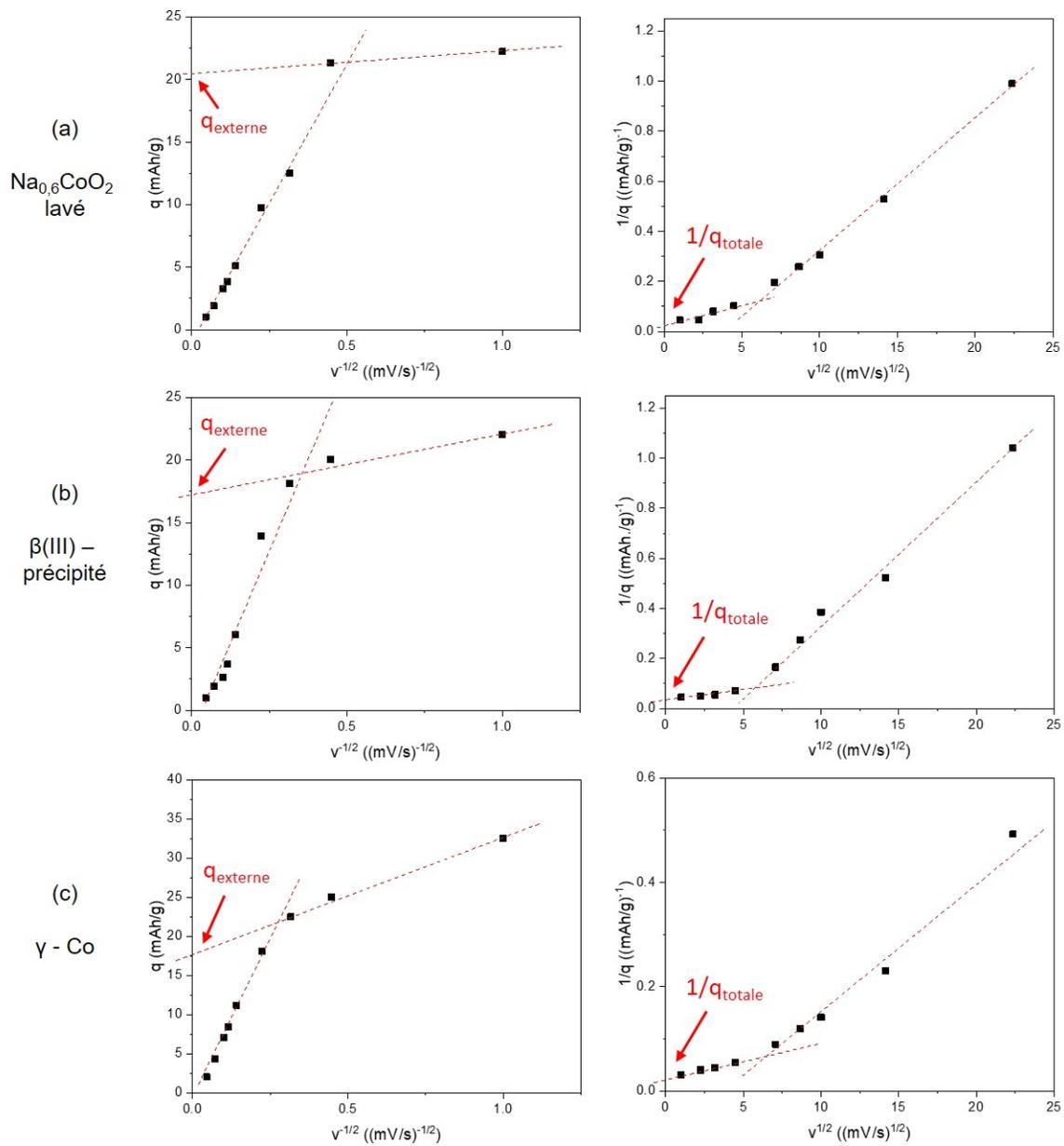


FIGURE 3-18 – Extrapolations à  $v \rightarrow +\infty$  de  $q = f(v^{-1/2})$  et à  $v \rightarrow 0$  de  $1/q = f(v^{1/2})$  pour les matériaux a)  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé, b)  $\beta(\text{III})$ -précipité et c)  $\gamma$ -Co pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et 500 mV/s dans KOH 5M

Toutes les valeurs  $q_{\text{totale}}$ ,  $q_{\text{externe}}$  et  $q_{\text{interne}}$  déterminées à partir de la méthode de Trasatti et al. pour les matériaux  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\gamma - \text{Co}$  sont consignées dans le tableau 3.6.

	$q_{\text{totale}}$	$q_{\text{externe}}$	$q_{\text{interne}}$
<b><math>\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2</math> lavé</b>	47 mAh/g (~ 380 F/g)	20,5 mAh/g (~ 165 F/g)	26,5 mAh/g (~ 215 F/g)
<b><math>\beta(\text{III}) - \text{précipité}</math></b>	31 mAh/g (~ 250 F/g)	17 mAh/g (~ 135 F/g)	14 mAh/g (~ 115 F/g)
<b><math>\gamma - \text{Co}</math></b>	49 mAh/g (~ 390 F/g)	18 mAh/g (~ 145 F/g)	31 mAh/g (~ 245 F/g)

Tableau 3.6 – Valeurs de  $q_{\text{totale}}$ ,  $q_{\text{externe}}$  et  $q_{\text{interne}}$  (en mAh/g et en F/g) déterminées par la méthode de Trasatti et al. dans KOH 5M pour les matériaux  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\gamma\text{-Co}$

Les capacités en  $\text{F.g}^{-1}$  obtenues expérimentalement dans la partie 3.3.2.3 (p. 141) lors de l'étude électrochimique à différents régimes montrent que même pour de faibles vitesses de balayage (1 mV/s), il n'est pas possible d'atteindre les valeurs déterminées grâce à la méthode de Trasatti et al. (cf. Tableau 3.6). Des différences de près de 200  $\text{F.g}^{-1}$ , 75  $\text{F.g}^{-1}$  et 130  $\text{F.g}^{-1}$  sont obtenues pour respectivement les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\gamma - \text{Co}$ .

En prenant l'hypothèse que tous les ions  $\text{Co}^{3+}$  présents dans les matériaux peuvent être convertis en  $\text{Co}^{4+}$  durant le processus d'oxydation, il est possible de définir une valeur de capacité théorique  $Q_{\text{th}}$  pouvant s'écrire :

$$Q_{\text{th}} [\text{mAh/g}] = \frac{nF}{3,6M_w}$$

avec :

- $n$  : le nombre d'électron impliqué dans les réactions rédox
- $F$  : la constante de Faraday ( $\sim 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

—  $M_w$  : la masse molaire du matériau (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Les résultats de l'application de cette formule pour les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés dans le cadre de cette thèse sont rapportés dans le tableau 3.7 et comparés avec les valeurs  $q_{\text{interne}}$  obtenues par la méthode de Trasatti et al..

	$M_w$	Nombre d'électrons échangés	$Q_{\text{th}}$	$q_{\text{interne}}$
<b>Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé</b>	101,95 g/mol	0,6	158 mAh/g	26,5 mAh/g
<b><math>\beta</math>(III) – précipité</b>	102,17 g/mol	0,8	210 mAh/g	14 mAh/g
<b><math>\gamma</math> - Co</b>	106,75 g/mol	0,4	100 mAh/g	31 mAh/g

Tableau 3.7 – Masses molaires (d'après les formules chimiques établies dans la partie 3.2.2.2 - p. 121), nombre d'électrons échangés et valeurs de capacité théorique ( $Q_{\text{th}}$ ) calculées grâce à la formule  $Q_{\text{th}} = \frac{nF}{3,6M_w}$  et comparaison avec les valeurs  $q_{\text{interne}}$  obtenues par la méthode de Trasatti et al. pour les matériaux Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé,  $\beta$ (III)-précipité et  $\gamma$ -Co

Avec la méthode de Trasatti et al. qui est basée sur les données expérimentales issues des courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à différentes vitesses, seules 17%, 7% et 31% des valeurs de capacité théorique sont respectivement extraites pour les phases Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé,  $\beta$ (III)-précipité et  $\gamma$  - Co. Ces pourcentages sont du même ordre de grandeur que ceux qui avaient été calculés par Godillot et al. pour des nanoparticules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [178]. Il avait alors été estimé que les mécanismes électrochimiques s'effectuaient en surface des matériaux sur 3-4 couches atomiques de cobalt, soit une épaisseur correspondant à une dizaine de nanomètres. Le fait de travailler avec des électrodes dites massives, auxquels viennent s'associer des problèmes de chutes ohmiques permet de donner une explication quant aux différences observées entre les valeurs  $Q_{\text{th}}$  et  $q_{\text{interne}}$ . En effet, les matériaux n'étant pas conditionnés sous la forme de couches minces, il est possible que les ions ne puissent pas diffuser dans

toute l'électrode empêchant donc les mécanismes de stockage de charge faradiques de se produire, ce qui engendre de ce fait des pertes de capacité.

Les charges  $q_{\text{totale}}$ ,  $q_{\text{externe}}$  et  $q_{\text{interne}}$  étant maintenant connues, il devient possible d'évaluer pour chacun des matériaux, les parts liées au stockage capacitif ( $C_{\text{externe}}$ ) et celles issues des réactions rédox ( $C_{\text{interne}}$ ). Les relations utilisées sont les suivantes :

$$C_{\text{externe}}(\text{en } \%) = \frac{C_{\text{externe}}}{C_{\text{totale}}} \times 100$$

$$C_{\text{interne}}(\text{en } \%) = \frac{C_{\text{totale}} - C_{\text{externe}}}{C_{\text{totale}}} \times 100$$

La figure 3-19 permet de mieux rendre compte de l'apport qu'amène chacune de ces contributions à la capacité totale et ce, pour les différents oxyhydroxydes étudiés.

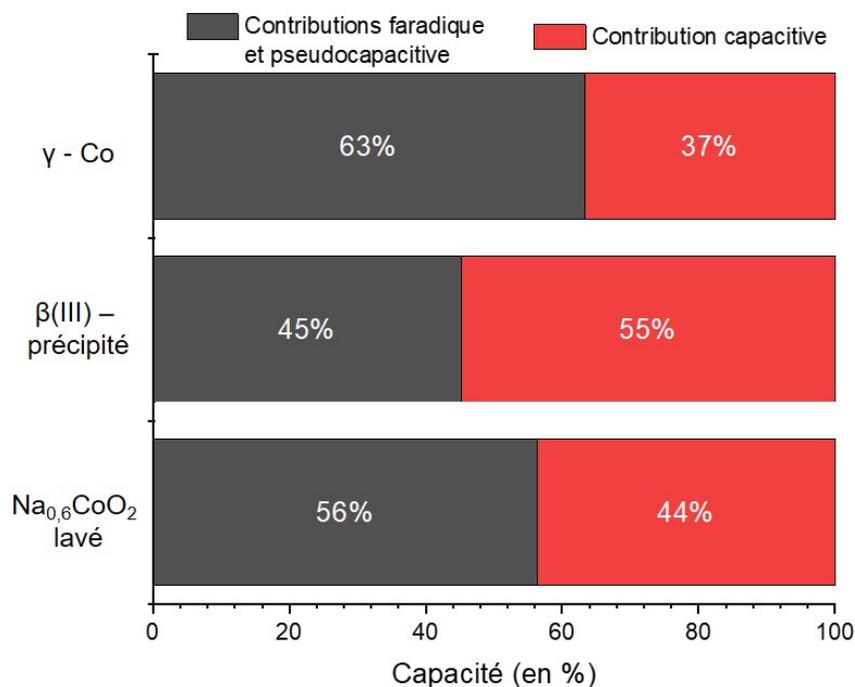


FIGURE 3-19 – Contributions des différents mécanismes de stockage des charges (capacité de double couche et faradique/pseudocapacitif) déterminées par la méthode de Trasatti pour les matériaux  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta$ (III)-précipité et  $\gamma$ -Co dans KOH 5M

L'analyse de ce graphique amène la réflexion suivante : la phase présentant la contribution capacitive la plus importante est le matériau  $\beta$ (III)-précipité, ce qui est cohérent avec le fait que la surface BET est la plus grande dans ce cas ( $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour  $\beta$ (III)-précipité contre 20 à  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les deux autres phases).

## La méthode Dunn

### 1<sup>re</sup> étape :

Toujours dans l'optique d'évaluer et de comparer l'importance des différents mécanismes de stockage des charges sur les capacités finales obtenues pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt, une autre approche a été envisagée. L'étude du com-

portement électrochimique de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (anatase) a conduit Dunn et al. à développer une méthode capable de séparer les contributions limitées par la diffusion (partie faradique), des autres (parties capacitive et pseudocapacitive) [8, 331]. Elle repose sur la théorie que, pour un potentiel fixé, le courant mesuré lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique obéit à une loi de puissance de type :

$$i(V) = av^b$$

avec :

- $V$  : potentiel
- $i$  : intensité du courant mesuré
- $v$  : vitesse de balayage
- $a$  et  $b$  : 2 paramètres ajustables

En traçant  $\log(i)$  en fonction de  $\log(v)$ , pour un potentiel  $V$  donné, il est ainsi possible de remonter aux paramètres  $a$  (ordonnée à l'origine) et  $b$  (pente de la droite). Deux valeurs remarquables de  $b$  correspondant à deux cas limites peuvent être obtenues. Dans la situation où  $b = 0,5$ , le courant est proportionnel à la racine carré de la vitesse de balayage et cela signifie que la réponse en courant est contrôlée par la diffusion, ce qui est typique d'un mécanisme gouverné par des réactions rédox. À contrario, lorsque le courant est directement proportionnel à la vitesse de balayage, ce qui correspond donc à  $b = 1$ , seule la contribution capacitive est en mesure de s'exprimer. Des valeurs situées entre 0,5 et 1 (non inclus) sont considérées comme rendant compte d'un comportement pseudocapacitif.

## 2<sup>e</sup> étape :

En utilisant les considérations précédentes, le courant mesuré pour un potentiel fixé peut donc s'exprimer par la combinaison de deux termes dépendant tous deux de la vitesse de balayage et traduisant soit les mécanismes surfaciques (stockage capacitif de double couche dépendant de  $v$ ), soit ceux limités par la diffusion (stockage faradique des charges dépendant de  $v^{1/2}$ ). Son expression est la suivante :

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

En divisant  $i(V)$  par  $v^{1/2}$ , la relation précédente devient alors :

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2$$

avec :

- $V$  : potentiel
- $i$  : intensité du courant mesuré
- $v$  : vitesse de balayage
- $k_1$  et  $k_2$  : 2 paramètres ajustables

En traçant  $\frac{i}{v^{1/2}}$  en fonction de  $v^{1/2}$  (sur la base des courbes de la Figure 3-13 - p. 142), il devient ainsi possible de déterminer les facteurs  $k_1$  (pente de la droite) et  $k_2$  (ordonnée à l'origine). Ainsi, pour un potentiel donné, une quantification de la part de chacun des mécanismes sur l'intensité du courant mesurée peut être établie. Cette méthode nécessite toutefois au préalable, pour chaque matériau à étudier, de suivre une certaine procédure, à savoir :

1. Recueillir les voltammogrammes pour plusieurs vitesses de balayage (typiquement entre 1 et 10 mV/s)
2. Fixer un potentiel  $V$  et lire le courant (soit en charge, soit en décharge) sur les différentes courbes de voltampérométrie cyclique
3. Répéter l'étape 2 pour chaque potentiel voulu
4. Tracer  $\frac{i}{v^{1/2}}$  en fonction de  $v^{1/2}$
5. Déterminer  $k_1$  et  $k_2$  pour chaque  $V$

Il est ensuite envisageable de recréer les voltammogrammes en y faisant figurer à la fois les contributions liées aux mécanismes de surface et celles qui sont restreintes par la diffusion. Ainsi, plus le nombre de potentiels étudié est grand, meilleure sera la résolution et donc la reconstitution des courbes de voltampérométrie cyclique.

### **Application de la 1<sup>re</sup> étape de la méthode Dunn aux oxyhydroxydes de cobalt**

Les courbes obtenues pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt pour 2 valeurs de potentiels fixées à 0,3 V (correspondant à une région où un comportement de type "batterie" est attendu - cf. Figure 3-12 - p. 138) et 0,45 V vs NHE (correspondant plutôt à une zone avec un comportement de type capacitif/pseudocapacitif) dans KOH 5M sont à retrouver dans la figure 3-20.

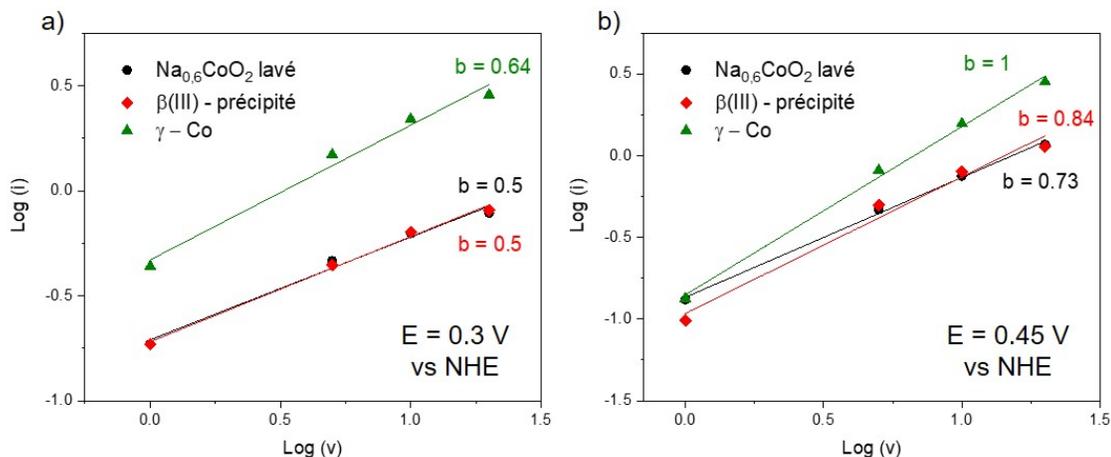


FIGURE 3-20 – Valeurs de  $b$  pour les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés ( $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\gamma$ -Co) dans KOH 5M pour des potentiels fixés à a) 0,3 V et b) 0,45 V vs NHE. Leurs valeurs ont été extraites des courbes  $\log(i) = f(\log(v))$  pour des vitesses de balayage situées entre 1 et 20 mV/s et en utilisant la partie en charge de la courbe de voltampérométrie cyclique

L'analyse des courbes ainsi que l'extraction des valeurs de  $b$  par régression linéaire montrent que pour un potentiel de 0,3 V vs NHE, le stockage des charges est dominé par un mécanisme de diffusion semi-infinie ( $b = 0,5$ ) caractéristique de processus faradiques dans le cas des matériaux  $\beta(\text{III})$ -précipité et  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé tandis que pour la phase  $\gamma$ -Co, une valeur intermédiaire de  $b = 0,64$ , caractéristique d'un processus de stockage des charges pseudocapacitif est obtenu. En passant le potentiel de 0,3 V à 0,45 V vs NHE, une augmentation générale du facteur  $b$  est remarquée avec des valeurs oscillant entre 0,73 pour  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé et 1 pour  $\gamma$ -Co, signifiant dans ce cas la prédominance d'une diffusion des ions limitée à la surface et spécifique d'un mécanisme de type pseudocapacitif (pour  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé et  $\beta(\text{III})$ -précipité) et capacitif (pour  $\gamma$ -Co).

Ces tracés permettent de confirmer que la signature électrochimique observée à 0,3 V vs NHE est, comme attendu d'après les courbes de voltampérométrie cyclique de la figure 3-12-a (p. 138), majoritairement due à des réactions rédox s'effectuant

au coeur des matériaux tandis qu'à 0,45 V vs NHE, ce sont plutôt des stockages de charge capacitifs et pseudocapacitifs qui s'opèrent.

En conclusion, combiner l'approche de Trasatti et al. avec celle de Dunn et al. permet dans des conditions optimales de découpler les 3 mécanismes de stockage des charges et de mieux comprendre les processus électrochimiques impliqués lors du cyclage. Malheureusement, dans le cadre de cette thèse, le changement de l'allure générale des voltammogrammes associé à un déplacement en potentiel des pics rédox lorsque la vitesse de balayage varie rend impossible l'application de la seconde étape de la méthode de Dunn et al. pour les oxyhydroxydes de cobalt étudiés. Initialement développée et utilisée pour des couches minces, seul un ordre d'idée de la contribution des parts capacitives et faradiques/pseudocapacitives sur la capacité totale a pu être donné grâce à la méthode de Trasatti et al. (cf. Figure 3-19 - p. 160).

### **3.3.3.2 Considérations rencontrées dans la littérature**

L'analyse chimique des différents oxyhydroxydes a montré que le cobalt est initialement présent sous 2 degrés d'oxydation : +III et +IV (cf. partie 3.2.2.2 - p. 121). Comme montré dans la figure 3-21, leur cyclage électrochimique à 5 mV/s dans KOH 5M fait apparaître au moins 3 couples de pics rédox distincts.

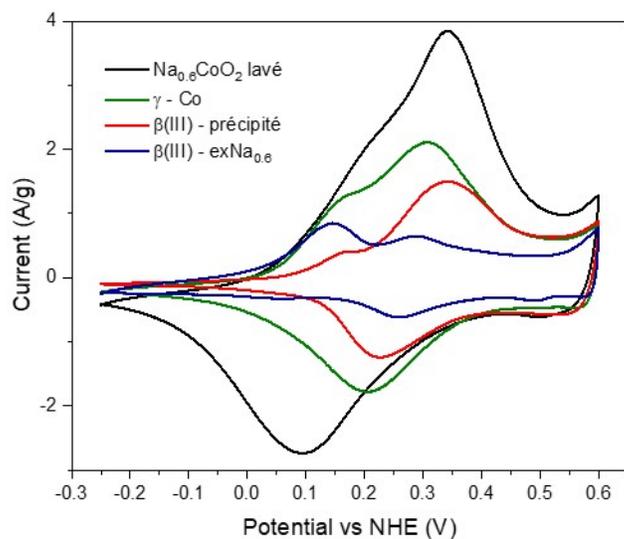


FIGURE 3-21 – Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des différents oxyhydroxydes de cobalt dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction visibles sur les courbes de voltampérométrie cyclique pour chaque couple et chaque phase sont rapportées dans le tableau 3.8.

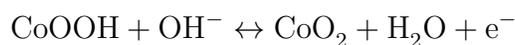
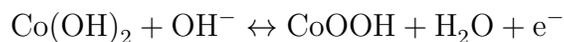
	Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé	γ - Co	β(III) – exNa <sub>0,6</sub>	β(III) – précipité
<b>Couple rédox 1</b>	<u>Oxydation :</u> 0,2V	<u>Oxydation :</u> 0,17V	<u>Oxydation :</u> 0,15V	<u>Oxydation :</u> 0,17V
	<u>Réduction :</u> Non visible	<u>Réduction :</u> Non visible	<u>Réduction :</u> 0,06V	<u>Réduction :</u> Non visible
<b>Couple rédox 2</b>	<u>Oxydation :</u> 0,34V	<u>Oxydation :</u> 0,3V	<u>Oxydation :</u> 0,29V	<u>Oxydation :</u> 0,33V
	<u>Réduction :</u> 0,1V	<u>Réduction :</u> 0,2V	<u>Réduction :</u> 0,25V	<u>Réduction :</u> 0,22V
<b>Couple rédox 3</b>	<u>Oxydation :</u> 0,6V		<u>Oxydation :</u> 0,6V	
	<u>Réduction :</u> 0,5V		<u>Réduction :</u> 0,5V	

Tableau 3.8 – Valeurs des potentiels d’oxydation et de réduction (en V) issues des voltammogrammes enregistrés dans KOH 5M entre -0,25 et 0,6 V vs NHE à 5 mV/s pour les matériaux Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> lavé, β(III)-précipité, β(III) – exNa<sub>0,6</sub> et γ-Co

Dans ces structures, le cobalt, lorsqu’il est soumis à des cycles de charge/décharge entre -0,25 et 0,6 V vs NHE est donc susceptible d’exister sous 3 états d’oxydation différents. Deux réactions rédox peuvent alors être envisagées lors du cyclage électrochimique de ces oxyhydroxydes dans un milieu alcalin :



Le pic d’oxydation observé pour les plus faibles potentiels (couple rédox 1) résulte très probablement du passage d’un cobalt divalent (Co<sup>2+</sup>) à un cobalt trivalent (Co<sup>3+</sup>). Les deux autres pics peuvent, eux, être attribués à des transitions Co<sup>3+</sup> - Co<sup>4+</sup>. Dans la littérature, de nombreuses études rattachent les pics faradiques du cobalt aux réactions rédox suivantes [199, 332, 333] :



La formation d'une phase de type  $\text{CoO}_2$  semble toutefois peu probable. En effet, Simmons et al. ont montré qu'il était possible d'atteindre cette dernière par oxydation anodique d'un hydroxyde de cobalt  $\text{Co(OH)}_2$  lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 0,9 V vs SCE (soit  $\sim 1,15$  V vs NHE) [334]. Il est également reporté que cet oxyde, connu pour son instabilité à l'air, peut être obtenu par délithiation électrochimique de composés de type  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  mais ceci nécessite, là aussi, l'utilisation de potentiels très élevés [335–339]. M. Butel a étudié, dans le cadre de sa thèse, les mécanismes électrochimiques impliqués lors du cyclage de différentes phases cobaltées (des (oxy)hydroxydes de type  $\beta$ ,  $\gamma$  ou encore des oxydes comme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) dans un milieu alcalin concentré, sous de très faibles vitesses de balayage (entre 40 et 113 mV/h) [317]. Kamath et al., par études électrochimiques de films minces de  $\text{Co(OH)}_2$  dans différents milieux basiques couplées à des techniques de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge ont réussi à mettre en avant un mécanisme d'oxydation de l'hydroxyde de cobalt s'effectuant par une désintercalation successive des protons situés dans l'espace interfeuillet. Cela conduisant même jusqu'à l'obtention d'une phase de type  $\text{H}_{0,3}\text{CoO}_2$  pour un potentiel d'environ 0,55 V vs NHE [340, 341]. La figure 3-22 synthétise donc, sur la base de ces différents travaux, les phases pouvant se former lors du cyclage d'oxyhydroxydes de cobalt dans KOH. Les phases  $\beta'$ (III) et  $\beta''$ (III) sont ici considérées comme étant des phases  $\beta$ (III) –  $\text{H}_x\text{CoO}_2$  de plus en plus déficitaires en protons.

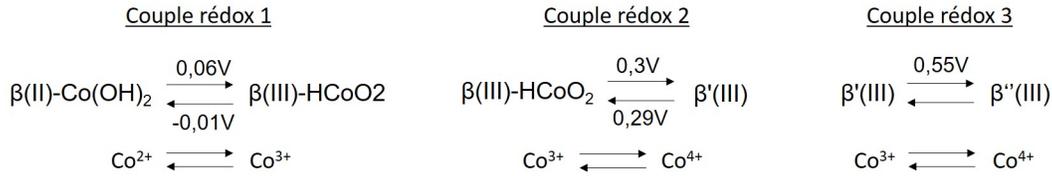


FIGURE 3-22 – Schéma résumant les différentes phases pouvant se former lorsqu’une expérience de cyclage est menée sur un oxyhydroxyde de cobalt dans un milieu alcalin. Les potentiels indiqués sont exprimés par rapport à NHE

En conclusion, bien que les potentiels ne concordent pas forcément avec ceux rapportés dans la littérature, il est tout à fait envisageable d’étendre ces conclusions aux différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés dans le cadre de cette thèse. Ainsi, il devient possible de donner une explication quant aux multiples mécanismes s’effectuant lors du cyclage de ces matériaux en milieu alcalin. Le premier couple rédox ( $V_{\text{ox}} \sim 0,17 \text{ V}$  et  $V_{\text{red}} \sim 0,06 \text{ V}$ ) peut donc être attribué au passage d’une phase  $\beta(\text{II}) - \text{Co}(\text{OH})_2$  à une phase  $\beta(\text{III}) - \text{HCoO}_2$  stoechiométrique (degré d’oxydation du cobalt = +3). Les deuxième et troisième pics rédox visibles à potentiel croissant sur les courbes de voltampérométrie cyclique sont très probablement dûs à un changement de degré d’oxydation du cobalt qui passe de  $\text{Co}^{3+}$  à  $\text{Co}^{4+}$ . Ce changement de valence du métal s’accompagne d’une désintercalation de plus en plus importante de protons de l’espace interfeuillet jusqu’à former une phase  $\beta''(\text{III})$ , proche de celle décrite par Kamath et al. et de formule  $\text{H}_{0,3}\text{CoO}_2$ .

### 3.3.3.3 Étude structurale par diffraction des rayons X des différents oxyhydroxydes de cobalt lors du cyclage

L’étude en cyclabilité des différents oxyhydroxydes de cobalt (partie 3.3.2.5 - p. 147) a montré qu’au fur et à mesure de l’avancée du cyclage, une diminution plus ou moins marquée des performances électrochimiques était observée. Dans le but de comprendre cette perte de capacité, une étude structurale par diffraction des rayons X a été menée.

La figure 3-23 montre l'évolution des diffractogrammes de rayons X avant et après 3300 cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M pour les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés. Un changement de structure est constaté pour les phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé (Figures 3-23 c-d) et  $\gamma - \text{Co}$  (Figures 3-23 e-f). Un effondrement et un élargissement asymétrique des raies (00l) pouvant même entraîner une absence totale de la raie (003) sont observés. Dans ce type d'électrolyte, il y a très probablement un mécanisme d'échange entre les protons localisés dans l'espace interfeuillelet et les ions alcalins du milieu qui s'effectue. Ceci conduit localement à un désordre structural dans l'empilement des feuillettes (interstratification) et à une réorganisation de l'espace interfeuillelet, confirmant ainsi les observations faites sur les diffractogrammes. Seule la phase  $\beta(\text{III})$ -précipité ne semble pas avoir subi de changement après 3300 cycles de chronopotentiométrie dans KOH 5M (Figures 3-23 a-b). Possédant un plus grand nombre de protons dans l'espace interfeuillelet ( $\text{H/Co} = 1,58$ ) que les composés  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé ( $\text{H/Co} = 0,61$ ) et  $\gamma - \text{Co}$  ( $\text{H/Co} = 0,86$ ), le matériau obtenu par précipitation doit sûrement subir un plus grand nombre de cycles pour observer une altération de sa structure et ce, malgré les modifications de la composition de l'espace interfeuillelet. L'intégrité des feuillettes est toutefois conservée puisqu'aucun changement majeur sur les raies (110) ( $2\theta_{\text{Co}} \approx 78^\circ$ ), correspondant à deux fois la distance métal-métal, ne peut être distingué en diffraction des rayons X.

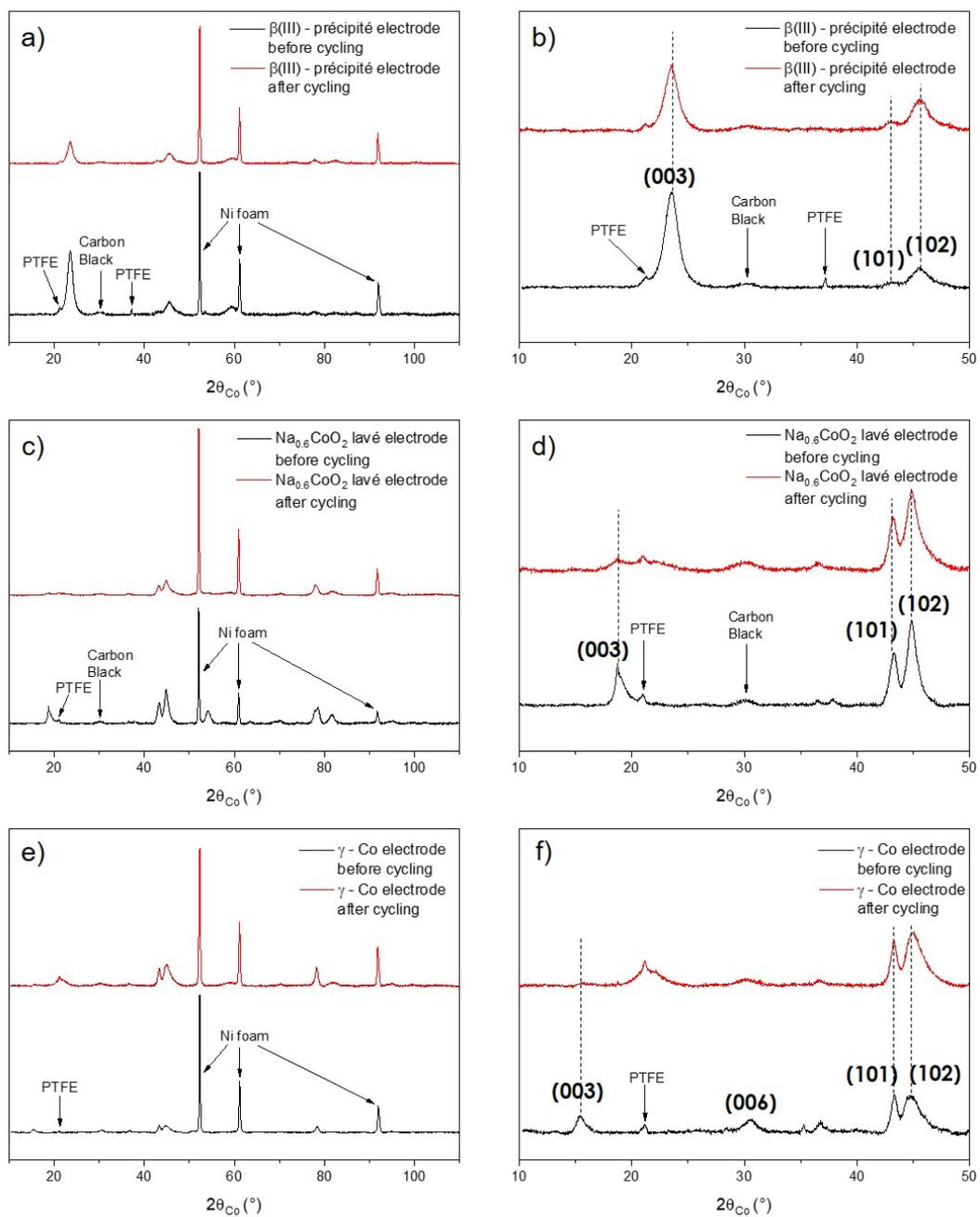


FIGURE 3-23 – Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après 3300 cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 10 et  $50^\circ$  ( $2\theta_{Co}$ ) pour a-b) la phase  $\beta(III)$ -précipité, c-d) la phase  $Na_{0.6}CoO_2$  lavé et e-f) la phase  $\gamma$ -Co

Les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés ont également été soumis à des tests de vieillissement à température ambiante dans le même milieu ayant servi à déterminer la cyclabilité des matériaux, c'est à dire KOH 5M. Le but étant de déceler une quelconque évolution structurale à long terme dans des environnements exigeants et corrosifs. L'objectif était aussi de pouvoir découpler le vieillissement induit par le cyclage (vieillissement électrochimique) et celui inféré par l'électrolyte (vieillissement chimique). Les résultats obtenus sont à retrouver dans la figure 3-24.

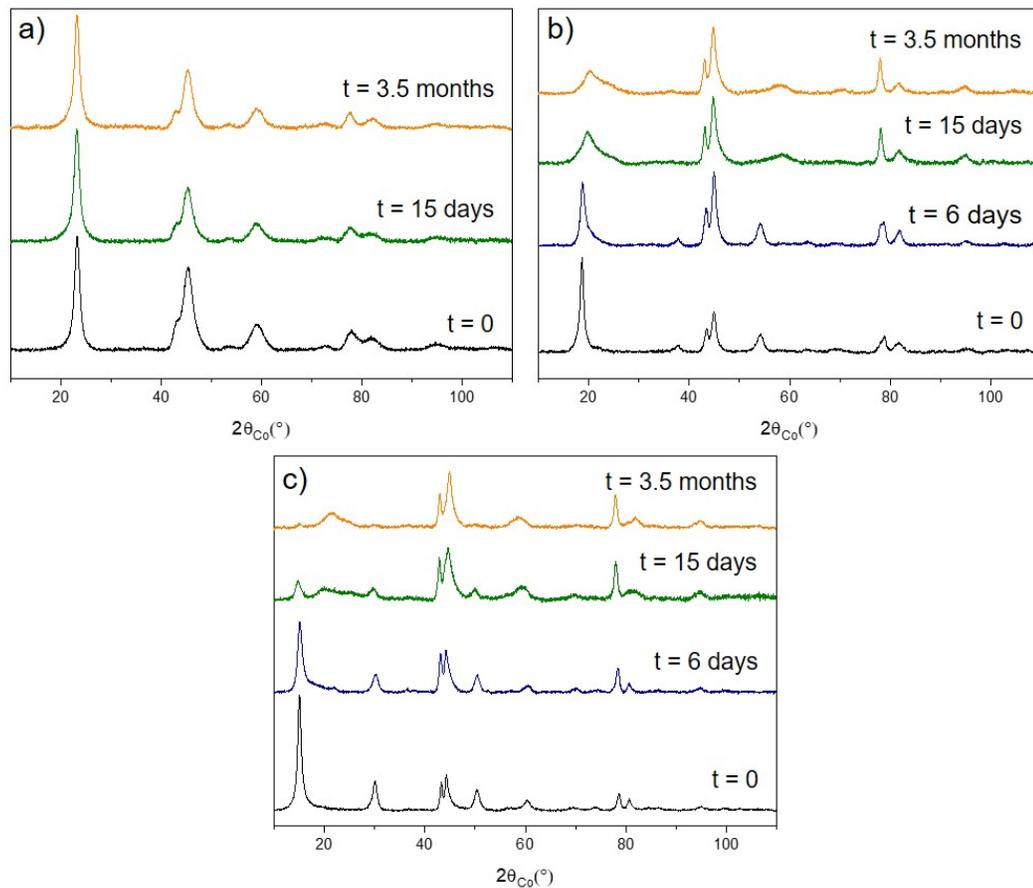


FIGURE 3-24 – Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après vieillissement durant 6 jours, 15 jours et 3,5 mois dans KOH 5M à température ambiante pour les phases a)  $\beta(\text{III})$ -précipité, b)  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé et c)  $\gamma\text{-Co}$

Pour le matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité, aucun changement dans l'allure des diffractogrammes n'est observé, aussi bien après 15 jours que 3,5 mois dans KOH 5M. Que ce soit par l'action répétée de cycles de charge-décharge galvanostatiques ou par maturation chimique, cette phase présente donc une grande stabilité structurale. À contrario, les matériaux  $\gamma - \text{Co}$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé présentent une évolution de leur structure. Comme lors de l'étude en cyclabilité, un effondrement s'accompagnant d'un élargissement asymétrique des pics de diffraction (001) sont mis au jour par diffraction des rayons X (Figures 3-24 b-c). Dès le 6ème jour de vieillissement, un élargissement de la raie (003) commence à être distingué mais les transformations structurales ne deviennent particulièrement visibles qu'après 15 jours. En présence de KOH, ces deux oxyhydroxydes de cobalt évoluent spontanément en une phase turbostratique, sans qu'aucune relation d'ordre entre les différents feuillets  $\text{CoO}_2$  ne puisse être déterminée. Ces modifications sont à rapprocher des études menées par Douin et al. concernant le vieillissement chimique de la phase  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  dans KOH 8M, alors utilisée comme additif conducteur pour batteries Ni-MH [342]. Il a notamment été montré que des réactions topotactiques d'échange/d'insertion de protons,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou encore de molécules d'eau conduisaient à la transformation de  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  en phases de type  $\gamma - \text{Co}$  et  $\beta(\text{III})$  via la formation d'une phase interstratifiée. Ce mécanisme est schématiquement représenté dans la figure 3-25.

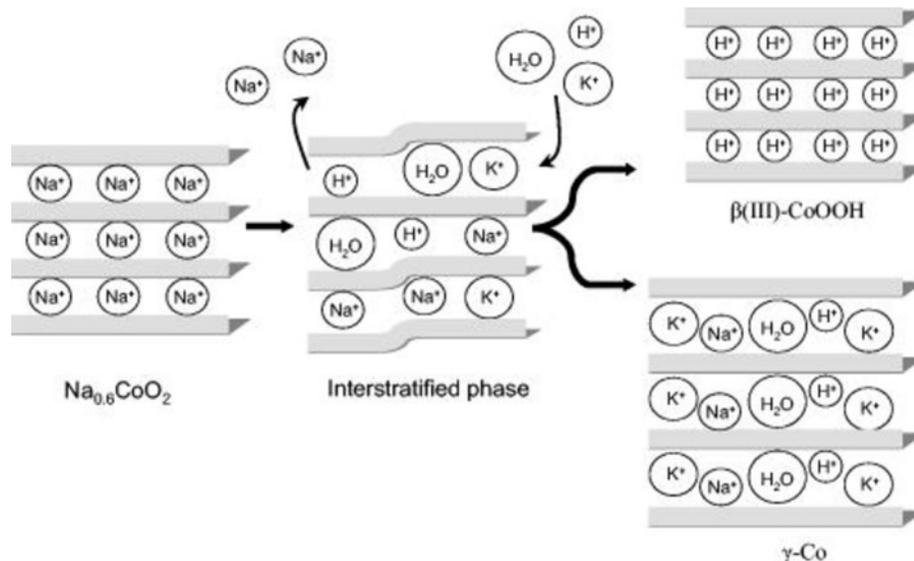


FIGURE 3-25 – Représentation schématique du mécanisme impliqué dans la transformation de la phase  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  en  $\gamma\text{-Co}$  et  $\beta(\text{III})$  pendant le vieillissement dans  $\text{KOH}$  8M - d’après [342]

Contrairement à l’étude de Douin et al., lorsqu’un matériau nanométrique (cas du  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  lavé) est vieilli chimiquement dans  $\text{KOH}$  5M, aucune phase  $\gamma\text{-Co}$  ne se forme. Seule la différence de concentration du milieu dans lequel a été menée le vieillissement chimique pourrait expliquer les différences observées. En effet, opter pour des milieux plus concentrés permet de ce fait d’augmenter la quantité d’espèces en solution pouvant potentiellement s’insérer dans la structure et donc conduire à la formation de la phase  $\gamma\text{-Co}$ .

Il est important de noter qu’après 6 jours de maturation dans  $\text{KOH}$  5M, correspondant au temps nécessaire pour effectuer 3300 cycles, aucune transformation significative des phases n’a été observée. Ceci permet de confirmer que les changements de structure observés sont majoritairement dûs aux multiples réactions rédox intervenant lors des nombreux cycles de chronopotentiométrie plutôt qu’au vieillissement dans l’électrolyte.

En conclusion, le but de cette partie était, par une étude systématique, de définir l'oxyhydroxyde de cobalt ayant les caractéristiques les plus favorables pour pouvoir être ensuite intégré dans un dispositif complet. Le matériau idéal n'existant pas, il a donc été nécessaire de faire un choix. La phase  $\gamma$  - Co présentant entre autres une certaine mésoporosité, la plus grande capacité (200 F.g<sup>-1</sup> dans KOH 5M), les meilleures conductivités électroniques ( $\sigma \simeq 3$  S.cm<sup>-1</sup>) et propriétés diffusionnelles, a ainsi été sélectionnée. L'énergie stockée dans un supercondensateur étant directement proportionnelle au carré de la tension par la relation  $E = \frac{1}{2} CV^2$ , il a été nécessaire d'utiliser des milieux électrolytiques non aqueux afin de compenser l'étroitesse de la fenêtre de travail des milieux aqueux et d'atteindre des densités d'énergie plus importantes. Thales Research & Technology a notamment développé un électrolyte fonctionnant sur une plage de potentiel de 4,4 V associant un solvant organique - la  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) - et un liquide ionique - le 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethane sulfonyl)imide (EMITFSI) [129]. La suite de l'étude consiste donc à assembler un supercondensateur asymétrique et à tester ses performances dans deux électrolytes différents : KOH 5M et un mélange GBL/EMITFSI.

### 3.4 Développement et étude d'un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/Carbone activé

Développer un supercondensateur asymétrique nécessite de connaître les propriétés électrochimiques de chacune des électrodes en effectuant des mesures de voltampérométrie cyclique afin d'en déterminer les gammes de stabilité en potentiel et les capacités spécifiques. Ces mesures sont d'autant plus importantes que la nature des électrodes et leurs modes de stockage des charges sont différents. Cette démarche est préliminaire, dans le but de pouvoir procéder à l'équilibrage des charges de telle sorte que la capacité en décharge soit maximale. Ainsi, en assemblant deux électrodes travaillant sur une plage de potentiel séparée, il est possible d'augmenter la tension

de fonctionnement du dispositif et donc l'énergie stockée. Cette association permet également de tirer le meilleur parti de chacun des deux matériaux, à savoir : la grande capacité de l'oxyhydroxyde de cobalt (électrode pseudocapacitive) et la puissance/la très bonne cyclabilité des matériaux carbonés (électrode capacitive).

### 3.4.1 Étude dans KOH 5M

#### 3.4.1.1 Choix et caractérisations de l'électrode négative

Connaissant déjà les caractéristiques chimiques et électrochimiques de l'oxyhydroxyde  $\gamma$ -Co dans KOH 5M, il a été nécessaire de trouver un matériau d'électrode négative possédant de bonnes propriétés de conduction électronique et une surface spécifique élevée. Le choix s'est donc porté sur un carbone activé YP50F commercialisé par la marque japonaise Kuraray<sup>®</sup>. Il est référencé comme étant issu de la carbonisation de la noix de coco. Une étape d'activation physique permettant d'accroître sa porosité est également mentionnée. Respectivement par la méthode t-plot et BET, des volumes de pores de  $0,7 \text{ mL.g}^{-1}$  et des surfaces spécifiques d'environ  $1600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ont été mesurées par le fabricant. Les images MEB de la figure 3-26 montrent que des particules de taille comprise entre  $3$  et  $15 \mu\text{m}$  composent ce matériau.

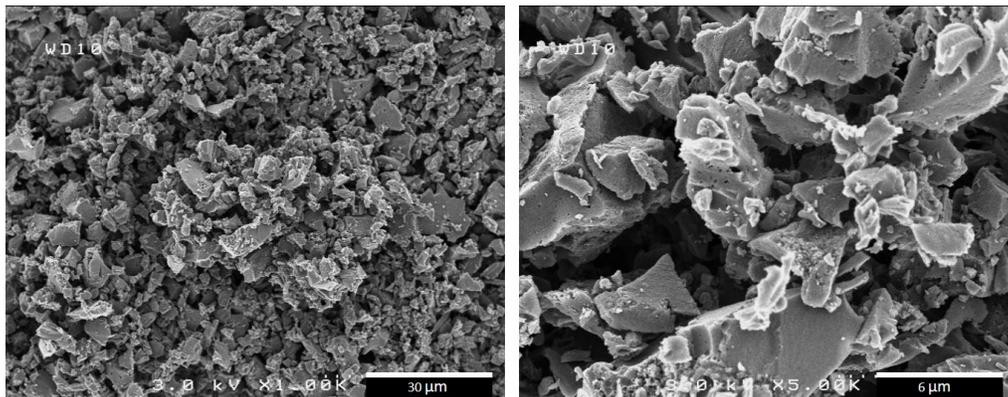


FIGURE 3-26 – Images MEB du carbone activé YP50F (Kuraray<sup>®</sup>) utilisé en tant qu'électrode négative dans cette étude

Comme dans le cas des phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$  et  $\gamma - \text{Co}$ , le carbone activé a été mis sous forme de films pressés sur une mousse de Ni afin d'en étudier les propriétés électrochimiques dans KOH 5M. Une maximisation des performances a été obtenue pour un film composé à 80% de matériau actif (YP50F), 15% de noir de carbone et 5% de PTFE (résultats non présentés ici). La figure 3-27 montre les voltammogrammes obtenus en configuration 3 électrodes à 5 mV/s pour une électrode de carbone activé cyclée avec des bornes de potentiel variant entre -1,05 et 0,25 V vs NHE. Les valeurs de courant et de capacité sont toutes rapportées à la masse de matériau actif constituant l'électrode. Les courbes de voltampérométrie cyclique présentent une forme quasi-rectangulaire, caractéristique d'un matériau où le stockage des charges est purement capacitif. Ici, il s'effectue par l'adsorption d'ions à l'interface matériau actif/électrolyte via la formation d'une double couche électrochimique. Entre -0,85 et 0,25 V vs NHE, la capacité en charge étant identique à la capacité en décharge, cela démontre que les processus électrochimiques impliqués se font de manière réversible. Une capacité en décharge de 49 mAh.g<sup>-1</sup> soit 160 F.g<sup>-1</sup> a été calculée sur la plage de potentiel définie ci-dessus. En outre, lorsque la borne inférieure de cyclage est fixée à -1,05 V vs NHE, un pic correspondant à un intense dégagement de H<sub>2</sub> lié à la réduction de l'électrolyte est visible sur le voltammogramme.

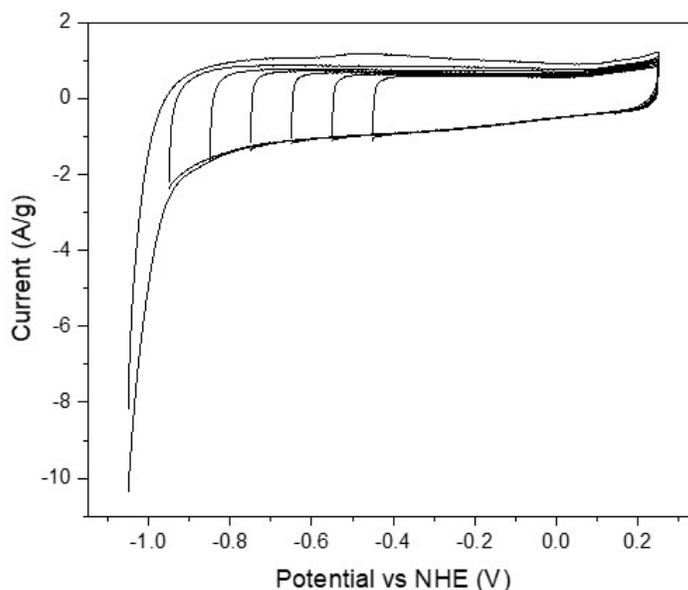


FIGURE 3-27 – Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour le carbone activé YP50F dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s et pour des potentiels variant entre -1,05 et 0,25 V vs NHE

Comme démontré lors de l'étude sur les oxyhydroxydes de cobalt, le signal de la mousse de Ni est négligeable face à celui du carbone activé YP50F. Sa participation ne sera donc pas prise en compte lors de l'étude du supercondensateur hybride.

#### 3.4.1.2 Équilibrage des électrodes

Le bon fonctionnement d'un supercondensateur asymétrique nécessite de passer par une étape d'équilibrage des électrodes, de telle sorte que sa capacité en décharge soit la plus élevée possible. La quantité de charges totale emmagasinée par le système complet étant limitée par le matériau possédant la plus faible capacité, il convient donc d'égaliser les charges, de part et d'autre du séparateur. Adopter cette stratégie dans le cas de systèmes symétriques est relativement aisée mais ceci l'est beaucoup moins lorsque les deux électrodes ont des mécanismes de stockage des charges différents. Sur la figure 3-28, il est possible de voir que chacune des électrodes travaille sur

une plage de potentiels qui lui est propre avec seulement un très faible recouvrement des voltammogrammes. Leurs potentiels pourront donc évoluer de manière distincte garantissant ainsi une indépendance des deux électrodes. Toutefois, cette dernière rend encore plus complexe la phase d'équilibrage.

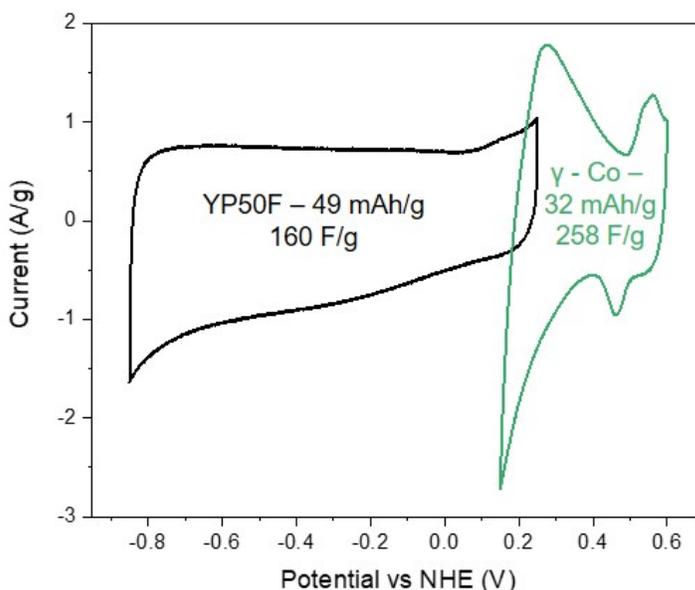


FIGURE 3-28 – Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues en configuration 3 électrodes pour le carbone activé YP50F (en noir) et l'oxyhydroxyde de cobalt  $\gamma$ -Co (en vert) dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s

Il a été vu dans les paragraphes précédents que le matériau carboné YP50F admet une capacité de  $49 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $160 \text{ F.g}^{-1}$ ) entre -0,85 et 0,25 V vs NHE. L'oxyhydroxyde de cobalt  $\gamma$  - Co possède une capacité de  $32 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $258 \text{ F.g}^{-1}$ ) entre 0,15 et 0,6 V vs NHE, légèrement supérieure à celle obtenue dans la partie 3.3.2.2 (p. 137), ce qui est probablement dû à une meilleure mise en forme de l'électrode. Toutes ces valeurs ont été recueillies par des techniques de voltampérométrie cyclique en configuration 3 électrodes à température ambiante dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s. Ainsi, un dispositif complet fonctionnant sur une plage de potentiels de 1,45 V peut être obtenu. L'allure des voltammogrammes étant modifiée

lorsque des réactions rédox sont mises en jeu, il devient donc nécessaire de considérer et d'étudier plusieurs rapports de charge entre électrodes positives et négatives.

En définissant  $q^+$  et  $q^-$  les quantités de charge respectivement des électrodes positives et négatives (en mAh),  $Q^+$  et  $Q^-$  leur capacité (en mAh.g<sup>-1</sup>) ainsi que  $m^+$  et  $m^-$  leur masse de matériau actif (en g), il est possible de relier toutes ces variables par les relations suivantes :

$$q^+ = Q^+ m^+$$

$$q^- = Q^- m^-$$

L'équilibrage des électrodes se traduit donc par l'égalité ci-dessous :

$$q^+ = q^-$$

Un rapport  $R$  entre les masses de matériau actif de l'électrode positive et de l'électrode négative peut ainsi être définie :

$$R = \frac{m^+}{m^-} = \frac{q^+ Q^-}{q^- Q^+}$$

L'application de cette dernière relation conduit à un équilibre théorique des charges pour une valeur  $R$  égale à 1,53 lorsqu'un supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$  est envisagé. Dans la suite de ce chapitre, différents ratios  $R$  seront considérés dans le but de définir le système complet ayant les meilleures performances électrochimiques.

### 3.4.1.3 Définition du système et mise en place des caractérisations électrochimiques

Les dispositifs complets conçus ont été étudiés en configuration 3 électrodes via l'utilisation d'une cellule Swagelok<sup>®</sup>. Un schéma de ce montage est visible dans la figure 3-29 et une description plus détaillée est donnée dans l'annexe F.

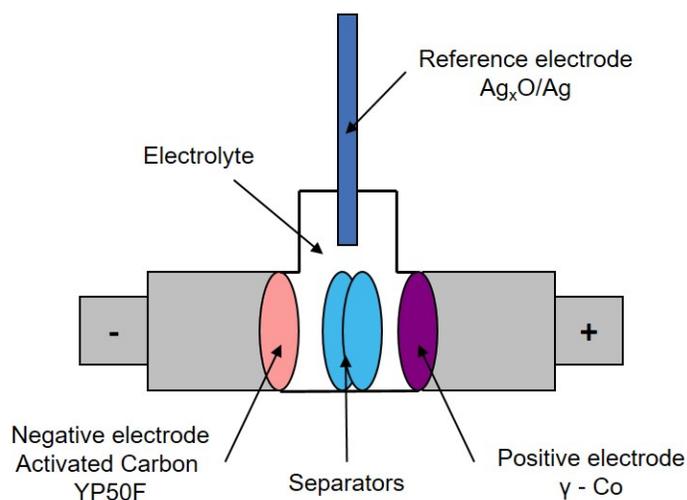


FIGURE 3-29 – Schéma de la cellule Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes utilisée pour l'étude des supercondensateurs hybrides

Cette conformation permet, grâce à la présence d'une électrode de référence  $\text{Ag}_x\text{O}/\text{Ag}$  immergée dans le milieu électrolytique, de visualiser/contrôler simultanément les potentiels absolus de l'électrode positive ( $\gamma - \text{Co}$ ) et de l'électrode négative (carbone activé YP50F) lorsque le potentiel de la cellule est imposé. La présence d'un excès d'électrolyte permet de s'affranchir d'éventuels problèmes liés à son oxydation/réduction pouvant entraîner à terme un dessèchement du système et ainsi créer des courts-circuits. De plus, le dispositif a été volontairement privé de son herméticité afin d'éviter tout risque de surpression induit par le rejet d' $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2$  lors du cyclage. Le principe de fonctionnement d'un supercondensateur asymétrique en charge et en décharge est schématiquement représenté dans la figure 3-30.

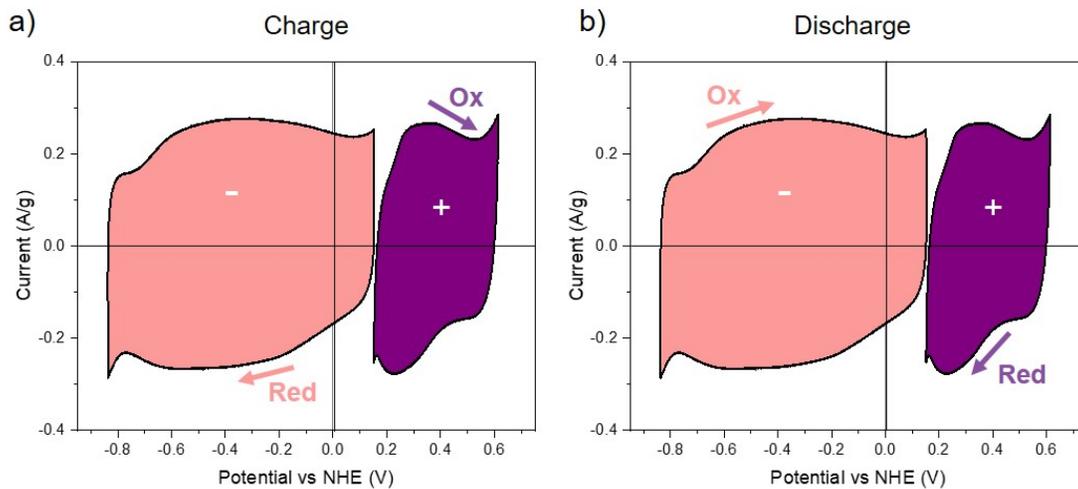


FIGURE 3-30 – Voltammogrammes des électrodes positives ( $\gamma$ -Co) et négatives (YP50F) obtenus dans une configuration Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes dans KOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel fixé à 1,45 V lorsqu'elles sont assemblées dans un supercondensateur asymétrique avec  $R = 1,53$ , correspondant à l'équilibre théorique des charges

Lors du processus de charge, il y a conjointement une oxydation de l'électrode positive ( $\gamma$ -Co) et une réduction de l'électrode négative (YP50F) avec un phénomène d'adsorption d'hydrogène dans la microporosité du carbone activé (cf. Figure 3-30-a). En décharge, le fonctionnement inverse s'effectue, l'oxydation et la réduction ayant respectivement lieu à l'électrode négative et à l'électrode positive (cf. Figure 3-30-b). Il est même possible d'observer expérimentalement la décomposition de l'eau en  $O_2$  (à l'électrode positive) et en  $H_2$  (à l'électrode négative) lorsque la tension en charge devient trop élevée.

#### 3.4.1.4 Étude de différents rapports de masses R

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques de chacun des supercondensateurs asymétriques assemblés ont été déterminées par voltampérométrie cyclique dans KOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. La fenêtre de fonctionnement en tension des dispositifs complets a été fixée entre 0 et 1,45 V. Toutes les valeurs

de courant ou de capacité mentionnées sont rapportées à la masse totale de matériau actif constituant les électrodes ( $m_{\text{totale}} = m^+ + m^-$ ). Les résultats obtenus pour des ratios  $R = 1,8$ ,  $R = 1,53$ ,  $R = 1,2$  et  $R = 0,9$  sont présentés dans la figure 3-31. Choisir ces différents rapports a permis d'étudier plusieurs configurations, à savoir : un excès de carbone activé ( $R = 0,9$  et  $R = 1,2$ ), un excès d'oxyhydroxyde de cobalt ( $R = 1,8$ ) et un système où l'équilibre théorique des charges est respecté ( $R = 1,53$ ). La figure 3-31-a, montre que les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour les 4 ratios  $R$  pour un potentiel de cellule fixé à 1,45 V présentent une forme quasi-rectangulaire, caractéristique de systèmes où le stockage des charges est pseudocapacitif. Plus la valeur du rapport  $R$  augmente, c'est à dire plus la masse de l'électrode positive ( $\gamma - \text{Co}$ ) est importante, plus l'enveloppe électrochimique devient rectangulaire car c'est l'électrode négative qui devient limitante et contraint donc le système. En se basant sur les voltammogrammes, des capacités en décharge de 57, 58, 55 et 52  $\text{F.g}^{-1}$  ont respectivement été calculées pour les configurations  $R = 0,9$ ,  $R = 1,2$ ,  $R = 1,53$  et  $R = 1,8$ . Les figures 3-31 b-e permettent de mieux comprendre l'influence de l'équilibrage des électrodes sur la forme des courbes de voltampérométrie cyclique. En effet, lorsque la valeur  $R$  s'éloigne de l'équilibre théorique des charges, le système devient soit surcapacitif en carbone activé (pour  $R = 1,2$  et  $0,9$ ), soit surcapacitif en oxyde (pour  $R = 1,8$ ). Le comportement global est alors gouverné par l'électrode positive lorsque le système est surcapacitif en carbone et par l'électrode négative lorsqu'il est surcapacitif en oxyhydroxyde de cobalt. C'est pourquoi, pour  $R = 0,9$ , il est possible d'apercevoir les pics d'oxydation/réduction issus de l'activité du matériau cobalté. Pour les mêmes raisons, il est observé une augmentation de la fenêtre de potentiels de l'électrode positive qui passe de 0,15 V vs NHE lorsque l'équilibre des charges est théoriquement respecté à 0,05 V vs NHE pour  $R = 0,9$  (cf. Figure 3-31 c et e). Au vu des capacités obtenues, il semble donc que les performances optimales soient atteintes lorsque les dispositifs complets sont assemblés avec un surplus de charges à l'électrode négative (58  $\text{F.g}^{-1}$  pour  $R = 1,2$ ).

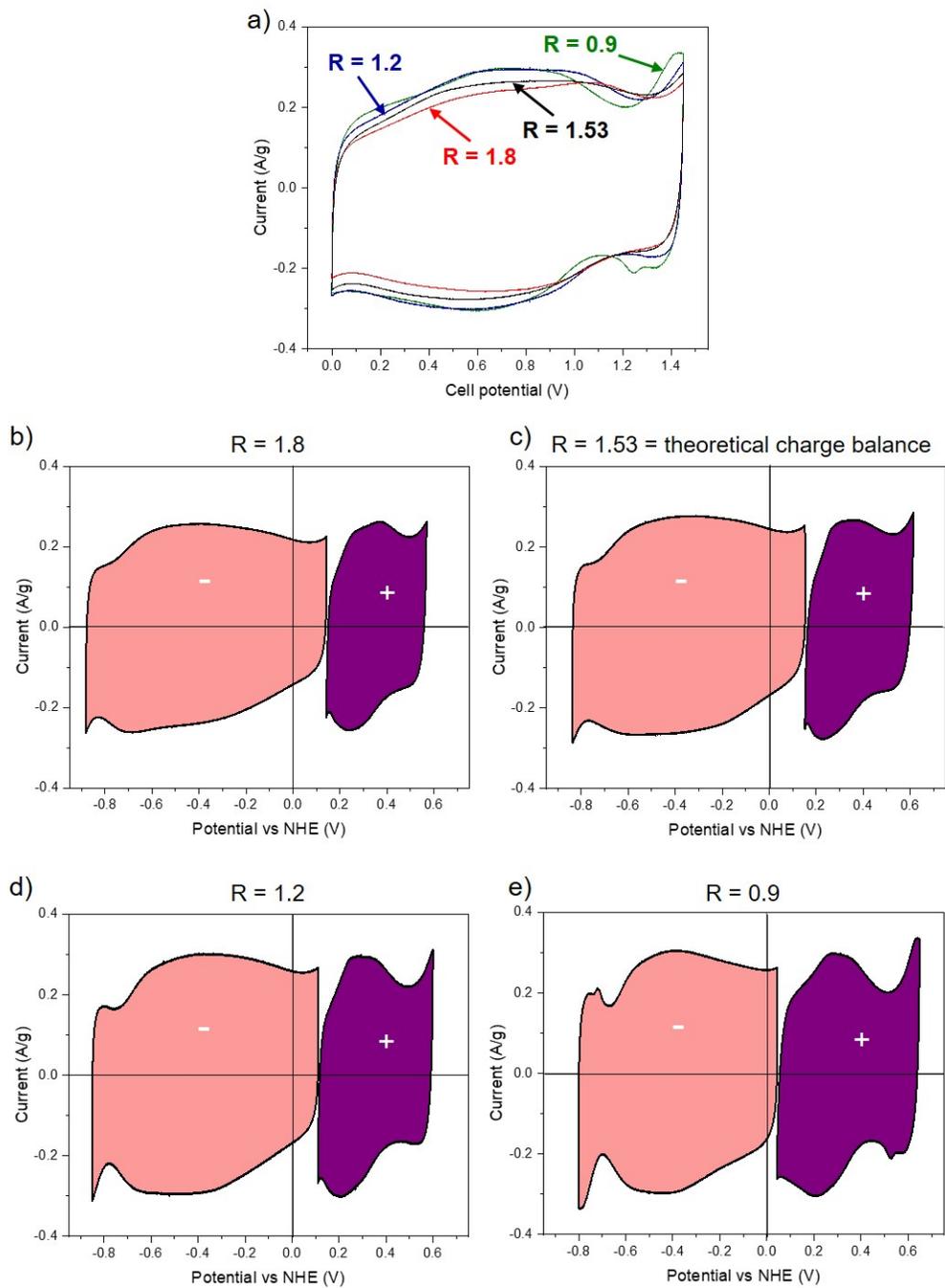


FIGURE 3-31 – a) Comparaison des voltammogrammes des cellules complètes obtenus pour les différents ratios  $R$  considérés entre 0 et 1,45 V. Courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes positives et négatives obtenues en configuration Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes dans KOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel de cellule fixé à 1,45 V pour un supercondensateur asymétrique de ratio b)  $R = 1,8$ , c) 1,53, d) 1,2, e) 0,9

Le supercondensateur asymétrique possédant les performances électrochimiques les plus élevées ( $R = 1,2$ ) a également été testé en mode galvanostatique sous différents régimes de charge-décharge. Les courbes obtenues pour des courants compris entre  $0,1$  et  $4 \text{ A.g}^{-1}$  sont reportées dans la figure 3-32.

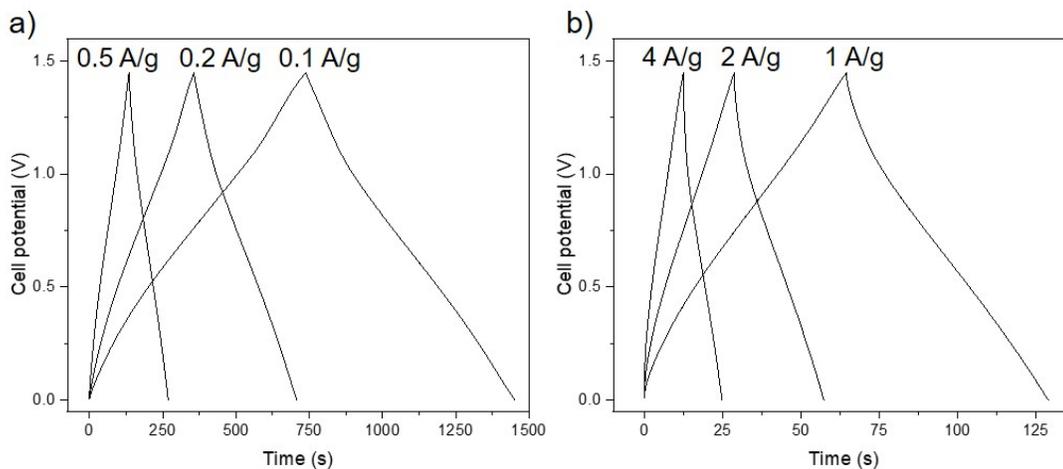


FIGURE 3-32 – Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues en configuration Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes pour un supercondensateur asymétrique  $\gamma\text{-Co/YP50F}$  ( $R = 1,2$ ) dans KOH 5M entre 0 et 1,45 V pour des courants de a)  $0,1$ ,  $0,2$ ,  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ , b)  $1$ ,  $2$  et  $4 \text{ A.g}^{-1}$

Comme le montre la figure 3-33, chaque cycle de charge-décharge peut être découpé en 2 zones. La première, se matérialise par une courbe quasi-linéaire caractéristique d'un stockage capacitif des charges et qui est attribué au travail de l'électrode carbonée. Plus le courant imposé est élevé, plus cette zone est étendue passant de  $0,3 \text{ V}$  à  $0,1 \text{ A.g}^{-1}$  à quasiment  $0,9 \text{ V}$  à  $4 \text{ A.g}^{-1}$  en fin de décharge. La seconde partie, non linéaire et ne présentant pas de symétrie entre la charge et la décharge, est typiquement obtenue lorsque des mécanismes d'oxydation/réduction sont impliqués (oxyhydroxyde de cobalt).

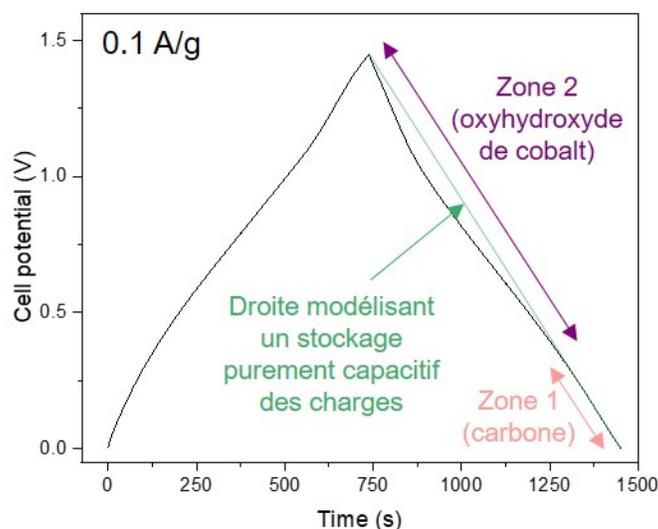


FIGURE 3-33 – Courbe de charge-décharge galvanostatique obtenue en configuration Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes pour un supercondensateur asymétrique  $\gamma$ -Co/YP50F ( $R = 1,2$ ) dans KOH 5M sur 1,45 V pour un courant de  $0,1 \text{ A.g}^{-1}$  et matérialisation des zones caractéristiques d'un stockage capacitif (zone 1) ou faradique/pseudocapacitif des charges (zone 2)

L'augmentation de régime se manifestant par une modification des courbes de chronopotentiométrie et la perte de la part faradique du stockage des charges au profit de la part capacitive, il n'est pas surprenant, comme reporté dans la figure 3-32, d'observer une diminution de capacité de presque 35% lorsque le courant passe de  $0,1$  à  $5 \text{ A.g}^{-1}$ . La cinétique de diffusion des ions durant les mécanismes de charge/décharge peut expliquer cette chute des performances électrochimiques. En effet, plus les densités de courant sont faibles et donc plus les vitesses de balayage sont lentes, plus il est facile pour les ions de diffuser dans les grains du matériau pour y effectuer des réactions rédox, d'où les plus grandes valeurs de capacité obtenues.

Les capacités calculées à partir des cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $0,2 \text{ A.g}^{-1}$  pour les différentes configurations étudiées ainsi que leurs rendements coulombiques sont résumés dans la figure 3-34.

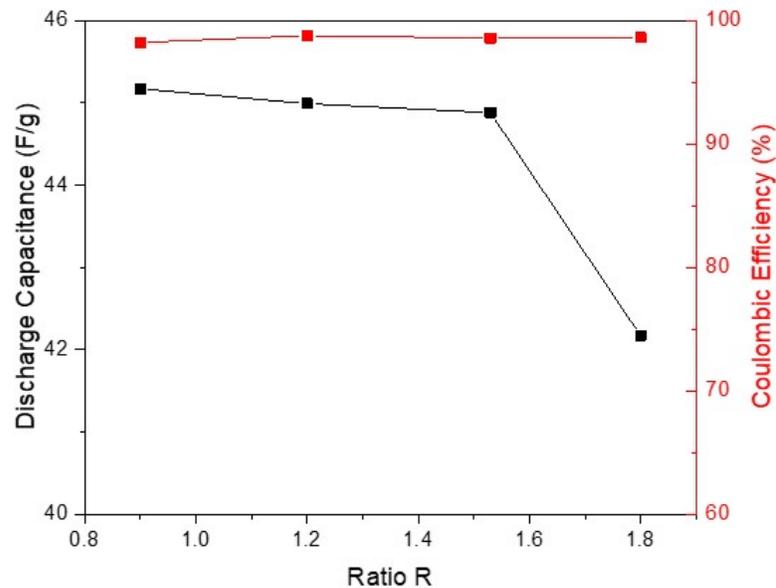


FIGURE 3-34 – Capacités en décharge de dispositifs asymétriques  $\gamma$ -Co/YP50F pour différents ratios R ainsi que leurs rendements coulombiques associés pour une densité de courant fixée à  $0,2 \text{ A.g}^{-1}$

De très bons rendements, supérieurs à 98%, sont obtenus quelque soit le ratio R considéré. De bonnes stabilités en cyclage devraient donc être obtenues. Les capacités mesurées sont très proches pour les rapports R variant de 0,9 à 1,53, une diminution étant observée pour  $R = 1,8$ . À ce stade, il est difficile de réellement conclure sur l'influence du ratio R tant les différences observées sont peu significatives et peuvent être dues à des incertitudes au niveau de la pesée des électrodes lors de l'équilibrage des dispositifs ou à des disparités lors de l'assemblage des cellules par exemple. D'un système à l'autre, des différences de pression sont inévitables ce qui joue sur la qualité des contacts entre les collecteurs de courant et les vis par où circulent les électrons. Des jonctions moins bonnes augmentent les résistances internes et influent sur les capacités pouvant être délivrées.

### 3.4.1.5 Comparaison avec un système symétrique C/C

La figure 3-35 rapporte les performances d'un système symétrique YP50F/YP50F fonctionnant dans KOH 5M sur une plage de potentiels identique au dispositif asymétrique étudié (1,45 V).

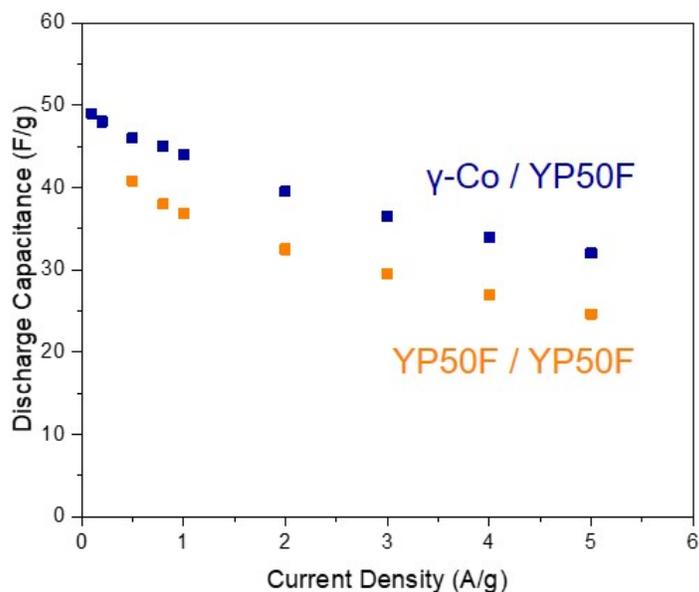


FIGURE 3-35 – Capacités en décharge d'un supercondensateur asymétrique  $\gamma$ -Co/YP50F avec  $R = 1,2$  (en bleu) et d'un dispositif symétrique YP50F/YP50F (en orange) en fonction de la densité de courant appliquée pour une tension de cellule fixée à 1,45 V dans KOH 5M

Les résultats montrent que les valeurs de capacité du supercondensateur  $\gamma$ -Co/YP50F sont bien plus élevées que celles d'un EDLC : +13% à  $0,5 \text{ A.g}^{-1}$  et +30% à  $5 \text{ A.g}^{-1}$ . Ceci confirme et démontre bien que même sous des densités de courant élevées, la part faradique du stockage des charges reste non négligeable dans les valeurs de capacité calculées et que près de 65% de la performance à faible courant ( $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ ) peut être conservée à  $5 \text{ A.g}^{-1}$  avec un système asymétrique, le rendant ainsi particulièrement intéressant à étudier.

### 3.4.1.6 Diagramme de Ragone

Plus les densités d'énergie et de puissance sont élevées, plus les performances du supercondensateur le sont également. Cependant, avoir une grande densité d'énergie ne signifie par forcément que la densité de puissance suit cette même tendance. La relation entre ces deux paramètres importants est couramment décrite avec un diagramme de Ragone. Ce dernier permet également de comparer les performances obtenues entre différents systèmes. En vue de caractériser et de comparer chacun des dispositifs étudiés précédemment ( $R = 1,2$ ,  $R = 1,53$  et  $R = 1,8$ ), leur densité de puissance pour différentes valeurs de densité d'énergie a été déterminée et le diagramme de Ragone associé est visible dans la figure 3-36. Tous les résultats obtenus ont été comparés avec un dispositif symétrique YP50F/YP50F fonctionnant dans les mêmes conditions que les systèmes asymétriques considérés c'est à dire entre 0 et 1,45 V dans KOH 5M. Il est à noter que les données présentées à la figure 3-36 ont été acquises en cellule Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes. Afin de s'approcher au plus près d'un "vrai" supercondensateur qui n'associe que 2 collecteurs de courant sur lesquels sont déposés un matériau d'électrode positive ainsi qu'un matériau d'électrode négative et un ou des séparateur(s) imprégné(s) d'un électrolyte, des essais en configuration Swagelok<sup>®</sup> 2 électrodes ont été menés. Une représentation schématique de cette géométrie est disponible dans l'annexe F. Étant basé sur un principe de vis jouant le rôle d'une presse et nécessitant au préalable l'imprégnation du/des séparateur(s) pour procéder à l'assemblage du dispositif final, il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir des résultats probants à cause de courts-circuits liés à des déchirements du/des séparateur(s) lors du vissage de l'ensemble.

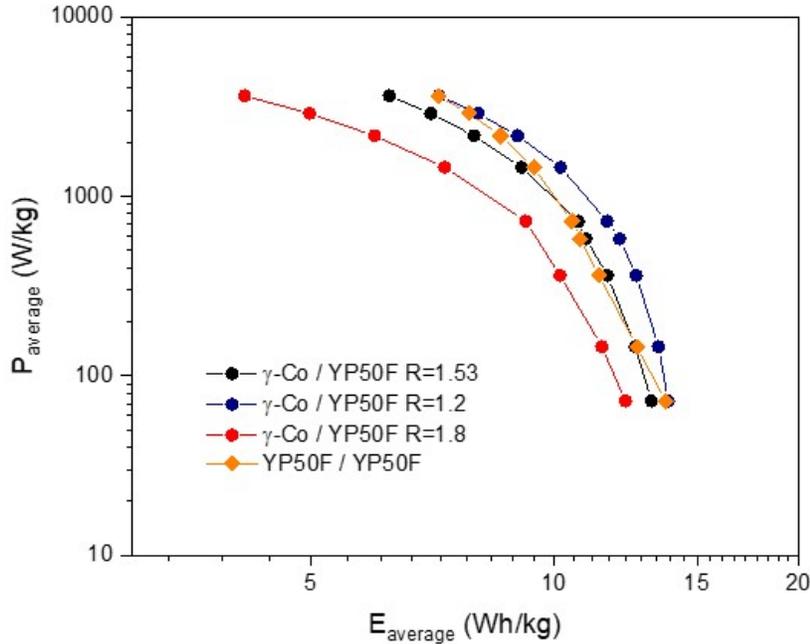


FIGURE 3-36 – Diagramme de Ragone des différents supercondensateurs asymétriques  $\gamma$ -Co/YP50F assemblés avec des ratios R variant de 1,2 à 1,8 et comparaison des résultats obtenus avec un dispositif symétrique YP50F/YP50F fonctionnant dans les mêmes conditions, à savoir : entre 0 et 1,45 V dans KOH 5M

Chaque valeur de puissance moyenne  $P_{\text{moyenne}}$  et d'énergie moyenne  $E_{\text{moyenne}}$  a été extraite des courbes de charge-décharge galvanostatiques pour des densités de courant comprises entre 0,1 et 5 A.g<sup>-1</sup> selon les relations suivantes :

$$P_{\text{moyenne}} = \frac{I \cdot \Delta V}{m} \text{ (en W.kg}^{-1}\text{)}$$

avec :

- $\Delta V = (V_{\text{max}} + V_{\text{min}}) / 2$  où  $V_{\text{min}}$  et  $V_{\text{max}}$  sont respectivement associées aux tensions en fin de décharge et en fin de charge (en V)
- I : le courant imposé (en A)

—  $m$  : la masse globale de matériau actif constituant les électrodes (en kg)

$$E_{\text{moyenne}} = P_{\text{moyenne}} \cdot t \text{ (en Wh.kg}^{-1}\text{)}$$

où  $t$  désigne le temps de décharge du système (en h)

L'étude du diagramme de Ragone montre que le supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$  préparé avec un ratio  $R = 1,2$  admet une densité d'énergie supérieure aux autres configurations et notamment au dispositif symétrique carboné. Pour une densité de puissance de  $72,5 \text{ W.kg}^{-1}$ , correspondant à un régime de charge/décharge de  $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ , les densités d'énergie établies pour chacun des systèmes ont des valeurs relativement proches qui oscillent entre  $12,2$  et  $13,8 \text{ Wh.kg}^{-1}$ . Il est également possible de voir que les densités d'énergie déterminées sont d'autant plus faibles que le ratio  $R$  est grand, c'est à dire que la masse d'oxyhydroxyde de cobalt est importante. En effet, il a été vu dans le paragraphe précédent que l'introduction d'une surcapacité en oxyde ( $R = 1,8$ ) ne rendait plus cette électrode limitante ; la négative se devant alors de travailler plus afin de contre-balancer le déséquilibre des charges. C'est pourquoi, pour une valeur de puissance fixée, le système complet de ratio  $R = 1,8$  a une densité d'énergie plus faible que les configurations  $R = 1,53$  (où l'équilibre théorique des charges est respecté) et  $R = 1,2$  (surcapacitif en carbone). Les meilleures performances électrochimiques, que ce soit en puissance ou en énergie sont donc obtenues avec le supercondensateur  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$  élaboré avec  $R = 1,2$ . À fort régime, pour une puissance de  $2175 \text{ W/kg}$ , une énergie développée de  $9 \text{ Wh.kg}^{-1}$  est obtenue et celle-ci s'élève à plus de  $13 \text{ Wh.kg}^{-1}$  lorsque la densité de puissance est divisée par 15, toujours plus élevée que le dispositif symétrique  $\text{YP50F}/\text{YP50F}$ . Cette étude confirme donc qu'il est nécessaire de travailler avec une légère surcapacité en carbone afin de bénéficier pleinement du caractère pseudocapacitif de l'électrode positive et ainsi augmenter les densités d'énergie des dispositifs complets. Pour concevoir

des systèmes performants, il est nécessaire d'optimiser et de contrôler de nombreux paramètres. La mise en forme des électrodes est notamment un des points clés à maîtriser pour obtenir des dispositifs efficaces. En ne travaillant plus avec des électrodes massives (comme dans cette étude) mais en optant pour des films minces, il est très probable que de meilleures performances électrochimiques puissent être obtenues avec ces supercondensateurs asymétriques.

#### **3.4.1.7 Test de cyclabilité**

Le dispositif complet présentant les meilleures performances sur le diagramme de Ragone ( $R = 1,2$ ) a été étudié en cyclabilité grâce à des mesures de charge-décharge galvanostatiques menées en cellule Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes à température ambiante pour une densité de courant fixée à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  et dans KOH 5M. L'évolution de la capacité en décharge et le rendement coulombique associé sur 900 cycles sont reportés dans la figure 3-37.

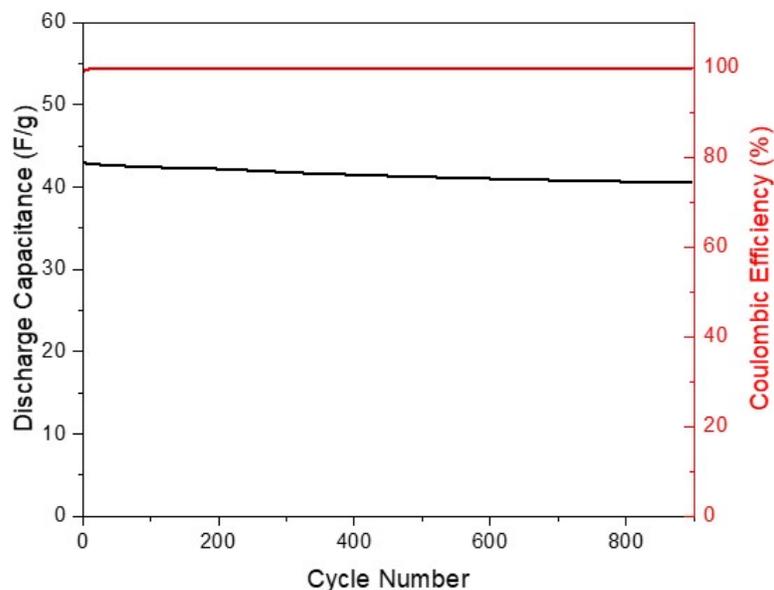


FIGURE 3-37 – Cyclabilité à température ambiante d’un supercondensateur asymétrique  $\gamma$ -Co/YP50F de configuration  $R = 1,2$  dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  entre 0 et 1,45 V

La stabilité électrochimique du dispositif complet est très bonne puisqu’une rétention de près de 99,5% de la capacité initiale est obtenue après 900 cycles. Ceci est également le signe d’une excellente réversibilité du système. Cette notion est extrêmement importante à considérer, surtout dans le milieu industriel où le rendement coulombique d’un système électrochimique doit être supérieur à 99% afin qu’il soit potentiellement intéressant à étudier et à développer.

#### 3.4.1.8 Comparaisons avec différents systèmes aqueux pouvant être rencontrés dans la littérature

Avec des énergies moyennes de  $13,5$ ,  $11,6$  et  $9 \text{ Wh.kg}^{-1}$  respectivement obtenues pour des puissances de  $145$ ,  $725$  et  $2175 \text{ W.kg}^{-1}$ , le dispositif  $\gamma - \text{Co/YP50F}$  de configuration  $R = 1,2$  présenté dans ce travail de thèse affiche des performances supérieures ou égales aux systèmes à base de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_2$  ou encore

(Ni, Co)O<sub>2</sub> pouvant être trouvés dans la littérature. En effet, grâce à leur capacité à subir des réactions faradiques au coeur du matériau, les oxydes/hydroxydes de nickel et de cobalt ont attiré l'attention de nombreux groupes de recherche, qui ont ensuite cherché à les assembler dans des dispositifs complets et à en étudier leur efficacité dans des milieux alcalins. Wang et al. se sont notamment intéressés à l'oxyde de nickel NiO, qui, en présence de KOH 6M et soumis à un potentiel entre -0,1 et 0,6 V vs Hg/HgO subit des réactions rédox impliquant les couples NiO/NiOOH et Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, le rendant ainsi particulièrement intéressant à étudier. Lorsqu'il est mis face à un carbone activé, une densité d'énergie d'environ 10 Wh.kg<sup>-1</sup> pour une puissance d'une centaine de W.kg<sup>-1</sup> a été obtenue [343]. Li et al. ainsi que Huang et al. se sont eux concentrés sur le développement de supercondensateurs Ni(OH)<sub>2</sub>/Carbone activé où des performances de 12,6 Wh.kg<sup>-1</sup> à 1670 W.kg<sup>-1</sup> [149] et de 10,5 Wh.kg<sup>-1</sup> à 687,3 W.kg<sup>-1</sup> [344] y ont respectivement été observées. Des tests ont également été faits avec des hydroxydes de cobalt Co(OH)<sub>2</sub> et une densité d'énergie de 13,6 Wh.kg<sup>-1</sup> pour une densité de puissance de 153 W.kg<sup>-1</sup> a été enregistrée par Gao et al. [345]. Tang et al. ont même cherché à combiner le nickel et le cobalt pour en faire un nano-composite. En cellule complète et pour une puissance fixée à 1903 W.kg<sup>-1</sup>, une densité d'énergie de 7,4 Wh.kg<sup>-1</sup> a été obtenue [346]. Seule une publication fait état d'un système MnO<sub>2</sub>/Carbone activé fonctionnant en milieu basique (KOH 6M) avec une densité de puissance de 7,8 Wh.kg<sup>-1</sup>, soit des performances 1,6 fois moins bonnes que celles pouvant être obtenues avec le supercondensateur asymétrique  $\gamma$  - Co/YP50F de ce travail pour une puissance fixée à 338 W.kg<sup>-1</sup> [347].

Le dispositif  $\gamma$ -Co/YP50F de configuration R = 1,2 ne rivalise toutefois pas avec les cellules asymétriques composées de dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>), qui constituent la plupart des travaux référencés et qui sont majoritairement étudiés en milieux sels neutres. Le tableau 3.9 résume les densités d'énergie et de puissance pouvant être atteintes par ces systèmes.

Électrode positive	Électrode positive	Électrolyte / Fenêtre de potentiels (V)	Densité d'énergie (Wh/kg) / Densité de puissance (W/kg)	Réf
MnO <sub>2</sub> amorphe	Carbone activé	KCl 1M / 2 V	20,8 / 8000	[348]
MnO <sub>2</sub> amorphe	Carbone activé	KNO <sub>3</sub> 2M / 2 V	21 / 123 000	[349]
MnO <sub>2</sub>	Carbone activé	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M / 1,8 V	17 / 2000	[350]
K <sub>0,27</sub> MnO <sub>2</sub>	Carbone activé	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M / 1,8 V	25,3 / 140	[351]
NaMnO <sub>2</sub>	Carbone activé	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M / 1,9 V	19,5 / 130	[352]

Tableau 3.9 – Performances de certains systèmes complets associant une électrode positive à base de MnO<sub>2</sub> et une électrode négative faite de carbone activé dans divers électrolytes neutres

En conclusion, les dispositifs associant une électrode pseudocapacitive d'oxyhydroxyde de cobalt avec une électrode de carbone activé permettent d'atteindre des capacités suffisantes pour les mettre en concurrence avec des systèmes hybrides (NiO/AC, Ni(OH)<sub>2</sub>/AC, Co(OH)<sub>2</sub>/AC, ...) fonctionnant en milieu alcalin.

### 3.4.2 Étude préliminaire dans un mélange $\gamma$ -butyrolactone/EMITFSI

L'étude de Miller et al. prouve qu'élaborer des dispositifs hybrides/asymétriques (cas du supercondensateur commercialisé par JM Energy) est un bon moyen pour doubler les densités d'énergie (entre 8,3 et 13,9 Wh.kg<sup>-1</sup>) tout en conservant les densités de puissance des EDLC (cf. Figure 3-38) [353].

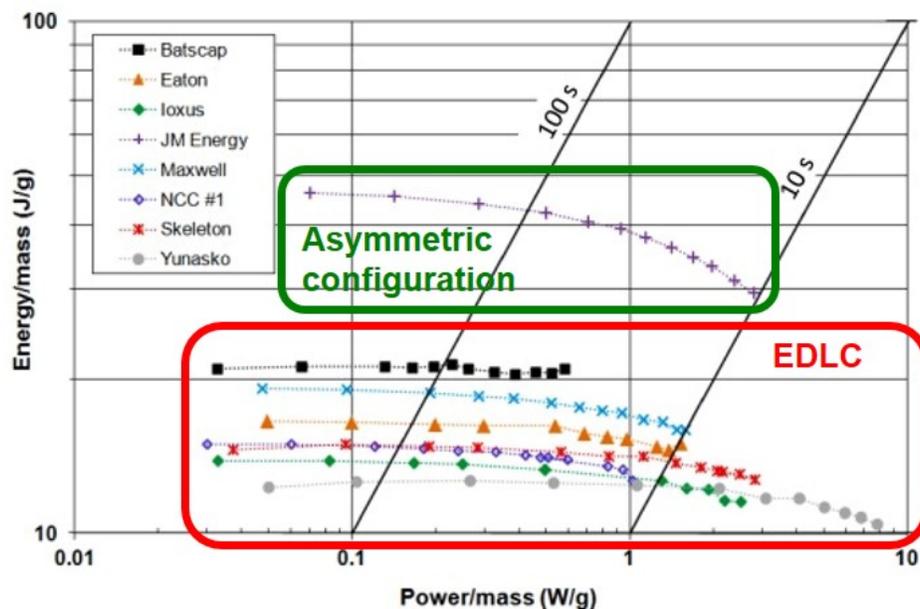


FIGURE 3-38 – Diagramme de Ragone répertoriant les performances de plusieurs supercondensateurs commerciaux les plus communément utilisés et rencontrés - d'après [353]

Afin d'élargir la fenêtre de potentiels des dispositifs, l'une des solutions consiste à utiliser des électrolytes à base de liquides ioniques. Ces derniers permettent également d'envisager un fonctionnement à haute et basse températures. Leur utilisation est reportée dans la littérature pour des dispositifs hybrides présentant différents oxydes à l'électrode positive, parmi lesquels MnO<sub>2</sub> [354], Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [355], des "mischmétaux" (alliages de terres rares généralement composés de cérium, lanthane, néodyme et praséodyme) à base de nickel [356] et des argiles de type montmorillonite [357]

par exemple. Pour ce qui est des matériaux à base de cobalt, qu'ils soient lamellaires ou non, seules quelques publications font état de cyclages électrochimiques en milieu liquide ionique parmi lesquelles : les travaux de Gutierrez et al. sur des composites  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /graphène en milieu EMIm –  $\text{BF}_4$  (1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) [358] ou encore ceux de Cheng et al. sur des composites  $\text{Co}(\text{OH})_2$ /graphène en milieu EMITFSI [359]. Aucune étude ne semble toutefois avoir été menée sur des oxydes de cobalt lamellaires à haut degré d'oxydation en milieu liquide ionique, que ce soit en électrode seule ou en dispositif asymétrique.

Dans le but d'augmenter les densités d'énergie et d'avoir des dispositifs capables de fonctionner sur une large plage de température (entre  $-30^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$ ), un supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$  a été élaboré puis étudié avec un électrolyte à base de liquides ioniques. L'association EMITFSI/GBL développée par Thales Research & Technology dans le cadre d'une précédente thèse, permet ainsi d'envisager des systèmes performants et fiables d'un point de vue sécuritaire, aussi bien à température ambiante, que dans des milieux dits exigeants. Des valeurs élevées de conductivités ioniques ( $\sigma = 1,9 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) couplées à de faibles viscosités spécialement à basses températures ( $\eta = 70 \text{ mPa.s}$  à  $-50^\circ\text{C}$ ) ont notamment été mesurées pour un mélange binaire composé à 50% massique de GBL. L'étude de supercondensateurs symétriques à base de bucky papers a montré qu'il était possible d'atteindre des fenêtres de travail oscillant entre 1,8 et 5 V pour des températures allant de  $-50^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  [129, 130, 360].

#### **3.4.2.1 Étude de différents rapports de masses R**

Afin d'éviter toute contamination de l'électrolyte EMITFSI/GBL par de l'eau contenue dans l'atmosphère qui pourrait ainsi réduire sa fenêtre de fonctionnement en potentiels, il a donc été nécessaire, dans cette partie, d'assembler les dispositifs complets en boîte à gants, sous atmosphère inerte et contrôlée. Toutefois, tous les tests

électrochimiques en Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes ont été menés hors boîte à gants grâce à un système en verre spécialement conçu et parfaitement étanche, comme montré dans la figure 3-39.

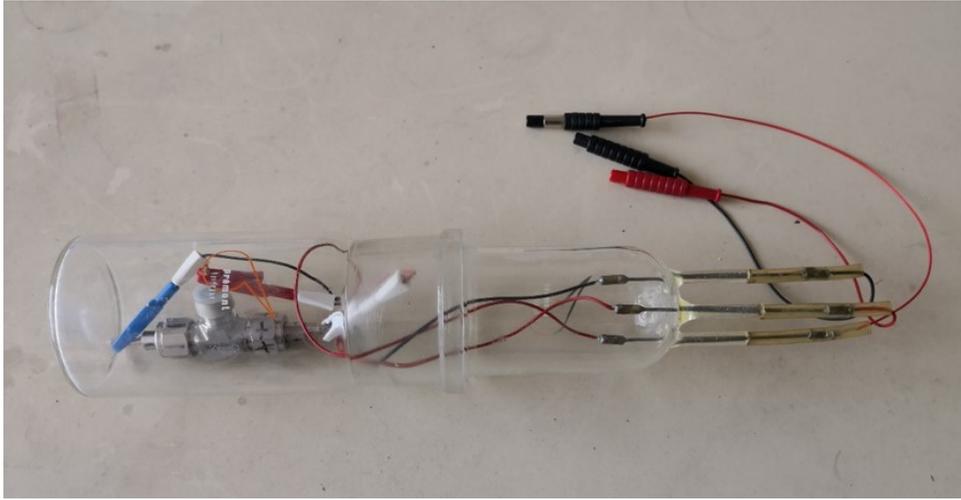


FIGURE 3-39 – Dispositif étanche en verre utilisé pour mener les tests électrochimiques en Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes et sous atmosphère inerte (Argon)

Une étude croisée en faisant varier plusieurs rapports de masses R et plusieurs valeurs de potentiels de cellule imposées a été faite. Tous les paramètres qui ont été envisagés sont consignés dans le tableau 3.10.

Valeurs de R	Potentiels de cellule imposés (en V)
0,49	1
1	1,5
2	2
2,57	2,5
	3
	3,5
	4

Tableau 3.10 – Paramètres envisagés pour définir le dispositif complet  $\gamma$ -Co/YP50F présentant les meilleures performances dans l'électrolyte EMITFSI/GBL. Toutes les valeurs de R ont été associées à toutes les valeurs de potentiel

L'investigation a montré que pour des potentiels de cellule imposés supérieurs à 3 V, une décomposition significative de l'électrolyte est perceptible. Cette limite constituera donc le point de départ d'une étude plus approfondie sur les différents systèmes considérés. Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour chaque configuration R et pour une tension de cellule fixée à 3 V sont à retrouver dans la figure 3-40.

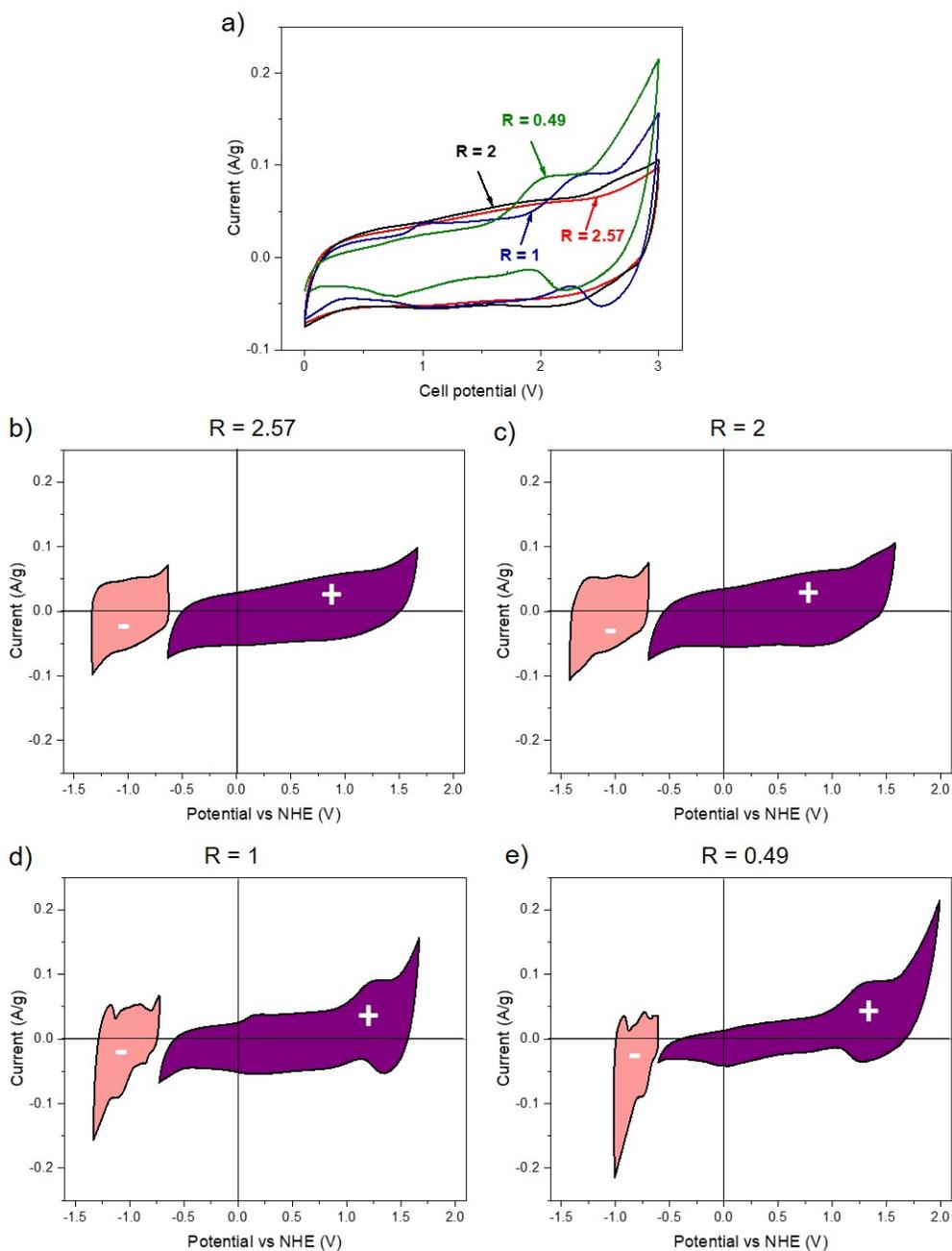


FIGURE 3-40 – a) Comparaison des voltammogrammes des cellules complètes obtenus pour les différents ratios R considérés entre 0 et 3 V. Courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes positives et négatives obtenues en configuration Swagelok<sup>®</sup> 3 électrodes dans un mélange EMITFSI/GBL pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel de cellule fixé à 3 V pour un supercondensateur asymétrique de ratio b) R = 2,57, c) R = 2, d) R = 1 et e) R = 0,49

Pour des rapports de masses  $R = 2,57$  et  $R = 2$ , les voltammogrammes présentent une forme quasi-rectangulaire, typique d'un comportement où le stockage des charges est plutôt capacitif, l'électrode carbonée devant être limitante dans ces deux configurations. En diminuant ce ratio  $R$ , plusieurs pics pouvant résulter de l'insertion de cations de l'électrolyte ( $\text{EMI}^+$ ) au sein de l'oxyhydroxyde de cobalt de la positive, qui devient alors limitante à son tour, apparaissent. Sur les courbes de voltampérométrie cyclique et en comparaison avec les configurations  $R = 2,57$  et  $R = 2$ , cette surcapacité se matérialise par une augmentation de la fenêtre de travail de l'oxyhydroxyde de cobalt jusqu'à plus de 1,75 V vs NHE, potentiel où la décomposition de l'électrolyte n'est plus négligeable (cf. Figure 3-40 b-e). Les capacités obtenues sont faibles, la meilleure étant de  $10 \text{ F.g}^{-1}$  pour  $R = 2$ . Elle sont bien plus élevées que celles reportées par Gutierrez et al. sur des composites  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Graphène}$  ( $0,002 \text{ F.cm}^{-2}$  dans  $\text{EMIMBF}_4$ ) [358] mais restent très en deçà des celles mesurées par Cheng et al. sur des systèmes  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CNT}$  ( $100 \text{ F.g}^{-1}$  à  $2 \text{ A.g}^{-1}$  dans  $\text{EMITFSI}$ ) [359]. À titre de comparaison, un dispositif symétrique YP50F/YP50F fonctionnant dans les mêmes conditions expérimentales conduit à une capacité de l'ordre de  $30 \text{ F.g}^{-1}$ .

### 3.4.2.2 Étude en température

À titre indicatif, une étude en température entre  $-30^\circ\text{C}$  et  $+80^\circ\text{C}$  du supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$  de configuration  $R = 2$  a été menée. Des analyses thermogravimétriques (non présentées ici) ont montré qu'en deçà de  $80^\circ\text{C}$ , l'oxyhydroxyde  $\gamma - \text{Co}$  était thermiquement stable. Tous les tests électrochimiques ont été conduits avec un cryostat à circulation dans lequel ont été plongés les dispositifs préalablement assemblés en piles bouton. Une photographie du montage est visible dans l'annexe F. Les courbes de voltampérométrie cyclique ainsi que les valeurs de capacité en décharge obtenues sont à retrouver dans la figure 3-41.

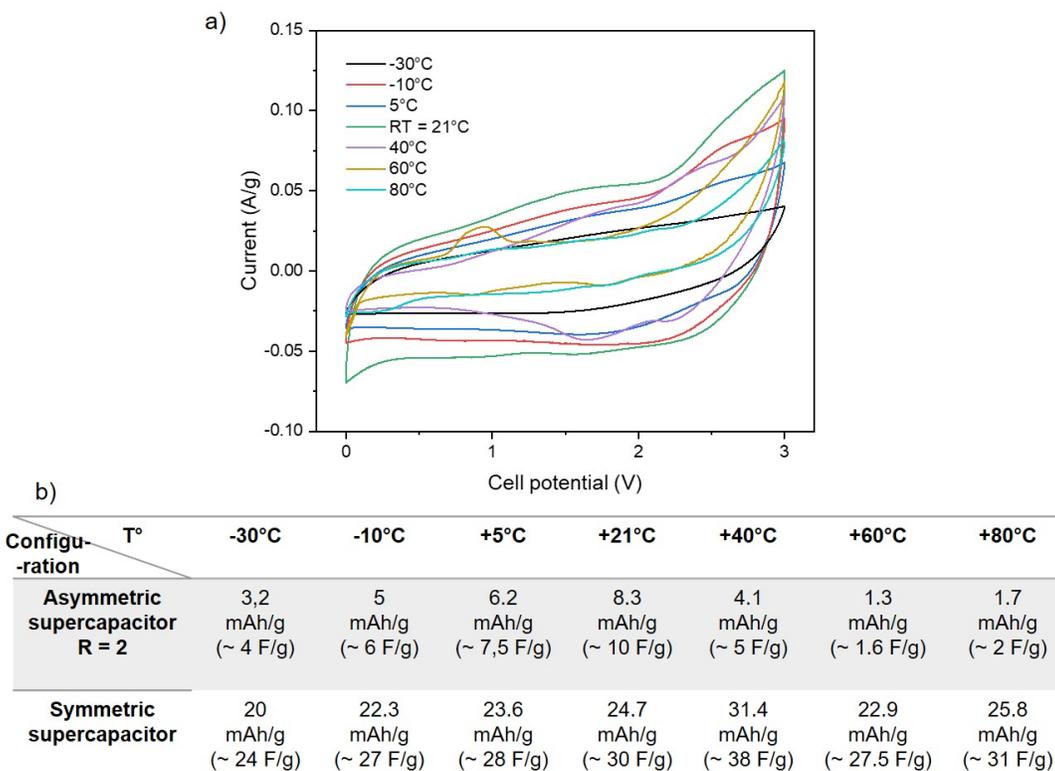


FIGURE 3-41 – a) Comparaison des courbes de voltampérométrie cyclique obtenues en configuration pile bouton pour un supercondensateur asymétrique  $\gamma$ -Co/YP50F entre -30 et +80°C avec un électrolyte EMITFSI/GBL à 5 mV/s et pour une tension de cellule fixée entre 0 et 3 V, b) Tableau résumant les valeurs de capacité en décharge calculées à partir des voltammogrammes entre -30 et +80°C pour un système asymétrique  $\gamma$ -Co/YP50F et un dispositif symétrique YP50F/YP50F

L'analyse des voltammogrammes montre que l'augmentation de température s'accompagne d'un rétrécissement de la fenêtre de travail en potentiel; l'oxydation de l'électrolyte autour de 3 V devenant de plus en plus visible. Cette observation avait également été faite par Dagousset et al. lors de l'étude d'un supercondensateur symétrique à base de bucky papers [130]. Comme indiqué dans le tableau de la figure 3-41, dans des conditions d'expériences similaires, les performances électrochimiques du dispositif asymétrique restent toujours en deçà de celles du système symétrique. En effet, les électrodes négatives et positives étant de natures différentes, elles ont donc intrinsèquement des valeurs de capacité qui diffèrent elles aussi, ce qui induit

de ce fait un déséquilibre dans les masses surfaciques lorsque viennent les étapes d'assemblage et d'équilibrage du supercondensateur. En d'autres termes, pour un collecteur de courant de diamètre donné, le carbone étant beaucoup plus léger (masse volumique) que l'oxyhydroxyde de cobalt et en prenant l'hypothèse qu'il possède une moins grande capacité que ce dernier (comme dans l'étude avec KOH 5M), il y a donc au sein du dispositif asymétrique une électrode négative épaisse et une électrode positive mince. Les surfaces de contact et les interactions matériau/électrolyte ne sont donc pas comparables. L'électrolyte EMITFSI/GBL étant plus visqueux que KOH, il est possible que cette différence d'épaisseur puisse expliquer les performances électrochimiques médiocres du supercondensateur  $\gamma - \text{Co}/\text{YP50F}$ . Le cation ( $\text{EMI}^+$ ) et l'anion ( $\text{TFSI}^-$ ) diffusant plus difficilement au coeur de l'électrode carbonée, cette dernière ne peut donc pas pleinement travailler, ce qui induit de ce fait des pertes de capacité et tronque les résultats obtenus pour chaque configuration R.

### 3.4.3 Conclusion générale du chapitre 3

En conclusion, une étude systématique totalement inédite a été menée sur plusieurs oxyhydroxydes de cobalt :  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  et  $\gamma - \text{Co}$ . Elle a notamment permis de prouver qu'un lien existait entre la structure, la composition, les propriétés électroniques et les performances électrochimiques obtenues, que ce soit dans des électrolytes neutres ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ou alcalins (KOH, NaOH).

Dans les milieux basiques, des performances oscillant entre 160 et 200  $\text{F.g}^{-1}$  ont été atteintes et ces valeurs restent supérieures ou égales à celles pouvant être rapportées dans la littérature (entre 120 et 170  $\text{F.g}^{-1}$ ). Les différents oxydes lamellaires synthétisés dans le cadre de cette thèse arrivent également à concurrencer d'autres types d'oxydes comme  $\text{V}_2\text{O}_5$  (170  $\text{F.g}^{-1}$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (75  $\text{F.g}^{-1}$ ) ou  $\text{MnO}_2$  (entre 5 et 150  $\text{F.g}^{-1}$ ) par exemple.

Par l'application des méthodes de Trasatti et Dunn, il a été possible de découpler les mécanismes gouvernés par la diffusion et ceux qui ne l'étaient pas. Ainsi, pour chaque matériau étudié, un ordre d'idée de la contribution des parts capacitives et faradiques/pseudocapacitives sur la capacité totale a pu être donné. Pour le matériau  $\beta$ (III)-précipité, il a notamment été montré que 55% du stockage des charges était attribué à un mécanisme d'adsorption de surface via la formation d'une double couche électrochimique. Cette large part capacitive pouvant être corrélée avec la surface spécifique élevée ( $124 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) qui avait été déterminée par application de la théorie BET sur les isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$ . En recoupant les résultats obtenus avec la littérature, il a également été possible de donner une explication quant aux multiples réactions rédox s'opérant lors d'un cyclage en milieu alcalin.

Le matériau  $\gamma - \text{Co}$ , grâce à ses propriétés de conduction électronique quasi métallique ( $\sigma \sim 3 \text{ S.cm}^{-1}$ ), sa mésoporosité et ses excellentes performances électrochimiques notamment dans des électrolytes basiques ( $200 \text{ F.g}^{-1}$  dans  $\text{KOH } 5\text{M}$ ) a pu être intégré dans un supercondensateur asymétrique  $\text{Co/C}$  en tant qu'électrode positive. Pour bénéficier pleinement du caractère pseudocapacitif de l'oxyhydroxyde de cobalt et pour obtenir des capacités supérieures aux systèmes symétriques  $\text{C/C}$ , il a été nécessaire de développer et de travailler dans  $\text{KOH}$  avec un dispositif présentant une légère surcapacité en carbone. Avec des énergies moyennes de 13,5, 11,6 et 9  $\text{Wh.kg}^{-1}$  respectivement obtenues pour des puissances de 145, 725 et 2175  $\text{W.kg}^{-1}$ , le système complet  $\gamma - \text{Co/YP50F}$  permet d'accéder à des performances supérieures ou égales à certains autres supercondensateurs rencontrés dans la littérature à base de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  ou encore  $\text{Co(OH)}_2$  fonctionnant en milieu alcalin.

Dans la volonté d'avoir des dispositifs capables de fonctionner sur une large gamme de température, un supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co/YP50F}$  a été

testé dans un électrolyte à base de liquide ionique (EMITFSI) et d'un solvant ( $\gamma$  – butyrolactone). Bien que des performances électrochimiques plus que médiocres soient obtenues en comparaison avec un système symétrique, il a été montré qu'il était possible de quasiment doubler le potentiel de fonctionnement de la cellule complète par rapport à l'étude menée dans KOH (3 V vs 1,45 V). Au vu de la structure des oxyhydroxydes de cobalt, il aurait été plus approprié de travailler avec des liquides ioniques protiques pour tirer profit de la présence des protons dans l'espace interfeuille et ainsi espérer augmenter les performances électrochimiques. Malheureusement, la grande majorité de ces électrolytes ont des pH relativement bas ce qui aurait conduit irrémédiablement à une dissolution du matériau d'électrode positive. Pour pallier à cette problématique, il serait donc particulièrement intéressant d'élaborer et de synthétiser un liquide ionique protique capable de fonctionner à pH neutre ou faiblement basique tout en respectant des critères essentiels comme : avoir une large fenêtre de potentiels, une grande gamme de température de travail, une forte conductivité ionique et une faible viscosité.



## Chapitre 4

# Étude de phases de type asbolane à base de manganèse, de cobalt et de nickel

Afin de rassembler de manière synergique dans un même matériau lamellaire, les propriétés pseudocapacitives des phases à base de manganèse, les bonnes propriétés de conduction électronique associées au  $\text{Co}^{4+}$  ainsi que les propriétés capacitives des matériaux à base de nickel, il a été nécessaire de développer des phases présentant une alternance régulière de feuillets contenant ces trois métaux de transition. Ce type de structure est typiquement observé dans le minéral asbolane. Cette approche fera donc l'objet de ce chapitre. La synthèse de ces différents matériaux ainsi que leurs propriétés physico-chimiques/électrochimiques seront présentées en vue de les intégrer dans des supercondensateurs asymétriques. Cette étude fait suite à des travaux déjà menés au laboratoire par C. Tang et qui consistaient à obtenir des nano-composites via des stratégies d'exfoliation/ré-empilement d'oxydes lamellaires à base de Mn et de Co ( $\text{MnO}_2$  et un oxyhydroxyde de cobalt comme  $\beta(\text{III})$ -précipité ou  $\gamma$  - Co par exemple). Ces derniers sont alors considérés comme des briques élémentaires qui sont ensuite assemblées entre elles [15, 307, 308]. Il sera donc intéressant, par la suite, de

comparer les performances électrochimiques obtenues par les deux stratégies.

À l'état naturel, les oxydes de manganèse et notamment la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) sont retrouvés en abondance dans différents types de sols [236]. Que ce soit dans les fonds océaniques sous forme de nodules polymétalliques ou dans les dépôts sédimentaires issus des phénomènes d'érosion liés à l'activité du vent, des eaux de pluies ou de ruissellements, ces minéraux jouent un rôle particulièrement intéressant dans la régulation de la teneur en métaux lourds à la surface de la planète. La très grande diversité structurale de ces (oxyhydr)oxydes (cf. partie 2.2.1 - p. 73) leur donne la capacité de capter les cations métalliques présents dans les sols (Co, Ni, Zn par exemple) [228, 230, 231, 233, 309–311]. Dans le domaine du traitement de l'eau, ils sont également reconnus pour leur faculté à oxyder des espèces toxiques comme l'arsenic ou l'antimoine par exemple [361, 362]. Constituée de feuillets d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  reliés par les arêtes avec un espace interfoliaire peuplé de cations tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  ainsi que d'une couche de molécules d'eau, la birnessite peut, sous certaines conditions, subir une hydratation supplémentaire et se transformer réversiblement en busérite. D'un point de vue structural, ceci se matérialise par l'insertion d'une seconde couche de molécules d'eau, de cations tels que  $\text{Mg}^{2+}$  et par une augmentation de l'espace interfeuille qui passe d'environ 7 Å à 10 Å [363, 364]. Puisque cette eau est faiblement liée au squelette  $\text{MnO}_2$ , elle peut facilement être perdue lorsqu'un séchage est effectué et il est ainsi possible de revenir à une structure birnessite. Rencontré dans des milieux généralement riches en nickel ou en cobalt, le minéral asbolane, souvent confondu avec la busérite, est composé de couches  $\text{MnO}_2$  alternant avec des îlots  $\text{M}(\text{OH})_2$  (où M est un métal de transition comme Co ou Ni par exemple) et possède une composition chimique très variable selon l'environnement dans lequel il se trouve. Des rapports molaires  $\text{Co}/(\text{Mn} + \text{Co})$  allant jusqu'à 0,34 sont notamment retrouvés dans les massifs d'ultrabasites en Nouvelle-Calédonie [365]. Une représentation schématique de ces différentes structures est disponible dans la figure 4-1.

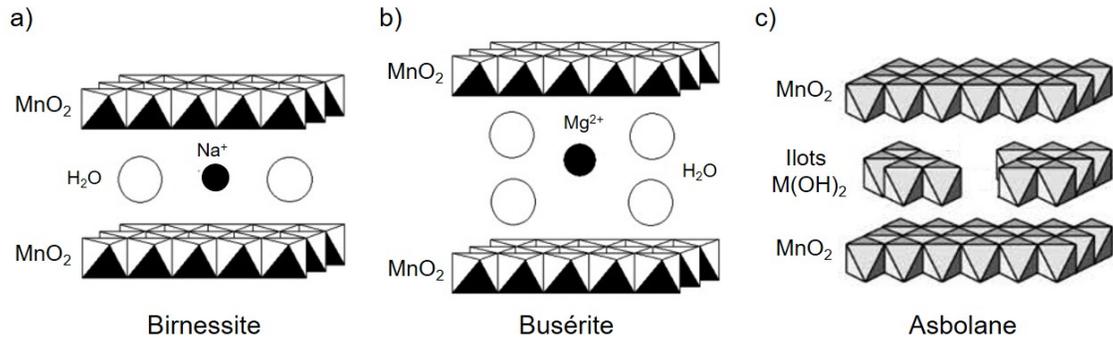


FIGURE 4-1 – Représentations schématiques de a) la birnessite, b) la busérite et c) l’asbolane

Même si l’asbolane est bien connu des minéralogistes et des géologues, seuls quelques groupes de recherche l’ont étudié comme matériau de stockage de l’énergie [366–368]. Ce chapitre présente donc la synthèse de nouvelles phases de ce type ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques en tant qu’électrodes positives de supercondensateurs.

## 4.1 Synthèse et caractérisation de phases asbolane cobaltées

### 4.1.1 Étude de la phase asbolane cobaltée

#### 4.1.1.1 Synthèse

Dans ce travail, la méthode de synthèse de la birnessite développée par Ching et al., ne nécessitant pas de travailler à haute température et sous pression tout en permettant de recueillir de grandes quantités de matière, a été choisie [369]. La phase birnessite au sodium (nommée par la suite Na Birnessite) est synthétisée par une réaction de précipitation d’un sel de manganèse dans une solution alcaline concentrée. D’abord, 1,69 g ( $10 \cdot 10^{-3}$  moles) de sulfate de manganèse hydraté ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sont dissous dans 30 mL d’eau. Cette solution est ensuite maintenue à 4°C grâce à un bain

de glace (pour éviter la formation ultérieure d'un sous-produit de réaction de type spinelle appelé hausmanite -  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) et 30 mL de NaOH 6M sont ajoutés rapidement sous agitation vigoureuse. L'hydroxyde de manganèse obtenu ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) est ensuite oxydé avec 1,89 g ( $7.10^{-3}$  moles) de persulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Ce dernier, se présentant sous la forme d'une poudre, est ajouté progressivement à la solution pendant 50 minutes afin d'empêcher la formation d'une impureté d'oxyhydroxyde lamellaire de manganèse de formule  $\text{MnOOH}$  (feitknechtite). Le précipité de couleur marron foncé obtenu est ensuite mis à agiter et à mûrir pendant 30 minutes avant d'être centrifugé et lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Finalement, le matériau obtenu est mis à sécher à l'étuve pendant 2 jours à  $45^\circ\text{C}$ .

Pour ce qui est de la synthèse de l'asbolane au cobalt, une phase birnessite au sodium doit préalablement être préparée. Cette dernière est ajoutée à l'état humide (juste après l'étape de lavage) dans 100 mL de solution de nitrate de cobalt 1M ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) afin de procéder à une réaction d'échange. La suspension est mise à agiter pendant 5 jours à température ambiante, elle est ensuite centrifugée à 4000 tours/minute et lavée 6 fois avec de l'eau déionisée avant d'être séchée pendant 2 jours à  $45^\circ\text{C}$  dans une étuve. Le produit obtenu sera dans la suite du manuscrit trouvé sous la dénomination de Co Asbolane.

#### **4.1.1.2 Détermination de la structure et de la composition**

##### **4.1.1.2.1 Diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X de la birnessite au sodium et de l'asbolane au cobalt synthétisés sont à retrouver dans la figure 4-2. Les conditions expérimentales sont décrites dans l'annexe A.

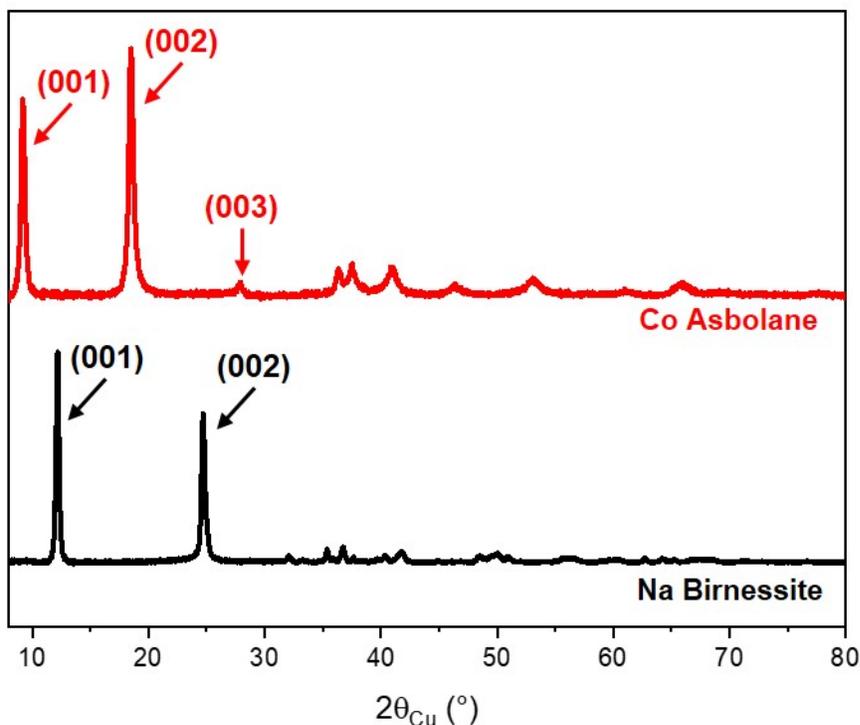


FIGURE 4-2 – Diffractogrammes de rayons X de la birnessite au sodium (en noir) et de l’asbolane au cobalt (en rouge)

Comme reporté dans la littérature, la birnessite peut être indexée dans un système monoclinique suivant un groupe d’espace  $C2/m$  avec des paramètres de maille  $a = 5,1763(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 2,8492(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,3247(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 103,206(2)^\circ$ , qui ont été déterminés par un affinement de type Le Bail [368, 370]. Une distance interfeuillet de  $c \times \sin\beta = 7,13 \text{ \AA}$  caractérise également ce matériau. La phase Co Asbolane, quant à elle, peut être indexée dans une symétrie trigonale avec un groupe d’espace  $P-3m1$  et des paramètres de maille  $a = b = 2,8561(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,5621(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . L’affinement Le Bail (profile matching) obtenu pour cette structure est donné dans la figure 4-3.

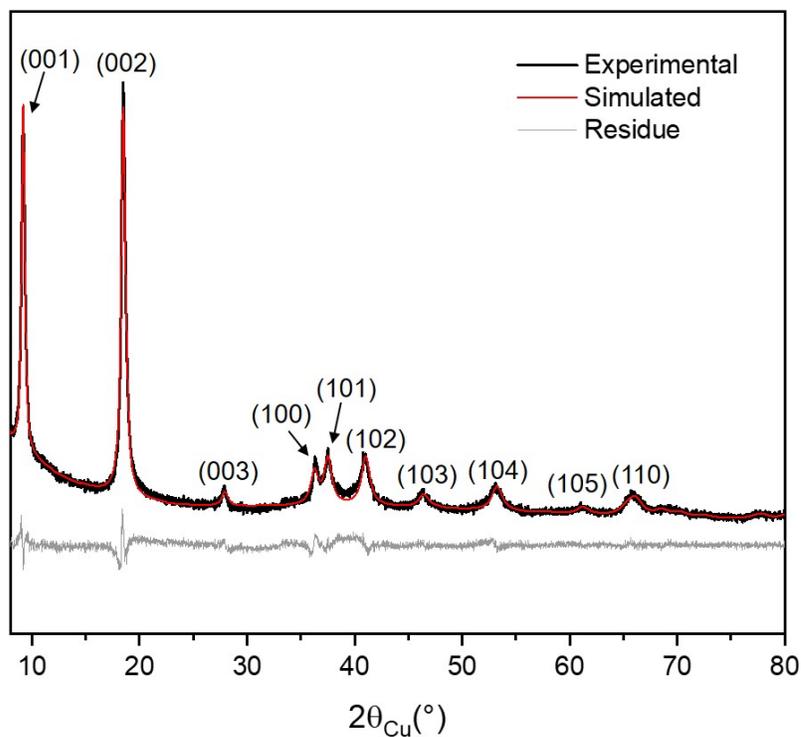


FIGURE 4-3 – Résultat de l’affinement de type Le Bail effectué sur un asbolane cobalté avec un groupe d’espace P-3m1 et des paramètres de maille  $a = b = 2,8561(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,5621(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$

Pour les deux phases, la première raie observée est caractéristique de la distance interfeuillet (001). Les diffractogrammes montrent également la présence de pics de diffraction du second (002) et du troisième ordre (003). Lorsque l’échange au cobalt est effectué, la distance inter-réticulaire (001) augmente pour passer de  $7,2 \text{ \AA}$  (correspondant à une couche de molécules d’eau, dans la phase birnessite) à  $9,56 \text{ \AA}$  (compatible avec la présence de deux couches de molécules d’eau comme dans la busérite ou à deux couches d’oxygène comme dans l’asbolane) indiquant que l’espace interfeuillet a bien été modifié. Ces valeurs sont quasiment identiques à celles reportées par Chukhrov et al. sur des asbolanes naturels provenant de gisements des monts de l’Oural (Russie) et contenant du cobalt et du nickel [371]. L’insertion concomitante d’îlots d’hydroxyde

de cobalt et de molécules d'eau dans la structure initiale de la birnessite au sodium peut expliquer l'augmentation de la première réflexion basale de 7,2 Å à 9,56 Å [372]. Dans la phase birnessite, les ions manganèse présentent une valence mixte +3/+4. La configuration électronique des ions  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) induit un effet Jahn-Teller qui entraîne une distortion monoclinique coopérative du réseau. La disparition de cette distortion dans le cas de la phase Co Asbolane sera discutée ultérieurement dans la partie 4.1.1.2.7 (p. 232).

#### 4.1.1.2.2 Analyses chimiques

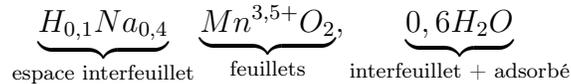
Dans le but de définir la composition chimique et d'évaluer le degré d'oxydation moyen des éléments métalliques des phases Na Birnessite et Co Asbolane, de la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), de la microanalyse élémentaire et des dosages iodométriques ont été entrepris. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.1.

<b>Materials</b>	<b>Weight percent (in %)</b>					<b>Molar Ratios</b>				<b>Average oxidation degree</b>
	<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>H</b>	<b>Na/Mn</b>	<b>K/Mn</b>	<b>Co/Mn</b>	<b>H/Mn</b>	
Na Birnessite	43.93	/	8.21	0.4	1.04	0.4	0.01	/	1.3	3.52
Co Asbolane	35.82	21.42	0.63	0	1.45	0.04	/	0.55	2.2	3.15

Tableau 4.1 – Compositions chimiques de la birnessite au sodium et de l'asbolane cobalté synthétisés (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen des éléments métalliques)

Une formule chimique a été déterminée en partant du principe que la birnessite au sodium est constituée d'un empilement de feuillets  $Mn^{3,5+}O_2$  dont la charge globalement négative est compensée par des cations alcalins dosés ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) auxquels viennent s'ajouter des protons dans l'espace interfeuillelet. La quantité de molécules

d'eau (de constitution et adsorbée en surface) est alors ajustée pour rendre compte de la quantité totale d'élément hydrogène dosée. En suivant cette méthodologie, la formule suivante a été déterminée pour le matériau Na Birnessite :



Pour l'asbolane au cobalt, les résultats ICP-OES montrent l'effondrement du taux d'ions  $Na^+$ , confirmant leur départ de la structure initiale Na Birnessite et leur échange par des ions cobalt, le rapport Co/Mn étant de 0,55 dans la phase finale. Une diminution du degré d'oxydation moyen des ions métalliques de +3,5 à +3,15 est observée de façon concomitante ainsi qu'une augmentation significative du rapport H/Mn qui passe de 1,3 à 2,2. Cette évolution globale suggère la présence de couches d'hydroxydes de cobalt dans la structure, comme rapporté dans la littérature sur des minéraux d'origine naturelle [371, 372].

#### 4.1.1.2.3 Microscopie électronique en transmission

Afin de mieux comprendre la structure de l'asbolane cobalté, de la microscopie électronique en transmission en mode diffraction a été entreprise. Les images MET et les clichés de diffraction associés sont visibles dans la figure 4-4. La membrane de la grille étant visible à travers les objets analysés, ceci démontre que le matériau est constitué de particules très minces ce qui, de ce fait, permet de faciliter l'interprétation des clichés de diffraction obtenus.

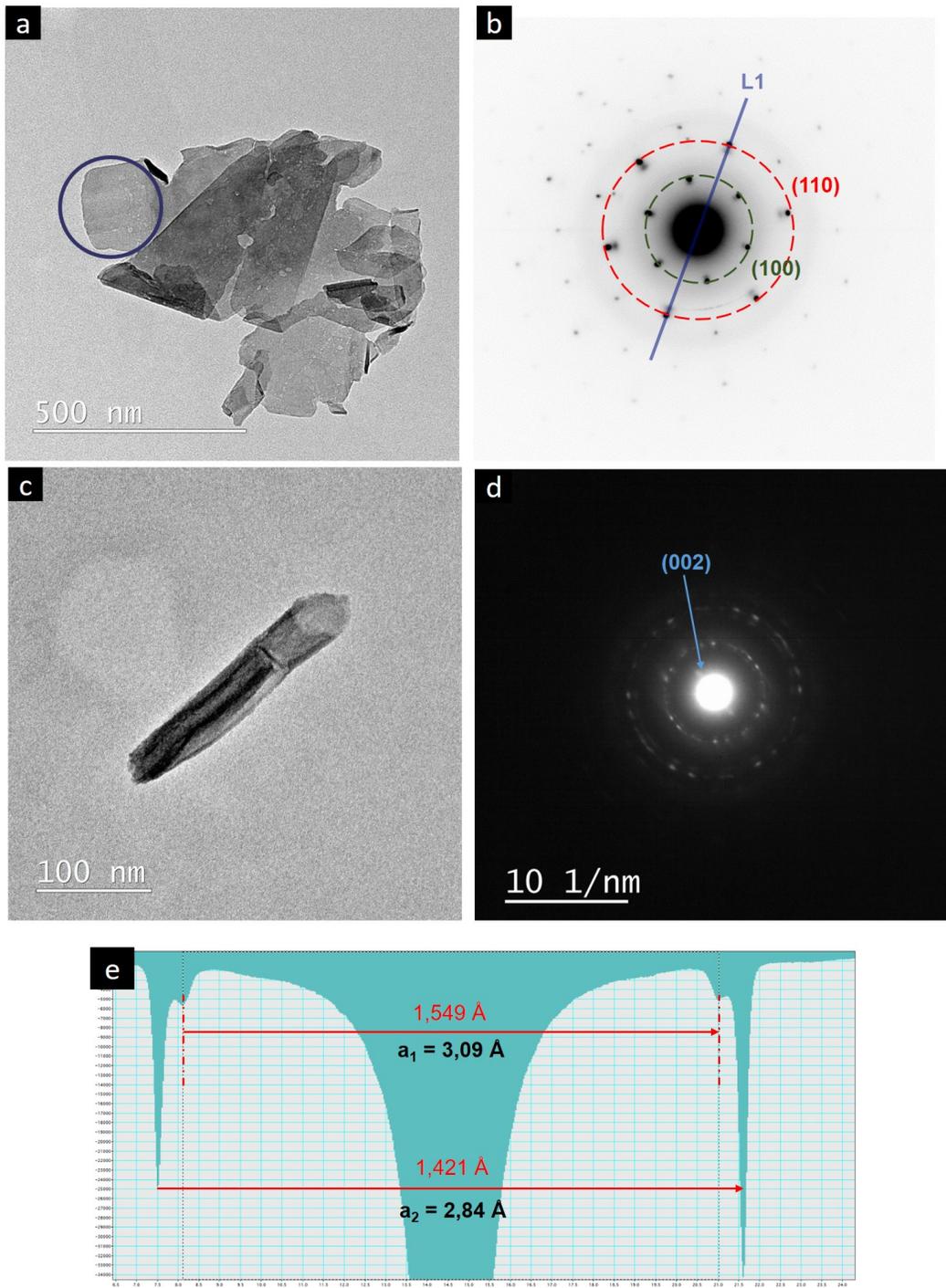


FIGURE 4-4 – Images de microscopie électronique en transmission du matériau Co Asbolane (a et c) avec leurs clichés de diffraction associés (b et d) et e) Profil d'intensité des spots de diffraction obtenu le long de la ligne L1 matérialisée sur le cliché b)

Les clichés de diffraction de la phase échangée au cobalt montrent une série de spots bien définis avec une symétrie hexagonale clairement identifiable (cf. Figure 4-4-b). Grâce à la présence d'un objet de forme tubulaire sur la grille servant de support pour l'analyse, il a été possible de remonter à une valeur du paramètre de maille  $c$  de  $9,6 \text{ \AA}$  (cf. Figure 4-4-c et d). La combinaison des figures 4-4-b et 4-4-e montre, aussi bien pour les plans (100) que (110), la présence de deux anneaux de spots strictement placés les uns au-dessus des autres, avec un premier paramètre de maille  $a_1 = 3,09 \text{ \AA}$  et un second paramètre  $a_2 = 2,84 \text{ \AA}$ . La structure peut donc être décrite par deux sous-réseaux imbriqués et corrélés avec des paramètres de maille  $a$  différents mais un paramètre  $c$  identique. En effet, la parfaite concordance des spots indique une relation structurale forte entre ces différents réseaux, l'orientation des deux plans de base ( $a$ ,  $b$ ) coïncidant parfaitement.  $a_1$  correspond au paramètre de l'hydroxyde de cobalt  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Pour ce qui est de la deuxième distance  $a_2$ , elle concorde avec le paramètre observé dans les birnessites présentant une symétrie hexagonale et elle peut donc être directement corrélée avec le squelette  $\text{MnO}_2$  [373]. Ces observations suggèrent donc la présence de couches  $\text{Co}(\text{OH})_2$  situées entre des feuillets  $\text{MnO}_2$ . Des constatations similaires avaient déjà été rapportées par Chukhrov et al. sur des asbolanes naturels Co et des mixtes Co-Ni [371, 372].

Au regard de la structure de la phase Co Asbolane, la technique de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy en anglais) couplée à la microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) ont été particulièrement intéressantes dans le cadre de cette étude, pour mieux comprendre l'organisation du matériau à l'échelle locale. Les cartographies obtenues sont visibles dans la figure 4-5.

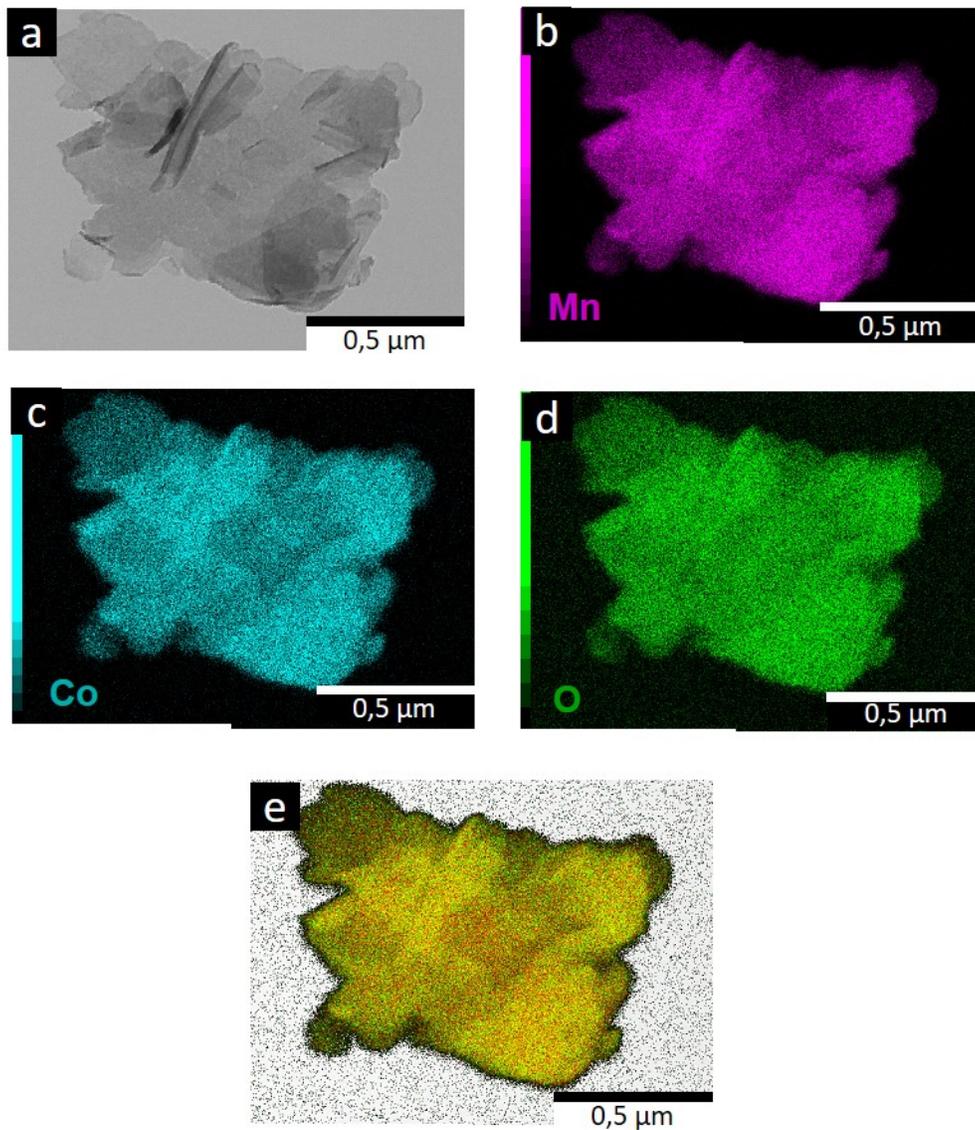


FIGURE 4-5 – a) Image STEM, b-d) Cartographies élémentaires (en rose : Mn, en bleu : Co, en vert : O) et e) Superposition des cartographies élémentaires montrant la parfaite homogénéité de l'asbolane cobalté

Comme attendu et au vu de la méthode de synthèse utilisée, les cartographies de STEM-EDS confirment un mélange intime du cobalt et du manganèse dans la structure Co Asbolane avec un ratio Co/Mn de 0,55, confirmant ainsi ce qui avait été obtenu par ICP (cf. partie 4.1.1.2.2 - p. 213).

#### 4.1.1.2.4 Simulations DIFFaX

Afin de mieux comprendre la structure de l'asbolane cobalté, des simulations DIFFaX ont été faites. Ce programme, basé sur un algorithme récursif, permet de simuler des diffractogrammes de rayons X de matériaux présentant des défauts d'empilement [374]. Le cristal doit être décrit comme une succession de couches d'atomes qui sont ensuite associées les unes aux autres grâce à des vecteurs de translation et pondérées par des probabilités de transition. La longueur d'onde des rayons X utilisés, le groupe de symétrie ponctuelle, les paramètres de maille, les positions atomiques et la fonction permettant de traduire l'élargissement instrumental (qui dépend entre autres de la géométrie et de la distribution de longueur d'onde de la source) sont des facteurs importants à définir pour faire correspondre le mieux possible la simulation et l'expérimental.

Dans le but d'examiner l'influence de la position de la couche de cobalt dans l'espace interfeuillelet sur les pics de diffraction (001), deux modèles ont été envisagés. Une représentation schématique de ces derniers est donnée dans la figure 4-6. Bien évidemment, cette étude ne peut pas se substituer à un affinement structural mais, les résultats des simulations obtenus doivent permettre d'extraire des tendances générales.

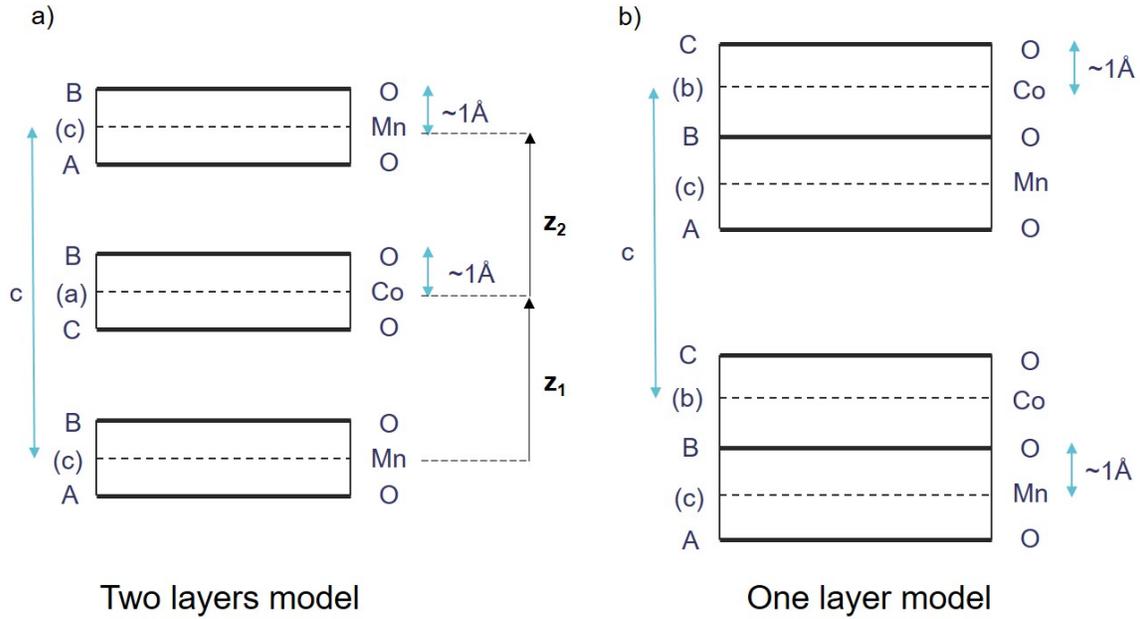


FIGURE 4-6 – Modèles a) à 2 couches et b) à une couche développés pour analyser l'impact de la position de la couche de cobalt dans l'espace interfeuillet sur les pics (001)

Les paramètres qui ont été utilisés pour construire les différents modèles sont répertoriés dans le tableau 4.2. Le premier est basé sur un empilement et une alternance parfaite de 2 types de couches ( $\text{MnO}_2$  et  $\text{CoO}_2$ ) selon l'axe  $c$  qui se traduisent par l'utilisation de 2 vecteurs de translation : un déterminant le passage d'une couche  $\text{MnO}_2$  à une couche  $\text{CoO}_2$   $(0, 0, \vec{z}_1)$  et l'autre désignant l'inverse  $(0, 0, \vec{z}_2)$  (cf. Figure 4-6-a). Dans ce cas est associé une probabilité de transition de 1. La seconde alternative dite "à blocs" repose sur l'empilement suivant la direction  $c$  d'une seule et unique couche de type O-Mn-O-Co-O (cf. Figure 4-6-b). Dans cette hypothèse, un vecteur  $(0, 0, 1)$  pondéré d'une probabilité de 100% est considéré.

	<b>Modèle à 2 couches</b>	<b>Modèle à 1 couche</b>
Longueur d'onde de travail	$\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$	$\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$
Groupe de symétrie ponctuelle	-3M	-3M
Paramètres de maille	a = b = 2,84 \AA c = 9,6 \AA $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = b = 2,84 \AA c = 9,6 \AA $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Fonction instrumentale	Pseudo-Voigt (somme de contributions gaussienne et lorentzienne)	Pseudo-Voigt (somme de contributions gaussienne et lorentzienne)
Positions des atomes	Couche MnO <sub>2</sub> = Couche 1 : O : 2/3 1/3 0,6 1 Mn : 0 0 0,5 1	1 seule couche : O : 0 0 0,7 1
Notation utilisée : Atome considéré : x, y, z et taux d'occupation	O : 1/3 2/3 0,4 1  Couche CoO <sub>2</sub> = Couche 2 : O : 2/3 1/3 0,6 1 Co : 0 0 0,5 0,55 O : 0 0 0,4 1	Co : 1/3 2/3 0,6 0,55 O : 2/3 1/3 0,5 1 Mn : 0 0 0,4 1 O : 1/3 2/3 0,3 1
Vecteurs de translation	Couche 1 vers Couche 1 : 0 0 0 0 Couche 1 vers Couche 2 : 1 0 0 z <sub>1</sub>	Couche 1 vers Couche 1 : 1 0 0 1
Notation utilisée : Probabilité de transition, $\vec{x}$ , $\vec{y}$ et $\vec{z}$	Couche 2 vers Couche 1 : 1 0 0 z <sub>2</sub> Couche 2 vers couche 2 : 0 0 0 0	

Tableau 4.2 – Paramètres utilisés pour simuler les diffractogrammes de rayons X de la structure Co Asbolane

La définition de tous les facteurs clés étant complète, il devient ainsi possible de procéder aux simulations. Pour le modèle à 2 couches, plusieurs valeurs de  $z_1$  et de  $z_2$  ont été considérées :

- $z_1 = 0,7 / z_2 = 0,3$
- $z_1 = 0,6 / z_2 = 0,4$
- $z_1 = 0,57 / z_2 = 0,43$

Les diffractogrammes simulés obtenus pour chaque modèle envisagé sont visibles dans la figure 4-7.

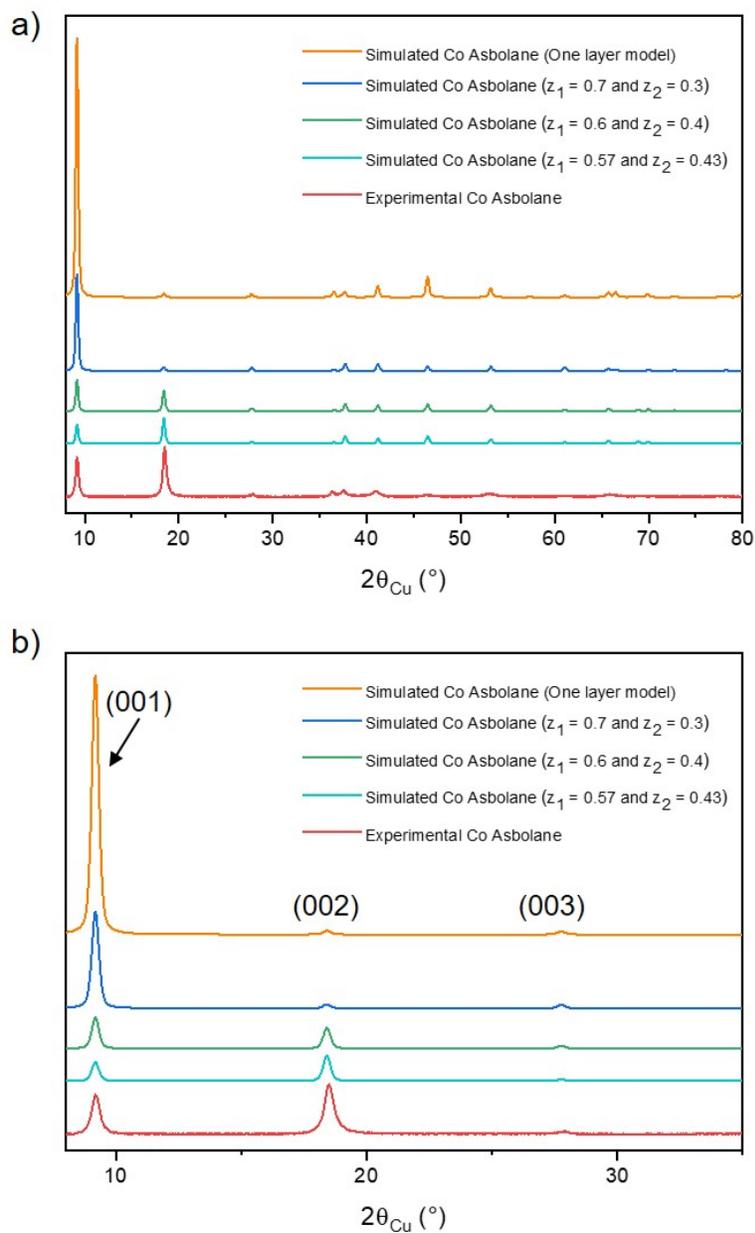


FIGURE 4-7 – Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux du matériau Co Asbolane a) entre 8 et 80° ( $2\theta_{Cu}$ ) et b) zoom entre 8 et 35° ( $2\theta_{Cu}$ ) pour les modèles à 1 ou 2 couches considérés

En rapprochant la couche  $CoO_2$  de la couche  $MnO_2$  jusqu'à former un seul bloc, une augmentation de l'intensité du pic (001) s'accompagnant d'une diminution de celle

du pic (002) est observée (cf. Figure 4-7). Comme le montre la figure 4-8, lorsque  $z_1 = 0,57$  et  $z_2 = 0,43$ , les diffractogrammes simulés et expérimentaux concordent plutôt bien au niveau des raies (001). La présence de défauts d'empilement dans le matériau Co Asbolane peut expliquer l'élargissement asymétrique constaté sur ces pics.

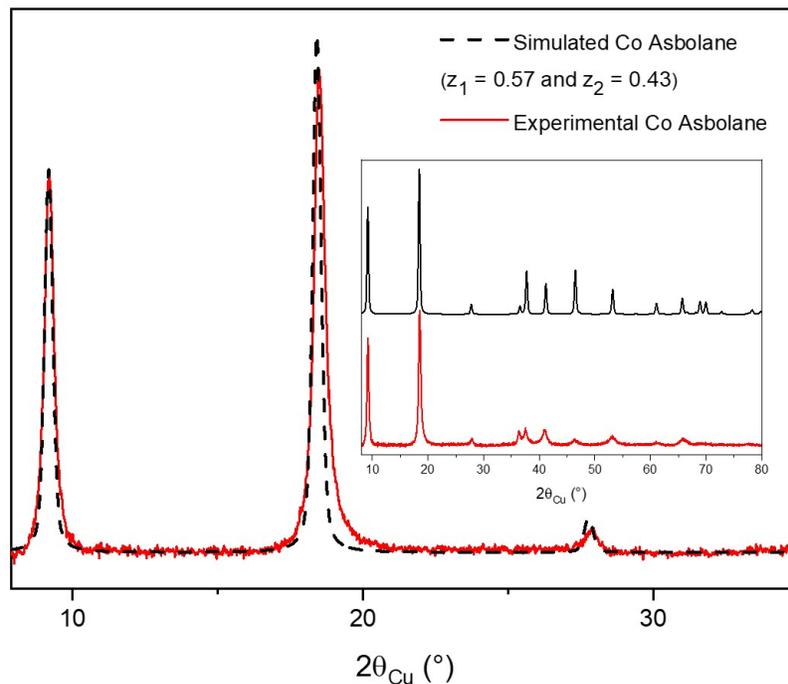


FIGURE 4-8 – Comparaison du diffractogramme simulé par le modèle à 1 couche en fixant  $z_1 = 0,57$  et  $z_2 = 0,43$  avec le diffractogramme expérimental de la phase Co Asbolane entre 8 et 35° ( $2\theta_{Cu}$ )

Même si ces simulations ont été menées à bien grâce à l'utilisation d'un logiciel dont l'algorithme ne se fonde pas sur des concepts cristallographiques classiques puisque la structure est considérée comme étant un empilement de couches et non pas comme une répétition périodique d'une maille dans l'espace, elles ont tout de même permis de montrer que le diffractogramme expérimental obtenu pour la phase Co Asbolane est compatible avec la présence d'une couche de cobalt dans l'espace interfeuillet. Dans le but d'affiner encore plus la structure de ce matériau, des études

de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy en anglais) et de photoémission X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectrometry en anglais) ont été menées afin de déterminer les degrés d'oxydation des différents éléments métalliques.

#### 4.1.1.2.5 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Selon la gamme d'énergie sondée, l'EELS permet d'accéder à diverses informations sur l'échantillon et chaque spectre obtenu peut être découpé en 2 zones, comme illustré dans la figure 4-9.

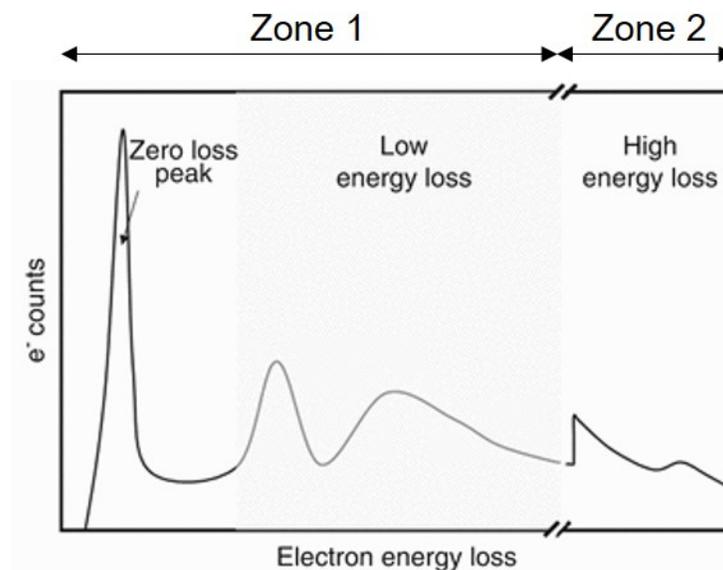


FIGURE 4-9 – Représentation schématique d'un spectre EELS - d'après [375]

La première région, se situant entre 0 et  $\sim 100$  eV, contient le pic élastique (appelé en anglais zero-loss) et une série de pics de plasmon se rapportant à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Des renseignements sur la structure de bandes ou les propriétés diélectriques des matériaux peuvent notamment y être extraites. La seconde zone, située pour des énergies supérieures à 100 eV permet d'accéder à des données élémentaires comme la composition chimique d'un

matériau ou encore le degré d'oxydation moyen de l'atome excité. Ces informations peuvent être obtenues car ces gammes d'énergie correspondent à des pertes d'électrons de la couche interne vers la bande de conduction par des phénomènes d'ionisation. Pour chaque élément existe une valeur d'énergie d'ionisation qui lui est propre. Dans le cadre de cette étude, seuls les seuils  $L_{3,2}$  du manganèse ( $L_3 = 640$  eV,  $L_2 = 651$  eV) et du cobalt ( $L_3 = 779$  eV,  $L_2 = 794$  eV) seront regardés. L'intensité et la position des pics  $L_3$ ,  $L_2$  dépendent significativement de l'état d'occupation de la bande d et du degré d'oxydation du métal de transition [376, 377]. Cosandey a résumé une série de recherches qui avait été menée sur des oxydes de manganèse présentant diverses valences. Dans tous les cas considérés, il a été montré que les rapports d'intensité des pics  $L_3/L_2$  diminuaient lorsque le degré d'oxydation du Mn augmentait [378]. La valeur de ces ratios reste toutefois variable puisqu'elle dépend de l'approche utilisée pour extraire les différentes intensités sur les pics  $L_3$  et  $L_2$  [379–381]. C'est pourquoi il est important, pour ce type de technique, de recourir à des références. Cinq matériaux bien connus endosseront ce rôle dans cette étude :  $Mn_3O_4$ , Na Binessite,  $Co(OH)_2$ ,  $\beta(III)$ -précipité et  $\gamma - Co$ . La méthode de détermination utilisée ici est schématisée dans la figure 4-10.

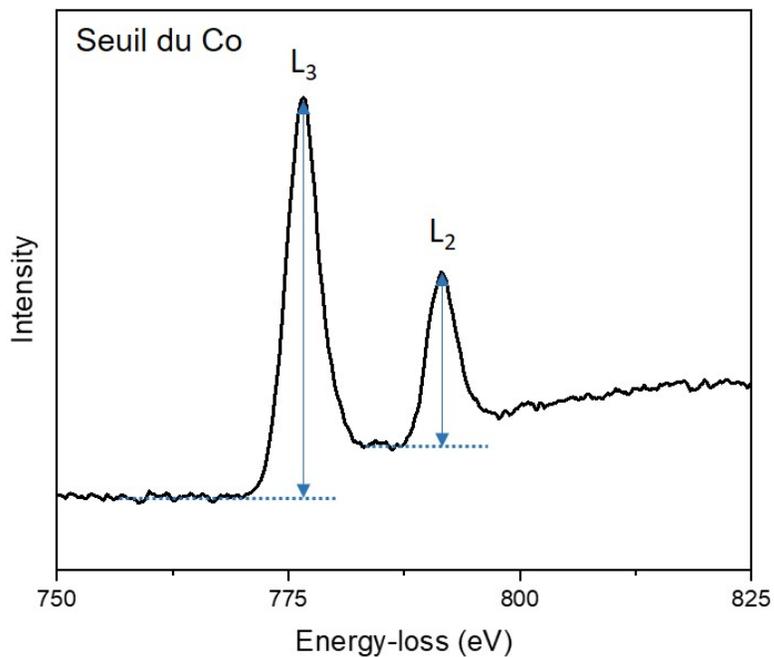
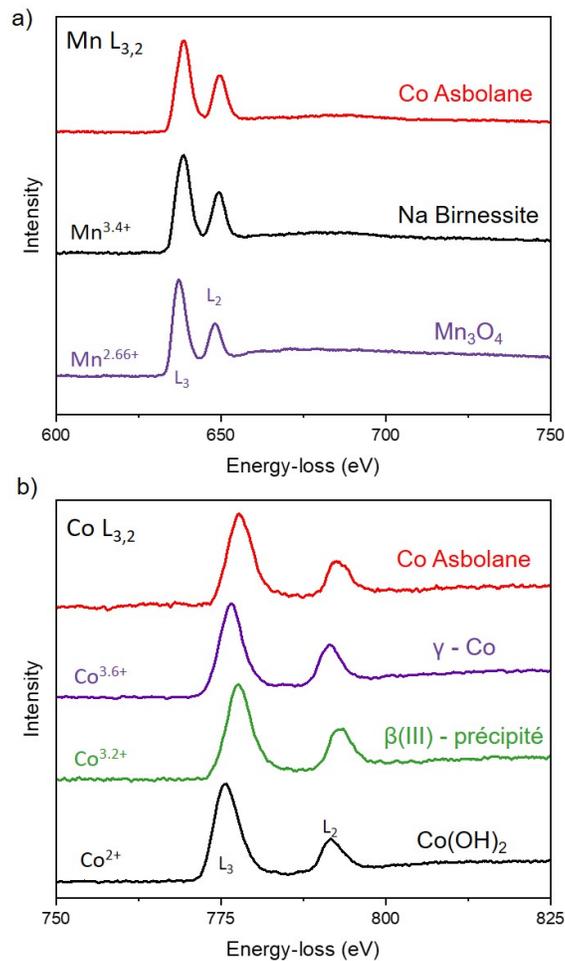


FIGURE 4-10 – Figure schématisant la méthode de détermination utilisée dans la présente étude pour extraire la valeur des intensités des pics  $L_3$  et  $L_2$ , ici, pour le seuil du cobalt

Les spectres obtenus pour les seuils Mn-L et Co-L ainsi que les rapports  $L_3/L_2$  calculés pour les matériaux de référence et l'asbolane cobalté sont présentés dans la figure 4-11.



	Oxidation degree	L <sub>3</sub> /L <sub>2</sub> (Mn) Intensity	L <sub>3</sub> /L <sub>2</sub> (Co) Intensity
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Mn : +2.66	2.78	/
<b>Na Birnessite</b>	Mn : +3.4	2.26	/
<b>Co(OH)<sub>2</sub></b>	Co : +2	/	2.72
<b>β(III) - précipité</b>	Co : +3.2	/	2.31
<b>γ - Co</b>	Co : +3.6	/	2.24
<b>Co Asbolane</b>	Co <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup> in presence	2.21	2.53

FIGURE 4-11 – Spectres EELS normalisés au niveau du pic L<sub>2</sub> des références (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Na Birnessite, Co(OH)<sub>2</sub>, β(III)-précipité, γ-Co) et du matériau Co Asbolane pour les seuils Mn-L (a), Co-L (b). Tableau répertoriant les degrés d'oxydation de chacune de ces phases et les valeurs calculées du rapport d'intensité L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> (c)

Dépendant du degré d'oxydation de l'élément métallique, la position en énergie du pic  $L_3$  doit diminuer lorsque la valence du métal suit la même tendance [381–384]. La logique n'est cependant pas respectée pour le matériau  $\gamma$  – Co qui, bien que possédant un degré d'oxydation supérieur (+3,6) au composé  $\beta$ (III)-précipité (+3,2) a une valeur de perte en énergie plus faible (776,6 eV vs 777,7 eV). Ces différences proviennent d'un problème de résolution en énergie de l'appareillage qui est d'un eV en théorie mais qui s'élève ici, dans le cas des matériaux étudiés, à environ 1,5 eV. C'est pourquoi, seuls les rapports d'intensité des pics  $L_3/L_2$  sont considérés. Comme attendu, que ce soit pour l'étude du seuil du manganèse ou de celui du cobalt, le ratio  $L_3/L_2$  augmente lorsque le degré d'oxydation de l'élément métallique présent dans les différentes références diminue (cf. Figure 4-11-c). À ce stade, il devient donc possible de se prononcer quant à l'état de valence du cobalt et du manganèse dans la structure Co Asbolane. Respectivement des valeurs  $L_3/L_2$  de 2,53 (Co) et 2,21 (Mn) ont été déterminées. En confrontant les résultats obtenus pour les références avec ceux de la phase asbolane cobalté, il est clairement constaté la présence de valences mixtes  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (valeur  $L_3/L_2$  se rapprochant de celle de la birnessite au sodium) et  $Co^{2+}/Co^{3+}$  (valeur  $L_3/L_2$  intermédiaire entre  $Co(OH)_2$  et  $\beta$ (III)-précipité) dans cette dernière.

#### 4.1.1.2.6 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

Cette étude a été menée en collaboration avec Delphine Flahaut de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM - Pau). Le principe de l'XPS et les conditions expérimentales sont décrits dans l'annexe B. L'ensemble des spectres obtenus pour les niveaux de coeur Mn 2p et Co 2p pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane sont à retrouver dans la figure 4-12.

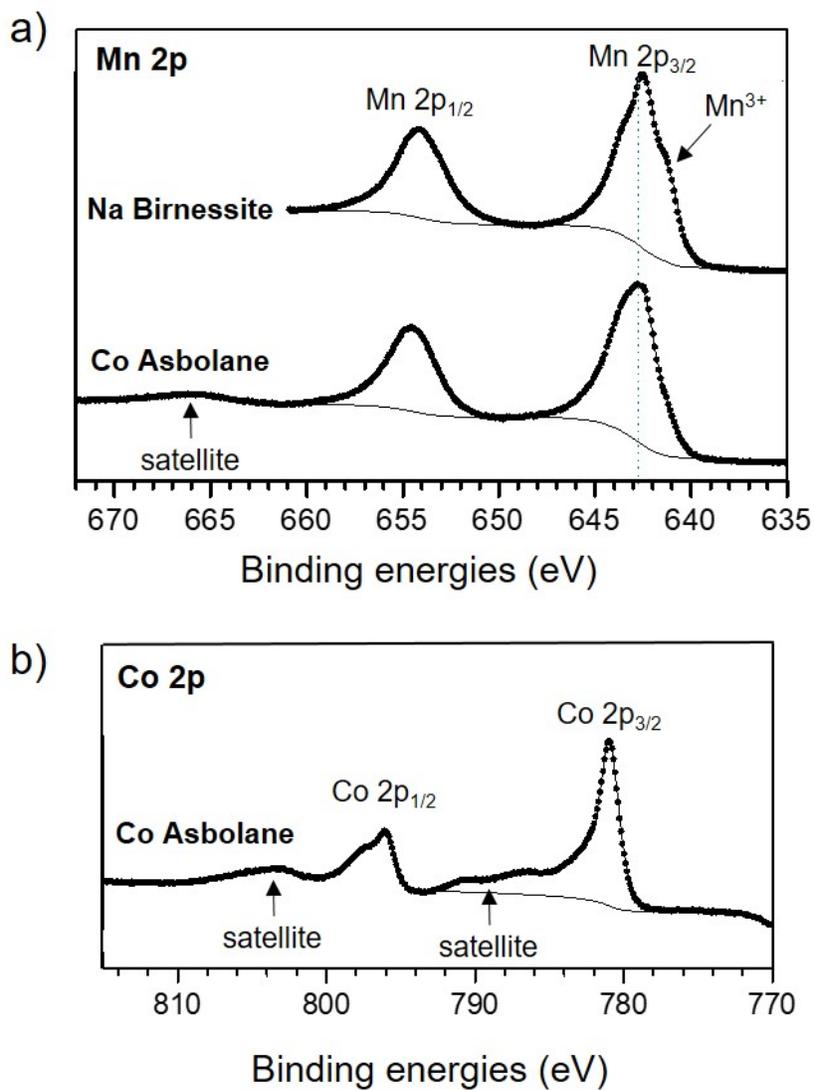


FIGURE 4-12 – Spectres XPS pour les niveaux de coeur a) Mn 2p et b) Co 2p pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane

En ce qui concerne la phase Na Birnessite, les spectres Mn 2p et Mn 3s (spectre non présenté ici) révèlent la présence d'une valence mixte Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>. En effet, le spectre XPS Mn 2p montre, en raison du couplage spin-orbite, deux composantes principales Mn 2p<sub>3/2</sub> (642,6 eV) et Mn 2p<sub>1/2</sub> (654,2 eV) avec un rapport de surface de 2 :1 ainsi que deux satellites associés, situés à des énergies supérieures (653,6 et 665,2

eV). Le satellite couplé à la composante Mn 2p<sub>3/2</sub> étant masqué par la composante Mn 2p<sub>1/2</sub>. Un épaulement caractéristique de la présence de Mn<sup>3+</sup> est observé à 641,0 eV dans la composante Mn 2p<sub>3/2</sub>. Cette valence mixte Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> est également confirmée par la valeur de l'éclatement observé ( $\sim 5$  eV) entre les deux composantes du spectre Mn 3s [385–387].

À partir de phases spinelles et comme décrit par Quesne-Turin et al., un rapport Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> peut être déterminé par décomposition des pics du spectre Mn 2p [385]. Pour la phase Na Birnessite, l'application de cette méthode donne un total de 55% de Mn<sup>3+</sup> pour 45% de Mn<sup>4+</sup>. Cette quantification amène donc à dire que le manganèse est présent dans ce matériau sous un degré d'oxydation moyen de +3,45. Cette valeur est cohérente avec celle qui avait été déterminée par dosage iodométrique (+ 3,52).

Pour le matériau Co Asbolane, chaque spectre Co 2p est, à cause du couplage spin-orbite, divisé en deux parties (Co 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub>), avec un rapport d'intensité proche de 2 :1. Deux satellites à +5,4 eV et +9,3 eV sont identifiés. Comme détaillé dans la littérature par Andreu et al., ces satellites discrets (communément appelée pics "shake-up"), résultent du transfert de charges entre un métal et un ligand pendant le processus de photoémission [388]. Les caractéristiques des valeurs des énergies de liaison des pics principaux, des satellites et leur rapport d'aire permettent d'attribuer au cobalt l'état d'oxydation Co<sup>2+</sup> dans un environnement Co(OH)<sub>2</sub>, comme reporté par Biesinger et al. [389]. Il est également à noter qu'en plus de la position en énergie des satellites, leur surface relative est tout aussi sensible à l'état d'oxydation du métal. Dans le cas du Co<sup>2+</sup>, la surface relative devrait atteindre 41% du pic principal. Cependant, la valeur ici obtenue est inférieure à celle attendue. Ainsi, le spectre Co 2p pourrait être le signal attribué au cobalt dans deux états d'oxydation, le Co<sup>2+</sup> et le Co<sup>3+</sup>. Pour ce dernier, la surface relative n'étant que de 10%. En considérant cette hypothèse, le spectre Co 2p a été ajusté avec soin en considérant l'enveloppe de Co

2p d'un  $\text{Co}^{3+}$  et d'un  $\text{Co}^{2+}$  dans un environnement d'oxygène selon les matériaux de référence  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{Co(OH)}_2$ .

L'épaule observé sur le spectre Mn 2p autour de 641 eV est moins marqué après réaction d'échange dans le milieu  $\text{Co(NO}_3)_2$ , indiquant une diminution de la proportion de  $\text{Mn}^{3+}$  dans l'asbolane cobalté par rapport à la birnessite de départ. Sur le spectre Mn 3s, la valeur de l'espacement entre les 2 composantes est maintenue à 5 eV, indiquant que la valence mixte  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  est conservée. Un ratio Co/Mn de 0,6, très proche de la valeur qui avait été déterminée par ICP (où il était de 0,55) a également été calculé sur la base des données XPS.

La présence de  $\text{Co}^{2+}$  dans un environnement  $\text{Co(OH)}_2$  est confirmée sur le spectre O 1s (cf. Figure 4-13) par une augmentation de la composante hydroxyle située à 531,6 eV qui passe ainsi de 7,7% at. dans la birnessite au sodium à 20,6% at. dans l'asbolane cobalté. Cette augmentation de 12,9% de la composante attribuée aux groupements hydroxyles de  $\text{Co(OH)}_2$  est cohérente avec la détection de 6 % de  $\text{Co}^{2+}$  en environnement  $\text{Co(OH)}_2$ .

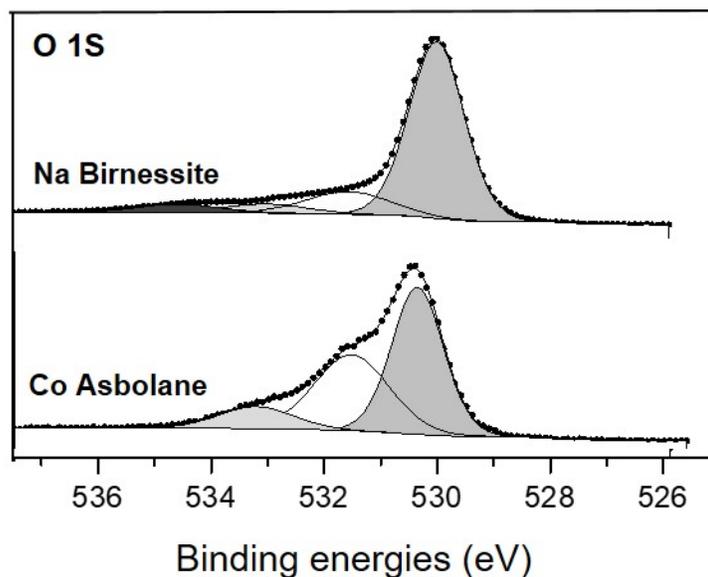


FIGURE 4-13 – Spectres XPS pour le niveau de coeur O 1s pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane

De la même manière que pour la birnessite au sodium, une estimation des rapports  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  et  $Co^{2+}/Co^{3+}$  peut être donnée. La phase Co Asbolane contiendrait alors 66% de  $Co^{2+}$  pour 34% de  $Co^{3+}$  et 24% de  $Mn^{3+}$  pour 76% de  $Mn^{4+}$ . Ceci conduirait donc à dire que dans ce matériau, le manganèse existe sous un degré d'oxydation moyen de +3,8. Ces valeurs de quantification doivent cependant être prises avec beaucoup de précaution puisqu'elles sont issues de l'ajustement des pics de chaque contribution sur les différents spectres avec des matériaux dits "modèles", qui n'ont pas les mêmes structures que les phases étudiées dans le cadre de cette thèse. Ces pourcentages sont donc entachés d'une certaine erreur.

Les résultats obtenus par XPS, à savoir la présence de  $Co^{2+}$ , de  $Co^{3+}$ , de  $Mn^{3+}$  et de  $Mn^{4+}$  au sein de l'asbolane cobalté, corroborent bien ce qui avait déjà été observé en EELS.

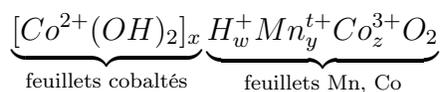
#### 4.1.1.2.7 Détermination d'une formule chimique pour l'asbolane cobalté

Grâce à l'ensemble des techniques présentées précédemment, il est possible d'énoncer les considérations suivantes :

- Rapports  $\text{Co}/\text{Mn} = 0,55$  et  $\text{H}/\text{Mn} = 2,2$  (ICP-OES et CHNS)
- Degré d'oxydation moyen des ions métalliques de  $+3,15$  (dosages iodométriques)
- Présence de  $\text{Mn}^{3+}$  et de  $\text{Mn}^{4+}$  (EELS et XPS)
- Valence mixte  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  (EELS et XPS)

La possible oxydation du cobalt divalent en cobalt trivalent par une structure birnessite a déjà été prouvée par Murray et Dillard en 1979 [390]. Simanova et Peña sont même allées plus loin en affirmant que ce processus s'effectuait d'abord en périphérie des particules pour ensuite s'étendre à leur coeur [391]. En combinant des techniques comme la DRX et la spectroscopie d'absorption X (EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure ou XANES, acronyme pour X-ray Absorption Near Edge Structure), il a été montré que les  $\text{Mn}^{3+}$  étaient capables d'oxyder des  $\text{Co}^{2+}$  présents dans le milieu. Les  $\text{Co}^{3+}$  ainsi formés peuvent ensuite migrer dans les feuillets  $\text{MnO}_2$  au niveau des lacunes [392, 393]. L'existence d'octaèdres  $[\text{Co}^{3+}\text{O}_6]$  qui ne sont pas soumis à l'effet Jahn-Teller permet d'expliquer le changement de symétrie des feuillets qui passe de monoclinique à hexagonale lorsque la birnessite est fortement dopée en cobalt [394]. Dans cette étude, le même phénomène est observé lorsque la réaction d'échange pour former l'asbolane cobalté est effectuée : les ions  $\text{Co}^{3+}$  permettent de "casser" la distorsion monoclinique coopérative rencontrée dans la phase birnessite de départ

Compte tenu des considérations ci-dessus et en prenant l'hypothèse que toutes les couches composant la structure Co Asbolane sont totalement remplies de cations, il devient possible de déterminer une formule chimique du type :



Il est toutefois nécessaire d'émettre une hypothèse quant au degré d'oxydation du manganèse (t). Dans le cas ici présent, 3 valeurs ont été choisies : Mn<sup>+3,5</sup>, Mn<sup>+3,6</sup> et Mn<sup>+3,7</sup>. Pour remonter aux valeurs des inconnues x, y et z, il faut donc écrire un système de 3 équations :

$$\begin{cases} \frac{2x + ty + 3z}{x + y + z} = 3,15 \text{ (degré d'oxydation moyen)} \\ \frac{x + z}{y} = 0,55 \text{ (rapport Co/Mn)} \\ y + z = 1 \text{ (feuillets pleins)} \end{cases}$$

Les valeurs x, y et z obtenues après résolution de ce système pour chaque degré d'oxydation t du manganèse considéré sont consignées dans le tableau 4.3. L'électroneutralité de la structure devant être respectée, le nombre de proton (w) a ensuite été ajusté en conséquence, les hydrogène restants ayant été ajoutés dans la formule chimique sous forme d'eau adsorbée/de constitution.

Degré d'oxydation du manganèse (t)	x	y	z	w	Formules chimiques
+3,5	0,21	0,78	0,22	0,61	[Co(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0,21</sub> H <sub>0,61</sub> Mn <sup>+3,5</sup> <sub>0,78</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0,22</sub> O <sub>2</sub> , 0,34 H <sub>2</sub> O
+3,6	0,32	0,85	0,15	0,49	[Co(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0,32</sub> H <sub>0,49</sub> Mn <sup>+3,6</sup> <sub>0,85</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0,15</sub> O <sub>2</sub> , 0,39 H <sub>2</sub> O
+3,7	0,43	0,92	0,08	0,36	[Co(OH) <sub>2</sub> ] <sub>0,43</sub> H <sub>0,36</sub> Mn <sup>+3,7</sup> <sub>0,92</sub> Co <sup>3+</sup> <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub> , 0,43 H <sub>2</sub> O

Tableau 4.3 – Tableau répertoriant les valeurs de w, x, y, z obtenues et les formules chimiques associées pour les différents degrés d'oxydation du manganèse (t) considérés pour le matériau Co Asbolane

Lorsque le degré d'oxydation du manganèse augmente, il est observé une diminution du rapport Co<sup>3+</sup>/Mn dans le feuillet et une hausse de la proportion de feuillets

de type hydroxyde de cobalt.

Les asbolanes pouvant être reportés dans la littérature sont issus du milieu naturel et sont majoritairement rencontrés dans les fonds océaniques ou les dépôts sédimentaires. Ces environnements, généralement riches en cations métalliques comme le cuivre, le cobalt, l'aluminium, le nickel ou encore le calcium rendent possible la formation de minéraux à structures complexes (souvent très mal cristallisés et non purs) avec des compositions chimiques très variables et difficiles à déterminer, des substitutions cationiques pouvant avoir lieu. La formule chimique générale proposée dans cette étude est tout à fait comparable à celles proposées par Chukhrov et al. [371].

#### **4.1.1.3 Morphologies et propriétés de surface**

Dans la volonté d'utiliser l'asbolane cobalté en tant qu'électrode positive pour des applications de type supercondensateur, il est indispensable de regarder la morphologie globale des poudres, leur texture et de s'intéresser aux surfaces développées. De la microscopie électronique à balayage et de l'adsorption physique de  $N_2$  ont donc été envisagées.

##### **4.1.1.3.1 Étude MEB**

Les images MEB des phases Na Birnessite et Co Asbolane sont visibles dans la figure 4-14.

La birnessite au sodium se présente sous la forme de plaquettes agglomérées de formes irrégulières et de dimensions allant d'une cinquantaine à plusieurs centaines de nanomètres de long pour une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Elle apparaissent "rigides". Lorsque du cobalt est inséré dans la phase Na Birnessite pour former le ma-

tériau Co Asbolane, la structure lamellaire est conservée. Néanmoins, les plaquettes apparaissent plus minces, comme exfoliées, avec une épaisseur n'excédant pas 10 nm. Ces dernières vont même jusqu'à s'enrouler sur elles-mêmes pour former des nanotubes (cf. Figure 4-4-c). Les contraintes internes induites par la présence d'îlots d'hydroxyde de cobalt dans la structure peuvent expliquer les morphologies tubulaires rencontrées.

### Na Birnessite

### Co Asbolane

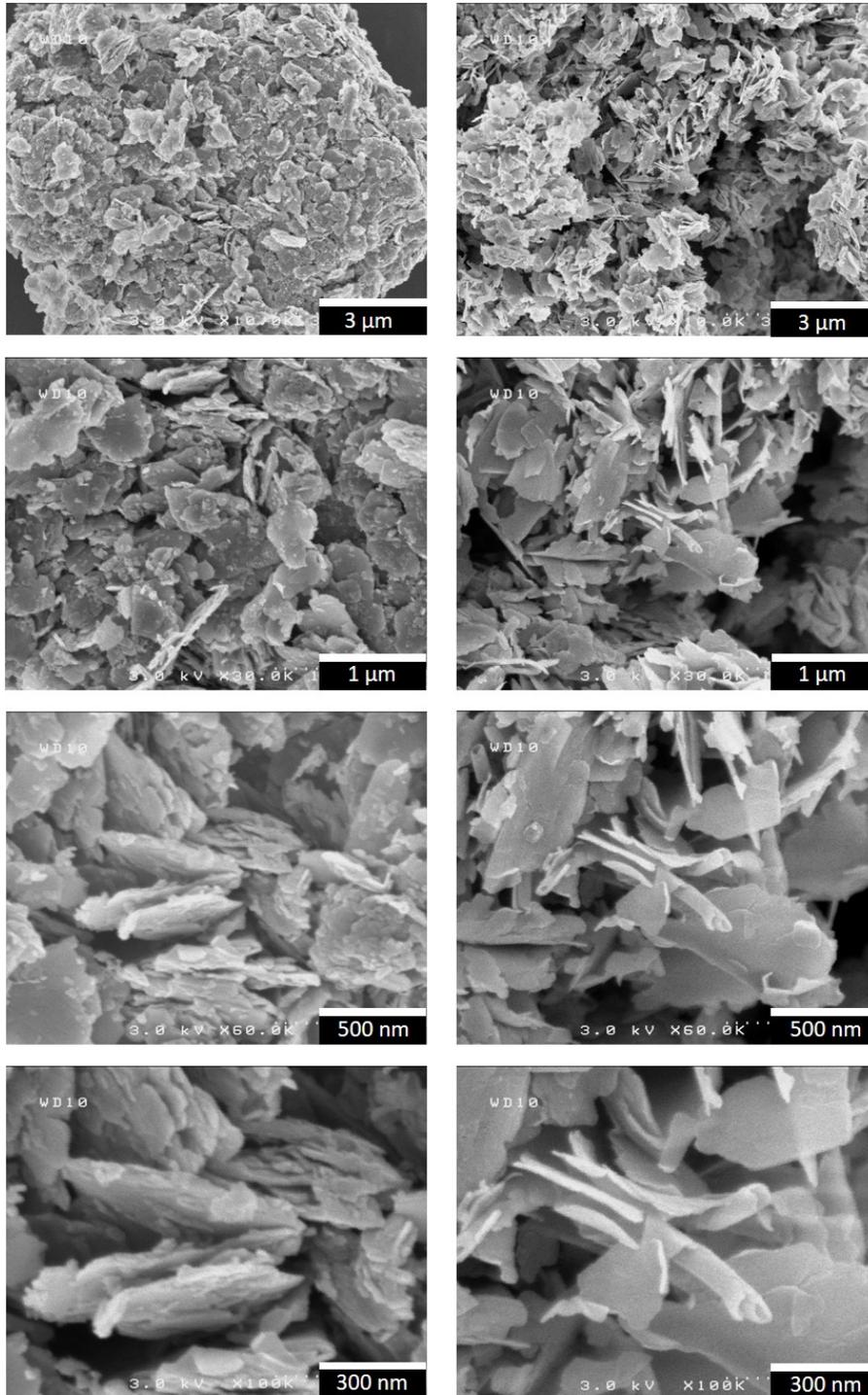


FIGURE 4-14 – Images MEB de la birnessite au sodium (Na Birnessite) et de l’asbolane cobalté (Co Asbolane)

#### 4.1.1.3.2 Étude BET

La microscopie électronique à balayage ayant permis de déterminer la morphologie des matériaux, il est fondamental de relier les observations précédemment faites avec les mesures de physisorption de  $N_2$  entreprises. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote recueillis pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane ainsi que les distributions de taille de pores sont donnés dans la figure 4-15.

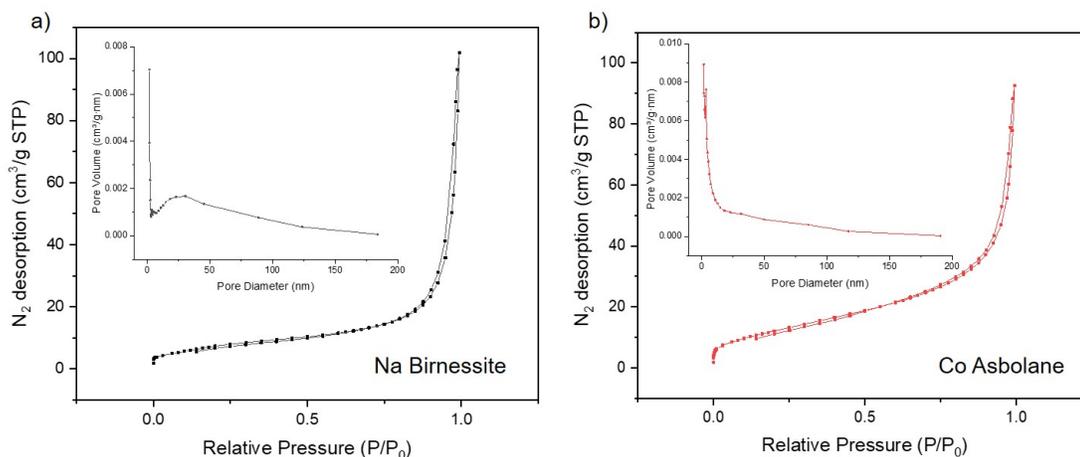


FIGURE 4-15 – Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus ainsi que les courbes représentant la taille des pores en fonction de leur volume pour les phases birnessite au sodium (a) et asbolane cobalté (b)

En suivant la classification établie par Sing et al., les courbes obtenues correspondent à des isothermes de type IV [320]. Ils sont le reflet de matériaux présentant une certaine mésoporosité (tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm). L'existence ici d'une très légère hystérésis qui traduit le phénomène de condensation capillaire se produisant dans les mésopores est une des particularités de cette catégorie d'isotherme. Pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,25, l'isotherme reflète la transition d'une adsorption monocouche à une adsorption dite multicouche de molécules de  $N_2$  à la surface de l'échantillon. La présence d'une boucle d'hystérèse de type H3 [320], généralement constatée dans des matériaux où les pores, hétéro-

gènes en taille, sont issus de l'agrégation de particules possédant des morphologies plaquettaires/lamellaires est cohérente avec les observations précédemment faites en MEB. Par application de la méthode B.J.H sur les courbes de désorption [324], il est possible de remonter à la distribution de taille de pores. Comme attendu, des tailles situées entre 5 et  $\sim 100$  nm correspondant à de la mesoporosité et de la macroporosité sont observées à la fois pour la birnessite au sodium et pour l'asbolane cobalté (cf. les courbes insérées dans la figure 4-15). Respectivement, des valeurs de surface spécifique de 28 (Na Birnessite) et  $46 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (Co Asbolane) ont été obtenues après application de la théorie BET [323]. L'augmentation de plus de 64% de la surface spécifique du matériau Co Asbolane par rapport à la structure birnessite de départ peut directement être corrélée avec le phénomène d'exfoliation induit par l'insertion de cobalt dans l'espace interfeuillet après réaction d'échange en milieu nitrate et qui a été clairement pointé lors de l'analyse des clichés MEB (cf. Figure 4-14).

#### 4.1.1.4 Propriétés de conduction

Dans la volonté d'utiliser ces deux matériaux en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs, il est important de déterminer leur conductivité électronique. Les résultats obtenus pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane sont visibles dans la figure 4-16.

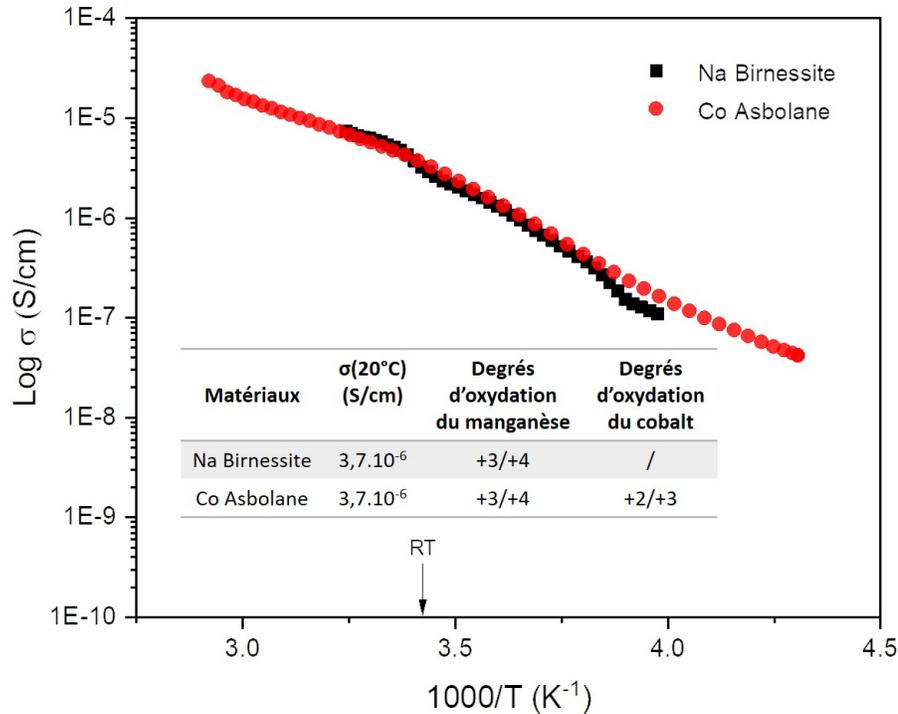


FIGURE 4-16 – Variation thermique de la conductivité électronique et tableau récapitulatif de la valeur de la conductivité à 20°C ainsi que les degrés d’oxydation du cobalt et du manganèse pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane

En comparaison avec certains matériaux cobaltés étudiés dans le chapitre 3 qui possédaient des propriétés de conduction se rapprochant de phases métalliques, ces oxydes de manganèse présentent des conductivités électroniques beaucoup plus basses avec des valeurs se situant autour de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante. Avec des énergies d’activation d’environ 0,1 eV, les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane sont considérés comme étant des semi-conducteurs. Comme le montre la figure 4-16, l’insertion de cobalt dans la structure birnessite n’induit pas d’amélioration de la conductivité malgré la présence de  $\text{Co}^{3+}$  dans les feuillets  $\text{MnO}_2$ . Toutefois, il est important de garder à l’esprit que les mesures ont été effectuées sur des pastilles non préalablement frittées. Les conductivités mesurées sont donc inférieures aux

conductivités intrinsèques des matériaux en raison de la présence de nombreux joints de grains. En utilisant des techniques non conventionnelles comme le frittage flash à basse température (aussi appelé Cool-SPS en anglais pour Cooling Spark Plasma Sintering) par exemple, il deviendrait ainsi possible de densifier des poudres à des températures beaucoup plus basses qu'avec des méthodes dites classiques [395]. Cette alternative pourrait donc être particulièrement intéressante à développer pour ces composés lamellaires car leurs structures et leurs compositions les rendent particulièrement sensibles face au facteur température.

#### **4.1.2 Propriétés électrochimiques de l'asbolane cobalté comparées à la birnessite au sodium**

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques de chaque matériau seront évaluées en configuration 3 électrodes aussi bien dans des milieux alcalins (KOH, NaOH) que dans des électrolytes neutres ( $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ). Des paramètres identiques à ceux déjà définis lors de l'étude des oxyhydroxydes de cobalt (cf. chapitre 3 partie 3.3.1 et 3.3.2 - p. 133) ont été utilisés, à savoir : la composition des électrodes (80% de matériau actif, 15% de noir de carbone et 5% de PTFE), leur technique de mise en forme (cf. Annexe F), les collecteurs de courant (mousse de Ni pour KOH/NaOH et grille d'acier inoxydable pour  $K_2SO_4/Na_2SO_4$ ), les bornes de cyclage (entre 0,2 et 1,3 V vs NHE pour les milieux neutres et entre 0,15 et 0,6 V vs NHE pour les électrolytes alcalins) et le choix des électrodes de référence (Ag/AgCl pour  $K_2SO_4/Na_2SO_4$  et Hg/HgO pour KOH/NaOH). Là également, une étude préliminaire (non présentée ici) a permis de montrer le caractère négligeable des signaux des collecteurs de courant face à ceux des phases Na Birnessite et Co Asbolane.

##### **4.1.2.1 Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s**

Les voltammogrammes obtenus pour les deux oxydes birnessite et asbolane cobalté dans  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ , KOH et NaOH sont présentés dans la figure 4-17.

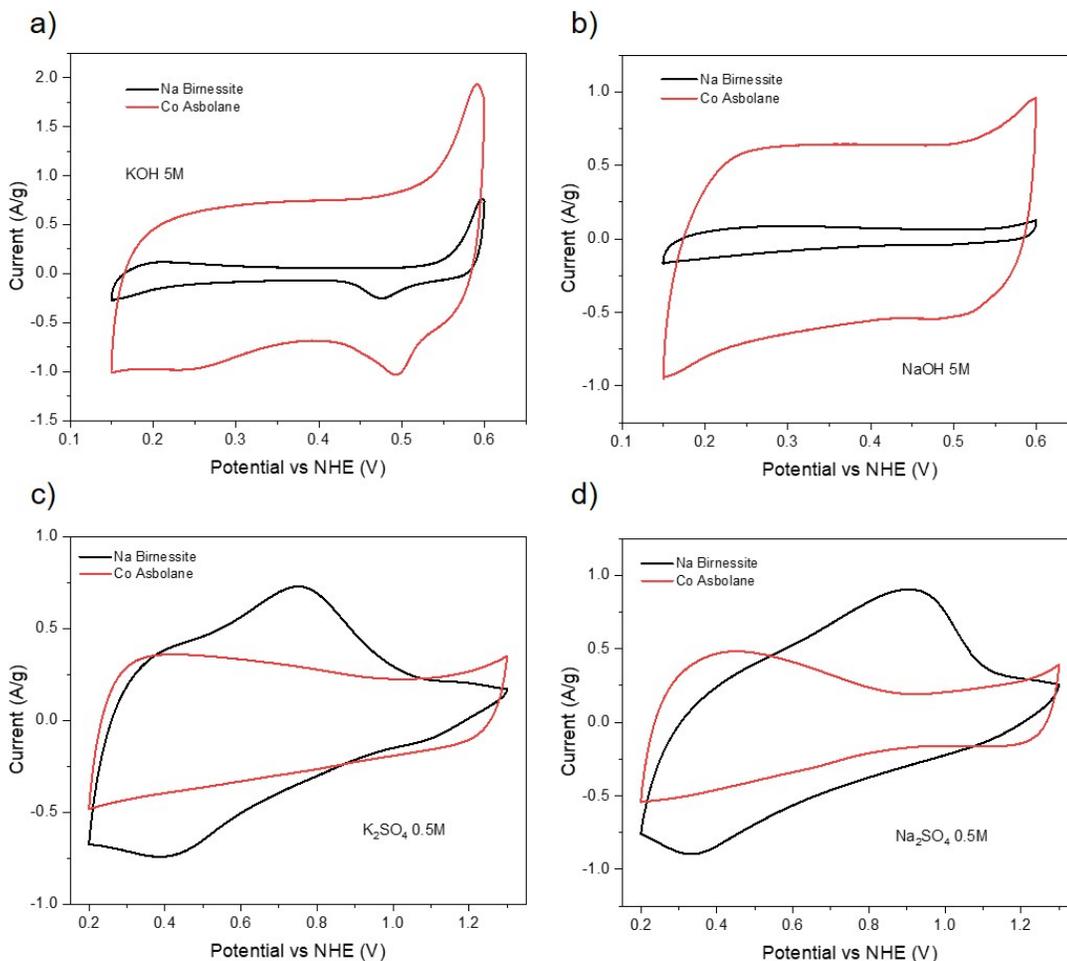
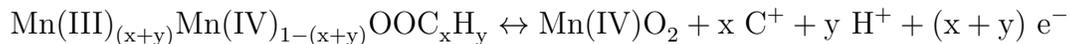


FIGURE 4-17 – Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives de la birnessite au sodium et de l’asbolane cobalté dans a) KOH 5M, b) NaOH 5M, c)  $K_2SO_4$  0,5M et d)  $Na_2SO_4$  0,5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux basiques) ou Ag/AgCl (milieux neutres)

En milieu neutre, les courbes de voltampérométrie cyclique de la phase Na Birnessite présentent de larges pics rédox qui sont superposés à la forme rectangulaire caractéristique d’un comportement pseudocapacitif. L’existence de ces pics supplémentaires entre 0,6 et 1,05 V vs NHE en oxydation et autour de 0,4 V vs NHE en réduction est rapportée dans la littérature comme correspondant respectivement à la désinsertion et l’insertion des ions  $Na^+$ ,  $K^+$  dans la structure au niveau de l’espace

interfeuillet [396] selon l'équation :



avec C, un cation alcalin comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  par exemple

Suivant le type de cation présent dans l'électrolyte, de légères différences de potentiels, qui peuvent se rapporter au phénomène d'intercalation s'effectuant dans la structure, peuvent être observées sur les courbes de voltampérométrie cyclique [397].

En général, à hauts potentiels et dans les milieux neutres, deux pics d'oxydation sont distingués pour la birnessite. Dans la littérature, ils sont corrélés avec l'existence, dans l'espace interfeuillet, de deux sites distincts capables d'accueillir les cations [243, 398]. Le premier pic est associé à un mécanisme d'échange d'ions entre  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  et un proton à proximité d'un manganèse tétravalent. Le second est quant à lui attribué à un mécanisme rédox faisant intervenir un manganèse à l'état trivalent. La présence d'un seul et unique pic d'oxydation/réduction dans le cas ici présent peut être expliqué par des différences de cinétique. En effet, comme le montre la figure 4-18, lorsque la vitesse de balayage est réduite à 0,2 mV/s, les deux mécanismes d'intercalation/désintercalation sont clairement distinguables.

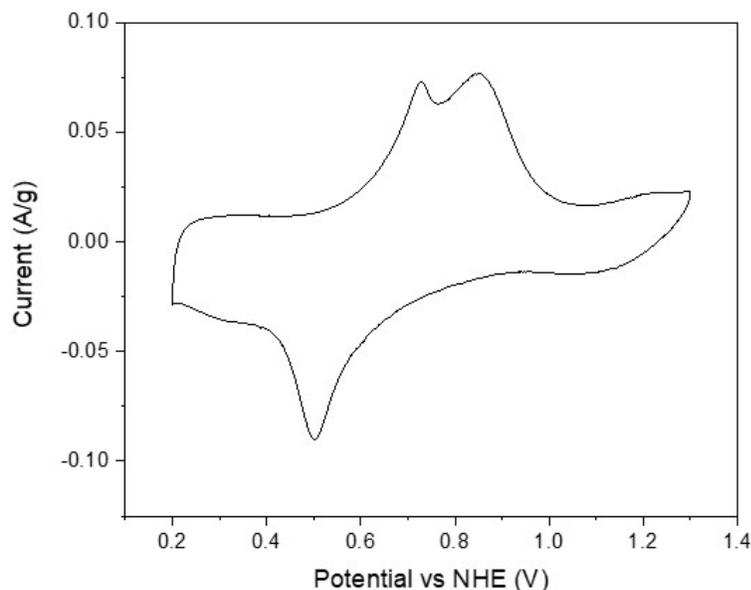


FIGURE 4-18 – Courbe de voltampérométrie cyclique de la birnessite au sodium dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pour une vitesse de balayage de 0,2 mV/s et en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Ag/AgCl

En ce qui concerne l'asbolane cobalté, la présence d'îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  dans l'espace interfeuillet rend plus difficile l'insertion des ions  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  dans la structure, ce qui se traduit sur les voltammogrammes par l'absence de pics larges. Seule la forme rectangulaire caractéristique du comportement pseudocapacitif est perceptible. Cette même allure est aussi bien observée pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane lorsqu'elles sont cyclées dans des électrolytes alcalins. Seule la présence de pics d'oxydation et de réduction à respectivement  $\sim 0,59$  V vs NHE et  $\sim 0,48$  V vs NHE, provenant très probablement de réactions d'insertion/de désinsertion de surface, permet de différencier le comportement électrochimique dans KOH de celui dans NaOH.

Les courbes de voltampérométrie cyclique ayant été enregistrées, la détermination des capacités est donc maintenant envisageable. La méthode de calcul décrite

dans l'annexe F a été utilisée pour définir les performances électrochimiques. Les différentes valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 4.4.

Materials \ Electrolytes	KOH 5M	NaOH 5M	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M
<b>Na Birnessite</b>	20 F/g (~ 2.54 mAh/g)	15 F/g (~ 1.88 mAh/g)	72 F/g	96 F/g
<b>Co Asbolane</b>	150 F/g (~ 18.8 mAh/g)	124 F/g (~ 15.5 mAh/g)	54 F/g	65 F/g

Tableau 4.4 – Valeurs des capacités calculées (en mAh/g et F/g) pour la birnessite au sodium et l'asbolane cobalté dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH et NaOH pour une vitesse de balayage de 5 mV/s

Grâce aux mécanismes d'intercalation pouvant avoir lieu au niveau de l'espace interfeuillelet lorsque des cyclages en milieux neutres sont envisagés, des capacités de 72 et 96 F.g<sup>-1</sup> sont respectivement obtenues pour la birnessite dans K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bien que des valeurs de surface spécifique 64% plus importante aient été constatées pour la phase Co Asbolane (46 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) par rapport à la structure de départ (28 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), des performances électrochimiques beaucoup plus faibles ont été calculées aussi bien dans K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (54 F.g<sup>-1</sup>) que dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (65 F.g<sup>-1</sup>). L'augmentation de surface potentiellement électrochimiquement active ne permet donc pas de contrebalancer l'encombrement de l'espace interfoliaire par les îlots d'hydroxyde de cobalt qui limitent ainsi la possibilité de faire des réactions d'insertion. À contrario, dans les électrolytes alcalins, des capacités quasiment 8 fois plus élevées que la birnessite (20 F.g<sup>-1</sup> dans KOH et 15 F.g<sup>-1</sup> dans NaOH) sont obtenues pour l'asbolane cobalté (150 F.g<sup>-1</sup> dans KOH et 124 F.g<sup>-1</sup> dans NaOH). Cette augmentation ne peut être exclusivement due à l'augmentation modeste de la surface spécifique. Il peut raisonnablement être supposé que les ions Co (îlots Co(OH)<sub>2</sub>) participent de façon importante aux processus électrochimiques confirmant ainsi ce qui a été décrit précédemment au chapitre 3 dans la partie 3.3.3.2 (p. 165).

#### 4.1.2.2 Étude électrochimique à différents régimes

Afin de mieux comprendre les mécanismes gouvernant le stockage des charges dans les deux oxydes de manganèse lamellaires, il est important d'étudier l'influence du régime de charge/décharge sur les performances électrochimiques. La figure 4-19 montre les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour l'absolane cobalté dans KOH 5M et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s. Des graphes comparant les capacités calculées pour les matériaux Na birnessite et Co Asbolane pour chaque régime sont également visibles.

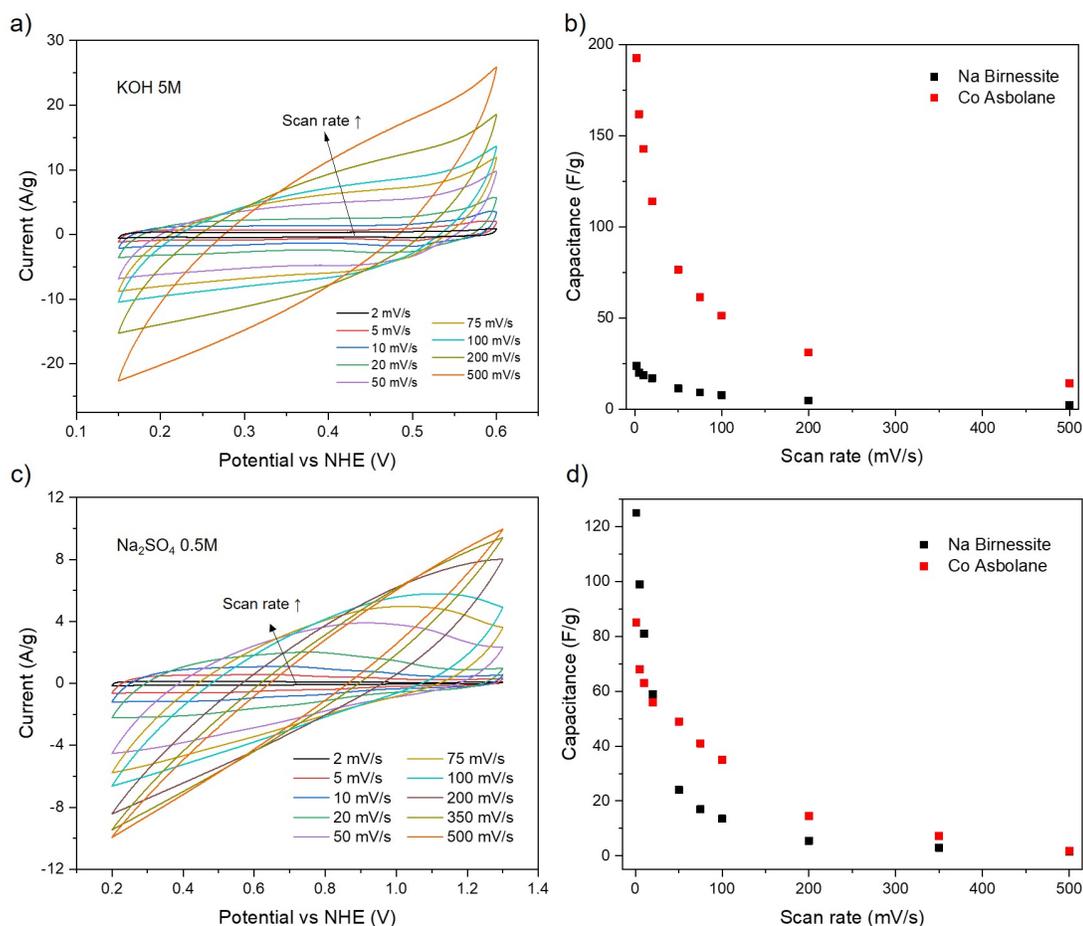


FIGURE 4-19 – Voltammogrammes obtenus pour le matériau Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s ainsi que la comparaison des valeurs de capacité calculées pour la birnessite au sodium et la phase échangée au cobalt pour chaque régime dans KOH 5M (a-b) et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (c-d)

Que ce soit pour la birnessite ou la phase échangée au cobalt, une perte de capacité de l'ordre de 92% est observée dans KOH 5M lorsque la vitesse de balayage passe de 2 à 500 mV/s. Des chutes de performances encore plus importantes s'élevant à plus de 98% sont constatées dans les milieux neutres. Le stockage des charges étant gouverné par les réactions rédox de surface, les réactions d'intercalation/désintercalation de cations et par les mécanismes d'adsorption d'ions à l'interface matériau actif/électrolyte, il n'est pas surprenant de voir une dépendance de certaines

de ces contributions vis à vis du facteur cinétique, se répercutant ainsi directement sur les performances obtenues. Les processus faradiques et pseudocapacitifs étant basés sur des mécanismes de diffusion des ions contenus dans l'électrolyte, ils ne sont donc capables de s'exprimer pleinement que lorsque de faibles régimes sont imposés au système. Dans KOH, la capacité de la phase Co Asbolane est bien supérieure à celle de la birnessite au sodium, et ce, de façon d'autant plus importante que le régime est faible. Cette tendance peut raisonnablement être attribuée à la contribution faradique/pseudocapacitive du réseau de cobalt interlamellaire. En milieu neutre, cette tendance est beaucoup moins marquée puisque l'asbolane ne présente une capacité supérieure qu'au delà de 50 mV/s. En effet, ce type d'électrolyte n'est pas favorable à l'expression des propriétés faradiques du cobalt.

#### 4.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans cette partie, les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique présentés dans la figure 4-20 ont été recueillis en mode potentiostatique avec une tension sinusoïdale d'amplitude  $\pm 10$  mV sur une plage de fréquence allant de 50 kHz à 0,1 Hz dans KOH, NaOH,  $K_2SO_4$  et  $Na_2SO_4$ . Selon que l'étude soit menée en milieu neutre ou en milieu alcalin, une valeur de potentiel a respectivement été choisie : 0,65 ou 0,35 V vs NHE. Avant chaque expérience, chacune des électrodes a été activée avec 50 cycles de voltampérométrie cyclique à 5 mV/s.

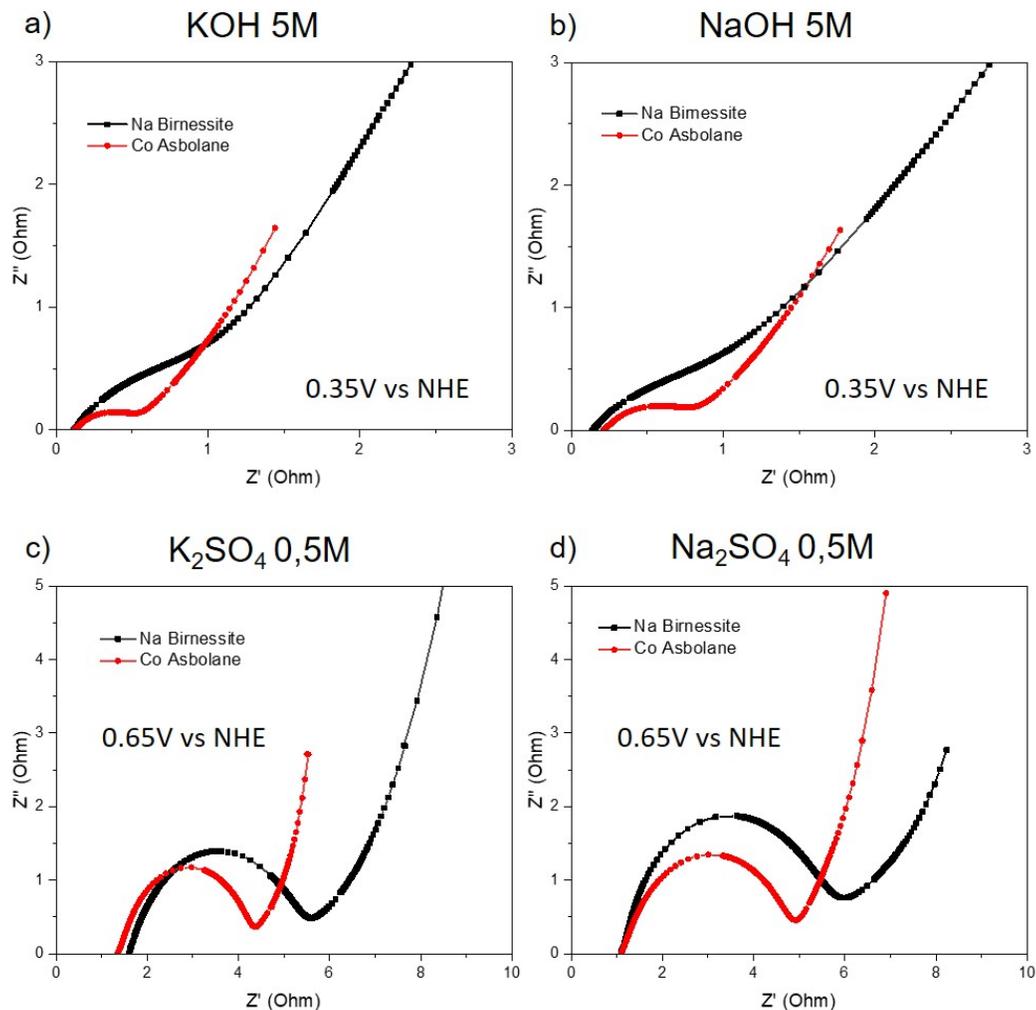


FIGURE 4-20 – Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour la birnessite au sodium et l'asbolane cobalté pour des potentiels de 0,35 ou 0,65 V vs NHE dans KOH 5M (a), NaOH 5M (b),  $K_2SO_4$  0,5M (c) et  $Na_2SO_4$  0,5M (d) entre 50 kHz et 0,1 Hz

Que ce soit dans les milieux neutres ou alcalins, la comparaison de la réponse des deux oxydes de manganèse lamellaires montre que le matériau Co Asbolane affiche une résistance de transfert de charges bien plus faible. La forte résistivité constatée pour la birnessite se retrouve donc amoindrie lorsque des îlots de cobalt sont insérés dans la structure. À basses fréquences, les droites observées sur les diagrammes matérialisent les résistances liées aux phénomènes de diffusion. Dans les 4 électrolytes considérés, il

est possible de remarquer une amélioration de la diffusion pour la phase Co Asbolane, la pente de la droite étant plus grande. Les deux phases possédant des conductivités électroniques similaires ( $3,7 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), les améliorations observées ne peuvent donc pas être imputées à ce facteur. Bien que l'espace interfeuille soit encombré et qu'il soit plus difficile de considérer des réactions d'intercalation/désintercalation des cations de l'électrolyte dans la structure, la plus grande valeur de surface spécifique du matériau Co Asbolane ( $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  vs  $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour la birnessite), qui est donc potentiellement électrochimiquement active, peut justifier les meilleurs transferts de charges et phénomènes de diffusion constatés. Compte tenu de la présence d'îlots  $\text{Co(OH)}_2$  dans la structure, la conduction protonique peut également jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés de la phase Co-asbolane comparée à la phase birnessite.

#### 4.1.2.4 Approche du mécanisme de stockage des charges

Déjà utilisée lors de l'étude des oxyhydroxydes de cobalt (cf. chapitre 3 partie 3.3.3.1 - p.152), la méthode de Trasatti permet de découpler la part faradique/pseudocapacitive de la part capacitive du stockage des charges en se basant sur le principe que ces mécanismes obéissent à des lois cinétiques différentes, et donc que leurs réponses diffèrent suivant le régime qui est imposé au système. Les courbes  $q = f(v^{-1/2})$  et  $1/q = f(v^{1/2})$  obtenues pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M et KOH 5M sont visibles dans les figures 4-21 et 4-22.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

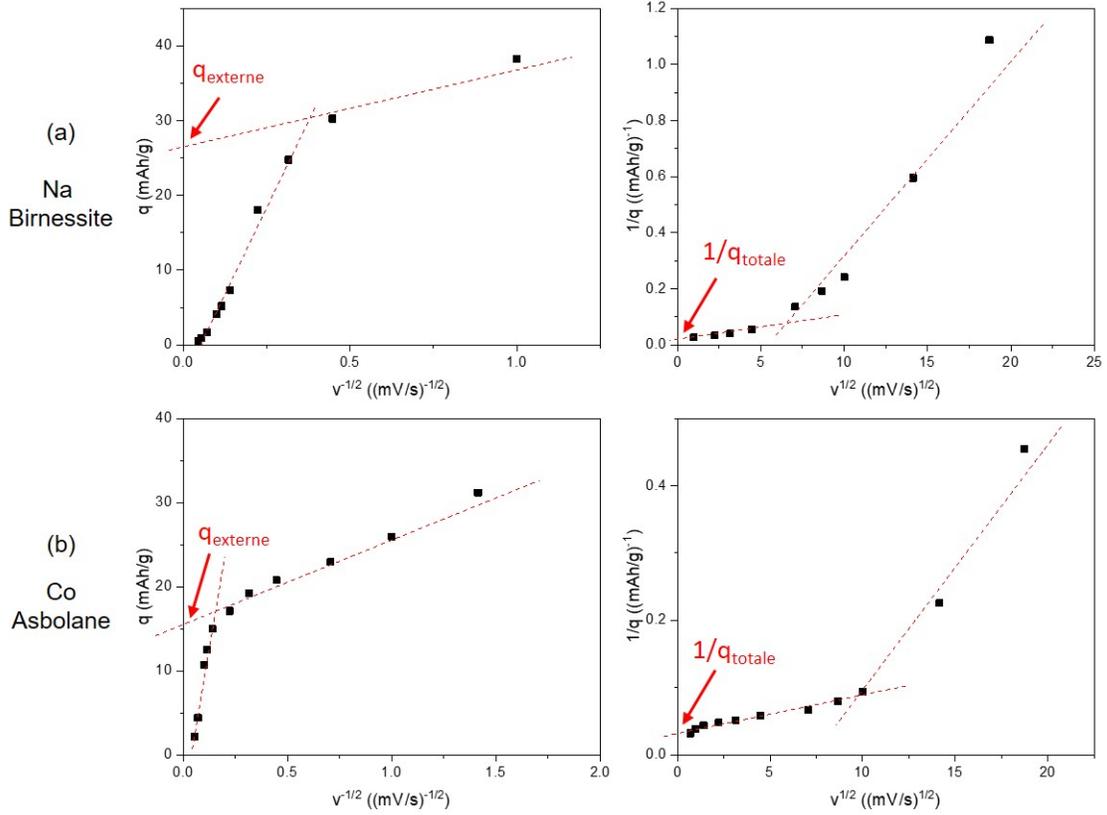


FIGURE 4-21 – Extrapolations à  $v \rightarrow +\infty$  de  $q = f(v^{-1/2})$  et à  $v \rightarrow 0$  de  $1/q = f(v^{1/2})$  pour les matériaux a) Na Birnessite et b) Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 0,5 et 350 mV/s dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

### KOH 5M

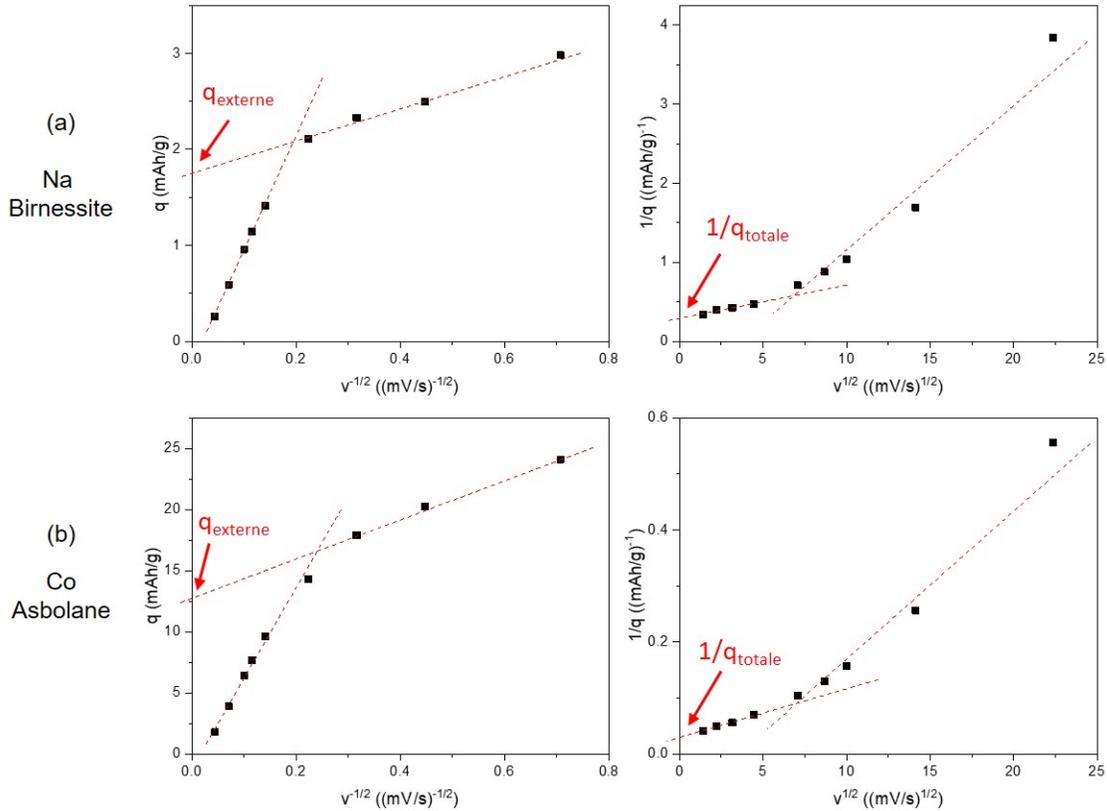


FIGURE 4-22 – Extrapolations à  $v \rightarrow +\infty$  de  $q = f(v^{-1/2})$  et à  $v \rightarrow 0$  de  $1/q = f(v^{1/2})$  pour les matériaux a) Na Birnessite et b) Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s dans KOH 5M

À partir de ces courbes, des extrapolations à  $v \rightarrow +\infty$  de  $q = f(v^{-1/2})$  et à  $v \rightarrow 0$  de  $1/q = f(v^{1/2})$  permettent de remonter respectivement aux valeurs de  $q_{\text{totale}}$  et  $q_{\text{externe}}$ ,  $q_{\text{interne}}$  étant déduite des deux précédentes. Les valeurs qui ont donc été déterminées par cette méthode aussi bien dans KOH que dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont rapportées dans le tableau 4.5.

	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M</b>			<b>KOH 5M</b>		
	q <sub>totale</sub>	q <sub>externe</sub>	q <sub>interne</sub>	q <sub>totale</sub>	q <sub>externe</sub>	q <sub>interne</sub>
<b>Na Birnessite</b>	47,5 mAh/g (~ 156 F/g)	26,4 mAh/g (~ 87 F/g)	21,1 mAh/g (~ 69 F/g)	3,4 mAh/g (~ 27 F/g)	1,7 mAh/g (~ 13,5 F/g)	1,7 mAh/g (~ 13,5 F/g)
<b>Co Asbolane</b>	31,3 mAh/g (~ 102 F/g)	15,5 mAh/g (~ 51 F/g)	15,8 mAh/g (~ 51 F/g)	34,5 mAh/g (~ 276 F/g)	12,7 mAh/g (~ 102 F/g)	21,8 mAh/g (~ 174 F/g)

Tableau 4.5 – Valeurs de q<sub>totale</sub>, q<sub>externe</sub> et q<sub>interne</sub> (en mAh/g et en F/g) déterminées par la méthode de Trasatti et al. dans KOH 5M et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane

Pour la birnessite au sodium, que ce soit dans les milieux neutres ou alcalins, l'application de faibles vitesses de balayage (2 mV/s) (cf. partie 4.1.2.2 - p. 245) permet d'accéder à des capacités proches des valeurs q<sub>totale</sub> déterminées par la méthode de Trasatti et al., comme le montre le tableau 4.6. Dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le même constat peut être fait pour la phase asbolane au cobalt (75 vs 102 F.g<sup>-1</sup>). Par contre, dans l'électrolyte KOH, un écart de près de 55% est observé entre la capacité qui a été calculée à partir de la courbe de voltampérométrie cyclique à 2 mV/s et celle définie par l'approche de Trasatti. Cette différence peut notamment être due à la part faradique du stockage des charges.

<b>Electrolytes</b>	<b>Capacité calculée à partir de la courbe de voltampérométrie cyclique à 2 mV/s</b>	<b>Capacité totale déterminée à partir de la méthode de Trasatti</b>
KOH 5M	24	27
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	125	156

Tableau 4.6 – Comparaison des capacités déterminées à partir de la courbe de voltampérométrie cyclique à 2 mV/s et de la méthode de Trasatti pour la birnessite au sodium dans KOH 5M et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

Les charges q<sub>totale</sub>, q<sub>externe</sub> et q<sub>interne</sub> ayant été déterminées, il est donc possible de définir l'apport de chacune de ces contributions (capacitive ou fara-

dique/pseudocapacitive) sur le stockage total des charges. La figure 4-23 rapporte les parts des différents mécanismes sur la capacité totale pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane aussi bien dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M que dans KOH 5M.

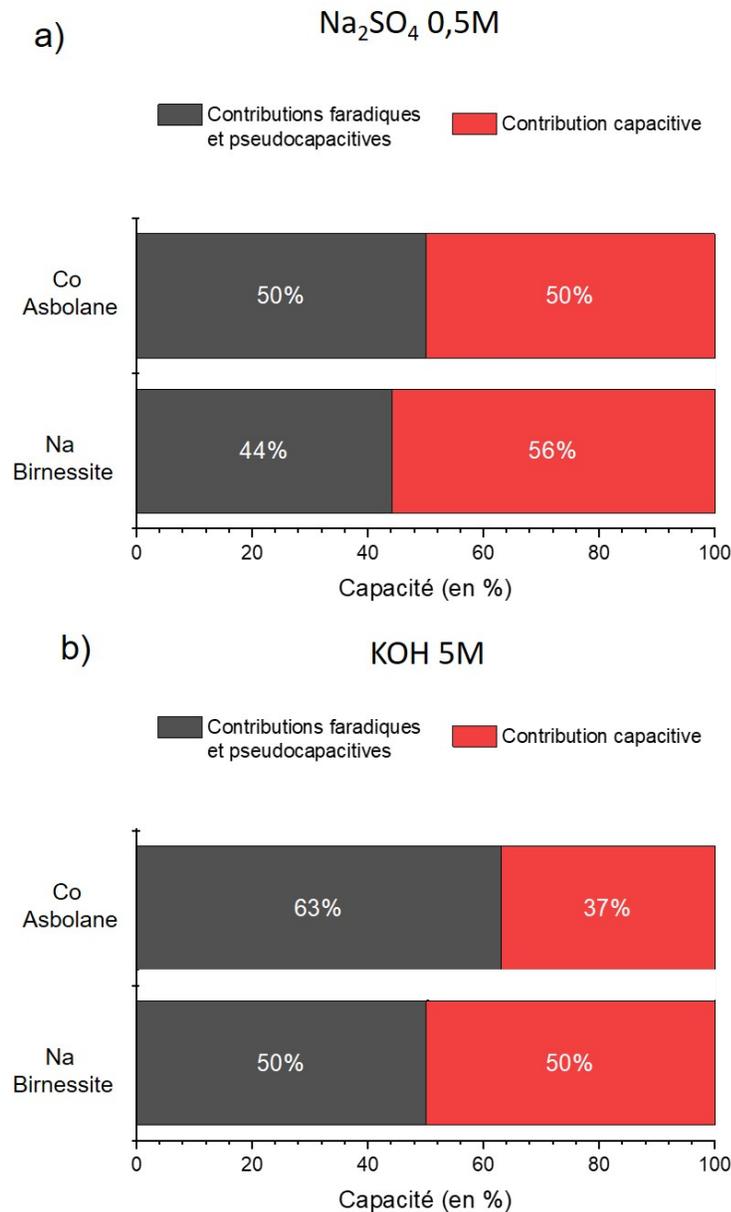


FIGURE 4-23 – Contributions des différents mécanismes de stockage des charges (capacité de double couche et faradique/pseudocapacitive) pour les matériaux Na-Birnessite et Co Asbolane dans a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et b) KOH 5M

L'analyse de ces diagrammes montre que dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les mécanismes capacitifs et faradiques/pseudocapacitifs contribuent quasiment à parts égales au stockage des charges. Pour l'asbolane cobalté, le passage d'un milieu neutre à un milieu alcalin se traduit par une augmentation de la contribution rédox qui passe ainsi de 50% à 63%. Cela suggère donc une certaine activité électrochimique du réseau de cobalt interlamellaire, comme cela avait déjà été évoqué dans la partie 4.1.2.2 (p. 245).

#### 4.1.2.5 Calcul de la capacité théorique de l'asbolane cobalté

S'il est considéré que l'asbolane cobalté présente une formule chimique de type  $[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,32}\text{H}_{0,49}\text{Mn}_{0,85}^{+3,6}\text{Co}_{0,15}^{3+}\text{O}_2 \cdot 0,39 \text{ H}_2\text{O}$  ou  $[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,43}\text{H}_{0,38}\text{Mn}_{0,92}^{+3,7}\text{Co}_{0,08}^{3+}\text{O}_2 \cdot 0,43 \text{ H}_2\text{O}$ , que tous les ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  sont convertis en  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , il est possible de calculer les capacités théoriques ( $Q_{\text{th}}$ ) associées aux îlots d'hydroxyde de cobalt ( $Q_{\text{th-îlots}}$ ) et celles issues des feuillets mixtes Mn-Co ( $Q_{\text{th-feuillets}}$ ). Les résultats obtenus après application de la formule  $Q_{\text{th}} [\text{mAh/g}] = \frac{nF}{3,6M_w}$  (cf. chapitre 3 partie 3.3.3.1 - p. 152), sont à retrouver dans le tableau 4.7.

	$Q_{\text{th-îlots}}$	$Q_{\text{th-feuillets}}$	$Q_{\text{th-totale}} =$ $Q_{\text{th-îlots}} + Q_{\text{th-feuillets}}$	Rapport $Q_{\text{th-îlots}}/Q_{\text{th-totale}}$
$[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,32}\text{H}_{0,49}\text{Mn}_{0,85}^{+3,6}\text{Co}_{0,15}^{3+}\text{O}_2$ îlots                      feuillets	577 mAh/g	149 mAh/g	726 mAh/g	0,80
$[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,43}\text{H}_{0,38}\text{Mn}_{0,92}^{+3,7}\text{Co}_{0,08}^{3+}\text{O}_2$ îlots                      feuillets	577 mAh/g	109 mAh/g	686 mAh/g	0,84

Tableau 4.7 – Valeurs de capacité théorique des îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ( $Q_{\text{th-îlots}}$ ), des feuillets mixtes Mn-Co ( $Q_{\text{th-feuillets}}$ ), de la capacité théorique totale ( $Q_{\text{th}}$ ) calculées grâce à la formule  $Q_{\text{th}} [\text{mAh/g}] = \frac{nF}{3,6M_w}$  et détermination du rapport  $\frac{Q_{\text{th-îlots}}}{Q_{\text{th-totale}}}$  pour le matériau Co Asbolane

Dans l'asbolane cobalté, si la totalité des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  de la structure pouvaient s'oxyder en  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , entre 80 et 84% de la capacité totale ( $Q_{\text{th-totale}}$ )

proviendrait de l'activité électrochimique des îlots d'hydroxyde de cobalt, le complément étant attribué à celle des feuillets  $(\text{Mn, Co})\text{O}_2$ . Ces pourcentages sont cohérents avec l'augmentation des performances (87%) qui est observée dans KOH 5M pour le matériau Co Asbolane ( $150 \text{ F.g}^{-1}$ ) comparé à la phase Na Birnessite ( $20 \text{ F.g}^{-1}$ ) (cf. partie 4.1.2.1 - p. 240). Cela confirme donc que le cobalt interlamellaire participe de façon importante aux processus électrochimiques.

#### **4.1.2.6 Cyclage galvanostatique et cyclabilité dans KOH 5M**

La voltampérométrie cyclique a montré que l'asbolane cobalté présentait d'excellentes performances électrochimiques dans KOH 5M avec des capacités pouvant atteindre plus de  $190 \text{ F.g}^{-1}$  lorsque de faibles vitesses de balayage étaient imposées au système (cf. partie 4.1.2.2 - p. 245). Il est donc intéressant à ce stade, de déterminer de manière encore plus précise la capacité de ce matériau. Pour ce faire, des cyclages galvanostatiques à différents régimes ont été entrepris. Les courbes de charge-décharge obtenues à 1, 5 et  $10 \text{ A.g}^{-1}$  sont visibles dans la figure 4-24.

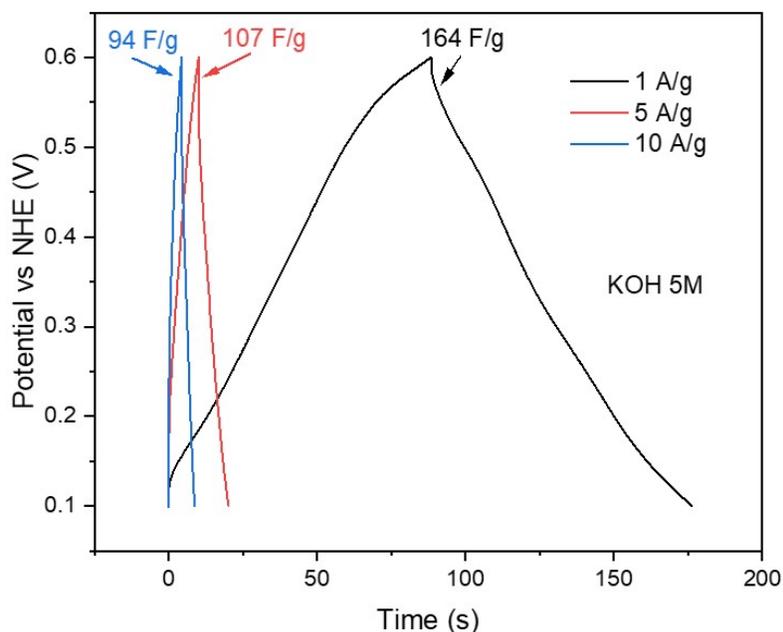


FIGURE 4-24 – Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues pour le matériau Co Asbolane dans KOH 5M à 1, 5 et 10 A.g<sup>-1</sup> après 650 cycles

Pour la phase Co Asbolane, l'évolution non linéaire du potentiel avec le temps qui est observée aussi bien en charge qu'en décharge pour des densités de courant de 1 ou 5 A.g<sup>-1</sup>, traduit l'implication de réactions d'oxydation et de réduction dans le mécanisme de stockage des charges. Le changement d'allure des courbes qui deviennent des droites lorsque le régime augmente (10 A.g<sup>-1</sup>) montre que les capacités obtenues ne sont plus issues que de mécanismes d'adsorption d'ions à l'interface matériau actif/électrolyte (processus capacitif). Comme attendu, une diminution de la capacité de 164 à 94 F.g<sup>-1</sup> est observée lorsque le régime passe de 1 à 10 A.g<sup>-1</sup>.

La chronopotentiométrie est également une technique de choix lorsqu'il s'agit d'étudier la cyclabilité des matériaux. La figure 4-25 rapporte les résultats obtenus pour la phase échangée au cobalt ainsi que la birnessite de départ sur 3000 cycles

dans KOH 5M et pour un courant imposé de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ .

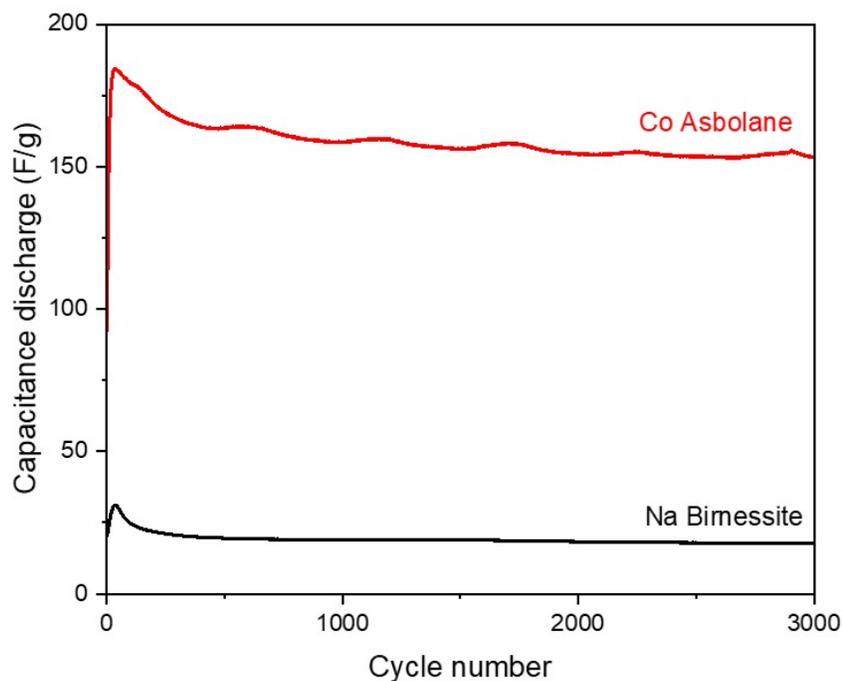


FIGURE 4-25 – Cyclabilité à température ambiante des matériaux Na Birnessite et Co Asbolane dans KOH 5M pour une densité de courant de  $1 \text{ A.g}^{-1}$ . Les fluctuations de capacité perceptibles sur les courbes sont octroyées à des variations thermiques se manifestant durant les cycles jour/nuit

Que ce soit pour la birnessite au sodium ou l'asbolane cobalté, une augmentation constante des performances électrochimiques pouvant être attribuée à un phénomène d'activation est constatée sur les 30 premiers cycles. Les ions contenus dans l'électrolyte, sous l'effet des multiples cycles de charge/décharge, ont ainsi le temps d'accéder à la porosité du matériau. La phase Co Asbolane présente une capacité maximale de  $184 \text{ F.g}^{-1}$  au bout de 33 cycles et une bonne rétention de capacité de 83% après 3000 cycles. La capacité observée pour la birnessite est quant à elle beaucoup plus faible ( $31 \text{ F.g}^{-1}$  après 36 cycles) et accuse une baisse de 42% après 3000 cycles. La chute des performances constatée pour cette dernière est à relier avec les multiples

réactions d'intercalation/désintercalation de  $K^+$ , qui engendrent inéluctablement des contraintes mécaniques au sein de la structure. Dans le matériau Co Asbolane, il est possible de supposer que, la majeure partie de la capacité étant liée à l'échange de protons dans les feuillets  $Co(OH)_2$ , les contraintes sont moindres, ce qui permet d'améliorer la durée de vie des électrodes.

#### **4.1.2.7 Étude structurale par diffraction des rayons X de la birnessite au sodium et de l'asbolane cobalté lors du cyclage dans KOH**

Afin de mieux comprendre les pertes de capacité observées lors du cyclage dans KOH de ces deux oxydes de manganèse, une étude structurale par diffraction des rayons X a été menée. Les résultats obtenus avant et après 3000 cycles de chonopotentiométrie à  $1 A.g^{-1}$  sont reportés dans la figure 4-26.

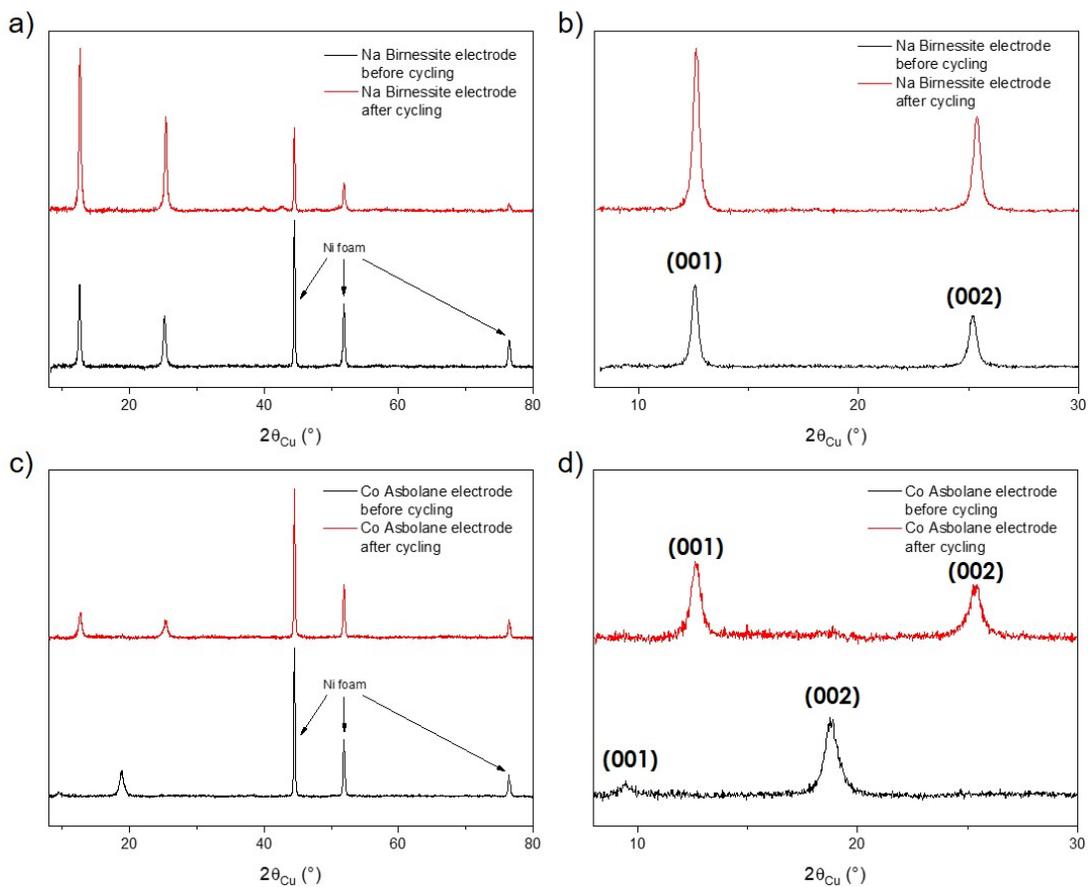


FIGURE 4-26 – Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 8 et  $30^\circ$  ( $2\theta_{\text{Cu}}$ ) pour les matériaux a-b) Na birnessite et c-d) Co Asbolane

La structure de la phase birnessite est conservée lors du cyclage (cf. Figure 4-26-a et b). Par contre, comme le montrent les diffractogrammes de la figure 4-26 c et d, une transformation de la structure est constatée pour la phase Co Asbolane après de multiples cycles de charge-décharge galvanostatiques. Cette transformation se caractérise par une diminution de l'espace interfeuillelet qui passe de  $9,63 \text{ \AA}$  à  $7,02 \text{ \AA}$ , distance associée à une phase de type birnessite. La perte de cobalt dans l'électrolyte pourrait être une éventualité, toutefois, dans le cas ici présent, aucune coloration bleutée de l'électrolyte n'a été observée. Une seconde hypothèse faisant intervenir des mécanismes d'oxydation et de migration du cobalt présent dans les îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  vers

les feuillets  $\text{MnO}_2$  serait susceptible d'expliquer le changement structural. Ceci ayant déjà été rapporté dans la littérature pour le phyllomanganate busérite par Manceau et al. [392]. Une structure de type birnessite présentant un empilement de couches mixtes cobalt/manganèse serait donc obtenue dans ce cas.

Dans le but de prouver que les changements structuraux observés sont bien induits par le cyclage et non pas par un simple vieillissement dans l'électrolyte, des tests de vieillissement chimique dans KOH et à température ambiante sur chacune des poudres ont été entrepris. Les résultats obtenus sont visibles dans la figure 4-27.

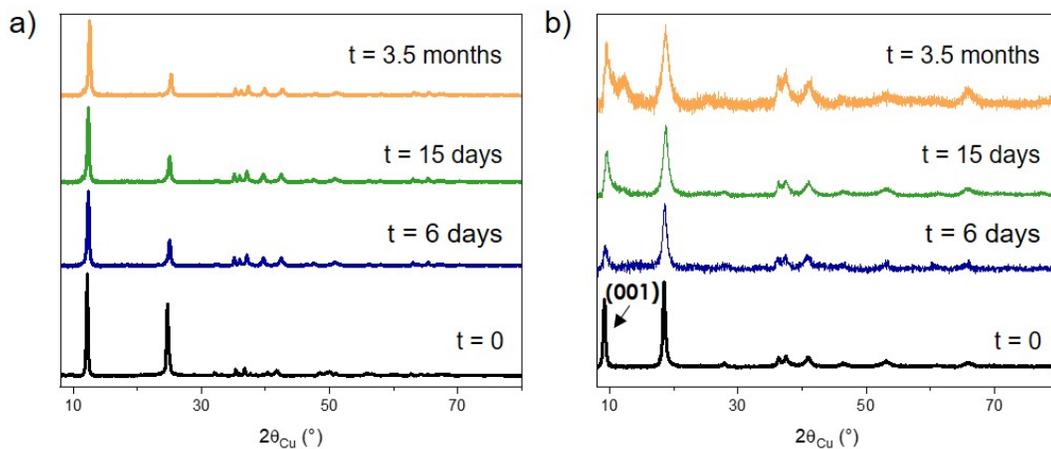


FIGURE 4-27 – Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après vieillissement durant 6 jours, 15 jours et 3,5 mois dans KOH 5M à température ambiante pour les phases a) Na Birnessite et b) Co Asbolane

Même si aucun changement dans l'allure générale des diffractogrammes n'est perceptible au premier abord pour le matériau Na Birnessite, une analyse approfondie montre qu'à partir de 15 jours de vieillissement dans le milieu alcalin, une diminution de l'espace interfeuillelet de l'ordre de  $0,1 \text{ \AA}$  est constatée. Cela signifie donc que sous l'action du facteur temps, il y a très certainement un mécanisme d'échange qui s'effectue entre les ions  $\text{Na}^+$  qui sont contenus intrinsèquement dans la structure et les ions  $\text{K}^+$  de l'électrolyte qui ont une sphère d'hydratation plus petite. Ces réactions sont

notamment contrôlées par l'enthalpie d'hydratation des ions ( $\text{Na}^+ = -406 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\text{K}^+ = -320 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et/ou par le potentiel ionique, c'est à dire le rapport de la charge sur le rayon ionique de l'espèce considérée ( $Z/r_{\text{Na}^+} = 0,98$  et  $Z/r_{\text{K}^+} = 0,72$ ) [399, 400].

Pour ce qui est du matériau Co Asbolane, un élargissement asymétrique de la raie (001) semble se dessiner dès le 15ème jour de vieillissement. Cette observation se confirme après 3,5 mois avec l'apparition d'un pic de diffraction supplémentaire à  $\sim 7,18 \text{ \AA}$  pouvant correspondre à la formation d'une structure de type birnessite. En milieu KOH, l'asbolane cobalté évolue donc spontanément et le contenu de son espace interfeuille tend à se modifier au fur et à mesure du vieillissement chimique grâce à des réactions topotactiques d'échange/d'insertion d'ions.

De la microscopie électronique à balayage a également permis de mettre en avant un changement de morphologie du matériau Co Asbolane après 3,5 mois de vieillissement dans le milieu alcalin concentré. Les images MEB sont visibles dans la figure 4-28.

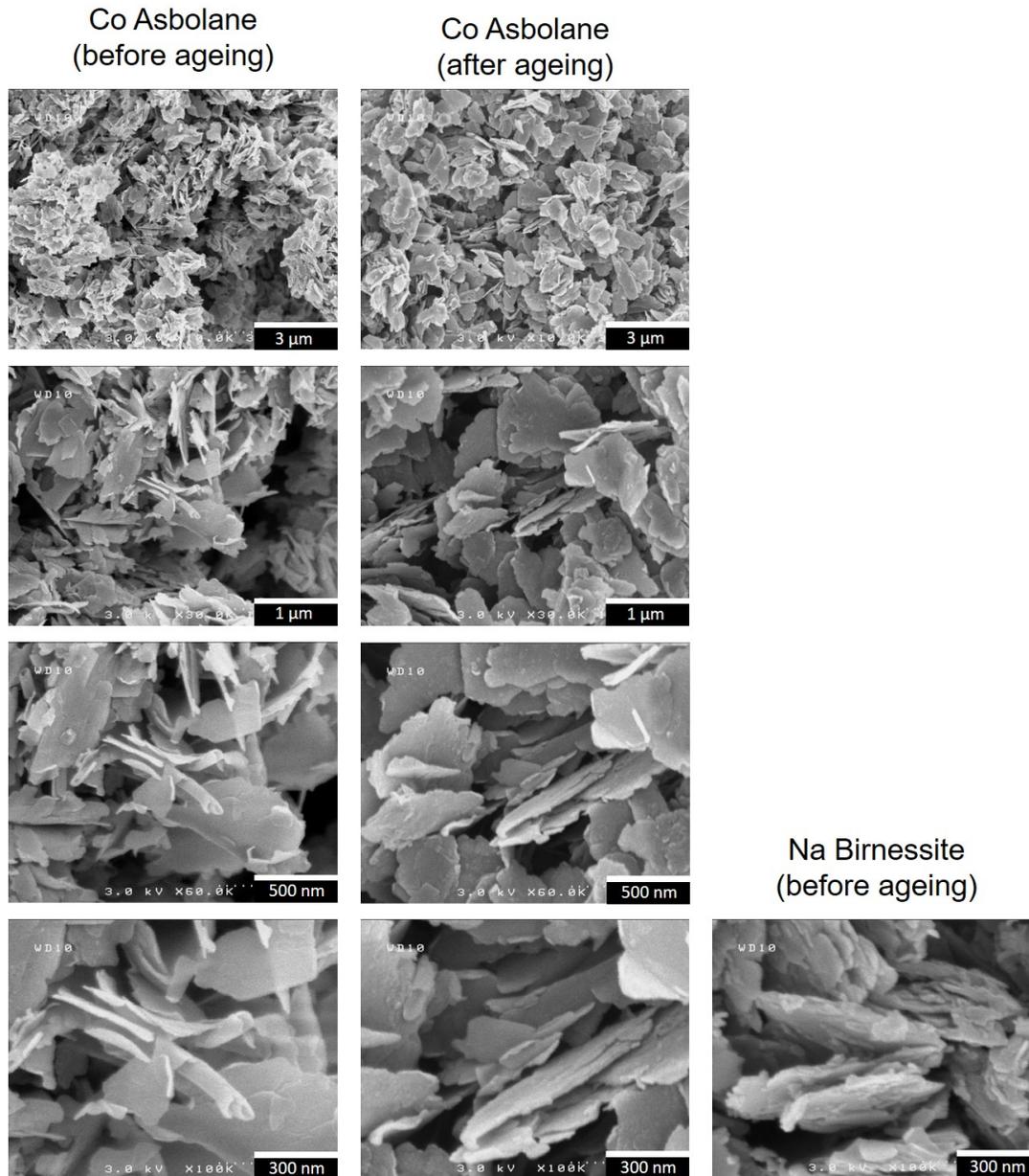


FIGURE 4-28 – Clichés MEB de la birnessite au sodium, de l'asbolane cobalté et de la phase obtenue après maturation pendant 3,5 mois dans KOH 5M

La similitude des morphologies suggère que le passage progressif de la phase Co Asbolane à Na Birnessite s'effectue au sein du solide. Après vieillissement, les plaquettes apparaissent néanmoins plus "rigides", comme ce qui avait déjà été observé pour la birnessite, sans toutefois atteindre l'état d'agglomération de cette dernière.

Le temps requis pour réaliser les 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques ( $\sim 6$  jours) est largement inférieur au temps de vieillissement dans l'électrolyte nécessaire à l'apparition de la phase Na Birnessite. Il est donc possible d'en déduire que les changements structuraux observés résultent en grande majorité des processus rédox.

#### 4.1.2.8 Mécanismes impliqués dans la transformation de l'asbolane cobalté en une structure de type birnessite durant le cyclage

Précédemment, il a été vu que l'asbolane cobalté subissait un changement de structure au cours du cyclage pour former une phase de type birnessite. De la DRX ex-situ a permis de montrer que cette transformation se fait de manière progressive et s'accompagne d'une évolution de l'allure des courbes de voltampérométrie cyclique, comme le suggère la figure 4-29.

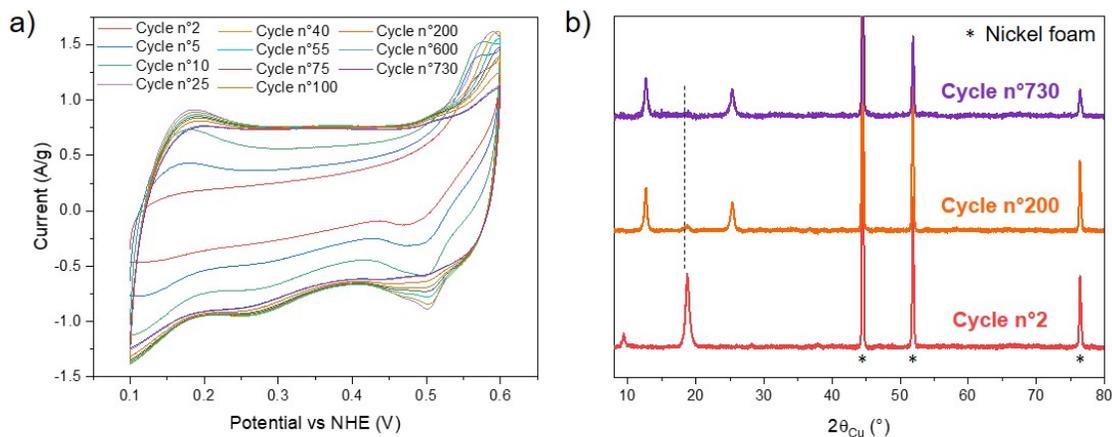
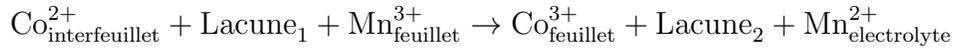
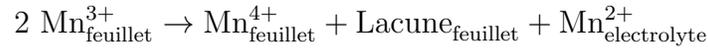


FIGURE 4-29 – Étude par DRX ex-situ de la phase Co Asbolane avec a) les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour les cycles 2, 5, 10, 25, 40, 55, 75, 100, 200, 600, 730 et b) les diffractogrammes de rayons X des électrodes après 2, 200 et 730 cycles dans KOH 5M entre 0,1 et 0,6 V vs NHE pour une vitesse de balayage de 5 mV/s

Il convient donc de s'interroger sur les mécanismes à l'origine de l'évolution structurale lors du cyclage électrochimique. Manceau et al. ont déjà reporté différents processus pouvant être mis en jeu lors de l'oxydation du  $\text{Co}^{2+}$  par le phylломanganate busérite [392]. Les mêmes hypothèses peuvent être étendues dans le cas ici présent à l'asbolane cobalté. Le manganèse trivalent est en mesure de se dismuter en  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , ce dernier étant soluble dans l'électrolyte, ce qui conduit à la création d'une lacune dans le feuillet. Par ailleurs, un ion cobalt divalent dans la couche  $\text{Co}(\text{OH})_2$  est susceptible d'être oxydé en  $\text{Co}^{3+}$  par un ion  $\text{Mn}^{3+}$  de la couche adjacente qui se réduit en  $\text{Mn}^{2+}$ . L'ion  $\text{Co}^{3+}$  ainsi formé migre ensuite vers les feuillets  $(\text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  et comble la lacune tandis que l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  formé est libéré dans le milieu électrolytique. À ce moment, une nouvelle lacune est créée et les mécanismes précédemment décrits peuvent alors se répliquer. Ces différentes réactions peuvent se résumer de la manière suivante :



Si ce mécanisme est avéré, il y a donc une augmentation du rapport Co/Mn. Après 730 cycles, une structure de type birnessite ( $d_{001} = 7,02 \text{ \AA}$ ) constituée de feuillets  $(\text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  entre lesquels il est possible de retrouver des cations  $\text{K}^+$  et des molécules d'eau est obtenue (résultats EDS non présentés ici). Une capacité de  $146 \text{ F.g}^{-1}$  ( $\sim 20,3 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), valeur 8,5 fois supérieure à celle observée pour la phase birnessite au sodium de départ ( $17 \text{ F.g}^{-1}$ ) est même atteinte après transformation et cyclage dans KOH 5M à 5 mV/s entre 0,1 et 0,6 V vs NHE.

#### 4.1.2.9 Comparaison des performances électrochimiques obtenues avec des systèmes reportés dans la littérature

Dans la littérature, seule une publication relate les performances de l'asbolane, en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en tant que matériau d'électrode positive pour une application de type supercondensateur. Par une technique de déposition, Inoue et al. sont parvenus à obtenir des couches minces d'oxydes de manganèse lamellaires dans lesquels des ions cobalt ont ensuite pu être insérés dans la structure par une réaction d'échange en milieu sulfate [366]. En milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, l'étude électrochimique en voltampérométrie cyclique pour une électrode en couche très mince montre un comportement pseudocapacitif de ce matériau entre 0 et +0,8 V vs Ag/AgCl pour une vitesse de balayage fixée à 20 mV/s. La présence d'un pic d'oxydation et de réduction à respectivement 0,55 et 0,52 V vs Ag/AgCl correspondant à l'intercalation/désintercalation des cations de l'électrolyte dans l'espace interfeuille est aussi visible. La capacité maximale de  $165 \text{ F.g}^{-1}$  mesurée après 300 cycles est 3 fois plus élevée que celle récupérée par l'électrode massive Co Asbolane qui a été étudiée dans le cadre de cette thèse ( $56 \text{ F.g}^{-1}$ ) en raison des techniques de mise en forme différentes (film mince vs électrode massive).

Les résultats obtenus dans cette partie sont également à mettre en regard avec des travaux qui ont déjà été menés au laboratoire par C. Tang et dont l'objet était de combiner la pseudocapacité de la birnessite avec l'oxyhydroxyde de cobalt, réputé comme étant plus conducteur. Une approche "nano-architecturale" des matériaux avait donc été mise en place et consistait à passer par des étapes d'exfoliation/réempilement d'oxydes lamellaires, tout ceci en veillant à conserver l'intégrité des feuillets ainsi que les propriétés intrinsèques des phases initiales [15, 307, 308]. Les différents feuillets d'oxydes sont alors considérés comme étant des briques élémentaires qui sont ensuite assemblées entre elles pour obtenir des nano-composites. Selon les rapports Mn/Co, la nature de l'oxyhydroxyde de cobalt ainsi que les méthodes

de réempilement utilisés, des capacités oscillant entre 35 et 85 F.g<sup>-1</sup> ont pu être obtenues dans K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s [318]. Dans le même électrolyte, des performances électrochimiques comparables ont été obtenues pour l'asbolane cobalté (54 F.g<sup>-1</sup>).

Dans des milieux alcalins, il a clairement été montré dans ce travail que l'introduction de cobalt au sein de la structure birnessite pour obtenir une phase asbolane permettait d'accéder à des performances électrochimiques particulièrement intéressantes. Les capacités, pouvant s'élever jusqu'à 180 F.g<sup>-1</sup>, mettent l'asbolane cobalté en concurrence avec bon nombre de phases de type MnO<sub>2</sub> déjà reportées dans la littérature et qui ont des capacités oscillant entre 5 et 150 F.g<sup>-1</sup> [153, 247, 250, 328, 329].

## 4.2 Étude d'une phase asbolane au nickel et d'une phase mixte cobalt-nickel

### 4.2.1 Détermination de la structure et de la composition

#### 4.2.1.1 Synthèse

Comme lors de la synthèse de l'asbolane au cobalt, une phase birnessite au sodium doit, au préalable, être préparée. Cette dernière est ajoutée à l'état humide dans 100 mL de solution de nitrate de nickel 1M (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) ou dans 100 mL d'une solution composée de 50 mL de nitrate de cobalt 1M et 50 mL de nitrate de nickel 1M. La suspension est mise à agiter durant 5 jours à température ambiante puis centrifugée et lavée à l'eau déionisée avant d'être séchée à l'étuve pendant 48 heures à 45°C. Suivant le milieu utilisé pour mener à bien la réaction d'échange, une phase asbolane au nickel (trouvée dans la suite du manuscrit sous la dénomination de Ni Asbolane) ou une phase mixte cobalt-nickel est obtenue (également appelée Co-Ni Asbolane).

#### 4.2.1.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane synthétisés sont à retrouver dans la figure 4-30. Ils sont notamment comparés avec ceux des phases Na Birnessite et Co Asbolane.

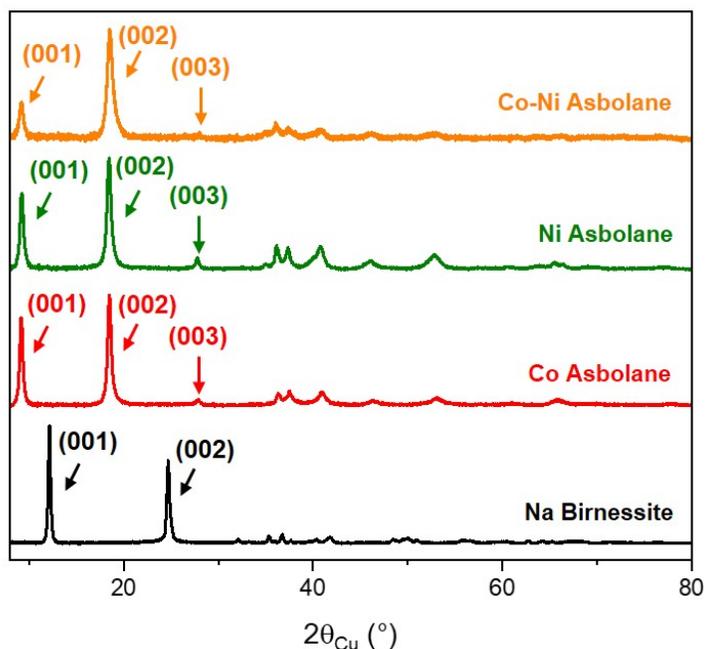


FIGURE 4-30 – Diffractogrammes de rayons X de la birnessite au sodium (en noir), de l’asbolane cobalté (en rouge), de l’asbolane au nickel (en vert) et de la phase mixte cobalt-nickel (en orange)

Que la réaction d’échange soit conduite en milieu nitrate de cobalt, de nickel ou un mélange des deux, une structure identique est obtenue. La distance inter-réticulaire (001) augmente pour passer de 7,2 Å (Na Birnessite) à  $\sim 9,6$  Å reflétant ainsi une modification de l’espace interfeuille. Comme reporté par Chukhrov et al. sur des minéraux d’origine naturelle, cette dernière est compatible avec la présence d’îlots  $Co(OH)_2$ ,  $Ni(OH)_2$  et/ou  $(Co, Ni)(OH)_2$  dans la structure initiale de la birnessite au sodium [371, 372].

### 4.2.1.3 Analyses chimiques

Grâce à la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES), la microanalyse élémentaire (CHNS) et des dosages iodométriques, il a été possible de déterminer la composition chimique et le degré d'oxydation moyen des ions métalliques dans les différents asbolanes synthétisés. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.8.

<i>Materials</i>	<b>Weight percent (in %)</b>						<b>Molar Ratios</b>					<b>Average oxidation degree</b>
	<i>Mn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>H</i>	<i>Na/Mn</i>	<i>K/Mn</i>	<i>Co/Mn</i>	<i>Ni/Mn</i>	<i>H/Mn</i>	
Co Asbolane	35.82	21.42	/	0.63	0	1.45	0.04	/	0.55	/	2.2	3.15
Ni Asbolane	46.07	/	9.16	0.44	0	2.47	0.04	/	/	0.2	2.9	3.15
Co-Ni Asbolane	30.41	22.09	3.52	0.60	0	1.55	0,05	/	0.34	0.11	2.7	3.04

Tableau 4.8 – Compositions chimiques des phases Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane synthétisées (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen des éléments métalliques)

Pour l'asbolane au nickel, les résultats ICP-OES montrent la présence de nickel dans la structure avec un rapport Ni/Mn de 0,2, taux bien plus faible que ce qui avait été observé après réaction d'échange dans le nitrate de cobalt (où Co/Mn = 0,55). Bien que la quantité d'ions métalliques présent dans le matériau Ni Asbolane soit moins importante que dans l'asbolane cobalté, une augmentation significative du ratio H/Mn est à noter (2,9 vs 2,2). La présence d'une quantité plus importante de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet pourrait justifier une telle hausse.

En ce qui concerne la phase mixte, l'ICP met en évidence l'existence de Co et de Ni avec des rapports Co/Mn = 0,34 et Ni/Mn = 0,11. En comparaison avec les matériaux Co Asbolane et Ni Asbolane, une valeur du ratio H/Mn intermédiaire

(2,7) est obtenue, tout comme une diminution du degré d'oxydation moyen des ions métalliques qui passe de 3,15 à 3,04.

Toutes ces évolutions sont cohérentes avec la présence de couches  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et/ou  $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{OH})_2$  dans les différentes structures.

#### 4.2.1.4 EDS

Pour mieux appréhender et comprendre l'organisation du matériau Co-Ni Asbolane, de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à de la microscopie électronique en transmission ont été entreprises. Les cartographies obtenues sont visibles dans la figure 4-31.

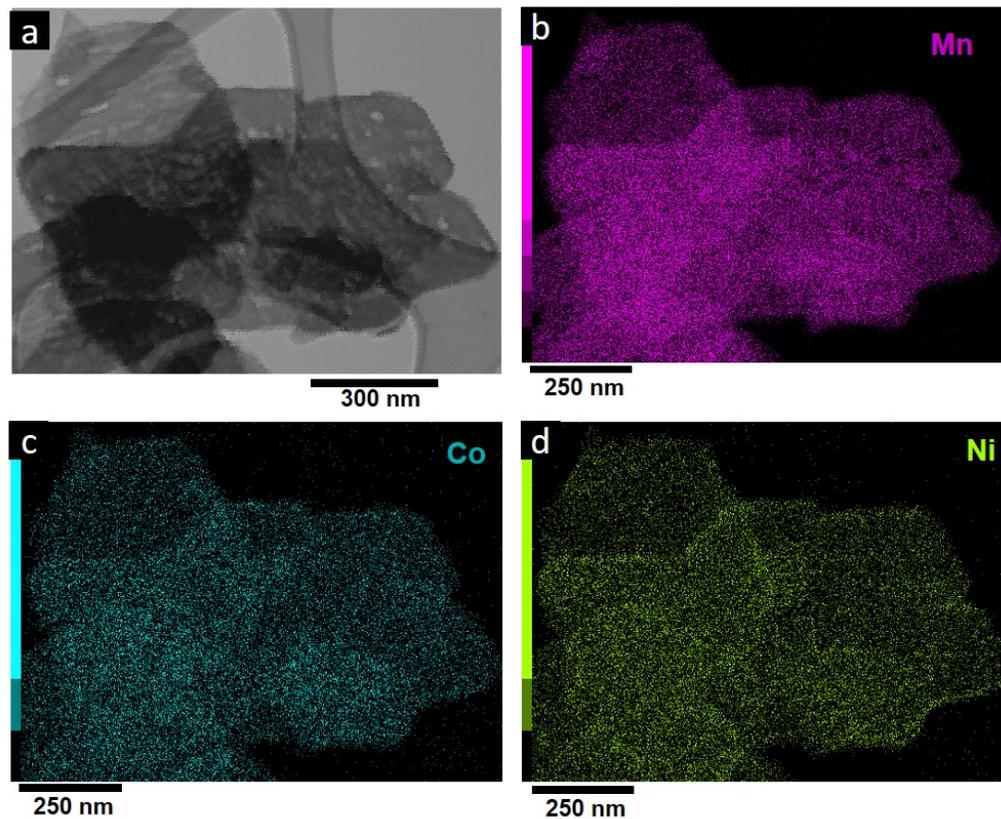


FIGURE 4-31 – a) Image STEM et b-d) Cartographies élémentaires (en violet : Mn, en bleu : Co et en jaune : Ni) de l'asbolane mixte cobalt-nickel

Les différents clichés montrent une répartition homogène du manganèse, du cobalt et du nickel dans le matériau. Toutefois, à cette échelle, il est impossible de savoir si la structure est composée de deux phases avec des nano-domaines Co Asbolane et Ni Asbolane ou d'une seule phase avec des îlots mixtes  $(\text{Co, Ni})(\text{OH})_2$ .

#### **4.2.1.5 XPS**

Les spectres obtenus pour les niveaux de coeur Mn 2p, Co 2p et Ni 2p pour les matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane sont à retrouver dans la figure 4-32.

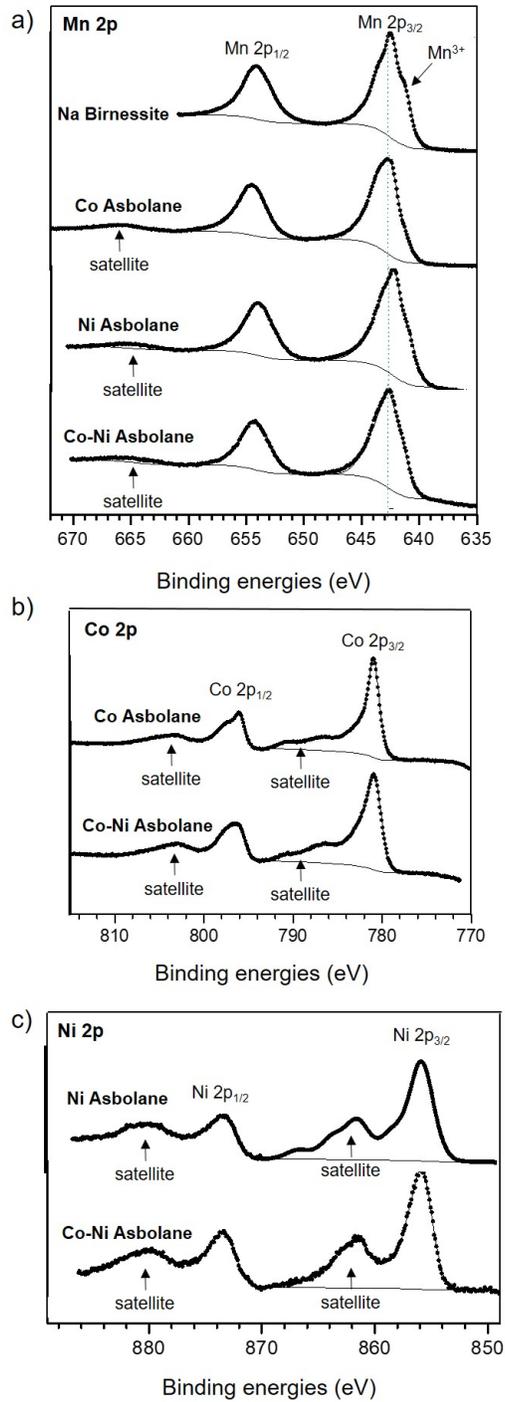


FIGURE 4-32 – Spectres XPS pour les niveaux de coeur a) Mn 2p, b) Co 2p et c) Ni 2p pour les matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane

Pour la phase Ni Asbolane, aucun changement majeur de la forme de la composante principale Mn 2p n'est observé par rapport à la birnessite au sodium ou l'asbolane cobalté. Après échange dans le milieu  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , le manganèse présente une valence mixte  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , ce qui est compatible avec les énergies de liaison du pic Mn  $2p_{3/2}$  (642,4 eV pour  $\text{Mn}^{4+}$  et 640,9 eV pour  $\text{Mn}^{3+}$ ) et l'espacement observé (5,1 eV) entre les deux composantes dans le spectre Mn 3s (non présenté ici).

Le spectre Ni 2p révèle deux pics principaux à des énergies de 855,7 eV ( $2p_{3/2}$ ) et 873,2 eV ( $2p_{1/2}$ ) auxquels sont associés des satellites à respectivement 861,4 eV et 880,8 eV. Comme il a déjà été rapporté par Biesinger et al. [389, 401], la forme et les énergies de liaison des différentes composantes sont compatibles avec des  $\text{Ni}^{2+}$  situés dans un environnement  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Ce dernier est confirmé sur le spectre O 1s (cf. Figure 4-33) par l'augmentation de la composante hydroxyle située à 531,6 eV de 7,7% at. (Na Birnessite) à 16,7% at..

Un ratio Ni/Mn de 0,25, proche de celui obtenu par ICP (où il s'élevait à 0,2) a également été déterminé par XPS. De la même manière que pour la birnessite au sodium et l'asbolane cobalté, une estimation du rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  peut être donnée. Des valeurs s'élevant à 55% de  $\text{Mn}^{3+}$  pour 45% de  $\text{Mn}^{4+}$  ont été extraites du spectre Mn 2p, ce qui conduit à avoir un degré d'oxydation moyen du manganèse à +3,45.

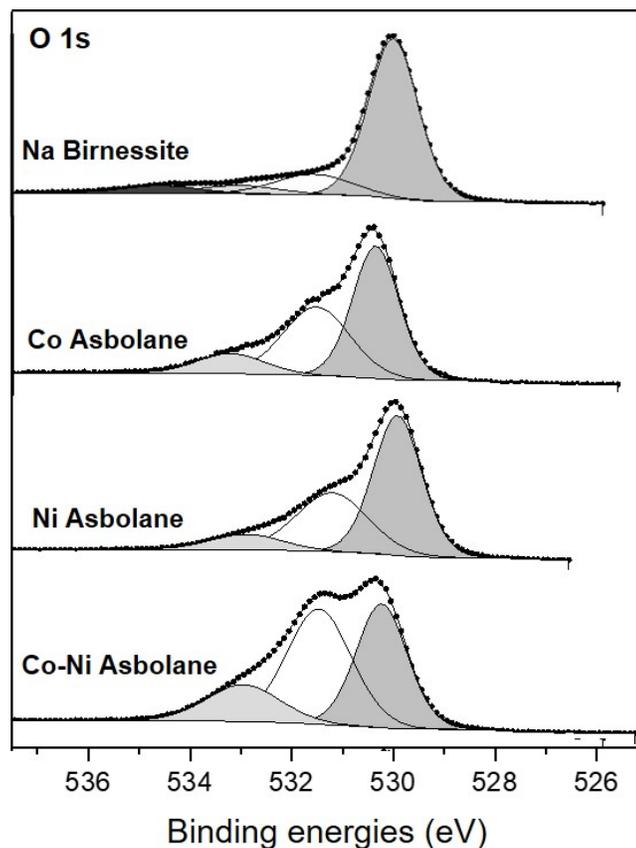


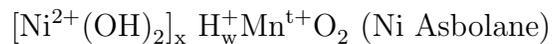
FIGURE 4-33 – Spectres XPS pour le niveau de coeur O 1s pour les matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane

En ce qui concerne la phase Co-Ni Asbolane, les allures des spectres Mn 2p et Co 2p sont compatibles avec la présence de valences mixtes  $\text{Mn}^{3+/4+}$  et  $\text{Co}^{2+/3+}$ , comme dans l'asbolane cobalté. Le spectre Ni 2p est, comme dans le cas de l'asbolane au nickel, caractéristique de la présence de  $\text{Ni}^{2+}$  avec un pic ayant une énergie de liaison de 855,8 eV ( $2p_{3/2}$ ) et un satellite à 861,5 eV. L'augmentation de la composante hydroxyle à 531,6 eV sur le spectre O 1s qui passe de 7,7% at. (Na Birnessite) à 22,5% at., confirme la présence de couches d'hydroxyde de nickel et de cobalt dans la structure. L'augmentation de 14,8% de la composante hydroxyle est bien cohérente avec la présence de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (%at Co = 5,7%) et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (%at Ni = 3,6%).

Des ratios Ni/Mn et Co/Mn de respectivement 0,4 et 0,7 ont aussi pu être déterminés. Ces valeurs sont supérieures à celles qui avaient été déterminées par ICP (Ni/Mn = 0,11 et Co/Mn = 0,34). Afin d'expliquer cette différence, l'hypothèse suivante peut être émise : les ions Ni<sup>2+</sup> et Co<sup>2+</sup> qui sont en mesure de s'insérer dans l'espace interfeuille peuvent, pour des raisons cinétiques, présenter un gradient de concentration. Une quantification a également permis d'évaluer les rapports Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> et Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> dans le matériau Co-Ni Asbolane. Des valeurs s'élevant à 50% de Mn<sup>3+</sup> pour 50% de Mn<sup>4+</sup> et 80% de Co<sup>2+</sup> pour 20% de Co<sup>3+</sup> ont été déterminées.

#### 4.2.1.6 Détermination de formules chimiques

De la même manière que pour l'asbolane cobalté, en combinant les données obtenues par ICP-OES, par microanalyse élémentaire, par dosages iodométriques (cf. partie 4.2.1.3 - p. 268), en prenant en compte la présence de Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> et en supposant que toutes les couches sont remplies de cations, il a été possible d'établir des formules chimiques pour les matériaux Ni-Asbolane et Co-Ni Asbolane :



Pour la phase asbolane au nickel, un système de 2 équations à 2 inconnues (x et t) peut être écrit :

$$\begin{cases} \frac{x}{1} = 0,2 \text{ (rapport Ni/Mn)} \\ \frac{0,2x + t}{x + 1} = 3,15 \text{ (degré d'oxydation moyen)} \end{cases}$$

Dans le cas de la phase mixte, il est nécessaire d'avancer une hypothèse sur le degré d'oxydation du manganèse (t). Compte-tenu de la valence mixte avérée  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , 4 valeurs de t ont donc été choisies : +3,2, +3,3, +3,4 et +3,5.

Il est alors possible de formuler un système de 4 équations à 4 inconnues (x, y, v et z) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2x + 2y + tv + z}{x + y + v + z} = 3,04 \text{ (degré d'oxydation moyen)} \\ \frac{x}{v} = 0,11 \text{ (rapport Ni/Mn)} \\ \frac{y + z}{v} = 0,34 \text{ (rapport Co/Mn)} \\ v + z = 1 \text{ (feuilletts pleins)} \end{array} \right.$$

Les différentes valeurs v, x, y, z obtenues après résolution de ces 2 systèmes pour chaque degré d'oxydation t du manganèse envisagé (seulement dans le cas de la phase Co-Ni Asbolane) ou déduit (dans le cas de l'asbolane au nickel) sont rapportées dans le tableau 4.9. Afin de respecter l'électroneutralité des différentes structures, le nombre de protons (w) a été adapté en conséquence. Le surplus d'hydrogène a ensuite été inclus dans la formule chimique sous forme d'eau de constitution/adsorbée.

<b>Matériau</b>	<b>Degré d'oxydation du manganèse (t)</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>v</b>	<b>z</b>	<b>w</b>	<b>Formules chimiques</b>
Ni Asbolane	+3,38 (déduit)	0,2	/	/	/	0,62	$[Ni(OH)_2]_{0,2} H_{0,62} Mn^{+3,38} O_2, 0,94 H_2O$
Co-Ni Asbolane	+3,2 (supposition)	0,08	0,02	0,76	0,24	0,85	$[Ni(OH)_2]_{0,08} [Co(OH)_2]_{0,02} H_{0,85} Mn^{+3,2}_{0,76} Co^{3+}_{0,24} O_2, 0,5 H_2O$
	+3,3 (supposition)	0,09	0,11	0,83	0,17	0,75	$[Ni(OH)_2]_{0,09} [Co(OH)_2]_{0,11} H_{0,75} Mn^{+3,3}_{0,83} Co^{3+}_{0,17} O_2, 0,55 H_2O$
	+3,4 (supposition)	0,1	0,21	0,90	0,1	0,64	$[Ni(OH)_2]_{0,1} [Co(OH)_2]_{0,21} H_{0,64} Mn^{+3,4}_{0,9} Co^{3+}_{0,1} O_2, 0,59 H_2O$
	+3,5 (supposition)	0,11	0,33	0,99	0,01	0,51	$[Ni(OH)_2]_{0,11} [Co(OH)_2]_{0,33} H_{0,51} Mn^{+3,5}_{0,99} Co^{3+}_{0,01} O_2, 0,64 H_2O$

Tableau 4.9 – Tableau répertoriant les valeurs x, y, v, z, w obtenues et les formules chimiques associées pour les différents degrés d'oxydation du manganèse t considérés ou déduits pour les matériaux Ni-Asbolane et Co-Ni Asbolane

Ces différentes formules chimiques restent cohérentes avec celles qui ont été proposées par Chukhrov et al. sur des asbolanes naturels provenant des monts de l'Oural (Russie) [371].

## **4.2.2 Morphologies et propriétés de surface**

### **4.2.2.1 Étude MEB**

Les images MEB des matériaux Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane sont visibles dans la figure 4-34.

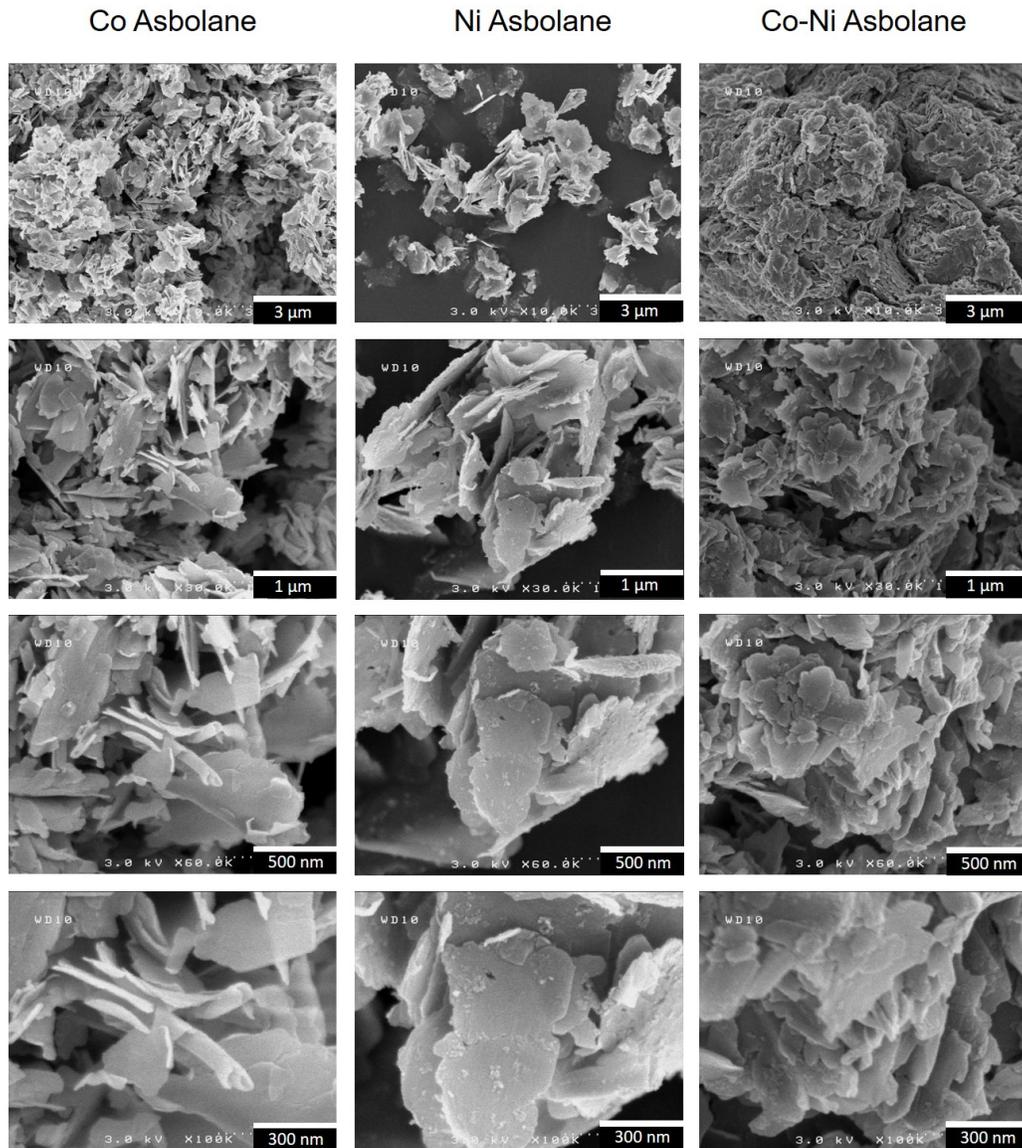


FIGURE 4-34 – Images MEB des phases Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane

Comme il avait été observé lors de l'étude de l'asbolane cobalté, les matériaux Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane se présentent sous la forme de plaquettes de formes irrégulières et de dimensions allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres de long. Une organisation plus dense des particules est également constatée lorsque l'échange est effectué avec un mélange de solutions à base de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

#### 4.2.2.2 Étude BET

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour les phases Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane ainsi que les distributions de taille de pores sont à retrouver dans la figure 4-35.

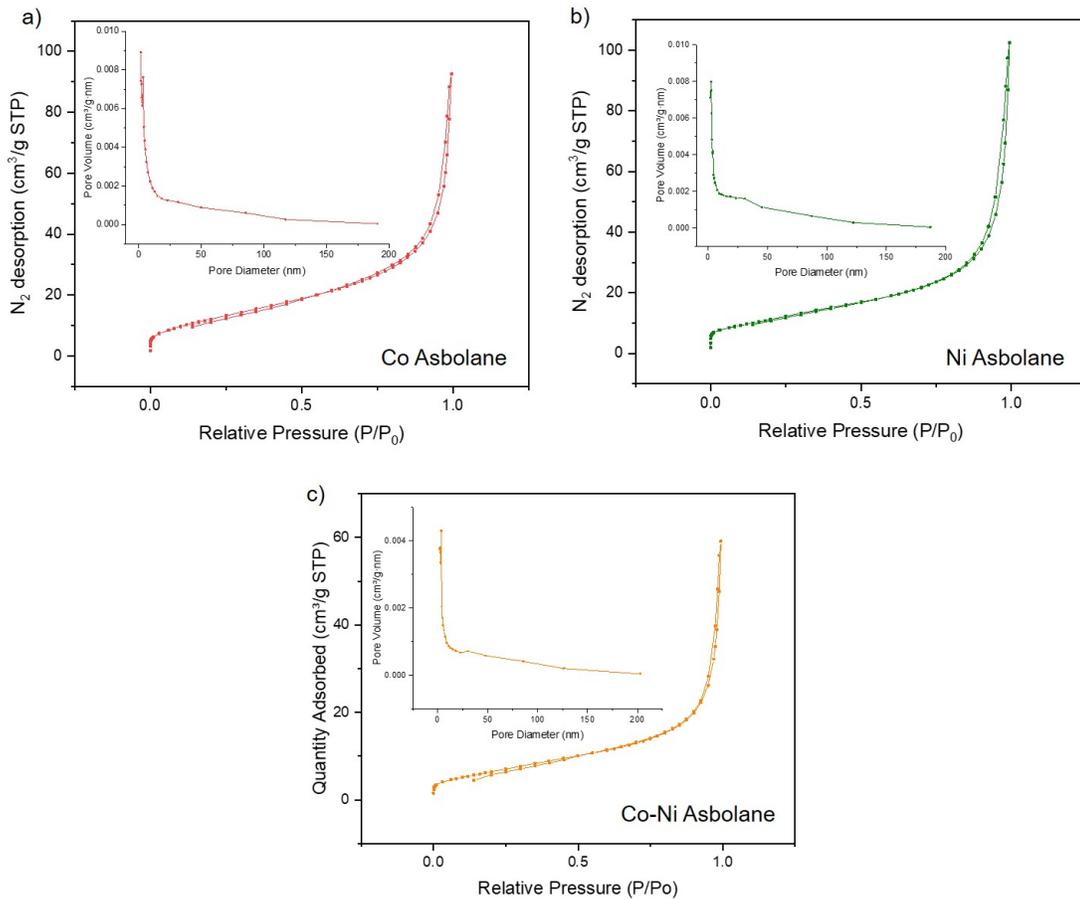


FIGURE 4-35 – Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour a) Co Asbolane, b) Ni Asbolane et c) Co-Ni Asbolane

Qu'importe le matériau étudié, l'existence d'un isotherme de type IV et d'une légère boucle d'hystérèse H3 indiquent que les matériaux sont constitués d'une agrégation de particules de forme plaquettaire, ce qui occasionne le développement d'une porosité inhomogène en taille. Ces observations sont en accord avec les morphologies

constatées sur les clichés MEB. L'application de la méthode B.J.H a permis de mettre en avant une certaine mésoporosité/macroporosité des différentes phases. Des valeurs de surface spécifique comparables de l'ordre d'une quarantaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  ont été déterminées pour les matériaux Co Asbolane et Ni Asbolane. En comparaison, pour la phase mixte, une surface spécifique moitié moins grande ( $24 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) a été obtenue après utilisation de l'approche BET. Ceci est cohérent avec l'organisation plus dense des plaquettes qui avait été observée en MEB.

### 4.2.3 Propriétés de conduction

Dans le dessein d'utiliser ces différents asbolanes en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs, il est fondamental d'évaluer leur conductivité électronique. Les résultats obtenus pour les phases Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane sont visibles dans la figure 4-36. Ils sont également comparés avec les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane.

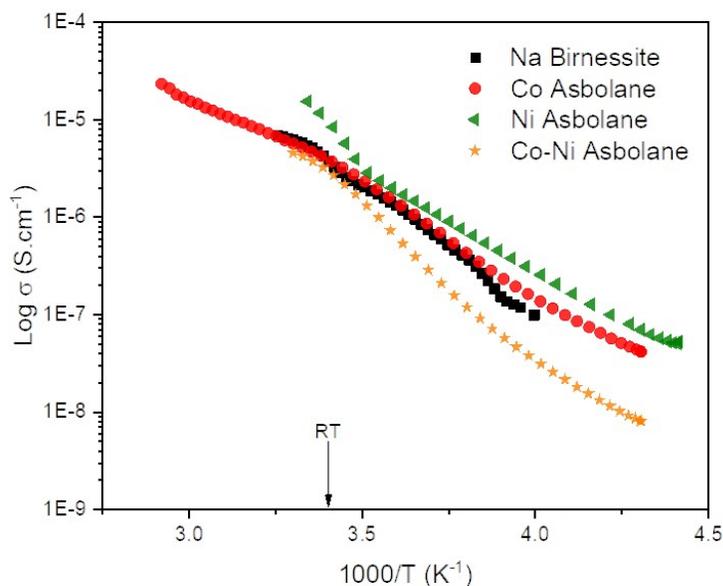


FIGURE 4-36 – Variation thermique de la conductivité électronique pour les phases Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane

Que ce soit pour l'asbolane au nickel ou pour la phase mixte, des conductivités électroniques autour de  $1.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , comparables à celles des phases Na-Birnessite et Co Asbolane ont été mesurées à température ambiante. Avec des énergies d'activation supérieures à 0,1 eV, ces différents matériaux peuvent être considérés comme étant des semi-conducteurs.

#### **4.2.4 Propriétés électrochimiques de l'asbolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel**

##### **4.2.4.1 Voltampérométrie cyclique à 5 mV/s**

Les voltammogrammes obtenus pour l'asbolane au nickel et la phase mixte cobalt-nickel dans KOH, NaOH,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont présentés dans la figure 4-37. Ils sont également comparés avec les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane.

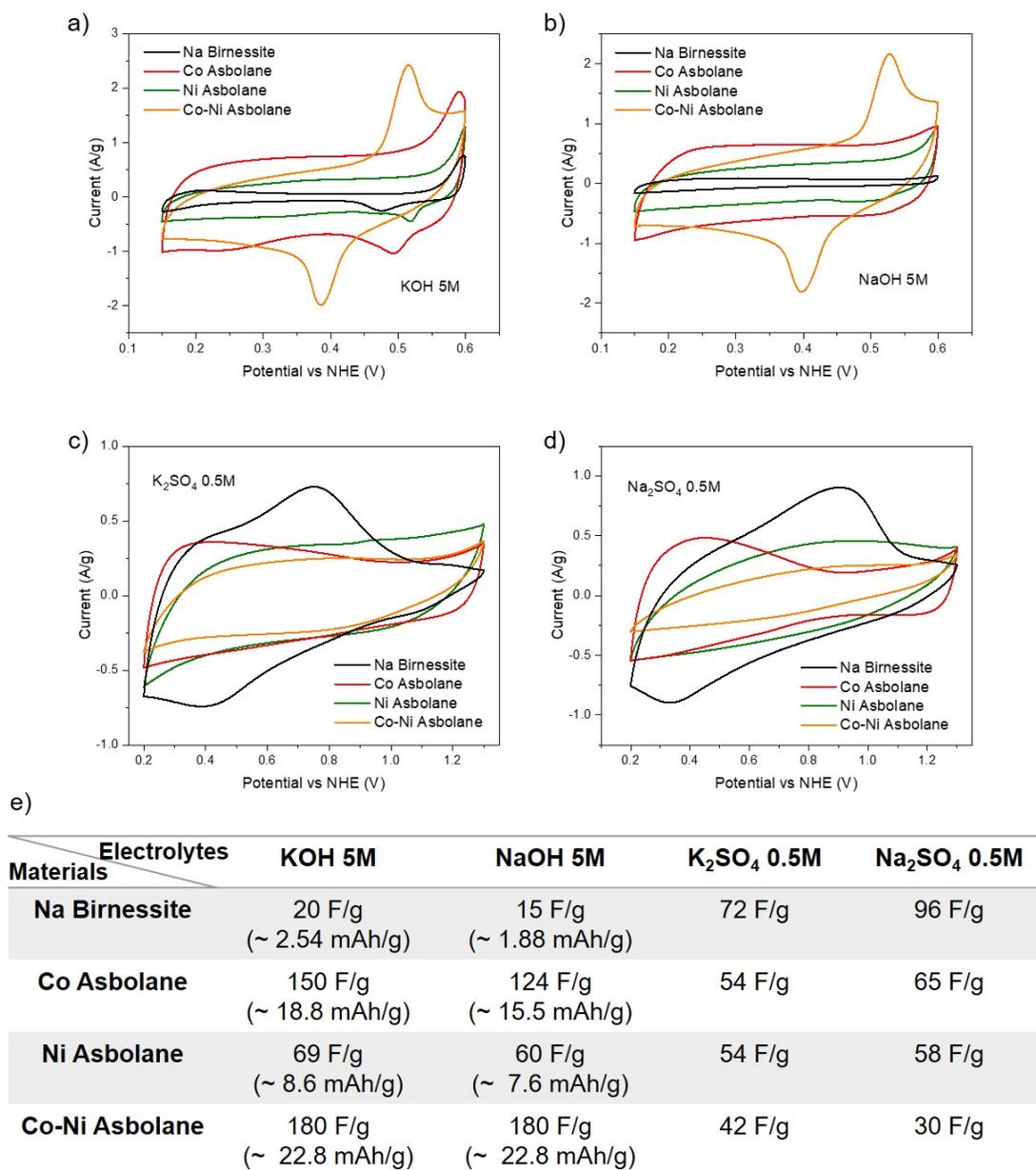


FIGURE 4-37 – Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des phases Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane dans a) KOH 5M, b) NaOH 5M, c) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, d) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode, une électrode de référence Hg/HgO (milieux alcalins) ou Ag/AgCl (milieux neutres) et e) valeurs des capacités calculées pour les 4 matériaux dans chacun des électrolytes étudiés

Pour la phase Ni Asbolane, que les études aient été menées en milieux neutres ou alcalins, des courbes ayant des enveloppes rectangulaires, caractéristiques de comportements pseudocapacitifs et d'allures semblables à celles ayant déjà été constatées sur l'asbolane cobalté ont été obtenues. Là également, la présence de pics rédox dans KOH peut être attribuée à des réactions d'intercalation/désintercalation de surface de cations de l'électrolyte dans la structure du matériau. Des capacités entre 54 et 58 F.g<sup>-1</sup>, comparables à celles du matériau Co Asbolane, sont obtenues dans K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Des capacités légèrement plus grandes oscillant entre 60 et 70 F.g<sup>-1</sup> sont observées dans des électrolytes basiques. La présence d'îlots Ni(OH)<sub>2</sub> dans l'espace interfeuillet pouvant être électrochimiquement actifs permet d'expliquer cette légère augmentation de capacité.

En ce qui concerne la phase mixte, qu'importe le milieu neutre considéré, une ovalisation des voltammogrammes, signe d'une plus grande résistivité du système, est observée. En comparaison avec les matériaux Co Asbolane et Ni Asbolane, cette dernière entraîne, dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, une diminution des capacités d'environ 50% qui passe ainsi d'une soixantaine à une trentaine de F.g<sup>-1</sup>. Que ce soit dans KOH ou NaOH, un pic d'oxydation et de réduction respectivement à ~ 0,52 V et ~ 0,4 V sont clairement perceptibles. Leur présence, à des potentiels bien différents de la birnessite au sodium, l'asbolane au cobalt ou encore l'asbolane au nickel, pose un certain nombre de question quant à son origine. À ce stade et au vu de la structure complexe de cette phase, rien ne permet de dire que ces pics sont liés à des réactions d'insertion/désinsertion de cations et/ou à une activité électrochimique tierce mettant en jeu à la fois les ions nickel et les ions cobalt. Le décalage de ces pics rédox vers de plus bas potentiels permet cependant d'en tirer pleinement profit puisque des performances électrochimiques encore plus élevées que l'asbolane cobalté sont obtenues (180 F.g<sup>-1</sup> vs 124 F.g<sup>-1</sup> dans NaOH 5M).

#### 4.2.4.2 Calcul de la capacité théorique de l'asbolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel

De la même manière que pour l'asbolane au cobalt, s'il est considéré que les phases Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane ont respectivement des formules chimiques de type  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{0,2}\text{H}_{0,62}\text{Mn}^{+3,38}\text{O}_2$ . 0,94  $\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{0,11}[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,33}\text{H}_{0,51}\text{Mn}^{+3,5}\text{Co}_{0,01}^{3+}\text{O}_2$ . 0,64  $\text{H}_2\text{O}$ , que tous les ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  sont convertis en  $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , il est possible de calculer les capacités théoriques ( $Q_{\text{th}}$ ) associées aux îlots d'hydroxyde de cobalt ( $Q_{\text{th-îlots-Co}}$ ), de nickel ( $Q_{\text{th-îlots-Ni}}$ ) et celles issues des feuillets  $\text{MnO}_2$  ( $Q_{\text{th-feuillets}}$ ). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.10.

	$Q_{\text{th-îlots-Ni}}$	$Q_{\text{th-îlots-Co}}$	$Q_{\text{th-feuillets}}$	$Q_{\text{th-totale}} = Q_{\text{th-îlots-Ni}} + Q_{\text{th-îlots-Co}} + Q_{\text{th-feuillets}}$	Rapport $(Q_{\text{th-îlots-Ni}} + Q_{\text{th-îlots-Co}}) / Q_{\text{th-totale}}$
Ni Asbolane $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{0,2}\text{H}_{0,62}\text{Mn}^{+3,38}\text{O}_2$ îlots                      feuillets	578 mAh/g	/	184 mAh/g	762 mAh/g	0,76
Co-Ni Asbolane $[\text{Ni}(\text{OH})_2]_{0,11}[\text{Co}(\text{OH})_2]_{0,33}\text{H}_{0,51}\text{Mn}^{+3,5}\text{Co}_{0,01}^{3+}\text{O}_2$ îlots                      feuillets	579 mAh/g	577 mAh/g	153 mAh/g	1309 mAh/g	0,88

Tableau 4.10 – Valeurs de capacité théorique des îlots  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ( $Q_{\text{th-îlots-Ni}}$ ), des îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ( $Q_{\text{th-îlots-Co}}$ ), des feuillets  $\text{MnO}_2$  ( $Q_{\text{th-feuillets}}$ ), de la capacité théorique totale ( $Q_{\text{th-totale}}$ ) calculées grâce à la formule  $Q_{\text{th}} [\text{mAh/g}] = \frac{nF}{3,6M_w}$  et détermination du rapport  $\frac{(Q_{\text{th-îlots-Ni}} + Q_{\text{th-îlots-Co}})}{Q_{\text{th-totale}}}$  pour les matériaux Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane

Que ce soit pour l'asbolane au nickel ou la phase mixte Co-Ni, si la totalité des ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  pouvaient s'oxyder en  $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , respectivement 76% et 88% de la capacité totale proviendrait de l'activité électrochimique des îlots d'hydroxyde  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Ces valeurs sont cohérentes avec l'augmenta-

tion de capacité (+71,5% pour Ni-Asbolane et +89% pour Co-Ni Asbolane) qui a été observée en voltampérométrie cyclique dans KOH 5M pour les matériaux Ni Asbolane ( $70 \text{ F.g}^{-1}$ ) et Co-Ni Asbolane ( $180 \text{ F.g}^{-1}$ ) par rapport à la phase Na Birnessite ( $20 \text{ F.g}^{-1}$ ) (cf. partie 4.2.4.1 - p. 280). Comme dans le cas de l'asbolane cobalté, ces calculs de capacité théorique démontrent que le cobalt et le nickel interlamellaires contribuent de manière importante aux processus électrochimiques.

#### **4.2.4.3 Cyclabilité dans KOH 5M**

La tenue en cyclage des phases Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane a été étudiée par chronopotentiométrie. La figure 4-38 rapporte et compare les résultats obtenus avec la birnessite au sodium et l'asbolane au cobalt déjà préalablement étudiés après 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M.

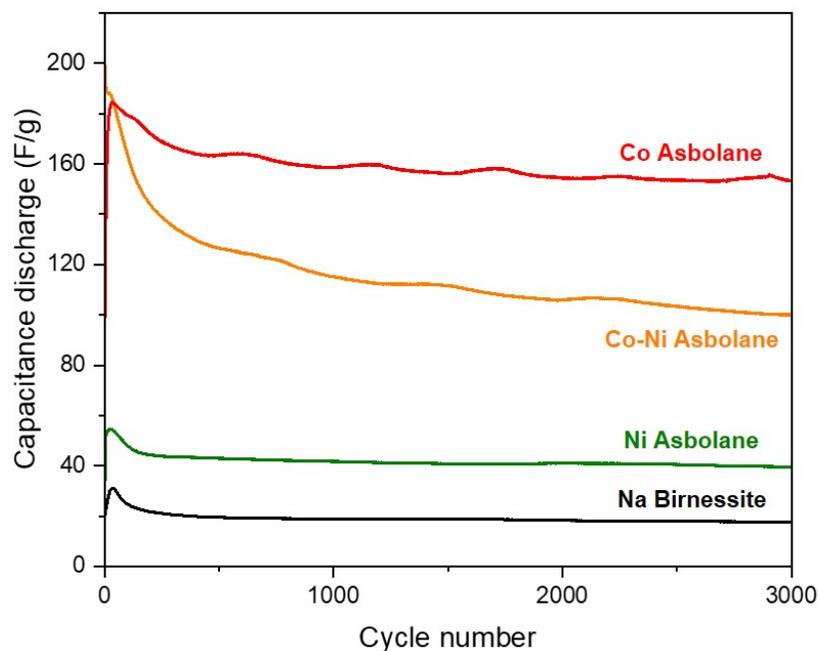


FIGURE 4-38 – Cyclabilité à température ambiante des matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à  $1 \text{ A.g}^{-1}$ . Les fluctuations de capacité observées sur les courbes étant imputées à des variations de température durant les cycles jour/nuit

Le matériau Ni Asbolane présente une capacité maximale de  $55 \text{ F.g}^{-1}$  après 31 cycles et une assez bonne rétention de capacité de près de 72% au bout de 3000 cycles. Pour ce qui est de la phase mixte, des performances électrochimiques de plus de  $190 \text{ F.g}^{-1}$  sont obtenues en tout début du cyclage. Après une dizaine de cycles, il est observé une chute drastique et continue de la capacité de près de 50% après 3000 cycles, pour atteindre une valeur d'environ  $100 \text{ F.g}^{-1}$ .

#### 4.2.4.4 Étude structurale par diffraction des rayons X de l'asbolane au nickel et de la phase mixte cobalt-nickel lors du cyclage dans KOH 5M

Pour essayer de mieux comprendre les pertes de capacité observées sur les matériaux Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane lors du cyclage dans KOH, une étude structurale par diffraction des rayons X a été menée. Les résultats obtenus avant et après 3000 cycles de chronopotentiométrie à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  sont reportés dans la figure 4-39.

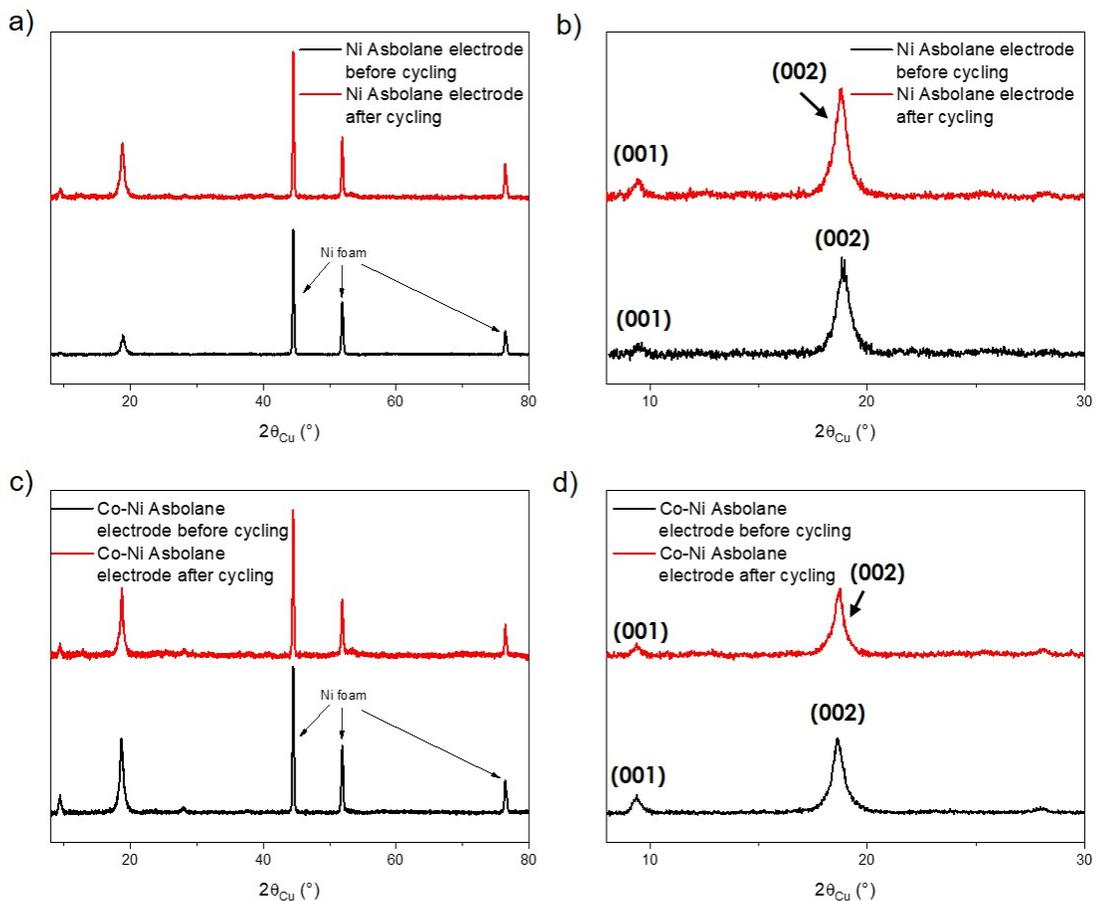


FIGURE 4-39 – Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 8 et  $30^\circ$  ( $2\theta_{\text{Cu}}$ ) pour les matériaux a-b) Ni Asbolane et c-d) Co-Ni Asbolane

Contrairement à ce qui avait bien pu être observé pour l'asbolane cobalté (cf. partie 4.1.2.7 - p. 258), aucun changement de structure n'est constaté sous l'action du cyclage pour les matériaux Ni et Co-Ni Asbolane. L'hypothèse d'une migration du cobalt qui avait été proposée dans la partie 4.1.2.8 (p. 263) ne semble donc pas pouvoir s'appliquer au nickel, qui doit ainsi rester sous la forme d'îlots  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  dans l'espace interfeuillelet. Ceci explique donc la stabilité en cyclage observée pour la phase Ni Asbolane. Par contre, en ce qui concerne la phase mixte Co-Ni Asbolane, une probable disparition des îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  via un phénomène de migration du cobalt vers les feuillets  $\text{MnO}_2$  (mécanisme déjà supposé dans le cas du matériau Co Asbolane) peut être envisagée, ce qui entraînerait la suppression de la capacité liée aux îlots d'hydroxyde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (théoriquement 45%). Ceci est en bon accord avec la diminution de capacité observée expérimentalement et qui s'élève à environ 48%.

### 4.3 Conclusion générale du chapitre 4

Dans le but de combiner au sein d'un même matériau lamellaire les propriétés pseudocapacitives des phases à base de manganèse, les bonnes propriétés de conduction électronique associées au  $\text{Co}^{4+}$  ainsi que les propriétés capacitives des matériaux composés de nickel, des structures de type asbolane ont été développées. Réputées pour présenter une alternance régulière de feuillets contenant ces trois métaux de transition (feuillets  $\text{MnO}_2$  entre lesquels sont retrouvés des îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), ces phases, existant à l'état naturel, sont bien connues des minéralogistes et des géologues mais peu d'études ont relaté leur comportement en tant que matériau de stockage de l'énergie. Dans ce chapitre, 3 types d'asbolane (au cobalt, au nickel et un mixte Co-Ni) ont été synthétisés par réaction d'échange en milieu nitrate à partir d'une phase birnessite au sodium. Leurs propriétés physico-chimiques/électrochimiques ont ensuite été définies afin de pouvoir les intégrer en tant qu'électrodes positives pour supercondensateurs.

Pour l'asbolane cobalté, des performances électrochimiques pratiquement 8 fois plus élevées ( $153 \text{ F.g}^{-1}$ ) que la birnessite ayant servi de phase précurseur lors de la synthèse ( $18 \text{ F.g}^{-1}$ ) ont été obtenues dans des milieux alcalins. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont par ailleurs mis en avant de bien meilleurs transferts de charges et phénomènes de diffusion. L'augmentation de 64% de la surface spécifique ayant été constatée après insertion de cobalt ( $46 \text{ vs } 28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ainsi que la présence d'îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  dans la structure capables de participer de façon importante aux processus faradiques de stockage des charges, et d'être à l'origine d'un mécanisme de conduction protonique, sont autant de facteurs permettant d'expliquer les améliorations de comportement observées. Avec l'approche de Trasatti et al., il a été montré que pour le matériau Co Asbolane, le passage d'un milieu neutre à un milieu alcalin se traduisait par une augmentation de la contribution rédox, qui passe de 50% à 63%, accentuant encore plus l'idée d'une activité électrochimique du réseau  $\text{Co}(\text{OH})_2$  interlamellaire, l'expression des propriétés faradiques du cobalt n'étant pas favorable dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ces valeurs de capacité mettent donc en concurrence l'asbolane cobalté avec bon nombre de matériaux  $\text{MnO}_2$  déjà reportés dans la littérature et qui ont des performances électrochimiques oscillant entre 5 et  $150 \text{ F.g}^{-1}$ . Après plus de 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques dans  $\text{KOH } 5\text{M}$  à  $1 \text{ A.g}^{-1}$ , une rétention de capacité de plus de 83% est observée pour le matériau Co Asbolane, tandis qu'une baisse de capacité de plus de 42% est constatée pour la birnessite de départ. La présence d'îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2$  induit donc une augmentation de l'espace interfeuillelet, ce qui permet de faciliter les éventuels phénomènes d'intercalation/désintercalation de surface de cations et donc d'améliorer la durée de vie des électrodes, tout en permettant d'accéder à de bonnes performances électrochimiques. Toutefois, l'étude structurale par diffraction des rayons X a montré une transformation de la structure Co Asbolane en une phase de type birnessite après de multiples cycles de chronopotentiométrie en milieu alcalin, ceci pouvant être expliqué par un mécanisme d'oxydation et de migration du  $\text{Co}^{2+}$  vers les feuillets  $\text{MnO}_2$ , processus

déjà rapporté dans la littérature pour le phylломanganate busérite [392].

En ce qui concerne l'asbolane au nickel et la phase mixte Co-Ni, des performances électrochimiques de respectivement 40 et 100 F.g<sup>-1</sup> ont été obtenues dans KOH 5M après plus de 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à 1 A.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs de capacité, somme toute plus faibles que l'asbolane cobalté (153 F.g<sup>-1</sup>) restent tout de même bien plus élevées que celles de la birnessite au sodium de départ (18 F.g<sup>-1</sup>). Contrairement à la phase Co Asbolane, aucun changement structural n'a été constaté sous l'action du cyclage, écartant ainsi toute hypothèse d'une oxydation et d'une migration du Ni<sup>2+</sup> vers les feuillets MnO<sub>2</sub>.



# Conclusion générale et perspectives

Afin d'avoir des supercondensateurs performants aussi bien en énergie qu'en puissance, il est nécessaire de choisir une combinaison optimale de plusieurs éléments comme la nature des électrodes, le type d'électrolyte, de collecteur de courant, de liant, d'additif conducteur ou encore de séparateur. Tous ces constituants doivent être capables de fonctionner ensemble afin d'avoir des dispositifs viables dans le temps. Une alternative prometteuse pour obtenir de bonnes densités de puissance et d'énergie consiste à assembler une électrode carbonée capable de faire de l'adsorption de surface via la formation d'une double couche électrochimique (processus capacitif) avec une électrode dite pseudocapacitive apte à faire du faradique en surface.

Connus pour leur faculté à faire des réactions rédox de surface et leur diversité structurale, les oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de cobalt et de manganèse possèdent des propriétés physico-chimiques/électrochimiques tout aussi variables. Les objectifs de ces travaux de thèse étaient triples : (a) mener une étude systématique sur plusieurs oxyhydroxydes de cobalt afin d'établir un lien entre leur structure, leur composition, leurs propriétés électroniques et leurs performances électrochimiques obtenues aussi bien dans des électrolytes neutres que dans des milieux alcalins ; (b) intégrer le matériau cobalté présentant les meilleures caractéristiques en tant qu'électrode positive dans un supercondensateur asymétrique et (c) synthétiser, étudier des phases de type asbolane présentant une alternance régulière de feuillets à base de manganèse/de cobalt/de nickel, ces métaux de transition étant respectivement recon-

nus pour leurs bonnes propriétés pseudo-capacitives, de conduction électronique et capacitives.

Dans le cadre de cette thèse (chapitre 3), quatre oxyhydroxydes de cobalt ont été choisis, synthétisés et étudiés :  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ ,  $\beta(\text{III})$ -précipité,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$  et  $\gamma - \text{Co}$ . Toutes ces phases sont composées de feuillets  $\text{CoO}_2$  eux-mêmes formés d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  à arêtes communes, entre lesquels des cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), des protons et des molécules d'eau viennent s'insérer dans l'espace interlamellaire. En jouant sur la synthèse, il est envisageable d'obtenir des matériaux présentant des valences mixtes  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ . L'existence de cobalt à un degré d'oxydation  $+4$  ( $t_{2g}^5 e_g^0$ ) rend possible une délocalisation électronique dans les feuillets  $\text{CoO}_2$  via le recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  du métal, permettant ainsi d'accéder à des conductivités quasi métalliques. Dans le chapitre 3, il a clairement été montré qu'un lien existait entre la structure, la composition, les propriétés électroniques et les performances électrochimiques recueillies. Comprises entre 160 et 200  $\text{F.g}^{-1}$  en milieux alcalins, ces valeurs de capacité mettent les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés en compétition avec bon nombre d'oxydes à base de vanadium, de fer ou de manganèse déjà reportés dans la littérature. Les stockages de charges pouvant s'effectuer de manière capacitive, pseudo-capacitive et faradique dans ces matériaux, il a été tenté, grâce à l'utilisation des méthodes de Trasatti et Dunn, de découpler ces différentes contributions. Il a notamment été montré que dans le matériau  $\beta(\text{III})$ -précipité, une part importante du stockage total des charges était dû à un mécanisme d'adsorption d'ions à l'interface matériau actif/électrolyte. Cette large participation du processus capacitif est à mettre en regard avec la valeur élevée de surface spécifique qui avait été mesurée ( $124 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) par adsorption physique de  $\text{N}_2$  et application de la théorie BET. En centralisant les données obtenues pour les différents oxyhydroxydes de cobalt et en recoupant avec les résultats énoncés dans la littérature, il a été possible de donner une explication quant aux multiples réactions rédox intervenant lors d'un cyclage en

milieu alcalin.

La phase  $\gamma - \text{Co}$  présentant une certaine mésoporosité, la plus grande capacité ( $200 \text{ F.g}^{-1}$  dans KOH), les meilleures conductivités électroniques ( $\sigma \sim 3 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et propriétés diffusionnelles, a été sélectionnée pour être intégrée en tant qu'électrode positive dans un dispositif complet. Après avoir étudié les propriétés électrochimiques du matériau carboné (un carbone activé commercial), différents rapports de masses R (traduisant l'état d'équilibre des charges dans le supercondensateur) ont été évalués. Il a notamment été montré qu'en travaillant dans KOH avec une légère surcapacité en carbone ( $R = 1,2$ ), il était possible de pleinement tirer parti du caractère pseudo-capacitif de l'oxyhydroxyde de cobalt et ainsi obtenir des capacités supérieures aux systèmes symétriques C/C (+30% à  $5 \text{ A.g}^{-1}$ ). L'étude du diagramme de Ragone, qui permet de suivre la relation entre la densité de puissance et la densité d'énergie, a montré qu'avec des énergies moyennes de 13,5, 11,6 et  $9 \text{ Wh.kg}^{-1}$  respectivement obtenues pour des puissances de 145, 725 et  $2175 \text{ W.kg}^{-1}$ , la cellule complète  $\gamma - \text{Co/C}$  de configuration  $R = 1,2$  affichait des performances supérieures ou égales aux systèmes asymétriques rencontrés dans la littérature à base de  $\text{Co(OH)}_2$ , NiO ou  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Afin d'élargir la fenêtre de potentiel des dispositifs (qui est limitée par la décomposition de l'eau) et d'envisager un fonctionnement à haute et basse température (imposé pour les applications Thales), il est nécessaire d'utiliser des électrolytes à base de liquides ioniques. Une étude préliminaire sur un supercondensateur asymétrique  $\gamma - \text{Co/C}$  en milieu EMITFSI/GBL a donc été menée. Des valeurs de capacité n'excédant pas  $10 \text{ F.g}^{-1}$ , bien plus faibles que celles atteintes pour un système symétrique C/C ont été obtenues. Toutefois, il a été démontré qu'il était possible de quasiment doubler le potentiel de fonctionnement de la cellule complète par rapport à l'étude conduite dans KOH (3 V vs 1,45 V).

En ce qui concerne les perspectives pour ce chapitre 3, au vu de la présence de protons au niveau de l'espace interfeuillet dans la structure des phases  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  lavé,  $\beta(\text{III})$ -précipité,  $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ ,  $\gamma - \text{Co}$  et dans le dessein d'avoir des systèmes complets encore plus performants capables de fonctionner sur une large gamme de température, il serait intéressant de développer et de travailler avec des liquides ioniques protiques dont le pH serait neutre ou faiblement basique afin d'éviter toute dissolution du matériau d'électrode.

Très largement utilisée en tant que matériau actif pour des applications de type stockage de l'énergie et bien que possédant des propriétés pseudocapacitives prometteuses, la birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) souffre d'une très faible conductivité électronique ( $\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ), d'une diffusion cationique/protonique lente au coeur du matériau et d'une stabilité structurale moindre, rendant ainsi ses propriétés potentiellement améliorables. Que ce soit par le développement d'oxydes binaires ou de nanocomposites, l'association du  $\text{MnO}_2$  avec des oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt semble être une alternative particulièrement efficace pour améliorer les performances physico-chimiques/électrochimiques des matériaux à base de manganèse. Les oxydes de manganèse lamellaires sont également connus pour leur propension à capter les traces de métaux lourds présents dans les sols comme le plomb ou le cadmium par exemple. Généralement rencontré à l'état naturel dans des environnements riches en nickel ou en cobalt, le minéral asbolane se définit comme étant une alternance régulière de feuillets  $\text{MnO}_2$  et d'îlots  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Bien que ces structures soient connues des géologues et des minéralogistes, peu d'études se sont intéressées à leurs performances électrochimiques. Dans le chapitre 4, trois types d'asbolane (au cobalt, au nickel et un mixte cobalt-nickel) ont été synthétisés à partir d'une phase birnessite, et leurs propriétés physico-chimiques/électrochimiques ont été définies afin de les intégrer en tant qu'électrode positive pour supercondensateurs.

L'étude des performances électrochimiques de l'asbolane cobalté en milieu alcalin a montré que des capacités 8 fois plus élevées ( $153 \text{ F.g}^{-1}$ ) que le matériau birnessite de départ ( $18 \text{ F.g}^{-1}$ ) ainsi que de bien meilleurs transferts de charges et phénomènes de diffusion ont été obtenus. Ces améliorations ont été corrélées avec l'augmentation de surface spécifique (+64% par rapport à la birnessite) constatée après insertion de cobalt, ainsi qu'avec la présence d'îlots  $\text{Co(OH)}_2$  intercalés entre les feuillets  $\text{MnO}_2$ . Ces îlots sont capables de participer électrochimiquement au stockage des charges et d'être à l'origine d'un phénomène de conduction protonique. Grâce à la méthode de Trasatti et al., il a été montré que de passer d'un milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à un milieu KOH permettait d'augmenter significativement la contribution faradique. L'électrolyte neutre n'étant pas propice à la manifestation des propriétés rédox du cobalt, il a donc été émis l'hypothèse d'une certaine activité électrochimique du réseau  $\text{Co(OH)}_2$  interlamellaire. Avec ses valeurs de capacité, l'asbolane cobalté est à même d'entrer en compétition avec bon nombre de matériaux  $\text{MnO}_2$  rencontré dans la littérature. Comparé à la birnessite de départ (58%), une bien meilleure rétention de capacité (83%) a été observée après plus de 3000 cycles de chronopotentiométrie à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M. L'augmentation de la distance interfeuillelet due à la présence d'îlots d'hydroxyde de cobalt est susceptible de faciliter les réactions d'insertion/désinsertion de cations dans la structure en surface des particules, améliorant ainsi la durée de vie du matériau. Néanmoins, de la diffraction des rayons X ex-situ a mis en avant une transformation progressive de l'asbolane cobalté sous l'effet de multiples cycles de charge-décharge galvanostatiques pour former une phase de type birnessite. Cette évolution structurale pouvant s'expliquer par un mécanisme d'oxydation et de migration du cobalt divalent des îlots vers les feuillets  $\text{MnO}_2$  conduit à l'obtention d'une structure composée d'un empilement de couches mixtes  $(\text{Co, Mn})\text{O}_2$ .

Pour ce qui est de l'asbolane au nickel et de la phase mixte Co-Ni, des performances électrochimiques de respectivement 40 et  $100 \text{ F.g}^{-1}$  ont été obtenues après

3000 cycles de chronopotentiométrie à  $1 \text{ A.g}^{-1}$  dans KOH 5M. Ces valeurs de capacité sont intermédiaires entre la birnessite de départ ( $18 \text{ F.g}^{-1}$ ) et l'asbolane cobalté ( $153 \text{ F.g}^{-1}$ ). La diffraction des rayons X ex-situ n'a mis en avant aucune transformation structurale des matériaux, éloignant donc toute possibilité d'une oxydation et d'une migration du  $\text{Ni}^{2+}$  vers les feuillets  $\text{MnO}_2$  par action du cyclage, comme il avait bien pu être observé dans le cas de la phase au cobalt.

Afin de mieux comprendre la structure des différentes phases asbolanes, il serait particulièrement intéressant de pouvoir accéder à des informations plus locales, que ce soit sur la portée de l'ordre dans une structure atomique en utilisant la fonction de distribution de paires, qui dépend directement de la distribution des distances interatomiques autour d'un atome quelconque de la structure, ou sur l'environnement d'un élément en particulier via des techniques de spectroscopie d'absorption X (XAS) comme l'EXAFS (Acronyme anglais pour Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure an anglais).

Pour des raisons économiques et environnementales, une autre perspective de travail serait de moduler la composition des asbolanes en cobalt et en nickel de manière à minimiser la quantité de ces métaux de transition dans la structure, tout en conservant de bonnes propriétés électrochimiques.

Enfin, de manière générale, dans le but d'augmenter les performances électrochimiques des oxyhydroxydes de cobalt et des asbolanes, il serait intéressant de développer des stratégies pour accroître les surfaces spécifiques. Ceci conduirait à augmenter les surfaces d'échange entre le matériau actif/l'électrolyte (et donc le nombre de sites potentiellement électrochimiquement actifs) et permettrait ainsi aux ions contenus dans le milieu électrolytique de diffuser plus facilement au sein du matériau pour y mener des réactions rédox.





# Annexe A

## Diffraction des rayons X

### A.1 Conditions expérimentales

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

##### Étude des oxyhydroxydes de cobalt

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X a été menée sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano  $\theta - \theta$  équipé d'une anticathode de cobalt ( $\lambda_{K\alpha_1} = 0,1540$  nm et  $\lambda_{K\alpha_2} = 0,1544$  nm) et d'un monochromateur arrière en graphite. Une tension et une intensité de travail respectivement de 35 kV et 30 mA ont été imposées à l'appareil. L'enregistrement des diffractogrammes s'est effectué sur une fenêtre angulaire entre 10 et 110° ( $2\theta$ ) avec un pas de 0,0167° ( $2\theta$ ), une largeur active du détecteur fixée à 2,122° ( $2\theta$ ) et un temps de comptage de 800 s par pas, soit un temps d'acquisition d'une dizaine d'heures.

##### Étude des asbolanes

Dans ce cas, les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano  $\theta - \theta$  équipé d'une anticathode

de cuivre ( $\lambda_{K\alpha_1} = 0,1789$  nm et  $\lambda_{K\alpha_2} = 0,1793$  nm) et d'un monochromateur arrière en graphite. Une tension ainsi qu'une intensité de travail fixées respectivement à 45 kV et 40 mA ont été choisies. Chaque acquisition d'environ 7h a été faite sur une gamme angulaire 8-80°(2 $\theta$ ), avec un pas de 0,0167°(2 $\theta$ ) et une largeur active du détecteur de 2,122°(2 $\theta$ ).

Pour chaque acquisition, la poudre préalablement broyée au mortier a été déposée sur un porte-échantillon (inerte sous le faisceau de rayons X car ne donnant aucun signal) puis tassée et arasée à l'aide d'une lame de rasoir, tout ceci dans le but d'obtenir une surface plane et d'éviter au maximum les phénomènes d'orientations préférentielles des cristallites.

### A.1.2 Méthode de Scherrer

La taille des cristallites a été estimée à partir de la largeur intégrale du pic de diffraction (hkl) (surface divisée par l'intensité maximale de la raie) en utilisant la formule de Scherrer :

$$L_{\text{hkl}} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec :

- $L_{\text{hkl}}$  : la taille moyenne des cristallites dans la direction normale aux plans (hkl)
- $\beta$  : la largeur intégrale du pic de diffraction (hkl) considéré (en radians)
- $\theta$  : l'angle de Bragg (en degrés)

Toutefois, il est important d'avoir à l'esprit que la largeur observée  $\beta_{\text{obs}}$  sur les diffractogrammes est la somme de deux contributions :  $\beta_{\text{mat}}$  (liée au matériau) et  $\beta_{\text{ins}}$  (d'origine instrumentale). Son expression générale est donc la suivante :

$$\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{mat}} + \beta_{\text{ins}}$$

En toute rigueur, la part associée à l'instrumentation devrait être soustraite dans la formule de Scherrer mais celle-ci devient négligeable lorsque des matériaux nanométriques sont étudiés, les raies étant déjà très larges.

## A.2 Méthode de Le Bail

Cette approche, appréhendée à l'aide du programme Fullprof, permet d'ajuster le profil global des diffractogrammes sans avoir besoin de connaître précisément la structure cristallographique des matériaux et les facteurs de structures (Full Pattern Matching). Seuls la position et le profil des raies de diffraction sont affinés. Tout ceci nécessite toutefois de choisir un groupe d'espace adapté. Dans le cas ici présent, une fonction de profil pseudo-Voigt (notée pV) a été utilisée. Il s'agit d'une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne G et lorentzienne L pouvant s'écrire sous la forme :

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

avec :

$\eta$  : le taux de mélange ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) :

- si  $\eta = 1$ , alors la forme du pic sera lorentzienne
- si  $\eta = 0$ , le pic sera modélisé par une gaussienne

La largeur à mi-hauteur H d'un pic dépend de l'angle de Bragg  $\theta$  suivant la relation de Caglioti [402] :

$$H^2 = U^2 \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

avec  $U$ ,  $V$  et  $W$ , les coefficients de Caglioti

L'affinement du diffractogramme est alors mené sur les paramètres de maille ainsi que sur les paramètres de fonction de profil comme  $\eta$ ,  $U$ ,  $V$  et  $W$ . Le fond continu a quant à lui été affiné par une fonction polynomiale de degré 6.

# Annexe B

## Analyses chimiques

La composition chimique de chacun des matériaux a été déterminée par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour le dosage des éléments cobalt, manganèse, sodium, potassium et par microanalyse élémentaire (CHNS) pour l'hydrogène, le carbone, l'azote. Le degré d'oxydation moyen des cations métalliques a, lui, été défini par des dosages iodométriques. Des analyses de spectroscopie de photoémission X (XPS) et de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont dans certains cas été menées afin de définir plus précisément l'état de valence du Mn, Co et Ni.

### B.1 ICP

L'ICP est une méthode d'analyse globale permettant le dosage quantitatif d'ions en solution. Destructive, cette technique requiert très peu de matière et rend possible le dosage d'un très grand nombre d'éléments (excepté H, C, O, N et les halogènes), qui peuvent aussi bien être présents à l'état de traces (quelques ppm) ou en plus grande quantité (plusieurs dizaines de %) dans le matériau.

Les échantillons sous forme solide doivent au préalable être mis en solution (étape de minéralisation). L'échantillon liquide est ensuite injecté sous forme d'aérosol au coeur d'un plasma d'argon (température pouvant atteindre plus de 8000°C), où il se retrouve atomisé, ionisé et excité thermiquement. Les différents éléments composant l'échantillon vont donc émettre des radiations à des longueurs d'onde bien précises, qui leurs sont caractéristiques. Elles sont ensuite détectées et quantifiées avec un spectromètre à émission optique (OES).

Toutes les mesures ont été effectuées à l'ICMCB en collaboration avec Laetitia Etienne et Emmanuel Petit sur un appareil Varian ICP/OES 720 ES. En ce qui concerne la minéralisation, une vingtaine de milligrammes de poudre est dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée (37%). Les solutions obtenues sont ensuite diluées de telle sorte que les concentrations des éléments à doser soient comprises entre 1 et 200 mg/L. Pour chaque échantillon, 5 mesures sont réalisées. Dans cette analyse, la principale source d'erreur est la préparation des échantillons (pesée, pertes de matières éventuelles,...), ce qui amène au final à des incertitudes de l'ordre de 5% sur les concentrations obtenues.

## B.2 Microanalyse élémentaire

La microanalyse élémentaire, aussi appelée analyse CHNS est une technique basée sur la combustion dynamique flash à 930°C d'un échantillon placé dans un creuset d'étain. Les produits de combustion comme H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique, détectés par un catharomètre, puis quantifiés.

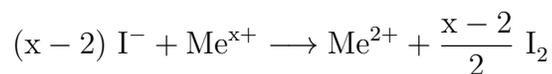
Ces mesures ont été conduites sur un appareil Thermo Flash EA 111E Series. Cette technique, nécessitant une extrême précision dans les pesées (au microgramme près), une microbalance Mettler MX5 a été utilisée pour préparer les échantillons. 1,5

mg de poudre sont précisément placés dans un creuset en étain qui est ensuite soigneusement fermé afin de former une boule. De façon à réduire les erreurs expérimentales, 2 mesures ont été effectuées pour chaque matériau.

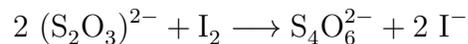
### B.3 Dosages iodométriques

Le degré d'oxydation moyen  $x$  des ions métalliques (ici le cobalt, le manganèse et le nickel) a été déterminé par des dosages iodométriques. Cette technique permet de doser en retour le diiode qui a été libéré par réaction rédox. Le principe est le suivant :

- les différents matériaux (oxyhydroxydes de cobalt et asbolanes) sont tout d'abord dissous dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée
- une solution de iodure de potassium (KI) est ensuite ajoutée en excès. Les ions  $I^-$  vont alors réduire tous les métaux de transition qui ont un degré d'oxydation supérieur à 2. Cette réaction va conduire à l'oxydation des  $I^-$  qui vont former du diiode ( $I_2$ ) :



- Les molécules  $I_2$  sont ensuite dosées en retour par une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$  à 0,1M) :



La quantité de diiode ainsi formée peut être exprimée comme suit :

$$n_{I_2} = \frac{x - 2}{2} n_{Me^{x+}} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] V_{eq}$$

où  $V_{\text{eq}}$  est le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence. Il est ainsi possible d'en déduire  $x$  :

$$x = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}}}{n_{\text{Me}^{x+}}} + 2$$

Afin de prendre en considération la réduction des  $\text{I}^-$  par l'oxygène contenu dans l'air, une solution référence (ne contenant pas de matériau) a également été dosée. Dans ce cas là, un volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  noté  $V_{\text{blanc}}$  est versé à l'équivalence. Le degré d'oxydation moyen peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$x = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] (V_{\text{eq}} - V_{\text{blanc}})}{n_{\text{Me}^{x+}}} + 2$$

Dans la pratique, entre 20 et 30 mg de matériau sont dissous à chaud dans 5 mL d'eau déionisée, 10 mL de KI à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et 5 mL HCl à 37%. Après dissolution totale de la poudre, la solution (colorée) est ensuite mise à refroidir puis dosée par une solution de thiosulfate de sodium (0,1M). Le point d'équivalence ( $V_{\text{eq}}$ ) se matérialisant par un changement de couleur de la solution qui passe de marron/jaune/rose (selon le matériau qui a été dissout) à transparent. Les ions chlorure provenant d'HCl étant capables de réduire les ions métalliques  $\text{Me}^{x+}$  ( $x > 2$ ), les 5 mL d'acide chlorhydrique ont donc été ajoutés précautionneusement en dernier afin d'écarter tout contact direct entre les  $\text{Cl}^-$  et les ions  $\text{Me}^{x+}$  n'ayant potentiellement pas encore été réduits par le iodure de potassium. Pour la référence, la même procédure est utilisée sauf qu'aucun matériau n'est dissous dans la solution. Devant les nombreuses sources d'incertitudes liées au protocole mis en place, 3 dosages ont été accomplis pour chaque échantillon afin de limiter les erreurs de détermination du volume équivalent de la solution de référence, qui est très variable selon les dosages.

## B.4 EELS

Les mesures EELS ont été effectuées en collaboration avec S. Buffière de l'ICMCB sur un microscope JEOL JEM 2200FS FEG 200 kV équipé d'une caméra haute résolution et d'un filtre "Omega-in-column" afin de pouvoir disperser en énergie les électrons.

Si l'épaisseur de l'échantillon à analyser est faible, chaque pic du spectre EELS correspond à un seul processus de diffusion inélastique différent. Lorsque l'épaisseur augmente, la probabilité qu'un électron subisse plus d'un phénomène de diffusion inélastique ne peut plus être négligée. Lorsque l'épaisseur a une valeur qui approche ou qui dépasse le libre parcours moyen  $\lambda$  du processus de diffusion inélastique ( $\lambda \sim 50-100$  nm pour des électrons incidents d'énergie 100 kV), c'est le phénomène de diffusion multiple qui devient important, ce qui complique fortement l'interprétation des spectres EELS. Avant d'entreprendre une telle analyse, il est donc primordial d'établir des cartographies d'épaisseur (notée  $t$ ) (utilisation du logiciel GATAN Digital Micrograph) :

$$t(nm) = \lambda \ln \left( \frac{I_{totale}}{I_{0-loss}} \right)$$

avec :

- $\lambda$  : le libre parcours moyen
- $I$  : l'intensité totale du spectre ( $I_{totale}$ ) ou du pic élastique ( $I_{0-loss}$ )

Si  $t < 1$ , il y a possibilité d'enregistrer des spectres EELS; si  $1 < t < 3$ , des cartographies EELS peuvent être faites et si  $t > 3$ , l'utilisation de cette technique est rendue impossible. Pour les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse, des valeurs de  $t$  bien inférieures à 1 ont été obtenues.

## B.5 XPS

La spectroscopie de photoémission X (XPS) est une technique incontournable pour la caractérisation des surfaces ou des interfaces. Elle permet de donner de très nombreuses informations chimiques sur les surfaces et la structure électronique des matériaux. L’XPS permet aussi l’accès à des renseignements sur la composition élémentaire (analyse semi-quantitative) ainsi que sur les caractéristiques des liaisons chimiques et des environnements de la surface. Les quelques premiers nanomètres du matériau ( $\sim 10$  nm pour une source aluminium) peuvent être sondés à l’aide d’une source de rayons X incidente, sachant qu’une large portion du signal ( $\approx 95\%$ ) provient des cinq premiers nanomètres. L’aire de la zone irradiée en surface est assez importante (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$ ), ce qui moyenne les informations récoltées dans cette zone. Le signal est retranscrit en énergie de liaison avec une résolution de l’ordre de 0,1 eV, ce qui est suffisamment sensible pour détecter de faibles variations d’énergie de liaison qui peuvent traduire une évolution des environnements chimiques de l’élément considéré. La spectroscopie de photoémission X permet également de détecter des éléments dès une teneur de 0,1% atomique en surface. L’ensemble des analyses se font sous ultravide, pour permettre la collection des électrons avec un bon rendement et pour préserver les surfaces. Ces conditions empêchent l’étude des espèces physisorbées, puisque trop faiblement liées aux surfaces (énergies supérieures à  $-40$  kJ.mol<sup>-1</sup>) pour résister à l’ultravide ( $10^{-7}$  Pa).

La spectroscopie de photoémission X repose sur l’effet photoélectrique pour lequel un électron de coeur ou de valence est éjecté par interaction avec un photon d’énergie adéquate. Le photoélectron est alors éjecté avec une énergie cinétique ( $E_c$ ) spécifique au niveau énergétique de l’atome d’origine. L’environnement de l’atome photoémetteur, c’est-à-dire les proches voisins avec lesquels il est en interaction, influence fortement l’énergie cinétique de l’électron éjecté. Il est donc possible, par recoupement, de connaître les environnements chimiques des éléments de la surface.

Les électrons éjectés sont collectés et analysés. D'après le principe de conservation de l'énergie, il est possible d'écrire les équations suivantes :

$$h\nu + E_i(n) = E_f(n - 1) + E_c$$

$$h\nu = E_l + E_c$$

$$E_l = E_f(n - 1) - E_i(n)$$

avec :

- $h\nu$  : l'énergie du photon incident,
- $E_i(n)$  : l'énergie totale du système avant la photoémission
- $E_f(n - 1)$  : l'énergie du système après photoémission
- $E_c$  : l'énergie cinétique de l'électron éjecté
- $E_l$  : l'énergie de liaison de l'électron avant d'être éjecté

Les électrons ne peuvent être émis que si le faisceau incident présente une énergie plus grande que leurs énergies de liaisons.

Les mesures XPS ont été conduites par D. Flahaut à l'IPREM (à Pau) sur un spectromètre K-alpha de chez ThermoFischer Scientific avec un analyseur hémisphérique et une source monochromatique Al  $K_\alpha$  (1486,6 eV) microfocalisée (surface d'analyse d'environ 200  $\mu\text{m}$ ) fonctionnant à 75W avec une pression résiduelle de  $1.10^{-7}$  mbar. Les pics de coeur ont ensuite été analysés grâce au logiciel CasaXPS, en utilisant une soustraction non linéaire du bruit de fond de type Shirley. La position des pics et leur aire ont été ajustées par la méthode des moindres carrés en fixant respectivement à 70 et 30%, les contributions gaussienne et lorentzienne.

## B.6 Détermination des formules chimiques des oxyhydroxydes de cobalt

À partir des résultats obtenus par ICP-OES, microanalyse élémentaire et dosages iodométriques, il est possible de définir une formule chimique pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt synthétisés. Les différents matériaux ont une formule générale de type :



avec Me, un métal de transition (ici, le cobalt)

- Le respect de l'électroneutralité donne :

$$w + y + z + x = 4$$

- $y = \frac{\text{Na}}{\text{Me}}$  et  $z = \frac{\text{K}}{\text{Me}}$  sont déterminés par ICP-OES
- $x$  est déterminé par dosages iodométriques
- Avec la condition de l'électroneutralité,  $w$  peut être calculé
- $\frac{\text{H}}{\text{Me}}$  est déterminé par microanalyse élémentaire et donc  $t = \frac{\text{H}}{\text{Me}} - w$

# Annexe C

## Microscopies

### C.1 Microscopie électronique à balayage

Tous les clichés MEB présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec un appareil Hitachi S-4500 équipé d'un canon à émission par effet de champ (FEG). Les poudres ont été préalablement métallisées avec de l'or.

### C.2 Microscopie électronique en transmission

Les images MET et les clichés de diffraction ont été réalisés en collaboration avec F. Weill à PLACAMAT (Plateforme Aquitaine de CARactérisation des MATériaux) sur un appareil JEOL JEM 2100 200kV équipé d'un canon à émission thermo-ionique (pointe LaB<sub>6</sub>). Adapté à la diffraction électronique, un porte-objet double-tilt a également été utilisé. L'acquisition des images s'est effectuée grâce à l'utilisation du logiciel Digital Micrograph (GATAN).

### C.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

Cette technique, couplée à la microscopie électronique en transmission est particulièrement intéressante, dans certains cas, pour mieux comprendre l'organisation d'un matériau à l'échelle locale. Les cartographies obtenues dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par M. Gayot à PLACAMAT avec un appareil JEOL JEM 2200FS 200 kV équipé d'un canon à émission par effet de champ (FEG) et d'un détecteur diode Si-Li.

# Annexe D

## Propriétés de surface

### D.1 Méthodes BET et B.J.H

Les mesures de surface spécifique et de porosité ont été effectuées par M.-A. Dourges à l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires) avec un appareil ASAP2010 de chez Micromeritics Corporation. Chaque échantillon a préalablement été dégazé à 100°C sous vide pendant un temps suffisant pour qu'une pression constante de 10  $\mu\text{m Hg}$  soit atteinte (au bout d'une quinzaine d'heures). Les isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  ont été mesurés à la température de l'azote liquide (77 K) pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0 et 1. Pour calculer les surfaces spécifiques, l'équation BET a été appliquée pour des valeurs  $P/P_0$  entre 0,01 et 0,3 [323]. Les distributions de taille de pores ont été évaluées à l'aide du modèle Barrett, Joyner, Halenda (B.J.H) sur la branche de désorption des isothermes [324].



# Annexe E

## Mesures électriques

Les mesures de conductivité électronique en température ont été effectuées par S. Relexans à l'ICMCB sur des pastilles de 8 mm de diamètre avec la méthode des 4 pointes [403]. Comme schématisé sur la figure E-1, cette dernière consiste à placer 4 pointes alignées et toutes séparées par le même espacement sur la surface d'un matériau. Un courant est imposé entre les pointes les plus à l'extérieur (n°1 et 4) et une différence de potentiel est mesurée entre les pointes 2 et 3. Dans cette configuration, les résistances de contact entre la surface de la pastille et les pointes sont considérées comme étant négligeables. La conductivité du matériau est également supposée isotrope et homogène dans tout le volume.

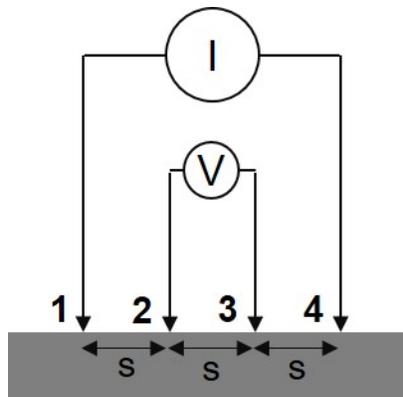


FIGURE E-1 – Représentation schématique du dispositif de mesure à 4 pointes

Les pastilles ont été élaborées en compressant environ 200 mg de poudre à 6 t/cm<sup>2</sup>. Chaque échantillon a été étudié en température entre -45°C et +40°C avec une rampe de montée et de descente fixée à 1°C/min. Face à l'instabilité thermique des matériaux étudiés dans la cadre de cette thèse, il est important de noter que les pastilles n'ont pas été frittées.

# Annexe F

## Caractérisations électrochimiques

### F.1 Préparation des électrodes

Afin d'étudier les propriétés électrochimiques des oxyhydroxydes de cobalt ou des asbolanes, les différents matériaux ont été mis en forme sous forme d'électrodes, c'est à dire de films autosupportés qui sont ensuite pressés sur un collecteur de courant. Ils sont composés à 80% massique de matériau actif (oxyde métallique ou carbone activé), 5% massique de liant (le poly(tétrafluoroéthylène) - PTFE) et 15% massique d'additif conducteur (le noir de carbone). Les deux derniers éléments permettent d'assurer une bonne tenue mécanique et d'améliorer les propriétés de conduction électronique, tout en conservant la porosité intrinsèque des poudres. Suivant la nature de l'électrolyte utilisé, le collecteur de courant sera soit une mousse de nickel (pour les milieux alcalins) ou une grille d'acier inoxydable (pour les milieux neutres). Qu'importe le matériau actif utilisé, l'élaboration des électrodes a été réalisée selon le protocole suivant :

1. Peser précisément la quantité nécessaire de matériau actif et de noir de carbone
2. Procéder à un mélange intime des deux poudres
3. Ajouter le liant PTFE (se trouvant sous la forme d'une suspension dans l'eau à 60% massique)

4. Mettre en suspension le tout dans de l'éthanol puis mélanger jusqu'à évaporation complète du solvant et obtention d'une pâte
5. Façonner la pâte de manière à former un film homogène possédant de bonnes propriétés mécaniques
6. Mettre le film autosupporté ainsi obtenu à sécher à 45°C durant 12 heures
7. Découper à l'emporte-pièce des électrodes de 6 ou 8 mm puis déterminer leur masse et leur épaisseur
8. Presser le film sur le collecteur de courant à 6 t/cm<sup>2</sup>

## F.2 Cellules électrochimiques

### F.2.1 Configuration 3 électrodes

Toutes les caractérisations électrochimiques des oxyhydroxydes de cobalt, des asbolanes ou du carbone activé, ont été menées en configuration 3 électrodes (cf. Figure F-1). Cette dernière est composée d'une électrode de référence (RE) Hg/HgO (pour les milieux alcalins - KOH/NaOH) ou Ag/AgCl (pour les milieux neutres - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et un fil de platine en guise de contre-électrode (CE). Le matériau étudié constituera l'électrode de travail (WE).

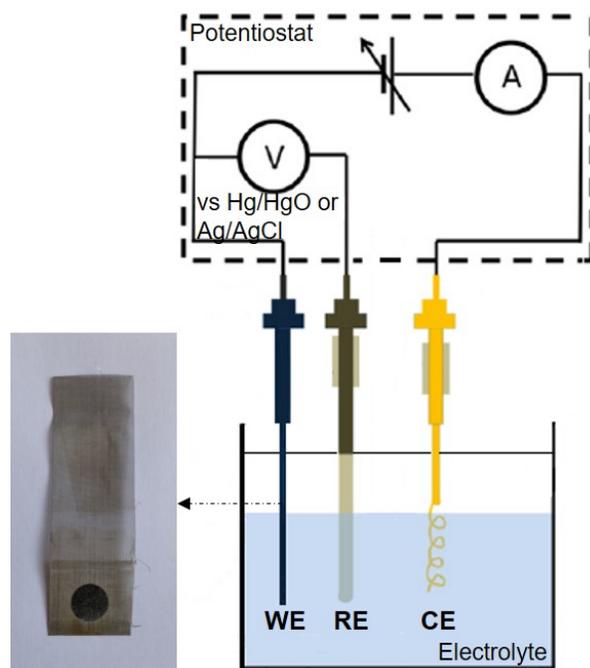


FIGURE F-1 – Représentation schématique de la configuration 3 électrodes avec l'électrode de travail (WE), l'électrode de référence (RE) et la contre-électrode (CE)

Cette configuration rend ainsi possible un contrôle fin du potentiel de l'électrode de travail. De plus, le grand volume d'électrolyte ( $\sim 100$  mL) permet de s'affranchir d'éventuels problèmes liés aux dégagements d' $O_2$  et d' $H_2$  associés à l'oxydation/réduction de l'eau. Au vu de la géométrie de la cellule, il est difficile de placer l'électrode de référence très près de l'électrode de travail, ce qui conduit donc à des chutes ohmiques non négligeables. Plus la masse de matériau actif est élevée, plus ces dernières sont importantes. En effet, les courants peuvent monter jusqu'à plus d'une dizaine de milliampères.

### F.2.2 Swagelok<sup>®</sup>

Cette cellule a été utilisée pour étudier les dispositifs complets. Elle est composée d'un cylindre métallique dans lequel deux vis viennent presser les électrodes positives/négatives et les séparateurs (en fibre de verre et au nombre de 2), comme

schématisé dans la figure F-2.

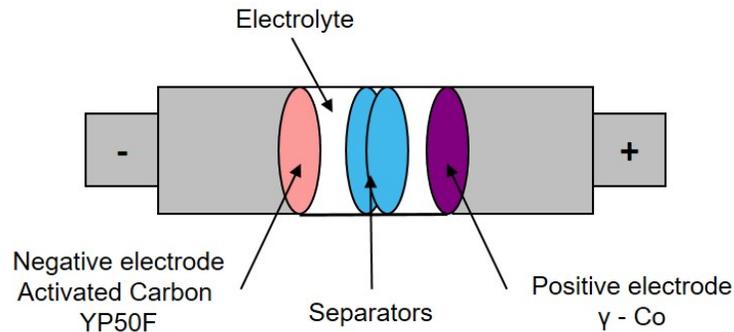


FIGURE F-2 – Représentation schématique d'une configuration géométrique Swagelok<sup>®</sup> 2 électrodes

Dans le but de visualiser les potentiels absolus des différentes électrodes, une électrode de référence  $\text{Ag}_x\text{O}/\text{Ag}$  peut être ajoutée au montage Swagelok<sup>®</sup> 2 électrodes. Le principal inconvénient de ce dispositif est la faible quantité d'électrolyte (quelques gouttes/millilitres selon la géométrie utilisée), les dégagements gazeux deviennent alors prédominants, ce qui peut entraîner des problèmes de dessèchement voire même des courts-circuits. Afin d'écartier tout risque de surpression, la cellule a été intentionnellement privée de son herméticité (utilisation d'un bouchon en jupe rabattable percé).

### F.2.3 Piles bouton

La configuration pile bouton est celle se rapprochant de la véritable géométrie d'un supercondensateur. Comme le montre la figure F-3, elle est constituée de deux capots, d'un joint d'étanchéité, d'un ressort, d'un espaceur, des électrodes positives et négatives ainsi que de deux séparateurs (en fibre de verre), servant de réservoir d'électrolyte. Cette cellule permet d'avoir les chutes ohmiques les plus faibles puisque les électrodes sont placées en vis à vis et au plus près l'une de l'autre. Toutefois, face à la très faible quantité d'électrolyte (une dizaine de gouttes), il y a possiblement des risques de gonflement et de courts-circuits (liés à la dégradation de l'électrolyte).

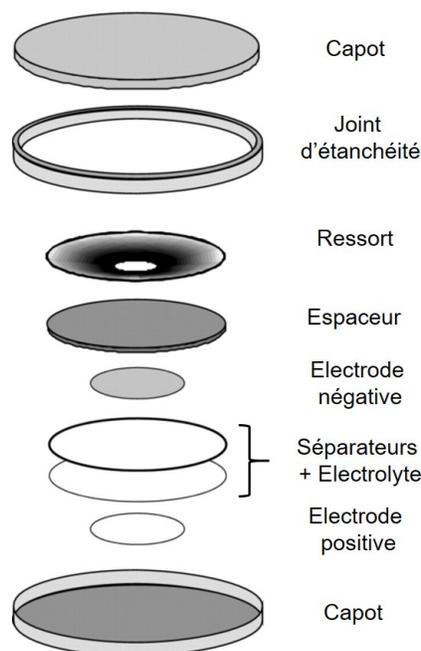


FIGURE F-3 – Représentation schématique du montage d'une pile bouton - Adapté de [404]

## F.2.4 Techniques d'analyse

Toutes les caractérisations électrochimiques ont été menées avec un potentiostat (modèle SP50 ou SP150) de chez BioLogic. Les résultats obtenus ont été traités avec le logiciel EC – Lab<sup>®</sup>.

### F.2.4.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique très largement utilisée lorsqu'il s'agit d'étudier les phénomènes d'oxydation/réduction pouvant avoir lieu dans certains matériaux et notamment les cinétiques de transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte. Dans la pratique, un balayage en potentiel à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel appliqué (entre 2 bornes fixées par l'expérimentateur) varie linéairement avec le temps suivant la relation :

$$U(t) = U_0 + vt$$

avec :

- $U_0$  : le potentiel initial (en règle général, il s'agit du potentiel de repos de la cellule) (en V)
- $v$  : la vitesse de balayage (en V/s)
- $t$  : le temps (en s)

Pour un supercondensateur dit "idéal", avec un stockage purement capacitif des charges, la réponse du système est rectangulaire (réversibilité totale). Lorsque les courbes s'éloignent de cette forme, cela peut être attribué à des résistances de la cellule (résistances de contact dans l'électrode et de l'électrolyte dans les pores par exemple) et/ou à la présence de pics d'oxydation/réduction, qui sont le reflet d'un stockage faradique des charges.

L'intensité du courant ( $i$ ), la capacité ( $C$ ) et la vitesse de balayage ( $v$ ) sont reliées par la relation :

$$i = Cv$$

Il est également possible de calculer la capacité d'une électrode en intégrant l'aire (en charge ou en décharge) sous la courbe de voltampérométrie cyclique :

$$Q [mAh/g] = \frac{1}{3,6} \frac{\text{aire sous la courbe } [AV/g]}{v_{\text{balayage}} [V/s]}$$

À partir de la capacité  $Q$  en mAh/g, il est possible de déterminer la capacité en F/g :

$$C [F/g] = \frac{3,6 Q [mAh/g]}{\Delta E [V]}$$

avec  $\Delta E$ , la fenêtre de potentiel

#### **F.2.4.2 Cyclage galvanostatique**

Ces caractérisations sont menées sous un courant constant entre 2 bornes de potentiel fixées. L'évolution du potentiel  $U$  est alors enregistrée en fonction du temps. En appliquant un courant  $i$  à la cellule, la tension résultante  $U$  est donnée par la relation :

$$U = Ri$$

avec  $R$ , la somme des résistances présente dans le système (collecteurs de courant, séparateur, électrolyte, matériaux actifs, ...)

Dans le cas d'un supercondensateur "idéal", il y a une évolution linéaire du potentiel avec le temps, ce qui se traduit par l'obtention de deux droites. Lorsque le stockage faradique des charges intervient, la signature se rapproche de celle d'un matériau de batterie avec la présence de (pseudo) plateaux. Cette technique est la plus précise pour déterminer la capacité d'une électrode car :

$$Q = it$$

avec  $t$ , le temps de charge ou de décharge

#### **F.2.4.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les mesures d'impédance sont basées sur l'étude de la réponse d'un système soumis à des modulations sinusoïdales de courant (en mode galvanostatique - GEIS) ou de potentiel (en mode potentiostatique - PEIS) à diverses fréquences. Lorsque les

modulations sont assez faibles, il existe une relation de linéarité entre le courant et le potentiel à chaque fréquence :

$$U = Zi$$

avec :

- $U$  : le potentiel (en V)
- $i$  : le courant (en A)
- $Z$  : l'impédance (en Ohm)

Et la tension appliquée ( $U$ ) s'exprime de la manière suivante :

$$U = U_0 + \Delta U \sin (wt)$$

avec :

- $U_0$  : la tension initiale du système (en V)
- $\Delta U$  : l'amplitude du signal (en V)
- $w$  : la pulsation (en Hz)

Ces mesures nécessitent l'emploi d'une configuration 3 électrodes. Les résultats sont ensuite mis sous la forme d'un diagramme de Nyquist où, pour chaque fréquence, est tracé l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance ( $-\text{Im}(Z)$ ) en fonction de sa partie réelle ( $\text{Re}(Z)$ ).

Comme illustré dans la figure F-4, chaque diagramme peut être "découpé" en 2 parties : une correspondant aux hautes fréquences, se matérialisant par l'obtention d'un demi-cercle et une autre, linéaire, caractéristique des basses fréquences. Le demi-cercle est relié aux réactions faradiques et sa largeur est directement corrélée avec la

résistance interfaciale de transfert de charges (aussi appelée parfois résistance faradique). Les résistances associées aux phénomènes de diffusion et plus principalement à la diffusion de l'électrolyte dans les pores de l'électrode sont matérialisées par la valeur de la pente aux basses fréquences. Cette droite est généralement trouvée sous la dénomination de droite de Warburg. Dans certains cas, il est même possible de trouver une portion de courbe quasi-verticale, caractéristique d'un phénomène d'accumulation de charges à la surface du matériau. Le système réagit alors comme un condensateur diélectrique (stockage des charges purement capacitif). Ce type de comportement est souvent rencontré lors de l'étude de matériaux carbonés pouvant être intégrés dans des dispositifs de type supercondensateurs à double couche électrochimique. Segalini et al. ont notamment reporté ce caractère pour des composés carbonés dérivés de carbures (CDC pour carbide derived carbon en anglais) dans un électrolyte composé d'acétonitrile et de  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  1,5M [405]. L'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses  $\text{Re}(Z)$  à hautes fréquences correspond aux résistances intrinsèques du matériau d'électrode, à la résistance ionique de l'électrolyte, à la résistance de contact entre l'électrode et le collecteur de courant ainsi que la résistance liée au câblage de la cellule (notée  $R_e$  dans la figure F-4). Dépendant également très fortement de la position de chacune des électrodes dans la cellule de mesure, les valeurs  $R_e$  ne peuvent pas être comparées entre elles.

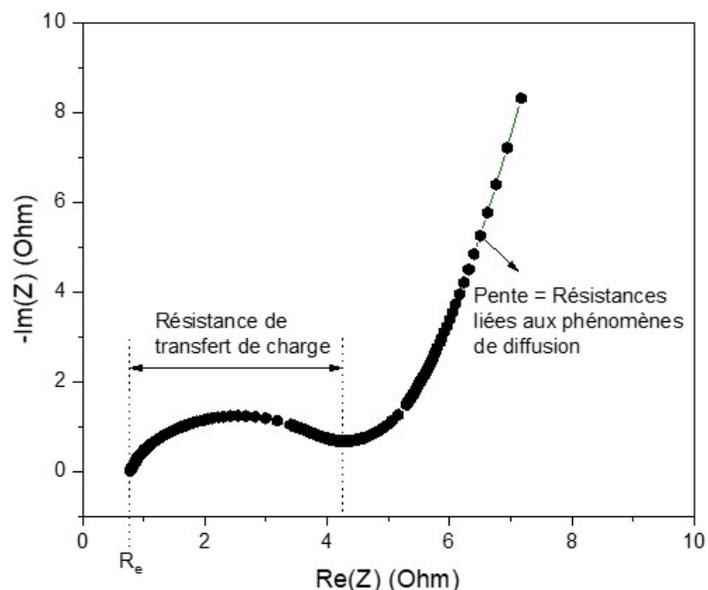


FIGURE F-4 – Schéma d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique classiquement obtenu pour un matériau pseudocapacitif

Chaque cellule électrochimique peut être modélisée par un assemblage de composants électroniques (résistances, condensateurs, bobines), aussi appelé circuit équivalent. Ceci permet de prédire le comportement d'un système. Plus ce dernier est complexe, plus le modèle à mettre en place pour expliquer sa réponse devra lui aussi faire preuve de complexité. Plusieurs circuits équivalents peuvent donc être utilisés pour interpréter les différents diagrammes.

### F.3 Étude en température

Afin d'étudier l'influence de la température sur les performances des supercondensateurs, il a été nécessaire d'associer un cryostat à circulation avec un potentiostat. Le schéma du montage est visible dans la figure F-5.



FIGURE F-5 – Schéma du montage utilisé pour l'étude en température des supercondensateurs



# Liste des figures

1-1	a) Illustration de l'expérience menée par Pieter van Musschenbroek et b) Condensateur d'Aepinus avec armatures métalliques mobiles et plaque de verre amovible (Musée des Arts et Métiers) . . . . .	9
1-2	Évolution du nombre de publications sur les condensateurs diélectriques, les supercondensateurs et les batteries depuis 1996 - données issues de recherches Scopus . . . . .	12
1-3	Diagramme de Ragone pour différents systèmes permettant le stockage de l'énergie - d'après [5] . . . . .	13
1-4	Comparaison des différentes technologies existant dans les batteries en fonction de la densité d'énergie volumétrique et massique - d'après [24]	15
1-5	Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion - d'après [25] .	17
1-6	Diagramme comparant le potentiel en fonction de la capacité de différents matériaux d'électrodes positives et négatives pouvant être trouvés dans les batteries Li-ion - adapté de [24] . . . . .	18
1-7	Représentation schématique du fonctionnement d'un condensateur diélectrique - d'après [26] . . . . .	19
1-8	Classification des différentes familles de supercondensateurs - Adapté de [29] . . . . .	23
1-9	Modèles du concept de double couche électrochimique sur une surface chargée positivement par a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman et c) Stern/Grahame avec les notions de couche de Stern et de couche diffuse - Adapté de [34] . . . . .	25

1-10 a) Image de microscopie électronique à balayage d'un bucky paper montrant l'enchevêtrement de nanotubes de carbone multi-parois et b) Isotherme de type IV caractéristique d'un matériau mésoporeux avec sa distribution étroite de taille de pores - d'après [69] . . . . .	34
1-11 Schéma d'une expérience de voltampérométrie cyclique d'une électrode MnO <sub>2</sub> dans un électrolyte aqueux K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M montrant les multiples réactions rédox de surface à l'origine du stockage des charges pseudo-capacitif. C représente un cation de l'électrolyte (H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> ) - d'après [95] . . . . .	38
1-12 Structures de divers polymères conducteurs électroniques - a) Polyaniline (PANI), b) Polypyrrole (PPy) et c) Polythiophène (PTh) . . . . .	39
1-13 Diagramme de bandes et structures chimiques du polythiophène pour a) un dopage de type p et b) un dopage de type n - d'après [103] . . . . .	41
1-14 Structures des phases MAX et leurs phases MXènes correspondantes - d'après [116] . . . . .	43
1-15 Les différents types d'électrolytes pouvant être trouvés dans des supercondensateurs . . . . .	48
1-16 Les cations, anions et liquides ioniques les plus communément rencontrés dans la littérature . . . . .	51
1-17 Représentations schématiques des courbes de voltampérométrie cyclique typiquement obtenues pour a) une batterie, b) un supercondensateur asymétrique et c) un supercondensateur hybride - d'après [155] . . . . .	57
2-1 Graphe montrant l'évolution des usages mondiaux du cobalt entre 2012 et 2017 dans différents domaines, d'après un rapport du bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) . . . . .	63

2-2	Graphe montrant l'évolution du cours du cobalt métal et du sulfate de cobalt en US\$ par tonne entre 2015 et 2019, d'après un rapport du bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) et des données issues de la place boursière de Londres . . . . .	64
2-3	Courbes de voltampérométrie cyclique d'une électrode faite de $\text{Co}_3\text{O}_4$ obtenues pour différentes vitesses de balayage dans KOH 6M - d'après [172] . . . . .	67
2-4	Structure de la phase hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ . . . . .	68
2-5	a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 50 mV/s et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques à $1 \text{ A.g}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et de l'hybride dans KOH 3M - d'après [202] . . . . .	70
2-6	a) Courbes de voltampérométrie cyclique à 5 mV/s et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques à $1 \text{ A.g}^{-1}$ de $\text{HCoO}_2$ et des matériaux fonctionnalisés $\text{HCoO}_2 - \text{EMIMBF}_4$ et $\text{HCoO}_2 - \text{PMIMBr}$ dans KOH 5M - d'après [209] . . . . .	72
2-7	Représentation d'une structure type "tunnel" de dimensions [m, p] avec $m = 2$ et $p = 3$ . . . . .	74
2-8	Représentations A) d'une structure lithiophorite avec alternance de feuillets $\text{MnO}_2$ (en bleu) et $(\text{Al, Li})(\text{OH})_6$ (en rose), B) d'une structure chalcophanite avec les cations Zn (en vert) situés au-dessus ou en-dessous des feuillets $\text{MnO}_2$ lacunaires (en bleu) et C) d'une structure birnessite avec un empilement de feuillets $\text{MnO}_2$ (en bleu) entre lesquels se trouvent des molécules d'eau et des cations Na, K (en jaune) - d'après [236] . . . . .	77
2-9	a) Variations du paramètre c mesurées à différents potentiels entre 0 et 1 V dans KCl et LiCl 1M et b) Zoom sur le pic (001) des diffractogrammes obtenus à 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 V dans LiCl 1M pour une structure birnessite - d'après [242] . . . . .	80

2-10 a) Structures cristallographiques des phases $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ - et $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ et b) Valeurs des capacités (en $\text{F.g}^{-1}$ ) obtenues pour différentes formes cristallographiques de $\text{MnO}_2$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M entre 0 et 1 V vs SCE à 20 mV/s - d'après [246] . . . . .	82
2-11 Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans $\text{NaCl}$ 1M à 20 mV/s d'une électrode de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ recuite à a) 50 et 200°C et b) 300, 350, 400 et 500°C - d'après [257] . . . . .	84
2-12 Courbes de voltampérométrie cyclique de $\text{Ru}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$ et $\text{MnO}_2$ re- cuits à 170°C dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M à 2 mV/s entre 0 et 1 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}$ - d'après [258] . . . . .	85
2-13 a-c) Images MEB des microsphères de $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ et d) Cyclabilité en charge-décharge galvanostatiques à $1 \text{ A.g}^{-1}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M entre -0,2 et 0,9 V vs SCE de la phase recuite à 300°C - d'après [13] . . . . .	88
2-14 Comparaison des différents matériaux de morphologie nanofeuilles ob- tenus par Yunyun, Jiang et al. a et c) Images MEB montrant la nano- structuration des matériaux, b et d) Courbes de charge-décharge gal- vanostatiques pour différentes densités de courant dans $\text{KOH}$ - d'après [290, 291] . . . . .	89
2-15 a,b) Images MEB de $\text{Mn}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_4$ et c) Courbes de votampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage entre 2 et 50 mV/s $\text{A.g}^{-1}$ dans $\text{KOH}$ 6M entre -0,4 et 0,4 V vs SCE - d'après [294] . . . . .	91
2-16 a,b) Images MEB et c,d) Images MET d'un matériau 5% $\text{Co} - \text{MnO}_2$ - d'après [295] . . . . .	92
2-17 a) Évolution de la capacité en fonction de la densité de courant appli- quée pour $\text{MnO}_2$ et ses dérivés cobaltés et b) Cyclabilité du $\text{MnO}_2$ et du 5% $\text{Co} - \text{MnO}_2$ à $5 \text{ A.g}^{-1}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1M - d'après [295] . . . . .	93
2-18 Images MEB de l'oxyde binaire Mn-Co présentant un ratio $\text{Co}/\text{Mn} =$ $1/2$ - d'après [298] . . . . .	93

2-19	a) Image MEB, b) Image MET d'un matériau coeur-écorce $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ , c) Comparaison des courbes de voltampérométrie cyclique du $\text{Co}_3\text{O}_4$ et du matériau hybride pour différentes vitesses de balayage et d) Étude de la cyclabilité sur 5000 cycles dans LiOH 1M entre -0,2 et 0,6 V vs Ag/AgCl - d'après [299] . . . . .	95
2-20	a-b) Images MEB, c) image MET d'un matériau coeur-écorce $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ et d) Comparaison la tenue en cyclabilité sur 5000 cycles de $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{MnO}_2$ et de l'hybride $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ dans LiOH 1M sur une plage de potentiel de 0,5 V - d'après [300] . . . . .	96
2-21	a-b) Images MET d'un matériau coeur-écorce $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ et c) Comparaison de la cyclabilité de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et de l'hybride $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ sur 1000 cycles dans LiOH 1M entre 0 et 0,5 V vs SCE - d'après [301] . . . . .	97
2-22	Images MEB des structures hybrides $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ obtenues avec a) 0,005M, b) 0,05M, c) 0,15M de $\text{KMnO}_4$ , d) Courbes de voltampérométrie cyclique à 10 mV/s et e) Valeurs des capacités des différents matériaux testés dans KOH 2M à 1 A.g <sup>-1</sup> - d'après [302] . . . . .	99
2-23	a) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et b) Distribution de taille de pores de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et de l'hybride $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ - d'après [303] . . . . .	100
2-24	a-c) Images MEB des microsphères coeur-écorce $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ et d) Cyclabilité de $\text{Co}_3\text{O}_4$ et de l'hybride $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ - d'après [14] . . . . .	101
2-25	a) Image MEB des particules sphériques Mn-Co obtenues par électrodéposition et b) Courbes de charge-décharge galvanostatiques d'une électrode Mn-Co dans trois électrolytes différents (KOH/ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , KOH et $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à 10 A.g <sup>-1</sup> - d'après [304] . . . . .	102
2-26	a-b) Images MEB des nanofeuillets obtenus par électrodéposition et c) Valeurs des capacités obtenues pour différentes densités de courant entre 20 et 50 A.g <sup>-1</sup> dans KOH 3M sur une plage de potentiel de 0,5 V - d'après [305] . . . . .	103

2-27	a) Image MEB et b) Image MET du matériau initial CoOOH c) Image MET du CoOOH après exfoliation, d) Couplage MEB/Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) d'un matériau réempilé avec 50% de Mn (en rouge) et 50% de Co (en vert), e) Image MEB et f) Image MET du matériau initial birnessite protonée H-MnO <sub>2</sub> , g) Image MET du H - MnO <sub>2</sub> après exfoliation et h) Couplage MET/EDS d'un matériau réempilé avec 50% de Mn (en rouge) et 50% de Co (en vert) - d'après [307] . . . . .	105
3-1	Empilement de type P3 retrouvé dans la structure de la phase $\beta$ (III) - HCoO <sub>2</sub> - d'après [314] . . . . .	109
3-2	Structure de l'oxyhydroxyde $\gamma$ -H <sub>x</sub> A <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> CoO <sub>2</sub> (avec A, un cation alcalin) aussi appelé phase $\gamma$ -Cobalt - d'après [314] . . . . .	110
3-3	Empilement de type P'3 retrouvé dans la structure de la phase Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> - d'après [314] . . . . .	111
3-4	Schéma représentant les différentes voies de synthèse permettant d'obtenir des oxyhydroxydes de cobalt nanométriques . . . . .	114
3-5	Diffractogrammes de rayons X des différents oxyhydroxydes de cobalt lamellaires synthétisés : $\beta$ (III)-précipité (a), $\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub> (b), $\gamma$ -Cobalt (c) et Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé (d) . . . . .	117
3-6	Représentation schématique de la notion d'interstratification dans la structure $\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub> avec une distribution statistique de domaines Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> et $\beta$ (III) - H <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> - d'après [313] . . . . .	120
3-7	Images MEB des différents oxyhydroxydes synthétisés : (a) Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé, (b) $\gamma$ -Co, (c) $\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub> et (d) $\beta$ (III)-précipité . . . . .	124
3-8	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour les différents oxyhydroxydes synthétisés. (a) Comparaison des isothermes pour les matériaux Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé, $\gamma$ -Co, $\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub> et (b) Comparaison des isothermes des phases $\beta$ (III)-précipité et $\beta$ (III) - exNa <sub>0,6</sub> . . . . .	126

3-9	Graphe présentant la taille des pores en fonction de leur volume pour le matériau $\beta(\text{III})$ -précipité . . . . .	128
3-10	a) Variation thermique de la conductivité électrique et b) Tableau récapitulant les énergies d'activation, la conductivité à 20°C et le degré d'oxydation moyen du cobalt pour les différents oxyhydroxydes de cobalt synthétisés : $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\gamma\text{-Co}$ , $\beta(\text{III})\text{-exNa}_{0,6}$ et $\beta(\text{III})$ -précipité	131
3-11	Courbes de voltamétrie cyclique à 5 mV/s a) d'une électrode préparée à partir de $\beta(\text{III})\text{-exNa}_{0,6}$ (en bleu) et d'une électrode constituée uniquement de mousse de nickel (en pointillés) dans KOH 5M, b) zoom du signal de la mousse de nickel et c) d'une électrode de $\beta(\text{III})\text{-exNa}_{0,6}$ (en bleu) et d'une électrode seulement composée d'une grille d'acier inoxydable (en pointillés) dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M. Les valeurs de courant sont rapportées à la masse de mousse de Ni ou de grille d'acier inoxydable	137
3-12	Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des différents oxyhydroxydes de cobalt dans a) $\text{K}_2\text{SO}_4$ 0, 5M, b) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0, 5M, c) KOH 5M et d) NaOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux basiques) ou Ag/AgCl (milieux neutres) . . . . .	138
3-13	Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues dans KOH 5M pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et 500 mV/s ainsi que les valeurs de capacité calculées pour chaque régime pour a) $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, b) $\gamma\text{-Co}$ et c) $\beta(\text{III})$ -précipité . . . . .	142
3-14	Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour les oxyhydroxydes $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\gamma\text{-Co}$ et $\beta(\text{III})$ -précipité pour différents potentiels (0,35 V, 0,6 V et 0,8 V vs NHE) dans $\text{K}_2\text{SO}_4$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5M entre 50 kHz et 0,1 Hz . . . . .	144

3-15	Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour les oxyhydroxydes $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\gamma\text{-Co}$ et $\beta(\text{III})$ -précipité pour différents potentiels (0,25 V, 0,35 V et 0,45 V vs NHE) dans KOH et NaOH 5M entre 50 kHz et 0,1 Hz . . . . .	145
3-16	Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues pour les 3 oxyhydroxydes étudiés ( $\gamma\text{-Co}$ , $\beta(\text{III})$ -précipité et $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé) dans KOH 5M à 1 A.g <sup>-1</sup> après 3000 cycles . . . . .	148
3-17	Cyclabilité à température ambiante des matériaux $\gamma\text{-Co}$ , $\beta(\text{III})$ -précipité et $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à 1 A.g <sup>-1</sup> . Les fluctuations de capacité observées sur les courbes sont attribuées aux changements de température pendant les cycles jour/nuit . . . . .	149
3-18	Extrapolations à $v \rightarrow +\infty$ de $q = f(v^{-1/2})$ et à $v \rightarrow 0$ de $1/q = f(v^{1/2})$ pour les matériaux a) $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, b) $\beta(\text{III})$ -précipité et c) $\gamma\text{-Co}$ pour des vitesses de balayage comprises entre 1 et 500 mV/s dans KOH 5M . . . . .	156
3-19	Contributions des différents mécanismes de stockage des charges (capacité de double couche et faradique/pseudocapacitif) déterminées par la méthode de Trasatti pour les matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\beta(\text{III})$ -précipité et $\gamma\text{-Co}$ dans KOH 5M . . . . .	160
3-20	Valeurs de b pour les différents oxyhydroxydes de cobalt étudiés ( $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\beta(\text{III})$ -précipité et $\gamma\text{-Co}$ ) dans KOH 5M pour des potentiels fixés à a) 0,3 V et b) 0,45 V vs NHE. Leurs valeurs ont été extraites des courbes $\log(i) = f(\log(v))$ pour des vitesses de balayage situées entre 1 et 20 mV/s et en utilisant la partie en charge de la courbe de voltampérométrie cyclique . . . . .	164

3-21	Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des différents oxyhydroxydes de cobalt dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO . . . . .	166
3-22	Schéma résumant les différentes phases pouvant se former lorsqu'une expérience de cyclage est menée sur un oxyhydroxyde de cobalt dans un milieu alcalin. Les potentiels indiqués sont exprimés par rapport à NHE . . . . .	169
3-23	Diffractionogrammes de rayons X obtenus avant et après 3300 cycles de charge-décharge galvanostatiques à 1 A.g <sup>-1</sup> dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 10 et 50° (2θ <sub>Co</sub> ) pour a-b) la phase β(III)-précipité, c-d) la phase Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé et e-f) la phase γ-Co . . . . .	171
3-24	Diffractionogrammes de rayons X obtenus avant et après vieillissement durant 6 jours, 15 jours et 3,5 mois dans KOH 5M à température ambiante pour les phases a) β(III)-précipité, b) Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> lavé et c) γ-Co . . . . .	172
3-25	Représentation schématique du mécanisme impliqué dans la transformation de la phase Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> en γ-Co et β(III) pendant le vieillissement dans KOH 8M - d'après [342] . . . . .	174
3-26	Images MEB du carbone activé YP50F (Kuraray <sup>®</sup> ) utilisé en tant qu'électrode négative dans cette étude . . . . .	176
3-27	Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour le carbone activé YP50F dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s et pour des potentiels variant entre -1,05 et 0,25 V vs NHE . . . . .	178
3-28	Courbes de voltampérométrie cyclique obtenues en configuration 3 électrodes pour le carbone activé YP50F (en noir) et l'oxyhydroxyde de cobalt γ-Co (en vert) dans KOH 5M pour une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s . . . . .	179

3-29	Schéma de la cellule Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes utilisée pour l'étude des supercondensateurs hybrides . . . . .	181
3-30	Voltammogrammes des électrodes positives ( $\gamma$ -Co) et négatives (YP50F) obtenus dans une configuration Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes dans KOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel fixé à 1,45 V lorsqu'elles sont assemblées dans un supercondensateur asymétrique avec $R = 1,53$ , correspondant à l'équilibre théorique des charges	182
3-31	a) Comparaison des voltammogrammes des cellules complètes obtenus pour les différents ratios $R$ considérés entre 0 et 1,45 V. Courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes positives et négatives obtenues en configuration Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes dans KOH 5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel de cellule fixé à 1,45 V pour un supercondensateur asymétrique de ratio b) $R = 1,8$ , c) 1,53, d) 1,2, e) 0,9 . . . . .	184
3-32	Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues en configuration Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes pour un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F ( $R = 1,2$ ) dans KOH 5M entre 0 et 1,45 V pour des courants de a) 0,1, 0,2, 0,5 A.g <sup>-1</sup> , b) 1, 2 et 4 A.g <sup>-1</sup> . . . . .	185
3-33	Courbe de charge-décharge galvanostatique obtenue en configuration Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes pour un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F ( $R = 1,2$ ) dans KOH 5M sur 1,45 V pour un courant de 0,1 A.g <sup>-1</sup> et matérialisation des zones caractéristiques d'un stockage capacitif (zone 1) ou faradique/pseudocapacitif des charges (zone 2) .	186
3-34	Capacités en décharge de dispositifs asymétriques $\gamma$ -Co/YP50F pour différents ratios $R$ ainsi que leurs rendements coulombiques associés pour une densité de courant fixée à 0,2 A.g <sup>-1</sup> . . . . .	187

3-35	Capacités en décharge d'un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F avec $R = 1,2$ (en bleu) et d'un dispositif symétrique YP50F/YP50F (en orange) en fonction de la densité de courant appliquée pour une tension de cellule fixée à 1,45 V dans KOH 5M . . .	188
3-36	Diagramme de Ragone des différents supercondensateurs asymétriques $\gamma$ -Co/YP50F assemblés avec des ratios $R$ variant de 1,2 à 1,8 et comparaison des résultats obtenus avec un dispositif symétrique YP50F/YP50F fonctionnant dans les mêmes conditions, à savoir : entre 0 et 1,45 V dans KOH 5M . . . . .	190
3-37	Cyclabilité à température ambiante d'un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F de configuration $R = 1,2$ dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à $1 \text{ A.g}^{-1}$ entre 0 et 1,45 V . . . . .	193
3-38	Diagramme de Ragone répertoriant les performances de plusieurs supercondensateurs commerciaux les plus communément utilisés et rencontrés - d'après [353] . . . . .	196
3-39	Dispositif étanche en verre utilisé pour mener les tests électrochimiques en Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes et sous atmosphère inerte (Argon) . . . .	198
3-40	a) Comparaison des voltammogrammes des cellules complètes obtenus pour les différents ratios $R$ considérés entre 0 et 3 V. Courbes de voltampérométrie cyclique des électrodes positives et négatives obtenues en configuration Swagelok <sup>®</sup> 3 électrodes dans un mélange EMITFSI/GBL pour une vitesse de balayage de 5 mV/s et un potentiel de cellule fixé à 3 V pour un supercondensateur asymétrique de ratio b) $R = 2,57$ , c) $R = 2$ , d) $R = 1$ et e) $R = 0,49$ . . . . .	200

3-41	a) Comparaison des courbes de voltampérométrie cyclique obtenues en configuration pile bouton pour un supercondensateur asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F entre -30 et +80°C avec un électrolyte EMITFSI/GBL à 5 mV/s et pour une tension de cellule fixée entre 0 et 3 V, b) Tableau résumant les valeurs de capacité en décharge calculées à partir des voltammogrammes entre -30 et +80°C pour un système asymétrique $\gamma$ -Co/YP50F et un dispositif symétrique YP50F/YP50F . . . . .	202
4-1	Représentations schématiques de a) la birnessite, b) la busérite et c) l'asbolane . . . . .	209
4-2	Diffractogrammes de rayons X de la birnessite au sodium (en noir) et de l'asbolane au cobalt (en rouge) . . . . .	211
4-3	Résultat de l'affinement de type Le Bail effectué sur un asbolane cobalté avec un groupe d'espace P-3m1 et des paramètres de maille $a = b = 2,8561(6) \text{ \AA}$ , $c = 9,5621(3) \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ . . . . .	212
4-4	Images de microscopie électronique en transmission du matériau Co Asbolane (a et c) avec leurs clichés de diffraction associés (b et d) et e) Profil d'intensité des spots de diffraction obtenu le long de la ligne L1 matérialisée sur le cliché b) . . . . .	215
4-5	a) Image STEM, b-d) Cartographies élémentaires (en rose : Mn, en bleu : Co, en vert : O) et e) Superposition des cartographies élémentaires montrant la parfaite homogénéité de l'asbolane cobalté . . . . .	217
4-6	Modèles a) à 2 couches et b) à une couche développés pour analyser l'impact de la position de la couche de cobalt dans l'espace interfeuillelet sur les pics (00l) . . . . .	219
4-7	Comparaison des diffractogrammes simulés et expérimentaux du matériau Co Asbolane a) entre 8 et 80° ( $2\theta_{Cu}$ ) et b) zoom entre 8 et 35° ( $2\theta_{Cu}$ ) pour les modèles à 1 ou 2 couches considérés . . . . .	221

4-8	Comparaison du diffractogramme simulé par le modèle à 1 couche en fixant $z_1 = 0,57$ et $z_2 = 0,43$ avec le diffractogramme expérimental de la phase Co Asbolane entre $8$ et $35^\circ$ ( $2\theta_{\text{Cu}}$ ) . . . . .	222
4-9	Représentation schématique d'un spectre EELS - d'après [375] . . . . .	223
4-10	Figure schématisant la méthode de détermination utilisée dans la présente étude pour extraire la valeur des intensités des pics $L_3$ et $L_2$ , ici, pour le seuil du cobalt . . . . .	225
4-11	Spectres EELS normalisés au niveau du pic $L_2$ des références ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Na Birnessite, $\text{Co}(\text{OH})_2$ , $\beta(\text{III})$ -précipité, $\gamma\text{-Co}$ ) et du matériau Co Asbolane pour les seuils Mn-L (a), Co-L (b). Tableau répertoriant les degrés d'oxydation de chacune de ces phases et les valeurs calculées du rapport d'intensité $L_3/L_2$ (c) . . . . .	226
4-12	Spectres XPS pour les niveaux de coeur a) Mn 2p et b) Co 2p pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane . . . . .	228
4-13	Spectres XPS pour le niveau de coeur O 1s pour les phases Na Birnessite et Co Asbolane . . . . .	231
4-14	Images MEB de la birnessite au sodium (Na Birnessite) et de l'asbolane cobalté (Co Asbolane) . . . . .	236
4-15	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus ainsi que les courbes représentant la taille des pores en fonction de leur volume pour les phases birnessite au sodium (a) et asbolane cobalté (b) . . . . .	237
4-16	Variation thermique de la conductivité électronique et tableau récapitulatif la valeur de la conductivité à $20^\circ\text{C}$ ainsi que les degrés d'oxydation du cobalt et du manganèse pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane . . . . .	239

4-17	Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives de la birnessite au sodium et de l'asbolane cobalté dans a) KOH 5M, b) NaOH 5M, c) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M et d) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux basiques) ou Ag/AgCl (milieux neutres) . . . . .	241
4-18	Courbe de voltampérométrie cyclique de la birnessite au sodium dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pour une vitesse de balayage de 0,2 mV/s et en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Ag/AgCl . . . . .	243
4-19	Voltammogrammes obtenus pour le matériau Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s ainsi que la comparaison des valeurs de capacité calculées pour la birnessite au sodium et la phase échangée au cobalt pour chaque régime dans KOH 5M (a-b) et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M (c-d) . . . . .	246
4-20	Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus pour la birnessite au sodium et l'asbolane cobalté pour des potentiels de 0,35 ou 0,65 V vs NHE dans KOH 5M (a), NaOH 5M (b), K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M (c) et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M (d) entre 50 kHz et 0,1 Hz . . . . .	248
4-21	Extrapolations à $v \rightarrow +\infty$ de $q = f(v^{-1/2})$ et à $v \rightarrow 0$ de $1/q = f(v^{1/2})$ pour les matériaux a) Na Birnessite et b) Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 0,5 et 350 mV/s dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M . . .	250
4-22	Extrapolations à $v \rightarrow +\infty$ de $q = f(v^{-1/2})$ et à $v \rightarrow 0$ de $1/q = f(v^{1/2})$ pour les matériaux a) Na Birnessite et b) Co Asbolane pour des vitesses de balayage comprises entre 2 et 500 mV/s dans KOH 5M . . . . .	251
4-23	Contributions des différents mécanismes de stockage des charges (capacité de double couche et faradique/pseudocapacitive) pour les matériaux Na-Birnessite et Co Asbolane dans a) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et b) KOH 5M .	253

4-24	Courbes de charge-décharge galvanostatiques obtenues pour le matériau Co Asbolane dans KOH 5M à 1, 5 et 10 A.g <sup>-1</sup> après 650 cycles .	256
4-25	Cyclabilité à température ambiante des matériaux Na Birnessite et Co Asbolane dans KOH 5M pour une densité de courant de 1 A.g <sup>-1</sup> . Les fluctuations de capacité perceptibles sur les courbes sont octroyées à des variations thermiques se manifestant durant les cycles jour/nuit .	257
4-26	Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à 1 A.g <sup>-1</sup> dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 8 et 30° (2θ <sub>Cu</sub> ) pour les matériaux a-b) Na birnessite et c-d) Co Asbolane . . . . .	259
4-27	Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après vieillissement durant 6 jours, 15 jours et 3,5 mois dans KOH 5M à température ambiante pour les phases a) Na Birnessite et b) Co Asbolane . . . . .	260
4-28	Clichés MEB de la birnessite au sodium, de l'asbolane cobalté et de la phase obtenue après maturation pendant 3,5 mois dans KOH 5M . . . . .	262
4-29	Étude par DRX ex-situ de la phase Co Asbolane avec a) les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour les cycles 2, 5, 10, 25, 40, 55, 75, 100, 200, 600, 730 et b) les diffractogrammes de rayons X des électrodes après 2, 200 et 730 cycles dans KOH 5M entre 0,1 et 0,6 V vs NHE pour une vitesse de balayage de 5 mV/s . . . . .	263
4-30	Diffractogrammes de rayons X de la birnessite au sodium (en noir), de l'asbolane cobalté (en rouge), de l'asbolane au nickel (en vert) et de la phase mixte cobalt-nickel (en orange) . . . . .	267
4-31	a) Image STEM et b-d) Cartographies élémentaires (en violet : Mn, en bleu : Co et en jaune : Ni) de l'asbolane mixte cobalt-nickel . . . . .	269
4-32	Spectres XPS pour les niveaux de coeur a) Mn 2p, b) Co 2p et c) Ni 2p pour les matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane . . . . .	271

4-33 Spectres XPS pour le niveau de coeur O 1s pour les matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane . . . . .	273
4-34 Images MEB des phases Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane	277
4-35 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote obtenus pour a) Co Asbolane, b) Ni Asbolane et c) Co-Ni Asbolane . . . . .	278
4-36 Variation thermique de la conductivité électronique pour les phases Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane . . . . .	279
4-37 Courbes de voltampérométrie cyclique comparatives des phases Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane dans a) KOH 5M, b) NaOH 5M, c) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M, d) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pour une vitesse de balayage de 5 mV/s, en configuration 3 électrodes avec un fil de platine en guise de contre-électrode, une électrode de référence Hg/HgO (milieux alcalins) ou Ag/AgCl (milieux neutres) et e) valeurs des capacités calculées pour les 4 matériaux dans chacun des électrolytes étudiés . .	281
4-38 Cyclabilité à température ambiante des matériaux Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane dans KOH 5M pour une densité de courant fixée à 1 A.g <sup>-1</sup> . Les fluctuations de capacité observées sur les courbes étant imputées à des variations de température durant les cycles jour/nuit . . . . .	285
4-39 Diffractogrammes de rayons X obtenus avant et après 3000 cycles de charge-décharge galvanostatiques à 1 A.g <sup>-1</sup> dans KOH 5M ainsi que leurs zooms entre 8 et 30° (2 $\theta_{Cu}$ ) pour les matériaux a-b) Ni Asbolane et c-d) Co-Ni Asbolane . . . . .	286
E-1 Représentation schématique du dispositif de mesure à 4 points . . .	315
F-1 Représentation schématique de la configuration 3 électrodes avec l'électrode de travail (WE), l'électrode de référence (RE) et la contre-électrode (CE) . . . . .	319

F-2	Représentation schématique d'une configuration géométrique Swagelok <sup>®</sup> 2 électrodes . . . . .	320
F-3	Représentation schématique du montage d'une pile bouton - Adapté de [404] . . . . .	321
F-4	Schéma d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique classiquement obtenu pour un matériau pseudocapacitif . . . . .	326
F-5	Schéma du montage utilisé pour l'étude en température des supercondensateurs . . . . .	327

## Liste des tableaux

1.1	Tableau comparant les principales caractéristiques des batteries, des condensateurs diélectriques et des supercondensateurs - Adapté de [27]	20
1.2	Performances électrochimiques de quelques carbones activés dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55]	29
1.3	Performances électrochimiques de quelques aérogels de carbone dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55] . . . . .	31
1.4	Performances électrochimiques de quelques nanotubes de carbone dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55] . . . . .	33
1.5	Performances électrochimiques de quelques graphènes dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - Adapté de [55] . . .	35
1.6	Performances électrochimiques de quelques carbone en structure "oignon" dans des supercondensateurs à double couche électrochimique - d'après [55] . . . . .	36

1.7	Valeurs de conductivité ionique molaire de différents ions . . . . .	49
1.8	Fenêtres électrochimiques des liquides ioniques purs et de leurs mélanges avec 50% massique de GBL déterminées à -50°C, 0°C, 20°C et 100°C en configuration 3 électrodes avec une électrode de carbone vitreux en guise d'électrode de travail, un fil d'argent en tant que pseudo-référence et un fil de platine comme contre-électrode - d'après [129] .	52
1.9	Fenêtres de stabilité électrochimique des liquides ioniques purs et de leurs mélanges respectifs avec 50% massique de GBL déterminées à température ambiante en configurations 2 et 3 électrodes avec en guise de matériau actif/d'électrode de travail, un bucky paper - d'après [130]	53
2.1	Description de quelques tectomanganates . . . . .	75
3.1	Tableau résumant les valeurs des paramètres de maille $a_{\text{hex}}$ et $c_{\text{hex}}$ obtenues par profile matching ainsi que les tailles moyennes des domaines cohérents selon les directions (003) (épaisseur) et (110) (largeur) déterminées grâce à la formule de Scherrer pour les différents oxyhydroxydes synthétisés . . . . .	118
3.2	Compositions chimiques des différents oxyhydroxydes de cobalt synthétisés (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen du cobalt) ainsi que leurs formules chimiques associées . . . .	121
3.3	Valeurs de surface spécifique obtenues pour les matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\gamma\text{-Co}$ , $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ et $\beta(\text{III})$ -précipité . . . . .	128
3.4	Valeurs des plages de potentiels (en V vs NHE) utilisées pour $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KOH et NaOH. Ces valeurs ont été obtenues en configuration 3 électrodes avec une électrode de travail constituée d'un oxyhydroxyde de cobalt, un fil de platine en guise de contre-électrode et une électrode de référence Hg/HgO (milieux alcalins) ou Ag/AgCl (milieux neutres) . . . . .	136

3.5	Valeurs des capacités calculées pour chacun des oxyhydroxydes de cobalt dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{KOH}$ et $\text{NaOH}$ pour une vitesse de balayage de 5 mV/s . . . . .	140
3.6	Valeurs de $q_{\text{totale}}$ , $q_{\text{externe}}$ et $q_{\text{interne}}$ (en mAh/g et en F/g) déterminées par la méthode de Trasatti et al. dans $\text{KOH}$ 5M pour les matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\beta(\text{III})$ -précipité et $\gamma\text{-Co}$ . . . . .	157
3.7	Masses molaires (d'après les formules chimiques établies dans la partie 3.2.2.2 - p. 121), nombre d'électrons échangés et valeurs de capacité théorique ( $Q_{\text{th}}$ ) calculées grâce à la formule $Q_{\text{th}} = \frac{nF}{3,6M_w}$ et comparaison avec les valeurs $q_{\text{interne}}$ obtenues par la méthode de Trasatti et al. pour les matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\beta(\text{III})$ -précipité et $\gamma\text{-Co}$ . . . . .	158
3.8	Valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction (en V) issues des voltammogrammes enregistrés dans $\text{KOH}$ 5M entre -0,25 et 0,6 V vs NHE à 5 mV/s pour les matériaux $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ lavé, $\beta(\text{III})$ -précipité, $\beta(\text{III}) - \text{exNa}_{0,6}$ et $\gamma\text{-Co}$ . . . . .	167
3.9	Performances de certains systèmes complets associant une électrode positive à base de $\text{MnO}_2$ et une électrode négative faite de carbone activé dans divers électrolytes neutres . . . . .	195
3.10	Paramètres envisagés pour définir le dispositif complet $\gamma\text{-Co/YP50F}$ présentant les meilleures performances dans l'électrolyte EMITFSI/GBL. Toutes les valeurs de R ont été associées à toutes les valeurs de potentiel . . . . .	199
4.1	Compositions chimiques de la birnessite au sodium et de l'asbolane cobalté synthétisés (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen des éléments métalliques) . . . . .	213
4.2	Paramètres utilisés pour simuler les diffractogrammes de rayons X de la structure Co Asbolane . . . . .	220

4.3	Tableau répertorient les valeurs de w, x, y, z obtenues et les formules chimiques associées pour les différents degrés d'oxydation du manganèse (t) considérés pour le matériau Co Asbolane . . . . .	233
4.4	Valeurs des capacités calculées (en mAh/g et F/g) pour la birnessite au sodium et l'asbolane cobalté dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KOH et NaOH pour une vitesse de balayage de 5 mV/s . . . . .	244
4.5	Valeurs de q <sub>totale</sub> , q <sub>externe</sub> et q <sub>interne</sub> (en mAh/g et en F/g) déterminées par la méthode de Trasatti et al. dans KOH 5M et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M pour les matériaux Na Birnessite et Co Asbolane . . . . .	252
4.6	Comparaison des capacités déterminées à partir de la courbe de voltampérométrie cyclique à 2 mV/s et de la méthode de Trasatti pour la birnessite au sodium dans KOH 5M et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M . . . . .	252
4.7	Valeurs de capacité théorique des îlots Co(OH) <sub>2</sub> (Q <sub>th-îlots</sub> ), des feuillets mixtes Mn-Co (Q <sub>th-feuillets</sub> ), de la capacité théorique totale (Q <sub>th</sub> ) calculées grâce à la formule $Q_{th} [mAh/g] = \frac{nF}{3,6M_w}$ et détermination du rapport $\frac{Q_{th-îlots}}{Q_{th-totale}}$ pour le matériau Co Asbolane . . . . .	254
4.8	Compositions chimiques des phases Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane synthétisées (pourcentages massiques, rapports molaires et degré d'oxydation moyen des éléments métalliques) . . . . .	268
4.9	Tableau répertorient les valeurs x, y, v, z, w obtenues et les formules chimiques associées pour les différents degrés d'oxydation du manganèse t considérés ou déduits pour les matériaux Ni-Asbolane et Co-Ni Asbolane . . . . .	275
4.10	Valeurs de capacité théorique des îlots Ni(OH) <sub>2</sub> (Q <sub>th-îlots-Ni</sub> ), des îlots Co(OH) <sub>2</sub> (Q <sub>th-îlots-Co</sub> ), des feuillets MnO <sub>2</sub> (Q <sub>th-feuillets</sub> ), de la capacité théorique totale (Q <sub>th-totale</sub> ) calculées grâce à la formule $Q_{th} [mAh/g] = \frac{nF}{3,6M_w}$ et détermination du rapport $\frac{(Q_{th-îlots-Ni})+(Q_{th-îlots-Co})}{Q_{th-totale}}$ pour les matériaux Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane . . . . .	283

# Bibliographie

- [1] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. E. Rhafiki, and Y. Zeraouli, “Energy storage : Applications and challenges,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, pp. 59–80, 2014.
- [2] M. C. Argyrou, P. Christodoulides, and S. A. Kalogirou, “Energy storage for electricity generation and related processes : Technologies appraisal and grid scale applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 94, pp. 804–821, 2018.
- [3] S. Koochi-Fayegh and M. Rosen, “A review of energy storage types, applications and recent developments,” *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101047, 2020.
- [4] M. Aneke and M. Wang, “Energy storage technologies and real life applications – a state of the art review,” *Applied Energy*, vol. 179, pp. 350–377, 2016.
- [5] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, “Where do batteries end and supercapacitors begin ?,” *Science*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, 2014.
- [6] V. Subramanian, C. Luo, A. M. Stephan, K. S. Nahm, S. Thomas, and B. Wei, “Supercapacitors from activated carbon derived from banana fibers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 20, pp. 7527–7531, 2007.
- [7] A. Pandolfo and A. Hollenkamp, “Carbon properties and their role in supercapacitors,” *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11 – 27, 2006.
- [8] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, “Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1597–1614, 2014.
- [9] D. Dubal and R. Holze, “Synthesis, properties, and performance of nanostructured metal oxides for supercapacitors,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 86, 2014.
- [10] J. P. Cheng, J. Zhang, and F. Liu, “Recent development of metal hydroxides as electrode material of electrochemical capacitors,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 38893–38917, 2014.

- [11] M. Huang, F. Li, F. Dong, Y. X. Zhang, and L. L. Zhang, “MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 21380–21423, 2015.
- [12] R. Legros, R. Metz, and A. Rousset, “Structural properties of nickel manganite Ni<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> with 0.5 ≤ x ≤ 1,” *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 10, pp. 4410–4414, 1990.
- [13] L. Ren, J. Chen, X. Wang, M. Zhi, J. Wu, and X. Zhang, “Facile synthesis of flower-like CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres for electrochemical supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 30963–30969, 2015.
- [14] H. Che, Y. Lv, A. Liu, J. Mu, X. Zhang, and Y. Bai, “Facile synthesis of three dimensional flower-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> core-shell microspheres as high-performance electrode materials for supercapacitors,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 8, pp. 6054–6062, 2017.
- [15] C. Tang, D. Giaume, F. Weill, N. Penin, M.-A. Dourges, H. Saadaoui, and L. Guerlou-Demourgues, “Synergy of Mn and Co in slab-based nanocomposites for hybrid supercapacitors : Impact of restacking process on electrochemical properties,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 11, pp. 7832–7842, 2019.
- [16] T. Brousse, M. Toupin, and D. Bélanger, “A hybrid activated carbon-manganese dioxide capacitor using a mild aqueous electrolyte,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, 2004.
- [17] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium,” *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 183–190, 2006.
- [18] H. Becker, “Low voltage electrolytic capacitor,” *United States Patent*, no. 2, 800, 616, 1957.
- [19] R. Rightmire, “Electrical energy storage apparatus,” *United States Patent*, no. 3, 288, 641, 1966.
- [20] J. Garche, “On the historical development of the lead/acid battery, especially in europe,” *Journal of Power Sources*, vol. 31, pp. 401–06, 1990.
- [21] E. Razelli, “Prospects for lead—acid batteries in the new millennium,” *Journal of Power Sources*, vol. 116, pp. 2–3, 2003.
- [22] H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, and Lehner, “A review of current automotive battery technology and future prospects,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D : Journal of Automobile Engineering*, vol. 227, pp. 761–776, 2013.

- [23] F. Zhan, L. Jiang, B. Wu, Z. Xia, X. Wei, and G. Qin, "Characteristics of Ni/MH power batteries and its application to electric vehicles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 293-295, pp. 804–808, 1999.
- [24] J. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359–67, 2001.
- [25] R. Berthelot, "Contribution à l'étude électrochimique du système P2 – Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> : synthèse et caractérisation de nouveaux oxydes lamellaires ordonnés (A/A')CoO<sub>2</sub> (A, A' = Li, Na, Ag)," *Thèse Université de Bordeaux*, 2010.
- [26] S. Park, C.-H. Kim, W.-J. Lee, S. Sung, and M.-H. Yoon, "Sol-gel metal oxide dielectrics for all-solution-processed electronics," *Materials Science and Engineering R Reports*, vol. 114, pp. 1–22, 2017.
- [27] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Linsen Zhang, "Progress of electrochemical capacitor electrode materials : A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4889–4899, 2009.
- [28] J. Huang, B. Sumpter, and V. Meunier, "Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors," *Angewandte Chemie*, vol. 47, pp. 520–4, 2008.
- [29] T. Pandolfo, V. Ruiz, S. Sivakkumar, and J. Nerkar, "General properties of electrochemical capacitors," *Supercapacitors : Materials, Systems, and Applications*, pp. 69–109, 2013.
- [30] H. Helmholtz, "Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche," *Annalen der Physik*, vol. 165, no. 6, pp. 211–233, 1853.
- [31] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Theor. Appl.*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [32] D. L. Chapman, "Li. a contribution to the theory of electrocapillarity," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [33] D. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity," *Chemical reviews*, vol. 41, no. 3, p. 441–501, 1947.
- [34] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, "Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014.

- [35] D. Yates and T. Healy, “Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 52, no. 2, pp. 222 – 228, 1975.
- [36] J. A. Davis, R. O. James, and J. O. Leckie, “Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : I. computation of electrical double layer properties in simple electrolytes,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 63, no. 3, pp. 480 – 499, 1978.
- [37] R. Charnas, W. Piasecki, and W. Rudzinski, “Four layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface : Theoretical foundations,” *Langmuir*, vol. 11, 08 1995.
- [38] A. Jänes, H. Kurig, and E. Lust, “Characterisation of activated nanoporous carbon for supercapacitor electrode materials,” *Carbon*, vol. 45, pp. 1226–1233, 2007.
- [39] H. Yang, M. Yoshio, K. Isono, and R. Kuramoto, “Improvement of commercial activated carbon and its application in electric double layer capacitors,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, no. 6, pp. A141–A144, 2002.
- [40] T.-C. Weng and H. Teng, “Characterization of high porosity carbon electrodes derived from mesophase pitch for electric double-layer capacitors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, pp. A368–A373, 2001.
- [41] A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Ferreira, R. Menéndez, and S. de Jager, “Activated carbon produced from sasol-lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors,” *Carbon*, vol. 44, pp. 441–446, 2006.
- [42] C.-W. Huang, C.-T. Hsieh, P.-L. Kuo, and H. Teng, “Electric double layer capacitors based on a composite electrode of activated mesophase pitch and carbon nanotubes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 7314–7322, 2012.
- [43] R. Nandhini, P. Mini, B. Avinash, S. Nair, and K. Subramanian, “Supercapacitor electrodes using nanoscale activated carbon from graphite by ball milling,” *Materials Letters*, vol. 87, pp. 165 – 168, 2012.
- [44] L. Zeng, X. Lou, J. Zhang, C. Wu, J. Liu, and C. Jia, “Carbonaceous mudstone and lignin-derived activated carbon and its application for supercapacitor electrode,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 357, pp. 580 – 586, 2019.
- [45] D. Hulicova-Jurcakova, A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J. M. D. Tascón, and G. Q. Lu, “Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 14, pp. 5026–5027, 2009.

- [46] X. Xiang, E. Liu, Z. Huang, H. Shen, Y. Tian, C. Xiao, J. Yang, and Z. Mao, "Preparation of activated carbon from polyaniline by zinc chloride activation as supercapacitor electrodes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, 2011.
- [47] Y.-H. Chiu and L.-Y. Lin, "Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 101, pp. 177 – 185, 2019.
- [48] Z. Li, L. Zhang, B. Shalchi Amirkhiz, X. Tan, Z. Xu, H. Wang, B. C. Olsen, C. Holt, and D. Mitlin, "Carbonized chicken eggshell membranes with 3d architectures as high-performance electrode materials for supercapacitors," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, 2012.
- [49] D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, M. Lu, and T. Bandosz, "Combined effect of nitrogen- and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, 2009.
- [50] L. Ding, Z. Wang, Y. Li, Y. Du, H. Liu, and Y. Guo, "A novel hydrochar and nickel composite for the electrochemical supercapacitor electrode material," *Materials Letters*, vol. 74, p. 111–114, 2012.
- [51] K. Babel and K. Jurewicz, "KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, pp. 275–280, 2004.
- [52] M.-K. Seo and S.-J. Park, "Electrochemical characteristics of activated carbon nanofiber electrodes for supercapacitors," *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*, vol. 164, pp. 106–111, 2009.
- [53] H. Chen, F. Wang, S. Tong, S. Guo, and X.-M. Pan, "Porous carbon with tailored pore size for electric double layer capacitors application," *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 6097–6102, 2012.
- [54] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, and G. Yushin, "Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, p. 356, 2011.
- [55] W. Gu and G. Yushin, "Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications : advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene," *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*, vol. 3, no. 5, pp. 424–473, 2014.

- [56] S. J. Kim, S. W. Hwang, and S. H. Hyun, "Preparation of carbon aerogel electrodes for supercapacitor and their electrochemical characteristics," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 3, pp. 725–731, 2005.
- [57] R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 225, pp. 74 – 80, 1998.
- [58] S.-W. Hwang and S.-H. Hyun, "Capacitance control of carbon aerogel electrodes," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, no. 1, pp. 238 – 245, 2004.
- [59] G. Zu, J. Shen, L. Zou, F. Wang, X. Wang, Y. Zhang, and X. Yao, "Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors," *Carbon*, vol. 99, pp. 203 – 211, 2016.
- [60] D. Liu, J. Shen, N. Liu, H. Yang, and A. Du, "Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 571 – 576, 2013.
- [61] N. Liu, J. Shen, and D. Liu, "Activated high specific surface area carbon aerogels for edlcs," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 167, pp. 176 – 181, 2013.
- [62] B. Fang, Y.-Z. Wei, and M. Kumagai, "Modified carbon materials for high-rate edlcs application," *Journal of Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 487 – 491, 2006.
- [63] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [64] C. Niu, E. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent, "High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 70, pp. 1480–1482, 1997.
- [65] E. Frackowiak, S. Delpoux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, and F. Béguin, "Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation," *Chemical Physics Letters*, vol. 361, no. 1, pp. 35 – 41, 2002.
- [66] Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang, and Z. Yu, "A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 988–991, 2002.
- [67] L. Qu and L. Dai, "Direct growth of three-dimensional multicomponent micro-patterns of vertically aligned single-walled carbon nanotubes interposed with their multi-walled counterparts on al-activated iron substrates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, 2007.

- [68] J. Chen, A. Minett, Y. Liu, C. Lynam, P. Sherrell, C. Wang, and G. Wallace, "Direct growth of flexible carbon nanotube electrodes," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 566–570, 2008.
- [69] C. Lecoecur, B. Daffos, R. Lin, L. Divay, P. Le Barny, M. Pham Thi, P.-L. Taberna, and P. Simon, "Self-standing electrochemical double layer capacitors for operation in severe temperature conditions," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 2, 2013.
- [70] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. Kim, M. Terrones, and M. Dresselhaus, "Nanotechnology : 'buckypaper' from coaxial nanotubes," *Nature*, vol. 433, p. 476, 2005.
- [71] R. Whitby, T. Fukuda, T. Maekawa, S. James, and S. Mikhailovsky, "Geometric control and tuneable pore size distribution of buckypaper and buckydiscs," *Carbon*, vol. 46, pp. 949–956, 2008.
- [72] S. Yen Chew, S. How Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S.-L. Chou, J. Chen, and H.-K. Liu, "Flexible free-standing carbon nanotube films for model lithium-ion batteries," *Carbon*, pp. 2976–2983, 2009.
- [73] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [74] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M.-m. Chen, and Y. Chen, "Supercapacitor devices based on graphene materials," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, 07 2009.
- [75] X. An, T. Simmons, R. Shah, C. Wolfe, K. Lewis, M. Washington, S. Nayak, S. Talapatra, and S. Kar, "Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications," *Nano letters*, vol. 10, pp. 4295–301, 11 2010.
- [76] M. D Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano letters*, vol. 8, pp. 3498–502, 10 2008.
- [77] Y. Chen, X. Zhang, P. yu, and Y. Ma, "Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 3031–3035, 05 2010.
- [78] Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, and R. S. Ruoff, "Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets," *ACS Nano*, vol. 4, no. 2, pp. 1227–1233, 2010.

- [79] N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, and K. Iimura, "Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 5, pp. 2783–2788, 2002.
- [80] V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Y. Mal'kov, and V. M. Titov, "Onion-like carbon from ultra-disperse diamond," *Chemical Physics Letters*, vol. 222, no. 4, pp. 343–348, 1994.
- [81] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. Kucheyev, and Y. Gogotsi, "Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 11635–42, 2006.
- [82] H. Jin, S. Wu, T. Li, Y. Bai, X. Wang, H. Zhang, H. Xu, C. Kong, and H. Wang, "Synthesis of porous carbon nano-onions derived from rice husk for high-performance supercapacitors," *Applied Surface Science*, vol. 488, pp. 593–599, 2019.
- [83] Y. Gao, Y. S. Zhou, M. Qian, X. N. He, J. Redepenning, P. Goodman, H. M. Li, L. Jiang, and Y. F. Lu, "Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes," *Carbon*, vol. 51, pp. 52–58, 2013.
- [84] E. G. Bushueva, P. Galkin, A. Okotrub, L. Bulusheva, N. Gavrilov, V. Kuznetsov, and S. I. Moiseev, "Double layer supercapacitor properties of onion-like carbon materials," *Physica Status Solidi (b)*, vol. 245, pp. 2296–2299, 2008.
- [85] C. Portet, G. Yushin, and Y. Gogotsi, "Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors," *Carbon*, vol. 45, no. 13, pp. 2511–2518, 2007.
- [86] B. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilisation of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 66, pp. 1–14, 1997.
- [87] A. Moiseowicz, B. Grzyb, N. Díez, and G. Gryglewicz, "Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors," *Applied Surface Science*, vol. 399, 2016.
- [88] H. An, y. li, P. Long, Y. Gao, C. Qin, C. Cao, Y. Feng, and W. Feng, "Hydrothermal preparation of fluorinated graphene hydrogel for high-performance supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 312, pp. 146–155, 2016.
- [89] M. Praveen Kumar, T. Kesavan, G. Kalita, P. Ragupathy, T. Narayanan, and D. Pattanayak, "On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route," *RSC Advances*, vol. 4, 2014.

- [90] J. Zheng, P. J. Cygan, and R. Jow, "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 2699–2704, 1995.
- [91] J.-K. Chang, M.-T. Lee, and W.-T. Tsai, "In situ Mn K-edge X-ray absorption spectroscopic studies of anodically deposited manganese oxide with relevance to supercapacitor applications," *Journal of Power Sources*, vol. 166, no. 2, pp. 590–594, 2007.
- [92] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor," *Chemistry of Materials*, vol. 16, 2004.
- [93] H.-A. Pan, O. Ghodbane, Y.-T. Weng, H.-S. Sheu, J.-F. Lee, F. Favier, and N.-L. Wu, "Investigating mechanisms underlying elevated-temperature-induced capacity fading of aqueous MnO<sub>2</sub> polymorph supercapacitors : Cryptomelane and birnessite," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, pp. A5106–A5114, 2015.
- [94] A. Boisset, L. Athouël, J. Jacquemin, P. Porion, T. Brousse, and M. Anouti, "Comparative performances of birnessite and cryptomelane MnO<sub>2</sub> as electrode material in neutral aqueous lithium salt for supercapacitor application," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 7408–7422, 2013.
- [95] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nature materials*, vol. 7, pp. 845–54, 2008.
- [96] N. Chodankar, D. Dubal, G. Gund, and C. D. Lokhande, "A symmetric MnO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> flexible solid state supercapacitor operating at 1.6V with aqueous gel electrolyte," *Journal of Energy Chemistry*, 2016.
- [97] W. G. Pell and B. E. Conway, "Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 136, p. 334–345, 2004.
- [98] R. McNeill, R. Siudak, J. Wardlaw, and D. Weiss, "Electronic conduction in polymers. I. the chemical structure of polypyrrole," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 16, 1963.
- [99] B. Bolto and D. Weiss, "Electronic conduction in polymers. II. the electrochemical reduction of polypyrrole at controlled potential," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 16, p. 1076, 1963.
- [100] B. Bolto, R. McNeill, and D. Weiss, "Electronic conduction in polymers. III. electronic properties of polypyrrole," *Australian Journal of Chemistry*, vol. 16, 1963.

- [101] J. L. Bredas and G. B. Street, "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers," *Accounts of Chemical Research*, vol. 18, no. 10, pp. 309–315, 1985.
- [102] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. Heeger, "Solitons in polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, pp. 1698–1701, 1979.
- [103] T. H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers," *Polymers*, vol. 9, p. 150, 2017.
- [104] S. Palaniappan and S. L. Devi, "Novel chemically synthesized polyaniline electrodes containing a fluoroboric acid dopant for supercapacitors," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 3, pp. 1887–1892, 2008.
- [105] K. Ryu, K. Kim, N.-G. Park, Y. Park, and S. Chang, "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 103, 2002.
- [106] K. S. Ryu, X. Wu, Y.-G. Lee, and S. H. Chang, "Electrochemical capacitor composed of doped polyaniline and polymer electrolyte membrane," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, no. 5, pp. 1300–1304, 2003.
- [107] K. S. Ryu, Y.-S. Hong, Y. J. Park, X. Wu, K. M. Kim, Y.-G. Lee, S. H. Chang, and S. J. Lee, "Polyaniline doped with dimethylsulfate as a polymer electrode for all solid-state power source system," *Solid State Ionics*, vol. 175, no. 1, pp. 759–763, 2004.
- [108] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, "Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, 2011.
- [109] R. Syamsai and A. N. Grace, " $\text{Ta}_4\text{C}_3$  MXene as supercapacitor electrodes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 792, pp. 1230–1238, 2019.
- [110] X. Wang, S. Lin, H. Tong, Y. Huang, P. Tong, B. Zhao, J. Dai, C. Liang, H. Wang, X. Zhu, Y. Sun, and S. Dou, "Two-dimensional  $\text{V}_4\text{C}_3$  MXene as high performance electrode materials for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 307, pp. 414–421, 2019.
- [111] Q. Shan, X. Mu, M. Alhabeab, C. E. Shuck, D. Pang, X. Zhao, X.-F. Chu, Y. Wei, F. Du, G. Chen, Y. Gogotsi, Y. Gao, and Y. Dall'Agnese, "Two-dimensional vanadium carbide ( $\text{V}_2\text{C}$ ) MXene as electrode for supercapacitors with aqueous electrolytes," *Electrochemistry Communications*, vol. 96, pp. 103–107, 2018.
- [112] M. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic :  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1953–1956, 1996.

- [113] M. Barsoum, “The  $M_{n+1}AX_n$  phases : A new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, pp. 201–281, 2000.
- [114] M. Barsoum and M. Radovic, “Mechanical properties of the MAX phases,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, pp. 195–227, 2011.
- [115] M. Ghidui, M. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. Barsoum, “Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance,” *Nature*, 2014.
- [116] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, 2014.
- [117] M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C. E. Ren, Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P. L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide,” *Science*, vol. 341, no. 6153, pp. 1502–1505, 2013.
- [118] O. Mashtalir, M. Naguib, V. N Mochalin, Y. Dall’Agnese, M. Heon, M. Barsoum, and Y. Gogotsi, “Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides,” *Nature communications*, vol. 4, p. 1716, 2013.
- [119] Y. Dall’Agnese, M. R. Lukatskaya, K. M. Cook, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte,” *Electrochemistry Communications*, vol. 48, pp. 118–122, 2014.
- [120] Y. Dall’Agnese, P. Rozier, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Capacitance of two-dimensional titanium carbide (MXene) and MXene/carbon nanotube composites in organic electrolytes,” *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 510–515, 2016.
- [121] M. R. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using in situ X-ray absorption spectroscopy,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 15, p. 1500589, 2015.
- [122] S. Cheng, “Effect of aluminium foil etching process on graphene super capacitor,” *Chemical Engineering Transaction*, vol. 46, pp. 655–660, 2015.
- [123] H.-S. Zhou, H.-W. He, D.-S. Hong, D.-M. Xie, and L. Yang, “Comparison of effects of aluminum foil electrochemical and chemical etching on supercapacitor performance,” *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, vol. 18, pp. 840–845, 2013.

- [124] G. Lota and E. Frackowiak, "Striking capacitance of carbon/iodide interface," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 87–90, 2009.
- [125] S. Senthilkumar, R. K. Selvan, M. Ulaganathan, and J. Melo, "Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{O}_3//\text{AC}$  asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 518–524, 2014.
- [126] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, and C. Blanco, "Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 83, pp. 241–246, 2012.
- [127] J. Wu, H. Yu, L.-Q. Fan, G. Luo, J. Lin, and M. Huang, "A simple and high-effective electrolyte mediated with p-phenylenediamine for supercapacitor," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 19025–19030, 2012.
- [128] S. Maiti, A. Pramanik, and S. Mahanty, "Interconnected network of  $\text{MnO}_2$  nanowires with a "cocoonlike" morphology : Redox couple-mediated performance enhancement in symmetric aqueous supercapacitor," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 13, pp. 10754–10762, 2014.
- [129] L. Dagousset, G. T. M. Nguyen, F. Vidal, C. Galindo, and P.-H. Aubert, "Ionic liquids and  $\gamma$ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitors operating over extended temperature ranges," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 13095–13101, 2015.
- [130] L. Dagousset, G. Pognon, G. T. Nguyen, F. Vidal, S. Jus, and P.-H. Aubert, "Electrochemical characterisations and ageing of ionic liquid/ $\gamma$ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitor applications over a wide temperature range," *Journal of Power Sources*, vol. 359, pp. 242–249, 2017.
- [131] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, and G. Gruner, "Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1872–1876, 2009.
- [132] Q. Chen, X. Li, X. Zang, Y. Cao, Y. He, P. Li, K. Wang, J. Wei, D. Wu, and H. Zhu, "Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 36253–36256, 2014.
- [133] A. Lewandowski, K. Skorupska, and J. Malinska, "Novel poly(vinyl alcohol)–KOH– $\text{H}_2\text{O}$  alkaline polymer electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 133, no. 3, pp. 265–271, 2000.

- [134] Y. Zhao, H. Ma, H. Shifei, X. Zhang, M. Xia, Y. Tang, and Z.-F. Ma, "Monolayer nickel cobalt hydroxyl carbonate for high performance all-solid-state asymmetric supercapacitors," *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 8, p. 22997–23005, 2016.
- [135] H. Yu, J. Wu, L. Fan, K. Xu, X. Zhong, Y. Lin, and J. Lin, "Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA – KOH – KI polymer gel electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 20, pp. 6881–6886, 2011.
- [136] G. Ma, E. Feng, K. Sun, H. Peng, J. Li, and Z. Lei, "A novel and high-effective redox-mediated gel polymer electrolyte for supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 135, pp. 461–466, 2014.
- [137] G. Ma, J. Li, K. Sun, H. Peng, J. Mu, and Z. Lei, "High performance solid-state supercapacitor with PVA – KOH –  $K_3[Fe(CN)_6]$  gel polymer as electrolyte and separator," *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 281–287, 2014.
- [138] N. Batisse and E. Raymundo-Piñero, "A self-standing hydrogel neutral electrolyte for high voltage and safe flexible supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 348, pp. 168–174, 2017.
- [139] G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong, and Y. Li, "LiCl/PVA gel electrolyte stabilizes vanadium oxide nanowire electrodes for pseudocapacitors," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 10296–10302, 2012.
- [140] B. Francisco, C. M. Jones, S.-H. Lee, and C. Stoldt, "Nanostructured all-solid-state supercapacitor based on  $Li_2S - P_2S_5$  glass-ceramic electrolyte," *Applied Physics Letters*, vol. 100, 2012.
- [141] A. S. Ulihin, Y. Mateyshina, and N. F. Uvarov, "All-solid-state asymmetric supercapacitors with solid composite electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 251, pp. 62–65, 2013.
- [142] F. Zhang, T. Zhang, X. Yang, L. Zhang, K. Leng, Y. Huang, and Y. Chen, "A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 1623–1632, 2013.
- [143] S. Makino, Y. Shinohara, T. Ban, W. Shimizu, K. Takahashi, N. Imanishi, and W. Sugimoto, "4V class aqueous hybrid electrochemical capacitor with battery-like capacity," *RSC Adv.*, vol. 2, pp. 12144–12147, 2012.

- [144] S. Makino, R. Yamamoto, S. Sugimoto, and W. Sugimoto, "Room temperature performance of 4V aqueous hybrid supercapacitor using multi-layered lithium-doped carbon negative electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 711–716, 2016.
- [145] W. G. Pell and B. E. Conway, "Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 136, no. 2, pp. 334–345, 2004.
- [146] C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, and F. Béguin, "Electrochemical performance of a hybrid lithium-ion capacitor with a graphite anode preloaded from lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide-based electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 86, pp. 282–286, 2012.
- [147] X. Wang and J. P. Zheng, "The optimal energy density of electrochemical capacitors using two different electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 10, pp. A1683–A1689, 2004.
- [148] L. Yu and G. Z. Chen, "Redox electrode materials for supercapatteries," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 604–612, 2016.
- [149] H. B Li, M. Yu, F. X Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C. Wang, Y. Tong, and G. W Yang, "Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials," *Nature communications*, vol. 4, p. 1894, 2013.
- [150] N. Yu and L. Gao, "Electrodeposited PbO<sub>2</sub> thin film on Ti electrode for application in hybrid supercapacitor," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 220–222, 2009.
- [151] T. Brousse, P.-L. Taberna, O. Crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger, and P. Simon, "Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO<sub>2</sub> aqueous electrochemical supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 633–641, 2007.
- [152] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, and F. Béguin, "High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte," *Applied Physics A*, vol. 82, no. 4, pp. 567–573, 2006.
- [153] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, and D. Bélanger, "Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors," *Applied Physics A*, vol. 82, no. 4, pp. 599–606, 2006.
- [154] F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, and Y. Wu, "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 13059–13084, 2013.

- [155] Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, and R. B. Kaner, “Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors,” *Chemical Reviews*, vol. 118, no. 18, pp. 9233–9280, 2018.
- [156] C. Xiang, M. Li, M. Zhi, A. Manivannan, and N. Wu, “A reduced graphene oxide/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for supercapacitor electrode,” *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 65–70, 2013.
- [157] G. He, J. Li, H. Chen, J. Shi, X. Sun, S. Chen, and X. Wang, “Hydrothermal preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene nanocomposite for supercapacitor with enhanced capacitive performance,” *Materials Letters*, vol. 82, pp. 61–63, 2012.
- [158] Y. Shan and L. Gao, “Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for supercapacitors,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 103, no. 2, pp. 206–210, 2007.
- [159] X. Qin, S. Durbach, and G. T. Wu, “Electrochemical characterization on RuO<sub>2</sub>, x H<sub>2</sub>O/carbon nanotubes composite electrodes for high energy density supercapacitors,” *Carbon*, vol. 42, pp. 451–453, 2004.
- [160] S. D. Perera, B. Patel, N. Nijem, K. Roodenko, O. Seitz, J. P. Ferraris, Y. J. Chabal, and K. J. Balkus Jr., “Vanadium oxide nanowire–carbon nanotube binder-free flexible electrodes for supercapacitors,” *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 936–945, 2011.
- [161] W. Du, Z. Wang, Z. Zhu, S. Hu, X. Zhu, Y. Shi, H. Pang, and X. Qian, “Facile synthesis and superior electrochemical performances of CoNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/graphene nanocomposite suitable for supercapacitor electrodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 9613–9619, 2014.
- [162] Y. Liu, B. Zhang, Y. Yang, Z. Chang, Z. Wen, and Y. Wu, “Polypyrrole-coated  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelts with good electrochemical performance as anode materials for aqueous supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 13582–13587, 2013.
- [163] S. Sopčić, M. K. Roković, Z. Mandić, and G. Inzelt, “Preparation and characterization of RuO<sub>2</sub>/polyaniline composite electrodes,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 2021–2026, 2010.
- [164] M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, P. Simon, B. Daffos, A. De, C. Chevrot, and J. F. Fauvarque, “Polypyrrole-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanohybrid materials for electrochemical storage,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 398–406, 2007.
- [165] R. J. Hill, J. R. Craig, and G. V. Gibbs, “Systematics of the spinel structure type,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 4, no. 4, pp. 317–339, 1979.

- [166] L. Mai, F. Yang, Y.-L. Zhao, X. Xu, L. Xu, and Y.-Z. Luo, "Hierarchical MnMoO<sub>4</sub>/CoMoO<sub>4</sub> heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance," *Nature communications*, vol. 2, p. 381, 2011.
- [167] A. Jagadale, V. Kumbhar, and C. Lokhande, "Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) thin film electrode," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 406, pp. 225–230, 2013.
- [168] J. Wu, Y. Lin, X. Xia, J. Xu, and Q. Shi, "Pseudocapacitive properties of electrodeposited porous nanowall Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 20, pp. 7163–7170, 2011.
- [169] Y. Yuan, X. Xia, J. Wu, X. Huang, Y. Pei, J. Yang, and S. Guo, "Hierarchically porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film with mesoporous walls prepared via liquid crystalline template for supercapacitor application," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 10, pp. 1123–1126, 2011.
- [170] M. Aghazadeh, "Electrochemical preparation and properties of nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as supercapacitor material," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 42, no. 2, pp. 89–94, 2012.
- [171] X. Wang, S. Yao, X. Wu, Z. Shi, H. Sun, and R. Que, "High gas-sensor and supercapacitor performance of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ultrathin nanosheets," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 17938–17944, 2015.
- [172] Y. Fan, G. Shao, Z. Ma, G. Wang, H. Shao, and S. Yan, "Ultrathin nanoflakes assembled 3D hierarchical mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for high-rate pseudocapacitors," *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 31, no. 10, pp. 1079–1083, 2014.
- [173] G.-S. Jang, S. Ameen, M. S. Akhtar, E. Kim, and H.-S. Shin, "Electrochemical investigations of hydrothermally synthesized porous cobalt oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanorods : Supercapacitor application," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 28, pp. 8941–8949, 2017.
- [174] G. Godillot, L. Guerlou-Demourgues, P.-L. Taberna, P. Simon, and C. Delmas, "Original conductive nano-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> investigated as electrode material for hybrid supercapacitors," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, no. 10, pp. A139–A142, 2011.
- [175] K. M. Shaju, L. Guerlou-Demourgues, G. Godillot, F. Weill, and D. Claude, "Strategies for synthesizing conductive spinel cobalt oxide nanoparticles for energy storage applications," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, pp. A1934–A1940, 2012.

- [176] G. Godillot, H. Huo, M. Ménétrier, L. Bourgeois, L. Guerlou-Demourgues, and D. Claude, "Promising nanometric spinel cobalt oxides for electrochemical energy storage : Investigation of Li and H environments by NMR," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, p. 26598–26607, 2012.
- [177] G. Godillot, L. Guerlou-Demourgues, L. Croguennec, K. M. Shaju, and D. Claude, "Effect of temperature on structure and electronic properties of nanometric spinel-type cobalt oxides," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 9065–9075, 2013.
- [178] G. Godillot, P.-L. Taberna, B. Daffos, P. Simon, D. Claude, and L. Guerlou-Demourgues, "Electrochemical study of conductive nanometric  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - based electrodes for asymmetric supercapacitors in alkaline electrolyte," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, pp. A2004–A2010, 2016.
- [179] J. Lang, X. Yan, and Q. Xue, "Facile preparation and electrochemical characterization of cobalt oxide/multi-walled carbon nanotube composites for supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7841–7846, 2011.
- [180] Y. Shan and L. Gao, "Formation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocomposites for supercapacitors," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 103, no. 2, pp. 206–210, 2007.
- [181] X. Wang, M. Li, Z. Chang, Y. Yang, Y. Wu, and X. Liu, " $\text{Co}_3\text{O}_4$ @MWCNT nanocable as cathode with superior electrochemical performance for supercapacitors," *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 2280–2285, 2015.
- [182] W. Zhou, J. Liu, T. Chen, K. S. Tan, X. Jia, Z. Luo, C. Cong, H. Yang, C. M. Li, and T. Yu, "Fabrication of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -reduced graphene oxide scrolls for high-performance supercapacitor electrodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 14462–14465, 2011.
- [183] L. Ma, H. Zhou, X. Shen, Q. Chen, G. Zhu, and Z. Ji, "Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  porous nanosheets/reduced graphene oxide composites and their excellent supercapacitor performance," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 53180–53187, 2014.
- [184] C. Xiang, M. Li, M. Zhi, A. Manivannan, and N. Wu, "A reduced graphene oxide/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite for supercapacitor electrode," *Journal of Power Sources*, vol. 226, pp. 65–70, 2013.
- [185] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang, and Z. Fan, "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  composite for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 23, pp. 6973–6978, 2010.

- [186] X.-C. Dong, H. Xu, X.-W. Wang, Y.-X. Huang, M. B. Chan-Park, H. Zhang, L.-H. Wang, W. Huang, and P. Chen, "3D graphene-cobalt oxide electrode for high-performance supercapacitor and enzymeless glucose detection," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3206–3213, 2012.
- [187] J.-H. Zhong, A.-L. Wang, G.-R. Li, J.-W. Wang, Y.-N. Ou, and Y.-X. Tong, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 5656–5665, 2012.
- [188] X. Xia, J. Tu, Y. Zhang, X. Wang, C. Gu, X.-b. Zhao, and H. J. Fan, "High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5531–5538, 2012.
- [189] H. Hu, B. Guan, B. Xia, and X. W. D. Lou, "Designed formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 16, pp. 5590–5595, 2015.
- [190] J. Liu, J. Jiang, C. Cheng, H. Li, J. Zhang, H. Gong, and H. J. Fan, "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowire@MnO<sub>2</sub> ultrathin nanosheet core/shell arrays : A new class of high-performance pseudocapacitive materials," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2076–2081, 2011.
- [191] R. P. Raj, P. Ragupathy, and S. Mohan, "Remarkable capacitive behavior of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyindole composite as electrode material for supercapacitor applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 24338–24348, 2015.
- [192] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, "Selective and controlled synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 40, pp. 13869–13874, 2005.
- [193] S. Ranganatha and N. Munichandraiah, "Sol-gel synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> and its electrochemical performance evaluation," *ACS Omega*, vol. 3, no. 7, pp. 7955–7961, 2018.
- [194] W. Yang, Y. Feng, N. Wang, H. Yuan, and D. Xiao, "Facile microwave-assisted synthesis of sheet-like cobalt hydroxide for energy-storage application : Effect of the cobalt precursors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 644, pp. 836–845, 2015.
- [195] T. Zhao, H. Jiang, and J. Ma, "Surfactant-assisted electrochemical deposition of  $\alpha$ -cobalt hydroxide for supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 860–864, 2011.

- [196] A. Jagadale, V. Jamadade, S. Pusawale, and C. Lokhande, "Effect of scan rate on the morphology of potentiodynamically deposited  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> and corresponding supercapacitive performance," *Electrochimica Acta*, vol. 78, pp. 92–97, 2012.
- [197] F. Cao, G. Pan, P. Tang, and H. Chen, "Hydrothermal-synthesized Co(OH)<sub>2</sub> nanocone arrays for supercapacitor application," *Journal of Power Sources*, vol. 216, pp. 395–399, 2012.
- [198] M. Jana, P. Sivakumar, M. Kota, M. G. Jung, and H. S. Park, "Phase and interlayer spacing-controlled cobalt hydroxides for high performance asymmetric supercapacitor applications," *Journal of Power Sources*, vol. 422, pp. 9–17, 2019.
- [199] T. Deng, W. Zhang, O. Arcelus, J.-G. Kim, J. Carrasco, S. J. Yoo, W. Zheng, J. Wang, H. Tian, H. Zhang, X. Cui, and T. Rojo, "Atomic-level energy storage mechanism of cobalt hydroxide electrode for pseudocapacitors," *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [200] D. S. Choi, D. H. Kim, U. S. Shin, R. R. Deshmukh, S.-g. Lee, and C. E. Song, "The dramatic acceleration effect of imidazolium ionic liquids on electron transfer reactions," *Chem. Commun.*, pp. 3467–3469, 2007.
- [201] T. Kim, H. Lee, J. Kim, and K. S. Suh, "Synthesis of phase transferable graphene sheets using ionic liquid polymers," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1612–1618, 2010.
- [202] B. G. Choi, M. Yang, S. C. Jung, K. G. Lee, J.-G. Kim, H. Park, T. J. Park, S. B. Lee, Y.-K. Han, and Y. S. Huh, "Enhanced pseudocapacitance of ionic liquid/cobalt hydroxide nanohybrids," *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2453–2460, 2013.
- [203] A. Jagadale, D. Dubal, and C. Lokhande, "Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 3, pp. 672–676, 2012.
- [204] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, M. Ichihara, and H. Zhou, "Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high rate capacitance property," *Journal of Power Sources*, vol. 158, no. 1, pp. 779–783, 2006.
- [205] M. Wang, W. Ren, Y. Zhao, and H. Cui, "Synthesis of nanostructured CoOOH film with high electrochemical performance for application in supercapacitor," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, no. 1, p. 2181, 2013.

- [206] W. Wen, D. Liang, J.-P. Cheng, and J.-M. Wu, “CoOOH ultrafine nanoparticles for supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 70947–70951, 2016.
- [207] C. J. Raj, B. C. Kim, W.-J. Cho, S. Park, H. T. Jeong, K. Yoo, and K. H. Yu, “Rapid hydrothermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanorods for supercapacitor applications,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 747, pp. 130–135, 2015.
- [208] L. Zhu, W. Wu, X. Wang, X. Wu, W. Tang, and Y. Wu, “A hybrid of CoOOH nanorods with carbon nanotubes as a superior positive electrode material for supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 59088–59093, 2014.
- [209] J. Olchowka, T. Tailliez, L. Bourgeois, M. A. Dourges, and L. Guerlou-Demourgues, “Ionic liquids to monitor the nano-structuration and the surface functionalization of material electrodes : a proof of concept applied to cobalt oxyhydroxide,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, pp. 2240–2249, 2019.
- [210] W. H. Baur, “Rutile-type compounds. V. refinement of  $\text{MnO}_2$  and  $\text{MgF}_2$ ,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 32, no. 7, pp. 2200–2204, 1976.
- [211] A. Marie Byström, E. Wang Lund, L. Koren Lund, and M. Hakala, “The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of  $\text{MnO}_2$ ,” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 3, pp. 163–173, 1949.
- [212] J. E. Post, R. B. Von Dreele, and P. R. Buseck, “Symmetry and cation displacements in hollandites : Structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite,” *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 38, pp. 1056–1065, 1982.
- [213] D. Bish and J. E. Post, “Rietveld refinement of the todorokite structure,” *American Mineralogist*, vol. 73, pp. 861–869, 1988.
- [214] J. Post and D. Appleman, “Chalcophanite,  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  : new crystal-structure determinations,” *American Mineralogist*, vol. 73, pp. 1401–1404, 1988.
- [215] N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun, and Y. Wang, “Low-cost birnessite as a promising cathode for high-performance aqueous rechargeable batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 272, pp. 154–160, 2018.
- [216] J. Hyung, J. W. Heo, and S.-T. Hong, “Investigation of electrochemical calcium-ion energy storage mechanism in potassium birnessite,” *Journal of Power Sources*, vol. 390, pp. 127–133, 2018.
- [217] C. Guo, Q. Zhou, H. Liu, S. Tian, B. Chen, J. Zhao, and J. Li, “A case study of  $\beta$ - and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  with different crystallographic forms on ion-storage in rechargeable aqueous zinc ion battery,” *Electrochimica Acta*, vol. 324, p. 134867, 2019.

- [218] A. Ogata, S. Komaba, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, and N. Kumagai, "Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 7, pp. 3084–3093, 2008.
- [219] H. Avireddy, B. W. Byles, D. Pinto, J. M. D. Galindo, J. J. Biendicho, X. Wang, C. Flox, O. Crosnier, T. Brousse, E. Pomerantseva, J. R. Morante, and Y. Gogotsi, "Stable high-voltage aqueous pseudocapacitive energy storage device with slow self-discharge," *Nano Energy*, vol. 64, p. 103961, 2019.
- [220] S. Mothkuri, S. Chakrabarti, H. Gupta, B. Padya, T. Rao, and P. Jain, "Synthesis of MnO<sub>2</sub> nano-flakes for high performance supercapacitor application," *Materials Today : Proceedings*, 2019.
- [221] A.-C. Gaillot, D. Flot, V. A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, and B. Lanson, "Structure of synthetic k-rich birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO<sub>4</sub>. I. two-layer polytype from 800°C experiment," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 24, pp. 4666–4678, 2003.
- [222] A. Ogata, S. Komaba, and N. Kumagai, "Calcination synthesis of birnessite type manganese dioxides doped with cobalt for rechargeable Li batteries," *Electrochemistry*, vol. 74, pp. 28–31, 2006.
- [223] P. L. Goff, N. Baffier, S. Bach, and J.-P. Pereira-Ramos, "Structural and electrochemical properties of layered manganese dioxides in relation to their synthesis : classical and sol-gel routes," *J. Mater. Chem.*, vol. 4, pp. 875–881, 1994.
- [224] S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J.-P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, "Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite MnO<sub>1.84</sub>, 0.6 H<sub>2</sub>O," *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 2, pp. 262–275, 2002.
- [225] R. Chen, P. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Hydrothermal synthesis and characterization of K<sub>x</sub>MnO<sub>2,y</sub> H<sub>2</sub>O," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 1275–1280, 1996.
- [226] A.-C. Gaillot, B. Lanson, and V. A. Drits, "Structure of birnessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. 1. chemical and structural evolution as a function of temperature," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 2959–2975, 2005.
- [227] V. A. Drits, E. Silvester, A. I. Gorshkov, and A. Manceau, "Structure of synthetic monoclinic na-rich birnessite and hexagonal birnessite : I. results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction," *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 946–961, 1997.

- [228] V. Drits, B. Lanson, C. Bougerol, A. Gorshkov, and A. Manceau, "Structure of heavy-metal sorbed birnessite. part 2 : Results from electron diffraction," *American Mineralogist*, vol. 87, pp. 1646–1661, 2002.
- [229] E. Silvester, A. Manceau, and V. Drits, "Structure of synthetic monoclinic na-rich birnessite and hexagonal birnessite : II. results from chemical studies and EXAFS spectroscopy," *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 962–978, 1997.
- [230] A. Manceau, B. Lanson, M. Schlegel, M. Musso, J. L. Hazemann, D. Chateigner, and G. M. Lambie, "Quantitative Zn speciation in smelter contaminated soils by EXAFS spectroscopy," *American Journal of Science*, vol. 300, pp. 289–343, 2000.
- [231] A. Manceau, B. Lanson, and V. A. Drits, "Structure of heavy metal sorbed birnessite. part III : Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy," *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 66, pp. 2639–2663, 2001.
- [232] B. Lanson, V. Drits, Q. Feng, and A. Manceau, "Structure of synthetic na-birnessite : Evidence for a triclinic one-layer unit cell," *American Mineralogist*, vol. 87, pp. 1662–1671, 2002.
- [233] B. Lanson, V. Drits, A.-C. Gaillot, E. Silvester, A. Plançon, and A. Manson, "Structure of heavy-metal sorbed birnessite : Part 1. results from X-ray diffraction," *American Mineralogist*, vol. 87, no. 11-12, pp. 1631–1645, 2002.
- [234] V. Drits, B. Lanson, and A.-C. Gaillot, "Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction," *American Mineralogist*, vol. 92, pp. 771–788, 2007.
- [235] J. Post and D. Appleman, "Crystal structure refinement of lithiophorite," *American Mineralogist*, vol. 79, pp. 370–374, 1994.
- [236] J. E. Post, "Manganese oxide minerals : Crystal structures and economic and environmental significance," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, no. 7, pp. 3447–3454, 1999.
- [237] H. Y. Lee and J. Goodenough, "Supercapacitor behavior with KCl electrolyte," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, no. 1, pp. 220–223, 1999.
- [238] H. Y. Lee, V. Manivannan, and J. Goodenough, "Electrochemical capacitors with KCl electrolyte," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, vol. 2, no. 11, pp. 565–577, 1999.

- [239] S. Pang, M. A. Anderson, and T. W. Chapman, "Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors : Comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 444–450, 2000.
- [240] S. Wen, J.-W. Lee, I.-H. Yeo, J. Park, and S. il Mho, "The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 849–855, 2004.
- [241] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, "Investigation of pseudocapacitive charge-storage reaction of MnO<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O supercapacitors in aqueous electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 7, pp. A1317–A1324, 2006.
- [242] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, and F. Favier, "In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 454–462, 2012.
- [243] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, "Variation of the MnO<sub>2</sub> birnessite structure upon charge/discharge in an electrochemical supercapacitor electrode in aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 18, pp. 7270–7277, 2008.
- [244] L. Coustan, P. Lannelongue, P. Arcidiacono, and F. Favier, "Faradaic contributions in the supercapacitive charge storage mechanisms of manganese dioxides," *Electrochimica Acta*, vol. 206, pp. 479–489, 2016.
- [245] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, and F. Favier, "Microstructural effects on charge-storage properties in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical supercapacitors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1130–1139, 2009.
- [246] S. Devaraj and N. Munichandraiah, "Effect of crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical capacitance properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 11, pp. 4406–4417, 2008.
- [247] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, "Crystalline MnO<sub>2</sub> as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 12, pp. A2171–A2180, 2006.
- [248] P. Guillemet, T. Brousse, O. Crosnier, Y. Dandeville, L. Athouel, and Y. Scudeller, "Modeling pseudo capacitance of manganese dioxide," *Electrochimica Acta*, vol. 67, pp. 41–49, 2012.
- [249] M. Toupin, T. Brousse, and D. Bélanger, "Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 3946–3952, 2002.

- [250] Y. U. Jeong and A. Manthiram, "Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 11, pp. A1419–A1422, 2002.
- [251] R. Gummow, A. de Kock, and M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells," *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 1, pp. 59–67, 1994.
- [252] K. Nishimura, T. Douzono, M. Kasai, H. Andou, Y. Muranaka, and Y. Kozono, "Spinel-type lithium–manganese oxide cathodes for rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 420–424, 1999.
- [253] R. N. Reddy and R. G. Reddy, "Sol–gel  $\text{MnO}_2$  as an electrode material for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 330–337, 2003.
- [254] W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, "Electrochemical cyclability mechanism for  $\text{MnO}_2$  electrodes utilized as electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 543–550, 2009.
- [255] M. Thackeray, P. Johnson, L. de Picciotto, P. Bruce, and J. Goodenough, "Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Materials Research Bulletin*, vol. 19, no. 2, pp. 179–187, 1984.
- [256] H. Kim and B. N. Popov, "Synthesis and characterization of  $\text{MnO}_2$ -based mixed oxides as supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 3, pp. D56–D62, 2003.
- [257] S.-L. Kuo and N.-L. Wu, "Electrochemical capacitor of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  with NaCl electrolyte," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, no. 10, pp. A495–A499, 2005.
- [258] J. Wen, X. Ruan, and Z. Zhou, "Preparation and electrochemical performance of novel ruthenium–manganese oxide electrode materials for electrochemical capacitors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 5, pp. 816–820, 2009.
- [259] H. Jiang, C. Li, T. Sun, and J. Ma, "High-performance supercapacitor material based on  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanowire- $\text{MnO}_2$  nanoflakes core–shell nanostructures," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 2606–2608, 2012.
- [260] Y.-B. He, G.-R. Li, Z.-L. Wang, C.-Y. Su, and Y.-X. Tong, "Single-crystal  $\text{ZnO}$  nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites : Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 1288–1292, 2011.

- [261] T. M. Higgins, D. McAteer, J. C. M. Coelho, B. M. Sanchez, Z. Gholamvand, G. Moriarty, N. McEvoy, N. C. Berner, G. S. Duesberg, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, "Effect of percolation on the capacitance of supercapacitor electrodes prepared from composites of manganese dioxide nanoplatelets and carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9567–9579, 2014.
- [262] D. Luo, C. J. Wallar, K. Shi, and I. Zhitomirsky, "Enhanced capacitive performance of MnO<sub>2</sub>-multiwalled carbon nanotube electrodes, prepared using lauryl gallate dispersant," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 509, pp. 504–511, 2016.
- [263] V. Subramanian, H. Zhu, and B. Wei, "Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 5, pp. 827–832, 2006.
- [264] S.-B. Ma, K.-Y. Ahn, E.-S. Lee, K.-H. Oh, and K.-B. Kim, "Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 45, no. 2, pp. 375–382, 2007.
- [265] L. Li, Z. A. Hu, N. An, Y. Y. Yang, Z. M. Li, and H. Y. Wu, "Facile synthesis of MnO<sub>2</sub>/CNTs composite for supercapacitor electrodes with long cycle stability," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 40, pp. 22865–22872, 2014.
- [266] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, and F. Kang, "Effect of temperature on the pseudo-capacitive behavior of freestanding MnO<sub>2</sub>@carbon nanofibers composites electrodes in mild electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 224, pp. 86–92, 2013.
- [267] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, and F. Kang, "A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon–MnO<sub>2</sub> nanofiber electrodes," *Carbon*, vol. 61, pp. 190–199, 2013.
- [268] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng, and N. Wu, "Highly conductive electrospun carbon nanofiber/MnO<sub>2</sub> coaxial nano-cables for high energy and power density supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 345–353, 2012.
- [269] M. Kim, Y. Hwang, and J. Kim, "Super-capacitive performance depending on different crystal structures of MnO<sub>2</sub> in graphene/MnO<sub>2</sub> composites for supercapacitors," *Journal of Materials Science*, vol. 48, 2013.
- [270] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene oxide - MnO<sub>2</sub> nanocomposites for supercapacitors," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2822–2830, 2010.

- [271] Y. Zhao, W. Ran, J. He, Y. Huang, Z. Liu, W. Liu, Y. Tang, L. Zhang, D. Gao, and F. Gao, "High-performance asymmetric supercapacitors based on multilayer MnO<sub>2</sub>/graphene oxide nanoflakes and hierarchical porous carbon with enhanced cycling stability," *Small*, vol. 11, no. 11, pp. 1310–1319, 2015.
- [272] X. Zhang, L. Ji, S. Zhang, and W. Yang, "Synthesis of a novel polyaniline-intercalated layered manganese oxide nanocomposite as electrode material for electrochemical capacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 173, no. 2, pp. 1017–1023, 2007.
- [273] K. R. Prasad and N. Miura, "Polyaniline-MnO<sub>2</sub> composite electrode for high energy density electrochemical capacitor," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 11, pp. A425–A428, 2004.
- [274] L. Chen, L.-J. Sun, F. Luan, Y. Liang, Y. Li, and X.-X. Liu, "Synthesis and pseudocapacitive studies of composite films of polyaniline and manganese oxide nanoparticles," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3742–3747, 2010.
- [275] R. Sharma, A. Rastogi, and S. Desu, "Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 26, pp. 7690–7695, 2008.
- [276] X. Zhang, W. Yang, and Y. Ma, "Synthesis of polypyrrole-intercalated layered manganese oxide nanocomposite by a delamination/reassembling method and its electrochemical capacitance performance," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, no. 5, pp. A95–A98, 2009.
- [277] X.-Y. Wang, J. Yan, H.-T. Yuan, Y.-S. Zhang, and D.-Y. Song, "Impedance studies of nickel hydroxide microencapsulated by cobalt," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 24, no. 10, pp. 973–980, 1999.
- [278] A. Züttel, D. Chartouni, K. Gross, P. Spatz, M. Bächler, F. Lichtenberg, A. Fölzer, and N. Adkins, "Relationship between composition, volume expansion and cyclic stability of AB<sub>5</sub>-type metalhydride electrodes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, pp. 626–628, 1997.
- [279] J. Chang, D. Shong, and W. Tsai, "Effects of co, mn contents on the electrochemical characteristics of the LaNi<sub>3.8</sub>(Co + Mn)<sub>0.96</sub>Al<sub>0.24</sub> electrodes in potassium hydroxide electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 103, no. 2, pp. 280–285, 2002.
- [280] S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. Couderc, J. Baudour, E. Snoeck, and A. Rousset, "Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors," *Solid State Ionics*, vol. 109, no. 3, pp. 229–237, 1998.

- [281] B. Gillot, M. Kharroubi, R. Metz, R. Legros, and A. Rousset, "Electrical properties and cationic distribution in cubic nickel manganite spinels  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0.57 < x < 1$ ," *Solid State Ionics*, vol. 44, no. 3, pp. 275–280, 1991.
- [282] R. Metz, J. P. Caffin, R. Legros, and A. Rousset, "The preparation, characterization and electrical properties of copper manganite spinels,  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ," *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 1, pp. 83–87, 1989.
- [283] B. Gillot, R. Legros, R. Metz, and A. Rousset, "Electrical conductivity of copper and nickel manganites in relation with the simultaneous presence of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions on octahedral sites of the spinel structure," *Solid State Ionics*, vol. 51, no. 1, pp. 7–9, 1992.
- [284] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard, and A. Rousset, "Structural variations and cation distributions in  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) dense ceramics using neutron diffraction data," *Solid State Sciences*, vol. 12, no. 3, pp. 379–386, 2010.
- [285] H. Bordeneuve, S. Guillemet-Fritsch, A. Rousset, S. Schuurman, and V. Poulain, "Structure and electrical properties of single-phase cobalt manganese oxide spinels  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  sintered classically and by spark plasma sintering (SPS)," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 2, pp. 396–401, 2009.
- [286] H. Bordeneuve, A. Rousset, C. Tenailleau, and S. Guillemet-Fritsch, "Cation distribution in manganese cobaltite spinels  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) determined by thermal analysis," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 101, no. 1, pp. 137–142, 2010.
- [287] A. Rousset, C. Tenailleau, P. Dufour, H. Bordeneuve, I. Pasquet, S. Guillemet-Fritsch, V. Poulain, and S. Schuurman, "Electrical properties of  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) ceramics : An interesting system for negative temperature coefficient thermistors," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 175–185, 2013.
- [288] J. Bhagwan, V. Sivasankaran, K. Yadav, and Y. Sharma, "Porous, one-dimensional and high aspect ratio nanofibric network of cobalt manganese oxide as a high performance material for aqueous and solid-state supercapacitor (2V)," *Journal of Power Sources*, vol. 327, pp. 29–37, 2016.
- [289] P. Xu, K. Ye, D. Cao, J. Huang, T. Liu, K. Cheng, J. Yin, and G. Wang, "Facile synthesis of cobalt manganese oxides nanowires on nickel foam with superior electrochemical performance," *Journal of Power Sources*, vol. 268, pp. 204–211, 2014.

- [290] F. Yunyun, L. Xu, Z. Wankun, Z. Yuxuan, Y. Yunhan, Q. Honglin, X. Xuetang, and W. Fan, "Spinel  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  nanosheet arrays grown on nickel foam for high-performance supercapacitor electrode," *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 2013–2021, 2015.
- [291] S. Jiang, T. Shi, H. Long, Y. Sun, W. Zhou, and Z. Tang, "High-performance binder-free supercapacitor electrode by direct growth of cobalt-manganese composite oxide nanostructures on nickel foam," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, p. 492, 2014.
- [292] Q. Tian, X. Wang, G. Huang, and X. Guo, "Nanostructured  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  for high capacitive supercapacitor applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, 2017.
- [293] G. Zhang, F. Ding, L. Sang, G. Wang, M. Feng, Z. Ma, and G. Shao, "Two-dimensional cobalt–manganese binary metal oxide porous nanosheets for high-performance supercapacitors," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, 2016.
- [294] Y. Yan, B. Wu, C. Zheng, and D. Fang, "Capacitive properties of mesoporous Mn – Co oxide derived from a mixed oxalate," *Materials Sciences and Applications*, vol. 03, pp. 377–383, 01 2012.
- [295] B. C. Kim, C. J. Raj, W.-J. Cho, W.-G. Lee, H. T. Jeong, and K. H. Yu, "Enhanced electrochemical properties of cobalt doped manganese dioxide nanowires," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 491–497, 2014.
- [296] M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura, R. Inoue, L. Athouël, O. Crosnier, and T. Brousse, "Doping of cobalt into multilayered manganese oxide for improved pseudocapacitive properties," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 10, pp. A1067–A1072, 2010.
- [297] J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-H. Huang, and W.-T. Tsai, "Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese–cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 108, no. 1, pp. 124–131, 2008.
- [298] W. Lei, P. He, Y. Wang, X. Zhang, A. Xia, and F. Dong, "Solvothermal preparation of microspherical shaped cobalt–manganese oxide as electrode materials for supercapacitors," *Composites Science and Technology*, vol. 102, pp. 82–86, 2014.
- [299] J. Liu, J. Jiang, C. Cheng, H. Li, J. Zhang, H. Gong, and H. J. Fan, " $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanowire@ $\text{MnO}_2$  ultrathin nanosheet core/shell arrays : A new class of high-performance pseudocapacitive materials," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 18, pp. 2076–2081.

- [300] D. Kong, J. Luo, Y. Wang, W. Ren, T. Yu, Y. Luo, Y. Yang, and C. Cheng, "Three-dimensional  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  hierarchical nanoneedle arrays : Morphology control and electrochemical energy storage," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 24, pp. 3815–3826, 2014.
- [301] W. Yang, Z. Gao, J. Ma, X. Zhang, and J. Wang, "Controlled synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  nanoarchitectures and their electrochemical capacitor application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 611, pp. 171–178, 2014.
- [302] H. Du, C. Wang, and J. Lv, "Controllable morphologies of  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  core-shell structure grown on nickel foam and their supercapacitor behavior," *Solid State Communications*, vol. 277, pp. 19–24, 2018.
- [303] L. Jinlong, Y. Meng, L. Tongxiang, and H. Miura, "of  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$  core-shell nanocomposites for high-performance supercapacitor," *Materials Letters*, vol. 197, pp. 127–130, 2017.
- [304] Rusi, P. Y. Chan, and S. Majid, "Layer by layer ex-situ deposited cobalt-manganese oxide as composite electrode material for electrochemical capacitor," *PloS one*, vol. 10, 2015.
- [305] M. Kundu, G. Singh, and A. M. Svensson, " $\text{Co}(\text{OH})_2@\text{MnO}_2$  nanosheet arrays as hybrid binder-free electrodes for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 1257–1266, 2019.
- [306] X. Wang, Y. Xiao, D. Su, L. Zhou, S. Wu, L. Han, S. Fang, and S. Cao, "High-quality porous cobalt monoxide nanowires @ ultrathin manganese dioxide sheets core-shell nanowire arrays on Ni foam for high-performance supercapacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 194, pp. 377–384, 2016.
- [307] C. Tang, D. Giaume, L. Guerlou-Demourgues, G. Lefèvre, and P. Barboux, "Prediction of isoelectric point of manganese and cobalt lamellar oxides : Application to controlled synthesis of mixed oxides," *Langmuir*, vol. 34, no. 23, pp. 6670–6677, 2018.
- [308] C. Tang, D. Giaume, P.-L. Taberna, B. Daffos, and L. Guerlou-Demourgues, "Electrochemical properties of Mn and Co slab-based nanocomposites electrodes : impact of the Mn : Co ratio on the performances in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. submitted.
- [309] R. McKenzie, "The sorption of cobalt by manganese minerals in soils," *Soil Research*, vol. 5, pp. 235–246, 1967.
- [310] R. R. Gadde and H. A. Laitinen, "Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides," *Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 13, pp. 2022–2026, 1974.

- [311] R. McKenzie, "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron," *Soil Research*, vol. 18, pp. 61–73, 1980.
- [312] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, "Structural classification and properties of the layered oxides," *Physica B+C*, vol. 99, no. 1, pp. 81–85, 1980.
- [313] M. Butel, L. Gautier, and C. Delmas, "Cobalt oxyhydroxides obtained by 'chimie douce' reactions : structure and electronic conductivity properties," *Solid State Ionics*, vol. 122, no. 1, pp. 271–284, 1999.
- [314] M. Douin, "Étude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$  employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni – MH," *Thèse Université de Bordeaux*, 2008.
- [315] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller, "Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . Le système cobalt-oxygène-sodium," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 532–537, 1973.
- [316] L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava, "Crystal structure and elementary properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.32, 0.51, 0.6, 0.75, \text{ and } 0.92$ ) in the three-layer  $\text{NaCoO}_2$  family," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 174104, 2006.
- [317] M. Butel, "Étude 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 de Bordeaux*, 1998.
- [318] C. Tang, "Exfoliation et réempilement d'oxydes lamellaires à base de manganèse et de cobalt pour électrodes de supercondensateurs," *Thèse Université de Bordeaux*, 2017.
- [319] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gérard, and J.-M. Tarascon, "Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 955–960, 1999.
- [320] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, ch. 3.3.1, pp. 1217–1230. American Cancer Society, 2008.
- [321] K. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 54, pp. 2201–2218, 01 1982.
- [322] M. Thommes, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 82, no. 7, pp. 1059–1073, 2010.

- [323] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [324] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [325] W. Xing, S. Qiao, X. Wu, X. Gao, J. Zhou, S. Zhuo, S. B. Hartono, and D. Hulicova-Jurcakova, "Exaggerated capacitance using electrochemically active nickel foam as current collector in electrochemical measurement," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 8, pp. 4123–4127, 2011.
- [326] L. Zhu, W. Wu, Y. Zhu, W. Tang, and Y. Wu, "Composite of CoOOH nanoplates with multiwalled carbon nanotubes as superior cathode material for supercapacitors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 13, pp. 7069–7075, 2015.
- [327] K. Singh, B. .K, and S. Angaiah, "Synthesis and electrochemical performance of P2-Na<sub>0.67</sub>Al<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.5) nanopowders for sodium ion capacitors," *Ionics*, 2016.
- [328] D. J. Jones, E. Wortham, J. Rozière, F. Favier, J.-L. Pascal, and L. Monconduit, "Manganese oxide nanocomposites : preparation and some electrochemical properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, no. 2, pp. 235–239, 2004.
- [329] R. N. Reddy and R. G. Reddy, "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitor electrode material," *Journal of Power Sources*, vol. 132, no. 1, pp. 315–320, 2004.
- [330] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'inner' and 'outer' active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, 1990.
- [331] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, and B. Dunn, "Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 40, pp. 14925–14931, 2007.
- [332] D. Zhang, X. Kong, Y. Zhao, M. Jiang, and X. Lei, "CoOOH ultrathin nanoflake arrays aligned on nickel foam : fabrication and use in high-performance supercapacitor devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 12833–12840, 2016.
- [333] L. Zhu, W. Wu, X. Wang, X. Wu, W. Tang, and Y. Wu, "A hybrid of CoOOH nanorods with carbon nanotubes as a superior positive electrode material for supercapacitors," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 59088–59093, 2014.

- [334] G. W. Simmons, A. Vértes, M. L. Varsányi, and H. Leidheiser, "Emission mössbauer studies of anodically formed  $\text{CoO}_2$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 2, pp. 187–189, 1979.
- [335] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein, " $\text{CoO}_2$ , the end member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  solid solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 3, pp. 1114–1123, 1996.
- [336] J. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, and G. Amatucci, "In situ structural and electrochemical study of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  metastable oxides prepared by soft chemistry," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 147, no. 1, pp. 410–420, 1999.
- [337] X. Yang, X. Sun, and J. McBreen, "New phases and phase transitions observed in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  during charge : in situ synchrotron X-ray diffraction studies," *Electrochemistry Communications*, vol. 2, no. 2, pp. 100–103, 2000.
- [338] Z. Chen, Z. Lu, and J. R. Dahn, "Staging phase transitions in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 12, pp. A1604–A1609, 2002.
- [339] S. Venkatraman and A. Manthiram, "Synthesis and characterization of P3-type  $\text{CoO}_{2-\delta}$ ," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 3907–3912, 2002.
- [340] J. Ismail, M. Ahmed, and P. V. Kamath, "Cyclic voltammetric studies of pure and doped films of cobalt hydroxide in 1M KOH," *Journal of Power Sources*, vol. 36, no. 4, pp. 507–516, 1991.
- [341] P. V. Kamath and M. Ahmed, "Cyclic voltammetric studies of nickel hydroxide and cobalt hydroxide thin films in alkaline and alkaline earth metal hydroxides," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, p. 225, 1993.
- [342] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, "Evolution mechanism of the  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  conductive additive during cycling in the alkaline electrolyte of Ni – MH batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 6, pp. A459–A467, 2009.
- [343] D.-W. Wang, F. Li, and H.-M. Cheng, "Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 185, no. 2, pp. 1563–1568, 2008.
- [344] J. Huang, P. Xu, D. Cao, X. Zhou, S. Yang, Y. Li, and G. Wang, "Asymmetric supercapacitors based on  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  nanosheets and activated carbon with high energy density," *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 371–376, 2014.

- [345] Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, S. Mu, S. Xiao, Y. Zhao, and F. Gao, “Morphology controlled synthesis of monodisperse cobalt hydroxide for supercapacitor with high performance and long cycle life,” *Journal of Power Sources*, vol. 256, pp. 160–169, 2014.
- [346] C. Tang, Z. Tang, and H. Gong, “Hierarchically porous Ni–Co oxide for high reversibility asymmetric full-cell supercapacitors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 5, pp. A651–A656, 2012.
- [347] R. Attias, D. Sharon, A. Borenstein, D. Malka, O. Hana, S. Luski, and D. Aurbach, “Asymmetric supercapacitors using chemically prepared  $\text{MnO}_2$  as positive electrode materials,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 9, pp. A2231–A2237, 2017.
- [348] M. S. Hong, S. H. Lee, and S. W. Kim, “Use of KCl aqueous electrolyte for 2V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, no. 10, pp. A227–A230, 2002.
- [349] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, “Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium,” *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 183–190, 2006.
- [350] Q. Qu, P. Zhang, B. Wang, Y. Chen, S. Tian, Y. Wu, and R. Holze, “Electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$  nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 31, pp. 14020–14027, 2009.
- [351] Q. Qu, L. Li, S. Tian, W. Guo, Y. Wu, and R. Holze, “A cheap asymmetric supercapacitor with high energy at high power : Activated carbon// $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2 \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$ ,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2789–2794, 2010.
- [352] Q. Qu, Y. Shi, S. Tian, Y. Chen, Y. Wu, and R. Holze, “A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor : Activated carbon// $\text{NaMnO}_2$ ,” *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 2, pp. 1222–1225, 2009.
- [353] J. R. Miller and S. Butler, “Electrical characteristics of large state-of-the-art electrochemical capacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 307, pp. 564–572, 2019.
- [354] X. Zhang, D. Zhao, Y. Zhao, P. Tang, Y. Shen, C. Xu, H. Li, and Y. Xiao, “High performance asymmetric supercapacitor based on  $\text{MnO}_2$  electrode in ionic liquid electrolyte,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 3706–3712, 2013.
- [355] S. Sun, J. Lang, R. Wang, L. Kong, X. Li, and X. Yan, “Identifying pseudocapacitance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in an ionic liquid and its application in asymmetric supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 14550–14556, 2014.

- [356] H. Liu, P. He, Z. Li, Y. Liu, and J. Li, “A novel nickel-based mixed rare-earth oxide/activated carbon supercapacitor using room temperature ionic liquid electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 10, pp. 1925–1931, 2006.
- [357] S. Maiti, A. Pramanik, S. Chattopadhyay, G. De, and S. Mahanty, “Electrochemical energy storage in montmorillonite K10 clay based composite as supercapacitor using ionic liquid electrolyte,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 464, pp. 73–82, 2016.
- [358] D. H. Gutierrez, D. Peaslee, Z. Tanaka, N. Londono, M. Meyyapan, and B. Chen, “Ionic, organic and strong electrolytes with graphene on metal oxide composite electrodes for supercapacitors,” *ECS Transactions*, vol. 45, no. 31, pp. 1–11, 2013.
- [359] Q. Cheng, J. Tang, N. Shinya, and L.-C. Qin, “Co(OH)<sub>2</sub> nanosheet-decorated graphene–CNT composite for supercapacitors of high energy density,” *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 15, 2014.
- [360] L. Dagousset, *Elaboration de supercondensateurs contenant un gel électrolytique et fonctionnant sur une gamme de température étendue*. PhD thesis, Thèse Université de Cergy-Pontoise, 2016.
- [361] W. Driehaus, R. Seith, and M. Jekel, “Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment,” *Water Research*, vol. 29, no. 1, pp. 297–305, 1995.
- [362] Q. Sun, P.-X. Cui, C. Liu, S.-M. Peng, M. E. Alves, D.-M. Zhou, Z.-Q. Shi, and Y.-J. Wang, “Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and triclinic birnessite),” *Environmental Pollution*, vol. 246, pp. 990–998, 2019.
- [363] J. Dixon, H. Sittertz-Bhatkar, and D. Golden, “Structural changes during the transformation of birnessite to buserite and todorokite,” *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, vol. 89, no. 1, pp. 177–183, 1990.
- [364] H. Cui, G. Qiu, X. Feng, W. Tan, and F. Liu, “Birnessites with different average manganese oxidation states synthesized, characterized, and transformed to todorokite at atmospheric pressure,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 57, no. 6, pp. 715–724, 2009.
- [365] A. Manceau, S. Llorca, and G. Calas, “Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from new caledonia,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, no. 1, pp. 105–113, 1987.

- [366] R. Inoue and M. Nakayama, "Capacitive behavior of birnessite-type manganese oxide films intercalated with various metal ions," *ECS Transactions*, vol. 25, no. 23, pp. 71–78, 2010.
- [367] D. Ahn, I. Yoo, Y.-M. Koo, N. Shin, J. Kim, and T. J. Shin, "Effects of cobalt-intercalation and polyaniline coating on electrochemical performance of layered manganese oxides," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 5282–5289, 2011.
- [368] P. Le-Goff, N. Baffier, S. Bach, and J.-P. Pereira-Ramos, "Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllomanganates of the birnessite group," *Materials Research Bulletin*, vol. 31, no. 1, pp. 63–75, 1996.
- [369] S. Ching, R. P. Neupane, and T. P. Gray, "Synthesis and characterization of a layered manganese oxide : Materials chemistry for the inorganic or instrumental methods lab," *Journal of Chemical Education*, vol. 83, no. 11, p. 1674, 2006.
- [370] J. E. Post and D. R. Veblen, "Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method," *American Mineralogist*, vol. 75, no. 5-6, pp. 477–489, 1990.
- [371] F. V. Chukhrov, "Crystallochemical nature of Co – Ni asbolan," *International Geology Review*, vol. 24, no. 5, pp. 598–604, 1982.
- [372] F. Chukhrov, V. Drits, and A. Gorshkov, "Structural transformations of manganese oxides in oceanic nodules," *International Geology Review*, vol. January 1987, pp. 110–121, 2010.
- [373] F. V. Chukhrov, B. A. Sakharov, A. I. Gorshkov, V. A. Drits, and Y. P. Dikov, "Crystal structure of birnessite from the pacific ocean," *International Geology Review*, vol. 27, no. 9, pp. 1082–1088, 1985.
- [374] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, and M. W. Deem, "A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, vol. 433, no. 1889, pp. 499–520, 1991.
- [375] W. Li and C. Ni, "Electron energy loss spectroscopy (EELS)," *Encyclopedia of Tribology*, 2013.
- [376] R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes, "Study of the  $L_{23}$  edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory," *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 614–635, 1982.
- [377] G. A. Botton, C. C. Appel, A. Horsewell, and W. M. Stobbs, "Quantification of the EELS near-edge structures to study Mn doping in oxides," *Journal of Microscopy*, vol. 180, no. 3, pp. 211–216, 1995.

- [378] F. Cosandey, “Analysis of Li-ion battery materials by electron energy loss spectroscopy,” *Microscopy : Science, Technology, Applications, and Education*, pp. 1662–1666, 2010.
- [379] T. Riedl, T. Gemming, and K. Wetzig, “Extraction of EELS white-line intensities of manganese compounds : Methods, accuracy, and valence sensitivity,” *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 4, pp. 284–291, 2006.
- [380] H. Kurata, E. Lefèvre, C. Colliex, and R. Brydson, “Electron-energy-loss near-edge structures in the oxygen K-edge spectra of transition-metal oxides,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 13763–13768, 1993.
- [381] H. Kurata and C. Colliex, “Electron-energy-loss core-edge structures in manganese oxides,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, pp. 2102–2108, 1993.
- [382] J. H. Rask, B. A. Miner, and P. R. Buseck, “Determination of manganese oxidation states in solids by electron energy-loss spectroscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 21, no. 4, pp. 321–326, 1987.
- [383] Z. L. Wang, J. Bentley, and N. D. Evans, “Mapping the valence states of transition-metal elements using energy-filtered transmission electron microscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 5, pp. 751–753, 1999.
- [384] J. H. Paterson and O. L. Krivanek, “Elnes of 3d transition-metal oxides : II. variations with oxidation state and crystal structure,” *Ultramicroscopy*, vol. 32, no. 4, pp. 319–325, 1990.
- [385] A. Quesne-Turin, D. Flahaut, L. Croguennec, G. Vallverdu, J. Allouche, Y. Charles-Blin, J.-N. Chotard, M. Ménétrier, and I. Baraille, “Surface reactivity of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  : First-principles and experimental study,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 50, pp. 44222–44230, 2017.
- [386] V. Brabers, F. van Setten, and P. Knapen, “X-ray photoelectron spectroscopy study of the cation valencies in nickel manganite,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 49, no. 1, pp. 93–98, 1983.
- [387] G. Allen, S. Harris, J. Jutson, and J. Dyke, “A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy,” *Applied Surface Science*, vol. 37, no. 1, pp. 111–134, 1989.
- [388] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, and D. Gonbeau, “XPS investigation of surface reactivity of electrode materials : Effect of the transition metal,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6629–6636, 2015.

- [389] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.
- [390] J. W. Murray and J. G. Dillard, “The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 43, no. 5, pp. 781–787, 1979.
- [391] A. A. Simanova and J. Peña, “Time-resolved investigation of cobalt oxidation by Mn(III)-rich  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> using quick X-ray absorption spectroscopy,” *Environmental Science & Technology*, vol. 49, no. 18, pp. 10867–10876, 2015.
- [392] A. Manceau, V. Drits, E. Silvester, C. Bartoli, and B. Lanson, “Structural mechanism of Co<sup>2+</sup> oxidation by the phyllo-manganate buserite,” *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 1150–1175, 1997.
- [393] Q. Yu, K. Sasaki, K. Tanaka, T. Ohnuki, and T. Hirajima, “Structural factors of biogenic birnessite produced by fungus *paraconiothyrium* sp. WL – 2 strain affecting sorption of Co<sup>2+</sup>,” *Chemical Geology*, vol. 310-311, pp. 106–113, 2012.
- [394] H. Yin, Y. Liu, L. K. Koopal, X. Feng, S. Chu, M. Zhu, and F. Liu, “High Co-doping promotes the transition of birnessite layer symmetry from orthogonal to hexagonal,” *Chemical Geology*, vol. 410, pp. 12–20, 2015.
- [395] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, and M. Josse, “Cool-SPS : an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, pp. 2229–2233, 2018.
- [396] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, D. Guay, D. Bélanger, and T. Brousse, “Outer and inner surface contribution of manganese dioxides energy storage characterization by cavity microelectrode technique,” *ECS Transactions*, vol. 58, no. 27, pp. 53–59, 2014.
- [397] J. Shao, X. Li, Q. Qu, and Y. Wu, “Study on different power and cycling performance of crystalline K<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>, n H<sub>2</sub>O as cathode material for supercapacitors in Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolytes,” *Journal of Power Sources*, vol. 223, pp. 56–61, 2013.
- [398] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, “Birnessite as possible candidate for hybrid carbon/MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitor,” *ECS Transactions*, vol. 16, no. 1, pp. 119–123, 2008.
- [399] B. Teppen and D. Miller, “Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals,” *Soil Science Society of America Journal*, vol. 70, pp. 31–40, 2006.

- [400] B. Rotenberg, J.-P. Morel, V. Marry, P. Turq, and N. Morel-Desrosiers, “On the driving force of cation exchange in clays : Insights from combined microcalorimetry experiments and molecular simulation,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, no. 14, pp. 4034–4044, 2009.
- [401] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, and R. S. C. Smart, “X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 41, no. 4, pp. 324–332, 2009.
- [402] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction,” *Nuclear Instruments*, vol. 3, no. 4, pp. 223–228, 1958.
- [403] L. B. Valdes, “Resistivity measurements on germanium for transistors,” *Proceedings of the IRE*, vol. 42, no. 2, pp. 420–427, 1954.
- [404] P. Bonnick and J. R. Dahn, “A simple coin cell design for testing rechargeable zinc-air or alkaline battery systems,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 7, pp. A981–A989, 2012.
- [405] J. Segalini, B. Daffos, P. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Qualitative electrochemical impedance spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in electrochemical double layer capacitor electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 25, pp. 7489–7494, 2010.



# Oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel et de manganèse pour électrodes de supercondensateurs

## Résumé :

Face à l'accroissement toujours plus rapide de la population mondiale et afin de se passer de l'utilisation des ressources fossiles, il est nécessaire de réformer structurellement les modes de production et de consommation de l'énergie en développant des solutions basées sur les énergies renouvelables. Face au caractère erratique de ces dernières, il est indispensable de développer des systèmes permettant le stockage réversible de l'énergie. Capables de concilier puissance et énergie, les supercondensateurs présentent des caractéristiques intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les batteries. L'assemblage d'une électrode négative carbonée purement capacitive avec une électrode positive pseudocapacitive (à base de  $\text{MnO}_2$  ou d'oxyhydroxyde de cobalt par exemple), capable de mettre en jeu des réactions rédox de surface, semble être une approche prometteuse pour améliorer les performances. Dans ce travail de thèse, une étude systématique sur différents (oxy)hydroxydes de cobalt ( $\beta(\text{III})\text{-H}_x\text{CoO}_2$ ,  $\gamma\text{-H}_x\text{Na}_w\text{K}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  et  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ ) a été menée pour tenter d'établir un lien entre la structure, la composition, les propriétés électroniques et les performances électrochimiques obtenues, que ce soit dans des électrolytes neutres ou alcalins. La phase  $\gamma$  présentant les meilleures propriétés de conduction électronique ( $\sigma \approx 3 \text{ S/cm}$ ), diffusionnelles et électrochimiques (200 F/g dans KOH 5M) a ensuite été intégrée en tant qu'électrode positive dans un dispositif complet. Par ailleurs, afin de rassembler de manière synergique dans un même matériau lamellaire, les propriétés pseudo-capacitives des phases à base de manganèse, les bonnes propriétés de conduction électronique associées au  $\text{Co}^{4+}$  ainsi que les propriétés capacitatives associées au nickel, il a été développé des phases de type asbolane présentant une alternance régulière de feuillets contenant ces trois métaux de transition. Dans des électrolytes alcalins, des capacités de plus de 150 F/g ont été obtenues après 3000 cycles de charge/décharge galvanostatiques à 1 A/g. Ceci représente des performances 7,5 fois plus élevées que la birnessite ( $\text{MnO}_2$ ) ayant servi de précurseur lors de la synthèse de ces matériaux.

**Mots clés :** [Supercondensateur] [Matériaux d'électrode] [Oxyhydroxydes de cobalt] [Asbolane]

---

## Lamellar oxides based on cobalt, nickel and manganese for supercapacitor electrodes

## Abstract :

Faced with the ever faster growth of the world's population and in order to avoid the utilization of fossil resources, it is necessary to structurally reform the production modes and consumption of energy by developing solutions based on renewable energies. Due to the erratic nature of the latter, it is essential to develop systems allowing reversible energy storage. Able to conciliate power and energy, supercapacitors have intermediate performances between dielectric capacitors and batteries. The assembly of a purely capacitive carbon negative electrode with a pseudocapacitive positive electrode (based on  $\text{MnO}_2$  or cobalt oxyhydroxide, for example), which is able to make surface redox reactions, seems to be a promising approach to improve performance. In this PhD work, a systematic study on different cobalt (oxy)hydroxides ( $\beta(\text{III})\text{-H}_x\text{CoO}_2$ ,  $\gamma\text{-H}_x\text{Na}_w\text{K}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ ) was conducted to try to establish a link between the structure, the composition, the electronic properties and the electrochemical performances obtained in both neutral and alkaline electrolytes. The  $\gamma$  phase exhibiting the best electronic conduction properties ( $\sigma \approx 3 \text{ S/cm}$ ), diffusional and electrochemical ones (200 F/g in 5M KOH) was then integrated as a positive electrode in a complete device. Moreover, in order to synergistically gathering in the same lamellar material, the pseudo-capacitive properties of manganese-based phases, the good electronic conduction properties associated with  $\text{Co}^{4+}$ , as well as the capacitive properties associated to nickel, asbolane-type phases with regular alternation of layers containing these three transition metals have been developed. In alkaline electrolytes, capacities of more than 150 F/g were obtained after 3,000 galvanostatic charge/discharge cycles at 1 A/g. This represents a performance 7.5 times higher than birnessite ( $\text{MnO}_2$ ), which was used as a precursor during the synthesis of these materials.

**Keywords :** [Supercapacitor] [Electrode material][Cobalt Oxyhydroxides] [Asbolane]