



HAL
open science

Synthèses innovantes et caractérisation de nanocomposites et d'oxydes lamellaires à base de Mn-Co-Fe pour supercondensateurs

Ronan Invernizzi

► **To cite this version:**

Ronan Invernizzi. Synthèses innovantes et caractérisation de nanocomposites et d'oxydes lamellaires à base de Mn-Co-Fe pour supercondensateurs. Matériaux. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0106 . tel-04043802

HAL Id: tel-04043802

<https://theses.hal.science/tel-04043802>

Submitted on 24 Mar 2023

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 Ronan INVERNIZZI

**Synthèses innovantes et caractérisation de
nanocomposites et d'oxydes lamellaires à base
de Mn-Co-Fe pour supercondensateurs**

Sous la direction de : Liliane GUERLOU-DEMOURGUES

Soutenue le 23 mars 2022.

Membres du jury :

M. FAVIER, Frédéric	Directeur de recherche, ICGM	Rapporteur
Mme TAVIOT-GUEHO, Christine	Professeure, ICCF	Rapporteuse
Mme FLAHAUT, Delphine	Maître de Conférences, IPREM	Examinatrice
Mme. GIAUME, Domitille	Maître de Conférences, IRCP	Examinatrice
M. AYMONIER, Cyril	Directeur de recherche, CNRS/ICMCB	Examineur
M. ASSEBAN Abdhi	Ingénieur à l'Agence Innovation Défense	Invité
Mme GUERLOU-DEMOUGUES, Liliane	Professeure, ENSCBP	Directrice de thèse
M. OLCHOWKA, Jacob	Chargé de recherche, CNRS/ICMCB	Co-encadrant
M. TABERNA, Pierre-Louis	Directeur de recherche, CNRS/CIRIMAT	Co-encadrant

*Ne cesse jamais de croire en tes rêves, persévère
quel que soit l'obstacle qui se dresse en face de toi.*

Remerciements

L'écriture de ces quelques pages est un moment émouvant. A l'issue de ces trois années, c'est une page qui se tourne et une nouvelle qui s'ouvre.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse, Mme Liliane Guerlou-Demourgues, professeure à l'Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB), pour avoir dirigé ma thèse au cours de ces trois années avec énormément de rigueur, d'exigence et pour m'avoir poussé à aller toujours plus loin dans la compréhension des choses. J'ai énormément appris durant ces trois belles années. Merci de m'avoir donné la chance d'accomplir mon rêve.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M. Jacob Olchowka, chargé de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), pour avoir encadré ce projet et pour toute sa disponibilité au cours de ma thèse. Merci de m'avoir montré qu'un petit grain de folie permet parfois d'accomplir de grandes choses.

Je tiens à remercier Pierre-Louis Taberna, directeur de recherche au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), pour son expertise sur la partie électrochimie, bien que la pandémie ait fortement limité mes déplacements au CIRIMAT.

Je souhaite remercier M. Frédéric Favier, directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, et Mme Christine Taviot-Gueho, professeure à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), qui m'ont tous les deux fait l'honneur de juger ces travaux en tant que rapporteurs.

J'adresse mes remerciements à M. Cyril Aymonier, directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), pour son accueil au sein du laboratoire ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie Mme Domitille Giaume, maître de conférences à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) ainsi que Mme Delphine Flahaut, maître de conférences à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), pour leur participation en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier M. Abdhi Asseban, Ingénieur à l'Agence Innovation Défense, membre invité du jury.

Je remercie sincèrement Mme Laurence Croguennec, directrice de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), ainsi que Mme Dany Carlier-Larregaray, professeure à l'Université de Bordeaux (UB), qui se sont succédées à la tête du groupe 2 « Énergie : matériaux et batteries » de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe, ainsi que pour leurs bienveillances au cours de ces trois années.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux personnes qui m'ont aidé et avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années : Eric Lebraud et Stanislav Pechev avec la diffraction des rayons X, Laëtitia Etienne et Emmanuel Petit pour les analyses ICP, Stéphane Relexans et Rodolphe Decourt pour les mesures de conductivités 4 pointes, Catherine Denage pour la microscopie électronique à balayage, Marie-Anne Dourges de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), pour les mesures d'adsorption de gaz, Lydie Bourgeois, maître de conférences à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), pour la spectroscopie Raman, François Weill pour la microscopie électronique en transmission, Mathieu Duttine et Paula Sanz Camacho pour la spectroscopie Mössbauer, ainsi qu'Antonella Iadecola pour les mesures effectuées au synchrotron Soleil.

Mes remerciements s'adressent également aux différentes personnes de l'IPREM avec qui j'ai étroitement collaboré, tout d'abord Alexia Lemoine, doctorante, pour les manip complémentaires tout au long de nos thèses, Delphine Flahaut pour les mesures XPS, Lénéïc Madec pour la spectroscopie Nano-Auger, Germain Vallverdu et Isabelle Baraille.

Je remercie tous les permanents du groupe 2, Emmanuel Petit, Jérôme Kalisky, Marie Guignard, Philippe Vinatier, Claude Delmas, Brigitte Pecquenard, Frédéric Le Cras et Catherine Denage.

Ces trois années n'auraient pu aboutir sans l'ensemble des collègues/amis au sein et en dehors de l'ICMCB. Je voudrais tous vous remercier, tout d'abord les anciens que j'ai côtoyés et qui sont partis : Marie, Damien (DD50), Tiphaine, Long, Quentin, Jean-Baptiste (Jibouille), Raphaël, Jon, Volatianna. Et ensuite ceux qui sont toujours là : Edgar, Vadim, Gilles, Louise, Quentin, Gozde, William, Gaël, Sunkyu, Jazer, Neil, Ilia, Anastasia, Luka, Valentine, Lucas, Tom.

À Fatima pour le paradoxe de la pizza, Annie-Kim pour ces super moments que nous avons partagés, Valentin qui m'accueille toujours à son bureau avec un bon café, Romain et ton éternelle soif de transformée de Fourier, Gwenaëlle et nos pauses repas du midi, Yohan pour nos parties de foot endiablées, Eva pour ton amour des mangas. Merci à Adrien avec qui j'ai

pu partager le bureau pendant ces trois ans, nos longues conversations et pauses cafés me manqueront.

À tous ceux que j'ai oubliés...

Tous ceci n'aurait bien sûr pas été possible sans le soutien de ma famille, merci à mes parents et ma sœur pour leurs encouragements. J'adresse mes tous derniers remerciements aux deux personnes qui illuminent mon quotidien, Emma avec qui je partage ma vie depuis plus de 8 ans, pour m'avoir épaulé et soutenu quelle que soit la situation, et à notre petite fille Aurore pour ses petits gazouillis et son sourire magnifique qui soigne tous les maux.

Table des matières

Introduction générale.....	4
1. Généralités.....	8
1.1. Un peu d'histoire sur le stockage de l'énergie.....	8
1.2. Les différents systèmes de stockage réversible de l'énergie.....	9
1.2.1. Les batteries.....	10
1.2.2. Les condensateurs.....	11
1.2.3. Les supercondensateurs.....	11
1.3. Les différents composants d'un supercondensateur.....	13
1.3.1. Les différents types de supercondensateurs.....	13
1.3.2. Les séparateurs.....	19
1.3.3. L'électrolyte.....	20
1.3.4. Les collecteurs de courant.....	21
1.3.5. Quelques applications des supercondensateurs.....	22
1.3.6. Stratégie d'amélioration des supercondensateurs.....	23
1.4. Conclusion du 1 ^{er} chapitre.....	24
2. État de l'art sur les matériaux d'électrodes à base de cobalt et de manganèse.....	27
2.1. État de l'art sur les matériaux au cobalt.....	28
2.1.1. L'oxyde de cobalt Co_3O_4	28
2.1.2. Les hydroxydes de cobalt $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ et $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$	30
2.1.3. Propriétés électrochimiques des hydroxydes de cobalt.....	31
2.1.4. Les oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et $\gamma\text{-CoOOH}$	33
2.1.5. Nanostructuration du $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ par différentes stratégies de synthèse.....	35
2.1.6. Fonctionnalisation des oxyhydroxydes de cobalt.....	37
2.2. Etat de l'art sur les phases au manganèse.....	39
2.2.1. Les structures compactes.....	39
2.2.2. Les tectomanganates.....	39
2.2.3. Les phyllomanganates.....	40
2.2.4. Les performances des phases au manganèse.....	42
2.2.5. Comparaison de performances des phases birnessites.....	43
2.3. Association du cobalt et du manganèse dans les matériaux d'électrodes.....	45
2.3.1. Les oxydes binaires Mn/Co.....	45
2.3.2. Les nanocomposites au manganèse et au cobalt.....	50
2.4. D'autres stratégies d'amélioration des phases au manganèse.....	54

2.4.1.	MnO ₂ en association avec des matériaux carbonés	55
2.4.2.	Ajout d'hétéroatomes	57
2.4.3.	Vers de nouveaux matériaux en tant qu'électrode positive de supercondensateur ?	65
2.5.	Conclusion du 2 ^{ème} chapitre	67
3.	Nanostructuration contrôlée d'oxyhydroxydes de cobalt en milieu liquide ionique pour électrode de supercondensateur hybride	70
3.1.	Synthèse	70
3.2.	Caractérisations des oxyhydroxydes de cobalt	72
3.2.1.	Structure.....	72
3.2.2.	Analyses chimiques.....	75
3.2.3.	Analyses thermiques	77
3.2.4.	Morphologies et propriétés de surface	79
3.2.5.	Infrarouge.....	91
3.2.6.	Conductivité électronique	92
3.3.	Mesures électrochimiques	94
3.3.1.	Voltamétrie cyclique à 5 mV.s ⁻¹	94
3.3.2.	Etude à différents régimes	95
3.3.3.	Mesures d'Impédance.....	96
3.3.4.	Cyclage en mode galvanostatique.....	98
3.4.	Conclusion du 3 ^{ème} chapitre	102
4.	Quel est l'impact de la morphologie des précurseurs lors de la synthèse d'un composite Mn/Co en tant qu'électrode de supercondensateur ?	105
4.1.	Synthèse des matériaux.....	108
4.1.1.	Synthèse des précurseurs oxyhydroxydes de cobalt.....	108
4.1.2.	Synthèse des phases précurseurs birnessite au manganèse	108
4.1.3.	Exfoliation.....	109
4.1.4.	Synthèse des matériaux réempilés	110
4.2.	Structure et composition des matériaux	111
4.2.1.	Structure et composition des phases précurseurs au Mn et au Co et des homologues protonées des phases au Mn	111
4.2.2.	Structure et composition des matériaux réempilés après exfoliation des phases initiales au Mn et au Co.....	116
4.3.	Etude de la morphologie des matériaux	118
4.3.1.	Etude de la morphologie des précurseurs par microscopie électronique à balayage ...	118
4.3.2.	Etude de la morphologie des composés réempilés par microscopie électronique en transmission	121
4.3.3.	Etude de la morphologie des matériaux réempilés par spectroscopie Nano-Auger.....	123

Table des matières

4.4.	Etude de surface spécifique	128
4.5.	Propriétés électrochimiques.....	131
4.5.1.	Etude par voltamétrie cyclique	132
4.5.2.	Effet du régime de cyclage.....	134
4.5.3.	Mesures d'Impédance.....	137
4.5.4.	Cyclage galvanostatique longue durée	139
4.5.5.	Comparaison avec les données de la littérature	140
4.6.	Conclusion du 4 ^{ème} chapitre	142
5.	Étude de l'incorporation du fer dans la phase birnessite par différentes voies de synthèse.	145
5.1.	Synthèses des phases birnessites au fer	146
5.2.	Caractérisations des phases mixtes manganèse-fer	147
5.2.1.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	147
5.2.2.	Morphologies	154
5.2.3.	Microscopie électronique en transmission : diffraction.....	158
5.2.4.	Spectroscopie Mössbauer	160
5.2.5.	Spectroscopie Raman	168
5.2.6.	XANES et EXAFS.....	173
5.2.7.	Composition	179
5.3.	Propriétés électrochimiques des phases birnessites et asbolanes au fer.....	182
5.3.1.	Propriétés électrochimiques des composés synthétisés par échange	182
5.3.2.	Propriétés électrochimiques des composés céramiques	187
5.4.	Conclusion du 5 ^{ème} chapitre	199
	Conclusion générale	202
	Annexes.....	206
	Références bibliographiques	212

Introduction générale

Au cours des prochaines décennies, la demande en énergie imposée par la société moderne sera un enjeu majeur auquel il faut répondre. Face à cette demande en constante augmentation et pour limiter l'impact environnemental des énergies fossiles qui se raréfient, l'une des solutions est de favoriser et développer les énergies renouvelables. En raison de leur nature intermittente, il est nécessaire de mettre en place un système de stockage de l'énergie pour pouvoir répondre aux besoins de la société moderne.

Ce stockage a pour but « d'emmagasiner » de l'énergie produite lors des pics de production pour une utilisation ultérieure en fonction de la demande. Cependant, les systèmes de stockage ne se limitent pas au domaine des énergies renouvelables, ils sont également indispensables dans le domaine de la mobilité urbaine (véhicule électrique, bus, tramway) ou pour garantir une bonne autonomie aux appareils électroportatifs tels que les téléphones mobiles ou les ordinateurs portables. Les moyens pour stocker l'énergie sont variés, on peut la stocker thermiquement, chimiquement, mécaniquement, thermochimiquement, ou encore électrochimiquement par exemple [1–3].

Les systèmes de stockage électrochimiques réversibles de l'énergie doivent associer capacité et puissance pour répondre au mieux aux besoins d'autonomie et de performance. Pour concilier à la fois ces deux paramètres, les supercondensateurs apparaissent comme des dispositifs de premier choix [4]. Ces derniers possèdent des propriétés intermédiaires aux batteries, délivrant de grandes densités d'énergie mais des densités de puissance modérées, et aux condensateurs capables de fournir de grandes densités de puissance mais de faibles densités d'énergie. Ils sont donc particulièrement adaptés pour les applications nécessitant des temps d'utilisation allant de la seconde à la minute. On les retrouve par exemple dans des applications telles que le système stop and start des voitures ou la récupération d'énergie au freinage dans le domaine du transport urbain.

La plupart des systèmes commercialisés par des industriels comme Yunasko ou Maxwell sont des EDLC pour Electrochemical Double Layer Capacitor. Ces dispositifs sont constitués de

deux électrodes à base de carbone développant bien souvent des surfaces spécifiques très importantes pour pouvoir adsorber/désorber de grandes quantités d'ions à leur surface au cours des cycles de charge/décharge. Ils sont également peu coûteux, peuvent atteindre de très hautes densités de puissance et ont une excellente durée de vie, généralement supérieure à 1 million de cycles. Les électrolytes utilisés pour ces systèmes sont le plus souvent des solvants organiques comme l'acétonitrile, atteignant des fenêtres de potentiel supérieures aux électrolytes aqueux. Ainsi ces dispositifs commerciaux présentent des densités de puissance et d'énergie respectivement de l'ordre de plusieurs dizaines de kW.kg^{-1} et $5\text{-}10 \text{ Wh.kg}^{-1}$. Cependant, la densité d'énergie de ces systèmes actuels (EDLC) est un point limitant et doit être améliorée afin de pouvoir étendre le domaine d'application des supercondensateurs.

Une des voies d'amélioration possible consiste à remplacer une des électrodes de carbone par une électrode pseudocapacitive. Un comportement pseudocapacitif est caractérisé par des réactions faradiques de surface, ce qui permet de maintenir des temps de réponse rapides tout en augmentant la quantité de charge stockée. Plusieurs matériaux sont connus pour leur aptitude à réaliser un tel stockage comme les polymères conducteurs ou des oxydes de métaux de transition tels que RuO_2 ou MnO_2 [5–7]. L'oxyde de manganèse MnO_2 est très utilisé pour ses propriétés pseudocapacitives dans le stockage de l'énergie, malheureusement sa faible conductivité électronique augmente les résistances au transfert de charge, diminuant ainsi les densités de puissance. L'ajout de carbone en sus de l'oxyde de manganèse au sein de l'électrode est classiquement utilisé pour pallier ce problème. D'autres stratégies peuvent être mises au point pour améliorer la conductivité électronique des électrodes à base de MnO_2 : le développement d'oxydes binaires [8,9], de nanocomposites [10,11] ou l'ajout d'hétéroatomes [12,13] peuvent par exemple être des alternatives intéressantes pour améliorer les performances.

L'objectif de cette thèse est focalisé sur l'étude de différents oxydes lamellaires à base de cobalt, de manganèse et de fer. Ces travaux sont divisés en trois en grandes parties : (i) mener une étude sur des oxyhydroxydes de cobalt synthétisés en présence de liquides ioniques pour cycliser dans un électrolyte alcalin; (ii) construire des nanocomposites à partir d'oxydes de manganèse et d'oxyhydroxydes de cobalt lamellaires pour obtenir un effet de synergie entre ces deux oxydes de métaux de transition; (iii) étudier les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques du MnO_2 après incorporation de l'élément fer.

Ces travaux de thèse sont financés par l'Institut Polytechnique de Bordeaux et l'Agence Innovation Défense et ont été menés au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux sous la supervision de Liliane Guerlou-Demourgues, Jacob Olchowka et Pierre-Louis Taberna.

Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié aux différents systèmes permettant de stocker l'énergie de manière réversible ainsi qu'à plusieurs voies d'amélioration possibles pour obtenir des dispositifs plus performants.

Le second chapitre présente un état de l'art sur les composés à base de cobalt et de manganèse utilisés pour l'application supercondensateur. Des solutions visant à améliorer les performances sont abordées, de l'association de composés carbonés aux oxydes de manganèse jusqu'à l'incorporation d'hétéroatomes dans la structure ou la synthèse de nouveaux oxydes mixtes de Mn et de Co.

Le 3^{ème} chapitre présentera nos travaux portant sur la nanostructuration de l'oxyhydroxyde de cobalt β (III)-CoOOH en présence de différents liquides ioniques de type imidazolium bromure. L'influence de la taille de la chaîne alkyle du liquide ionique sur les propriétés physico-chimiques sera étudiée. La structure, la morphologie, la porosité et les propriétés de surface de ces oxyhydroxydes de cobalt seront analysées et des caractérisations électrochimiques seront aussi mises en œuvre pour tester les matériaux en tant qu'électrode positive de supercondensateur.

Le 4^{ème} chapitre s'inscrit dans la continuité de la thèse de Céline Tang [14] qui a élaboré par exfoliation/réempilement des matériaux mixtes Mn-Co par une approche « architecturale » en partant d'oxyhydroxydes de Co lamellaires et de phases birnessites. Ces travaux antérieurs se sont focalisés sur la détermination du ratio Mn/Co le plus adapté pour des performances à haut régime de cyclage alors que mon travail est centré sur l'influence de la taille et/ou la morphologie des matériaux de départ. En faisant varier ces derniers, plusieurs composés mixtes Mn-Co possédant diverses morphologies seront synthétisés par exfoliation/réempilement pour un ratio Mn/Co optimisé de 3 déterminé par Céline Tang lors de sa thèse [14]. Ces composés feront l'objet d'une étude poussée par microscopie et spectroscopie Auger pour étudier la nanostructuration et l'homogénéité des matériaux composites. La suite de ce chapitre comparera les performances électrochimiques de ces derniers afin de déterminer les morphologies idéales des précurseurs pour un matériau réempilé le plus performant possible.

Enfin, le dernier chapitre de cette thèse abordera l'incorporation de fer au sein de la phase birnessite par différentes voies de synthèse et en différentes concentrations dans le but d'améliorer la conductivité électronique du matériau d'électrode. Les composés seront caractérisés par diffraction des rayons X ainsi que par différentes techniques de spectroscopie (Mössbauer, Raman, Absorption de rayon X) pour déterminer avec précision la localisation du fer au sein des composés. Ces composés feront également l'objet d'une étude électrochimique pour comprendre l'impact du fer sur les performances de stockage de l'énergie.

Chapitre 1

1. Généralités

1.1. Un peu d'histoire sur le stockage de l'énergie

L'électricité et les phénomènes liés à l'interaction électricité-matière sont observables depuis la formation de la Terre, mais la compréhension de ces phénomènes par l'homme est relativement récente. C'est en 600 avant J.C. que Thalès de Milet décrit pour la première fois le phénomène d'électricité statique. Il note qu'en frottant un morceau d'ambre contre sa tige, ce dernier a la propriété d'attirer d'autres objets de faibles masses. William Gilbert au XVI^{ème} siècle décide d'étudier l'électrisation des objets et différencie deux phénomènes d'attraction : les aimants qui n'attirent que le fer, alors que l'ambre acquiert avec des frottements la capacité d'attirer les corps légers divers. Ce phénomène est appelé "électricité", du nom grec de l'ambre (elektron). En 1729, Stephen Gray remarque par hasard que le bouchon de liège fermant un tube est lui aussi capable d'attirer les petits objets. En répétant l'expérience, il finit par conclure que la nature d'un corps est dépendante de la manière dont l'électricité est transmise. Il classe alors les matériaux en deux catégories : les conducteurs qui laissent partir les charges, et les isolants qui gardent les charges à leur surface. Par la suite, Charles François de Cisternay Du Fay généralise les notions établies par Stephen Gray sur les conducteurs et isolants. En 1745, le physicien néerlandais Pierre de Musschenbroeck essaie d'électriser de l'eau afin d'en « tirer le feu » en utilisant un fil métallique plongé dans une bouteille en verre qui elle-même est recouverte à l'intérieur et à l'extérieur d'une fine feuille d'argent ou d'étain. Dans cette expérience le verre agit comme un diélectrique, le revêtement intérieur peut se charger grâce au fil avec un générateur électrostatique. La tige est reliée au revêtement extérieur en étain et une forte décharge électrique peut alors avoir lieu (voir *Figure 1-1* ci-dessous). Comme il ne remarque rien, il décide d'interrompre l'expérience. Cependant, au moment de retirer la tige, il reçoit une violente décharge. Il comprend alors que la bouteille avait emmagasiné de l'électricité au cours de l'expérience. Cette expérience, connu sous le nom de "Bouteille de Leyde" constitue le premier prototype de condensateur.

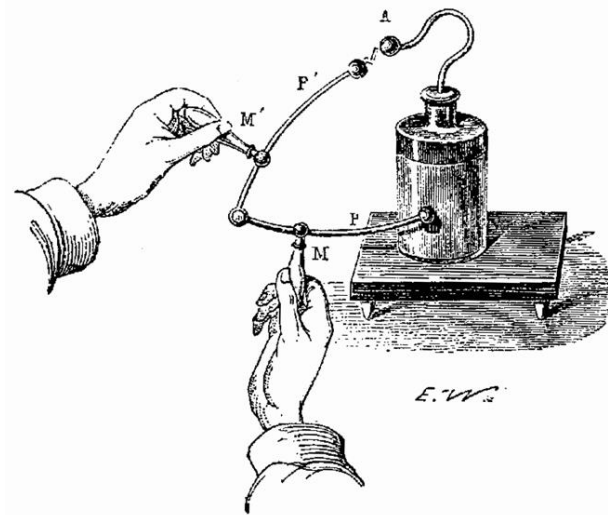


Figure 1-1 : Illustration de la Bouteille de Leyde (Wikiwand, 2013).

Bien que de nombreuses améliorations ont été apportées au condensateur, son fonctionnement reste longtemps assez flou. Il faut attendre les années 1770 pour que Benjamin Franklin suppose que l'électricité est un « fluide » composé d'infimes particules. Les notions de capacité et potentiel électrique, c'est-à-dire l'aptitude d'un corps à pouvoir emmagasiner de l'énergie, sont introduites. Puis en 1778 Alessandro Volta relie ces deux notions de capacité et potentiel électrique en établissant que la quantité de charge (Q) stockée par un corps qui est soumis à un potentiel (V) est proportionnelle à la capacité (C), selon la relation $Q = CV$. Enfin, l'écriture de ces différents postulats mathématiques et la multiplication des expérimentations permettent à Charles de Coulomb, Simeon Dewis Poisson, Pierre-Simon de Laplace, Karl Friedrich Gauss et Michael Faraday d'établir quelques années plus tard les grandes lois de l'électrostatique. Grâce à l'ensemble de ces travaux les systèmes électrochimiques ont pu voir le jour.

1.2. Les différents systèmes de stockage réversible de l'énergie

Il existe trois grands systèmes électrochimiques qui permettent de stocker l'énergie de manière réversible : les batteries ou accumulateurs, les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs. Ces systèmes sont gouvernés par deux modes de stockage des charges : le processus faradique et le processus capacitif. Il est important de définir ces deux notions pour bien distinguer les différences entre les systèmes de stockage.

Le processus faradique repose sur un changement d'état d'oxydation (oxydation ou réduction) d'un élément au sein du matériau électrochimiquement actif (la plupart du temps il s'agit d'un changement de l'état de valence du métal de transition). Cette variation de l'état d'oxydation conduit au gain ou à la perte d'électrons permettant la circulation des charges entre les deux électrodes de potentiels différents. Souvent, le matériau subit des changements de phases et de composition qui peuvent être à l'origine de perte de performances au cours des cycles. La quantité de charges stockée est dépendante de la quantité de matériaux électrochimiquement actifs.

Dans un processus capacitif, le stockage des charges n'a lieu qu'à la surface du matériau d'électrode. Les espèces chargées sont adsorbées à la surface de l'électrode, il n'y a pas de transformation chimique ou de changement structural durant la charge et la décharge. Le mécanisme de stockage des charges est dit électrostatique.

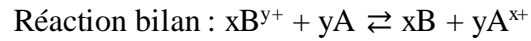
1.2.1. Les batteries

Une batterie est un générateur électrochimique capable de convertir l'énergie chimique en énergie électrique (sens de la décharge) et inversement (sens de la charge). Elle est composée de deux électrodes, l'une positive (couramment appelée « cathode » en référence à la décharge par abus de langage) et l'autre négative (anode), reliées par un circuit extérieur conducteur d'électrons, et plongeant dans un électrolyte ou dans deux compartiments séparés par une membrane imprégnée d'électrolyte liquide, perméable aux ions. L'électrolyte est la plupart du temps une solution contenant un solvant ainsi qu'un sel pour permettre la conduction des ions. La force électromotrice d'une batterie réside en la différence de potentiel qui existe entre ses électrodes. La réaction chimique qui a lieu au cours du fonctionnement de la batterie est donc une réaction d'oxydoréduction. Au cours de la décharge les électrons vont de l'anode à la cathode, en sens inverse du courant.

A l'électrode négative se produit la réaction d'oxydation, on l'appelle anode (décharge).

A l'électrode positive se produit la réaction de réduction, on l'appelle cathode (décharge).





1.2.2. Les condensateurs

Un condensateur est constitué de deux armatures métalliques (électrodes) séparées par un matériau isolant diélectrique. Le stockage des charges est de nature électrostatique, et s'effectue à la surface des armatures. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, les deux armatures se retrouvent chargées (l'une positivement et l'autre négativement). Les charges négatives vont sur l'armature chargée +, les charges positives vont sur l'armature chargée - et la quantité de charges stockées est proportionnelle à la tension appliquée, le coefficient de proportionnalité étant la capacité, qui permet d'écrire la relation :

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

avec C la capacité (F), ϵ_0 la permittivité du vide ($F \cdot m^{-1}$), ϵ_r la permittivité relative du diélectrique, S la surface des électrodes (m^2), et d la distance entre les deux électrodes (m). Toutefois, les quantités d'électricité mises en jeu sont relativement faibles (quelques mF) et ne permettent pas de stocker des énergies importantes.

1.2.3. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs présentent des densités de puissance et d'énergie intermédiaires entre les condensateurs diélectriques et les batteries, comme le montrent le Tableau 1-1 présentant les principales caractéristiques des trois systèmes ainsi que le diagramme de Ragone de la Figure 1-2. L'intérêt des supercondensateurs repose sur leur densité d'énergie 10 à 100 fois supérieure au condensateur classique, et sur leur densité de puissance 10 à 100 fois plus importante que les batteries. Ainsi les supercondensateurs sont des systèmes intermédiaires entre les batteries et condensateurs.

Tableau 1-1 : Tableau récapitulatif des propriétés des différents systèmes de stockage de l'énergie [15,BNEF company reports].

	Condensateurs	Supercondensateurs	Batteries
Stockage des charges	Capacitif (adsorption de charges)	Capacitif (adsorption d'ions)	Faradique
Densité d'énergie (Wh/kg)	< 0,1	1 - 10	10 - 300
Densité de puissance (W/kg)	> 10 000	~ 10 000	50 - 200
Temps de charge	10 ⁻³ à 10 ⁻⁶ secondes	0,3 à 30 secondes	1 – 5 heures
Temps de décharge	10 ⁻³ à 10 ⁻⁶ secondes	0,3 à 30 secondes	0,3 - 3 heures
Cyclabilité	> 5 000 000 cycles	> 100 000 cycles	500 -2000 cycles

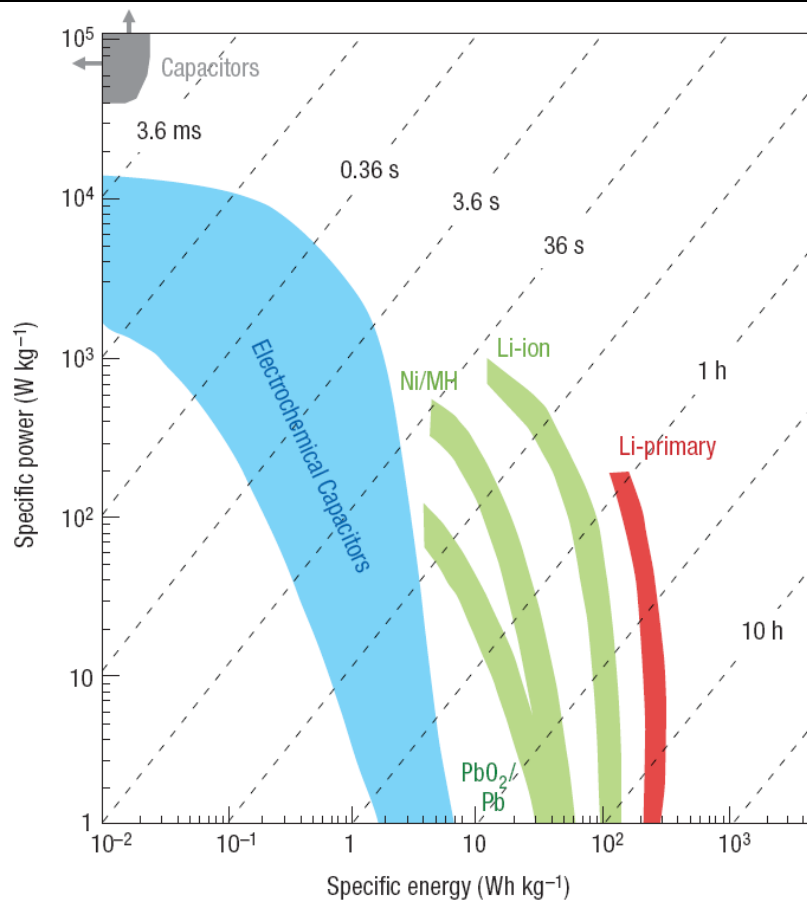


Figure 1-2 : Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage de l'énergie [16].

1.3. Les différents composants d'un supercondensateur

Les supercondensateurs peuvent se classer en trois grandes catégories selon leur mode de fonctionnement : les supercondensateurs électrostatiques également appelés EDLC, les pseudocondensateurs et les supercondensateurs hybrides.

1.3.1. Les différents types de supercondensateurs

1.3.1.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

Également appelés EDLC pour Electrochemical Double Layer Capacitor, ces systèmes sont constitués d'électrodes présentant des surfaces spécifiques nettement supérieures aux armatures des condensateurs diélectriques. Le matériau isolant qui servait de milieu diélectrique est remplacé par une solution électrolytique, réduisant la distance entre les électrodes et permettant l'adsorption des ions (en plus des électrons) à leur surface.

Le modèle de double couche a été décrit pour la première fois au 19^{ème} siècle par Von Helmholtz [17]. Il a notamment montré qu'en plongeant une plaque chargée dans une solution électrolytique, les ions se réorganisent en fonction de la distance par rapport à l'électrode. En étant loin de la surface, les ions sont distribués de manière hétérogène alors que près de l'électrode la distribution est plus homogène. Sur la surface de la plaque, les ions de charge opposée s'accumulent pour former une couche compacte tandis que les ions de même charge que l'électrode sont repoussés plus loin. Le modèle est représenté sur la Figure 1-3 a). En 1910, ce modèle est amélioré par Gouy et Chapman (Figure 1-3 b) qui prend en compte le désordre créé par l'agitation thermique [18,19]. Un peu plus tard, Stern combine les deux modèles en deux couches : certains ions adhèrent à l'électrode comme suggéré par Helmholtz (appelée couche Stern) tandis que d'autres ions solvatés restent dans la couche diffuse. Grahame [20] l'a modifié en proposant que certaines espèces ioniques ou non chargées puissent pénétrer la couche de Stern. Ce modèle propose l'existence de trois régions. La première région correspond aux ions adsorbés en surface de l'électrode. La seconde région regroupe les ions solvatés près

de la surface de l'électrode. Ces 2 premières régions sont compactes et constituent la couche de Stern. Enfin ce modèle inclut une 3^{ème} région diffuse au-delà de la couche de Stern.

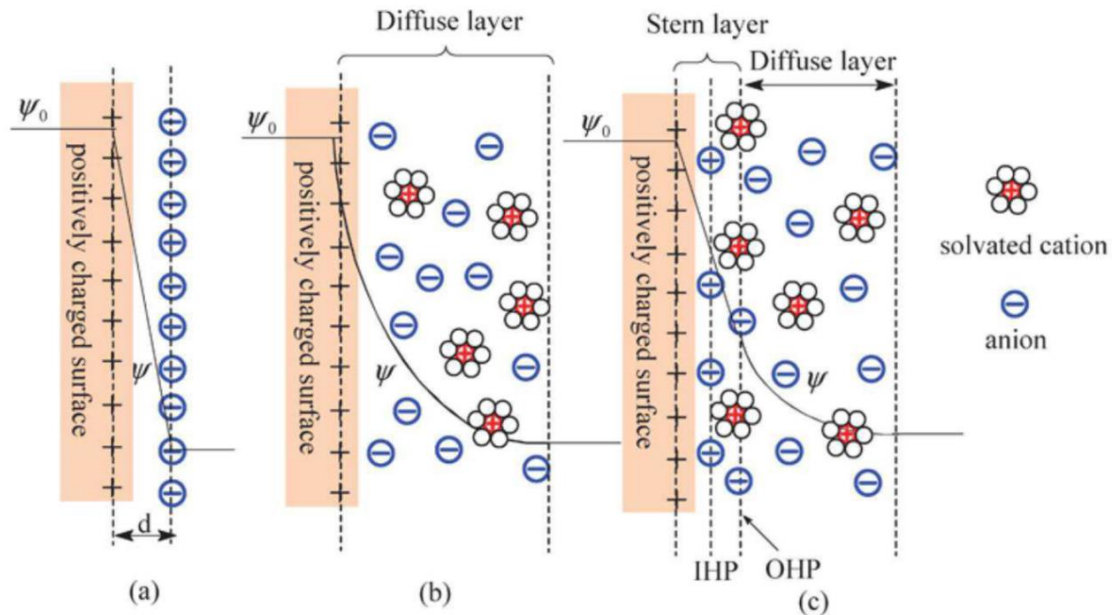


Figure 1-3 : Modèles de la double couche électrique sur une surface chargée positivement (a) le modèle Helmholtz, (b) le modèle Gouy-Chapman, (c) le modèle Grahame [20].

La formation de la double couche électrochimique aboutissant à la génération de charges comprend deux étapes : la dissociation des molécules de surface ainsi que l'adsorption des ions entre les électrodes et l'électrolyte. Pendant le processus de charge, les électrons se déplacent de l'électrode positive vers l'électrode négative à travers le circuit externe. Dans l'électrolyte, les cations se déplacent vers l'électrode négative tandis que les anions se déplacent vers la positive. Pendant la décharge, c'est l'inverse. En augmentant la surface spécifique, la quantité de charges stockées augmente et des densités de puissance élevées peuvent être atteintes avec des régimes de charge-décharge extrêmement rapides.

1.3.1.1.1. Quelques exemples de matériaux pour les EDLC

Les matériaux utilisés pour les EDLC sont principalement des matériaux carbonés développant des surfaces spécifiques importantes pour avoir le plus de quantités de charges possibles. Le carbone est avantageux notamment grâce à son faible coût, son abondance et sa bonne conductivité électronique.

Les carbones activés ont rapidement démontré un grand intérêt pour les EDLC. La synthèse de ces matériaux est peu coûteuse puisqu'ils peuvent être issus de charbon, de dérivés organiques naturels/synthétiques de types coquilles de noix de coco, bois ou polymères. Ils sont obtenus par calcination de ces précurseurs, suivis d'une étape d'activation avec par exemple de la potasse [21,22], de l'acide sulfurique [23] ou encore avec des chlorures [24]. Les surfaces spécifiques obtenues sont situées entre 1000 et 3000 m².g⁻¹ avec des tailles de pores allant des micropores (inférieur à 2 nm) jusqu'aux macropores (au-delà de 50 nm). Que ce soit en électrolyte aqueux ou organique, leurs performances se situent autour des 200 F.g⁻¹ [25–29]. Les dispositifs commerciaux utilisent majoritairement des électrolytes organiques qui possèdent de plus larges fenêtres de potentiel générant de meilleures densités d'énergie. Obtenus par voie sol-gel, les aérogels de carbone sont des matériaux intéressants pour les EDLC car ils peuvent atteindre des surfaces spécifiques intéressantes entre 700 et 3000 m².g⁻¹. La grande quantité de mésopores permet d'avoir des cinétiques de transport des ions élevées et permet d'atteindre des capacités entre 35 et 300 F.g⁻¹ [30–33]. Les nanotubes de carbone ont également été testés pour l'application EDLC. Ils ont été découverts en 1991, et peuvent être composés d'une ou plusieurs parois. Avec ces matériaux, les capacités atteintes oscillent entre 50 et 100 F.g⁻¹ [34,35]. On peut trouver également d'autres matériaux carbonés comme le graphène [36–39] ou encore les carbones en structure oignons [40–42].

1.3.1.2. Les pseudocondensateurs

Dans le but d'avoir des systèmes avec des meilleures densités d'énergie que les EDLC, les pseudocondensateurs ont vu le jour. Ce sont des dispositifs symétriques associant deux électrodes identiques à partir de matériaux ayant un comportement pseudocapacitif, c'est-à-dire des réactions faradiques en surface du matériau sur de multiples sites [43]. Ces réactions faradiques sont communes avec les batteries sur le mode de stockage, mais la quantité de charges accumulées est reliée à la tension appliquée comme pour les condensateurs. En général les matériaux utilisés sont les polymères conducteurs, les MXènes ou les oxydes de métaux de transition. La notion de pseudocapacitivité a été introduite la première fois par Conway avec ses travaux sur l'oxyde de ruthénium en montrant un voltamogramme très réversible et une forme rectangulaire bien définie [43].

1.3.1.2.1. Quelques exemples de matériaux pour les pseudocondensateurs

Les polymères conducteurs présentent de nombreux avantages en tant que matériaux d'électrodes, un faible coût de fabrication, un faible impact environnemental, une facilité de synthèse [44–46]. Ces matériaux sont rendus conducteurs grâce aux électrons délocalisés sur les cycles aromatiques le long de la chaîne carbonée. Les plus étudiés en tant que matériaux pseudocapacitifs sont le polypyrrole [47], la polyaniline [48,49] et le polythiophène [50,51] (Voir sur la Figure 1-4).

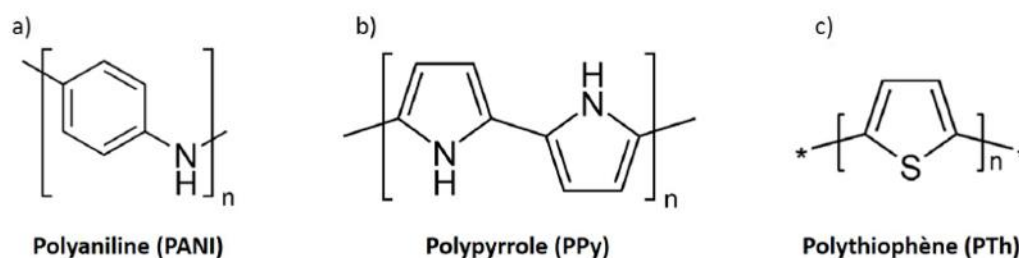


Figure 1-4 : Motif de a) la polyaniline, b) du polypyrrole et c) du polythiophène.

La synthèse des polymères conducteurs se fait généralement par oxydation chimique ou électrochimique et ils peuvent être dopés n ou p par l'ajout d'un contre-ion. Avec un anion une charge positive apparaîtra dans le polymère, ce sera un dopage de type p (forme oxydée). Le polymère peut également être obtenu en utilisant un contre-ion cationique (dopage de type n), on obtient ainsi la forme réduite. Beaucoup de polymères ont été testés, majoritairement en électrolyte aqueux ou organique et possèdent des capacitances de l'ordre d'une centaine de $F.g^{-1}$ pour des électrodes à base de polypyrrole [52,53] ou de polyaniline [49,54,55]. Malheureusement, le gonflement et le rétrécissement qui se produisent pendant le processus d'intercalation/désintercalation conduisent à la dégradation mécanique de l'électrode et à la détérioration des performances électrochimiques pendant le cycle, ce qui compromet leur application.

Naguib et al. [56] ont découvert en 2011 une nouvelle classe de matériaux 2D, les MXènes. Ces phases sont obtenues par le biais des matériaux MAX [57] grâce à un traitement dans l'acide fluorhydrique ou un mélange HCl/LiF qui permet d'éliminer l'élément A des phases MAX, où A est un élément issu des colonnes III A et IV A de la classification périodique [58]. La formule générale des MXènes peut s'écrire $M_{n+1}X_nT_y$ avec M, un métal de transition (de type Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf et Ta) ; X, du carbone et/ou de l'azote et T, un groupement fonctionnel de type O, OH ou F. La Figure 1-5 montre la représentation d'un MXène.

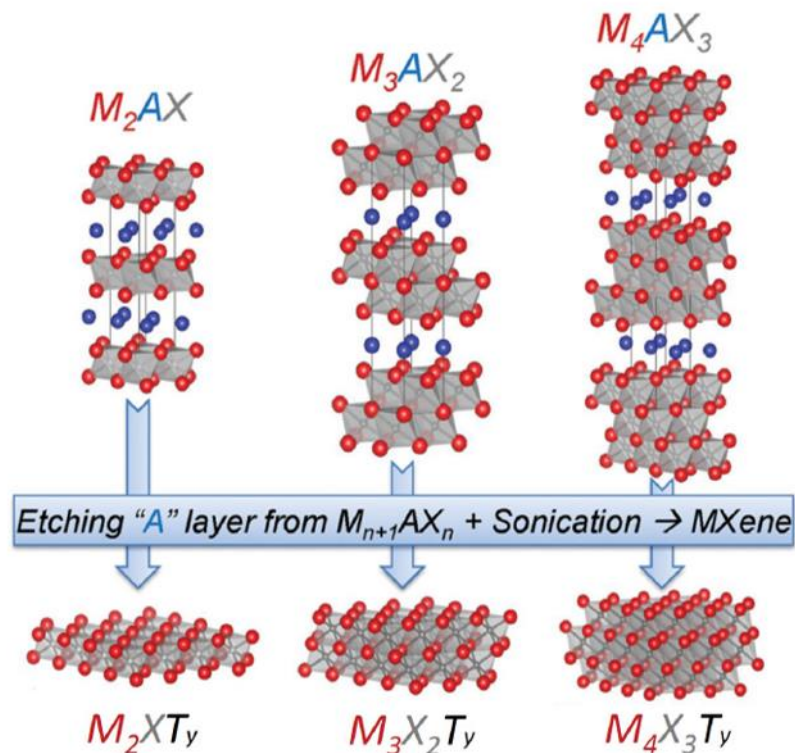


Figure 1-5 : Structure d'un phase MAX jusqu'à obtention d'une phase MXène [59].

Grâce à leur faculté à insérer facilement un grand nombre de cations ou des molécules organiques (comme l'hydrazine, le diméthylsulfoxyde ou l'urée [60]) ainsi qu'à leur très bonne valeur de conductivité électronique (entre 1000 et 6500 $S.cm^{-1}$), les MXènes sont très étudiés comme matériaux d'électrodes pour batterie lithium, non-lithium et supercondensateurs [61]. Plusieurs travaux font état de l'obtention de valeurs de capacitances comprises entre 30 et 325 $F.g^{-1}$ pour un MXène de formule $Ti_3C_2T_y$, dans H_2SO_4 [62,63] ou dans un électrolyte liquide ionique/acétonitrile [64].

On trouve aussi les oxydes de métaux de transition pour les pseudocondensateurs. En général, les oxydes de métaux de transition peuvent offrir une meilleure stabilité électrochimique que les polymères et une densité énergétique plus élevée que les matériaux carbonés conventionnels. Grâce à ses 9 états d'oxydation possibles, le composé RuO_2 (Figure 1-6) peut atteindre des capacitances supérieures à 700 $F.g^{-1}$ [65]. À cause d'un coût malheureusement élevé dû à sa rareté et une toxicité importante, son utilisation se réduit à des applications de niche.

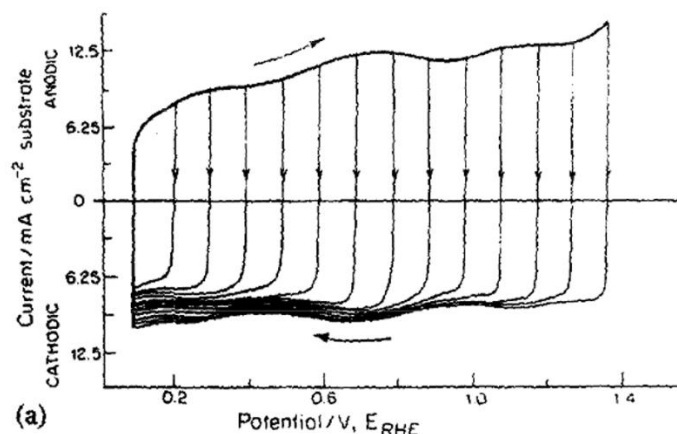


Figure 1-6 : Voltamétrie cyclique d'un film de RuO_2 dans H_2SO_4 [43].

D'autres oxydes de métaux de transition comme IrO_2 [66], NiO [67], et MnO_2 [68] sont des candidats potentiels grâce à leur faible coût (NiO et MnO_2) et leur compatibilité avec l'environnement [6]. Une partie de ce manuscrit présentera les électrodes à base de MnO_2 en raison de leur toxicité très faible et de leurs excellentes propriétés pseudocapacitives [16].

La Figure 1-7 montre le voltamogramme d'une électrode de MnO_2 dans un électrolyte aqueux ; les réactions d'oxydoréduction successives, rapides et réversibles de surface définissent la forme du voltamogramme, qui est proche de celle d'un EDLC. Le matériau présente une capacitance spécifique d'environ $150 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les électrolytes aqueux neutres cyclant sur une fenêtre de potentiel inférieur à 1 V.

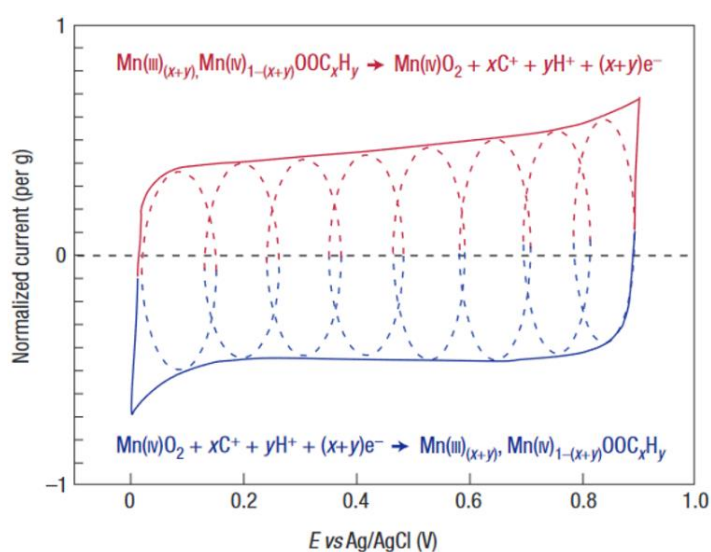


Figure 1-7 : Voltamogramme d'un MnO_2 cyclé dans K_2SO_4 0,1 M montrant les réactions d'oxydo-réduction à l'origine du comportement pseudocapacitif [16].

Chodankar et al. ont montré qu'un dispositif symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ avec un électrolyte sous forme de gel aqueux présentant une fenêtre de potentiel de 1,6 V et cyclant à une vitesse de balayage de 10 mV.s^{-1} permet de délivrer une capacitance de 120 F.g^{-1} [69]. Plus la vitesse de balayage augmente, plus les performances diminuent à cause de la difficulté que peuvent avoir les ions pour pénétrer l'intérieur des pores du matériau et les électrons pour aller du site électrochimiquement actif vers le collecteur de courant (la capacitance diminue par exemple à 87 F.g^{-1} à 100 mV.s^{-1}). La morphologie, la structure, la cristallinité sont d'autant de paramètres qui influencent les propriétés électrochimiques de MnO_2 . Cependant, le principal point faible de ces matériaux MnO_2 est leur faible conductivité électronique de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Incorporer d'autres éléments métalliques comme le cuivre, le nickel, le cobalt ou encore le fer permet de moduler les propriétés de conduction et ainsi les performances électrochimiques [70–73]. Les principales stratégies permettant d'améliorer les propriétés électrochimiques du MnO_2 seront décrites plus loin dans le manuscrit.

1.3.1.3. Les supercondensateurs asymétriques

Les supercondensateurs asymétriques sont caractérisés par l'utilisation de deux électrodes de nature différentes. Ces dispositifs associent généralement une électrode négative de carbone avec une électrode positive faradique ou pseudocapacitive. Lorsque l'une des deux électrodes présente un stockage essentiellement faradique, on parle souvent de supercondensateur hybride. Grâce au stockage faradique/pseudocapacitif d'une des électrodes, les supercondensateurs asymétriques peuvent atteindre de meilleures densités d'énergie que les EDLC alors que le stockage capacitif de la seconde électrode permet de maintenir de bonnes densités de puissance. De plus, la différence de nature entre les deux électrodes permet généralement d'élargir la fenêtre de potentiel lors du cyclage, menant également à de meilleures densités d'énergie.

1.3.2. Les séparateurs

Le séparateur fait partie des composants des dispositifs électrochimiques et est indispensable pour le bon fonctionnement du système. C'est une membrane poreuse placée entre les deux électrodes qui empêche le contact physique entre elles, permettant d'éviter les courts-circuits

entre les deux électrodes qui pourraient déclencher la conversion de l'énergie chimique en chaleur et causer des dommages irréversibles au système. Un séparateur doit être perméable aux ions tout en étant isolant des électrons. De plus, une bonne capacité d'absorption de l'électrolyte est nécessaire pour réduire la résistance interne. Enfin, le séparateur doit être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte, des matériaux d'électrode, et avoir une bonne stabilité en cyclage sous l'application d'un potentiel élevé. Sur la base de ces critères, les séparateurs sont généralement fabriqués à partir de membranes ou de films minces et très poreux. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les séparateurs sont la cellulose, les membranes polymères et les fibres de verre. Commercialement, les plus utilisées sont les membranes Celgard® en polypropylène poreux. Leur grande porosité (55%) permet aux ions de circuler facilement d'une électrode à l'autre. Les séparateurs sont directement liés à la sécurité des dispositifs électrochimiques, c'est pourquoi les recherches récentes se concentrent sur des séparateurs avancés à haute stabilité. La fonctionnalisation ou hybridation (matériau inorganique/polymère) sont des stratégies développées pour améliorer leurs propriétés [74].

1.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte est un élément essentiel dans les dispositifs électrochimiques puisque les électrodes positives et négatives sont interconnectées par celui-ci. Grâce au déplacement des ions, un électrolyte permet le passage du courant. Il existe des électrolytes liquides (liquides aqueux, organiques et ioniques) [75,76] ou solides (polymères, verres, céramiques...) [77]. La stabilité électrochimique et la conductivité ionique sont les deux principaux critères de sélection d'un électrolyte. La stabilité électrochimique détermine la fenêtre de potentiel qui sera utilisée et a une grande influence sur la densité d'énergie et la densité de puissance. La conductivité ionique, quant à elle, affecte la résistance interne et influence grandement la densité de puissance. Les électrolytes aqueux comprennent en général des solutions acides comme par exemple HCl et H₂SO₄, alcalines avec NaOH et KOH, et à « pH neutre » avec par exemple Na₂SO₄ ou K₂SO₄. Ils sont largement utilisés pour leur conductivité ionique élevée allant jusqu'à ~ 1 S.cm⁻¹. Cependant, la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes aqueux est de 1,23 V, ce qui se traduit par une fenêtre de tension étroite généralement inférieure à 1 V et donc une faible densité d'énergie. Pour résoudre ce problème, des électrolytes organiques peuvent être utilisés. Ils présentent une fenêtre de potentiel ayant une stabilité électrochimique beaucoup plus grande (jusqu'à ~ 3 V), ce qui entraîne une densité d'énergie élevée. En

contrepartie, la conductivité ionique diminue conduisant à des densités de puissance plus faibles. Parmi les électrolytes organiques, l'acétonitrile et le carbonate de propylène (PC) sont les solvants les plus couramment utilisés. Malheureusement l'utilisation d'électrolytes organiques génère des préoccupations environnementales ainsi que des problèmes de sécurité. Une augmentation supplémentaire de la fenêtre de tension peut être obtenue en utilisant des liquides ioniques comme électrolytes. Les liquides ioniques sont des sels dont le point de fusion est inférieur à 100°C. Ils comportent de nombreux avantages comme une faible pression de vapeur, une large fenêtre de stabilité électrochimique et de bonnes propriétés thermiques [78]. Néanmoins, ils ont une conductivité ionique limitée, une viscosité élevée et une faible mouillabilité, notamment à température ambiante, ce qui peut réduire considérablement les performances énergétiques. Considéré comme des électrolytes pour le lithium-ion, les électrolytes water-in-salt (WISE), qui sont des électrolytes très concentrés en sel dans l'eau, peuvent être appliqués aux supercondensateurs. Leur très grande concentration en sel permet de cycliser sur une large fenêtre de potentiel mais cette concentration peut limiter la conductivité ionique à cause de sa viscosité [79]. Pour notre application, afin d'obtenir des densités de puissance élevées et de développer des dispositifs respectueux de l'environnement et sûrs, les électrolytes aqueux seront utilisés.

1.3.4. Les collecteurs de courant

Le collecteur de courant fait également partie des composants essentiels du dispositif car il assure le contact électrique entre le matériau de l'électrode et le circuit. La plupart des collecteurs de courant sont des métaux car ils sont très bons conducteurs électroniques. Ils doivent présenter un bon contact avec l'électrode. De cette façon, l'utilisation du matériau actif peut être maximisée et la résistance interne du dispositif est minimisée. L'utilisation de grilles, de traitements de surface ou de la nanostructuration du collecteur peuvent être développées pour y parvenir. Une autre caractéristique importante est la stabilité chimique du collecteur de courant par rapport à l'électrolyte, car elle peut fortement affecter la durée de vie et les performances du dispositif. Lorsqu'un électrolyte acide est utilisé, en raison de sa nature hautement corrosive, certains matériaux métalliques résistants à la corrosion comme l'or sont utilisés. Pour réduire le coût, les matériaux à base de carbone peuvent être prometteurs. Pour les électrolytes alcalins, les collecteurs de courant au nickel sont couramment utilisés en raison de leur coût relativement faible et de leur bonne stabilité chimique et électrochimique (dans de

telles conditions). Pour augmenter la surface active du matériau, la mousse de nickel est souvent utilisée. En raison de leur nature moins corrosive, les électrolytes aqueux neutres peuvent offrir plus de choix pour les collecteurs de courant comme l'inox, l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) ou les matériaux à base de carbone. Dans le cas des électrolytes organiques, la majorité des dispositifs utilisent l'aluminium comme collecteur de courant. L'aluminium a une densité relativement faible, et peut être stable sur une plage de potentiel assez large (jusqu'à 3 V). Cependant, en raison d'une passivation spontanée de la surface en présence d'oxygène ou d'eau conduisant à la formation d'une couche isolante d' Al_2O_3 , ils ne peuvent être utilisés en milieu aqueux. En concevant de nouveaux collecteurs de courant avec des systèmes hiérarchiques appropriés de macropores, mésopores et micropores, un équilibre de transport efficace de l'électrolyte, des ions et des électrons peut être atteint. De plus, les collecteurs de courant non conventionnels tels que les papiers en fibre de carbone, les textiles en coton conducteurs, les chiffons en carbone, ou les éponges par exemple, offrent de nouveaux designs pour diverses applications.

1.3.5. Quelques applications des supercondensateurs

Les supercondensateurs sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Dans le domaine de l'automobile, ils sont très intéressants pour les fonctions de démarrage dans le système stop and start des voitures ainsi que pour la récupération d'énergie au freinage. Cette dernière application est également ciblée dans le domaine des transports collectifs urbains comme le bus ou le tramway. Avec l'essor du très haut débit et des nouvelles technologies, les supercondensateurs peuvent être appliqués aux centres de traitement des ressources et au stockage des données numériques. Ils peuvent également être utilisés en tant qu'alimentation de secours à court terme en fournissant une alimentation stable sans coupure sur le réseau principal. Les supercondensateurs peuvent également être utilisés en complémentarité avec une batterie ou une pile à combustible dans les applications où la batterie ne peut répondre en terme de puissance.

1.3.6. Stratégie d'amélioration des supercondensateurs

1.3.6.1. En jouant sur le dispositif

1.3.6.1.1. Dispositif asymétrique

Toujours dans l'objectif d'atteindre des densités d'énergie plus élevées, une stratégie consiste à augmenter la fenêtre de potentiel en utilisant deux matériaux d'électrodes différents. Une électrode capacitive et une électrode pseudocapacitive peuvent par exemple être assemblées dans un seul dispositif pour former un système asymétrique. Les plages de potentiel de travail de chaque électrode étant différentes, il est possible d'étendre la fenêtre de potentiel de travail du système complet et ainsi obtenir de meilleures performances énergétiques et de puissance. Ceux-ci couvrent une large gamme de combinaisons d'électrodes permettant d'améliorer les performances globales du dispositif.

1.3.6.1.2. Dispositif hybride

Les dispositifs hybrides associent une électrode de type batterie avec une électrode capacitive de supercondensateur de type EDLC (carbone) [80] ou une électrode pseudocapacitive [81]. Pendant le cyclage les cations et anions vont migrer vers chacune des électrodes, des réactions d'oxydoréduction se produisent au niveau de l'électrode de batterie tandis que les ions vont être adsorbés sur l'autre électrode. L'utilisation d'une électrode de type batterie permet d'élargir la fenêtre de potentiel, et la bonne capacité de cette dernière améliore la densité d'énergie du dispositif. Dans la littérature, quelques systèmes ont été étudiés avec l'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 [82] ou encore PbO_2 [83] face à une négative de carbone. Cependant, les réactions faradiques mises en jeu à l'électrode positive diminuent la tenue en cyclage du système.

1.3.6.2. En jouant sur la nature des électrodes

Plutôt que de se concentrer sur le dispositif, il est également possible de se focaliser directement sur les électrodes pour améliorer les performances en associant au sein d'une même électrode deux composés (matériaux hybrides ou composites), l'un capacitif et l'autre avec des propriétés

pseudocapacitives. Les oxydes de métaux pour qui la conductivité électronique est en général un frein à leur utilisation peuvent être associés avec des polymères conducteurs. On retrouve des travaux sur des composites RuO_2 /polyaniline [84], Fe_2O_3 /polypyrrole [85] ou encore MoO_3 /polypyrrole [86]. Les oxydes de métaux de transition n'étant pas reconnus pour détenir des surfaces spécifiques très importantes, ils peuvent être associés aux carbones poreux pour optimiser les performances du matériau. On retrouve notamment des travaux avec des nanotubes de carbones tels que RuO_2 /CNT [87], Co_3O_4 /CNT [88] ou encore avec V_2O_5 /CNT [89].

1.4. Conclusion du 1^{er} chapitre

Cette première partie a permis de décrire les différents systèmes de stockage réversible de l'énergie. Selon la nature des matériaux d'électrodes le mécanisme de stockage est différent, et c'est ce dernier qui influencera grandement les densités d'énergie et de puissance. S'écarter du classique supercondensateur électrostatique en associant une électrode positive pseudocapacitive ou faradique avec une électrode négative de carbone peut permettre d'atteindre des performances intéressantes en densité de puissance et d'énergie. Au vu de leurs propriétés, les supercondensateurs sont des dispositifs prometteurs pour être utilisés en complémentarité avec les batteries. Grâce aux mécanismes très rapides de charge/décharge, ils peuvent fournir de grandes quantités d'énergie sur des temps très courts sans effets secondaires tels que le chauffage et la réduction de la durée de vie. Leur grande durée de vie est également un atout de taille pour les applications dans l'automobile ou la récupération d'énergie.

Pour atteindre de meilleures performances, il est crucial d'améliorer les propriétés intrinsèques du matériau d'électrode. C'est pour cela que concevoir de nouveaux matériaux toujours plus performants est un point clé dans l'amélioration des dispositifs du stockage de l'énergie. La prochaine partie va se focaliser sur les oxydes de métaux à base de cobalt et de manganèse. Ces oxydes de métaux peuvent être très intéressants par rapport à certains matériaux carbonés utilisés dans les dispositifs de type supercondensateur, mais la surface spécifique limitée de ces matériaux inorganiques ou la faible conduction électronique des oxydes de manganèse peuvent être un point limitant de taille. Dans l'objectif d'obtenir des matériaux toujours plus performants, un état de l'art sur les matériaux au cobalt, au manganèse ainsi que sur les possibilités d'amélioration de ces phases sera réalisé. Les voies d'amélioration des oxydes de

métaux comme la nanostructuration, la conception de nouvelles architectures de matériau, l'obtention de phases composites par exfoliation/réempilement ou l'ajout d'hétéroatome seront abordées.

Chapitre 2

2. État de l'art sur les matériaux d'électrodes à base de cobalt et de manganèse

Les oxydes de métaux de transition sont très étudiés en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur. Leur grande facilité à faire des réactions d'oxydoréduction en surface (comportement pseudocapacitif) ou des réactions d'oxydoréduction au cœur du matériau (comportement faradique) présente un intérêt fort pour améliorer la densité d'énergie des supercondensateurs. Le composé RuO_2 est très vite apparu comme un excellent candidat pour les supercondensateurs, notamment grâce à sa très bonne conductivité électronique, ses multiples états d'oxydation possibles et sa grande réversibilité au cours du cyclage. Cependant le matériau étant toxique et assez coûteux, son application s'en retrouve limitée. Très vite beaucoup se sont tournés vers les oxydes de cobalt et manganèse. Largement utilisés dans les électrocatalyseurs et les batteries secondaires, les oxydes de cobalt ont également été étudiés en tant que matériau d'électrode pour l'application supercondensateur. Ils démontrent un excellent comportement redox réversible, peuvent être synthétisés avec des surfaces spécifiques élevées et présentent une conductivité électronique élevée lorsqu'ils contiennent du cobalt tétravalent [90]. De même, les oxydes de manganèse sont très étudiés. Leur abondance naturelle, le faible coût de fabrication et les bonnes propriétés pseudocapacitives en font des matériaux de choix pour les supercondensateurs. Cependant, leur faible conductivité électronique associée à une faible capacité à haut régime restent à améliorer pour être de sérieux candidats pour des applications à grande échelle.

Tout d'abord ce chapitre va se concentrer sur l'état de l'art concernant différentes phases au cobalt, leurs performances électrochimiques et quelques pistes d'améliorations pour optimiser ces dernières. La seconde partie se focalisera sur les matériaux à base de manganèse et développera des stratégies pour améliorer des performances électrochimiques de ces phases en

les associant avec d'autres matériaux/éléments prometteurs, notamment à base de cobalt, pour améliorer les propriétés limitantes des composés MnO_2 .

2.1. État de l'art sur les matériaux au cobalt

Largement utilisés dans les électrocatalyseurs et les batteries secondaires, les composés à base de cobalt sont intéressants pour leur capacitance théorique élevée allant jusqu'à plus de 3000 F.g^{-1} pour un hydroxyde de cobalt cyclant dans KOH 5,5 M dans la fenêtre de potentiel -0,05-0,5 V vs Hg/HgO [91,92]. Plusieurs travaux se sont concentrés sur les phases au cobalt telles que l'oxyde Co_3O_4 , l'hydroxyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou les oxyhydroxydes CoOOH pour leurs propriétés électrochimiques intéressantes en supercondensateur. Ces phases présentent une grande variété de structure, de composition chimique, de degré d'oxydation du cobalt et de propriétés électrochimiques. En général pour améliorer les propriétés électrochimiques, la nanostructuration est un chemin souvent emprunté, notamment pour augmenter la surface spécifique car cela permet de rendre accessible plus de sites électrochimiquement actifs en surface et raccourcit aussi les chemins de diffusion.

2.1.1. L'oxyde de cobalt Co_3O_4

La phase Co_3O_4 est une spinelle directe qui peut s'écrire suivant la formule générale AB_2O_4 , avec A un cation divalent en site tétraédrique et B un cation trivalent en site octaédrique [93]. La structure de ce matériau est une structure compacte cubique à faces centrées où le cation divalent occupe 1/8 des sites tétraédriques et le cation trivalent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres oxygénés contenant les ions Co^{3+} partagent les arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Ce réseau possède des tunnels laissés par les octaèdres vacants. Les ions Co^{2+} quant à eux sont placés en site tétraédrique à l'intersection des tunnels en partageant des sommets avec les octaèdres. La structure est représentée sur la Figure 2-1.

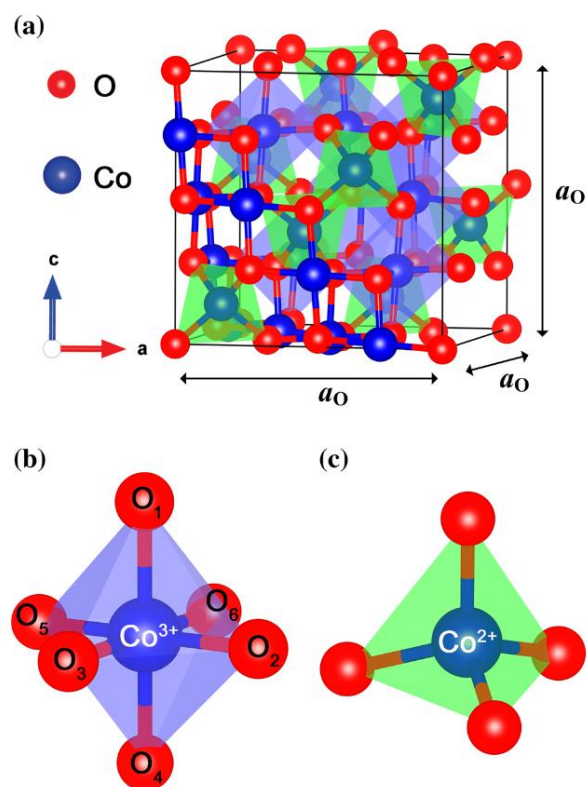
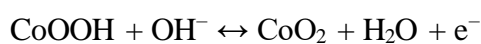


Figure 2-1 : a) Structure de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , b) octaèdre contenant le Co^{3+} et c) tétraèdre contenant le Co^{2+} [94].

En électrolyte alcalin, les réactions d'oxydo-réduction impliquées dans le mécanisme de stockage des charges peuvent être décrites de la manière suivante :



Plusieurs voies de synthèse sont possibles pour obtenir la spinelle Co_3O_4 comme par exemple par synthèse hydrothermale en autoclave [95], par électrodéposition [96,97] ou par précipitation [98]. Par voie hydrothermale, Chen et al. ont reporté des capacités de 279 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} dans KOH 2 M sur la fenêtre de potentiel 0-0,5 V vs Hg/HgO. Par électrodéposition, Jagdale et Xiao obtiennent des capacités de 248 F.g^{-1} (-0,2-0,5 vs SCE dans KOH 1 M) et 414 F.g^{-1} (0,0-0,55 vs Hg/HgO dans KOH 2 M) respectivement. Enfin, par précipitation, Godillot et al. ont synthétisé l'oxyde Co_3O_4 avec une capacité de 320 F.g^{-1} obtenue en cyclant sur 0,6 V dans KOH 8 M + NaOH 0,5 M + LiOH 0,5 M.

2.1.2. Les hydroxydes de cobalt α -Co(OH)₂ et β (II)-Co(OH)₂

Pour les hydroxydes de cobalt, le degré d'oxydation du cobalt est +2. On distingue deux phases pour les hydroxydes de cobalt, la phase α et la phase β (II). L'hydroxyde de cobalt β (II)-Co(OH)₂ adopte une structure de type brucite Mg(OH)₂. Les oxygènes présentent un empilement hexagonal compact de type AB AB, les protons se trouvent au-dessus et en dessous des atomes d'oxygènes avec des liaisons OH parallèles à l'axe c et se positionnent dans les sites tétraédriques. La phase β (II) cristallise dans le système trigonal P-3m1 où les paramètres de maille « a » et « c » sont respectivement égaux à la distance métal-métal dans le feuillet CoO₂ et à la distance séparant deux couches de cobalt [99]. Le composé est également caractérisé par sa couleur rose, il n'est pas stable à l'air et s'oxyde dans le temps en Co₃O₄ [100]. La structure de l'hydroxyde β (II)-Co(OH)₂ est représentée sur la Figure 2-2.

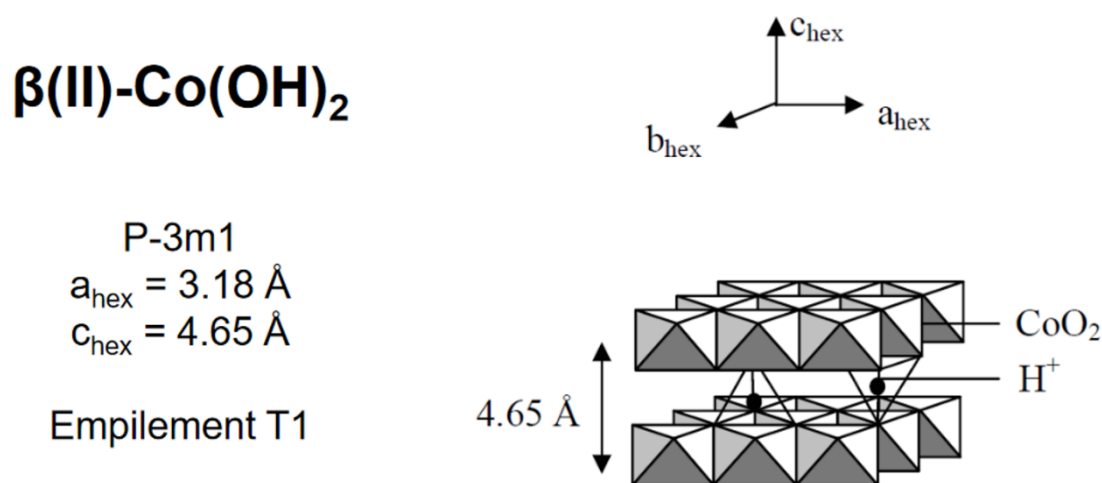


Figure 2-2 : Structure de l'hydroxyde de cobalt β (II)-Co(OH)₂.

La phase α dérive de la phase β (II) par l'insertion d'anions comme NO₃⁻ ou Cl⁻ entre les feuillets et est constituée de feuillets non stœchiométriques de Co(OH)_{2-x}, la charge étant compensée par les anions [101]. Ce matériau présente une structure turbostratique car les feuillets de CoO₂ s'empilent de manière aléatoire, ce qui entraîne des raies (10l) larges en diffraction [102]. Le composé, reconnaissable par sa couleur bleue et présenté sur la Figure 2-3, est de nature instable et se transforme en β (II)-Co(OH)₂.

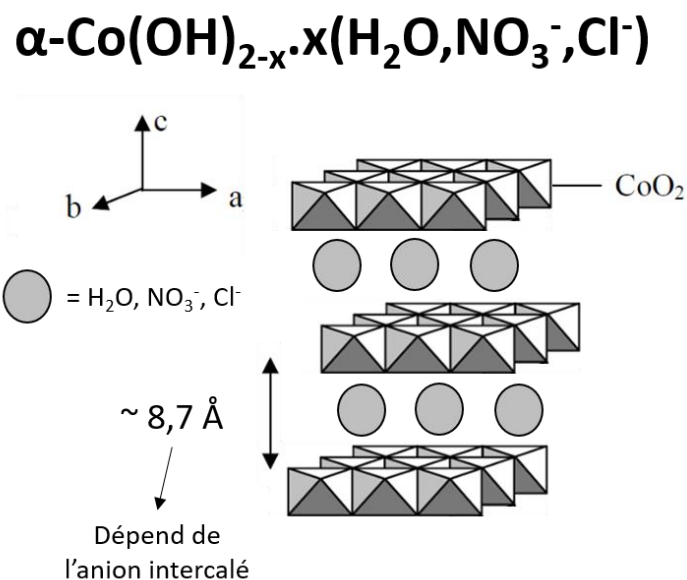


Figure 2-3 : Structure de l'hydroxyde de cobalt $\alpha\text{-Co(OH)}_{2-x}\cdot x(\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-)$.

2.1.3. Propriétés électrochimiques des hydroxydes de cobalt

Wang et al. ont élaboré l'hydroxyde de cobalt α par précipitation et testé le matériau en électrolyte basique KOH 2 M. La morphologie développée en forme de fleur permet d'atteindre une capacitance de $369 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ à $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ [103]. Ranganatha et al. ont également reporté la synthèse de cette même phase mais par voie sol-gel. Une capacité de $430 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ à $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ dans KOH 6 M a été enregistrée [104].

Jana et ses collaborateurs se sont penchés sur la synthèse des deux hydroxydes de cobalt. $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ a été synthétisé à partir du chlorure de cobalt et de l'ammoniaque. Une fois le pH ajusté par ce dernier, l'ensemble est transféré en autoclave fermé. Toujours en suivant le même protocole et en ajoutant le liquide ionique BmimBF₄ dans le milieu réactionnel, la synthèse mène à l'obtention de l'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co(OH)}_2$. La phase α dénote une capacitance de $613 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ à $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ alors que $1066 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ à $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ sont reportés pour le polymorphe β . La différence de performances entre les deux hydroxydes peut s'expliquer par la présence des anions entre les feuillets qui limitent l'insertion des espèces électrochimiquement actives dans les sites de la phase alpha [105]. La synthèse de l'hydroxyde β est également possible par électrodéposition. Une capacitance de $736,5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ a été atteinte dans KOH 1 M sur la plage de potentiel $-0,2\text{-}0,5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) pour une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, par Aghazadeh et son groupe [106].

Cao et al. ont fait croître par voie hydrothermale un réseau de nanocones de β -Co(OH)₂. Le matériau obtenu est bien cristallisé et possède une rétention de capacité de 88% après 3000 cycles avec une capacitance initiale de 562 F.g⁻¹ à 2 A.g⁻¹ [107].

Comme dans les travaux de Jana et al., certains groupes ont reporté la synthèse d'hydroxydes de cobalt avec des liquides ioniques. Ces derniers sont des sels ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Cette notion de liquide ionique a été introduite la première en 1943 par Barrer [108]. En jouant sur la partie anionique ou cationique, les propriétés des liquides ioniques sont très modulables. Ils peuvent être utilisés comme solvants, comme templates, ou encore comme réactifs pour la synthèse de nanoparticules inorganiques ou hybrides à morphologies contrôlées [109–114]. Ils peuvent également fonctionnaliser les nanoparticules durant la synthèse pour apporter de nouvelles propriétés [115–117]. Récemment Olchowka et al. [100] ont réalisé, par une approche de sonochimie, la fonctionnalisation en surface du β (II)-Co(OH)₂ par le liquide ionique EmimBF₄. Le liquide ionique a ici un rôle multiple. Tout d'abord il améliore significativement la stabilité et les performances électrochimiques du matériau au cobalt. Cette fonctionnalisation de surface par EmimBF₄ augmente les propriétés de transport et améliore fortement la capacité ainsi que la rétention de capacité à des densités de courant plus élevées par rapport au matériau sans liquide ionique Co(OH)₂ (113,5 C/g contre 59,2 C/g à 1 A.g⁻¹ pour des électrodes d'environ 13 mg.cm⁻²). De plus, l'enveloppe protectrice formée par le liquide ionique stabilise le matériau d'électrode au cours du cyclage dans l'électrolyte alcalin KOH et protège le matériau de l'oxydation lors du passage à l'air libre. Toujours dans les matériaux hydrides avec des liquides ioniques, Choi et al. ont obtenu le matériau β (II)-Co(OH)₂ par voie ionothermale avec le liquide ionique BmimBF₄. Par rapport au matériau initial, le matériau hydride possède une capacitance deux fois plus grande avec 859 F.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ dans KOH 3 M (Figure 2-4). Les mesures de spectroscopie IR et XPS, combinées aux résultats obtenus par calcul DFT, ont également montré que le liquide ionique fonctionnalise la surface du matériau, ce qui engendre une diffusion plus rapide des ions et facilite l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le Co(OH)₂ [116].

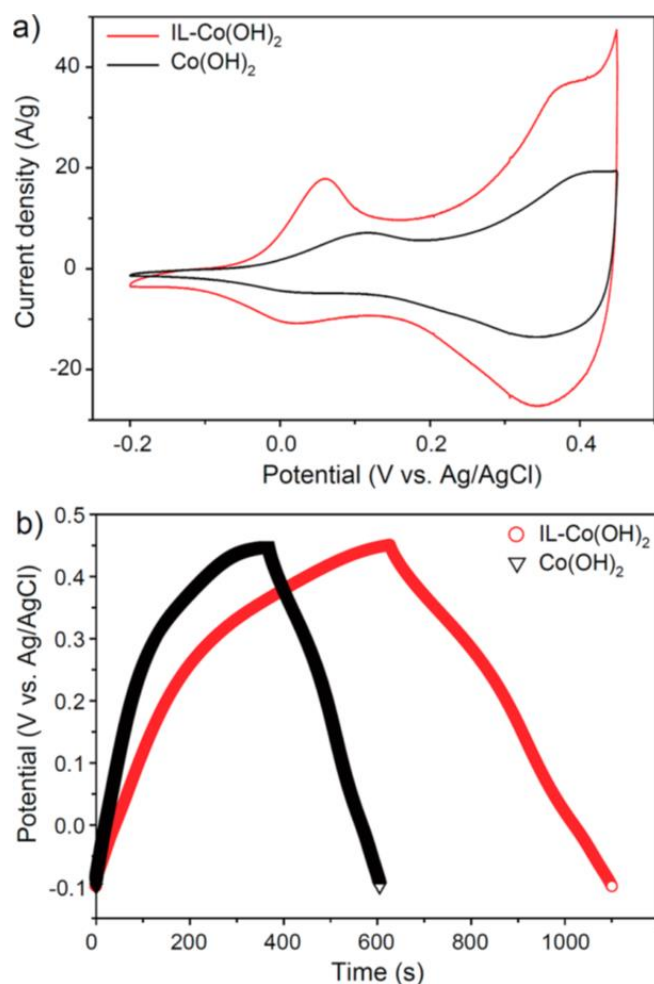


Figure 2-4 : a) Courbes de voltamétrie cyclique à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et b) charge/décharge en mode galvanostatique à $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ du $\text{Co}(\text{OH})_2$ et du $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{liquide ionique}$ dans $\text{KOH } 3 \text{ M}$ [116].

2.1.4. Les oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ et $\gamma\text{-CoOOH}$

Ce sont des phases lamellaires à base de feuillets CoO_2 . La phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\text{-}3\text{m}$ [118]. Le matériau est souvent décrit avec une maille hexagonale. L'empilement des ions oxygènes est de type P3 (AB BC CA) et l'espace interfeuille est constitué de prismes à base triangulaire partageant entre eux des arêtes. Chaque prisme partage une face avec un octaèdre CoO_6 et 3 arêtes avec 3 octaèdres CoO_6 du feuillet suivant. Les protons se situent sur les arêtes de chaque prisme entre deux atomes d'oxygène. Idéalement le degré d'oxydation moyen est +3, mais il a été démontré que le degré d'oxydation moyen du cobalt au sein des oxyhydroxydes est supérieur, indiquant la présence de cobalt +4 [90]. L'excédent de charge négative dans les feuillets est compensé par la présence

d'ions H^+ et Na^+ entre les feuillets. La structure de l'oxyhydroxyde $\beta(III)$ -CoOOH est présentée sur la Figure 2-5.

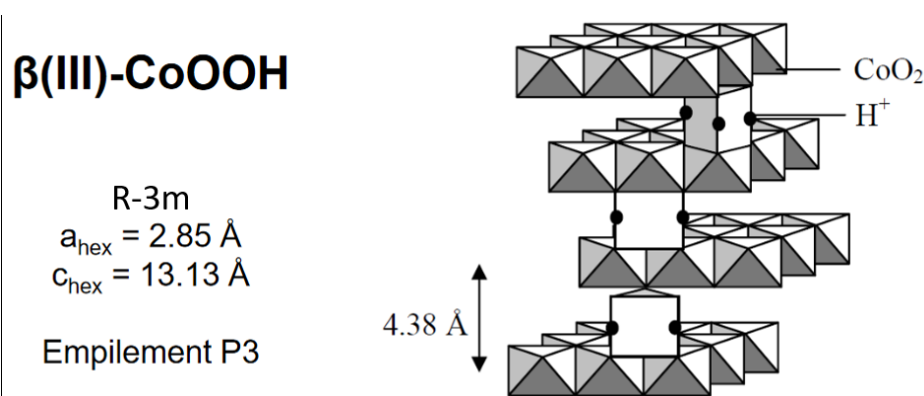


Figure 2-5 : Structure de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(III)$ -CoOOH.

La phase γ -CoOOH diffère de la phase $\beta(III)$ -CoOOH notamment par la présence dans l'interfeuille de molécules H_2O en plus des ions alcalins, ce qui entraîne une forte augmentation de la distance interfeuille. La formule générale peut s'écrire sous la forme $H_xA_y(H_2O)_zCoO_2$. Le degré d'oxydation moyen du cobalt varie entre 3 et 3,66 [90,119,120]. L'empilement des oxygènes est de type P3 et la phase cristallise dans le groupe d'espace R3m. La structure de l'oxyhydroxyde γ -CoOOH est présentée sur la Figure 2-6.

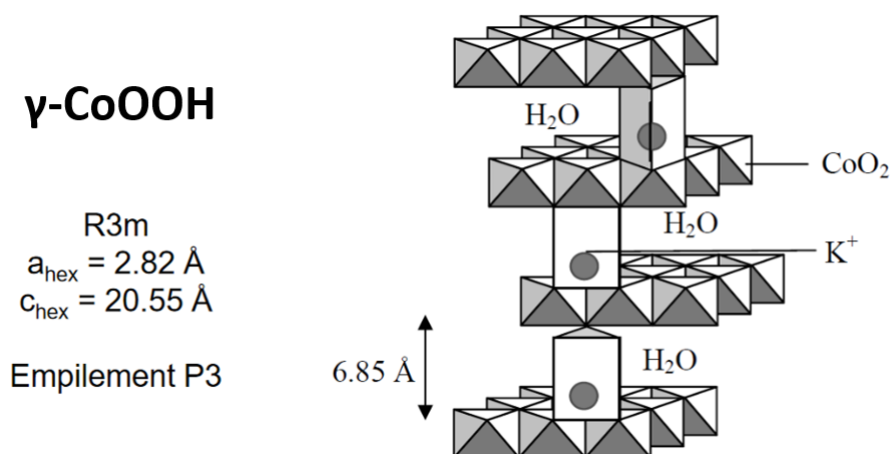


Figure 2-6 : Structure de l'oxyhydroxyde de cobalt γ -CoOOH.

Quelques articles rapportent l'utilisation de cette phase en tant qu'additif conducteur pour les batteries nickel-métal hydrure [121,122]. Aguilera et al. ont synthétisé la phase γ -CoOOH par électrodeposition suivi d'une oxydation dans KOH pour une application dans le stockage de

l'énergie. Une capacité de 89.3 mAh.g^{-1} est enregistrée pour une densité de courant de 1 mA.g^{-1} [123].

La phase γ -CoOOH a été très peu étudiée dans la littérature au contraire de la phase β (III)-CoOOH qui a fait l'objet d'une multitude d'investigations dans la littérature et a également été étudiée en association avec du carbone [124,125]. La suite de ce chapitre va se focaliser sur plusieurs approches pour améliorer les performances de la phase β (III)-CoOOH.

2.1.5. Nanostructuration du β (III)-CoOOH par différentes stratégies de synthèse

La nanostructuration a pour but d'améliorer la surface spécifique, un paramètre important pour l'application en supercondensateur. Si la surface spécifique est plus grande, il y a une meilleure accessibilité de l'électrolyte au sein du matériau et plus de sites électrochimiquement actifs permettant d'utiliser une plus grande partie du matériau d'électrode. La nanostructuration peut potentiellement faciliter le transport des charges et améliorer la capacité du matériau lors de charges/décharges plus rapides. La surface spécifique est très dépendante de la morphologie du matériau. Par conséquent, le contrôle des dimensions et de la morphologie des matériaux d'électrode est très important pour contrôler les propriétés électrochimiques.

Quelques travaux ont permis de synthétiser des oxyhydroxydes de cobalt avec différentes valeurs de surfaces spécifiques pour l'application en catalyse ou en supercondensateur. Du et al. ont reporté la synthèse d'oxyhydroxyde de cobalt sous forme de nanodisques par voie hydrothermale en partant de l'acétate de cobalt et d'éthylène glycol pour une application en électrocatalyse. Les mesures de surface BET sous N_2 permettent de donner une valeur de surface spécifique de $201,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [126]. La morphologie des nanodisques ainsi que les mesures de surface spécifique sont montrées sur la Figure 2-7 a) et b). Par une voie de synthèse plus originale, Wen et al. ont élaboré l'oxyhydroxyde de cobalt en faisant complexer le cobalt avec du nitrate et de l'urée. Le complexe est décomposé par traitement thermique, puis subit une dernière étape d'oxydation avec H_2O_2 . La morphologie obtenue n'est pas clairement identifiable, l'aspect du matériau s'apparentant à un amas de nanoparticules très fines. L'oxyhydroxyde obtenu présente une grande surface spécifique de $241 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et une capacitance de 135 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} . Au vu des valeurs de surface spécifique, on pouvait s'attendre à des performances plus élevées pour ce composé. Cependant la concentration de l'électrolyte

utilisé ici, 1 M de KOH, est sûrement un facteur limitant. Avec une concentration supérieure en KOH, des valeurs de capacité/capacitance plus grandes auraient pu être atteintes [127]. Les nanoparticules obtenues par Wen et al. ainsi que les mesures d'adsorption de gaz par N_2 sont montrées sur la figure 2-5 c) et d). Enfin Raj et al. rapportent la synthèse du $\beta(III)$ -CoOOH par voie hydrothermale sous forme de nanotiges en partant de sulfate de cobalt et de persulfate de potassium. La capacitance reportée est de $198 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ dans KOH 3 M avec un grammage de $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une surface spécifique en dessous des 2 précédents travaux cités de $57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [128]. La figure 2-5 e) et f) montre les clichés des nanotiges ainsi que les mesures BET du matériau.

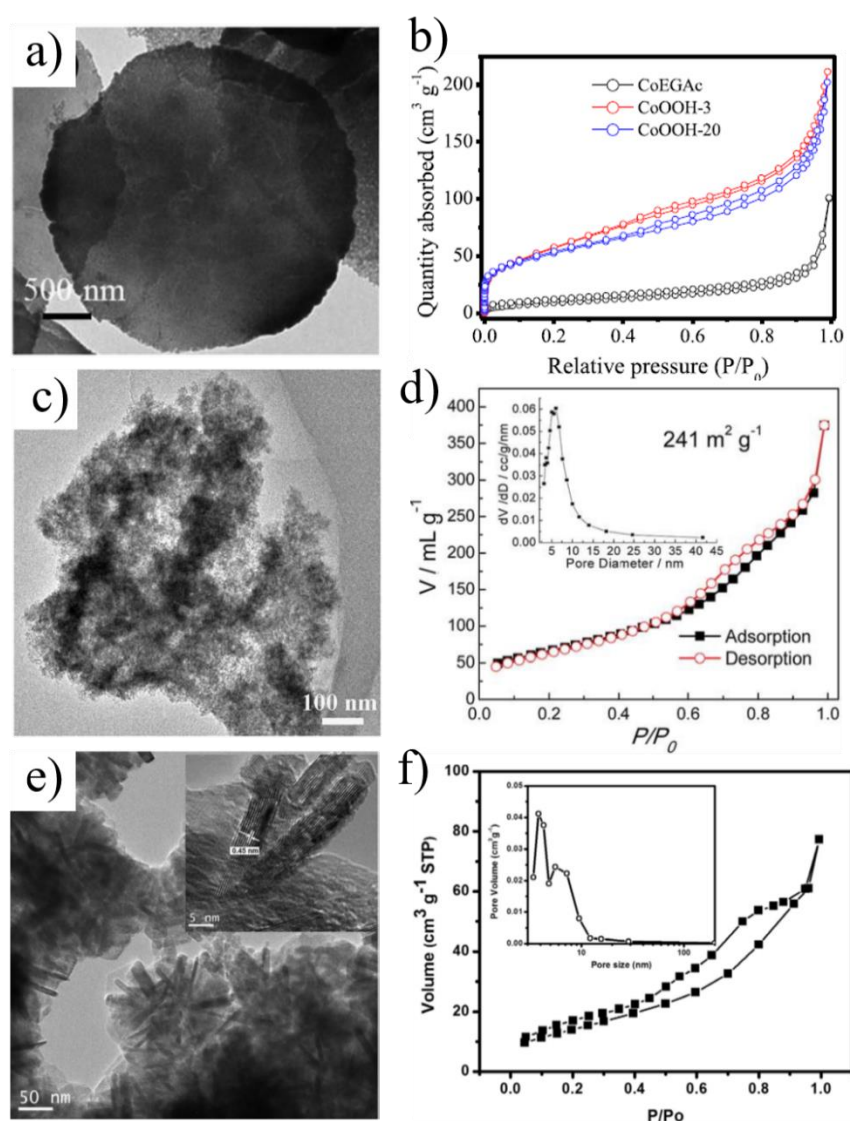


Figure 2-7 : Microscopie électronique en transmission de plusieurs oxyhydroxydes de cobalt ainsi que les mesures de surfaces spécifiques des nanodisques de Du [126] a) et b), des nanoparticules de Wen [127] c) et d), des nanotiges de Raj [128] e) et f).

L'effet de la nanostructuration par la synthèse est clairement visible sur les surfaces spécifiques, mais l'impact sur les performances électrochimiques est difficilement mesurable car d'autres paramètres varient également. Bien que Wen et al. reportent une surface spécifique de $241 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la concentration d'électrolyte plus faible en KOH et la composition plus élevée en matériau actif (de 80% contre 70% pour Raj et al.) impactent directement la valeur de capacitance. Les travaux de Raj présentent de meilleures performances, mais la concentration en KOH 3 fois supérieure et la plus faible portion du matériau actif dans la composition de l'électrode contrebalancent probablement l'effet de la surface spécifique.

2.1.6. Fonctionnalisation des oxyhydroxydes de cobalt

A l'ICMCB, Olchowka et al. se sont récemment intéressés à la nanostructuration de $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ par deux liquides ioniques, le 1-pentyl-3-méthyl-imidazolium bromide (PMIMBr) et le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (EMIMBF₄) [129]. La synthèse du matériau est une réaction de coprécipitation inversée en partant du nitrate de cobalt. Le nitrate de cobalt est ajouté dans un milieu NaOH puis subit une étape d'oxydation avec ajout de NaClO. Le liquide ionique est placé au moment de la dissolution du nitrate de cobalt. Trois matériaux sont ainsi obtenus, la phase de référence non fonctionnalisée HCoO₂, les phases hybrides HCoO₂ - EMIMBF₄ et HCoO₂ - PMIMBr. L'incorporation du liquide ionique a généré la formation de mésopores permettant de faciliter la diffusion ionique au sein du matériau. Les mesures de spectroscopie infra-rouge révèlent la signature du liquide ionique au sein des matériaux obtenus et mettent ainsi en évidence la fonctionnalisation (chimisorption) de l'oxyhydroxyde $\beta(\text{III})$ par le liquide ionique. L'augmentation des performances peut être expliquée à la fois par l'effet structurant du liquide ionique ainsi que par la fonctionnalisation de surface bénéfique aux propriétés de transport, comme le montrent les travaux sur Co(OH)₂ décrits auparavant [129]. HCoO₂, HCoO₂ - EMIMBF₄ et HCoO₂ - PMIMBr atteignent respectivement des capacitances de 130, 342 et 480 F.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ (voir sur la Figure 2-8).

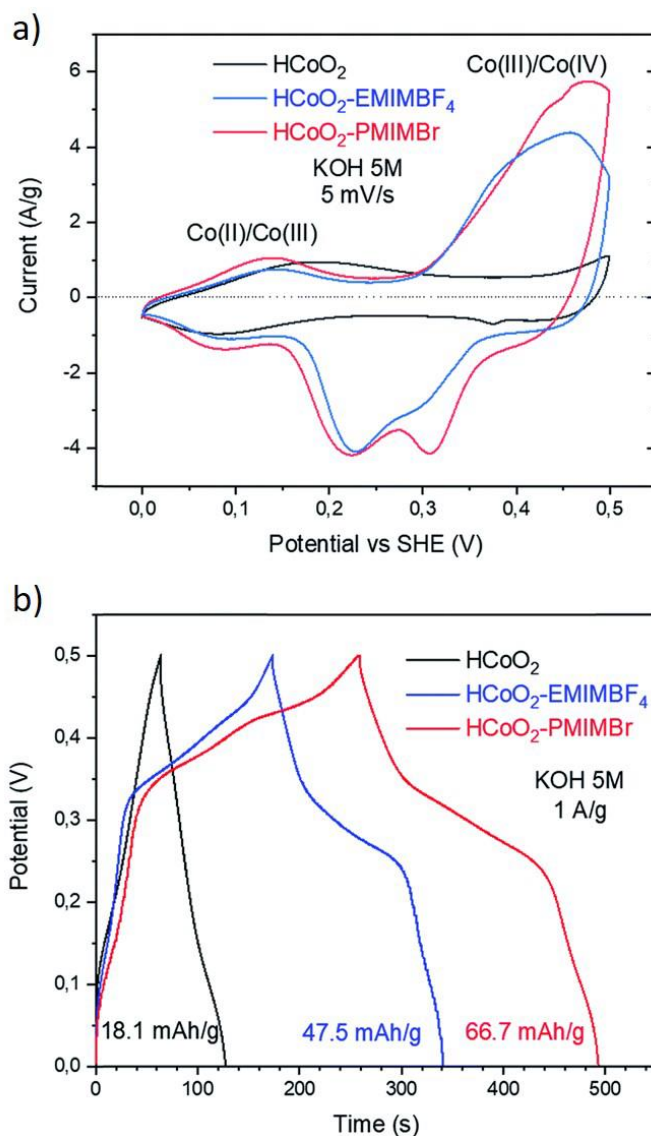


Figure 2-8 : a) Courbes de voltamétrie cyclique à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et b) charge/décharge en mode galvanostatique à $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ de HCoO₂ et des matériaux fonctionnalisés HCoO₂ - EMIMBF₄ et HCoO₂ - PMIMBr dans KOH 5 M [129].

De par leur intéressante conductivité électronique induite par la présence de cobalt 4+, un des axes de la thèse va se centrer sur les oxyhydroxydes de cobalt. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, les travaux réalisés à l'ICMCB, qui ont démontré l'apport bénéfique du liquide ionique sur les hydroxydes/oxyhydroxydes de cobalt, vont être poursuivis [100,129]. Pour cela une partie de la thèse se focalisera sur l'amélioration des phases cobalt en combinant à la fois la nanostructuration ainsi que la fonctionnalisation en milieu liquide ionique dans le chapitre 3. L'objectif sera d'étudier l'effet de la nature de la chaîne alkyle sur la morphologie/porosité et les propriétés électrochimiques des phases aux cobalt.

2.2. Etat de l'art sur les phases au manganèse

Les oxydes de manganèse sont peu coûteux, ils ont une faible toxicité et sont respectueux de l'environnement. Ils peuvent être classés en 3 grandes familles : les structures compactes, les tectomanganates (structures tunnels) et les phyllomanganates (structures lamellaires). L'élément Mn est connu pour avoir un état d'oxydation maximal de +VII. Dans la nature, il est le plus souvent rencontré avec une valence mixte +II, +III, +IV.

2.2.1. Les structures compactes

Parmi cette famille de matériaux, on retrouve notamment l'hausmannite Mn_3O_4 et la bixbyite Mn_2O_3 qui sont connus pour être issus de la décomposition des phases lamellaires [130,131]. On retrouve également la manganite $MnO(OH)$ et la manganosite MnO [132,133].

2.2.2. Les tectomanganates

Ils sont également appelés structures « tunnels » qui sont formés par l'association des octaèdres MnO_6 suivant les dimensions $[m,p]$ avec m et p correspondant au nombre d'octaèdres MnO_6 composant la cavité (Figure 2-9). Pour compenser la charge du manganèse comprise entre +3 et +4, des cations se retrouvent dans les canaux.

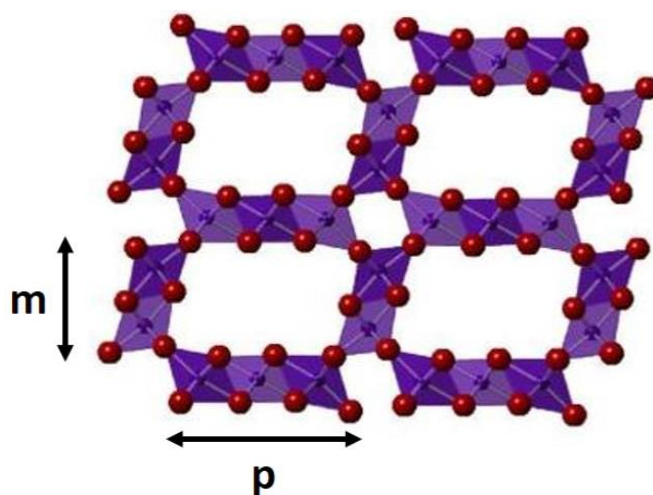


Figure 2-9 : Exemple d'une structure tunnel avec les dimensions [2,3].

Voici quelques exemples de matériaux appartenant à cette famille de composés : la ramsdellite, la pyrolusite, la todorokite, la hollandite [134–137].

2.2.3. Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des matériaux lamellaires composés de feuillets non stœchiométriques constitués eux-mêmes d'octaèdres MnO_6 partageant des arêtes. Les feuillets d'octaèdres MnO_6 sont séparés par un espace interfeuille dans lequel se trouvent des cations et des molécules d'eau. Comme pour les tectomanganates, le manganèse est à un état d'oxydation moyen oscillant entre +3 et +4. La présence de cations entre les feuillets vient équilibrer la charge négative des feuillets MnO_2 . Ces phyllomanganates peuvent se classer en deux sous-familles :

- la 1^{ère} sous-famille regroupe les matériaux constitués de feuillets de manganèse. On y retrouve par exemple la feitknechtite (Figure 2-10 d), la busérite (Figure 2-10 e), la chalcophanite (Figure 2-10 b) et la birnessite [138–140]. Au cours des dernières années la birnessite (Figure 2-10 c) a suscité un fort intérêt pour le stockage de l'énergie en batterie ou supercondensateur notamment grâce à son abondance, son coût et sa bonne conductivité ionique induite par sa structure lamellaire. Plusieurs voies de synthèse permettent de l'obtenir. Il y a deux voies principales, l'une par oxydation du Mn(II) et la seconde par réduction du Mn(VII). Quelques exemples des voies de synthèse : la voie hydrothermale, la décomposition thermique, la synthèse sol-gel ou encore la coprécipitation [141–145]. Toutes ces synthèses mènent à une grande variété de birnessite, avec des morphologies, cristallinités, compositions chimiques et structures (polytypes) différentes. Chaque synthèse de la birnessite donne également des degrés d'oxydation variables selon que la birnessite est obtenue par oxydation du Mn(II) ou par réduction du Mn(VII). L'empilement des feuillets varie également, et l'organisation de l'espace interfeuille est dépendant de la nature des espèces présentes. Différents polytypes ont été identifiés dans la littérature en fonction de l'empilement des feuillets de MnO_2 . Ce dernier facteur rend encore plus complexe la caractérisation structurale de la birnessite. Drits et al. ont proposé une approche pour identifier les différents polytypes avec la symétrie du feuillet et le mode d'empilement des feuillets [146].

- la 2^{ème} sous-famille regroupe quant à elle les matériaux lamellaires, que l'on appelle les « structures sandwich », constitués d'une alternance régulière de feuillet MnO_2 et $M(O,OH)_2$ où M est un métal de transition comme par exemple le nickel, le cobalt, le zinc ou l'aluminium. Avec le nickel et le cobalt on trouve les phases asbolane (Figure 2-10 f) où $M(O,OH)_2$ sont des îlots isolés entre les feuillets de MnO_2 . On retrouve également la lithiophorite de formule générale $LiAl_2(Mn_2^{4+}, Mn^{3+})O_6(OH)_6$ (Figure 2-10 a). Des feuillets $Al(OH)_6$ alternant avec 1/3 des sites octaédriques vacants occupés par les ions lithium alternent avec les feuillets de MnO_2 [145].

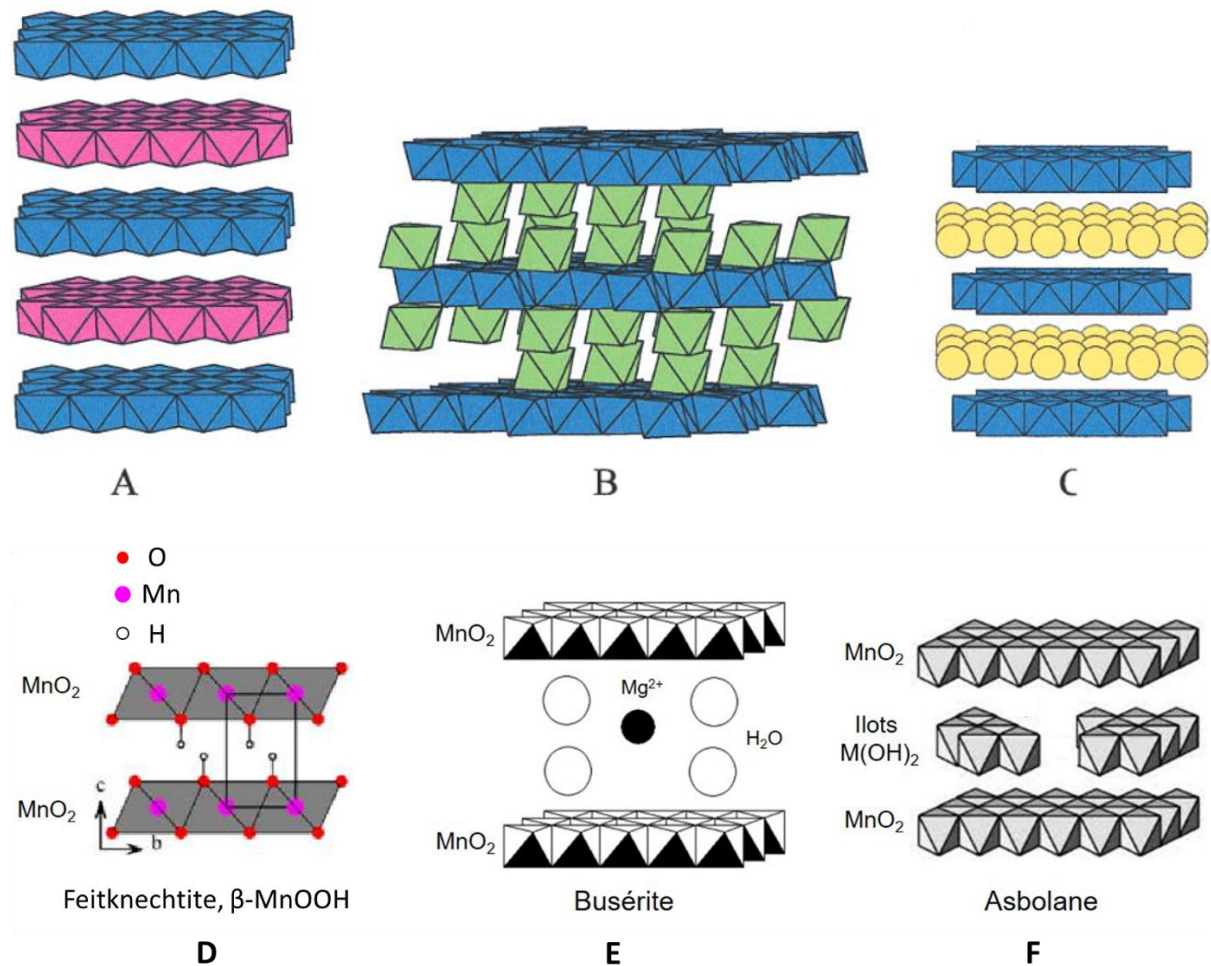


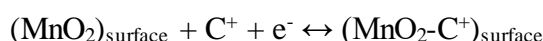
Figure 2-10 : Schéma représentatif (A) d'une lithiophorite avec en bleu les couches de MnO_2 et en rose de $(Al, Li)(OH)_6$, (B) la chalcophanite avec des octaèdres de Zn en vert occupant des positions au-dessus et en dessous des lacunes de Mn, (C) la birnessite avec des cations Na^+ , K^+ , et/ou des H_2O désordonnés en jaune pris en sandwich entre les feuillets de MnO_2 [147], (D) de la feitknechtite, (E) de la busérite avec deux couches de molécules d'eau entre les feuillets et (F) de l'asbolane avec la présence d'îlots de $M(OH)_2$ où M est un métal de transition.

2.2.4. Les performances des phases au manganèse

Les capacitances théoriques des oxydes de Mn sont élevées, autour de 1370 F.g^{-1} pour un électron échangé par atome de manganèse sur une fenêtre de potentiel de $0,9 \text{ V}$ [148]. Les mécanismes mis en jeu au cœur du matériau sont les suivants :



À la surface du matériau, le mécanisme mis en jeu est le suivant :



Devaraj et al. ont comparé les capacitances obtenues entre 0 et 1 V dans Na_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ de plusieurs composés MnO_2 [149]. Les différents matériaux comparés sont la cryptomélane (phase α), la pyrolusite (phase β), la ramsdellite (phase γ), la birnessite (phase δ) et une spinelle (phase λ). Les valeurs de capacitances mesurées, visibles dans la Figure 2-11, 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 β 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 meilleures valeurs de capacitances sont atteintes avec les matériaux possédant de larges espaces interfeuilletés ou tunnels dans leur structure comme la birnessite et la cryptomélane ($\sim 7 \text{ \AA}$ pour la birnessite et $\sim 4,6 \text{ \AA}$ pour la cryptomélane) [149].

Ghodbane et al. ont comparé la surface spécifique BET par rapport à la capacitance pour différents MnO_2 dans K_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. En comparant la surface BET et les résultats électrochimiques, il est clair que la surface spécifique a un impact limité sur la capacitance des électrodes à base de MnO_2 car ce ne sont pas les matériaux avec les surfaces les plus importantes qui donnent les plus grandes capacitances. Le processus électrochimique mis en jeu est majoritairement redox et la contribution capacitive est faible et devrait certainement être négligée. Le stockage des charges dans les matériaux MnO_2 est principalement faradique et non pas capacitif. La masse du matériau contribue principalement à la performance électrochimique, et c'est la structure cristallographique qui pilote le processus d'insertion/désinsertion des protons et des cations alcalins. La capacitance spécifique est en corrélation avec la conductivité

ionique du MnO_2 , qui est évidemment liée à la structure cristallographique. Les meilleures conductivités ioniques sont atteintes pour les matériaux présentant de larges canaux [150].

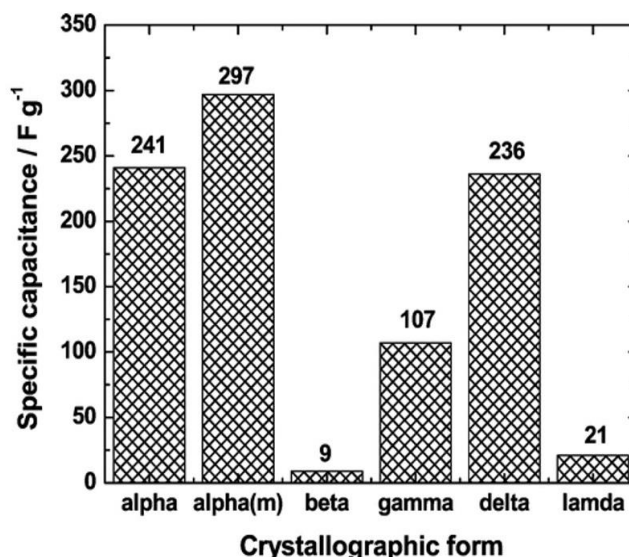


Figure 2-11 : Capacitances de différents MnO_2 en fonction de leur structures [149].

2.2.5. Comparaison de performances des phases birnessites

On a pu voir au cours des paragraphes précédents que beaucoup de matériaux composent la famille des oxydes de manganèse. La comparaison des matériaux est toujours difficile parce qu'elle dépend de plusieurs paramètres. Si la surface BET est souvent un paramètre à prendre en compte pour l'application supercondensateur, d'autres sont également à considérer car ce n'est pas le facteur principal expliquant les performances électrochimiques. De plus, la surface BET ne correspond pas nécessairement à la surface électrochimiquement active, ce qui explique parfois les différences de performances entre plusieurs matériaux. Avec des densités de courant élevées les réactions de surface sont majoritairement favorisées. De ce fait, pour une même surface, avec un grammage d'électrode très faible le rapport surface sur volume du matériau est plus grand comparé à une électrode très épaisse et donc la capacitance spécifique sera probablement plus importante. Le tableau ci-dessous illustre bien le fait que la surface spécifique n'est pas le facteur principal expliquant les valeurs de capacitance. Par exemple Zhu et al. ont obtenu des birnessites avec la plus grande surface spécifique de $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tableau 2-1) qui ne présentent pourtant pas la meilleure valeur de capacitance parmi les travaux

reportés. Les propriétés électrochimiques d'un matériau sont également très dépendantes du grammage ainsi que de la composition de l'électrode.

Tableau 2-1 : Comparaison des propriétés pour la phase Birnessite et des propriétés électrochimiques dans Na_2SO_4 1 M.

Morphologie	Capacitance	Surface spécifique	Grammage	Composition matériau actif/additif conducteur/liant	Auteur
Nanofleur	197,3 F.g ⁻¹ (1 A.g ⁻¹)	/	/	70/20/10	Zhao et al. [151]
Nanocouche	269 F.g ⁻¹ (0,3 A.g ⁻¹)	160 m ² .g ⁻¹	/	70/20/10	Zhang et al. [152]
Microsphère en forme de fleur	238 F.g ⁻¹ (5 mV.s ⁻¹)	280 m ² .g ⁻¹	/	75/20/5	Zhu et al. [153]
Nanosphère	210 F.g ⁻¹ (0,2 A.g ⁻¹)	213,6 m ² .g ⁻¹	/	70/20/10	Ming et al. [154]
Nanotube	365 F.g ⁻¹ (0,25 A.g ⁻¹)	85,2 m ² .g ⁻¹	2 mg.cm ⁻²	70/20/10	Huang et al. [155]
Nanofleur	222,5 F.g ⁻¹ (0,5 A.g ⁻¹)	16,74 m ² .g ⁻¹	4 mg.cm ⁻²	80/10/10	K.O. Oyedotun et al. [156]

Au final la comparaison des performances électrochimiques est difficile en raison de paramètres non standardisés. La composition ou le grammage des électrodes en sont des exemples. Si on veut se rapprocher de l'application, il faut travailler en laboratoire avec des grammages suffisamment élevés (au minimum entre 5-10 mg.cm⁻²) et des compositions d'électrodes permettant d'avoir le plus de matériau actif possible (composition 80/15/5 pour matériaux/additif conducteur/liant).

2.3. Association du cobalt et du manganèse dans les matériaux d'électrodes

Bien que les oxydes de manganèse possèdent de bonnes propriétés pseudocapacitives, ils souffrent d'une mauvaise conductivité électronique de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} S.cm⁻¹, d'une diffusion cationique/protonique lente au cœur du matériau, et d'une mauvaise stabilité structurale au cours du cyclage. Différentes stratégies peuvent être mises en place pour améliorer ces points limitants de l'oxyde de manganèse. Une des voies largement empruntée dans la littérature consiste à associer le manganèse avec le cobalt pour obtenir soit des oxydes binaires Mn/Co, soit des nanocomposites.

2.3.1. Les oxydes binaires Mn/Co

Les phases mixtes à base de manganèse et de cobalt peuvent être synthétisées par différentes voies comme par exemple l'électrodéposition, la précipitation ou encore la voie hydrothermale pour des morphologies variées. La phase spinelle Mn₃O₄ est un matériau connu pour pouvoir incorporer au sein de sa structure des cations avec des rayons ioniques différents, comme les éléments nickel, cuivre ou cobalt par exemple [8,157–160]. En fonction de la répartition du manganèse et du cobalt au sein de la structure, il est possible d'obtenir des améliorations significatives de conduction électronique dues à un hopping entre les ions Mn³⁺/Mn⁴⁺ et Co²⁺/Co³⁺ adjacents localisés dans les sites octaédriques [161–164].

Plusieurs groupes se sont intéressés aux oxydes spinelles à base de manganèse et de cobalt avec des compositions majoritaires en cobalt. La composition 1:2 Mn:Co a été étudiée plusieurs fois dans la littérature. MnCo₂O₄ a notamment été synthétisée par Padmanathan et son groupe en utilisant un procédé solvothermal assisté au D-glucose. Après une étape de calcination à 300°C, le matériau synthétisé montre une morphologie non définie et à 400°C il se présente sous forme de nanofeuilles. Pour le matériau calciné à 400°C, ils ont ainsi obtenu une capacitance de 346 F.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ (-0,1-0,3 V par rapport à Ag/AgCl avec une rétention de capacité de 88% sur 2500 cycles) [165]. Haripriya et al. ont synthétisé par voie hydrothermale des nanobâtonnets en mélangeant des chlorures de cobalt et de manganèse avec de l'urée avant de terminer par une étape de calcination. Ils ont ainsi obtenu une capacitance de 187 F.g⁻¹ dans KOH 2 M à 0,25 A.g⁻¹ (0-0,4 V par rapport à Ag/AgCl) avec une rétention de capacité de 90% sur 2000 cycles

[166]. Kim et al. ont obtenu par voie hydrothermale des nanobâtonnets et des architectures de type flocons pour l'oxyde MnCo_2O_4 . Une capacitance de 852 F.g^{-1} dans $\text{KOH } 2 \text{ M}$ à 2 A.g^{-1} (0-0,5 V par rapport à Ag/AgCl , grammage de $1,3 \text{ mg.cm}^{-2}$) avec 92.9% de rétention de capacité sur 4000 cycles est enregistrée [167]. Cette excellente capacitance est due à la grande surface spécifique développée par la morphologie et aux bonnes propriétés de conduction du matériau. Les clichés de microscopies électroniques à balayage ainsi que les cyclages galvanostatiques des travaux évoqués sont représentés sur la Figure 2-12.

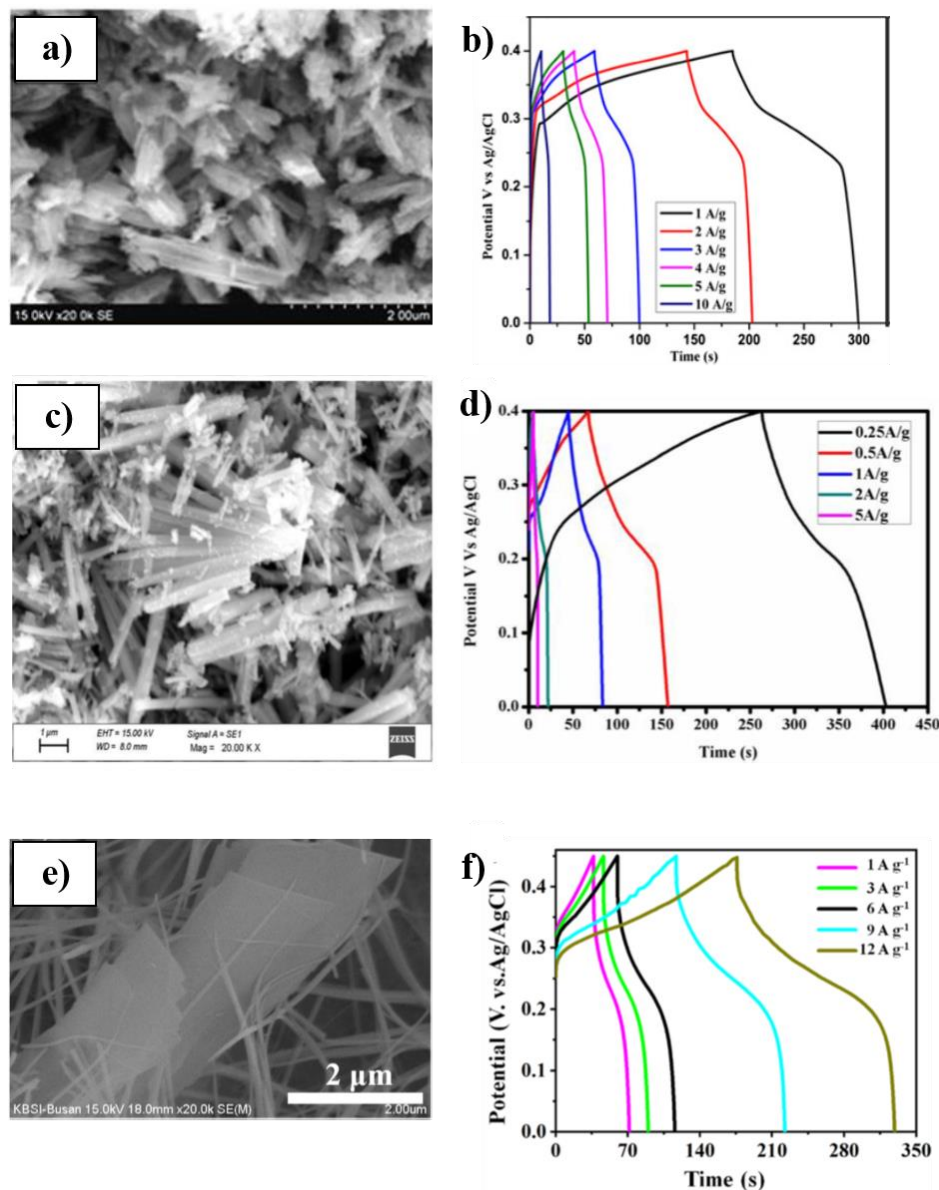


Figure 2-12: a) Images de microscopie électronique à balayage et b) charge/décharge galvanostatique des nanofeuilles de MnCo_2O_4 [165], c) Clichés MEB et d) charge/décharge galvanostatique de nanobâtonnets de MnCo_2O_4 [166] et e-f) morphologie et propriétés électrochimiques des nanobâtonnets à architecture de type flocon de MnCo_2O_4 [167].

Zhang et al. sont allés vers une composition équivalente en manganèse et cobalt et ont synthétisé par précipitation l'oxyde binaire $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ de structure quadratique. Ils ont obtenu des nanofeuilles poreuses présentant une capacitance de 472 F.g^{-1} à $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ ($-0,1-0,55 \text{ V}$ par rapport à Hg/HgO et avec des grammages entre 2 et 4 mg.cm^{-2}) et une rétention de capacité proche de 100% après 1000 cycles [168].

La morphologie des matériaux qui vont être présentés dans ce paragraphe ainsi que les mesures électrochimiques sont montrées sur la Figure 2-13. En allant vers des compositions encore plus riches en manganèse, plusieurs travaux se sont concentrés sur la phase CoMn_2O_4 . Par exemple Ren et al. ont étudié des microsphères en forme de fleur obtenues par voie hydrothermale suivie d'un recuit à 300°C . Les clichés MEB du matériau sous forme de sphère, ainsi que la cyclabilité sont rassemblés sur la Figure 2-13 a) et b). Ce matériau présente une capacitance de 188 F.g^{-1} pour une densité de courant de 1 A.g^{-1} ($-0,2-0,9 \text{ vs SCE}$) dans l'électrolyte Na_2SO_4 1 M . Au cours du cyclage, une perte de 7% de capacitance au bout de 1000 cycles a été enregistrée [9]. Bhagwan et al. ont obtenu par un procédé d'électrofilage, suivi d'une calcination, un matériau unidimensionnel. Les nanofibres ainsi obtenues, développant des surfaces spécifiques très intéressantes, présentent une capacitance de 320 F.g^{-1} à une densité de courant de 1 A.g^{-1} (sur la fenêtre de potentiel $0-1 \text{ V}$ par rapport à SCE) sur plus de 10000 cycles. L'électrolyte utilisé ici pour les mesures est un gel contenant du PVA et H_2SO_4 [169]. Les travaux de Alkhalaf et al. ont permis d'obtenir la phase CoMn_2O_4 en utilisant le même procédé d'électrofilage plus calcination de Bhagwan. Par cette approche, des nanofibres ont également été obtenues pour CoMn_2O_4 . La porosité développée par ces nanofibres a permis d'atteindre une valeur de capacitance de 121 F.g^{-1} ($0-0,6 \text{ V vs}$ par rapport à SCE) pour une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} dans NaOH 3 M [170].

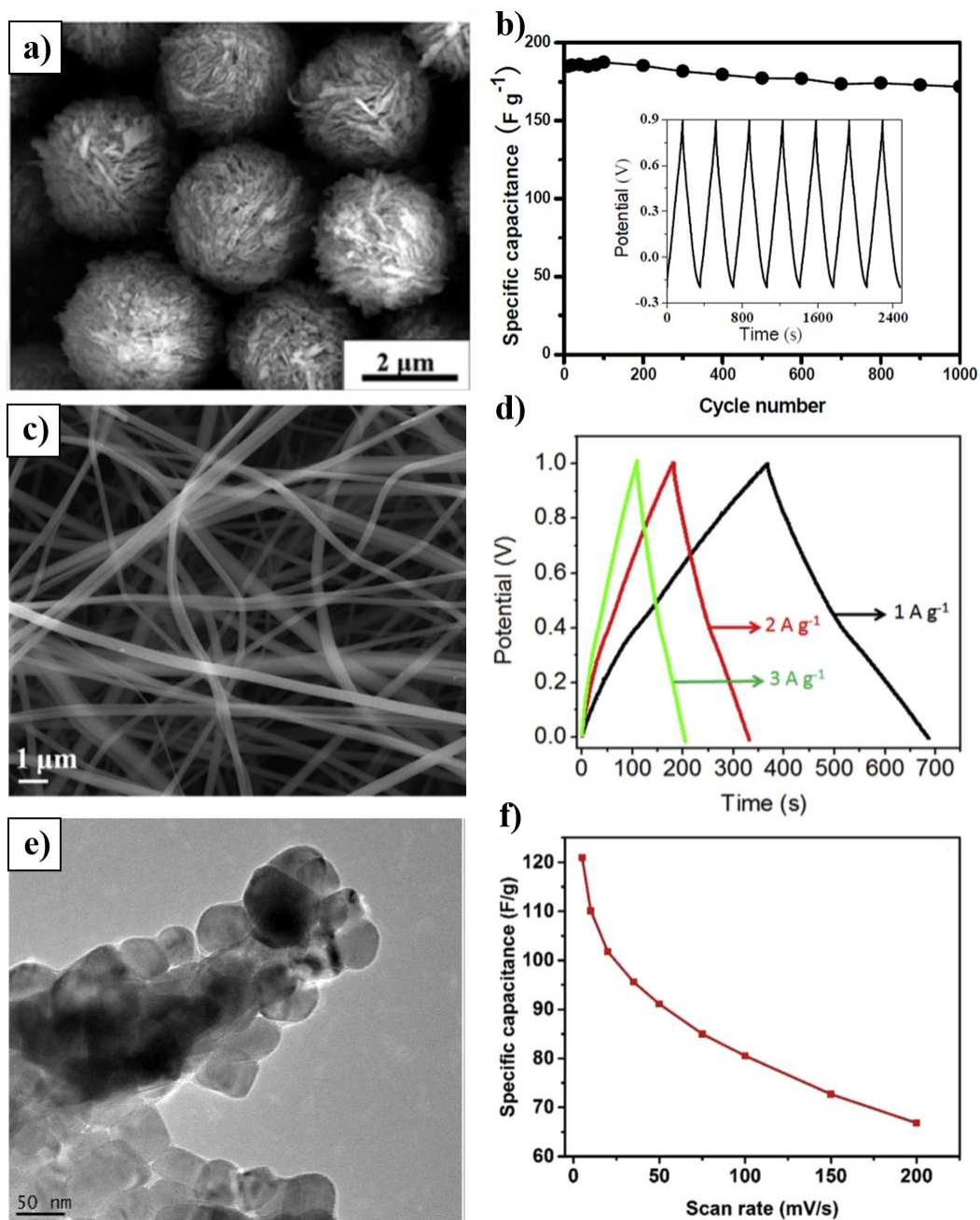


Figure 2-13 : Images de microscopie électronique à balayage et propriétés électrochimiques de CoMn_2O_4 des travaux de Ren [9], Bhagwan [169] et Alkhalaf [170].

Dans l'objectif d'améliorer la capacitance de MnO_2 , Kim et al. ont choisi d'incorporer de faibles fractions molaires de cobalt. Pour cela, des synthèses par voie hydrothermale ont été menées avec des ratios molaires cobalt/manganèse entre 1 et 10%. Ces synthèses ont permis de mettre en évidence la formation de plusieurs phases au cours du processus de synthèse, à savoir la ramsdellite, la cryptomélane et la birnessite. La microscopie met en évidence la formation de nanofils d'un diamètre de 5 à 20 nm qui s'agglomèrent sous forme de microsphères mesurant

entre 1 et 3 μm . Au niveau des performances électrochimiques, c'est la composition 5% molaire de cobalt qui se détache des autres compositions. Une capacitance de $415 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une densité de courant de $0,2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ est atteinte dans Na_2SO_4 1 M avec une fenêtre de potentiel de 0-0,9 V par rapport à l'électrode référence Ag/AgCl. Après 5000 cycles, le matériau contenant 5% molaire de cobalt démontre une rétention de capacité de 97% [171]. La morphologie et la tenue en cyclage sont montrées sur la Figure 2-14.

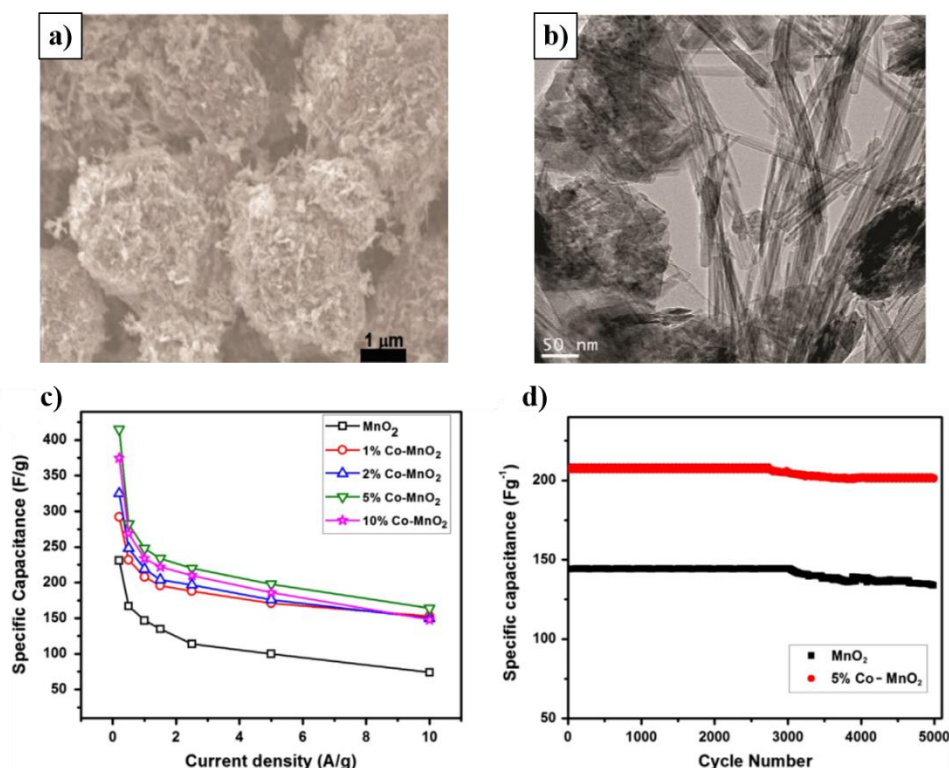


Figure 2-14 : a-b) Clichés MEB et TEM du composite MnO₂ dopé à 5% en cobalt à balayage et c-d) propriétés électrochimiques du MnO₂ et des composites MnO₂-Co [171].

Les travaux présentés plus haut ont montré l'obtention de matériaux contenant à la fois du manganèse et du cobalt au sein de la même structure. Le cobalt associé au manganèse au sein d'une même structure permet d'améliorer les performances électrochimiques du matériau avec des morphologies variées. Cette association permet surtout de moduler les propriétés électrochimiques mais pour créer un effet de synergie, il est intéressant de se tourner vers la combinaison de deux phases, l'une à base de manganèse et l'autre à base de cobalt, afin d'obtenir un matériau biphasique pour tirer le meilleur des propriétés de chacune des phases.

2.3.2. Les nanocomposites au manganèse et au cobalt

Parmi les différentes phases au cobalt qui ont été présentées, la phase Co_3O_4 a été largement étudiée dans la littérature notamment en association avec du MnO_2 . En ajustant la stratégie de synthèse, des morphologies très intéressantes peuvent être obtenues. Pour combiner au mieux MnO_2 avec Co_3O_4 , plusieurs travaux ont développé des nanocomposites de type cœur@coquille.

Par exemple Huang et al. ont reporté par synthèse hydrothermale différentes morphologies de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ en jouant sur la concentration des précurseurs présents dans la solution initiale. La morphologie, montrée sur la Figure 2-15 a), montre des nanofils de Co_3O_4 recouverts par des nanocouches très fines de MnO_2 . Le composite cœur@coquille synthétisé $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ cycle avec une capacitance 560 F.g^{-1} pour une densité de courant de $0,2 \text{ A.g}^{-1}$, et possède une bonne tenue en cyclage sur 5000 cycles avec 95% de rétention de capacité dans $\text{LiOH } 1 \text{ M}$ sur $-0,2-0,4 \text{ V}$ par rapport à SCE [172].

En utilisant deux étapes de synthèse, Jinlong et al. ont étudié le composite $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ assemblé par synthèse hydrothermale suivie par une étape de calcination sur mousse de nickel. Ce matériau composite est constitué de nanofils de Co_3O_4 recouverts des nanocouches de MnO_2 que l'on peut voir sur la Figure 2-15 c). Ce matériau expose une capacitance de 1920 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} et montre une excellente cyclabilité sur 3000 cycles dans l'électrolyte $\text{KOH } 2 \text{ M}$ ($0-0,45 \text{ V}$ contre SCE) [173]. Plus récemment Liu et al. ont déposé un composé cœur@coquille $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ sur un support de carbone par un procédé de dépôt par bain chimique à basse température. La morphologie est différente des précédents composites synthétisés par voie hydrothermale/traitement thermique. La Figure 2-15 e) montre ainsi une morphologie en forme de feuille. Les mesures électrochimiques effectuées dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ M}$ permettent d'atteindre une capacitance intéressante de 616 F.g^{-1} à 2 A.g^{-1} sur une fenêtre de potentiel assez large de $1,2 \text{ V}$ ($0-1,2 \text{ V}$ contre Ag/AgCl). Après 10000 cycles effectués à un régime élevé de 20 A.g^{-1} le matériau observe une rétention de capacité de 83,1% [174]. Les mesures de cyclabilité des travaux présentés sont reportés sur la Figure 2-15 f).

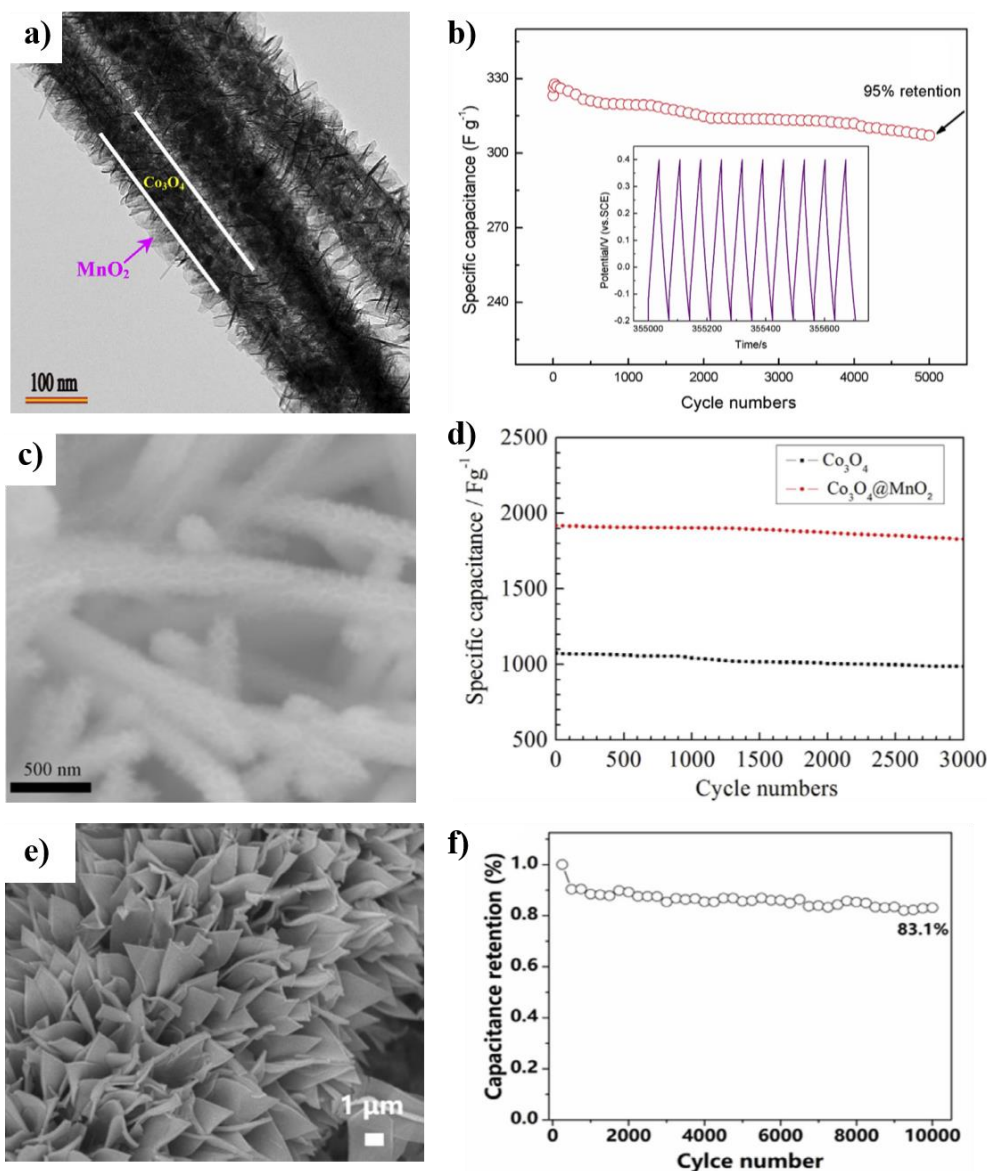


Figure 2-15 : Comparaison de différentes morphologies et performances électrochimiques de nanocomposites $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{MnO}_2$ de a-b) Huang [172], c-d) Jinlong [173] et e-f) Liu [174].

Bien que l'oxyde Co_3O_4 soit très étudié dans les nanocomposites MnO_2 -oxydes/(oxy)hydroxydes de cobalt, certains groupes se sont focalisés aussi sur l'oxyde de cobalt CoO . Wang et al. ont entrepris la synthèse de cœur@coquille en utilisant la synthèse solvothermale pour créer des nanofils de $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{0,11}$ suivie d'une étape par voie hydrothermale pour créer des nanocouches de MnO_2 autour des nanofils. Un traitement thermique final permet de convertir les phases en composite $\text{CoO}@ \text{MnO}_2$. À l'issue de ce procédé, ils ont réussi à faire croître sur mousse de nickel des nanofils CoO eux-mêmes entourés de nanocouches de MnO_2 . Avec une densité de courant appliquée de 2 mA.cm^{-2} , Wang et al. atteignent pour leur nanocomposite une capacitance de $3,03 \text{ F.cm}^{-2}$ soit environ 1515 F.g^{-1} dans

l'électrolyte KOH 6 M sur la fenêtre de potentiel -0,4-0,4 vs Ag/AgCl. La conductivité induite par l'oxyde poreux CoO favorise le transfert des électrons et la diffusion des ions permettant ainsi d'obtenir de bonnes performances de cyclage [175]. La morphologie et les propriétés électrochimiques sont reportées sur la Figure 2-16.

Avec une première étape en autoclave suivie d'une étape de traitement thermique à 350°C, Chen et al. ont synthétisé sur treillis métallique en acier un ensemble de nanotiges CoO@MnO₂ d'un diamètre de 80 nm. Des valeurs de capacitance de 79 mF.cm⁻² et 53 mF.cm⁻² pour des densités de courant appliquées de 0,15 mA.cm⁻² et 7,50 mA.cm⁻² ont été atteintes dans Na₂SO₄ 1 M sur la fenêtre de potentiel 0-1,0 V vs Ag/AgCl. La morphologie du nanocomposite donne une bonne accessibilité de l'électrolyte et permet d'obtenir un réseau conducteur favorable au transport des charges. Malheureusement le faible grammage des électrodes utilisées, autour de 1 mg.cm⁻² pour ces travaux de recherche, risque de limiter son application en supercondensateur [176]. Les clichés MEB et courbes électrochimiques sont représentés sur la Figure 2-16.

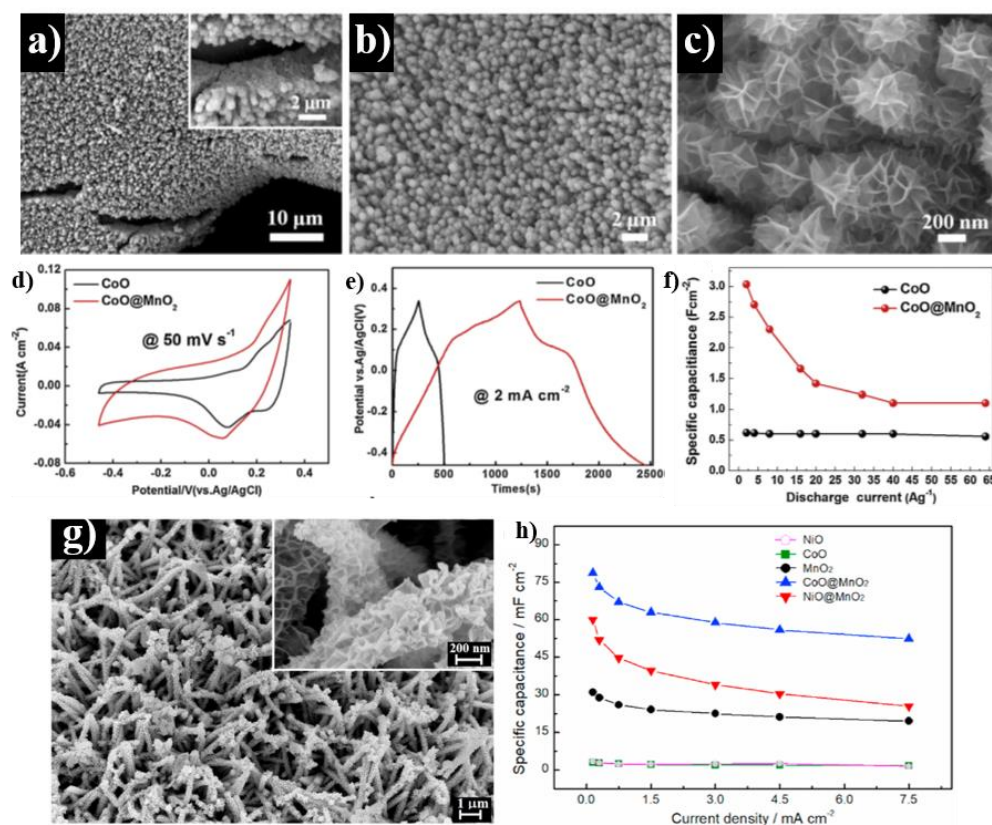


Figure 2-16: a-c) Clichés MEB du matériau CoO@MnO₂ en forme de nanofil@nanocouche ainsi que d-f) les propriétés électrochimiques dans KOH 6 M, et g) un ensemble de nanotiges CoO@MnO₂ et les valeurs de capacitances pour différentes vitesses de balayage dans Na₂SO₄ 1 M.

Kundu et al. ont montré qu'il était également possible d'obtenir des nanocomposites $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ par électrodéposition. Le composite formé par électrodéposition se compose de nanocouches avec un cœur de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et d'une coquille de MnO_2 où les particules sont interconnectées entre elles, formant une architecture tridimensionnelle. Les mesures électrochimiques effectuées démontrent une capacitance de 927 F.g^{-1} pour une densité de courant de 20 A.g^{-1} dans KOH 3 M sur une fenêtre de potentiel allant de 0 à $0,45 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl [177].

Toujours dans l'objectif d'obtenir des matériaux combinant les bonnes propriétés pseudocapacitives du manganèse et les bonnes propriétés de conduction apportées par le cobalt, une approche architecturale a été mise au point par C.Tang lors de sa thèse au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Pour obtenir un nanocomposite combinant au mieux ces propriétés, C.Tang est partie de la phase lamellaire birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ et d'oxyhydroxydes lamellaires de cobalt. Ces phases lamellaires ont été exfoliées puis recombinaées par réempilement en jouant sur le pH des suspensions colloïdales des phases lamellaires. Les différentes étapes d'exfoliation et de réempilement ont permis de conserver les morphologies initiales des phases de départ afin de garder les propriétés souhaitées des phases de départ. Quel que soit le ratio étudié entre le manganèse et le cobalt, aucun changement notable n'a été constaté pour le composite sur sa valeur de conductivité électronique par rapport à la birnessite de départ. Néanmoins des améliorations significatives de capacitance ont été constatées pour un ratio molaire Mn/Co de 3 avec 77 F.g^{-1} pour une vitesse de balayage de 10 mV/s dans K_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ contre 58 F.g^{-1} pour la phase birnessite de départ. Cette augmentation de capacitance a mis en évidence un effet de synergie entre la phase birnessite et l'oxyhydroxyde de cobalt [14]. Les clichés du nanocomposite et les performances électrochimiques sont représentés sur la Figure 2-17. Le chapitre 4 de ce manuscrit s'inscrit dans la continuité de la thèse de C.Tang et aura pour but de jouer sur la morphologie des phases de départ afin de déterminer quelles sont les morphologies optimales conduisant aux meilleures performances électrochimiques pour le matériau final réempilé.

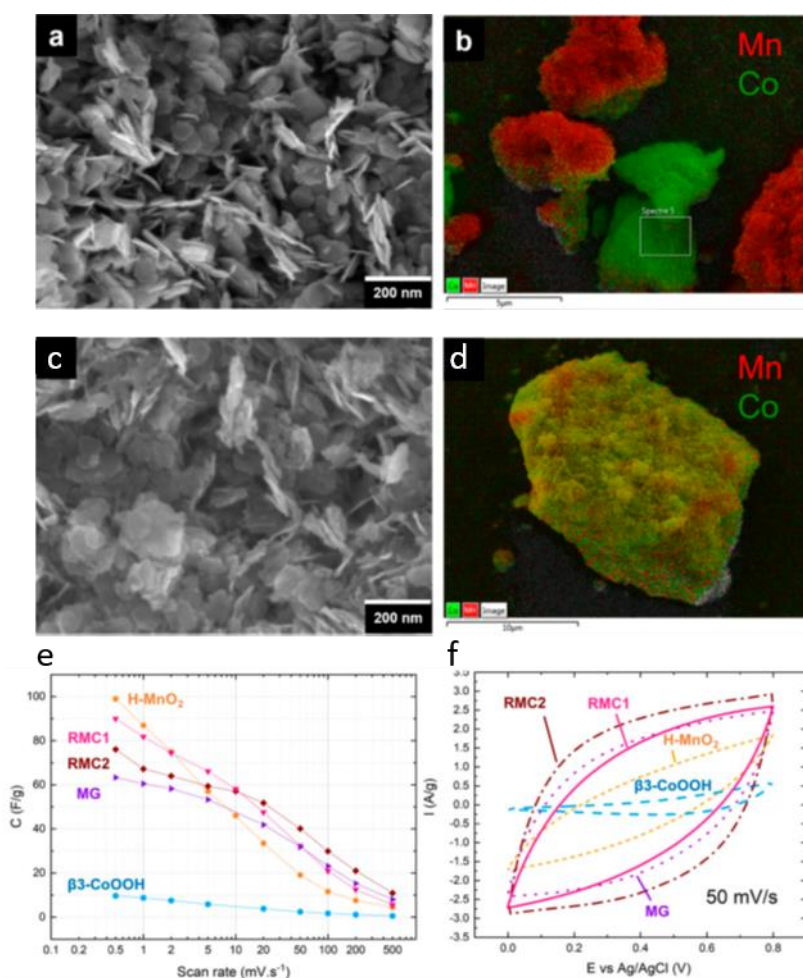


Figure 2-17: a) Image MEB et b) couplage MEB EDS du nanocomposite birnessite- β (III)CoOOH mélangé par broyage, c) image MEB et d) couplage MEB-EDS du nanocomposite obtenu par exfoliation/réempilement, e) capacitance par rapport à la vitesse de balayage et f) profil de voltamétrie cyclique des différents composites et des précurseurs.

2.4. D'autres stratégies d'amélioration des phases au manganèse

Afin d'améliorer les propriétés intrinsèques de MnO_2 , les travaux se concentrent majoritairement sur la conductivité électronique de ce dernier. L'ajout d'un conducteur électronique au MnO_2 est une bonne stratégie pour améliorer cette propriété cruciale pour l'application en supercondensateur. Très bons conducteurs et à grande surface spécifique, les matériaux carbonés suscitent un intérêt croissant en tant qu'hôte d'espèces électrochimiquement actives dans de nombreux domaines d'application. Incorporer efficacement et intimement le

MnO₂ sur des matériaux carbonés serait d'une grande aide pour promouvoir le transfert de charge et favoriser les cinétiques de réaction lors du stockage de charge. En conséquence, les électrodes composites pourraient afficher des capacités/capacitances plus élevées lors de charge/décharge rapides et donc des densités de puissance plus élevées. Dans le paragraphe suivant, des composites associant le MnO₂ avec un matériau carboné seront abordés.

2.4.1. MnO₂ en association avec des matériaux carbonés

Les carbones activés sont très intéressants pour les composites MnO₂/carbone de par leur très grande surface spécifique (supérieure à 1000 m².g⁻¹), leur grande facilité de synthèse et leur faible coût. Zhang et al. ont synthétisé un composite birnessite δ-MnO₂/carbone par précipitation en ajoutant le composé carboné dans une solution de KMnO₄. Le tout est laissé à 95°C plusieurs heures puis lavé et séché. Plusieurs ratios carbone activé/birnessite ont été obtenus, et les meilleures performances ont été obtenues avec la composition δ-MnO₂/carbone contenant 60,3% massique de MnO₂. Une capacitance de 252 F.g⁻¹ a été reportée pour une densité de courant de 0,5 A.g⁻¹ sur la fenêtre de potentiel -0,2-0,8 V par rapport à SCE dans Na₂SO₄ 1 M. A 5 A.g⁻¹ le matériau présente une rétention de capacité de 58,4%. Cependant, le grammage des électrodes utilisées dans cette étude est relativement faible avec 0,3 mg.cm⁻² [178]. Kim et al. se sont également intéressés en 2013 à un composite carbone activé associé au MnO₂. Dans leur approche expérimentale, le carbone activé subit un traitement thermique sous oxygène, et est ensuite placé dans une solution contenant du chlorure de manganèse avec du permanganate de potassium. Une capacitance de 244,7 F.g⁻¹ à 10 mV.s⁻¹ a été atteinte dans le même électrolyte et sur la même fenêtre de potentiel que les travaux de Zhang. Le composite démontre une rétention de capacité de 91,3% après 1000 cycles à 10 mV.s⁻¹ [179].

Le graphène grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou chimiques, a été très étudié dans le domaine du stockage de l'énergie et notamment pour des applications supercondensateurs [180]. Les nanotubes de carbone ont également été étudiés comme additif conducteur à MnO₂ car ils présentent une conductivité électronique élevée, une bonne résistance mécanique, ils sont chimiquement très stables et possèdent des surfaces spécifiques élevées. Un matériau hybride à base de nano-aiguilles de MnO₂ et d'un graphène oxydé (GO-MnO₂) a été développé par Chen et al. par chimie douce dans une solution eau/isopropyle

d'alcool. La morphologie et la dispersion du MnO_2 permettrait de fournir une grande surface de contact avec l'électrolyte. Le matériau hybride graphène oxydé/ MnO_2 a montré une valeur de capacitance de $211,2 \text{ F g}^{-1}$ dans Na_2SO_4 1 M et 84,1% de rétention après 1000 cycles [181]. Sheng et al. ont pu obtenir un composite associant le graphène et MnO_2 avec une composition massique de 74% en MnO_2 . Les capacitances atteintes sont de 216 F.g^{-1} à $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ et 187 F g^{-1} à 50 A.g^{-1} dans Na_2SO_4 1 M [182]. Des composites MnO_2 /nanotubes de carbone ont été préparés par Li et al. en utilisant un processus de réaction en une étape dans lequel les nanotubes de carbone ont été recouverts uniformément de paillettes de MnO_2 . Une capacitance de 201 F.g^{-1} est obtenue sur 10000 cycles à 1 A.g^{-1} sans perte de capacitance au cours du cyclage avec l'électrolyte Na_2SO_4 1 M [183]. Wang et al. ont opté pour une synthèse d'un composite MnO_2 /nanotubes de carbone en trois étapes. Tout d'abord les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés en surface avec des groupements carboxyles, dans un second temps, les ions Mn^{2+} interagissent avec les groupements carboxyles via les ultrasons puis sont oxydés en MnO_2 par ajout de KMnO_4 plus de l'acide. Plusieurs temps de traitement dans le milieu ont été testés et c'est avec un traitement de 36 heures que les meilleures performances sont obtenues : 331 F.g^{-1} à 1 A.g^{-1} et une perte de capacitance de 8,7% sur 5000 cycles dans 0,5 M de Na_2SO_4 . Le temps de traitement modifie la composition du composite MnO_2 /nanotubes de carbone. Pour 12 heures de traitement le ratio est de 53,83%/46,17% contre 63,74%/36,26% pour 36 heures (pourcentage massique) [184].

De plus, d'autres matériaux carbonés comme les nanofibres de carbone ont été mélangés avec MnO_2 pour produire un effet bénéfique sur celui-ci. Par exemple, Luo et al. ont obtenu des performances de 274 F.g^{-1} à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ sur 5000 cycles et Lei et al. ont reporté des capacitances de 190 F.g^{-1} à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ [185,186].

Une autre voie envisagée pour améliorer les propriétés de conduction du MnO_2 est de coupler ce dernier avec des polymères conducteurs comme la polyaniline (PANI), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), ou encore le polypyrrole (PPy). L'avantage des polymères conducteurs réside surtout dans leurs très bonnes propriétés de conduction, la possibilité de former des structures uniformes et poreuses, et dans leurs bonnes propriétés pseudocapacitives. Han et al. ont proposé une stratégie en une étape en utilisant des nanofibres de polymère et du KMnO_4 comme matières premières pour modeler des nanotiges de MnO_2 très fines (avec un diamètre de 3 nm) sur les surfaces des nanofibres du PANI. Le ratio manganèse/polymère a été contrôlé en jouant sur la quantité de KMnO_4 . En comparant avec les nanofibres PANI vierges, la capacitance spécifique des composites MnO_2 -PANI a quasiment quadruplé, avec une valeur

de capacitance atteignant 417 F.g^{-1} à $0,2 \text{ A.g}^{-1}$ [187]. Dans une autre étude, Duay et al. ont réussi à obtenir un cœur-coquille MnO_2 @PEDOT. Le composite a été obtenu par électrodéposition sur un support aluminium recouvert par de l'or. La morphologie obtenue (nanofils) permet de produire une densité d'énergie de $9,8 \text{ Wh.g}^{-1}$ avec une densité de puissance de 850 W.g^{-1} [188]. Un composite coaxial a été obtenu par Jia et al. en dispersant des fibres polymérisées de PANI dans une solution de KMnO_4 et d'acide chlorhydrique. Des nanotubes de PANI creux sur lesquels sont greffés du MnO_2 en surface ont ainsi été synthétisés. En tant qu'électrode positive, les performances reportées sont de 575 F.g^{-1} à $0,4 \text{ A.g}^{-1}$, et une rétention de capacité de 90,2% après 2000 cycles [189]. Associant à la fois un polymère conducteur et un matériau MnO_2 , Zhou et al. ont synthétisé un composite nanotube de carbone@PPy@ MnO_2 en utilisant un dépôt chimique en phase vapeur suivi d'une électrodéposition et d'un traitement hydrothermal. Les nanofils formés dénotent une capacitance de $529,3 \text{ F.g}^{-1}$ à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ et une rétention de capacité de 98,5% après 1000 cycles [190].

La capacitance spécifique est largement améliorée par rapport à MnO_2 pour le composite MnO_2 -polymère/carbone, mais cette augmentation est surtout due à une charge massique relativement faible du MnO_2 , ce qui entraîne des faibles densités d'énergie volumique au sein de la cellule globale du supercondensateur. De plus, les polymères conducteurs ont tendance à gonfler et à se contracter lors des cycles de charge/décharge. Par conséquent, la durée de vie de ces derniers ne s'étend généralement que sur quelques milliers de cycles [45].

2.4.2. Ajout d'hétéroatomes

La faible conductivité électronique de MnO_2 peut être un frein à son utilisation pour son application en supercondensateur. En effet, la grande majorité des études rapporte des performances très éloignées de la capacité théorique de MnO_2 . On a pu voir précédemment qu'une des solutions utilisée dans la littérature pour améliorer la conductivité électronique était d'associer le manganèse avec un élément comme le cobalt pour obtenir un matériau contenant à la fois du manganèse et du cobalt dans une même structure, comme les oxydes binaires Mn-Co, ou alors d'associer une phase au manganèse avec une phase au cobalt pour obtenir un matériau biphasique comme un cœur@coquille ou un nanocomposite Mn-Co. La substitution partielle du Mn par des métaux tels que Au, Ag, Ce, Al, Cu, Mg, Co peut également être une voie pour améliorer la conductivité électronique de MnO_2 en modulant la structure cristalline,

la diffusion des ions ou les propriétés de transfert de charge [12,13,191–195]. Les hétéroatomes utilisés comme dopants peuvent fonctionner comme des donneurs d'électrons pour réguler/moduler la structure électronique du MnO_2 qui est souvent responsable de l'amélioration des performances en terme de capacité.

Hu et al. ont rapporté la synthèse de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé à l'Al par un processus hydrothermal. La morphologie de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé à l'Al est grandement influencée par le rapport des précurseurs $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Elle est semblable à celle d'un oursin avec des aiguilles de diamètres uniformes d'environ $2\ \mu\text{m}$ pour le rapport 0,25/1. En passant d'un rapport $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ de 0,25/1, puis 0,5/1 à 1/1 cette morphologie évolue progressivement vers des microsphères qui semblent dégradées (rapport 0,5/1) pour finalement ressembler à des microsphères irrégulières d'environ $0,3$ à $3\ \mu\text{m}$ (Figure 2-18 a). Les calculs effectués pour étudier la conductivité électronique, ont confirmé que la conductivité de MnO_2 serait effectivement améliorée par le dopage à l'aluminium. $\alpha\text{-MnO}_2$ dopé Al a ainsi montré une capacitance massique et surfacique élevée de $213\ \text{F.g}^{-1}$ et $146\ \text{F.cm}^{-2}$ à $0,1\ \text{A.g}^{-1}$ et une rétention de capacité de 91% après 15000 cycles dans un électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4\ 0,5\ \text{M}$ [196].

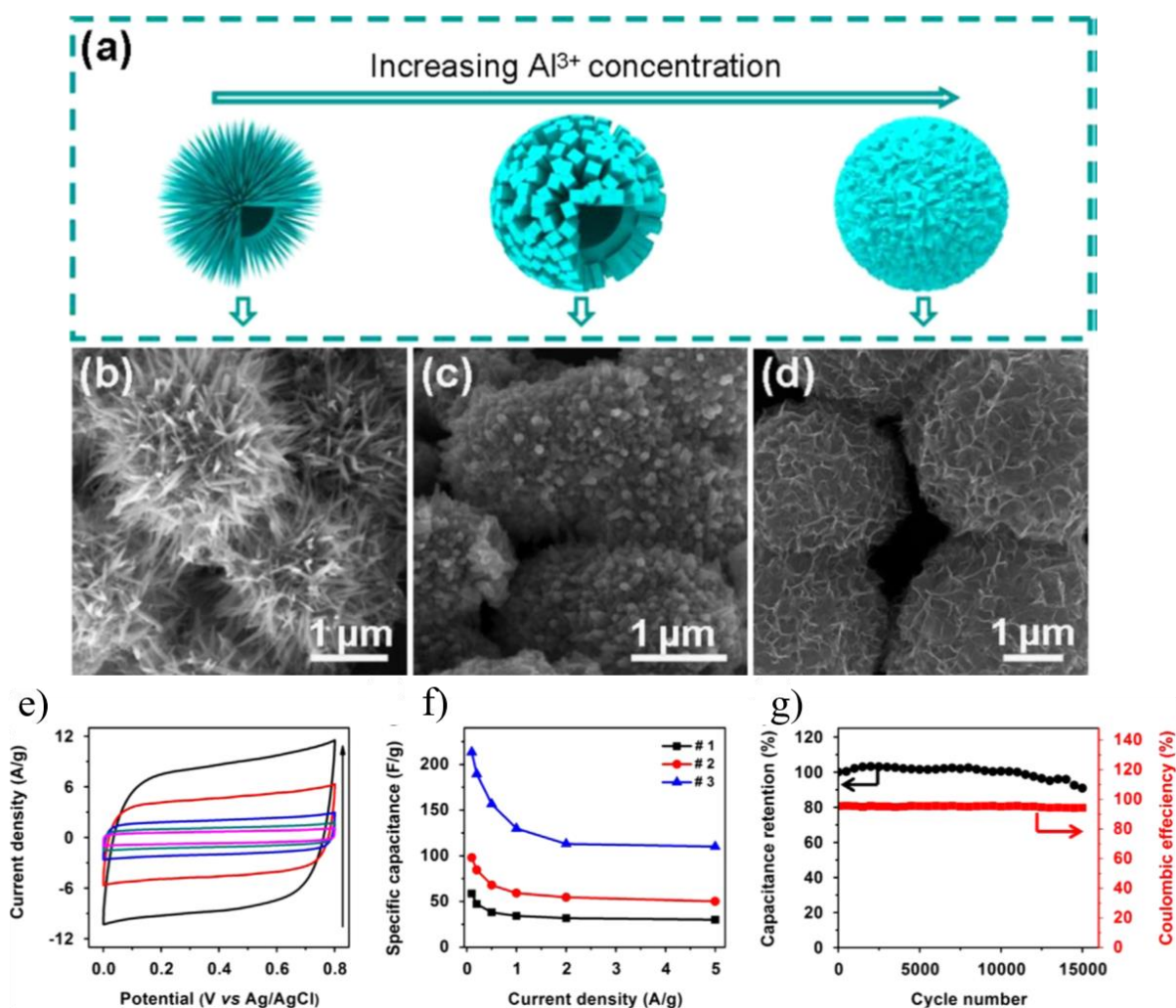


Figure 2-18 : (a) Schéma de la microstructure de α - MnO_2 dopé à l'aluminium en fonction du taux d' Al^{3+} . Clichés MEB des échantillons (b) $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ à 0,25/1, (c) $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ à 0,5/1 et (d) $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ à 1/1. (e) Voltamétrie cyclique de l'échantillon $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 1/1 de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, (f) Capacité en fonction de la densité de courant des échantillons 0,25/1 (noir), 0,5/1 (rouge), 1/1 (bleu) et (f) et cyclabilité de l'échantillon $\text{Al}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 1/1 à $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

En 2017, Chen et al. ont réussi à obtenir une phase birnessite substituée au nickel avec des ratios molaires de nickel variant de 0,5 à 5%. Ces différentes phases ont été obtenues par dépôt en bain chimique, et les morphologies obtenues sont des nanocouches. C'est avec le ratio molaire à 1% en nickel que les meilleures capacités sont obtenues avec $337,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ à $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ et une rétention de capacité de 98,6 % sur 4000 cycles dans KOH 6 M. Cependant le grammage des électrodes est plutôt faible, entre 1 et $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [71].

Le cuivre a également attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche, quelques travaux reportant la synthèse de la birnessite avec l'élément Cu. Zhao et al. ont élaboré par voie

hydrothermale des microsphères de birnessite substituée au cuivre sur un support carboné. La diffraction des rayons X a montré que le matériau pouvait être indexé comme une birnessite, sans raies additionnelles dû à l'ajout du cuivre. Les microsphères d'un diamètre de 400-500 nm délivrent une capacitance de 300 F.g^{-1} à 5 mV.s^{-1} avec une rétention de capacité de 89,7% sur 5000 cycles dans un électrolyte gélifié LiCl-PVA [70]. Dans leur travaux, Yadav et al. ont intercalé par échange ionique des ions Cu^{2+} ainsi que de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 . Lors de la décharge le bismuth et le cuivre passent à l'état métallique améliorant ainsi la conductivité de la birnessite. Des valeurs de capacités de 617 mAh.g^{-1} sur 1000 cycles ont été enregistrées pour ces matériaux qui visent une application en batterie zinc- MnO_2 [197].

Le fer est également un bon candidat notamment grâce à son abondance par rapport à d'autres métaux de transition. Pour synthétiser une phase birnessite-fer, deux voies de synthèse ont majoritairement été utilisées dans la littérature. H. Lu et H. Yin [198,199] ont synthétisé, en suivant le protocole de synthèse McKenzie qui consiste à porter à ébullition du KMnO_4 dans HCl [200], plusieurs phases birnessite-fer en jouant sur le ratio molaire Fe/Mn. H. Liu et W. Gu [73,201] ont quant à eux synthétisé des phases birnessite-fer en deux temps avec une première étape de précipitation suivie d'une étape en autoclave. Ces deux méthodes de synthèses évoquées sont décrites sur la Figure 2-19.

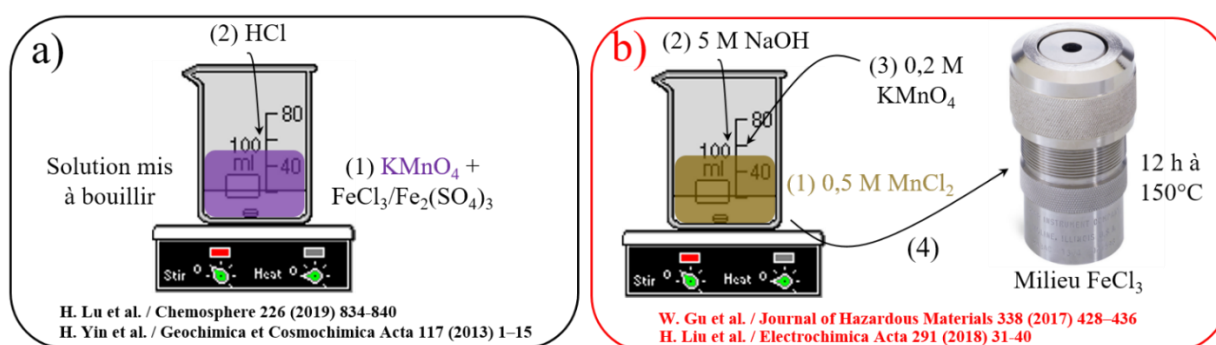


Figure 2-19 : Schéma représentatif des synthèses birnessite/fer a) selon le protocole de H. Lu et H. Yin et b) selon le protocole de W. Gu et H. Liu.

Les diffractogrammes X ainsi que les morphologies des matériaux obtenus sont représentés sur la Figure 2-20. Chacune des méthodes de synthèse donne des propriétés différentes aux phases birnessites que ce soit sur la composition, le degré d'oxydation du manganèse ou encore la morphologie. De manière générale et quel que soit le protocole de synthèse, l'incorporation du fer cause une perte d'intensité et un élargissement des raies sur les diffractogrammes des rayons X. Cet effet est particulièrement visible sur les deux premières raies qui correspondent aux raies

hkl (001) et (002) et pouvant être directement associées au paramètre de maille c . Cet élargissement de raie implique une diminution de la taille des domaines cristallins suivant la direction du paramètre c et donc révèle des plaquettes plus fines. Avec le protocole de synthèse de McKenzie suivi par H. Yin et H. Lu, les birnessites forment un ensemble de microsphères autour de 100 nm constituées elles-mêmes de plaquettes. Pour le procédé de synthèse en deux étapes, les birnessites au fer se sont formées par une agglomération de plaquettes. Le degré d'oxydation moyen du manganèse est très différent entre les deux méthodes, il avoisine 3,8 dans les travaux de H. Yin et H. Lu et 3,5 pour ceux de W. Gu et H. Liu. De plus, la localisation du fer au sein de la birnessite diffère entre les deux méthodes de synthèse.

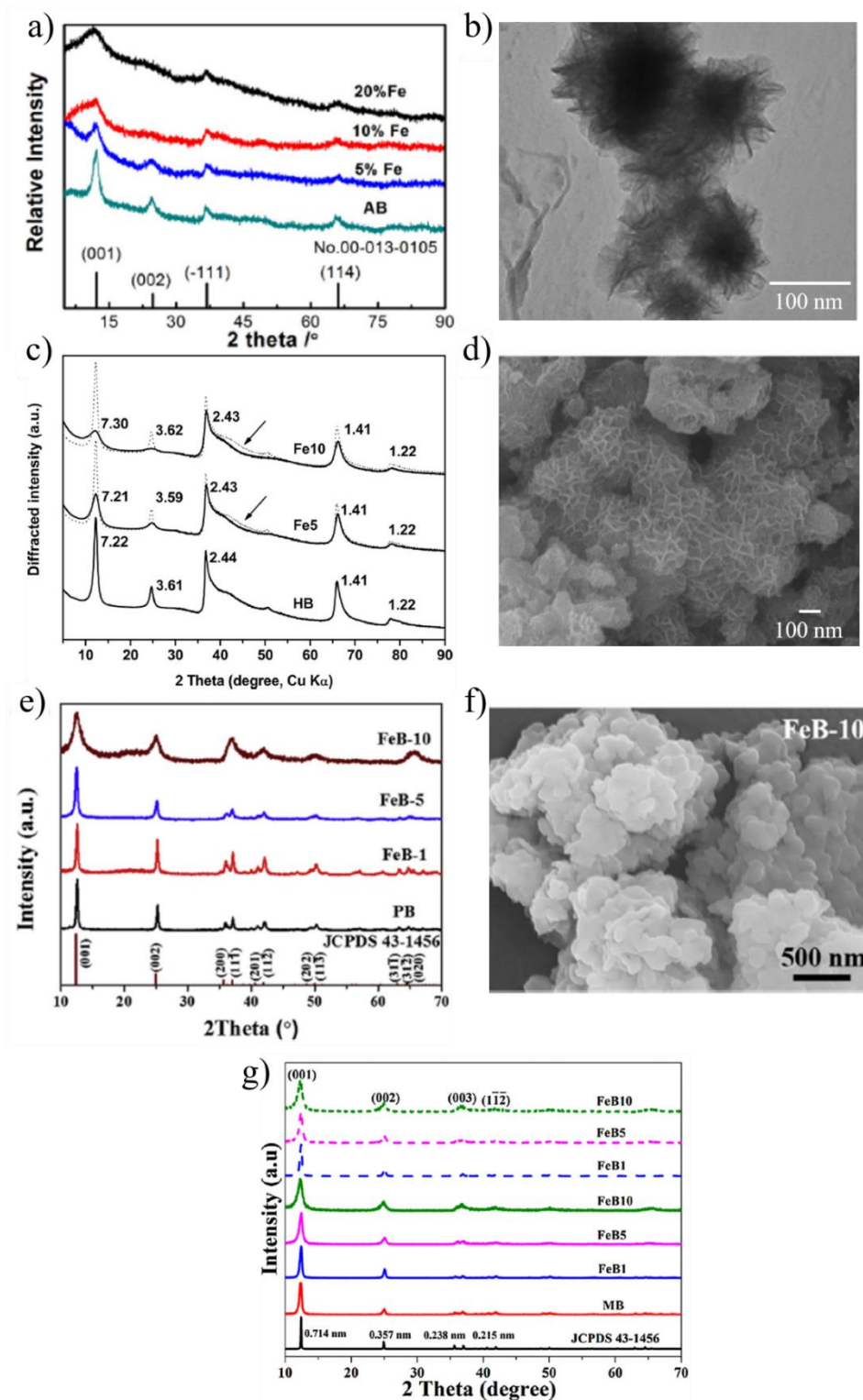


Figure 2-20 : Comparaison des différents diffractogrammes des rayons X et des morphologies obtenues pour les birnessite/fer de a-b) de H. Lu [198], c-d) de H. Yin [199], e-f) de H. Liu [73] et g) de W. Gu. [201].

Yin a démontré par des mesures EXAFS que lorsque la birnessite substituée au fer est synthétisée en ajoutant un précurseur de fer dans une solution $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$ portée à ébullition, le fer se localise majoritairement entre les feuillets au-dessus ou en dessous des lacunes de manganèse. La partie du fer non interfoliaire vient substituer le Mn^{4+} dans les feuillets. Cet effet est visible par la diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse après ajout de fer dans la synthèse. On peut penser que le fer est également localisé en majorité entre les feuillets pour les travaux de H. Lu. A l'inverse, dans les travaux de W. Gu et H. Liu, le fer semble se localiser dans le feuillet de MnO_2 et substitue le Mn^{3+} . Bien que la birnessite soit un matériau prometteur pour l'application supercondensateur, seuls H. Liu et al. ont testé le matériau birnessite-fer pour le stockage de l'énergie. D'autres propriétés de la birnessite ont intéressé les autres travaux de recherche, notamment le captage des polluants. H. Lu et al. ont synthétisé des birnessites au fer afin de capter l'antimoine, connu comme un élément très polluant. Avec 10% molaire de fer ajouté, la birnessite présente une excellente capacité d'adsorption de l'antimoine de 759 mg.g^{-1} . Après adsorption la birnessite se détruit et se transforme en vernadite. W. Gu s'est également intéressée à cette propriété de la birnessite au fer mais avec des polluants organiques. Avec l'ajout du fer, la dégradation du polluant organique tétracycline est améliorée.

L'incorporation de fer dans la structure de MnO_2 a permis d'améliorer la conductivité électronique des oxydes de manganèse. En effet, H. Liu et al. ont démontré par calcul DFT qu'en augmentant le pourcentage molaire de fer au sein du matériau, il y a une réduction du gap entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 2-21 a) et b)). En ce qui concerne les valeurs de conductivité électronique, un optimum est atteint pour un ratio molaire de 5% en fer avec $2,68.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ contre $1,02.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ pour la birnessite de départ. Au-delà de ce ratio, la valeur de conductivité chute à $2,22.10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ lorsque la concentration molaire en fer atteint 10% (Figure 2-21 c). Cette augmentation de conductivité peut s'expliquer par la réduction du band gap et par l'augmentation du nombre d'interfaces entre les grains. Les mesures électrochimiques ont démontré une capacitance de 110 F.g^{-1} au bout de 6000 cycles à 5 A.g^{-1} dans Na_2SO_4 1 M à 5 A.g^{-1} (-0,1-0,9 V par rapport à SCE), avec des grammages d'électrode élevés entre 10 et 12 mg.cm^{-2} (Figure 2-21 d).

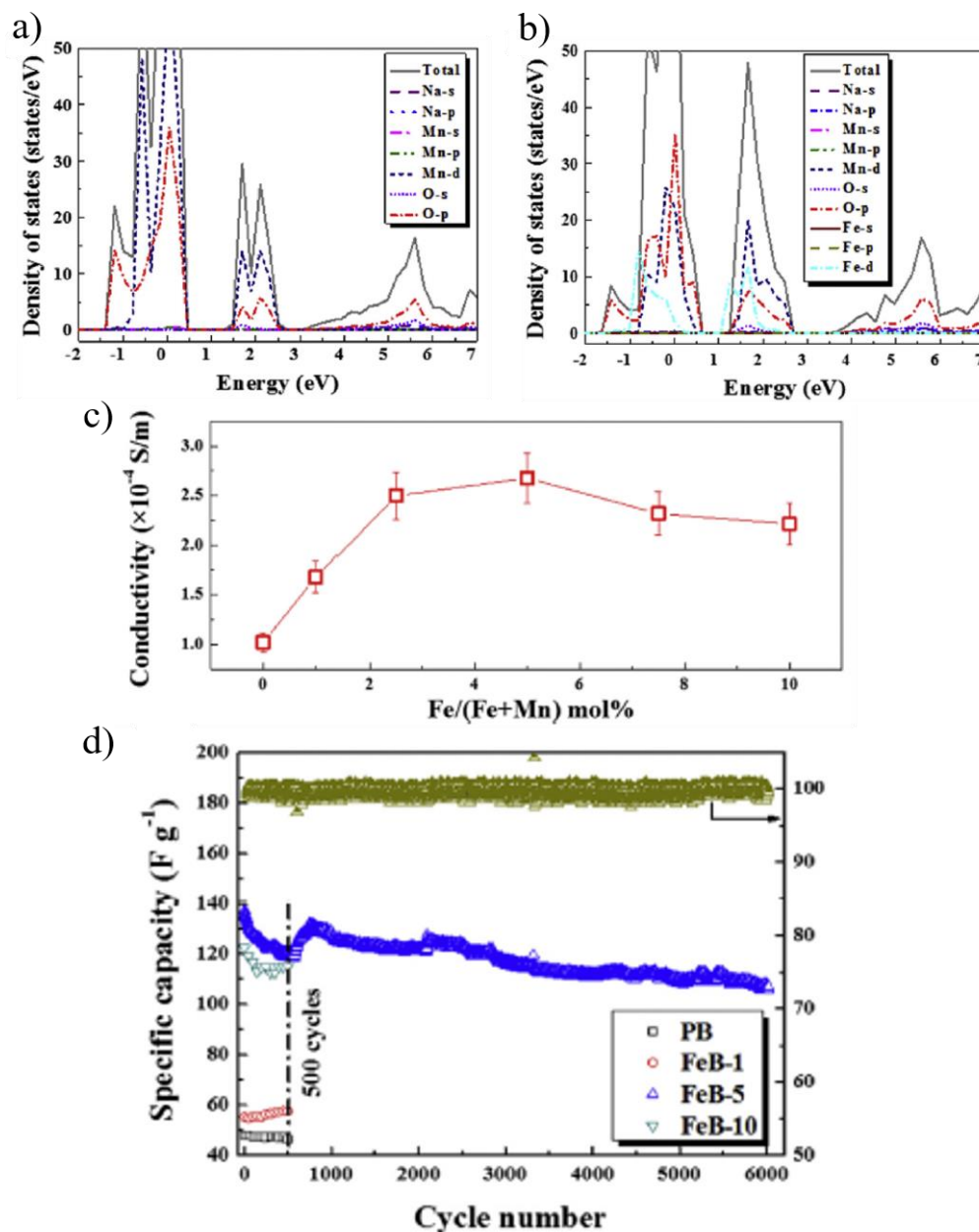


Figure 2-21 : Densités d'états projetées obtenues par calcul DFT pour la birnessite substituée au fer à a) 16,7 % molaire, b) 33,3 % molaire c) Conductivité électrique des échantillons de birnessite/fer et d) Cyclabilité des birnessites au fer à 5 A.g⁻¹.

Avec un protocole légèrement différent de W. Gu et H. Liu [201,73], Gao et al. ont reporté la synthèse d'une birnessite substituée au fer par voie hydrothermale en une étape. Ils ont ajouté $KMnO_4$ à KCl et $FeCl_3$ (pour l'échantillon dopé fer) dans une bombe hydrothermale [202]. Ces travaux ont abouti à deux matériaux, une birnessite et une birnessite-fer. La morphologie et les propriétés électrochimiques sont représentées sur la Figure 2-22. La birnessite formée présente une morphologie de microsphère en forme de fleur avec un diamètre autour de 600 nm tandis

que l'homologue dopé au fer est formé d'agrégats de nanoaiguilles. Dans ces travaux, le fer a des effets multiples, un rôle structurant lors de la synthèse, et un rôle très bénéfique sur la diffusion des espèces chargées et le transport des électrons, soit une amélioration nette de la conductivité du matériau. Les valeurs de capacitance vont de $248,7 \text{ F.g}^{-1}$ à 1 A.g^{-1} avec 58,3% de rétention de capacité pour la birnessite initiale à $627,3 \text{ F.g}^{-1}$ et 94,2% de rétention de capacité pour la phase dopée au fer en milieu basique KOH 3 M.

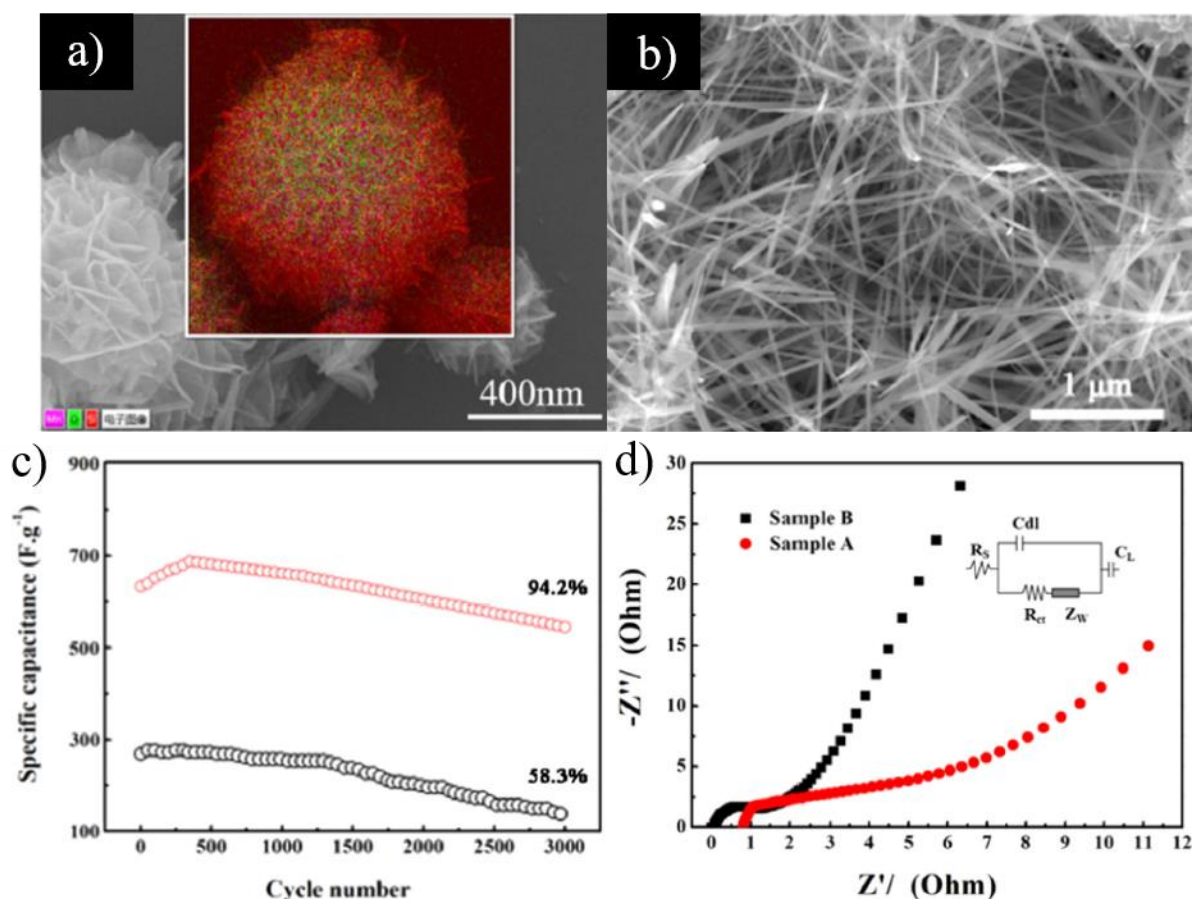


Figure 2-22 : Image MEB de $\delta\text{-MnO}_2$ a) avant dopage au fer avec un mapping EDS et b) après dopage au fer, c) cyclabilité de $\delta\text{-MnO}_2$ (noir) et $\delta\text{-MnO}_2$ -fer (rouge) à 1 A.g^{-1} et d) spectroscopie d'impédance de $\delta\text{-MnO}_2$ (noir) et $\delta\text{-MnO}_2$ -fer (rouge).

2.4.3. Vers de nouveaux matériaux en tant qu'électrode positive de supercondensateur ?

T.Tailliez a reporté lors de sa thèse en 2020 des performances intéressantes sur des phases lamellaires de type asbolane [203]. Ces composés peuvent être obtenus par synthèse d'une

birnessite au sodium suivi d'une réaction d'échange en milieu nitrate de cobalt ou de nickel. Trois asbolanes ont pu ainsi être synthétisées, une asbolane au cobalt, une au nickel et une asbolane mixte nickel-cobalt [203].

En électrolyte neutre K_2SO_4 0,5 M, les phases asbolane présentent un comportement pseudocapacitif avec des performances inférieures à la birnessite au sodium initiale avec $54 F.g^{-1}$ pour l'asbolane au cobalt ou au nickel, contre $72 F.g^{-1}$ dans K_2SO_4 0,5 M à $5 mV.s^{-1}$ sur 0,2-1,3 V vs NHE pour la birnessite. L'asbolane mixte nickel-cobalt présente des performances également inférieures avec $42 F.g^{-1}$.

En revanche, de meilleures performances électrochimiques peuvent être atteintes en milieu basique KOH 5 M et sont représentées sur la Figure 2-23. Le matériau asbolane atteint une valeur de capacitance de $69 F.g^{-1}$, supérieure à celle de la phase birnessite à $20 F.g^{-1}$. C'est finalement la phase asbolane-cobalt qui montre les meilleures performances avec $160 F.g^{-1}$ après plus de 3000 cycles à $1 A.g^{-1}$ et une rétention de capacité de plus de 83%. Cette amélioration de capacitance est notamment possible grâce à l'activité électrochimique des îlots $Co(OH)_2/Ni(OH)_2$ situés entre les couches de MnO_2 dans le composé asbolane.

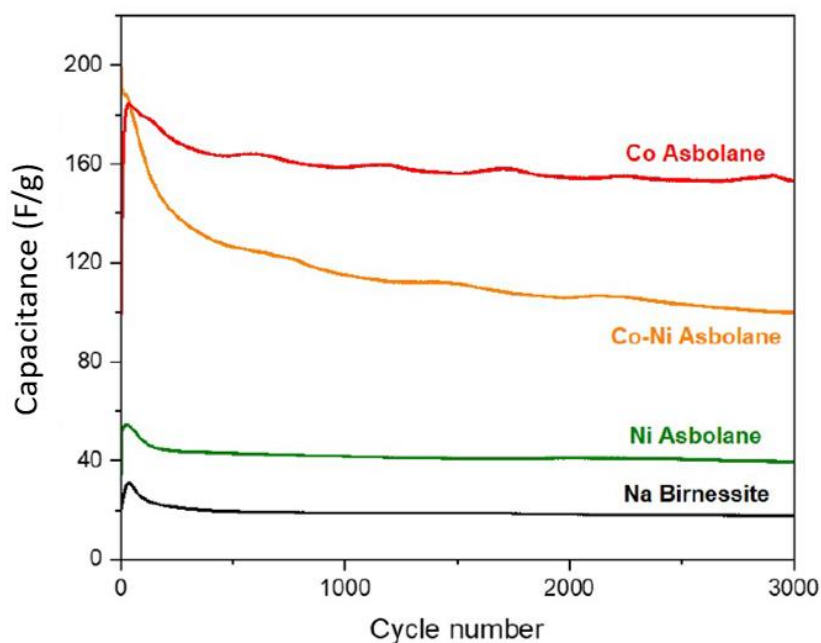


Figure 2-23 : Cyclage galvanostatique des composés Na Birnessite, Co Asbolane, Ni Asbolane et Co-Ni Asbolane dans KOH 5 M à $1 A.g^{-1}$ sur la fenêtre de potentiel 0,15-0,6 V vs NHE.

Ces résultats offrent des perspectives intéressantes pour de nouveaux matériaux en tant qu'électrode positive de supercondensateur. Une partie du chapitre 5 sera consacrée à la synthèse d'asbolane avec l'élément fer.

2.5. Conclusion du 2^{ème} chapitre

Ce 2^{ème} chapitre a permis de présenter les principales phases au cobalt et au manganèse et de faire un état des lieux des performances électrochimiques des matériaux en tant qu'électrode positive de supercondensateur. Il existe dans la littérature plusieurs approches pour optimiser/améliorer les performances électrochimiques des différents matériaux qui ont été présentés. Pour les phases au cobalt, la nanostructuration ainsi que la fonctionnalisation par des liquides ioniques apparaissent comme des voies prometteuses pour avoir un effet bénéfique sur les propriétés électrochimiques. Dans l'optique d'améliorer les performances des phases au manganèse, on a pu voir que beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'association du cobalt et du manganèse avec les oxyde binaires Mn/Co qui permet d'améliorer les propriétés électrochimiques. Les nanocomposites Mn/Co représentent une voie intéressante permettant d'associer le meilleur de deux phases et en tirer un effet de synergie. Bien qu'associer le cobalt au manganèse soit une bonne solution pour obtenir de bonnes propriétés électrochimiques, son coût et sa toxicité limitent son utilisation. C'est pourquoi les composés MnO₂ peuvent également être améliorés en étant associés avec des matériaux carbonés, mais le faible pourcentage massique de MnO₂ des composites MnO₂/carbone diminue la fortement densité d'énergie. Enfin il a été démontré précédemment que l'incorporation d'un hétéroatome est une voie intéressante pour améliorer les performances des phases MnO₂.

Pour la suite du manuscrit, une étude avec plusieurs liquides ioniques de motif imidazolium bromure associés à l'oxyhydroxyde de cobalt β (III)-CoOOH sera présentée dans le 3^{ème} chapitre. Le but de cette étude sera de déterminer quelle est l'influence de la nature de la chaîne alkyle du liquide ionique sur la structure, la composition, la porosité et les performances électrochimiques du matériau hybride obtenu.

Lors du 4^{ème} chapitre, l'approche « architecturale » de synthèse d'oxyhydroxydes de Mn et de Co lamellaires faisant suite à la thèse de Céline Tang sera poursuivie. L'objectif sera de jouer sur la morphologie des matériaux de départ afin de voir quelles sont les morphologies optimales conduisant aux meilleures performances électrochimiques pour le matériau final réempilé.

Plusieurs travaux ont tenté d'associer d'autres hétéroatomes que le cobalt avec le MnO_2 . Dans l'objectif d'obtenir des matériaux toujours plus performant la phase birnessite sera associée avec l'élément fer par deux voies synthèses : l'une par voie céramique et la suivante par échange ionique. Cette étude sera présentée lors du 5^{ème} chapitre.

Chapitre 3

3. Nanostructuration contrôlée d'oxyhydroxydes de cobalt en milieu liquide ionique pour électrode de supercondensateur hybride

Précédemment, nous avons pu voir que, grâce à leurs bonnes propriétés électrochimiques, les phases à base de cobalt étaient très intéressantes en tant que matériau d'électrode de supercondensateur. La présence de cobalt tétravalent au sein de la structure des oxyhydroxydes lamellaires permet notamment d'atteindre des valeurs de conductivité électronique proches de celles des métaux, rendant ces phases prometteuses pour les supercondensateurs. Des premiers travaux menés au sein du groupe à l'ICMCB ont démontré que la synthèse de l'oxyhydroxyde β (III)-CoOOH en milieu liquide ionique (1-pentyl-3-méthyl-imidazolium bromide (PMIMBr) et 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (EMIMBF₄)) permet de nanostructurer le matériau d'électrode. Les liquides ioniques utilisés comme « template » favorisent la génération de mésopores, ce qui a pour effet de promouvoir la diffusion ionique au sein de l'électrode et ainsi améliorer les performances à haut régime [129]. Dans le but de mieux comprendre le rôle de la nature du liquide ionique sur la nanostructuration, l'effet de la taille de la chaîne alkyle d'un liquide ionique de type imidazolium bromure sur les propriétés d'un oxyhydroxyde de cobalt fait l'objet de ce chapitre. Ce travail a été publié dans le journal *Nanomaterials* (10.3390/ma14092325).

3.1. Synthèse

Ainsi qu'exposé dans le chapitre précédent, certains travaux ont montré que la synthèse d'objets nanométriques permettait d'augmenter les valeurs de surfaces spécifiques et d'améliorer

l'accessibilité des ions aux sites électrochimiquement actifs. Il est donc crucial de synthétiser par de nouvelles voies de synthèses la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ pour développer au maximum la surface spécifique et améliorer les propriétés électrochimiques. Pour cela, l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})$ est synthétisé suivant les deux protocoles schématisés à la Figure 3-1.

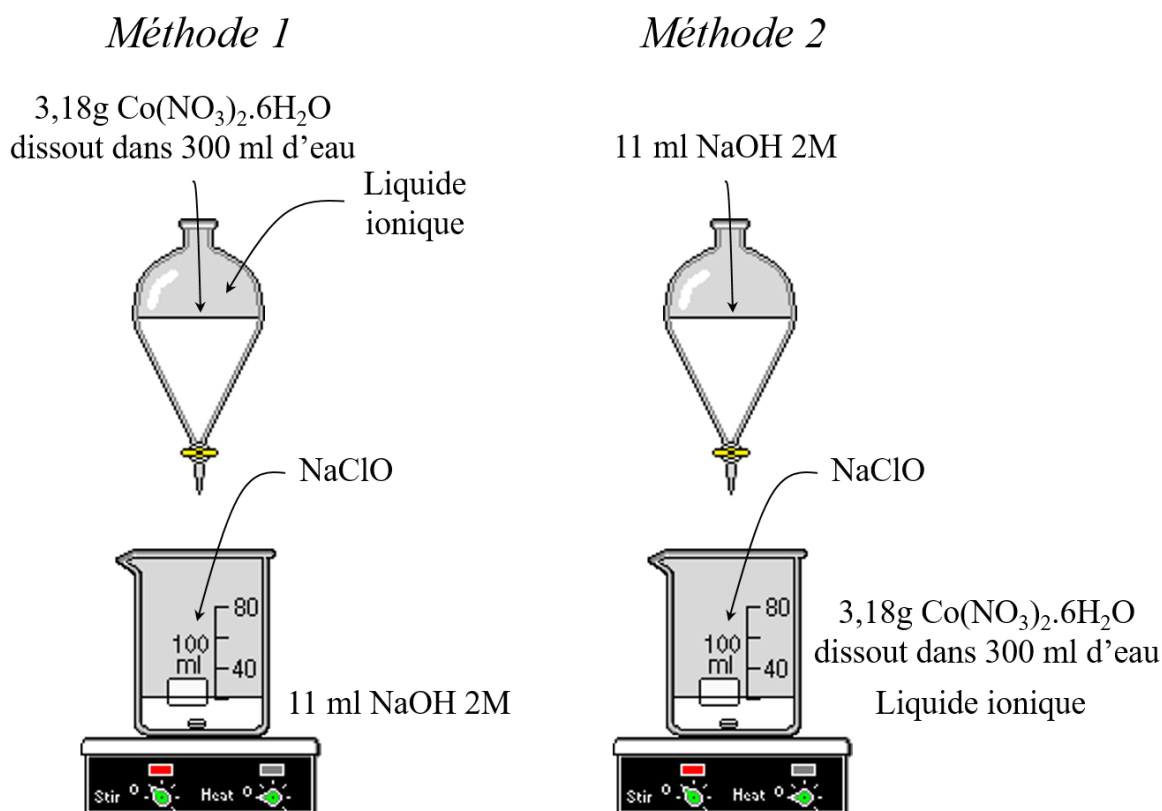


Figure 3-1 : Schéma représentatif des deux voies de synthèse de la phase $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$.

Pour la première méthode de synthèse, l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ est préparé par coprécipitation inversée. Tout d'abord 3,18 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 300 ml d'eau distillée. Ensuite, la solution de nitrate de cobalt est ajoutée goutte-à-goutte dans une solution de NaOH 2 M sous agitation. Un précipité bleu correspondant à l'hydroxyde $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ se forme, suivi d'un changement immédiat de couleur vers le rose, caractéristique d'une évolution de la phase initiale vers la phase $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$. L'hydroxyde $\beta(\text{II})\text{-Co}(\text{OH})_2$ n'étant pas stable, il s'oxyde (devient marron) et se transforme en oxyhydroxyde de cobalt. Pour accélérer le processus d'oxydation, 7,5 ml de NaClO (3 fois la quantité nécessaire pour oxyder le Co^{2+} en Co^{3+}) sont ajoutés goutte-à-goutte dans la solution, qui devient alors noire. Après cette étape, la solution est laissée sous agitation pendant 36 heures, puis centrifugée à 4000 rpm jusqu'à neutralité du pH des eaux de lavage (3 à 4 fois). Le matériau est laissé à l'étuve à 45°C

pendant une nuit. L'oxyhydroxyde de cobalt obtenu sera nommé $\beta 3\text{-pH}_{14}$ en raison du pH du milieu de précipitation.

Avec la seconde méthode, c'est la synthèse par coprécipitation directe qui est utilisée. Cette fois-ci, c'est la solution de NaOH 2 M qui est ajoutée lentement (en quelques minutes) dans la solution de nitrate de cobalt. Les étapes d'oxydation, de centrifugation et de séchage sont les mêmes que pour la première méthode. Le matériau obtenu est nommé $\beta 3\text{-pH}_7$ car la précipitation s'effectue dans ce cas à pH croissant lors de l'ajout de NaOH dans la solution de nitrate de cobalt (de pH=6 à pH=10).

Les mêmes procédés de synthèse sont appliqués lors de la synthèse avec les liquides ioniques. Pour chaque méthode, le liquide ionique (« IL » pour le terme anglais Ionic Liquid) est ajouté au moment de la dissolution du nitrate de cobalt dans l'eau distillée, et le déroulement de la synthèse est équivalent. Le ratio molaire des précurseurs Co/IL est de 1. Les liquides ioniques utilisés, au nombre de 3, sont de type 1-alkyle-3-méthylimidazolium bromure où la chaîne alkyle peut être un groupe éthyle (chaîne à 2 carbones, 2C), hékyle (chaîne à 6 carbones, 6C) ou décyle (chaîne à 10 carbones, 10C). Les matériaux fonctionnalisés par les différents liquides ioniques sont nommés $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C), $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C) et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) pour la méthode 1 et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 2C), $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 6C) et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) pour la méthode 2.

3.2. Caractérisations des oxyhydroxydes de cobalt

3.2.1. Structure

Les diffractogrammes des différents matériaux au cobalt synthétisés par la méthode 1 sont représentés sur la Figure 3-2 a) et ceux relatifs à la seconde méthode sur la Figure 3-2 b).

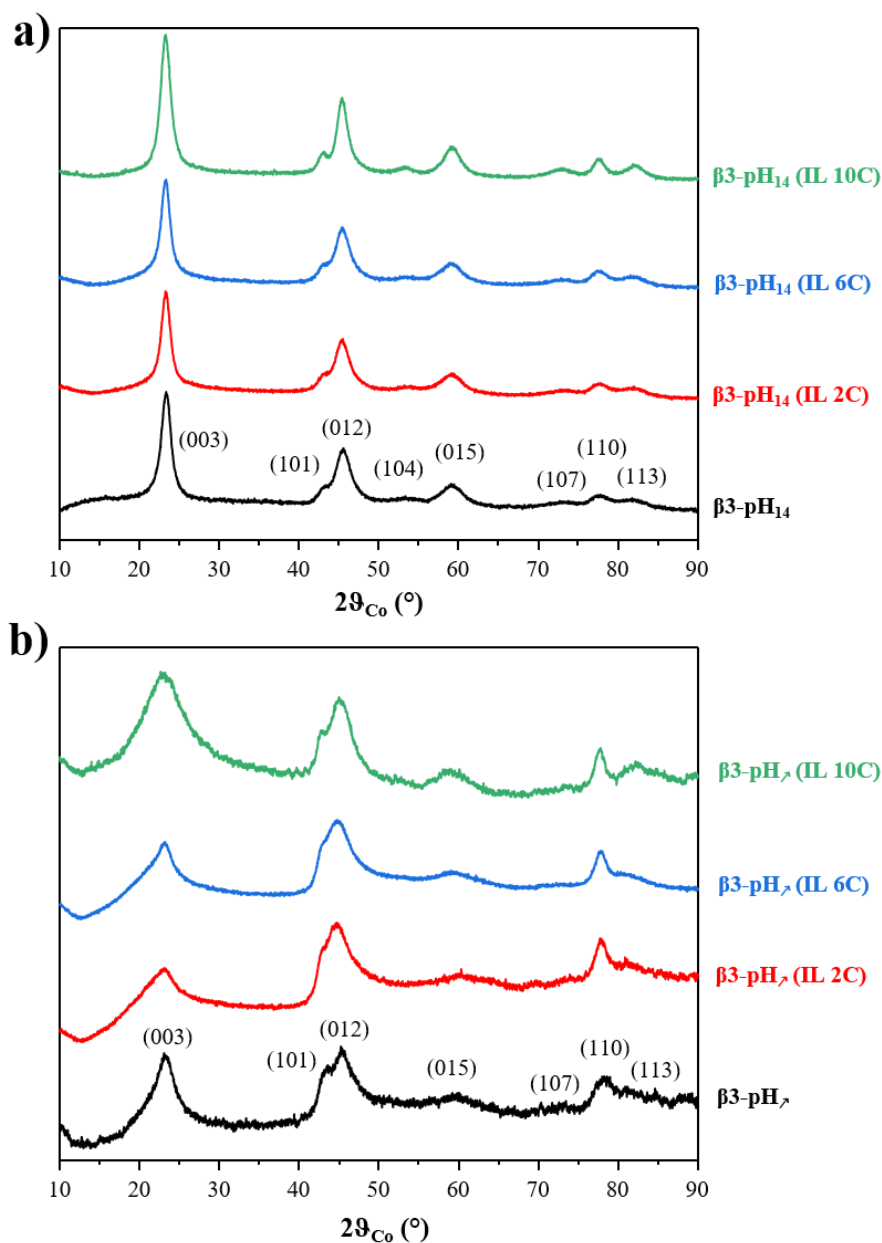


Figure 3-2 : Diffractogrammes des phases $\beta(III)\text{-CoOOH}$ avec et sans liquide ionique obtenus par a) la première méthode et b) par la seconde méthode.

Comme décrit dans le chapitre précédent, l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta3\text{-pH}_{14}$ cristallise dans le système rhomboédrique R-3m et son diffractogramme de rayons X, représenté par la courbe noire de la Figure 3-2 a), peut être indexé avec une maille hexagonale et les paramètres de maille suivants : $a = 2,84 \text{ \AA}$ and $c = 13,14 \text{ \AA}$ [90]. Le matériau étant décrit avec un empilement de type P3 (3 feuillets par maille), la distance interfeuille correspond à $c/3$ soit $4,38 \text{ \AA}$. Le paramètre de maille a correspond à la distance métal-métal dans le feuillet, soit la distance séparant deux atomes de cobalt. De manière générale, quelle que soit la méthode de synthèse,

les diffractogrammes des composés hydrides β 3-IL ne présentent pas de raies additionnelles suite à l'ajout du liquide ionique, suggérant que la structure est conservée.

En ce qui concerne la méthode 1 (Figure 3-2 a), la forme et la largeur des pics de diffraction ne suggèrent pas de changement majeur de cristallinité. Plus finement, en utilisant l'équation de Scherrer qui prend en compte l'élargissement des raies, nous pouvons déterminer la taille des domaines cristallins (assimilés à des plaquettes) dans le sens de la largeur et de l'épaisseur grâce aux raies (110) et (003) respectivement. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3-1. Selon la raie (003), la taille des cristallites est de 10 nm pour β 3-pH₁₄, 8 nm pour β 3-pH₁₄ (IL 2C) et β 3-pH₁₄ (IL 6C) et enfin 9 nm pour la phase β 3-pH₁₄ (IL 10C). Suivant la raie (110), tous les composés présentent la même largeur de domaine cohérent de 6 nm. Ces faibles changements de taille des cristallites suggèrent que le liquide ionique n'a qu'une légère influence sur la taille des domaines cohérents.

En ce qui concerne la seconde méthode (Figure 3-2 b), la forme des diffractogrammes est similaire à celle du matériau β 3-pH₁₄ mais la plus grande largeur à mi-hauteur des pics de diffraction suggère que les composés sont moins cristallisés. L'utilisation de l'équation de Scherrer le confirme, la taille des domaines cohérents selon la direction (003) pour le matériau β 3-pH₇ est de 3 nm contre 10 nm pour β 3-pH₁₄. Ainsi avec la méthode 2, la taille des domaines cohérents selon la direction d'empilement des feuillettes est plus petite. Si l'on compare β 3-pH₇ et β 3-pH₁₄, le rapport d'intensité entre les raies (003) et (110) est fortement modifié, indiquant un changement de morphologie pour les cristallites. Le composé β 3-pH₇ (IL 10C) présente un élargissement du pic de diffraction (003), conduisant à une épaisseur de domaine cohérent de 1,5 nm contre 3 nm pour la phase sans liquide ionique, signifiant une diminution du nombre de feuillettes empilés pour β 3-pH₇ (IL 10C). Il n'y pas de changements significatifs observés pour les autres matériaux β 3-pH₇ (IL 2C) et β 3-pH₇ (IL 6C).

Tableau 3-1 : Tailles des cristallites calculées par la formule de Scherrer considérant les raies (003) et (110).

Matériau	Taille des cristallites calculée selon la direction (003) (nm)	Taille des cristallites calculée selon la direction (110) (nm)
β 3-pH ₁₄	10	6
β 3-pH ₁₄ (IL 2C)	8	6
β 3-pH ₁₄ (IL 6C)	8	6
β 3-pH ₁₄ (IL 10C)	9	6
β 3-pH ₇	3	6
β 3-pH ₇ (IL 2C)	3	6
β 3-pH ₇ (IL 6C)	3	6
β 3-pH ₇ (IL 10C)	1,5	6

3.2.2. Analyses chimiques

La phase β (III)-CoOOH est en fait non-stoechiométrique en raison de la présence d'une valence mixte $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Ainsi, pour mieux comprendre l'influence des conditions de synthèse, des analyses élémentaires couplées à des titrages iodométriques ont été effectuées visant à déterminer la composition chimique des matériaux préparés. Les quantités de Co et Na sont déterminées par ICP-OES, alors que le % d'hydrogène est déterminé par CHNS. Le degré d'oxydation moyen du cobalt est quant à lui déterminé par dosage iodométrique. Considérant les feuillets CoO_2 sans défaut anionique ou cationique, la charge négative (-4) fournie par les deux atomes d'oxygène doit être compensée par la charge positive des ions Co^{n+} , Na^+ et H^+ , ce qui permet de déduire la quantité de H^+ nécessaire pour compenser la charge. La quantité restante d'hydrogène est attribuée aux molécules d'eau adsorbées en surface ou à l'eau de structure. Pour les matériaux obtenus en milieu liquide ionique, la présence de ce dernier ne permet pas d'établir une composition précise pour la quantité de molécules d'eau et de liquide ionique. La formule chimique peut ainsi s'écrire sous la forme $\text{H}_v^+\text{Na}_w^+(\text{H}_2\text{O})_y\text{Co}^{z+}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$. Les compositions chimiques des différents oxyhydroxydes de cobalt sont reportées dans le Tableau 5-6.

Tableau 3-2 : Composition chimique des différents oxyhydroxydes de cobalt déterminée par ICP, CHNS et titrage iodométrique.

Échantillon	% H (massique)	% Na (massique)	% Co (massique)	Ratio atomique	Degré d'oxydation du Co	Formule chimique
				Na/Co		
$\beta 3\text{-pH}_{14}$	1,1	1,7	56	0,06	3,15	$\text{H}_{0,79}\text{Na}_{0,06}\text{Co}^{3,15}\text{O}_2$
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C)	1,3	0,21	50	0,01	3,05	$\text{H}_{0,94}\text{Na}_{0,01}\text{Co}^{3,05}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C)	1,4	0,12	50	0,01	3,03	$\text{H}_{0,96}\text{Na}_{0,01}\text{Co}^{3,03}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C)	2,5	0,07	48	0,01	3,03	$\text{H}_{0,96}\text{Na}_{0,01}\text{Co}^{3,03}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$
$\beta 3\text{-pH}_\lambda$	1,9	3,2	54	0,15	3,20	$\text{H}_{0,65}\text{Na}_{0,15}\text{Co}^{3,20}\text{O}_2$
$\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (IL 2C)	1,7	1,5	45	0,08	3,06	$\text{H}_{0,86}\text{Na}_{0,08}\text{Co}^{3,06}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$
$\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (IL 6C)	1,8	1,4	42	0,08	3,05	$\text{H}_{0,87}\text{Na}_{0,08}\text{Co}^{3,05}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$
$\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (IL 10C)	2,4	2,2	44	0,13	3,06	$\text{H}_{0,81}\text{Na}_{0,13}\text{Co}^{3,06}\text{O}_2(\text{IL})_\delta$

La quantité de sodium varie entre 0,07 et 1,7 en pourcentage massique pour la 1^{ère} méthode et entre 1,4 et 3,2 pour 2^{ème} méthode. Les taux de sodium sont supérieurs pour les composites de la 2^{ème} méthode et l'ajout du liquide ionique diminue ce taux quelle que soit la méthode. Les liquides ioniques utilisés au cours de la synthèse viennent probablement s'adsorber en surface gênant l'oxydation du cobalt et l'intercalation de Na⁺ entre les feuillets, expliquant ainsi cette diminution.

Le degré d'oxydation moyen du cobalt varie de 3,03 à 3,20. La présence du liquide ionique, qui possède un caractère réducteur dû au cation imidazolium, tend à diminuer légèrement l'état d'oxydation moyen du cobalt (3,03-3,06), contre 3,2-3,15 pour les phases hors liquide ionique β 3-pH₇ et β 3-pH₁₄.

Avec la première méthode de synthèse (pH₁₄), le pourcentage massique d'hydrogène augmente légèrement pour les composés fonctionnalisés avec les liquides ioniques possédant les chaînes alkyles à 2 et 6 carbones. Avec la plus longue chaîne, le pourcentage massique est plus de 2 fois supérieure au composé initial. Avec la seconde méthode de synthèse (pH₇), les composés β 3-pH₇ (IL 2C) et β 3-pH₇ (IL 6C) voient leur pourcentage massique d'hydrogène diminuer. Comme avec la méthode 1, avec la plus longue chaîne le pourcentage massique d'hydrogène augmente significativement.

En présence de liquide ionique lors de la synthèse, les pourcentages massiques de cobalt au sein des échantillons diminuent en raison de l'incorporation des liquides ioniques dans les matériaux. La présence de ce dernier devra être confirmée par la suite. Le nombre de molécules d'eau peut également avoir un impact sur le pourcentage massique d'hydrogène. Pour cela des analyses thermiques seront entreprises dans le paragraphe suivant pour déterminer l'origine de l'augmentation du pourcentage massique d'hydrogène.

3.2.3. Analyses thermiques

Les courbes ATG enregistrées pour les deux composés synthétisés sans liquides ioniques β 3-pH₇ et β 3-pH₇ ainsi que pour leurs homologues synthétisés en présence de IL 10C sont représentées sur la Figure 3-3.

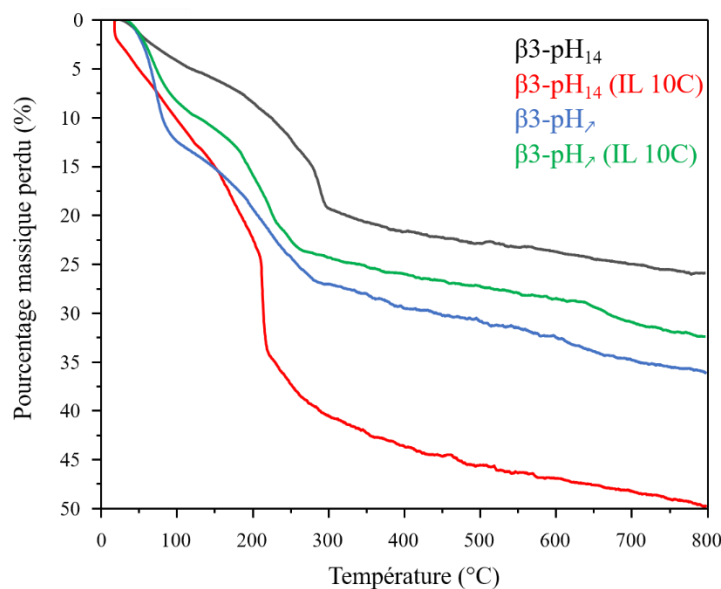


Figure 3-3 : Analyses thermogravimétriques des matériaux $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (noir), $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) (rouge), $\beta 3\text{-pH}_7$ (bleu) et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) (vert) sous air avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{minutes}$.

L'ensemble des composés synthétisés enregistre une perte de masse importante jusqu'à environ 300°C , qui ralentit ensuite jusqu'à 800°C . La première perte correspond essentiellement à des départs de molécules d'eau adsorbées et de structure. Quelle que soit la méthode de synthèse (pH_{14} ou pH_7), cette perte de masse comprise entre la température ambiante et 300°C est plus importante pour le composé synthétisé sans liquide ionique que pour son homologue en présence de LI. Ce comportement peut s'expliquer par le caractère très hydrophobe de la chaîne à 10 carbones du liquide ionique, qui inhibe l'adsorption des molécules d'eau lors de la synthèse et entraîne donc un taux de molécule d'eau plus faible. Ainsi la fraction massique de l'hydrogène plus importante dans les composés avec le liquide ionique possédant la chaîne alkyle de 10 carbones n'est pas due à un plus grand nombre de molécules d'eau. La présence du liquide ionique est donc confirmée pour les composés synthétisés en présence de ce dernier. Par ailleurs, les composés synthétisés par la méthode 2 montrent clairement une perte de masse plus importante jusqu'à 300°C que les matériaux préparés à $\text{pH}=14$. Cette observation suggère que le taux d'hydratation est plus important dans les matériaux obtenus par la méthode 2 et vient confirmer les résultats vus par ICP/CHNS/titrage. Il est dû à un état de division plus grand de ces matériaux, qui sera montré ultérieurement par mesures d'adsorption de gaz.

3.2.4. Morphologies et propriétés de surface

3.2.4.1. Morphologies

Les clichés MEB des phases au cobalt sont rassemblés sur la Figure 3-4. La Figure 3-4 (a) montre que la phase β -pH₁₄, dépourvue de liquide ionique, est caractérisée par des plaquettes hexagonales bien définies mesurant entre 60 et 100 nm de largeur et agrégées aléatoirement, laissant visibles des cavités/espaces macroporeux à l'intérieur des agrégats de plaquettes. Des agglomérats similaires sont observés pour les composés synthétisés avec les liquides ioniques. Ainsi, on peut en déduire que l'ajout du liquide ionique lors de la méthode 1 n'a pas ou très peu d'influence sur la morphologie, la taille des plaquettes ou même leur agglomération.

Les oxyhydroxydes obtenus par la précipitation dans le milieu riche en cobalt (méthode 2, β -pH₇) sont composés, comme présenté sur la Figure 3-4 (b), de particules plus petites et moins bien définies, fortement agglomérées, et formant des agrégats plus compacts que précédemment. Comme ce qui a pu être observé avec la méthode 1, la présence du liquide ionique lors de la synthèse ne semble pas affecter l'agrégation des plaquettes.

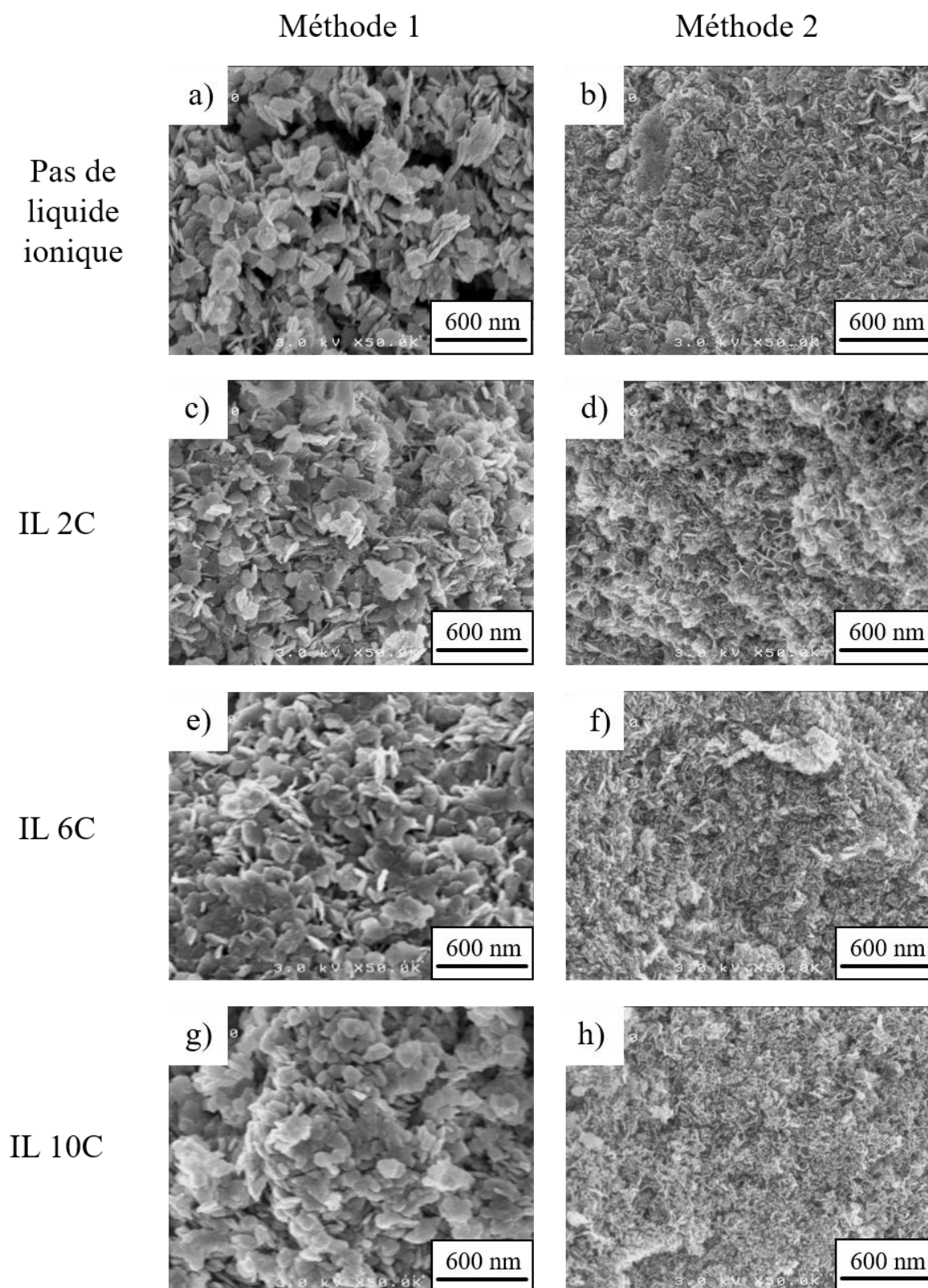


Figure 3-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage des différents oxyhydroxydes de cobalt a) β -pH₁₄, b) β -pH₇, c) β -pH₁₄ (IL 2C), d) β -pH₇ (IL 2C), e) β -pH₁₄ (IL 6C), g) β -pH₇ (IL 6C), g) β -pH₁₄ (IL 10C) et h) β -pH₇ (IL 10C).

Afin de mieux percevoir les nano-objets d'oxyhydroxydes de cobalt, une étude par microscopie électronique en transmission a été entreprise. Les images TEM des deux oxyhydroxydes initiaux ainsi que de leurs homologues IL 10C sont montrées sur la Figure 3-5. Les clichés des phases $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) en a) et b) respectivement confirment que les plaquettes ont une largeur d'environ 60 à 100 nm. Ces nano-objets plaquettaires sont constitués de plusieurs nano-cristallites et leurs tailles concordent avec celles déterminées par diffraction des rayons X (Tableau 3-1). Les images TEM de $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (Figure 3-5 c) et d)) montrent un agrégat de plusieurs plaquettes mesurant 20 à 30 nm et composées de plusieurs nano-cristallites, ce qui est en parfait accord avec les petits domaines cohérents estimés par diffraction des rayons X (Tableau 3-1).

L'étude MEB précédente a montré des états d'agglomération similaires sans ou en présence de liquide ionique (Figure 3-4). L'étude par MET confirme cette tendance pour le matériau $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) qui est similaire à son homologue sans liquide ionique (Figure 3-5 b). Cependant, des différences sont observées entre $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C). Avec un grossissement plus élevé, on constate que les pseudoplaquettes qui étaient observées pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ ne peuvent plus être distinguées dans le matériau incorporant du liquide ionique, comme le montre Figure 3-5 e) et f) pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C). Ceci peut impliquer un changement dans l'agglomération ou l'organisation des cristaux du matériau.

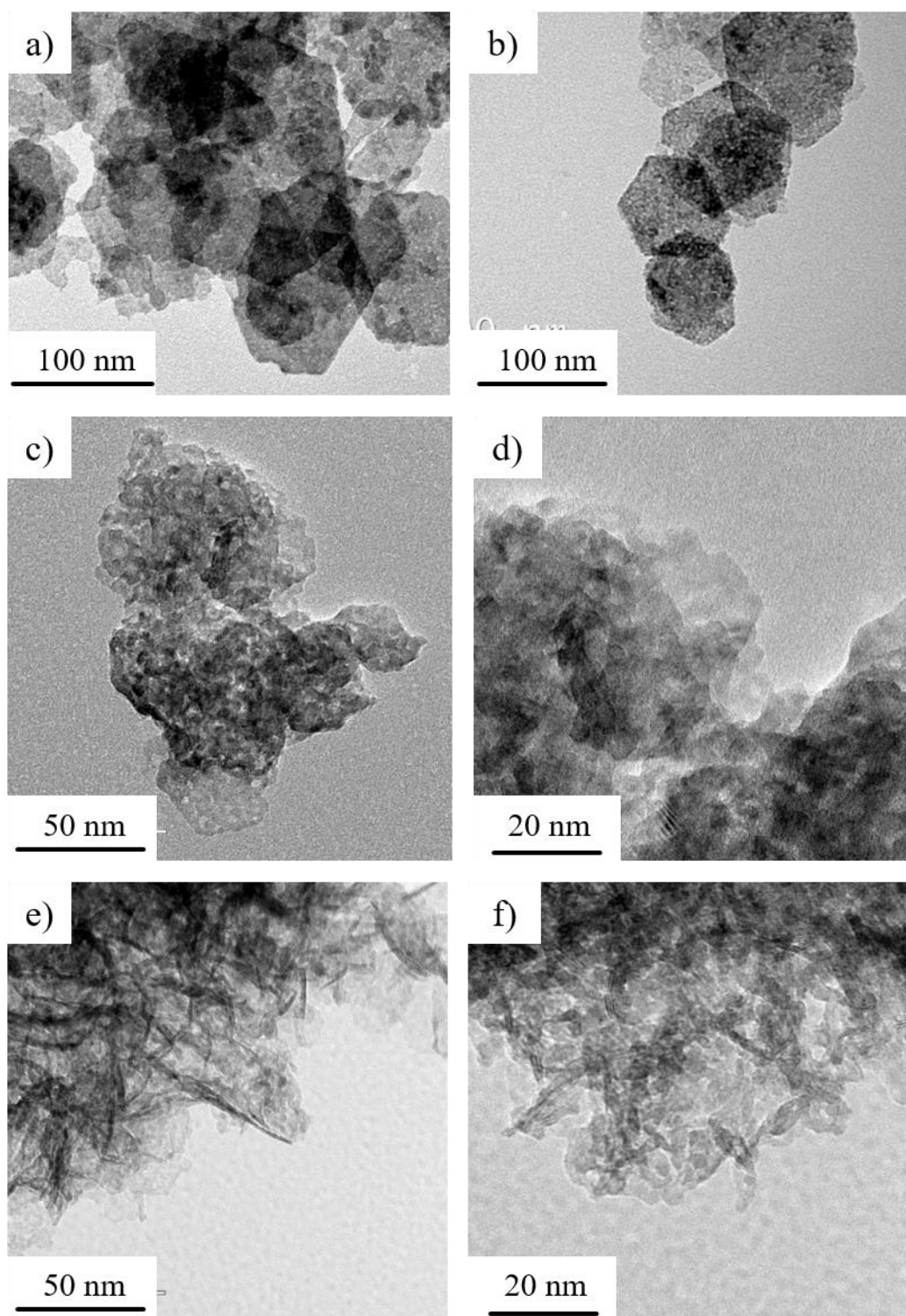


Figure 3-5 : Clichés de microscopie électronique en transmission des oxyhydroxydes de cobalt a) $\beta_3\text{-pH}_{14}$, b) $\beta_3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C), c) et d) $\beta_3\text{-pH}_7$, e) et f) $\beta_3\text{-pH}_7$ (IL 10C).

3.2.4.2. Mesure BET

Pour pleinement observer l'influence des conditions de synthèse et de la nature des liquides ioniques sur les matériaux synthétisés, des mesures de surface spécifique et de distribution de taille des pores ont été effectuées en collaboration avec Marie-Anne Dourges de l'ISM. La Figure 3-6 montre les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 alors que les surfaces spécifiques ainsi que le volume développé par pores en considérant l'ensemble des pores puis seulement les pores inférieurs à 20 nm sont reportées dans le Tableau 3-3.

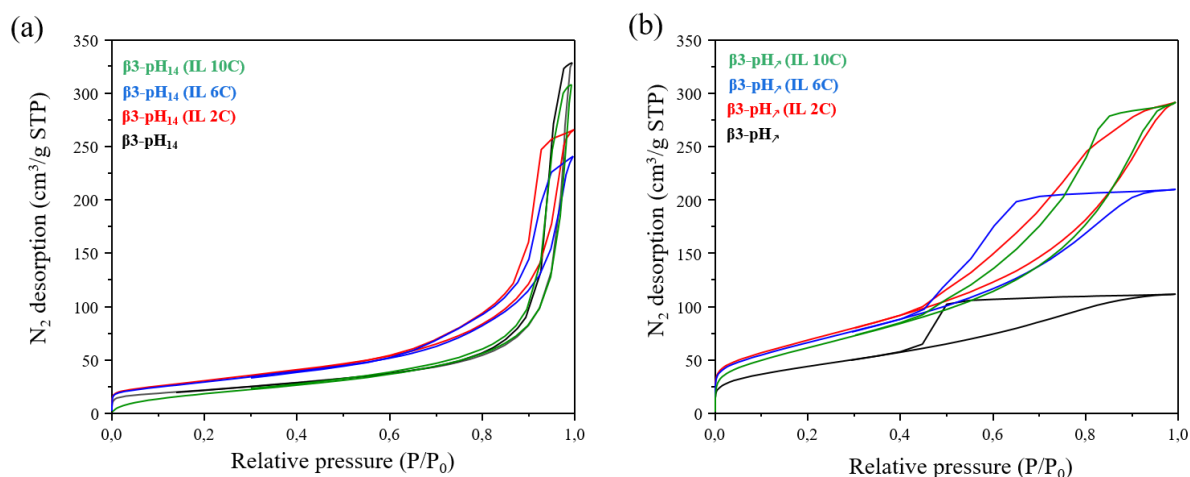


Figure 3-6 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des composés obtenus par a) précipitation inversée et b) par coprécipitation directe.

Tableau 3-3 : Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et volume des pores DFT cumulés de la porosité totale et pour les pores < 20 nm des phases oxyhydroxydes de cobalt.

Échantillon	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume des pores DFT cumulés de la porosité totale et pour les pores < 20 nm ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
$\beta 3\text{-pH}_{14}$	77	0,39–0,09
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C)	111	0,39-0,18
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C)	107	0,35-0,17
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C)	76	0,46-0,12
$\beta 3\text{-pH}_7$	160	0,16-0,16
$\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 2C)	256	0,43-0,37
$\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 6C)	246	0,31-0,31
$\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C)	232	0,43-0,38

En se basant sur la classification de Sing et al. [204], les isothermes obtenus sur la Figure 3-6 peuvent tous être classés en isotherme de type IV révélant la présence de mésopores dans les matériaux obtenus par coprécipitation inversée (méthode 1) et de mésopores ainsi que de micropores par coprécipitation directe (méthode 2). La surface spécifique de la phase $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (coprécipitation inversée) est de $77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A l'exception de $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) qui a une valeur quasiment identique de surface spécifique ($76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), les échantillons $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C) et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C) ont des valeurs de surface spécifique supérieures avec 111 et $107 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. Les liquides ioniques semblent donc influencer légèrement la porosité et ceux possédant les groupements alkyles les plus courts conduiraient à augmenter la surface spécifique des composés synthétisés.

Par ailleurs, la méthode de synthèse utilisée influe très fortement sur la porosité. En effet, la surface spécifique de $\beta 3\text{-pH}_7$ ($160 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) augmente de plus de 100 % par rapport à celle de $\beta 3\text{-pH}_{14}$ ($77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui concorde parfaitement avec les plus petites tailles de particules observées par microscopie. Lors de la coprécipitation directe, l'ajout de liquide ionique au cours

de la synthèse entraîne cette fois-ci une très forte augmentation de la surface spécifique des oxyhydroxydes obtenus (tableau 3-3). Cependant, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur l'imidazolium semble être limité étant donné que β 3-pH γ (IL 2C), β 3-pH γ (IL-6C) et β 3-pH γ (IL 10C) ont des valeurs de surface spécifique plutôt comparables (256, 246 et 232 m².g⁻¹ respectivement). La tendance générale est néanmoins la même que pour les matériaux obtenus par la méthode 1, à savoir que plus la chaîne alkyle sur le cycle d'imidazolium est courte, plus la surface spécifique est élevée. Ces valeurs de surface BET sont plus élevées que la plupart de celles reportées dans la littérature ; à notre connaissance seuls Wen et al. ont reporté un oxyhydroxyde de cobalt avec une surface BET similaire (241 m².g⁻¹) [126-128,205-206]. Ces résultats démontrent l'efficacité et la pertinence d'utiliser des « templates » de type liquides ioniques pour nanostructurer les matériaux d'électrode.

Outre la surface spécifique, la porosité est également fortement influencée par les conditions expérimentales, comme l'illustrent la Figure 3-7 qui compare la distribution de la taille des pores pour tous les oxyhydroxydes et la Figure 3-8 qui montre le volume des pores cumulé en fonction de la largeur des pores.

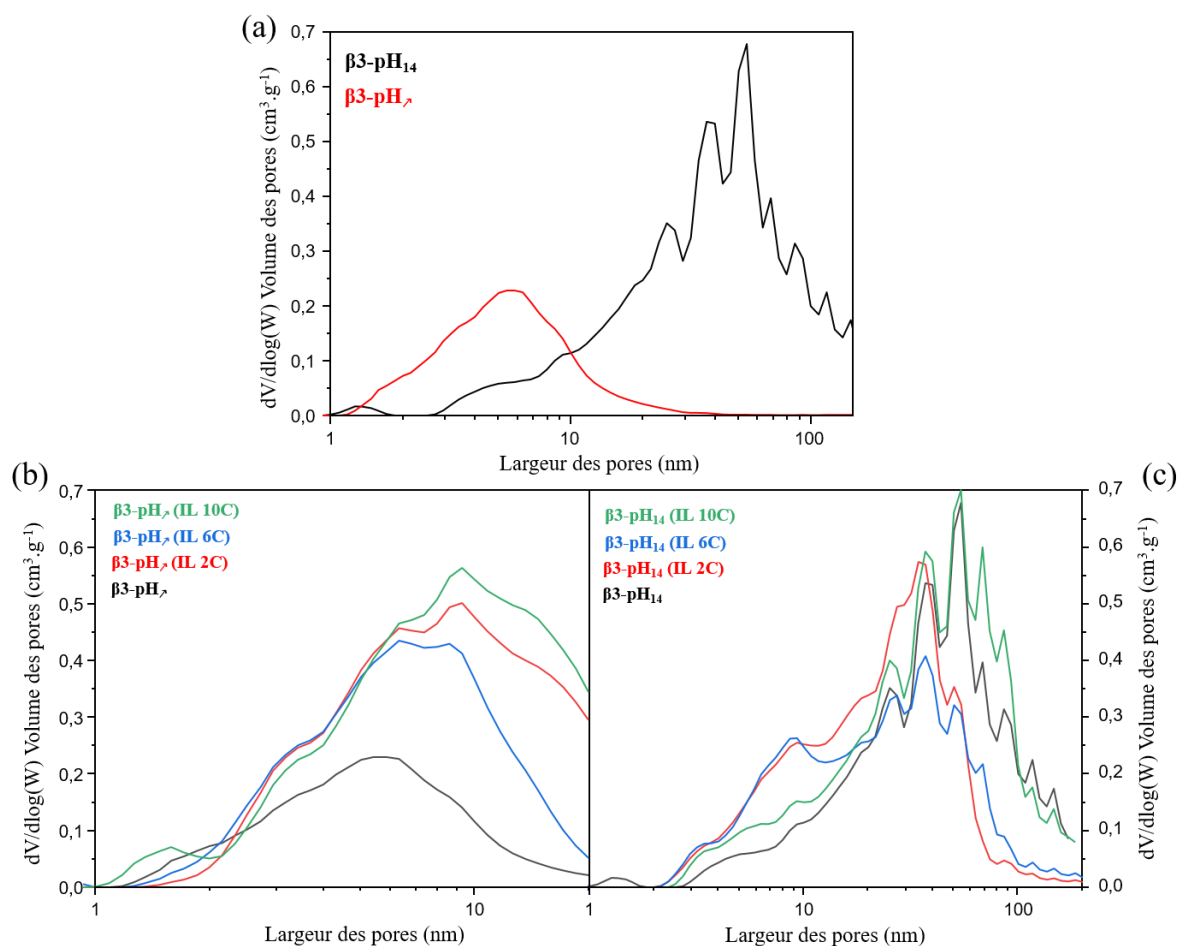


Figure 3-7 : Distribution de la taille des pores pour a) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_7$, b) les oxhydroxydes obtenus par coprécipitation directe (pH_7) et c) par coprécipitation inversée (pH_{14}).

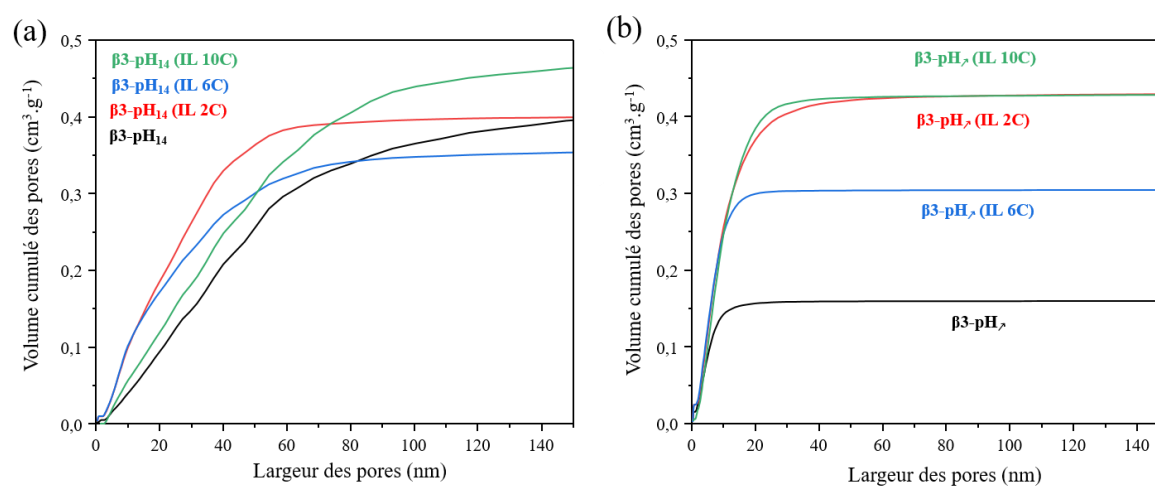


Figure 3-8 : Volume de pores cumulé par rapport à la largeur des pores pour les matériaux obtenus par a) coprécipitation inversée (pH_{14}) et b) coprécipitation directe (pH_7).

La Figure 3-7 a) montre que $\beta 3\text{-pH}_{14}$ contient essentiellement de grands mésopores (pores ayant un diamètre compris entre 2 et 50 nm) et des macropores (pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm), ce qui correspond parfaitement aux tailles des cavités observées par MEB (Figure 3-4). Son homologue obtenu par la méthode 2 ($\beta 3\text{-pH}_7$) est composé dans sa majorité d'une population de petits mésopores centrés autour de 5-6 nm de diamètre, en parfait accord avec les agrégats compacts observés par la microscopie électronique à balayage (Figure 3-4). Par conséquent, le volume développé par les pores est plus élevé au sein du composé $\beta 3\text{-pH}_{14}$ que de $\beta 3\text{-pH}_7$ ($0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en raison des plus grands mésopores/macropores du premier matériau. Cependant, la porosité du composé $\beta 3\text{-pH}_{14}$ devient beaucoup plus faible lorsque l'on considère seulement les pores d'un diamètre inférieur à 20 nm ($0,09$ et $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_7$, respectivement). En développant un volume plus important pour des pores inférieurs à 20 nm, l'accessibilité de l'électrolyte peut être favorisée ce qui peut potentiellement améliorer les propriétés électrochimiques. Cette hypothèse sera à confirmer lors des cyclages électrochimiques. Après ajout du liquide ionique, le matériau $\beta 3\text{-pH}_{14}$ développe plus de mésopores quel que soit le liquide ionique comme le montre la Figure 3-7 a). Le volume total développé par les pores fluctue légèrement, $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C) possède un volume développé de $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C) est équivalent au composé sans liquide ionique et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) possède le volume développé le plus grand de la série avec $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La présence de liquides ioniques au cours de la préparation des matériaux obtenus par coprécipitation directe induit des pores légèrement plus grands que pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (Figure 3-7 b) et entraîne une augmentation considérable de la porosité (Tableau 3-3). Encore une fois, l'effet de la longueur de la chaîne alkyle n'est pas totalement compris; $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 2C) et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) ont des porosités similaires ($0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), supérieures à celles de $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 6C) ($0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ainsi, il semble que le liquide ionique avec la chaîne alkyle intermédiaire affecte moins la nanostructuration que les deux autres. Nous pouvons également remarquer que c'est ce composé $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) qui développe le plus de mésoporosité parmi tous les matériaux. Les volumes de pores cumulés par rapport aux largeurs de pores (Figure 3-8) confirment clairement la nano-structuration des composés. Le composé initial $\beta 3\text{-pH}_{14}$ montre une distribution plus hétérogène de volume de pores. C'est également le cas pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) tandis que les deux autres composés obtenus par la méthode 1 atteignent un palier autour de 60 nm. Avec la seconde méthode, ce palier est atteint autour de 20 nm et ce quel que soit le liquide ionique. De plus, les liquides ioniques incorporés par la méthode 2 augmentent le volume développé par les pores de diamètre inférieur à 20 nm, confirmant l'effet de texturation.

Tous ces résultats démontrent clairement l'impact des conditions de synthèse (co-précipitation directe ou inverse) et de l'utilisation de liquides ioniques comme tensioactif et « template » pour maîtriser la nanostructuration. La coprécipitation inverse qui se déroule dans un milieu très basique (β 3-pH₁₄) favorise la croissance du cristal et conduit donc à des cristaux plus gros, par rapport à la coprécipitation directe où la concentration élevée de cobalt (sursaturation) favorise la nucléation et donc, de petits cristaux de β 3-pH₇. Par conséquent, la nature du milieu de précipitation est le premier paramètre expérimental clé pour contrôler la nanostructuration. Le rôle texturant du liquide ionique est quant à lui influencé par sa concentration dans le milieu de précipitation au cours de la synthèse. L'influence du liquide ionique est beaucoup plus importante avec la 2^{ème} méthode de synthèse (pH₇), puisque l'ajout de ce dernier crée davantage de porosité. Cette différence peut s'expliquer par la concentration du liquide ionique dans le milieu de nucléation/précipitation. Avec la méthode 1 (pH₁₄), le liquide ionique est ajouté au même moment que le nitrate de cobalt dans le milieu NaOH, il est présent en faible concentration lors de la synthèse. Pour la seconde méthode (pH₇) le milieu est de fait très concentré en liquide ionique au moment de la précipitation. Et donc il est bien connu que les liquides ioniques peuvent s'adsorber sur la surface des nanoparticules pour les empêcher de croître, pour les stabiliser et/ou pour modifier leur agglomération afin de générer des matériaux poreux, comme le démontrent ces travaux sur la surface spécifique et de la mésoporosité [111,207]. De plus, les ILs peuvent aussi fonctionnaliser la surface des nanoparticules (NP) en créant des liaisons stables de NP-IL, conduisant à des nanomatériaux hybrides [116,208].

3.2.4.3. Spectroscopie XPS

Afin de mener une étude fine de la fonctionnalisation de surface, les spectres des pics de cœur associés aux différents éléments ont été enregistrés en collaboration avec Alexia Lemoine et Delphine Flahaut à l'IPREM. Les spectres des pics de cœur Co 2p et N 1s avant et après greffage par les deux méthodes sont présentés dans les Figure 3-9 et Figure 3-10 respectivement.

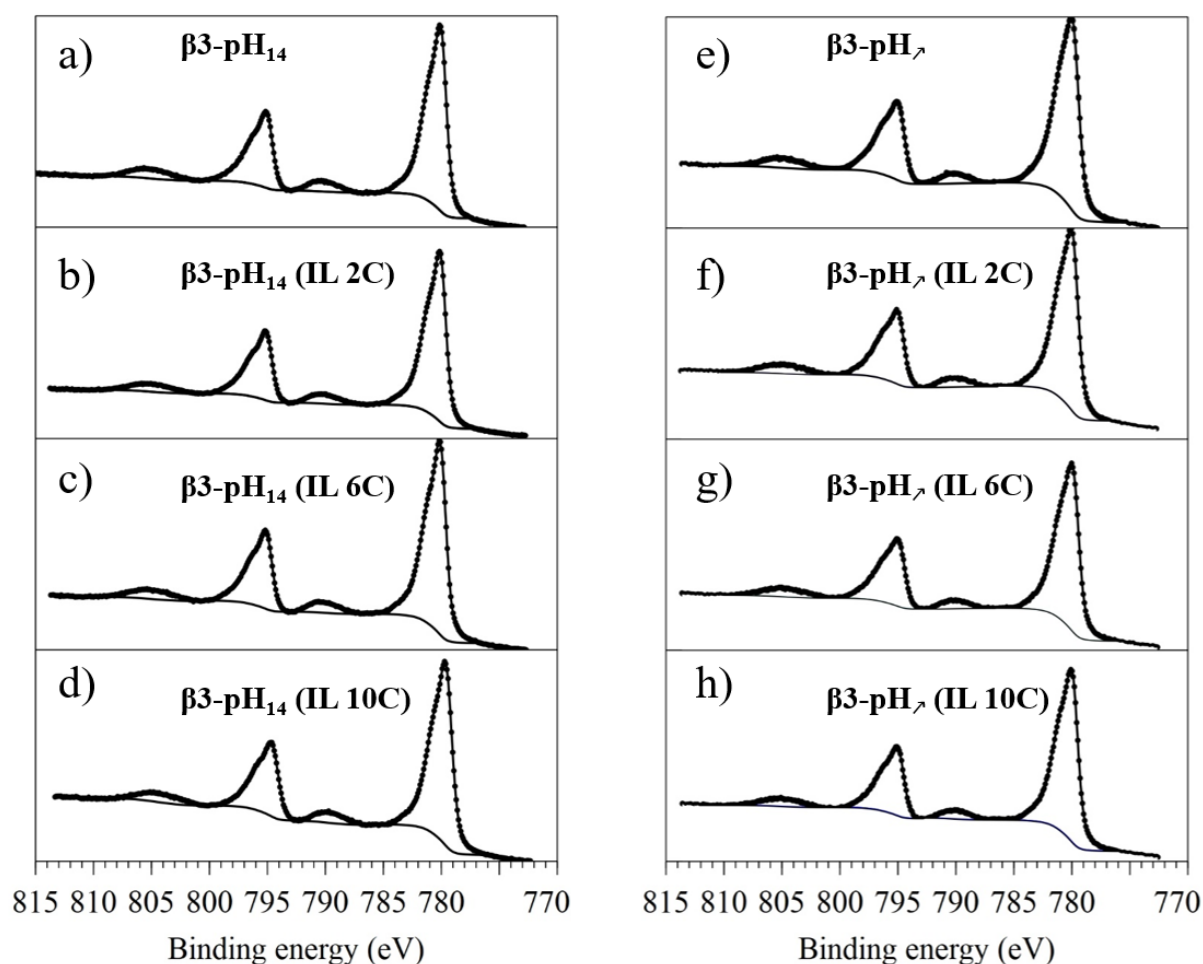


Figure 3-9 : Pics de cœur Co 2p par coprécipitation inversée à gauche a) $\beta 3\text{-pH}_{14}$, b) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C), c) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C), d) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) et à droite par coprécipitation directe avec e) $\beta 3\text{-pH}_7$, f) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 2C), g) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 6C) et h) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C).

Les spectres Co 2p ne présentent pas de modification après synthèse en milieu liquide ionique. Quel que soit le liquide ionique et la méthode employée, les énergies de liaisons et la largeur des pics restent inchangées. Le spectre du Co 2p se caractérise par un doublet Co $2p_{3/2}$ ($E_l = 780,3$ eV) et Co $2p_{1/2}$ ($E_l = 795,0$ eV) en raison du couplage spin-orbite, associé à deux satellites localisés à 790,3 eV and 805,0 eV. Sur la base des références [209,210], le cobalt est majoritairement au degré d'oxydation +3, en accord avec les résultats de titrage iodométrique (Tableau 3-2).

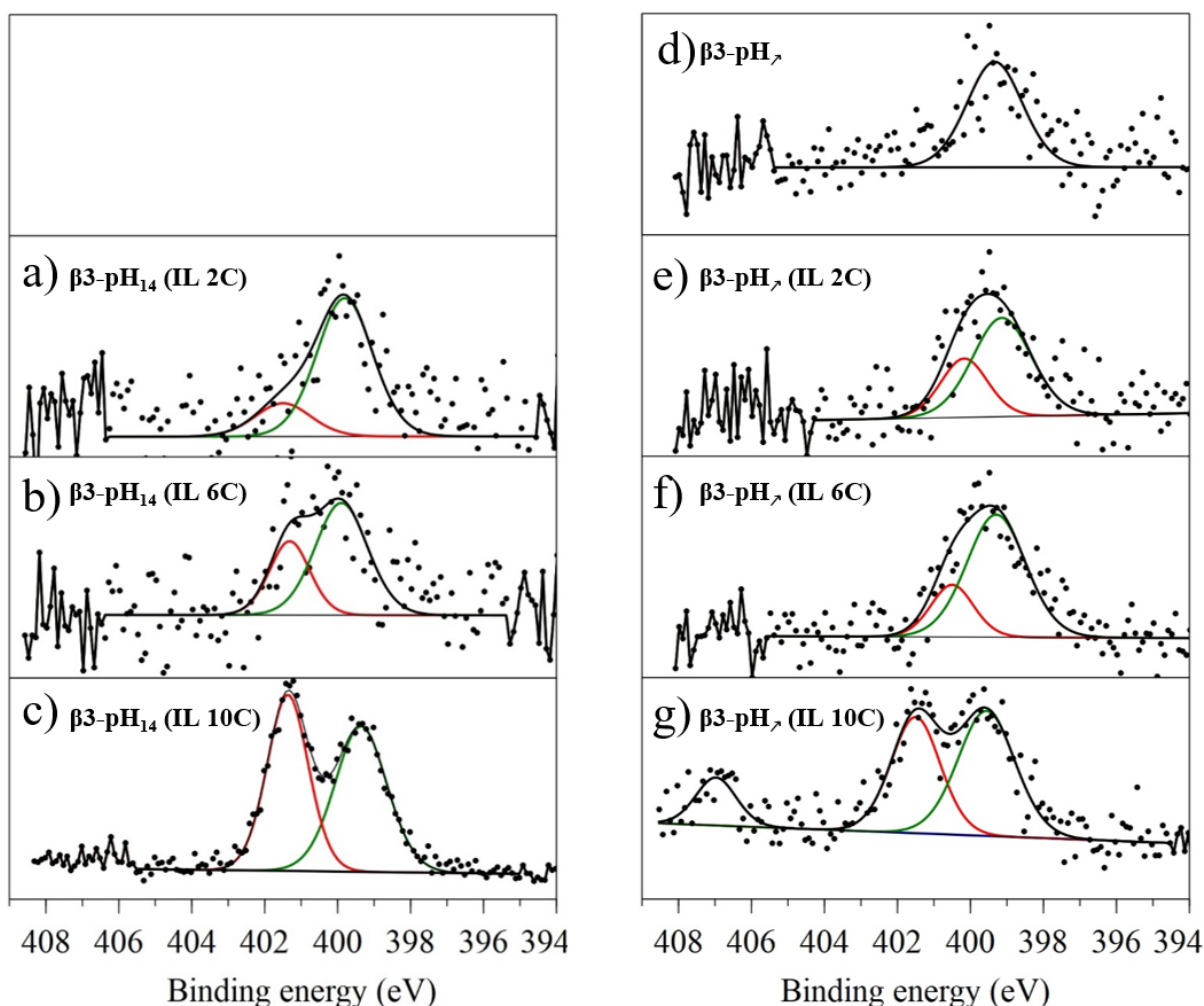


Figure 3-10 : Pics de cœur N 1s par coprécipitation inversée à gauche a) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 2C), b) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 6C), c) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) et à droite par coprécipitation directe avec d) $\beta 3\text{-pH}_7$, e) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 2C), f) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 6C) et g) $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C).

On note que le composé $\beta 3\text{-pH}_{14}$ n'a pas de composantes apparaissant sur le spectre de l'azote. Pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (Figure 3-10 d), la composante à 399,6 eV est liée à la présence de l'environnement de l'azote de type NH_4^+ . Quel que soit le composé synthétisé en présence du liquide ionique, la composante à 399,6 eV est toujours présente. Une composante à 401,1 eV correspondant aux atomes d'azote hybridés sp^2 dans le noyau imidazole apparaît et confirme la fonctionnalisation des oxyhydroxydes de cobalt par le liquide ionique. Une dernière composante à plus haute énergie (407,0 eV) est visible sur le composite $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) et correspond à la présence de nitrates [211–214].

Afin d'évaluer le taux de fonctionnalisation en fonction de la longueur de la chaîne alkyle des entités greffées, le rapport des pourcentages atomiques $\text{N}(401,1 \text{ eV})/\text{Co}$ a été déterminé. Par coprécipitation inversée, les valeurs des rapports N/Co sont respectivement 0,02, 0,02 et 0,12

pour IL 2C, IL 6C et IL 10C. Avec la coprécipitation directe, ces valeurs sont plus faibles. Les valeurs de rapports N/Co sont respectivement de 0,003, 0,01 et 0,02 pour IL 2C, IL 6C et IL 10C. Ceci montre que le taux de fonctionnalisation augmente avec la longueur de la chaîne alkyle mais également que les composés obtenus par coprécipitation inversée sont plus fonctionnalisés par le liquide ionique. Le taux de liquide est en accord avec les conclusions précédentes faites par analyse thermique.

3.2.5. Infrarouge

Le liquide ionique peut également être détecté par spectroscopie infrarouge. On a choisi le matériau $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) comme exemple pour illustrer la présence du LI par infrarouge malgré sa faible concentration. Le spectre du matériau $\beta 3\text{-pH}_{14}$ est également représenté sur la Figure 3-11.

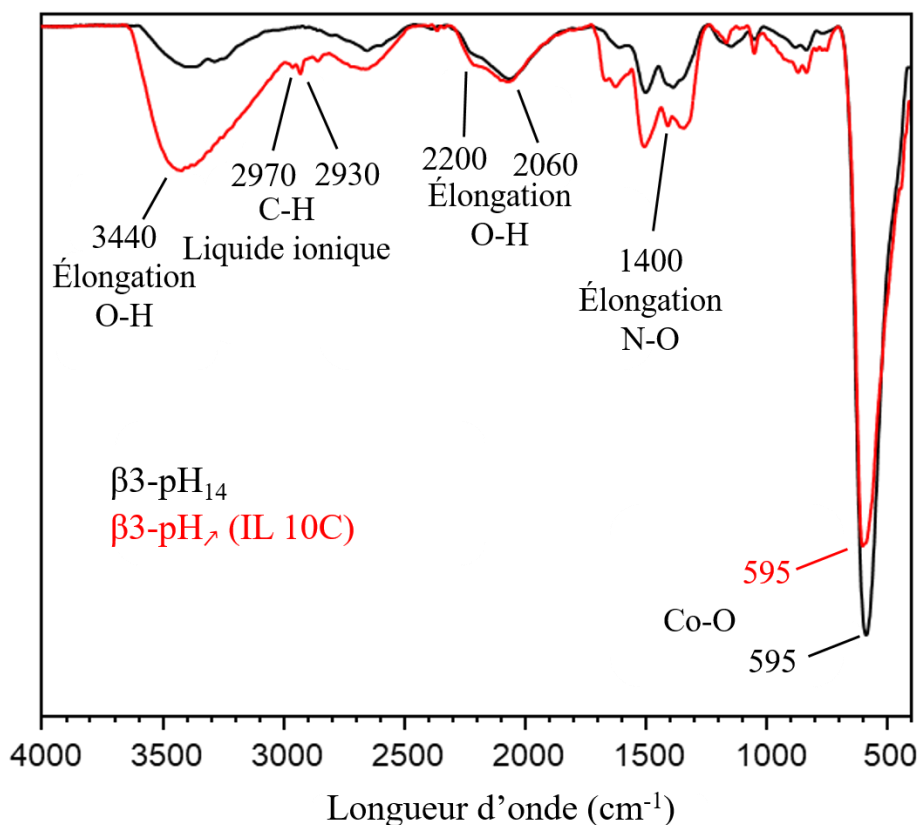


Figure 3-11 : Spectres infrarouge de $\beta 3\text{-pH}_{14}$ en noir et de $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) en rouge.

Les spectres infrarouges des deux oxyhydroxydes sont similaires. On retrouve la vibration de la liaison Co-O à 595 cm^{-1} pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C). On ne remarque pas de

modification significative de la position du pic Co-O, ce qui s'accorde avec le faible changement de degré d'oxydation vu par titrage iodométrique. Autour de 1400 cm^{-1} , les bandes de vibrations correspondent aux élongations N-O des nitrates issus du précurseur $\text{Co}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au début de la synthèse [215]. On peut voir également à 2060 , 2200 et 3440 cm^{-1} les élongations correspondant à la liaison O-H. La bande plus intense à 3440 cm^{-1} du composite $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) peut être reliée au nombre de molécules d'eau plus nombreuses dans ce matériau, ce qui est en accord avec les observations réalisées suite aux analyses thermogravimétriques. Enfin, comparé à $\beta 3\text{-pH}_{14}$, $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) présente des bandes de vibration supplémentaires à 2930 et 2970 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations des liaisons C-H de chaînes aliphatiques [116]. La présence du liquide ionique, démontrée par XPS, est donc ici confirmée par les mesures infrarouges pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C).

3.2.6. Conductivité électronique

Dans la perspective d'utilisation des oxyhydroxydes de cobalt en tant qu'électrode positive de supercondensateur, la conductivité électronique a été évaluée par mesures 4 pointes et sa variation thermique est représentée sur la Figure 3-12.

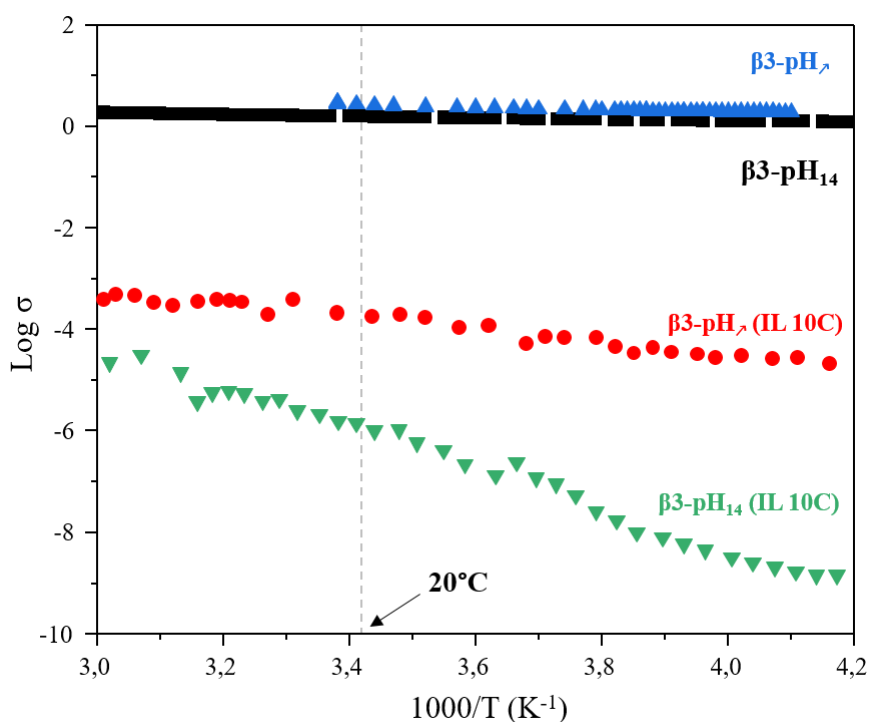


Figure 3-12 : Variation thermique de la conductivité électronique pour les composés $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (noir), $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) (rouge), $\beta 3\text{-pH}_7$ (bleu) et $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) (vert).

Conformément à la littérature [216], les courbes correspondant aux phases sans liquide ionique $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_7$ sont caractéristiques de semi-conducteurs avec une énergie d'activation très faible (inférieure à 0,1 eV). Les valeurs de conductivité à température ambiante sont élevées, $1,5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $2,5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_7$. Dans ces matériaux, la conductivité est usuellement reliée au rapport $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ dans les feuillets, la présence de Co^{4+} entraînant une délocalisation des électrons via le recouvrement des orbitales t_{2g} des ions Co au travers des arêtes des octaèdres oxygénés. L'augmentation du rapport $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ entraîne généralement une augmentation de la conductivité. La conductivité légèrement supérieure de la phase $\beta 3\text{-pH}_7$ par rapport à la phase $\beta 3\text{-pH}_{14}$ peut être attribuée à : i) la plus grande quantité de Co^{4+} , ainsi que le montre le degré d'oxydation du Co déterminé par dosage iodométrique (3,20 pour $\beta 3\text{-pH}_7$ contre 3,15 pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$), ii) un état de surface plus divisé susceptible de générer plus de défauts, favorables à la conduction.

Dans les matériaux avec liquide ionique, la conductivité électronique à température ambiante baisse drastiquement par rapport au matériau sans liquide ionique, chutant de $1,5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ à $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) soit 6 ordres de grandeur, et de $2,5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_7$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C) soit 4 ordres de grandeur. On peut conjecturer que le liquide ionique, peu conducteur électronique et se trouvant à l'interface entre les particules d'oxyhydroxyde de cobalt (joint de grain), gêne le transfert d'électrons entre les particules. De plus, ainsi que montré précédemment, le degré d'oxydation du cobalt est diminué en présence de liquide ionique (3,03 et 3,06 pour les 2 matériaux étudiés ici), révélant un rapport $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ plus bas que dans les phases sans liquide ionique entraînant ainsi une conductivité plus basse.

Ainsi, les modifications des conditions de synthèse impactent peu la conductivité électronique alors que la présence, même en très faible quantité, de liquide ionique incorporé entraîne une forte diminution de la conductivité électronique.

3.3. Mesures électrochimiques

3.3.1. Voltamétrie cyclique à 5 mV.s^{-1}

Les comportements électrochimiques des matériaux ont dans un premier temps été évalués par voltamétrie cyclique à 5 mV.s^{-1} en milieu KOH 5 M et sont montrés sur la Figure 3-13.

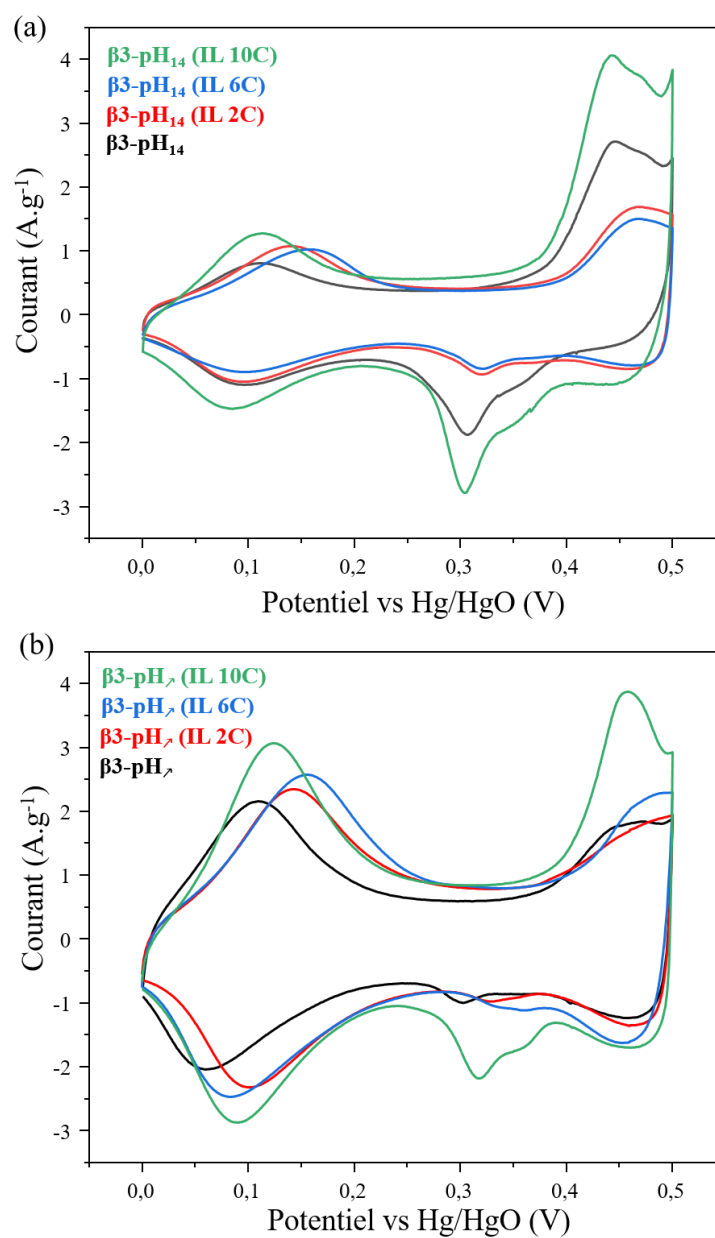


Figure 3-13 : Voltamétrie cyclique des composés obtenus par a) coprécipitation inversée (méthode 1, pH₁₄) et b) coprécipitation directe (méthode 2, pH₇).

Les 8 matériaux d'électrode présentent des profils similaires, semblables à celui d'un matériau d'électrode de batterie, avec des pics d'oxydation et de réduction situés à 0,1 V et ~0,43 V par rapport à Hg/HgO. Les pics à 0,1 V et 0,43 V correspondant au couple redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ [217,218] peuvent être attribués à la transformation de $\beta\text{-H}_x\text{CoO}_2$ en phase $\beta'\text{-H}_x'\text{CoO}_2$ et de $\beta'\text{-H}_x'\text{CoO}_2$ en phase $\beta''\text{-H}_x''\text{CoO}_2$, avec $x > x' > x''$ [118]. Pour les deux méthodes, les formes très symétriques des voltamogrammes suggèrent une bonne réversibilité des réactions faradiques.

Pour les phases synthétisées par la méthode 1, on remarque que l'aire des voltamogrammes obtenus pour les composés fonctionnalisés par le liquide ionique est supérieure à celle du matériau initial, indiquant une meilleure capacité pour les matériaux hybrides. L'ajout du liquide ionique au cours de la synthèse amplifie légèrement le phénomène redox à 0,1 V, et le liquide possédant la chaîne à 10 carbones amplifie également le phénomène redox à 0,43 V à l'inverse des matériaux 2C et 6C. En regardant les matériaux de la méthode 2, le profil électrochimique est semblable à ceux de la méthode 1. La principale différence se situe au niveau de l'aire du voltamogramme, nettement plus importante pour les matériaux obtenus par coprécipitation directe (méthode 1, pH₁₄). Les matériaux synthétisés par la méthode 2 (pH₇) qui ont été nanostructurés par la méthode de synthèse et par le liquide ionique voient le phénomène d'oxydoréduction à 0,1 V amplifié. Comme pour la méthode 1, seul le liquide ionique avec la chaîne alkyle de 10 carbones amplifie le phénomène redox à 0,43 V.

3.3.2. Etude à différents régimes

Les composés ayant été étudiés en cyclage à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, l'étude électrochimique est poursuivie en faisant varier le régime. Les courbes électrochimiques des matériaux étudiés et obtenus à différentes vitesses de balayages entre 5 et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont présentées sur la Figure 3-14. Les comportements des matériaux avec liquide ionique étant identiques pour une méthode de synthèse donnée, seules les données correspondant aux matériaux $\beta\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) et $\beta\text{-pH}_7$ (IL 10C) sont présentées, et comparées à celles des matériaux sans liquide ionique.

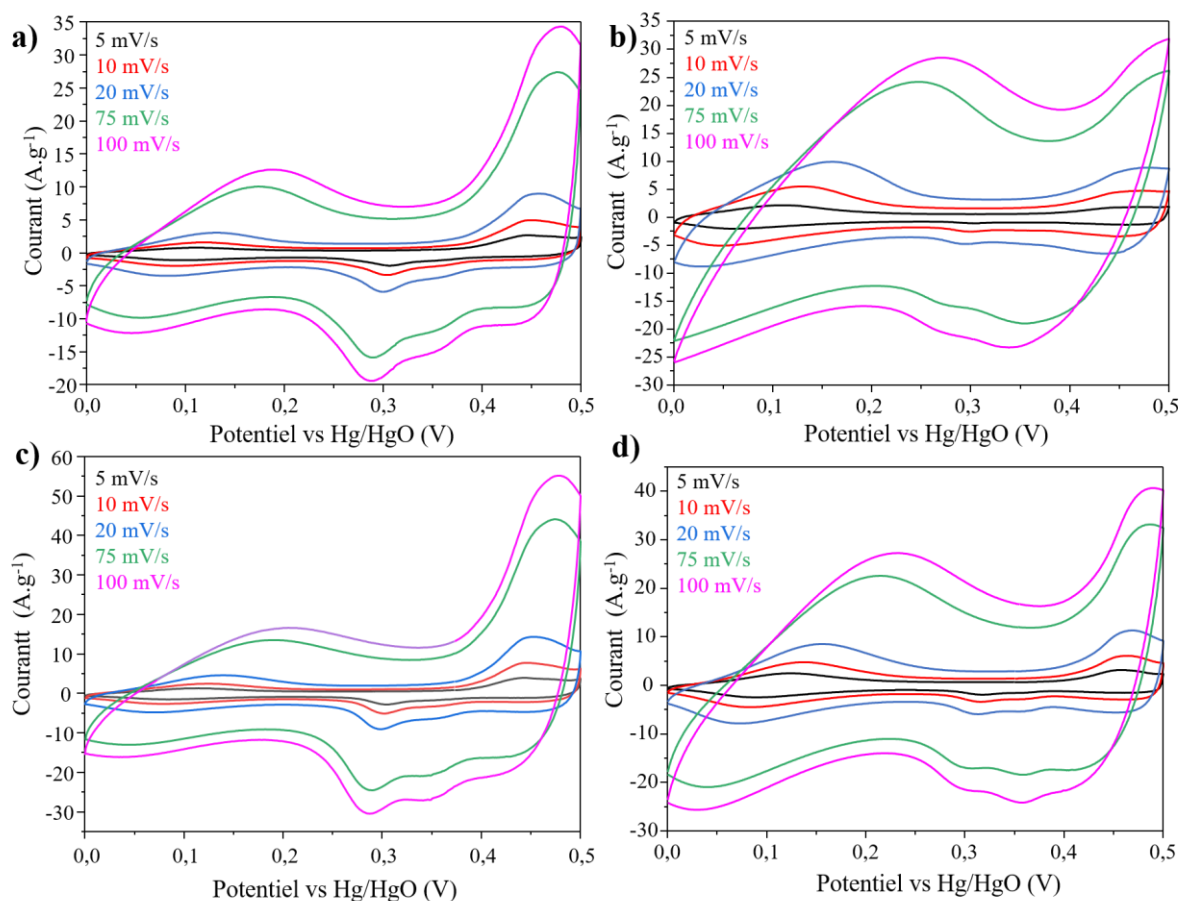


Figure 3-14: Voltamétries cycliques effectuées dans KOH 5 M à différentes vitesses de balayage de a) $\beta 3\text{-pH}_{14}$, b) $\beta 3\text{-pH}_{\lambda}$, c) $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C) et d) $\beta 3\text{-pH}_{\lambda}$ (IL 10C).

Avec l'application de vitesses de balayage de plus en plus élevées, le profil électrochimique des matériaux est peu influencé par rapport aux vitesses faibles. Les pics d'oxydoréduction présents à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 3-13) sont toujours présents après $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les réactions redox ne semblent pas être limitées par les vitesses plus importantes. Les composés s'annoncent donc intéressants pour cyclo à des régimes élevés pour l'application supercondensateur.

3.3.3. Mesures d'Impédance

Afin de mieux comprendre les processus interfaciaux, des mesures d'impédance ont été effectuées sur la gamme de fréquence 100 kHz-0,1 Hz au potentiel de repos E_{oc} dans KOH 5 M. Les diagrammes de Nyquist sont représentés à la Figure 3-4. Les valeurs de résistance sont reportées dans le Tableau 3-4.

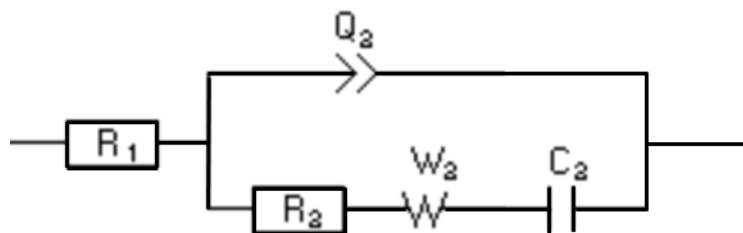
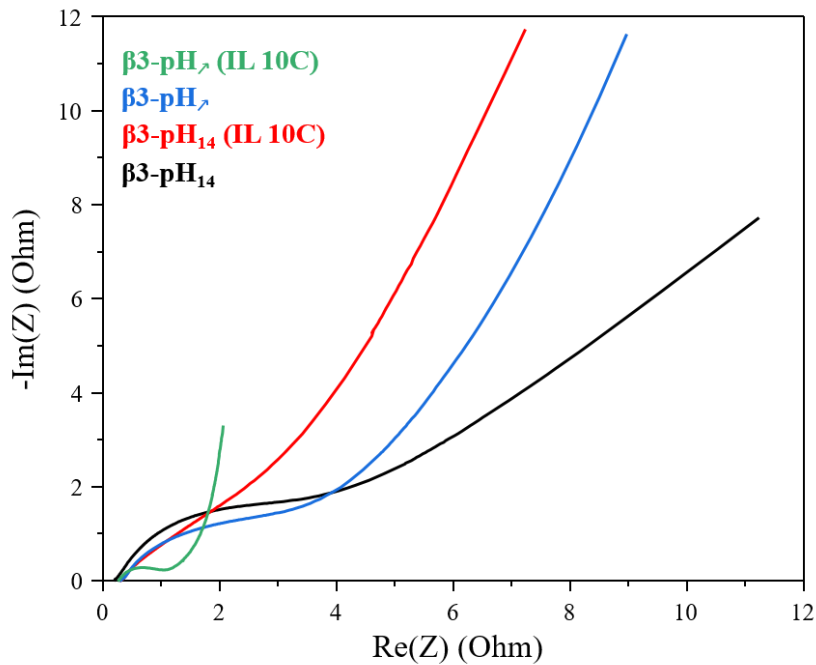


Figure 3-15 : Diagramme de Nyquist des oxyhydroxydes de cobalt et circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

Tableau 3-4 : Résistance des différents oxyhydroxydes de cobalt

Matériaux	Résistance R2 (Ω)
$\beta 3\text{-pH}_{14}$	3,5
$\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C)	2,1
$\beta 3\text{-pH}_7$	2,4
$\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C)	0,8

Les courbes sont caractérisées par un demi-cercle à haute fréquence représentant la résistance au transfert de charge et par une droite à basses fréquences, généralement liée à la diffusion ionique. La résistance au transfert de charge estimée à l'aide du circuit équivalent présenté sur la Figure 3-15 donne des valeurs de 3,5 Ω pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ contre 2,4 Ω pour $\beta 3\text{-pH}_7$. De plus, une pente plus verticale à basse fréquence suggère de meilleures propriétés de diffusion pour

β 3-pH λ . Ces résultats tendent à démontrer que la présence de nombreux petits mésopores conjugués à une surface spécifique élevée pour β 3-pH λ est plus favorable à la diffusion ionique dans l'électrode qu'une porosité essentiellement composée de gros mésopores/macropores et d'une surface spécifique basse comme pour β 3-pH₁₄.

La fonctionnalisation par le liquide ionique de β 3-pH₁₄ (IL 10C) affecte peu la résistance au transfert de charge (2,1 Ω contre 2,4 Ω auparavant) mais améliore les propriétés de transport comme en témoigne une pente à basses fréquences plus importante que dans le cas de β 3-pH₁₄. Enfin, les analyses EIS montrent également que l'utilisation de liquide ionique pour la nanostructuration réduit la résistance au transfert de charge à 0,8 Ω pour β 3-pH λ (IL 10C) contre 2,4 Ω pour β 3-pH λ et améliore les propriétés de transport avec une pente nettement plus importante pour β 3-pH λ (IL 10C). Dans la littérature, des calculs DFT effectués sur un composé hybride hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{BmimBF}_4$ ont démontré que le liquide ionique vient favoriser l'adsorption et la désorption d' H^+ [116], expliquant ainsi l'amélioration des propriétés de transport.

3.3.4. Cyclage en mode galvanostatique

Toujours pour démontrer l'intérêt de la fonctionnalisation par le liquide ionique, des cyclages galvanostatique à différents régimes ont été effectués entre 0,2 et 10 A.g^{-1} et sont montrés sur la Figure 3-13. Les mesures ont été effectuées dans KOH 5 M dans une configuration avec 3 électrodes avec des grammages de 5 mg.cm^{-2} . Les rétentions de capacité étant semblables pour une même famille de matériaux synthétisés avec la même méthode, pour une question de clarté sur la figure, seuls 4 matériaux sont présentés.

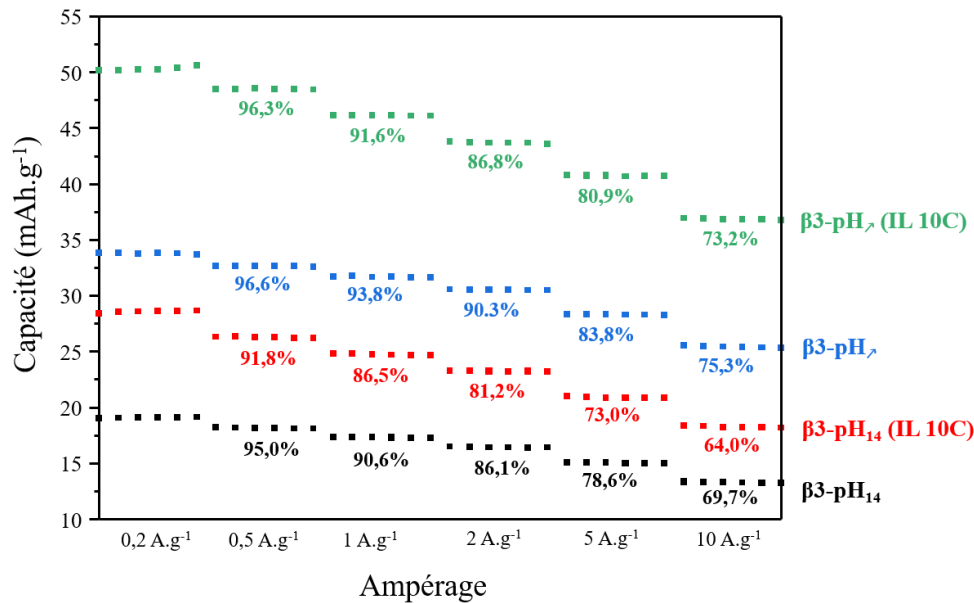


Figure 3-16 : Comparaison de la rétention de capacité à différents régimes des oxyhydroxydes de cobalt.

A titre indicatif à 10 A.g^{-1} , un cycle de charge/décharge pour ces matériaux s'effectue en environ 11 secondes pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et en 29 secondes pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C). Les mesures effectuées montrent, comme pour la voltamétrie cyclique, une augmentation importante de capacité pour les oxyhydroxydes de cobalt avec liquide ionique par rapport aux matériaux homologues sans liquide ionique. En présence de liquides ioniques, les matériaux hybrides démontrent une rétention de capacité comparable aux matériaux de référence avec 69,7% pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ contre 64,0% pour $\beta 3\text{-pH}_{14}$ (IL 10C), et 75,3% pour $\beta 3\text{-pH}_7$ contre 73,2% pour $\beta 3\text{-pH}_7$ (IL 10C). Les matériaux synthétisés par la méthode 2 (précipitation directe à pH croissant) présentent des rétentions de capacité supérieures par rapport à ceux préparés par la méthode 1 (précipitation inverse à pH 14), montrant l'effet bénéfique combiné de la nanostructuration et de la fonctionnalisation.

Les cyclages galvanostatiques des différents $\beta 3\text{-CoOOH}$ effectués dans KOH 5 M à 2 A.g^{-1} sont présentés sur la Figure 3-17.

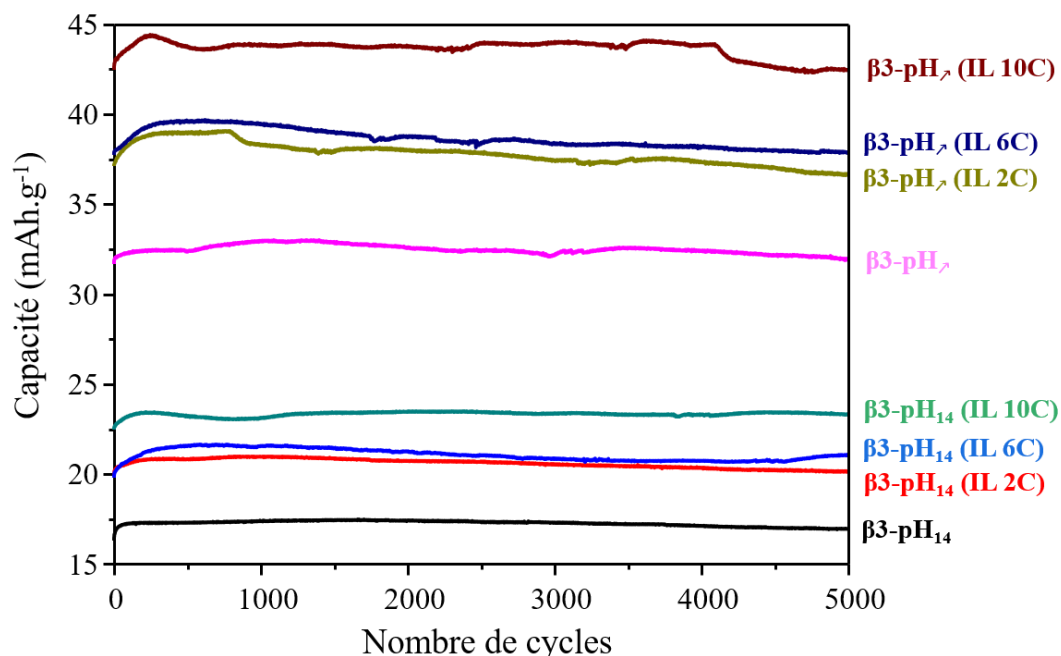


Figure 3-17 : Cyclabilité des différents oxyhydroxydes de cobalt en milieu KOH 5 M à 2 A.g⁻¹ sur la fenêtre de potentiel 0-0,5 vs Hg/HgO.

À un régime de 2 A.g⁻¹, l'oxyhydroxyde de cobalt β3-pH₁₄ possède une capacité stable sur plus de 5000 cycles avec 17 mAh.g⁻¹. Avec l'ajout du liquide ionique, la capacité est améliorée. Les composés atteignent respectivement 20, 21 et 23 mAh.g⁻¹ pour β3-pH₁₄ (IL 2C), β3-pH₁₄ (IL 6C) et β3-pH₁₄ (IL 10C). La synthèse des oxyhydroxydes de cobalt par la méthode 1 (inverse) n'a que faiblement influencé la porosité des matériaux. En conséquence, l'augmentation de capacité des composés β3-pH₁₄ (IL 2C), β3-pH₁₄ (IL 6C) et β3-pH₁₄ (IL 10C) est surtout due à la fonctionnalisation par le liquide ionique, même si celui-ci est présent en faible quantité. Si l'on compare β3-pH₁₄ avec β3-pH₇ son homologue de la méthode 2, l'augmentation de capacité est due à l'état plus divisé du matériau. L'effet de la nanostructuration du β3-pH₇ sur la capacité et la stabilité du matériau au cours du cyclage est clairement démontré par la chronopotentiométrie. La capacité, déjà stable pour β3-pH₁₄, est conservée pour β3-pH₇ avec une valeur de 32 mAh.g⁻¹. Avec l'ajout du liquide ionique, la capacité est également améliorée comme pour les matériaux de la méthode 1. Les composés hybrides atteignent respectivement 36, 38 et 42 mAh.g⁻¹ pour β3-pH₇ (IL 2C), β3-pH₇ (IL 6C) et β3-pH₇ (IL 10C) et montrent une aussi bonne stabilité au cours du cyclage que β3-pH₇.

Bien que les trois oxyhydroxydes de cobalt synthétisés par la méthode 2 (pH₇) aient une surface spécifique comparable (Tableau 3-3), le composite β3-pH₇ (IL 10C) possède la meilleure

capacité parmi eux (Figure 3-17). Cela démontre clairement que la nature du liquide ionique utilisé pour la synthèse, même lorsqu'il est présent en petites quantités à la surface du matériau de l'électrode finale, influe directement sur les performances électrochimiques. Ceci est particulièrement vrai en comparant β 3-pH₇ (IL 10C) et β 3-pH₇ (IL 2C) ; ils présentent exactement la même porosité et la surface spécifique est légèrement plus élevée pour β 3-pH₇ (IL 2C), ce qui pourrait logiquement induire une meilleure capacité, alors que l'inverse est observé expérimentalement. Ainsi, il semble que plus la chaîne alkyle du cycle de l'imidazolium est longue, meilleure est la capacité et ce quel que soit la méthode. Les raisons exactes de cette tendance restent difficiles à expliquer, mais cela pourrait être lié à la différence de caractère hydrophobe (chaîne décyle)/hydrophile (chaîne éthyle) entre les deux liquides ioniques et, par conséquent, aux différentes propriétés de surface. Par exemple, on peut supposer que la plus longue chaîne alkyle facilite le transfert des protons en surface, comme le suggère les mesures d'impédance avec la résistance au transfert de charge plus faible pour β 3-pH₇ (IL 10C), conduisant à une meilleure performance de stockage d'énergie [116]. Les liquides ioniques ont un double effet bénéfique sur la performance électrochimique : i) utilisés comme tensioactifs, ils induisent une nanostructuration qui améliore l'interface électrode/électrolyte, ii) ils contribuent à l'amélioration des capacités et des propriétés de transport à la surface du matériau d'électrode grâce à la fonctionnalisation qui favorise l'adsorption et la désorption d'hydrogène en surface [116]. En plus de l'effet de la longueur de chaîne, β 3-pH₇ (IL 10C) développe plus de mésoporosité que son homologue β 3-pH₇ (IL 2C), ce facteur pouvant aussi être déterminant pour l'obtention de meilleures performances électrochimiques.

L'effet bénéfique du liquide ionique a clairement été démontré avec les différentes mesures électrochimiques. Il faut maintenant comparer ces valeurs de capacités/capacitances avec plusieurs résultats issus de la littérature pour situer le composite. Pour l'oxyhydroxyde β 3-CoOOH, Wen et al. ont reporté une capacitance de 135 F.g⁻¹ (soit 18,8 mAh.g⁻¹) à 1 A.g⁻¹ pour un grammage de 2,85 mg.cm⁻², Raj et al. ont obtenu une capacitance de 198 F.g⁻¹ (22 mAh.g⁻¹) à 0,1 A/g pour un grammage de 10 mg.cm⁻² [127,128]. Zhu et al. ont reporté 135 F.g⁻¹ (18,8 mAh.g⁻¹) et 312 F.g⁻¹ (43 mAh.g⁻¹) pour le HCoO₂ et l'hybride HCoO₂-MWCNT, respectivement, à 1 A.g⁻¹ avec grammage d'environ 0,9 mg.cm⁻² [219]. En considérant le grammage conséquent des matériaux utilisés au cours de notre travail, les oxyhydroxydes de cobalt nanostructurés associés aux liquides ioniques montrent d'excellentes performances avec 42 mAh.g⁻¹ à 2 A.g⁻¹ soit environ 302,4 F.g⁻¹ avec un grammage de 5 mg.cm⁻² pour β 3-pH₇ (IL

10C), ce qui constitue une capacité nettement supérieure à celles des oxyhydroxydes de Wen et Raj, et équivalente au composite de Zhu, sachant que le grammage de leur électrode est plutôt faible tout comme leur concentration d'électrolyte (KOH 0,5 M). Comparons enfin nos résultats aux oxyhydroxydes composites obtenus par Olchowka et al. avec des grammages conséquents ($\sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), les capacitances atteignant dans ce cas $342 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($47 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) et $480 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ($67 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) à $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ pour respectivement $\text{HCoO}_2 - \text{EMIMBF}_4$ et $\text{HCoO}_2 - \text{PMIMBr}$ [129]. Au vu des valeurs de surfaces spécifiques reportées dans ces travaux (entre 104 et $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), l'augmentation de capacité provient de la fonctionnalisation par le liquide ionique. Les capacitances obtenues par Olchowka sont supérieures aux travaux présentés dans ce chapitre, et proviennent probablement de la quantité de liquide ionique présent dans le composite qui doit être supérieure par rapport à nos travaux [129]. Egalement, le profil de la voltamétrie cyclique est très différent, c'est le pic redox à 0,45 V qui est amplifié contre celui à 0,1 V dans ce chapitre pour les matériaux de la méthode 2. L'amélioration de capacité pourrait provenir d'une réaction redox du liquide ionique.

3.4. Conclusion du 3^{ème} chapitre

Pour conclure, ce travail s'est focalisé sur une approche innovante pour nanostructurer et améliorer les performances électrochimiques d'oxyhydroxydes de cobalt $\beta(\text{III})$. Deux méthodes de précipitations ont été testées : la méthode 1 où une solution de nitrate de cobalt est ajoutée dans une solution de NaOH avant de subir une oxydation par du NaClO, la méthode 2 où cette fois-ci le NaOH est ajouté directement dans la solution de nitrate de cobalt puis suivi d'une étape d'oxydation par du NaClO. Tout d'abord, il a été démontré qu'une précipitation inversée (méthode 1, précipitation à $\text{pH}=14$) permettait d'avoir un impact important sur la morphologie tout en améliorant les bonnes propriétés de conductivité électronique. Le milieu riche en cobalt (méthode 2, précipitation à pH croissant par ajout de la base dans le nitrate de cobalt) permet de favoriser la nucléation au détriment de la croissance et de la cristallinité du matériau. A l'inverse la synthèse en milieu basique à $\text{pH}=14$ (méthode 1, ajout de la solution de nitrate de cobalt dans la base) favorise la croissance des cristaux et permet d'avoir des nanoobjets plus grands.

L'ajout du liquide ionique au cours de la synthèse des matériaux a permis de mettre en évidence les tendances suivantes. S'il est présent en faible quantité dans le milieu de précipitation, son impact sur la nanostructuration sera limité et influencera peu la porosité. Si le liquide ionique est concentré dans le milieu, l'influence de ce dernier sera très importante sur la texturation. Par la coprécipitation directe (méthode 2, pH λ) avec le liquide ionique possédant la chaîne alkyle à deux carbones, la synthèse a permis d'obtenir le matériau hybride β 3-pH λ (IL 2C) avec une surface spécifique de 256 m².g⁻¹ et des volumes de pores cumulés atteignant 0,43 cm³.g⁻¹.

L'étude de l'influence de la taille de chaîne alkyle du liquide ionique 1-alkyl-3-methylimidazolium bromure a permis de voir que la longueur de chaîne n'a pas d'effets majeurs sur les porosités. En revanche elle influence fortement les mesures électrochimiques. C'est avec la chaîne la plus longue (avec 10 carbones) que les meilleures performances sont obtenues. La capacité, égale à 17 mAh.g⁻¹ à 2 A.g⁻¹ avec l'oxyhydroxyde de cobalt initial par coprécipitation inversée, est plus que doublée et atteint 42 mAh.g⁻¹ en présence du liquide ionique avec la chaîne à 10 carbones pour des électrodes possédant un grammage conséquent (5 mg.cm⁻²). En plus des bonnes valeurs de capacités, les composés conservent une excellente cyclabilité. Pour aller plus loin dans ces travaux, l'influence de la partie anionique du liquide ionique pourra être étudiée par la suite. La concentration du liquide ionique joue aussi un rôle important sur les propriétés électrochimiques. Il sera intéressant par la suite d'étudier son influence pour obtenir un matériau hybride possédant la meilleure capacité possible.

Chapitre 4

4. Quel est l'impact de la morphologie des précurseurs lors de la synthèse d'un composite Mn/Co en tant qu'électrode de supercondensateur ?

Les travaux présentés dans ce chapitre font suite aux études réalisées lors de la thèse de Céline Tang [14], qui visaient à pallier la mauvaise conductivité électronique des oxydes de manganèse, présentant par ailleurs d'excellentes propriétés pseudocapacitives en faisant un matériau d'électrode de choix pour les supercondensateurs. La faible conductivité électronique de ces oxydes est préjudiciable à leur fonctionnement à haut régime. Afin de résoudre ce problème, il a été proposé dans la thèse de C. Tang de combiner dans un même matériau les propriétés pseudocapacitives des oxydes de manganèse lamellaires de type birnessite et les propriétés faradiques et de conduction électronique des oxyhydroxydes de cobalt lamellaires de type H_xCoOO contenant des ions Co^{4+} [11,220]. Pour cela, une approche « architecturale » de synthèse de matériaux a été choisie, ainsi que l'illustre la Figure 4-1.

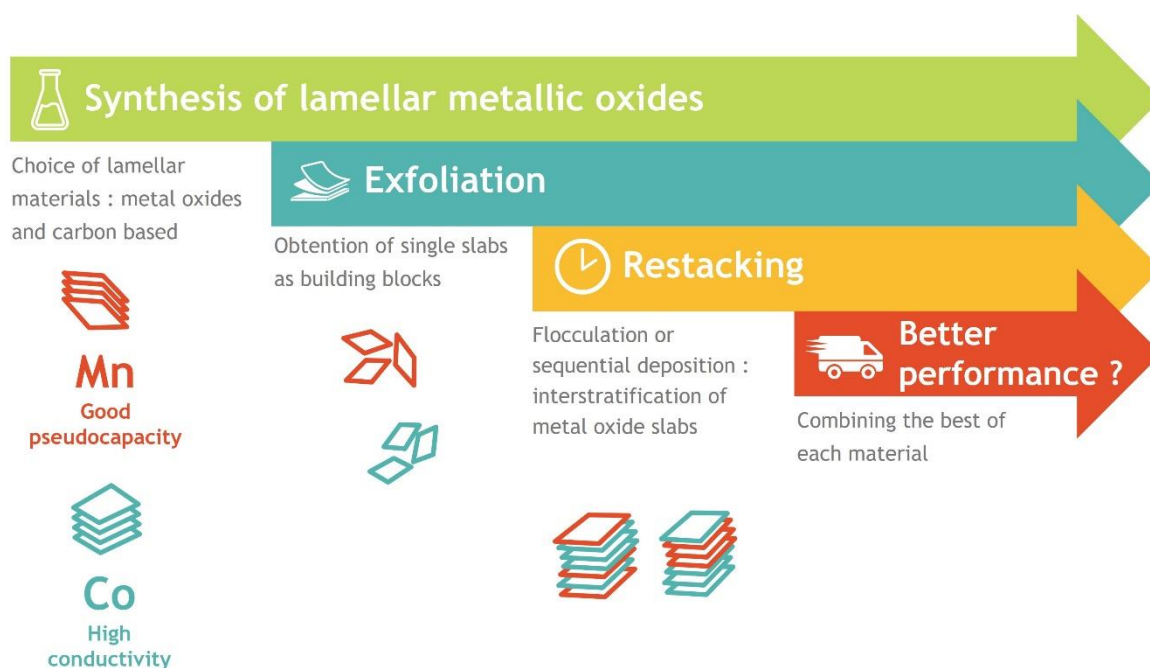


Figure 4-1 : Schéma de la stratégie de synthèse employée par Céline Tang lors de ses travaux de thèse [14].

En partant d'oxydes de Mn et de Co lamellaires, ceux-ci sont exfoliés pour obtenir des nanofeuillets de natures différentes. S'ensuit une étape de réempilement pour aboutir à un matériau lamellaire alterné. L'analyse structurale et morphologique des matériaux prouve que des nanocomposites très finement divisés sont obtenus. Les propriétés électrochimiques obtenues pour ces nanocomposites montrent un effet de synergie entre les objets à base de Mn et de Co, avec un effet bénéfique des feuillettes de Co sur la capacité notamment à régime élevé. La Figure 4-2 montre les courbes de voltamétrie cyclique ainsi que les capacités des matériaux obtenus en fonction de la vitesse de balayage. D'emblée, nous observons que les matériaux réempilés ont une signature électrochimique plus rectangulaire, ce qui indique une diminution de la résistance intrinsèque à l'électrode. Cette amélioration est d'autant plus visible lorsque la vitesse de balayage est augmentée et est optimale pour une composition de 3:1 Mn:Co au sein du matériau réempilé.

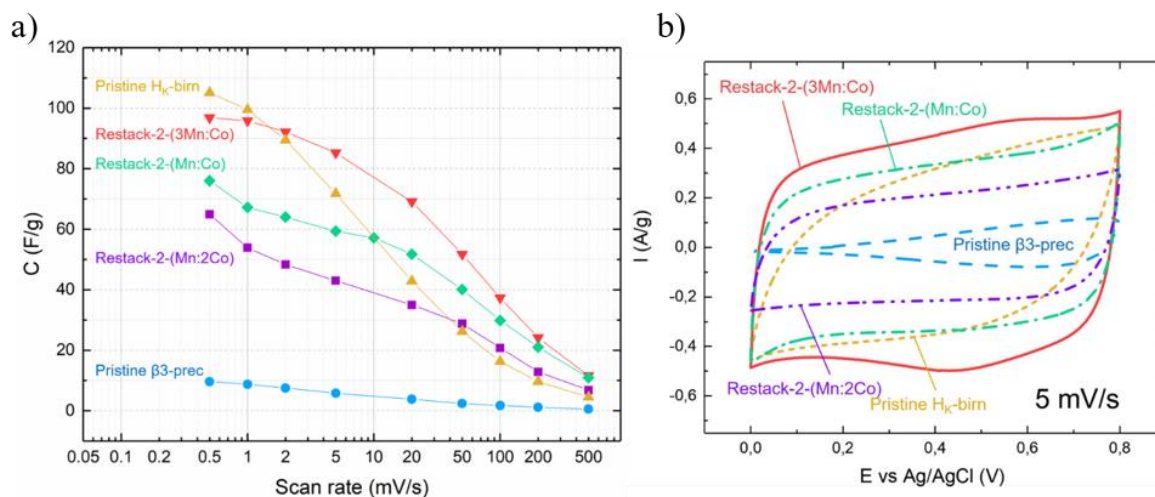


Figure 4-2 : a) Capacitances spécifiques en fonction de la vitesse de balayage obtenues pour les matériaux réempilés Restack-2-(Mn:Co), Restack-2-(3Mn:Co), Restack-2-(Mn:2Co) comparés aux matériaux initiaux H_K -birn, $\beta 3$ -prec et b) Courbes de voltamétrie cyclique obtenues pour les mêmes matériaux à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [14].

La synthèse de matériaux par exfoliation/réempilement est d'autant plus intéressante que les matériaux obtenus présentent des capacitances plus élevées, mais aussi une meilleure cyclabilité que les matériaux préparés par simple mélange par broyage des phases initiales, ainsi que le montrent les évolutions de capacitance de cyclage au cours du temps. On constate que les nanocomposites avec la composition 3:1 Mn:Co présentent une capacitance quasi-constante sur plus de 10 000 cycles, ce qui est exceptionnel pour des oxydes lamellaires.

Dans la continuité de ces travaux, nous nous intéressons dans le cadre de la présente thèse à l'impact de la morphologie des nanofeuillets à base de Mn et de Co sur les propriétés électrochimiques des nanocomposites de composition optimale 3:1 Mn:Co, préparés par exfoliation/réempilement. Pour ce faire, nous combinons ici dans des nanocomposites 2 morphologies différentes d'oxyhydroxyde de cobalt (plaquettes de tailles différentes, 70 à 80 nm pour $\beta 3$ -pH₁₄ et 20 à 30 nm pour $\beta 3$ -pH₇) à 3 morphologies d'oxydes de manganèse lamellaires de type birnessite : des voiles nanométriques, des plaquettes nanométriques et des plaquettes micrométriques étendues. Afin de déterminer la combinaison optimale et de comprendre les différences de comportement observées, l'ensemble des composites sera étudié en termes de structure (diffraction des rayons X), composition (analyses élémentaires), morphologies (microscopie, spectroscopie Auger), propriétés de surface (mesures BET) et comportement électrochimique.

4.1. Synthèse des matériaux

4.1.1. Synthèse des précurseurs oxyhydroxydes de cobalt

Les oxyhydroxydes de cobalt, phases lamellaires de type $\beta(\text{III})\text{-CoOOH}$ [90,118], sont synthétisés par précipitation à partir de nitrate de cobalt selon 2 méthodes précédemment décrites (page 70). La première méthode, dite précipitation inversée (à pH constant de 14), conduit à une phase notée $\beta\text{3-pH}_{14}$ alors que la seconde méthode, dite précipitation directe (à pH croissant) [221], conduit à une phase notée $\beta\text{3-pH}_{\lambda}$.

4.1.2. Synthèse des phases précurseurs birnessite au manganèse

4.1.2.1. Oxydes de manganèse plaquettaires et voilaires

1,69 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) est dissout dans 30 mL d'eau distillée sous agitation. 30 mL de NaOH/KOH 6 M (Sigma Aldrich) sont ajoutés à la solution précédente, qui se colore alors en orange/marron clair, caractéristique de la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Afin d'oxyder les ions Mn jusqu'à un degré moyen de 3,7, 1,89 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Sigma Aldrich) est ajouté sur une période de 50 minutes. Le précipité se colore alors progressivement en marron foncé. La suspension est maintenue sous agitation pendant 30 minutes avant d'être lavée puis centrifugée plusieurs fois, jusqu'à obtenir un pH neutre des eaux de lavage. Le précipité récupéré est séché à 50°C pendant 2 jours. Les phases obtenues respectivement en présence de NaOH et KOH en tant qu'agent précipitant sont de morphologie plaquettaire et voilaire et notées de ce fait P- MnO_2 et V- MnO_2 .

4.1.2.2. Oxydes de manganèse haute température

1 g de KMnO_4 (Sigma Aldrich) est introduit dans une nacelle en alumine et chauffé pendant 5 h à 800°C (rampes de chauffe et de refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$). A l'issue de ce traitement thermique, la poudre est lavée avec de l'eau désionisée afin d'éliminer les 2 phases d'impureté K_2MnO_4 et K_3MnO_4 qui sont solubles dans l'eau (solution bleue-verte) [143]. Le matériau résultant est séché pendant 2 jours à 50°C . Il sera noté HT-MnO_2 (High Temperature).

4.1.2.3. Protonation des oxydes de manganèse

Afin d'être facilement exfoliées, les phases birnessite lamellaires doivent être protonées via un échange des ions sodium/potassium interfoliaires par des protons dans une solution acide [222]. Dans ce but, 0,5 g de poudre est mis en suspension dans HCl 0,1 M pendant 3 jours sous agitation, afin d'échanger la majorité des ions alcalins. Les poudres sont récupérées puis centrifugées/lavées plusieurs fois jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Les phases obtenues après cette étape de protonation des phases V-MnO_2 , P-MnO_2 et HT-MnO_2 sont respectivement notées $\text{V}_\text{H-MnO}_2$, $\text{P}_\text{H-MnO}_2$ et $\text{HT}_\text{H-MnO}_2$ (Indice H comme « proton »).

4.1.3. Exfoliation

Les poudres d'oxyde de manganèse protonée et d'oxyhydroxyde de cobalt sont séparément mises en suspension dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de tetrabutylammonium (TBAOH). Selon le protocole optimisé par C. Tang [11,220], la solution est ajustée de façon à garantir un ratio $\text{H}^+:\text{TBA}^+$ de 1:10 pour les phases au manganèse et 1:2 pour les phases au cobalt. Les suspensions sont soumises à 3 cycles de sonication d'une heure avec une séquence de pulses in/off de 0,5 s/0,5 s puis vieilles sous agitation pendant 20-30 jours. Les suspensions sont finalement centrifugées à 4000 tours/minute pendant 5 minutes. A l'issue de ce traitement, une partie du matériau floccule au fond du bécher tandis que l'autre partie reste en suspension dans la fraction surnageante. Cette dernière est récupérée et la suspension colloïdale ainsi obtenue sera utilisée ultérieurement pour l'étape de réempilement. Il a été montré par C. Tang qu'elle est constituée de nanofeuillets, d'une épaisseur de 3 ± 2 nm pour la phase au manganèse

et de 4 ± 1 nm pour la phase cobalté après une sélection de taille par centrifugation à 50 000 rpm ainsi qu'illustré dans la Figure 4-3.

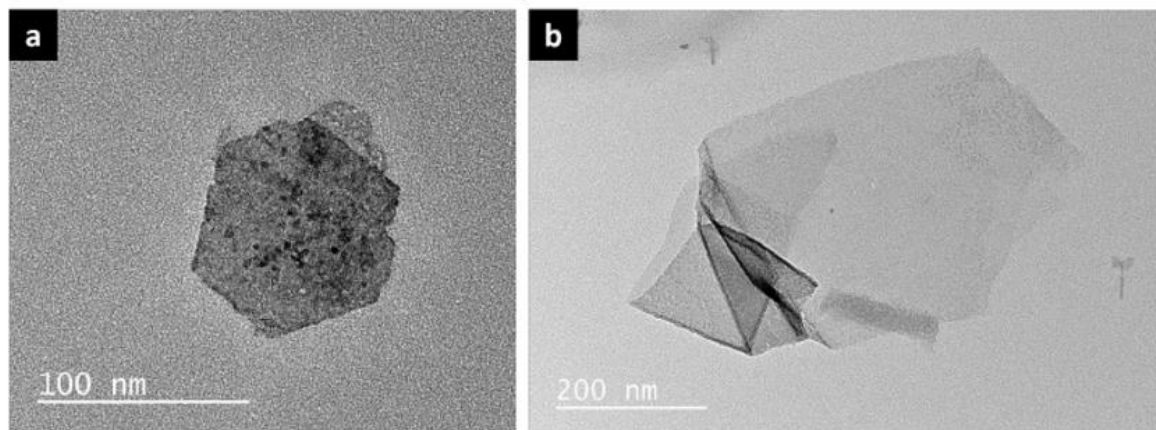


Figure 4-3 : Clichés de microscopie électronique en transmission a) d'une particule exfoliée et b) d'une particule exfoliée de manganèse tirés de la thèse de Céline Tang [14].

4.1.4. Synthèse des matériaux réempilés

Ce protocole est adapté des travaux de Céline Tang [14]. Ainsi que précisé dans la partie introductive de ce chapitre, le rapport molaire Mn:Co entre les suspensions devant être mixées est fixé à 3, conformément à la valeur optimisée par Tang [14]. Le pH de chaque suspension colloïdale d'oxydes de Mn ou de Co est ajusté à 4,5 au moyen d'un ajout graduel d'acide nitrique. Le volume des 2 suspensions à mixer est ensuite ajusté à 200 mL avec de l'eau distillée puis les 2 suspensions sont transférées lentement (à une vitesse de 80 mL/heure environ) au moyen d'une pompe péristaltique dans une solution de 20 mL d'acide nitrique à pH 4,5. Lorsqu'ils entrent en contact, les nanoobjets de nature différente flocculent les uns sur les autres, sachant qu'à pH 4,5, les nanoobjets à base de Mn ont une charge de surface négative alors qu'elle est positive pour les nanoobjets à base de Co. Le pH optimal de 4,5 est déterminé à l'issue de mesures de potentiel zeta effectuées en collaboration avec Domitille Giaume de l'IRCP, dont les résultats sont synthétisés sur la Figure 4-4.

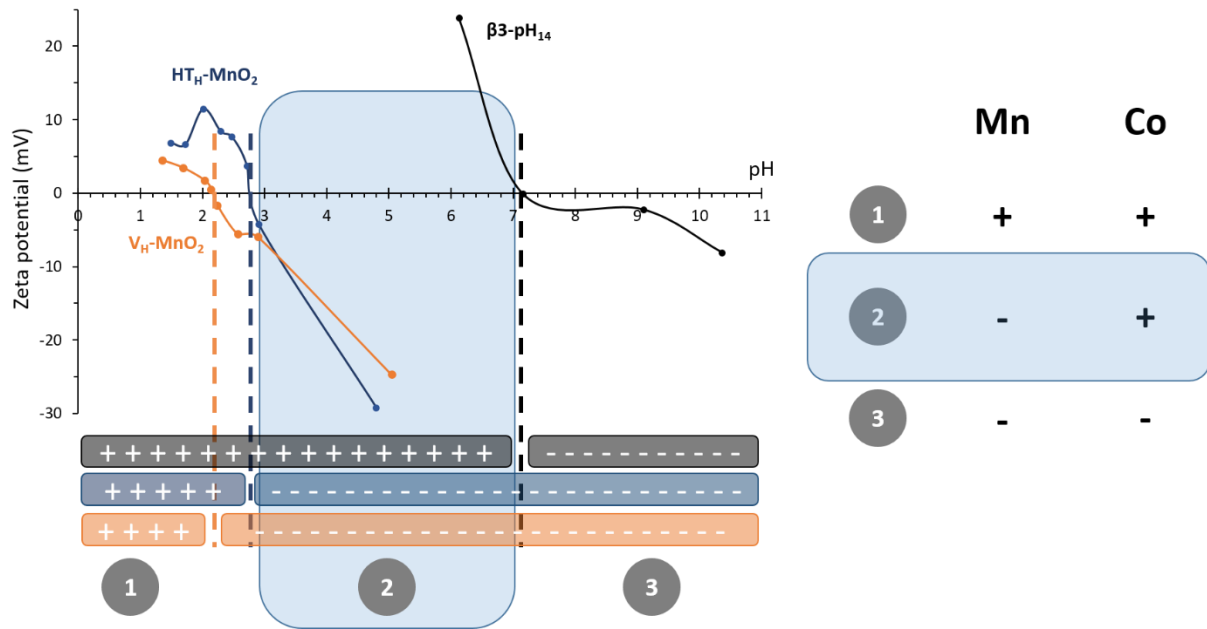


Figure 4-4 : Évolution des charges de surface des phases $V_H\text{-MnO}_2$, $HT_H\text{-MnO}_2$ et $\beta 3\text{-pH}_{14}$ en fonction du pH.

La suspension finale contenant les matériaux réempilés mixtes Mn/Co est alors centrifugée/lavée plusieurs fois jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

4.2. Structure et composition des matériaux

4.2.1. Structure et composition des phases précurseurs au Mn et au Co et des homologues protonées des phases au Mn

Les diffractogrammes des phases initiales au Co et au Mn et de leurs homologues protonées (dans le cas du Mn) sont rassemblés sur la Figure 4-5. Les compositions chimiques des phases sont détaillées dans le Tableau 1-1.

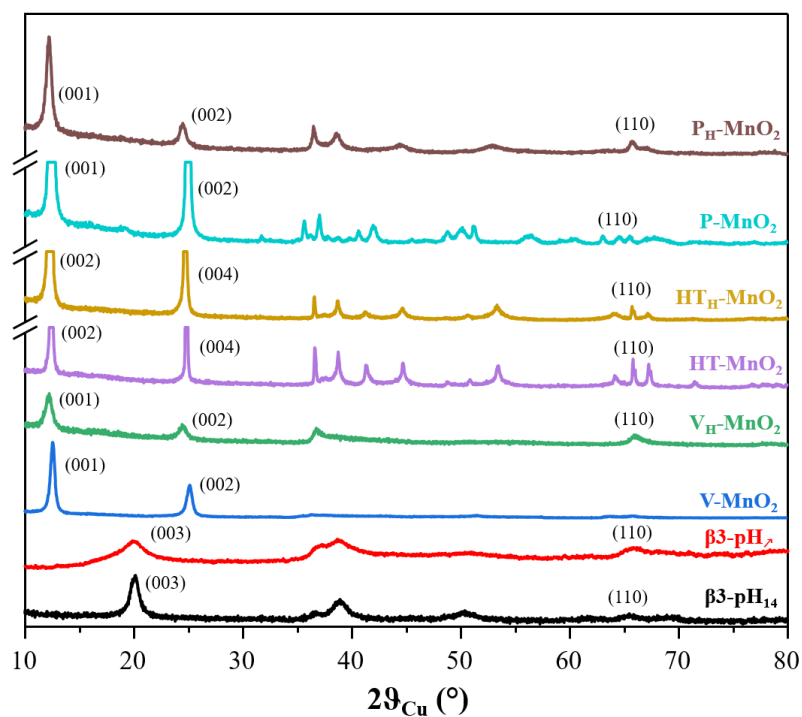


Figure 4-5 : Diffractogrammes RX des oxyhydroxydes de cobalt β 3-pH₁₄ (noir), β 3-pH₇ (rouge), des phases birnessite initiales V-MnO₂ (bleu), HT-MnO₂ (violet) et P-MnO₂ (cyan), ainsi que de leurs homologues protonées V_H-MnO₂ (vert), HT_H-MnO₂ (jaune) et P_H-MnO₂ (marron).

Tableau 4-1 : Composition des oxyhydroxydes de cobalt, des phases birnessite au Mn initiales ainsi que de leurs homologues protonées (indices H).

Matériau	Composition chimique (% mass.)			Ratios molaires		Degré d'oxydation moyen du métal de transition	Formule chimique
	H	Na ou K	Mn ou Co	H Mn ou Co	Na ou K Mn ou Co		
V-MnO ₂	0,9	8,1	47,2	0,89	0,25	3,52	H _{0,23} ⁺ K _{0,25} ⁺ (H ₂ O) _{0,33} Mn ^{3,52+} O ₂
V _H -MnO ₂	1,1	0,9	51,3	1,05	0,02	3,63	H _{0,35} ⁺ K _{0,02} ⁺ (H ₂ O) _{0,35} Mn ^{3,63+} O ₂
P-MnO ₂	1,0	6,6	48,7	1,04	0,32	3,54	H _{0,14} ⁺ Na _{0,32} ⁺ (H ₂ O) _{0,45} Mn ^{3,54+} O ₂
P _H -MnO ₂	1,1	0,2	56,4	1,12	0,01	3,65	H _{0,34} ⁺ Na _{0,01} ⁺ (H ₂ O) _{0,39} Mn ^{3,65+} O ₂
HT-MnO ₂	0,6	10,2	45,1	0,64	0,30	3,70	K _{0,30} ⁺ (H ₂ O) _{0,32} Mn ^{3,70+} O ₂
HT _H -MnO ₂	1,0	2,7	47,9	1,04	0,08	3,72	H _{0,20} ⁺ K _{0,08} ⁺ (H ₂ O) _{0,42} Mn ^{3,72+} O ₂
β3-pH ₁₄	1,1	1,7	56	1,09	0,06	3,15	H _{0,79} ⁺ Na _{0,06} ⁺ (H ₂ O) _{0,15} Co ^{3,15+} O ₂
β3-pH ₇	1,9	3,2	54	1,65	0,15	3,20	H _{0,65} ⁺ Na _{0,15} ⁺ (H ₂ O) _{0,50} Co ^{3,20+} O ₂

Les diffractogrammes sont typiques de matériaux lamellaires et indexables avec une maille hexagonale (sauf pour la phases P-MnO₂ qui est monoclinique) : la distance interréticulaire associée au pic à plus bas angle correspond à la distance entre 2 feuillets métalliques oxygénés (Mn ou Co) consécutifs alors que la distance correspondant à la raie (110) est égale à la demie-distance métal-métal dans le feuillet (paramètre a_{hex}). Pour chaque phase, l'épaisseur des domaines cohérents, assimilés à des plaquettes, a été calculée avec la formule de Scherrer selon la direction (00 l) (Tableau 4-2).

Les diffractogrammes de β 3-pH₁₄ et β 3-pH₇ sont caractéristiques d'oxyhydroxydes de cobalt de type β (III) purs. Le profil des raies plus large révèle une moindre cristallinité pour β 3-pH₇ comparé à β 3-pH₁₄. Cette tendance est confirmée par les valeurs de l'épaisseur des domaines cohérents, 10 nm pour β 3-pH₁₄ contre 3 nm pour β 3-pH₇.

- *Phases précurseurs au Mn*

V-MnO₂, P-MnO₂ et HT-MnO₂ présentent des diffractogrammes similaires caractéristiques de la phase birnessite δ -MnO₂. Les raies observées pour V-MnO₂ sont néanmoins moins définies et plus larges que pour les 2 autres birnessites, suggérant une moindre cristallinité. L'épaisseur des domaines cohérents est en effet de 12 nm pour V-MnO₂ contre 58 nm et 119 nm respectivement pour les phases P-MnO₂ et HT-MnO₂. Le profil asymétrique des pics (10 l) et (11 l) observé pour V-MnO₂ est caractéristique d'un empilement turbostratique ou de la coexistence au sein du matériau de plusieurs polytypes, comme observé usuellement dans les birnessites (voir annexe A-1) [223]. La phase P-MnO₂ (présentant des ions sodium intercalés, cf Tableau 4-1) présente une distance interfeuillet plus élevée que les deux autres birnessites (au potassium) : 7,13 Å pour P-MnO₂ contre 7,08 Å pour HT-MnO₂ et V-MnO₂) [143]. Si l'on considère le rayon ionique des ions sodium et potassium (0,99 Å et 1,51 Å respectivement), cette différence apparaît de prime abord contre-intuitive [224]. En fait, le pouvoir polarisant plus élevé de Na⁺ par rapport à K⁺ conduit à une sphère de solvation plus grande pour Na⁺, écartant ainsi davantage les feuillets au sein de la phase P-MnO₂ [225]. Ceci est conforté par la plus grande quantité de molécules d'eau intercalées au sein de la phase P-MnO₂ comparé aux deux autres oxydes de manganèse (Tableau 4-1).

- *Effet de la protonation des phases birnessite*

En comparant les phases après protonation aux phases birnessite initiales, on observe : i) un décalage des réflexions (00 l) vers les bas angles révélant une augmentation de la distance

interfeuillelet (Figure 4-5), ii) un effondrement des taux en ion alcalin Na et K concomitant avec une augmentation du taux de proton (Tableau 4-1). Ces évolutions confirment l'échange ionique des ions alcalins initiaux par des protons. L'étape de protonation n'influence pas la taille des domaines cohérents des phases HT-MnO₂ et V-MnO₂, qui restent respectivement voisins de 119 nm et 12 nm. Par contre, la taille est plus que divisée par 2 après la protonation de la phase P-MnO₂ (Tableau 4-2), suggérant que les cristallites sont dans ce cas déjà exfoliées lors de la protonation. La taille des domaines cohérents le long de la direction (001) est en effet directement liée au nombre de feuillets métalliques oxygénés empilés.

Tableau 4-2 : Tailles des domaines cohérents calculées à l'aide de la formule de Scherrer sur la base de la réflexion (001) pour les oxyhydroxydes de cobalt, les phases birnessite initiales ainsi que leurs homologues protonées (indices H).

Échantillon	Taille des cristallites calculée selon la direction (001) (nm)
β 3-pH ₁₄	10
β 3-pH ₇	3
V-MnO ₂	12
V _H -MnO ₂	11
P-MnO ₂	58
P _H -MnO ₂	25
HT-MnO ₂	119
HT _H -MnO ₂	119

4.2.2. Structure et composition des matériaux réempilés après exfoliation des phases initiales au Mn et au Co

En combinant les trois phases birnessite protonées ($V_H\text{-MnO}_2$, $P_H\text{-MnO}_2$ et $HT_H\text{-MnO}_2$) et les 2 oxyhydroxydes de cobalt ($\beta\text{-pH}_{14}$ et $\beta\text{-pH}_7$), six matériaux réempilés ont été obtenus. Notons qu'ils présentent tous le rapport molaire ciblé Mn/Co égal à 3, déterminé sur la base des résultats de mesures ICP-OES. Les diffractogrammes des matériaux finaux réempilés sont présentés à la Figure 4-6 en comparaison avec ceux des phases précurseurs au cobalt (diagrammes noirs) et protonées au manganèse (diagrammes rouge, vert et bleu). Les Figure 4-6 a) et b) permettent de comparer les matériaux obtenus respectivement à partir des oxyhydroxydes de cobalt $\beta\text{-pH}_{14}$ et $\beta\text{-pH}_7$.

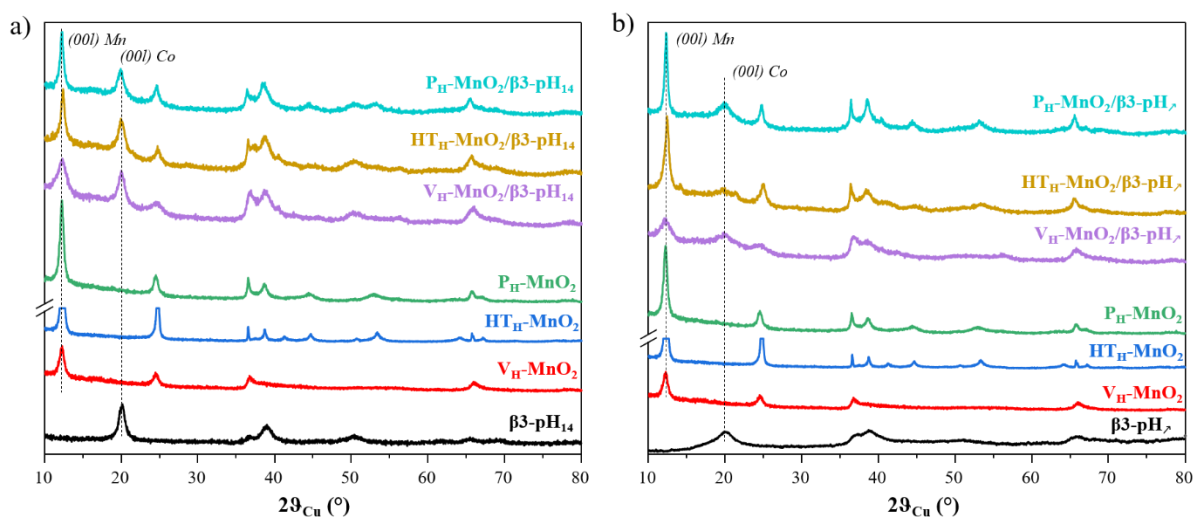


Figure 4-6 : Diffractogrammes des matériaux réempilés a) $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ (violet), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ (jaune), $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ (cyan) obtenus à partir de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta\text{-pH}_{14}$ (noir) et des phases au manganèse protonées $V_H\text{-MnO}_2$ (rouge), $HT_H\text{-MnO}_2$ (bleu), $P_H\text{-MnO}_2$ (vert), b) $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ (violet), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ (jaune), $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ (cyan) obtenus à partir de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta\text{-pH}_7$ (noir) et des phases au manganèse protonées $V_H\text{-MnO}_2$ (rouge), $HT_H\text{-MnO}_2$ (bleu), $P_H\text{-MnO}_2$ (vert).

Les diagrammes DRX confirment que chaque matériau réempilé est constitué de 2 phases, un oxyhydroxyde de cobalt et une phase birnessite au manganèse. Afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu lors des étapes expérimentales successives d'exfoliation/réempilement, il est intéressant de comparer les tailles des domaines cohérents des phases au cobalt et au

manganèse avant et après l'étape ultime de réempilement. De manière générale, une diminution de taille des domaines cohérents d'une des phases selon la direction (00 l) dans le matériau final comparé à la phase initiale signifie que le nombre de feuillets constituant chaque cristallite de la phase a décru, et donc qu'une exfoliation a eu lieu. Si au contraire, dans le matériau réempilé final, la phase observée présente la même taille de cristallite que la phase précurseur, il apparaît que les cristallites initiales n'ont pas été exfoliées. Si elles étaient présentes sous forme d'agrégats dans la phase initiale, elles peuvent néanmoins avoir été désagglomérées et séparées lors du séjour dans la solution exfoliante.

Les tailles des domaines cohérents des phases au Co et au Mn présentes dans les différents matériaux réempilés, consignées au Tableau 4-3, doivent être comparées à celles des phases précurseurs (cobalt et phases manganèse protonées), reportées au Tableau 4-2. En ce qui concerne les phases au cobalt, il apparaît clairement que les tailles des cristallites des oxyhydroxydes de cobalt dans les matériaux réempilés (Tableau 4-3) sont identiques à celles des oxyhydroxydes de cobalt précurseurs (Tableau 4-2), de l'ordre de 10 nm pour β_3 -pH₁₄ et 3 nm pour β_3 -pH₇. Les cristallites n'ont donc pas été exfoliées dans ce cas. En ce qui concerne les phases au manganèse, deux comportements distincts sont observés. Les tailles de cristallites sont identiques pour la phase P_H-MnO₂ précurseur et la phase homologue présente après réempilement (25 nm dans les Tableau 4-2 et Tableau 4-3), aucune exfoliation des particules primaires n'a donc eu lieu lors du processus expérimental d'exfoliation/réempilement. Par contre, les phases V_H-MnO₂ et HT_H-MnO₂ présentent des tailles de domaines cohérents dans le matériau réempilé (8 nm et 37 nm respectivement, dans le Tableau 4-3) inférieures à celles des phases précurseurs (respectivement 11 et 119 nm, dans le Tableau 4-2), signifiant ici une exfoliation effective des cristallites lors du processus.

Tableau 4-3 : Tailles des domaines cohérents calculés à l'aide de la formule de Scherrer sur la base de la réflexion (00l) pour les oxyhydroxydes de cobalt et les phases birnessite présentes au sein des matériaux réempilés.

Échantillon	Taille des cristallites	Taille des cristallites
	calculée selon la direction (00l) (nm) Mn	calculée selon la direction (00l) (nm) Co
V _H -MnO ₂ /β3-pH ₁₄	8	9
P _H -MnO ₂ /β3-pH ₁₄	25	10
HT _H -MnO ₂ /β3-pH ₁₄	28	9
V _H -MnO ₂ /β3-pH ₇	8	3
P _H -MnO ₂ /β3-pH ₇	25	3
HT _H -MnO ₂ /β3-pH ₇	37	3

4.3. Etude de la morphologie des matériaux

4.3.1. Etude de la morphologie des précurseurs par microscopie électronique à balayage

Une étude par microscopie électronique à balayage a été entreprise pour confirmer les différentes morphologies des précurseurs birnessites, birnessites protonées et des oxyhydroxydes de cobalt synthétisés. Les clichés MEB de toutes les phases sont rassemblés sur la Figure 4-7.

Le cliché de microscopie de V-MnO₂ (Figure 4-7 a) montre que le matériau se compose d'un ensemble de voiles. La taille de ces objets est difficile à évaluer, mais on peut estimer qu'ils mesurent plusieurs microns de large. Après traitement en milieu acide, les voiles sont conservés pour V_H-MnO₂ (Figure 4-7 b) mais leurs tailles diminuent jusqu'à environ 1 μm. Le traitement en milieu acide vient probablement désagréger les voiles réduisant ainsi leur taille.

Les deux autres birnessites HT-MnO₂ et P-MnO₂ sont constituées de plaquettes. Pour HT-MnO₂ (Figure 4-7 c), un réseau tridimensionnel de plaquettes interconnectées les unes aux autres est observé. Elles mesurent plusieurs microns (entre 1-2 μm d'épaisseur et 10 μm de large) et

laissent apparaître de larges cavités dans le matériau. L'étape de protonation n'influence pas la taille des plaquettes, par contre le réseau tridimensionnel n'existe plus après cette étape (Figure 4-7 d), les plaquettes se retrouvent isolées les unes des autres.

Pour P-MnO₂ dont le cliché est présenté sur la Figure 4-7 e), les plaquettes sont de plus petites tailles par rapport au composé HT-MnO₂ et mesurent environ 1 µm de large. Suite à l'étape de protonation, P_H-MnO₂ (Figure 4-7 f) voit la largeur des plaquettes qui le constituent diminuer autour de 0,5 µm, en raison d'une possible exfoliation des plaquettes au cours de l'étape de protonation et/ou de leur érosion par le milieu acide.

Les clichés de microscopie représentant les phases β3-pH₁₄, et β3-pH₇ ont déjà été décrits au cours du 3^{ème} chapitre (page 79). La phase β3-pH₁₄ (Figure 4-7 g) présente des plaquettes hexagonales bien définies mesurant entre 60 et 100 nm de largeur. L'homologue obtenu par la méthode 2 (β3-pH₇) présenté sur la Figure 4-7 h) est composé de particules plus petites mesurant environ 20-30 nm.

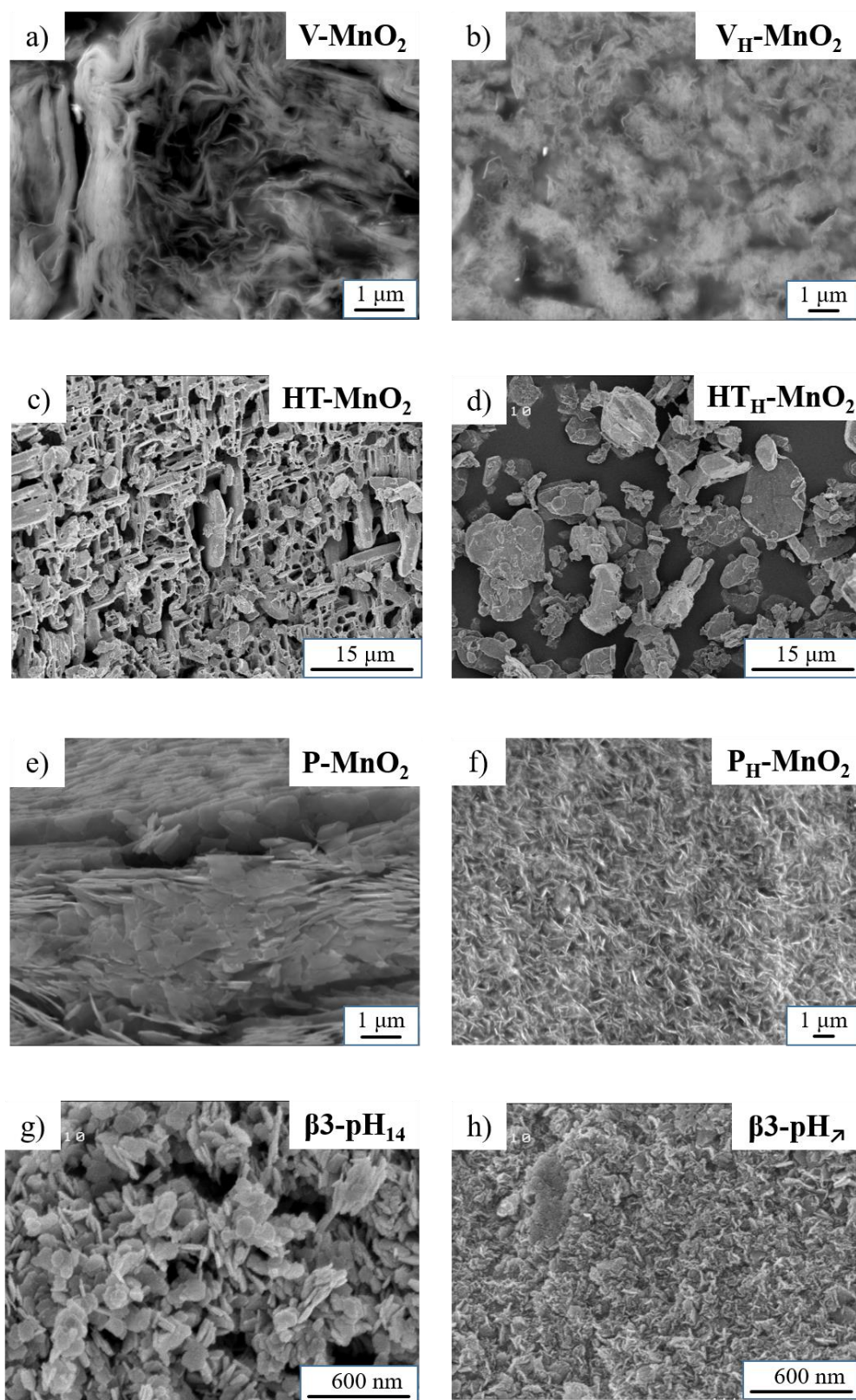


Figure 4-7 : Clichés de microscopie électronique à balayage des différentes phases birnessites a) $V\text{-MnO}_2$, b) $V_H\text{-MnO}_2$, c) $HT\text{-MnO}_2$, d) $HT_H\text{-MnO}_2$, e) $P\text{-MnO}_2$, f) $P_H\text{-MnO}_2$ et des oxyhydroxydes de cobalt g) $\beta 3\text{-pH}_{14}$, et h) $\beta 3\text{-pH}_7$.

4.3.2. Étude de la morphologie des composés réempilés par microscopie électronique en transmission

L'objectif de ce chapitre étant d'étudier l'impact de la morphologie sur les performances électrochimiques, une étude par microscopie électronique en transmission a été menée sur les phases réempilées. Les clichés des différents composés sont représentés sur la Figure 4-8. Les objets constituant l'oxyhydroxyde de cobalt sont encadrés en vert sur les clichés.

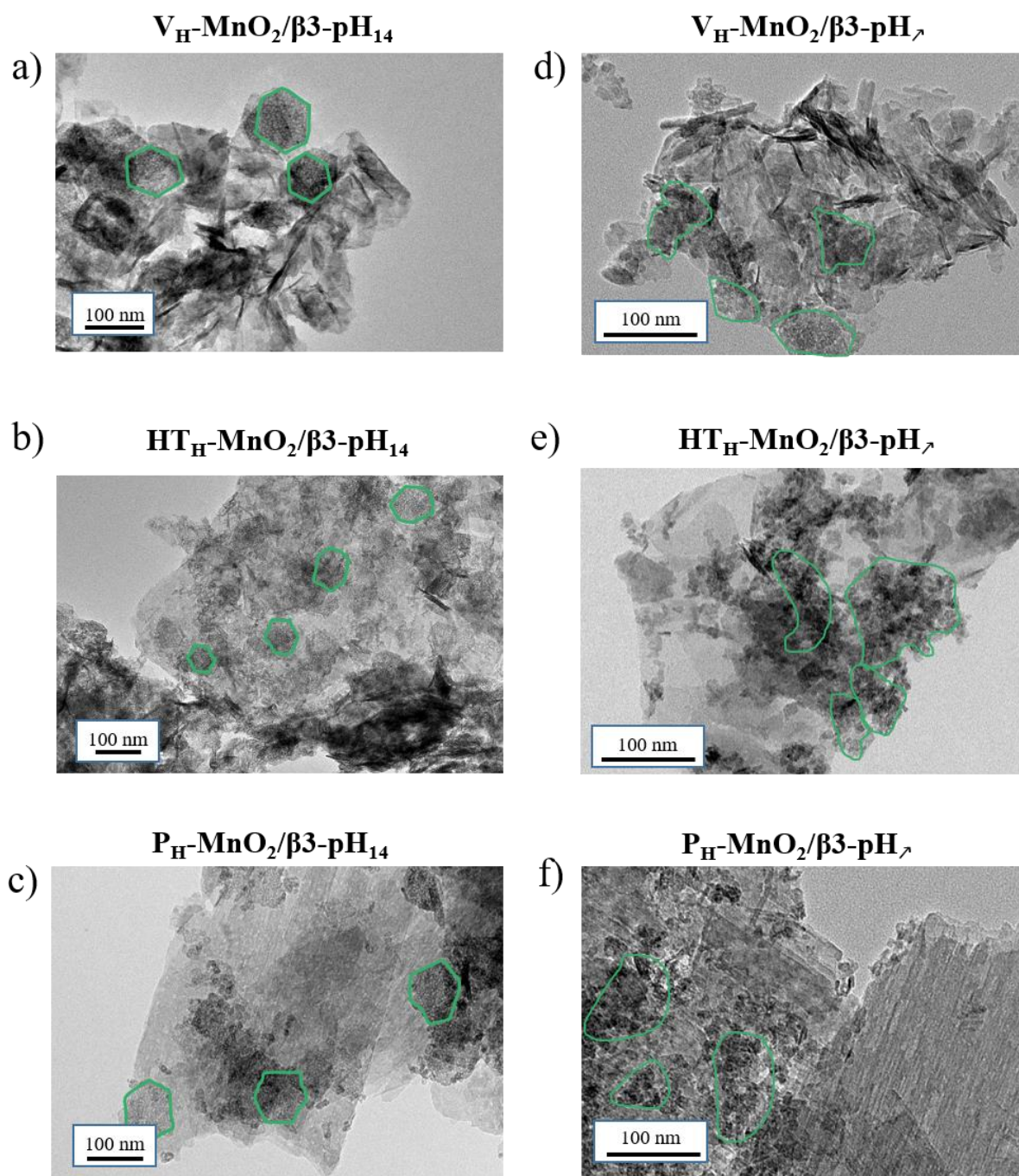


Figure 4-8 : Clichés TEM des matériaux réempilés contenant l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta 3$ -pH₁₄ : a) V_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₁₄, b) HT_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₁₄, c) P_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₁₄, et de l'oxyhydroxyde de cobalt $\beta 3$ -pH₇ : d) V_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₇, e) HT_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₇, f) P_H -MnO₂/ $\beta 3$ -pH₇.

Les clichés de microscopie électronique en transmission permettent de confirmer que les matériaux réempilés sont biphasiques grâce à la présence des objets caractéristiques de chaque phase. Sur les images TEM de la Figure 4-8 a), b) et c) on note la présence des plaquettes hexagonales d'oxyhydroxyde $\beta 3$ -pH₁₄ (encadrées en vert sur les clichés), qui mesurent environ

70-80 nm de large. Les petites plaquettes de l'oxyhydroxyde $\beta 3\text{-pH}_7$ sont également identifiables sur les images de la Figure 4-8 d), e) et f). Elles se regroupent sous forme d'amas et leurs tailles semblent avoisiner 20 à 30 nm. Comme pour l'oxyhydroxyde $\beta 3\text{-pH}_{14}$ les amas sont encadrés sur les images (couleur verte). La comparaison des tailles des objets constituant $\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $\beta 3\text{-pH}_7$ sur les clichés TEM avec les images MEB de la section précédente montre que la taille des objets reste inchangée après l'étape de réempilement. Ainsi les objets à base de cobalt n'ont pas été exfoliés. Sur la Figure 4-8 a) et d), on peut distinguer les voiles de la phase $V_{\text{H}}\text{-MnO}_2$. L'estimation précise de la largeur des objets s'avère compliquée notamment parce qu'ils sont hétérogènes en taille (de 10 à quelques centaines de nanomètres) et aussi parce que les voiles ont tendance à s'enrouler sur eux-mêmes. Néanmoins, nous pouvons constater que les voiles sont plus petits que sur la Figure 4-7, confirmant leur exfoliation au cours des étapes de la synthèse. Dans les composés réempilés synthétisés avec $\text{HT}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ (Figure 4-8 c) et d)), la comparaison avec les clichés MEB (Figure 4-7) montre que les plaquettes apparaissent plus fines et plus petites que dans les précurseurs. Au cours des étapes successives de la synthèse, $\text{HT}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ a également été exfolié. La taille des objets se situe autour de 1 μm sur les clichés TEM. Enfin, les plaquettes du composé $\text{P}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$, de moins d'1 μm (Figure 4-7), semblent conserver leurs tailles après l'étape de réempilement et sont clairement identifiables dans les matériaux composites (Figure 4-8 e) et f)) [14]. Les plaquettes de $\text{P}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ n'ont ainsi pas été exfoliées lors de la synthèse, seule une séparation des particules s'est produite au cours de l'étape d'exfoliation.

L'analyse de la taille des objets de chacune des phases constituant les matériaux réempilés est en accord avec les observations faites lors du calcul des domaines cohérents (paragraphe 4.2.1 et 4.2.2). Les phases cobaltés et la phase protonée $\text{P}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ n'ont pas été exfoliées lors des différentes étapes, seule une séparation des particules primaires s'est produite. Dans le cas de $\text{HT}_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ et $V_{\text{H}}\text{-MnO}_2$ les phases ont été exfoliées.

4.3.3. Etude de la morphologie des matériaux réempilés par spectroscopie Nano-Auger

Grâce aux clichés MET des composés réempilés et aux clichés MEB des précurseurs, nous avons pu évaluer la taille des objets de manganèse et de cobalt avant et après réempilement.

Maintenant, nous allons utiliser la spectroscopie Nano-Auger pour récolter plus d'informations sur la composition et l'homogénéité à l'intérieur des agrégats des composés réempilés.

Les analyses effectuées par spectroscopie Auger combinent microscopie électronique à balayage, cartographie élémentaire du manganèse et du cobalt, et spectroscopie des électrons Auger. Ces mesures ont été effectuées sur des coupes transversales réalisées au cross-polisher. La sonde Auger pouvant sonder sur 20 nm de large et 3 nm de profondeur, donne la possibilité de déterminer si un composé présente une organisation à l'échelle nanométrique grâce à la présence simultanée des transitions du Mn et Co sur les spectres Auger.

Les données des analyses réalisées sur les phases réempilées à base de $V_H\text{-MnO}_2$, $HT_H\text{-MnO}_2$ et $P_H\text{-MnO}_2$ sont respectivement présentées aux figures 4-9, 4-10 et 4-11. Toutes ces mesures ont été réalisées par Alexia Lemoine, doctorante à l'IPREM et les résultats ont été interprétés en collaboration étroite avec Delphine Flahaut (MdC - IPREM) et Lenaïc Madec (CRCN - IPREM).

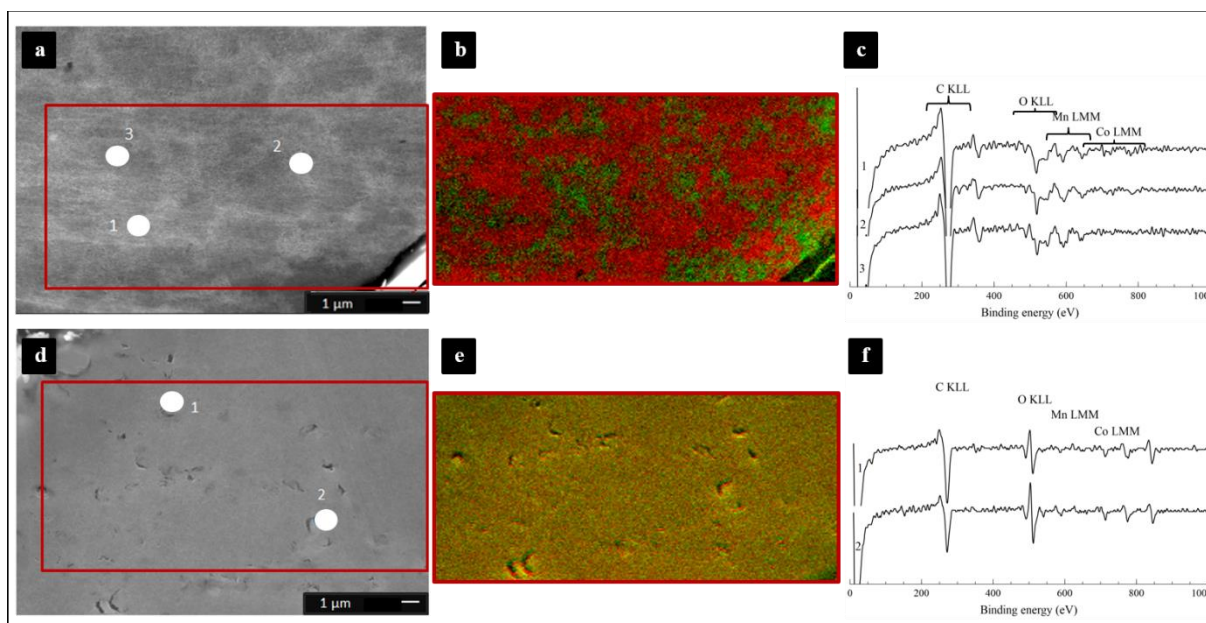


Figure 4-9 : (a) Image MEB (b) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (c) spectres Auger du matériau réempilé $V_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_{14}$. (d) Image MEB (e) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (f) spectres Auger du matériau réempilé $V_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_7$.

Pour les deux matériaux synthétisés avec la birnessite voilaire $V_H\text{-MnO}_2$, les clichés MEB représentés sur la Figure 4-9 a) et d) montrent une organisation différente des objets entre les

deux composites. Dans le cas du composite $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$, l'agencement des objets laisse entrevoir deux nuances de gris (Figure 4-9 a)) tandis que le matériau $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$ présente une organisation uniforme dans sa structure avec une seule nuance (Figure 4-9 d)). Pour les deux composés, les objets de manganèse et de cobalt ne peuvent pas être distingués, et la porosité formée par les objets semble très faible, et devra être confirmée par des mesures d'adsorption de gaz.

Les spectres Auger (Figure 4-9 e) et f)) sont réalisés sur les zones numérotées des clichés MEB (Figure 4-9 a) et d)) renseignées par les pastilles de couleur blanches pour être représentatif de l'échantillon. Sur ces spectres Auger, les transitions KLL de O sont observées à 500 et 480 eV, pour les LMM du Mn à 580 et 530 eV et pour les transitions LMM du Co à 770, 710 et 645 eV.

L'analyse des zones 1 et 2 du composite $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$ démontre la présence des transitions LMM du cobalt et LMM du manganèse (Figure 4-9 c)). La 3^{ème} zone (Figure 4-9 a)) montre seulement les transitions LMM du manganèse. La cartographie élémentaire (Figure 4-9 b)) confirme les résultats des spectres Auger par la présence de domaines riches en manganèse (rouge) et de domaines riches en cobalt (vert). On peut voir que chacun de ces domaines mesure quelques microns. Egalement, les domaines riches en manganèse apparaissent plus larges que ceux de cobalt, notamment à cause du ratio molaire Mn:Co de 3.

Concernant le composé $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$, les spectres Auger (Figure 4-9 f)) montrent la présence simultanée des transitions LMM du Mn et du Co sur chaque zone sondée. La cartographie du cliché MEB montre une image teintée de jaune dans sa totalité résultant du mélange rouge (Mn) et vert (Co) des éléments constituant le composite. Ainsi le matériau réempilé $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$ est plus homogène dans la répartition des objets que son homologue avec le $\beta\text{3-pH}_{14}$. La présence simultanée des transitions LMM du Mn et du Co sur chaque zone sondée dans l'échantillon $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$ met en évidence que le réempilement s'est effectué à l'échelle nanométrique. Ce composite peut être considéré comme un nano-composite. Dans le cas de $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$, on parlera de micro-composite.

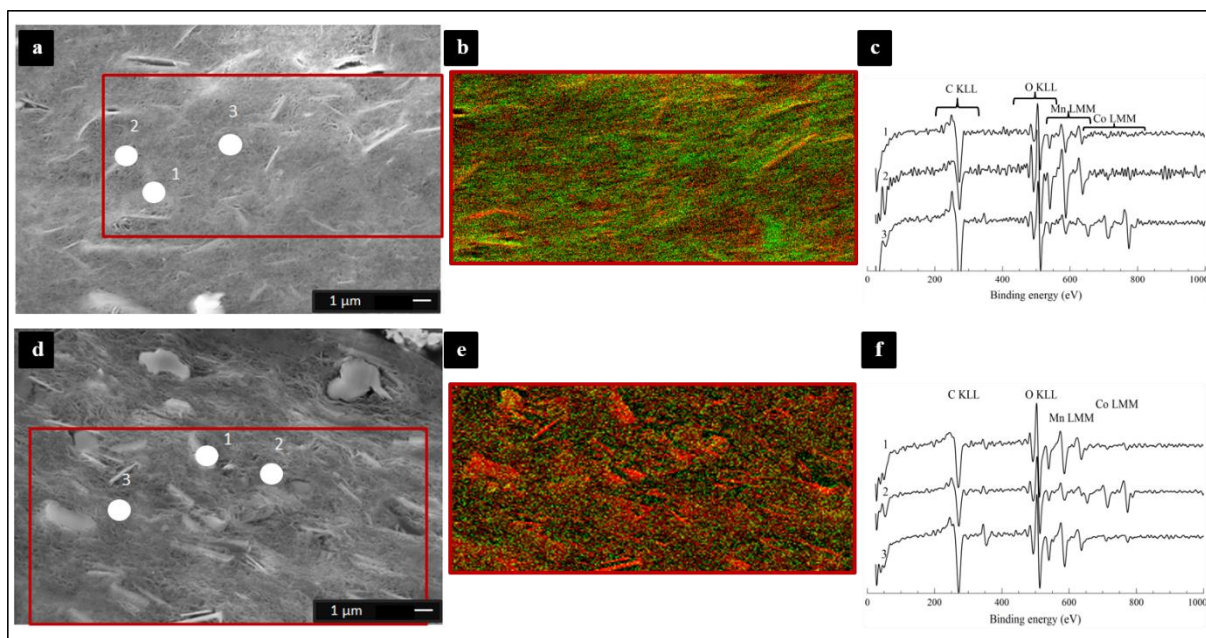


Figure 4-10 : (a) Image MEB (b) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (c) spectres Auger du matériau réempilé $\text{HT}_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$. (d) Image MEB (e) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (f) spectres Auger du matériau réempilé $\text{HT}_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_7$.

Dans le cas des composés réempilés avec la phase $\text{HT}_H\text{-MnO}_2$, les plaquettes de l'oxyde de manganèse protoné sont particulièrement visibles sur les clichés MEB de la Figure 4-10 a)-d) et mesurent plusieurs microns de large. Au regard de ces clichés MEB, les composites semblent développer une porosité légèrement supérieure aux composés voilaires. Les spectres Auger réalisés sur ces plaquettes en zones 1 et 2 du composite $\text{HT}_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ montrent la présence majoritaire des transitions LMM du Mn tandis que celles du Co sont à peine visibles. En regardant le point n°3, la zone en gris foncé autour de celui-ci peut raisonnablement être attribuée au composé $\beta 3\text{-pH}_{14}$ au vu de la morphologie de $\text{HT}_H\text{-MnO}_2$. Le spectre Auger réalisé sur cette zone révèle la présence des transitions LMM du Co et du Mn. En considérant la profondeur d'analyse (3 nm), cela signifierait que les plaquettes d' $\text{HT}_H\text{-MnO}_2$ peuvent être détectées en dessous des plaquettes hexagonales du $\beta 3\text{-pH}_{14}$. Les mêmes observations/conclusions peuvent être émises pour le composite $\text{HT}_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_7$ au regard des clichés MEB et des spectres Auger de la Figure 4-10. Les cartographies élémentaires de chaque composite (Figure 4-10 b) et d)) montrent une coloration rouge correspondant aux plaquettes de $\text{HT}_H\text{-MnO}_2$ avec quelques nuances jaunes indiquant la présence combinée du

manganèse et du cobalt. La coloration verte sur le reste de la cartographie élémentaire montre la présence des objets de cobalt dans l'ensemble des composites.

Pour conclure, ces deux matériaux ne peuvent pas être considérés comme des nano-composites à cause de la largeur des plaquettes de $\text{HT}_\text{H}\text{-MnO}_2$. La morphologie des précurseurs devient alors une contrainte à la réalisation d'un agencement nanométrique dans ces composites. Pour ces phases, nous parlerons de micro-composites.

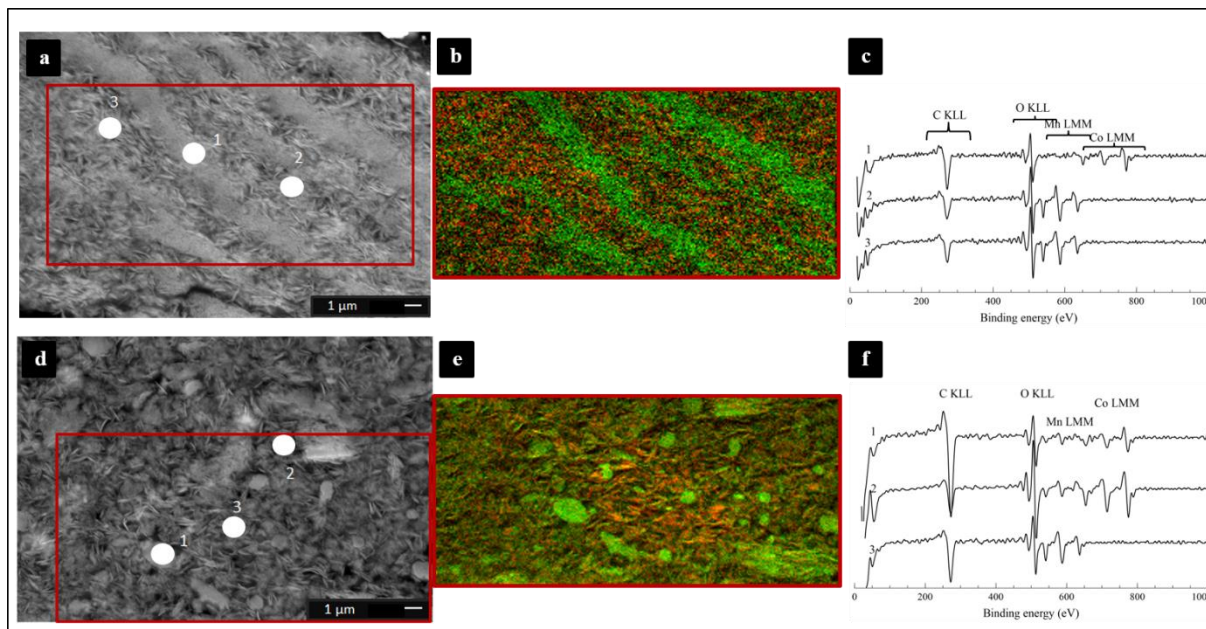


Figure 4-11 : (a) Image MEB (b) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (c) spectres Auger du matériau réempilés $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$. (d) Image MEB (e) cartographie élémentaire (Mn en rouge et Co en vert) et (f) spectres Auger du matériau réempilés $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$.

Les derniers composites obtenus avec $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2$, $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$ et $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$, montrent des architectures encore différentes des précédents composites réempilés. $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$ diffère grandement des précédents composés lorsque l'on se concentre sur la répartition des objets qui le constitue. Le cliché MEB de ce composé (Figure 4-11 a)) permet d'observer qu'il est très hétérogène dans l'agencement des objets. On distingue des domaines s'étendant sur plusieurs microns et correspondant soit aux plaquettes de $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2$ soit à celles de $\beta\text{3-pH}_{14}$ comme le montre la cartographie élémentaire du matériau avec les zones rouges et vertes. Les objets riches en Mn et en Co laissent également entrevoir de larges cavités dans le composite réempilé. Les spectres Auger viennent appuyer cette constatation et montrent en

zone 1 les transitions LMM du cobalt et en zone 2 et 3 les transitions LMM du manganèse. Le composé ne présentant pas les deux phases simultanément sur les mesures réalisées, nous pouvons conclure que le matériau $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ n'est pas un nano-composite mais juste un composite.

Ces hétérogénéités constatées pour $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ entre les objets de manganèse et de cobalt ne sont pas observées pour le composite $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ comme le montre le cliché MEB de la Figure 4-11 d). De même que pour son homologue avec $\beta\text{-pH}_{14}$, de larges cavités sont observables entre les objets. L'analyse des spectres Auger des points 1 et 2 met en évidence la présence des transitions LMM de chaque élément tandis qu'au point n°3 il n'y a que les transitions LMM du manganèse. La cartographie (Figure 4-11 e)) des éléments Mn et Co le confirme, le manganèse et le cobalt ne sont pas distribués de manière homogène dans le composé. Par conséquent, ce composite n'est pas homogène à l'échelle nanométrique car il y a à la fois des zones qui peuvent être considérées comme un agencement/réempilement nanométrique et d'autres non. C'est un micro-composite.

En conclusion, les six composites obtenus et analysés présentent différents agencements entre les objets de manganèse et de cobalt en fonction des morphologies des précurseurs utilisés. $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ présente différentes zones composées soit par des plaquettes de manganèse soit par des plaquettes de cobalt. Nous avons pu déduire qu'il possédait la moins bonne homogénéité parmi les composites de la série, il est considéré comme un simple composite. Ensuite, les 4 composites $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$, $P_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$, $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ et $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ semblent montrer une agrégation similaire entre les objets. Ces composés possèdent des zones où le cobalt et le manganèse sont détectés simultanément mais aussi des zones où seul le manganèse est décelé. Ces composés sont définis comme des micro-composites. Enfin, un composé se détache des autres avec la meilleure homogénéité entre les précurseurs Co-Mn et se présente comme un nano-composite : $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$.

4.4. Etude de surface spécifique

Afin de comprendre l'influence de la morphologie des précurseurs sur les propriétés de surface des matériaux réempilés, des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées. La Figure 4-12

présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux réempilés alors que les valeurs des surfaces spécifiques (BET) obtenues pour ces matériaux et leurs précurseurs sont rassemblées dans le Tableau 4-4.

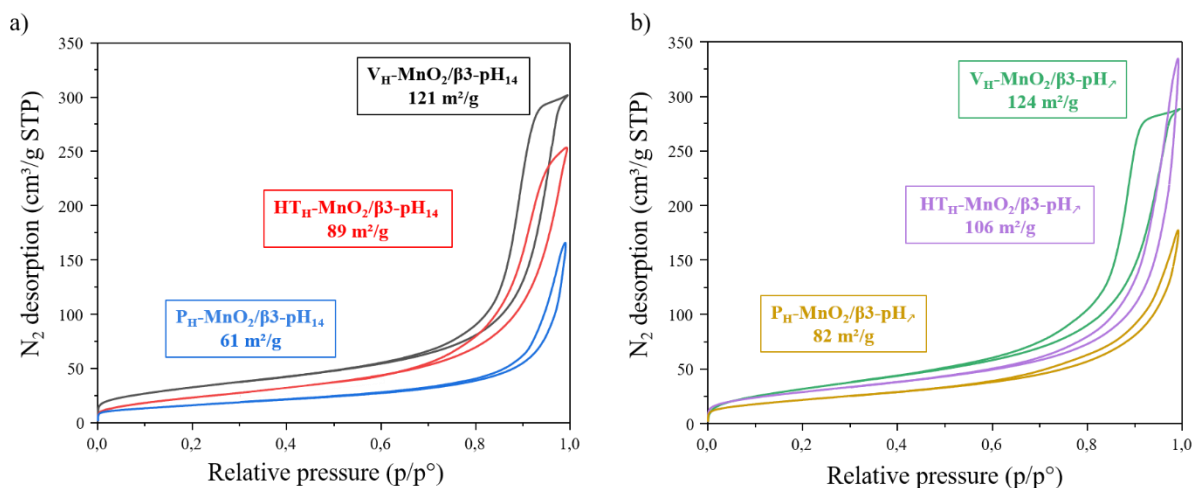


Figure 4-12 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des composés obtenus à 77 K des composites a) $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ (noir), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ (rouge), $P_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ (bleu) et b) $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (vert), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (violet), $P_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$ (jaune).

En se référant à la classification de Sing et al. [204], les courbes présentées à la Figure 4-12 peuvent être classifiées selon 2 types d'isothermes. Les matériaux $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$, $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$ présentent des isothermes de type IV, caractéristiques de matériaux mésoporeux avec des tailles de pores de 2 à 50 nm. Selon la classification empirique des boucles d'hystérésis par l'IUPAC, celles présentées ici correspondent au type H3, qui est usuellement observé pour des matériaux dont l'agrégation des particules primaires engendre des pores avec une allure de plaquettes, de feuillettes et dont la taille n'est pas uniforme. Cette morphologie est en accord avec les précédentes observations effectuées par microscopie. Ainsi que le montrent les données de la Figure 4-13, l'application du modèle BJH conduisant à la distribution du volume de pore en fonction de la taille des pores confirme la présence d'une mésoporosité dans les 3 matériaux composites, avec un volume de pore centré sur 17 nm pour $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ et $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$, et centré autour de 14 nm pour $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$.

Les 3 autres matériaux, à savoir $P_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$, $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$ et $P_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_\lambda$, présentent des isothermes de type II, ils ne présentent pas de saturation, ce type de profil correspondant plutôt à des matériaux avec une macroporosité et une faible mésoporosité probablement due aux agrégats.

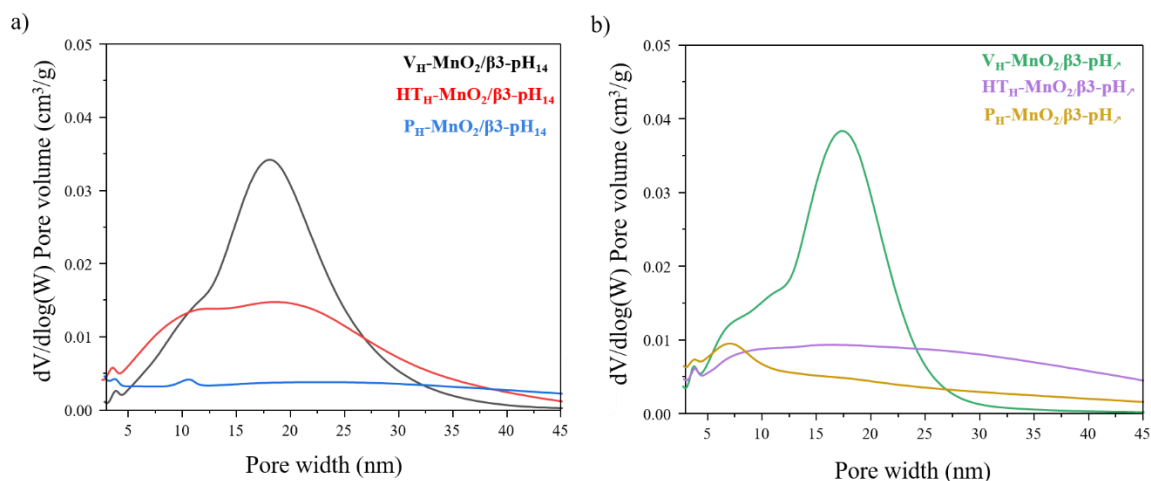


Figure 4-13 : Comparaison de la distribution de la taille des pores extraite par le modèle BJH des composés a) V_H-MnO₂/β3-pH₁₄ (noir), HT_H-MnO₂/β3-pH₁₄ (rouge), P_H-MnO₂/β3-pH₁₄ (bleu) et b) V_H-MnO₂/β3-pH₇ (vert), HT_H-MnO₂/β3-pH₇ (violet), P_H-MnO₂/β3-pH₇ (jaune).

Comparons maintenant les tendances observées sur les valeurs de surface spécifique obtenues pour les différents matériaux aux données issues de la diffraction des rayons X concernant les tailles de domaines cohérents. Ainsi que montré précédemment dans le Tableau 4-2, les tailles des domaines cohérents au sein des matériaux précurseurs V_H-MnO₂ et HT_H-MnO₂ diminuent après l'étape de réempilement alors que celles au sein des matériaux P_H-MnO₂, β3-pH₁₄ et β3-pH₇ demeurent inchangées après réempilement dans les composites. Les 2 premières phases mentionnées V_H-MnO₂ et HT_H-MnO₂ sont en fait effectivement exfoliées lors du processus de synthèse, ce qui explique pourquoi les surfaces spécifiques des matériaux réempilés les contenant (V_H-MnO₂/β3-pH₁₄, V_H-MnO₂/β3-pH₇, HT_H-MnO₂/β3-pH₁₄ et HT_H-MnO₂/β3-pH₇) sont supérieures à celles des précurseurs respectifs. Par exemple, la surface spécifique de V_H-MnO₂/β3-pH₁₄ atteint 121 m².g⁻¹ contre seulement 85 m².g⁻¹ et 77 m².g⁻¹ respectivement pour les précurseurs V_H-MnO₂ et β3-pH₁₄. Dans le même ordre d'idée, en ce qui concerne le composite HT_H-MnO₂/β3-pH₇ par exemple, si l'on calcule la surface spécifique attendue en effectuant une combinaison linéaire pondérée (3:1) des surfaces spécifiques des précurseurs, soit $\frac{3}{4} \cdot 18 + \frac{1}{4} \cdot 160 = 53,5$ m².g⁻¹, il apparaît que cette valeur est bien inférieure à celle mesurée expérimentalement pour le composite, à savoir 106 m².g⁻¹. Par contre, le précurseur P_H-MnO₂ n'étant effectivement pas exfolié lors du processus, on n'observe pas de différence majeure entre la surface spécifique de ce précurseur (60 m².g⁻¹) et celles des composites réempilés le contenant P_H-MnO₂/β3-pH₁₄ (61 m².g⁻¹) et P_H-MnO₂/β3-pH₇ (82 m².g⁻¹). La surface BET

observée pour le dernier matériau $P_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_\gamma$ ($82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est légèrement plus élevée en raison de la présence, avec un rapport molaire de $\frac{1}{4}$, d'hydroxyde de cobalt $\beta\text{3-pH}_\gamma$ présentant une grande surface spécifique ($160 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Il apparaît clairement que ce sont les composites incorporant le précurseur oxyde de manganèse de morphologie voilaire $V_{H}\text{-MnO}_2$, présentant la surface spécifique la plus élevée, qui montrent eux-mêmes les surfaces spécifiques optimales parmi les composites. En combinant cette donnée aux résultats des observations effectuées par spectroscopie Nano-Auger qui présentent le matériau $V_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_\gamma$ comme étant le plus homogène à l'échelle nanométrique en termes d'interaction entre les objets à base de Mn et de Co, ce dernier semble sortir du lot du point de vue de la texturation et de la surface BET, il sera intéressant de comparer ses propriétés électrochimiques à celles des autres matériaux.

Tableau 4-4 : Surfaces spécifiques des composites réempilés, des oxydes de manganèse protonés et des oxyhydroxydes de cobalt.

Matériau	Surface spécifique du matériau réempilé ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Surface spécifique du précurseur au manganèse protoné ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Surface spécifique du précurseur au cobalt ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
$V_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$	121	85	77
$HT_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$	89	18	
$P_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$	61	60	
$V_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_\gamma$	124	85	160
$HT_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_\gamma$	106	18	
$P_{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_\gamma$	82	60	

4.5. Propriétés électrochimiques

Afin de mesurer l'influence de la nature et de la morphologie des précurseurs d'oxyde de Mn et de Co sur les performances électrochimiques des matériaux réempilés, des études par

voltamétrie cyclique (CV), spectroscopie d'impédance et cyclage galvanostatique ont été réalisées.

4.5.1. Etude par voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes obtenus pour les 6 matériaux composites aux régimes 5 mV.s^{-1} et 50 mV.s^{-1} sont présentés à la Figure 4-14 et peuvent être comparés à ceux correspondant aux précurseurs (initiaux et après protonation), rassemblés à la Figure 4-15.

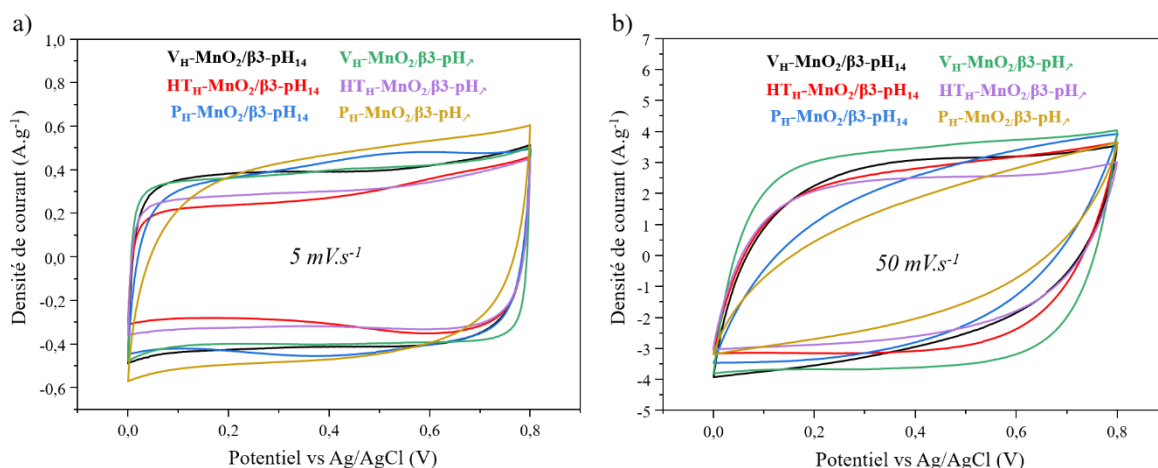


Figure 4-14 : Voltamétrie cyclique des phases réempilées $V_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_{14}$ (noir), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_{14}$ (rouge), $P_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_{14}$ (bleu), $V_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_7$ (vert), $HT_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_7$ (violet), $P_H\text{-MnO}_2/\beta3\text{-pH}_7$ (jaune) dans K_2SO_4 0,5 M à a) 5 mV.s^{-1} et b) 50 mV.s^{-1} .

A 5 mV.s^{-1} , les voltamogrammes des composites présentent tous un profil rectangulaire caractéristique d'un comportement pseudocapacitif (Figure 4-14 a)). Ce profil diffère de celui des oxydes de manganèse précurseurs initiaux (Figure 4-15 a)) qui montre des pics redox attribués classiquement à l'insertion/désinsertion d'ions alcalins dans des sites spécifiques au sein des matériaux. La disparition de ces pics redox de la signature CV des matériaux protonés (Figure 4-15 c)), tout comme pour les composites, est classiquement attribuée au fait que les protons, localisés dans des sites tétraédriques accolés aux feuillets MnO_2 , ne sont pas échangeables et empêchent ainsi l'intercalation des ions alcalins [226,227].

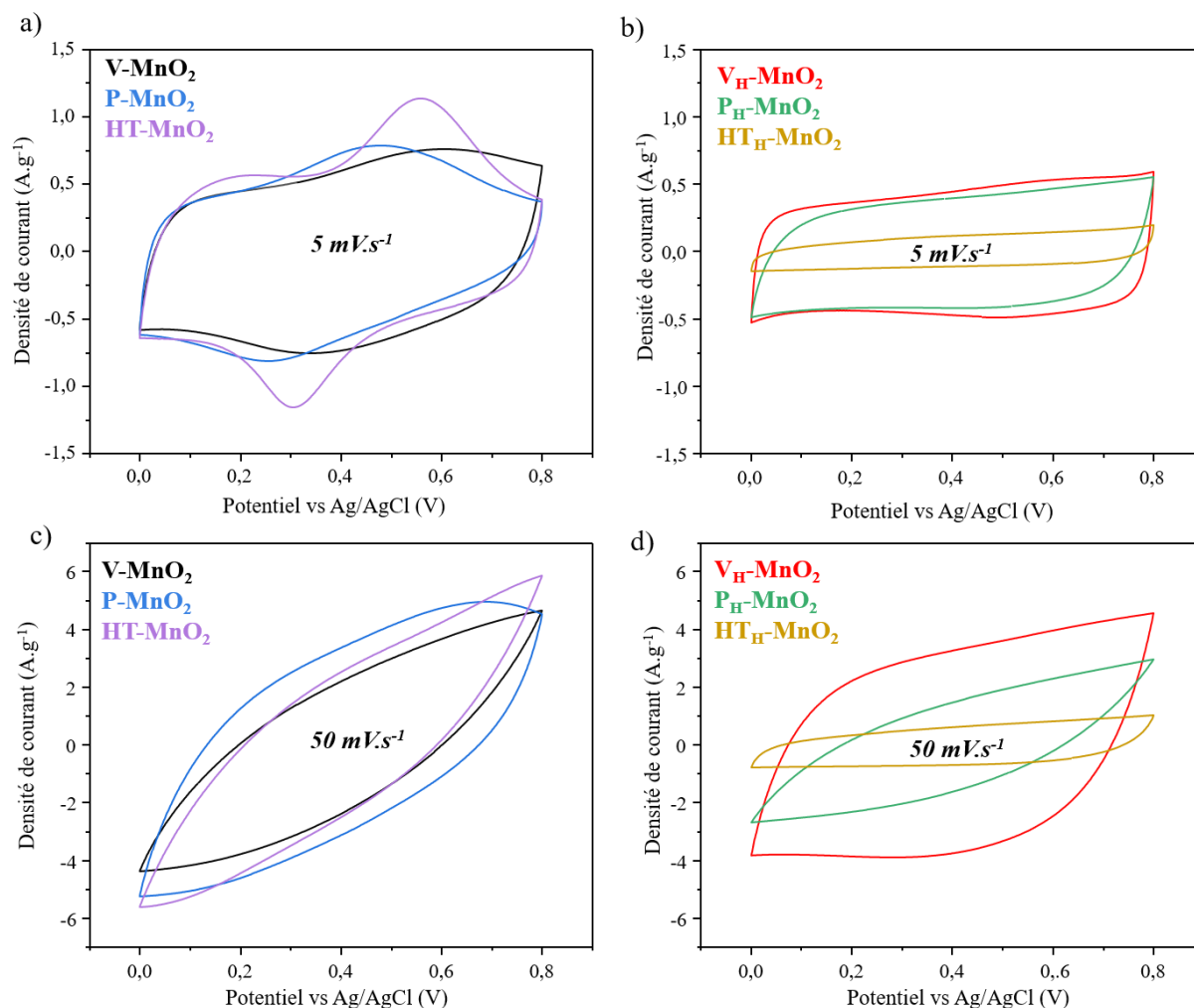


Figure 4-15 : Voltamétries cycliques à 5 mV.s⁻¹ a) des précurseurs initiaux de manganèse, b) des homologues protonés et à 50 mV.s⁻¹ c) des précurseurs initiaux de manganèse et d) des homologues protonés.

A 50 mV.s⁻¹ (Figure 4-14 b)), le matériau V_H-MnO₂/β3-pH₇ se singularise en conservant un profil bien rectangulaire, alors que le profil des voltamogrammes des autres composites, en particulier P_H-MnO₂/β3-pH₇ et P-MnO₂/β3-pH₇ devient plus elliptique. Ces comparaisons suggèrent que, à plus haut régime, la résistivité de transfert de charge du nanocomposite V_H-MnO₂/β3-pH₇ est la plus faible de tous les composites étudiés. Ces différences sont à rapprocher de la morphologie des matériaux déduite précédemment des études par microscopies et spectroscopie Nano-Auger : alors que les matériaux à base de P_H-MnO₂ sont des composites à l'échelle supramicronique, V_H-MnO₂/β3-pH₇ est un nanocomposite, les autres matériaux étant plutôt des microcomposites. L'interaction entre les objets à base de Mn et les objets d'oxyhydroxyde de cobalt, conducteurs électroniques, est plus intime dans le cas du nanocomposite V_H-MnO₂/β3-pH₇, minimisant ainsi sa résistivité.

4.5.2. Effet du régime de cyclage

L'ensemble des matériaux réempilés a été étudié par voltamétrie cyclique à différents régimes et les évolutions des capacitances extraites des données pour chaque matériau composite sont reportées à la Figure 4-16 a). Par ailleurs, la Figure 4-16 permet de comparer pour chaque matériau composite, la capacitance expérimentale, les capacitances des phases précurseurs ainsi que la capacitance « théorique » calculée en effectuant la moyenne pondérée des capacitances des oxydes de Mn et de Co constituant les composites selon la formule suivante :

$[3 * (\text{capacitance expérimentale de MnO}_2) + 1 * (\text{capacitance expérimentale de l'oxyhydroxyde de cobalt})] / 4.$

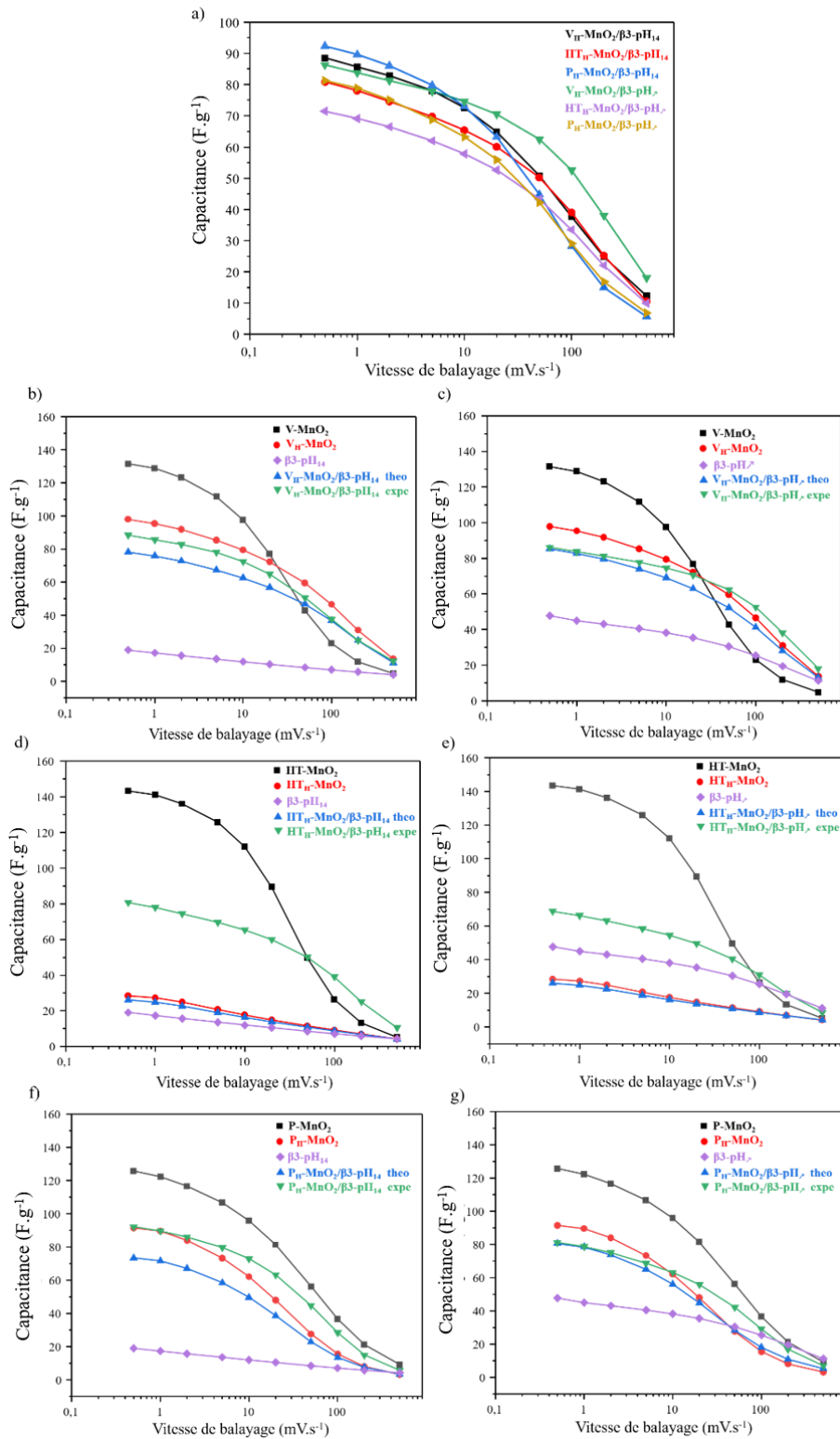


Figure 4-16 : a) capacitance des différents matériaux réempilés en fonction de la vitesse de balayage et comparaison de la capacitance à différents régimes pour les précurseurs constituant le matériau réempilées avec la capacitance théorique et expérimental de b) V_H-MnO₂/β3-pH₁₄, c) V_H-MnO₂/β3-pH₇, d) HT_H-MnO₂/β3-pH₁₄, e) HT_H-MnO₂/β3-pH₇, f) P_H-MnO₂/β3-pH₁₄, et g) P_H-MnO₂/β3-pH₇.

Afin de montrer l'intérêt des matériaux composites réempilés, il est intéressant de les comparer aux précurseurs qui les composent. L'ensemble des oxydes de Mn précurseurs présente un comportement similaire en termes d'évolution de capacitance en fonction du régime (Figure 4-16). A bas régime, les capacitances excèdent 100 F.g^{-1} puis décroissent fortement au-delà de 20 mV.s^{-1} . En effet, le mécanisme de stockage de charge faradique prédominant à bas régime (Figure 4-15) est limité cinétiquement à plus haut régime, ce qui favorise le stockage capacitif. A plus haut régime, pour les composites incluant un précurseur au Mn voilaire ($\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2$) et haute température ($\text{HT}_\text{H}\text{-MnO}_2$), la capacitance mesurée expérimentalement (courbe verte) est supérieure à celle de l'oxyde de manganèse précurseur, attestant ainsi de l'intérêt de ces composites. Par contre, ce n'est pas le cas des composites incorporant un précurseur au Mn plaquettaire $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2$, qui présentent tous deux une capacitance inférieure à celle du précurseur au Mn quel que soit le régime. Le composé $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2$ n'est pas favorable pour obtenir de bonnes performances électrochimiques en raison de sa non exfoliation. Les meilleures performances semblent liées aux propriétés de surface, en effet ce sont les matériaux mésoporeux (isothermes de type IV) qui montrent les meilleures performances à haut régime notamment avec $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2$. Il apparaît important d'obtenir un matériau mésoporeux pour obtenir de meilleures propriétés électrochimiques.

La comparaison de l'ensemble des composites (Figure 4-16 a)) montre que, à bas régime, les capacitances oscillent entre 72 F.g^{-1} et 94 F.g^{-1} , les différences relatives entre les matériaux les plus performants, les composites incluant un précurseur au Mn voilaire et $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$, étant peu significatives. Par contre, à plus fort régime, le composite $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$ sort clairement du lot, avec une capacitance quasi-double comparées à celles des autres composites à $100\text{-}200 \text{ mV.s}^{-1}$. De plus, la capacitance expérimentale pour ce matériau est supérieure à la capacitance calculée en faisant la moyenne pondérée des capacitances de ses précurseurs, montrant ainsi un réel effet de synergie entre ses 2 composantes. En termes de performance, toujours à haut régime, suivent le composite $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$ à égalité avec les composites comportant des précurseurs au Mn HT et enfin les composites à base d'oxyde de Mn plaquettaire $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2$. Cet ordre décroissant dans les capacitances semble alors suivre l'évolution décroissante des surfaces spécifiques, les composites $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_{14}$ et $\text{P}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}_7$ présentant les plus faibles surfaces spécifiques, respectivement 61 et $82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et étant les plus inhomogènes en termes de répartition des 2 composantes.

On peut donc raisonnablement conjecturer que c'est l'organisation très homogène des objets au Mn et au Co, mise en évidence précédemment par spectroscopie Nano-Auger, sa mésoporosité,

ainsi que sa surface spécifique la plus élevée qui permettent au matériau $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ d'atteindre les meilleures performances parmi la série de composites étudiés. La morphologie voilaire des objets à base de Mn doit permettre d'envelopper au mieux les plaquettes d'oxyhydroxyde de Co, conduisant ensuite à une interaction optimale et favorisant les transferts électroniques. Afin de corroborer ceci, une étude par spectroscopie d'impédance a été menée sur ce nanocomposite $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ en comparaison avec le microcomposite $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ dont la capacitance est juste inférieure à haut régime.

4.5.3. Mesures d'Impédance

Pour étudier l'influence de la morphologie et de l'homogénéité des objets contenus pour les matériaux réempilés, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en collaboration avec Pierre-Louis Taberna et les données ont été modélisées par le logiciel EC-Lab V11.27 via l'outil Z-fit. Les composites $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ et $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ ont été testés aux potentiels 0,2-0,3-0,4-0,5 et 0,6 V vs Ag/AgCl sur des collecteurs en inox métallisés par de l'or, pour écarter la contribution du collecteur, sur la plage de fréquence 10 kHz à 10 mHz dans K_2SO_4 0,5 M. Les spectres et les fits réalisés montrent des valeurs similaires pour tous les potentiels de travail, ils sont présentés à la Figure 4-17 a) et b) et seuls les spectres à 0,3 V sont représentés sur la Figure 4-17 c) et d) pour plus de lisibilité. Le circuit utilisé pour réaliser les différents fits est reporté à la Figure 4-17 e) et les valeurs issues des fits des données collectées à 0,3 V sont reportées dans le Tableau 4-5. La résistance R1 du circuit correspond à la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et correspond essentiellement à la résistance du système, alors que R2-W2-Q2 sont liés à la percolation entre les grains et Q3 à la capacité de stockage.

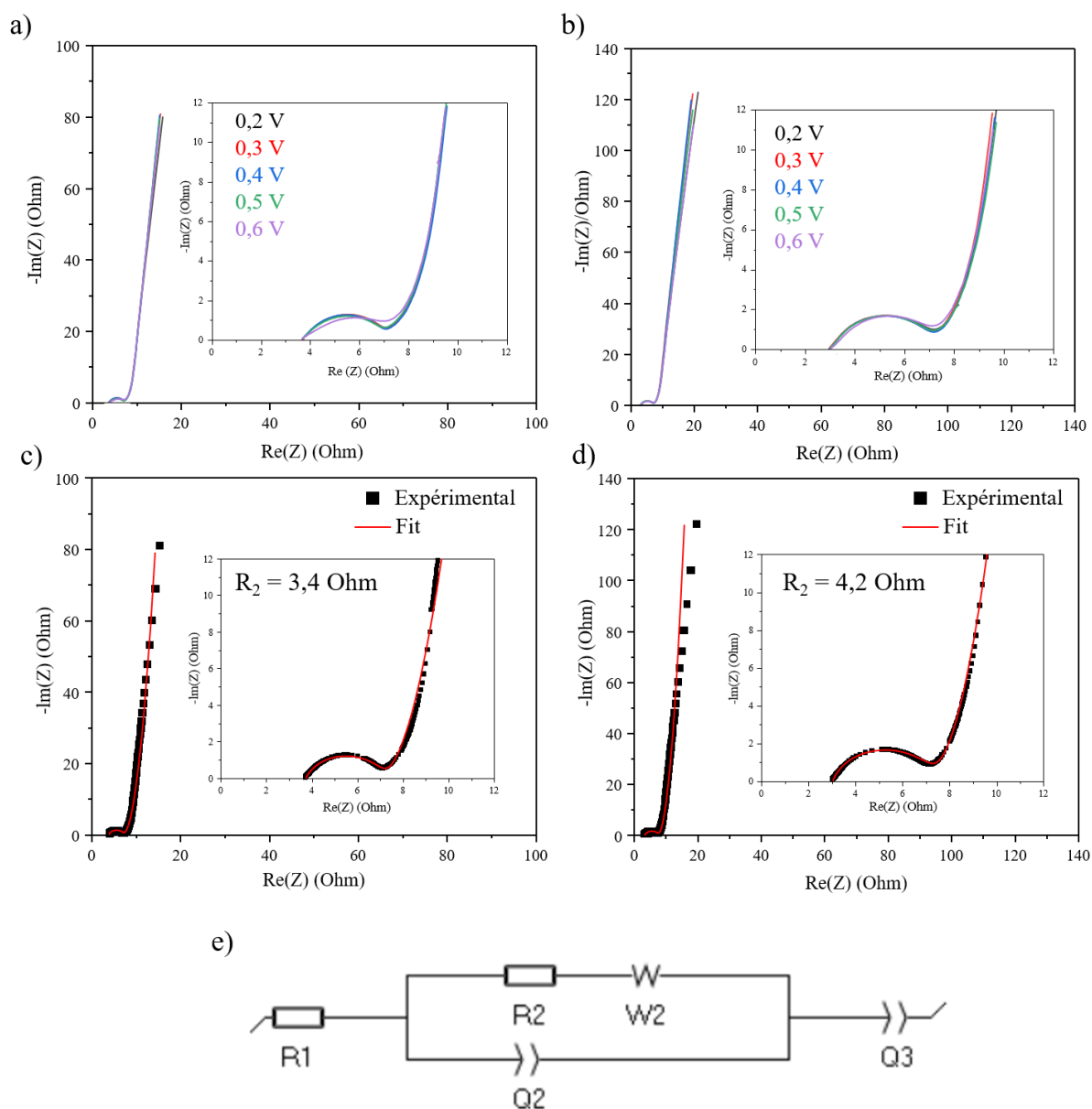


Figure 4-17 : Diagrammes de Nyquist des phases réempilées a) $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_7$, b) $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ effectués de 0,2 à 0,6 V, diagrammes de Nyquist des phases réempilées expérimentales et fittées de c) $V_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_7$, d) $HT_H\text{-MnO}_2/\beta 3\text{-pH}_{14}$ effectués à 0,3 V et e) circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

Tableau 4-5 : Tableau récapitulatif des valeurs fitter des composés $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ et $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ à 0,3 V.

	$V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$	$HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$
R1	3,735 Ohm	3,016 Ohm
R2	3,435 Ohm	4,224 Ohm
s2	1,724 Ohm.s ^{-1/2}	2,065 Ohm.s ^{-1/2}
Q2	0,998 7e-3 F.s ^{a-1}	1,195e-3 F.s ^{a-1}
a2	0,777	0,8171
Q3	0,219 1 F.s ^{a-1}	0,140 1 F.s ^{a-1}
a3	1	1

La variation de potentiel n'a pas d'influence sur la boucle des spectres à haute fréquence (Figure 4-17), elle peut ainsi être attribuée à la percolation grain/grain dans les matériaux. Avec les fits réalisés, les deux composés montrent des valeurs de résistance R2 différentes. Pour le composé $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$, la résistance R2 est de 3,4 Ohm contre 4,2 Ohm pour le matériau $HT_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$. La résistance plus faible du composé $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$ indique une meilleure percolation entre les grains que son homologue. En ce qui concerne la diffusion des ions, l'impédance s2 est aussi inférieure dans le cas du matériau $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_7$.

4.5.4. Cyclage galvanostatique longue durée

Les composites ont été soumis à un cyclage longue durée sur 5000 cycles en régime galvanostatique à 1 A.g⁻¹. L'évolution des capacitances en fonction du nombre de cycle est présentée à la Figure 4-18.

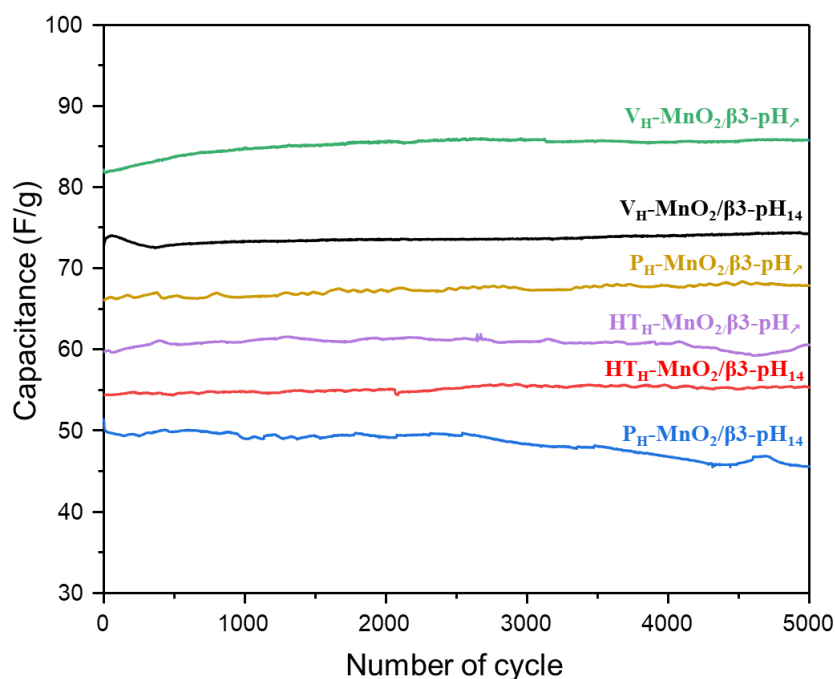


Figure 4-18 : Cyclage galvanostatique des composites $V_H-MnO_2/\beta 3-pH_{14}$ (noir), $HT_H-MnO_2/\beta 3-pH_{14}$ (rouge), $P_H-MnO_2/\beta 3-pH_{14}$ (bleu), $V_H-MnO_2/\beta 3-pH_7$ (vert), $HT_H-MnO_2/\beta 3-pH_7$ (violet), $P_H-MnO_2/\beta 3-pH_7$ (jaune) à $1 A.g^{-1}$ sur la fenêtre de potentiel 0-0,8 V vs Ag/AgCl dans K_2SO_4 0,5 M.

Comme observé et expliqué précédemment lors de l'étude par voltamétrie cyclique, c'est le composite $V_H-MnO_2/\beta 3-pH_7$ qui montre logiquement la plus grande capacité par rapport aux autres matériaux. Quasiment aucune perte de capacité n'est observée après 5000 cycles pour l'ensemble des matériaux, ce qui montre que l'association d'oxyhydroxyde de cobalt et d'oxyde de manganèse au sein d'un composite via un processus d'exfoliation/réempilement conduit à des matériaux stables tout au long du cyclage électrochimique en milieu K_2SO_4 grâce à une bonne cohésion entre les objets, les différentes morphologies de ces derniers n'affectant pas (ou peu) la stabilité. Notons qu'il a été montré dans une étude antérieure réalisée par C. Tang qu'un simple mélange entre les matériaux initiaux ne permettait pas d'obtenir une cohésion optimale, entraînant une chute de la capacité dès les cent premiers cycles [14].

4.5.5. Comparaison avec les données de la littérature

Pour situer les performances de nos composites réempilés par rapport à l'état de l'art, nous avons reporté dans le Tableau 4-6 les capacités de phases MnO_2 ayant cyclées à haut régime.

Tableau 4-6 : Comparaison des performances électrochimiques de différentes phases MnO_2 extraites de la littérature avec nos travaux.

Composé	Électrolyte	Capacitance	Grammage	Composition	Auteur
Birnessite	Na_2SO_4 0,5 M	40 à 120 F.g^{-1} (10 A.g^{-1})	2 mg.cm^{-2}	80/10/10	Niu et al. [228]
MnO_2 amorphe	Na_2SO_4 1 M	130 à 200 F.g^{-1} (50 A.g^{-1})	1,5 mg.cm^{-2}	75/20/5	Bai et al. [229]
Nanosphères de MnO_2	Na_2SO_4 1 M	140 F.g^{-1} (50 A.g^{-1})	2 mg.cm^{-2}	80/10/10	Zarshad et al. [230]
MnO_2 amorphe	Na_2SO_4 1 M	58,5 à 157 F.g^{-1} ¹ (20 A.g^{-1})	0,3 mg.cm^{-2}	75/20/5	Ye et al. [231]
Composite réempilé	K_2SO_4 0,5 M	38 F.g^{-1} (100 mV.s^{-1})	10 mg.cm^{-2}	80/15/5	Tang et al. [14]
Composite réempilé	K_2SO_4 0,5 M	52,5 F.g^{-1} (100 mV.s^{-1})	10 mg.cm^{-2}	80/15/5	Ce travail

À très haut régime (au-delà de 10 A.g^{-1}), les capacités des MnO_2 reportées dans le Tableau 4-6 oscillent entre 40 et 200 F.g^{-1} . La comparaison de ces données de la littérature avec nos matériaux s'avère difficile car nos capacités ont été déterminées par voltammétrie cyclique et non par cyclage galvanostatique. De plus le grammage des électrodes est très inférieur à celui utilisé dans ce travail (autour de 10 mg.cm^{-2} , contre $< 2 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour les travaux cités), alors qu'il est connu pour influencer fortement les performances. C'est un facteur limitant pour les applications industrielles. Par ailleurs, les compositions d'électrodes reportées possèdent en général un taux important d'additif conducteur carboné, pas toujours renseigné, ce qui vient également améliorer les performances mais peut également limiter les applications.

Nos travaux faisaient suite à ceux initiés par Céline Tang au laboratoire, qui avaient reporté pour un composite de type $\text{V}_H\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_{14}$ une capacité de 37 F.g^{-1} à 100 mV.s^{-1} dans K_2SO_4 0,5 M, en parfait accord avec les performances atteintes pour ce matériau dans notre travail avec 37,6 F.g^{-1} à 100 mV.s^{-1} . En modifiant la morphologie du précurseur oxyhydroxyde

de cobalt (matériau $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}\lambda$), nous augmentons la capacitance jusqu'à $52,5 \text{ F.g}^{-1}$ dans les mêmes conditions de cyclage. A plus haut régime (500 mV.s^{-1}), la capacitance pour le composite optimisé est quasiment doublée (19 F.g^{-1}) par rapport à celle reportée pour le composite initial développé par Tang (10 F.g^{-1}). Notre travail montre ainsi le rôle essentiel joué, au-delà de l'état de division, par l'interaction entre les morphologies des différentes composantes d'un matériau. Les performances de nos matériaux pourront par la suite être optimisées en modulant le design de l'électrode (composition, collecteur de courant etc).

4.6. Conclusion du 4^{ème} chapitre

Pour rappel, l'objectif de ce chapitre s'est focalisé sur l'impact de la morphologie de composites synthétisés par exfoliation/réempilement sur leurs performances électrochimiques. En partant de 3 birnessites (voiles, plaquettes nanométriques et plaquettes micrométriques) associées à 2 oxyhydroxydes de cobalt (possédant chacun différentes tailles de plaquette), nous sommes parvenus à obtenir 6 composites Mn-Co. La diffraction des rayons X mise en œuvre sur ces phases confirme la signature de chaque précurseur dans les composites et le ratio Mn:Co de 3:1 est confirmé par des analyses élémentaires (ICP).

L'étude de la morphologie des phases réempilées menée par la spectroscopie Nano-Auger a permis de mettre en lumière différentes homogénéités en fonction de la morphologie des précurseurs. Avec les phases au manganèse ayant une morphologie plaquettaire ($P_H\text{-MnO}_2$ et $HT_H\text{-MnO}_2$), les matériaux obtenus sont des composites à l'échelle micrométrique ou au-delà, avec des inhomogénéités notables dans le cas du précurseur $P_H\text{-MnO}_2$. Avec la phase voilaire $V_H\text{-MnO}_2$, les deux composites montrent un mélange très intime entre le Co et le Mn. C'est notamment la combinaison de $V_H\text{-MnO}_2$ avec la phase cobaltée $\beta\text{3-pH}\lambda$ qui permet d'obtenir la meilleure répartition entre les objets, conduisant à un nanocomposite.

Les différentes morphologies des précurseurs viennent impacter également les surfaces spécifiques des composites réempilés. Avec $P_H\text{-MnO}_2$, il n'y pas d'augmentation significative de la surface BET contrairement à $HT_H\text{-MnO}_2$ et $V_H\text{-MnO}_2$ qui ont été exfoliés au cours de la synthèse. Les composites réempilés issus de la birnessite voilaire $V_H\text{-MnO}_2$ atteignent des surfaces spécifiques très intéressantes, et c'est notamment $V_H\text{-MnO}_2/\beta\text{3-pH}\lambda$ qui possède la plus grande parmi les composites avec $124 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Au cours de l'étude des propriétés électrochimiques réalisée lors de ce chapitre, plusieurs choses ont pu être montrées. Tout d'abord, les profils électrochimiques déterminés par voltamétrie cyclique à différentes vitesses (5 et 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) démontrent différentes résistivités au sein de la série de matériaux d'électrode. La forme rectangulaire (présente à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) tend vers une ellipse en allant à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}$ parvient à conserver un voltamogramme plus rectangulaire que les autres composites de la série à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ indiquant une plus faible résistivité par rapport aux autres matériaux, démontrant ainsi l'impact de la morphologie sur les mesures électrochimiques. Grâce à la comparaison de la capacitance théorique attendue et de la capacitance expérimentale des phases réempilées, nous sommes parvenus à démontrer, comme pour les travaux de thèse de Céline Tang [14], que les synthèses effectuées au cours de ce chapitre permettaient d'obtenir des matériaux présentant un effet de synergie améliorant les performances électrochimiques. De plus, les composites réempilés dépassent les capacitances des précurseurs lors des cyclages à haut régime. Enfin après 5000 cycles, la capacitance des composés est stable ce qui met en évidence la bonne cohésion entre les deux phases constituant ces matériaux mixtes et les rendant très intéressants pour les supercondensateurs. Lors de cette étude électrochimique, c'est le nano-composite $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}$ qui par son homogénéité et sa surface spécifique importante dénote la meilleure capacitance parmi tous les matériaux avec 84 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ à 1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ après 5000 cycles.

Pour poursuivre ces travaux, des synthèses associant des phases lamellaires à base de nickel-cobalt pourront être exfoliées/réempilées avec la phase birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ pour combiner au mieux la pseudocapacité apportée par le manganèse, la bonne capacité du nickel et les bonnes propriétés de conduction électronique du cobalt (Co^{4+}). Ce type de synthèse pourrait également se tourner vers des matériaux comme l'oxyde de graphène réduit grâce à ses bonnes propriétés de conductivité électronique et sa facilité à être exfoliée.

Chapitre 5

5. Étude de l'incorporation du fer dans la phase birnessite par différentes voies de synthèse

Au sein du 2^{ème} chapitre de ce manuscrit il a été reporté que, grâce à leur abondance et leurs bonnes propriétés électrochimiques, les composés à base de manganèse et notamment la phase birnessite pouvaient être très intéressants en tant que matériaux d'électrode de supercondensateur. Malheureusement, la faible conductivité électronique des oxydes de manganèse est un frein à leur application. Pour tenter de pallier ce problème, plusieurs travaux ont rapporté l'incorporation d'un hétéroatome au sein de la phase birnessite pour améliorer les propriétés de transport et ainsi améliorer les performances électrochimiques. Ces travaux ont notamment démontré que l'incorporation de fer au sein du feuillet d'oxyde de manganèse permet de réduire la bande interdite électronique, ce qui rend le matériau plus conducteur [73]. Par ailleurs, des travaux réalisés précédemment au laboratoire lors de la thèse de Tiphaine Tailliez ont montré qu'il était possible d'intercaler des îlots d'hydroxyde de cobalt ou de nickel entre les feuillets MnO_2 dans lesquels une substitution des ions manganèse par du Co^{3+} a également été observée dans certaines conditions. Les phases asbolane cobaltées se sont avérées intéressantes sur le plan du comportement électrochimique, avec une participation notable des îlots d'hydroxyde de cobalt au processus de stockage des charges. Il semble donc pertinent de vérifier si des îlots à base de fer peuvent être insérés dans ce type de matériau et conduire à des propriétés électrochimiques prometteuses [203]. Ce chapitre a pour objectif d'étudier plus en détail l'influence de l'incorporation de fer sur la structure, les mécanismes mis en jeu au cours du cyclage ainsi que les performances électrochimiques pour des vitesses de charge/décharge élevées. Pour ce faire, deux nouvelles voies de synthèse pour incorporer l'élément Fe dans la phase birnessite ont été utilisées : la voie céramique et par échange ionique. Ainsi, la série de

matériaux obtenus comportant différentes teneurs en Fe a minutieusement été caractérisée par diffraction des rayons X, spectroscopies Mössbauer, Raman, d'absorption des rayons X et ICP-OES pour localiser le fer au sein de la phase birnessite et déterminer la structure cristalline. De plus, des études XAS Operando au cours du cyclage et Mössbauer ex-situ ont permis d'étudier les mécanismes électrochimiques mis en jeu au cours du cyclage.

5.1. Synthèses des phases birnessites au fer

Des phases ont été synthétisées par 2 voies différentes : la voie céramique et la voie échange ionique à partir de phases birnessites préalablement synthétisées.

Pour la voie céramique, 6 synthèses ont été effectuées en mélangeant 1g de la phase KMnO_4 à du nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans un mortier en respectant les ratios molaires $\text{Fe}/\text{Mn} = 0,04-0,07-0,1-0,15-0,24$. Le mélange est ensuite placé dans une nacelle en alumine et traité dans un four à 800°C pendant 5 heures. Le composé obtenu est mis en suspension dans l'eau puis centrifugé jusqu'à neutralité du pH (4 à 5 lavages) afin d'éliminer les phases parasites qui sont solubles dans l'eau [143].

En ce qui concerne la voie « échange ionique », la 1^{ère} étape consiste tout d'abord à synthétiser la phase birnessite par coprécipitation selon les méthodes de synthèse décrites dans le chapitre 4. Au moment de l'étape de centrifugation, le composé est centrifugé une seule fois, puis la poudre récupérée encore humide est immédiatement placée dans 100 ml de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 M et laissée sous agitation pendant 7 jours. Ensuite, le composé est lavé et centrifugé plusieurs fois jusqu'à neutralité du pH. Cette voie est dite « échange ionique » car elle met en œuvre l'échange des ions alcalins présents initialement dans l'espace interfeuille par des ions fer.

Les synthèses présentées dans ce chapitre ont été effectuées dans le cadre du stage de Louise Molinié, étudiante en 2^{ème} année d'école d'ingénieurs à l'ENSCBP.

5.2. Caractérisations des phases mixtes manganèse-fer

5.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

5.2.1.1. Matériaux obtenus par voie céramique

Suite à l'ajout de fer lors de la synthèse, les composés obtenus à haute température sont caractérisés par diffraction des rayons X afin de voir l'influence de l'incorporation de fer sur la structure. Les diffractogrammes des composés obtenus sont présentés à la Figure 5-1 en fonction de la quantité de fer incorporée. Les matériaux sont nommés en fonction du pourcentage molaire Fe/Mn déterminé par ICP-OES.

Quelle que soit la quantité de fer ajoutée lors de la synthèse, variant de 4% à 24% (ratio molaire Fe/Mn déterminé par ICP-OES), une phase de type birnessite est toujours obtenue. Cependant les différents ratios de fer modifient la structure des phases. Les diffractogrammes ont été affinés par affinement Le Bail afin de connaître les groupes d'espaces, les paramètres de maille et l'empilement des oxygènes. Ces données sont renseignées dans le Tableau 5-1. Les diffractogrammes expérimentaux sont comparés avec ceux des différentes phases simulées par le logiciel FullProf et sont représentés sur la Figure 5-2. Toutes les simulations présentées ci-après sont faites sur la base des données de la littérature (fichiers CIF) avec les paramètres de maille affinés sur poudre obtenus dans le cadre de cette étude. L'ensemble de ces affinements a été réalisé par Vadim Kovrugin, post-doctorant dans le groupe.

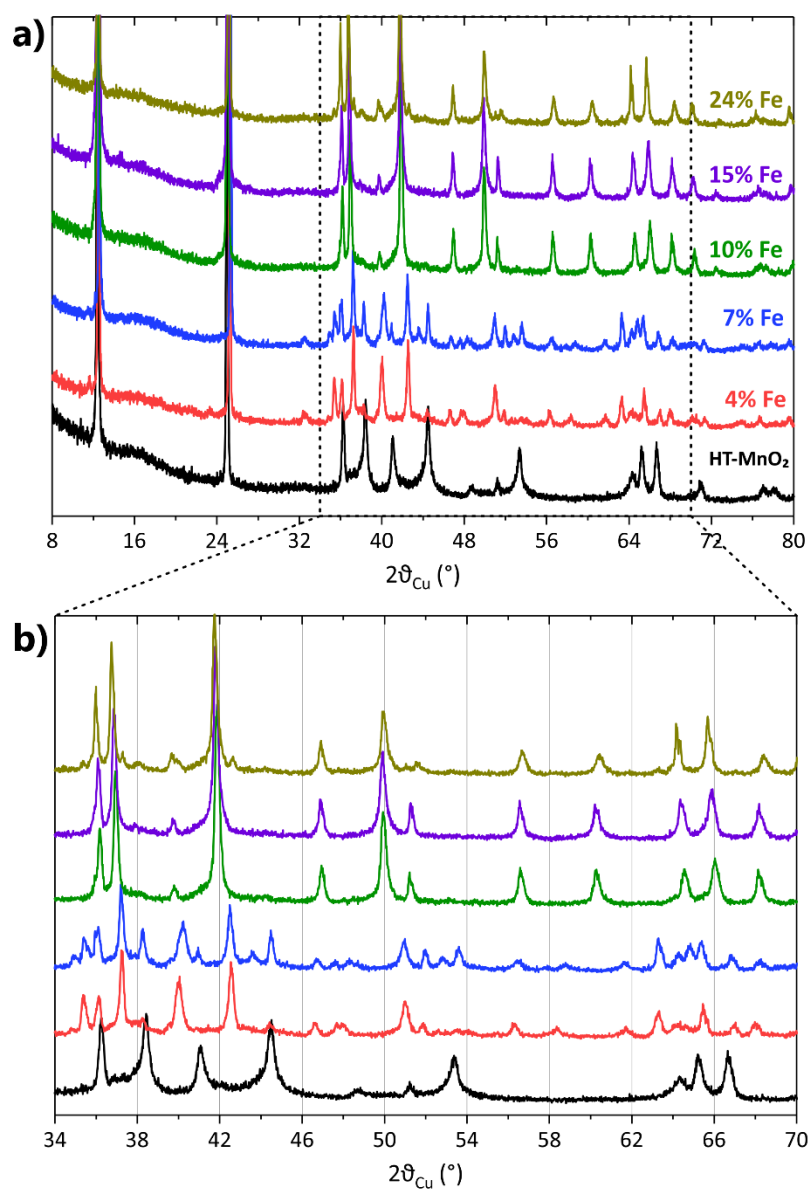


Figure 5-1 : Diffractogrammes des composés obtenus à 800°C sur le domaine angulaire a) 8-80 $2\theta_{Cu}$ (°) et b) 34-70 $2\theta_{Cu}$ (°).

Tableau 5-1 : Paramètres de maille des phases birnessites au fer obtenues à 800°C (Affinement Le Bail).

Matériau	Groupe d'espace	a, Å	b, Å β , °	c, Å	Vol. (Å ³)	Empilement des oxygènes	Référence du fichier cif
HT-MnO ₂	P6 ₃ /mmc	2.85963(14)	2.85963(14)	14.2534(10)	100.94(1)	P2	232
HT-MnO ₂ 4%	C2/m	5.1433(12)	2.8486(6) $\beta = 100,717(10)^\circ$	7.1690(14)	103.20(4)	O'3	233
HT-MnO ₂ 7% (phase 1)	C2/m	5.1421(11)	2.8580(6) 101.115(12)	7.1745(11)	103.46(4)	O'3	233
HT-MnO ₂ 7% (phase 2)	Ccmm	5.1435(10)	2.8579(6)	14.084(2)	207.03(7)	P'2	234
HT-MnO ₂ 10%	R $\bar{3}$ m	2.8805(5)	2.8805(5)	21.349(3)	153.41(4)	P3	141
HT-MnO ₂ 15%	R $\bar{3}$ m	2.8871(3)	2.8871(3)	21.330(2)	153.98(3)	P3	141
HT-MnO ₂ 24%	R $\bar{3}$ m	2.8786(13)	2.8786(13)	20.965(9)	150.45(11)	P3 + O'3	141

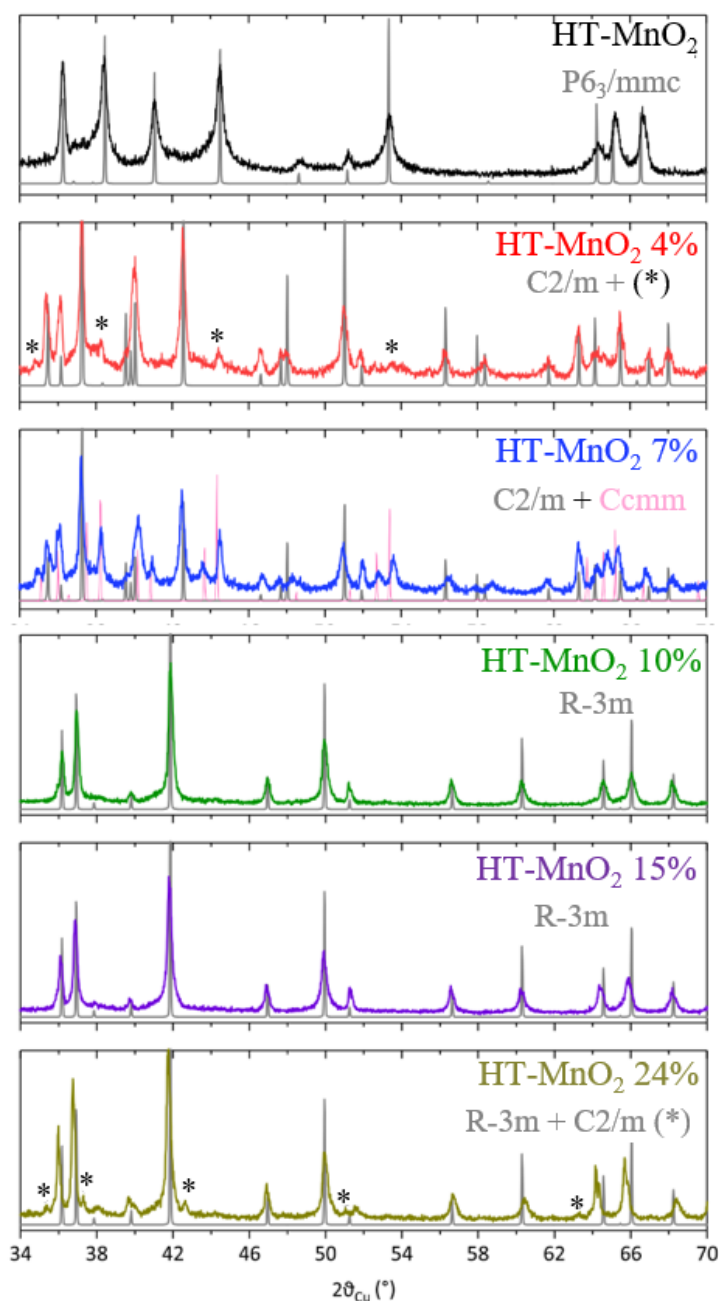


Figure 5-2 : Comparaison des diffractogrammes des phases birnessites au fer comportant différents taux de fer avec les polytypes simulés par le logiciel Full prof.

Le matériau de référence sans fer HT-MnO₂ s'indexe avec une maille hexagonale et le groupe d'espace $P6_3/mmc$. L'empilement des couches d'ions oxygène correspond à un matériau de type P2 (empilement ABBA) selon la classification établie par Delmas et al [99]. La substitution d'une faible quantité de manganèse par du fer, i.e. 4 et 7%, conduit à un mélange, dont la phase majoritaire s'indexe avec une maille monoclinique (groupe d'espace $C2/m$), caractérisée cette

fois-ci par un empilement de type O'3 des couches oxygénées (empilement ABCDABCD, le ' désignant une distorsion des sites octaédriques interfeuillet). Pour HT-MnO₂ 7%, les raies supplémentaires peuvent être attribuées à la présence d'un autre polymorphe lamellaire pouvant être décrit avec une maille orthorhombique et un empilement de type P'2. Dans le cas du composé HT-MnO₂ 4%, la phase supplémentaire n'a pu être identifiée avec certitude à cause de sa faible quantité. Pour des concentrations en fer supérieures ($\geq 10\%$), une unique phase de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R-3m$) est obtenue, l'empilement oxygéné étant dans ce cas de type P3. Le matériau HT-MnO₂ 24% contient une phase additionnelle en très faible quantité, probablement monoclinique (groupe d'espace $C2/m$, dont l'empilement oxygéné est de type O'3).

Comme il a été décrit dans le paragraphe précédent, le site de l'alcalin des matériaux synthétisés par voie céramique diffère en fonction du ratio de fer. Avec les ratios de 4 et 7%, le potassium se retrouve majoritairement en site octaédrique alors que dans les autres composés le potassium est majoritairement localisé en site prismatique. Afin de mieux connaître les positions des atomes, des affinements Rietveld ont été effectués sur HT-MnO₂, HT-MnO₂ 4% et HT-MnO₂ 10% (collaboration avec Vadim Kovrugin, chercheur post-doctorant) pour confirmer la localisation du potassium au sein de la structure. Les structures obtenues dans cette série (HT-MnO₂, HT-MnO₂ 4% et HT-MnO₂ 10%) sont représentées sur la Figure 5-3 et les résultats complets des affinements sont donnés en annexe.

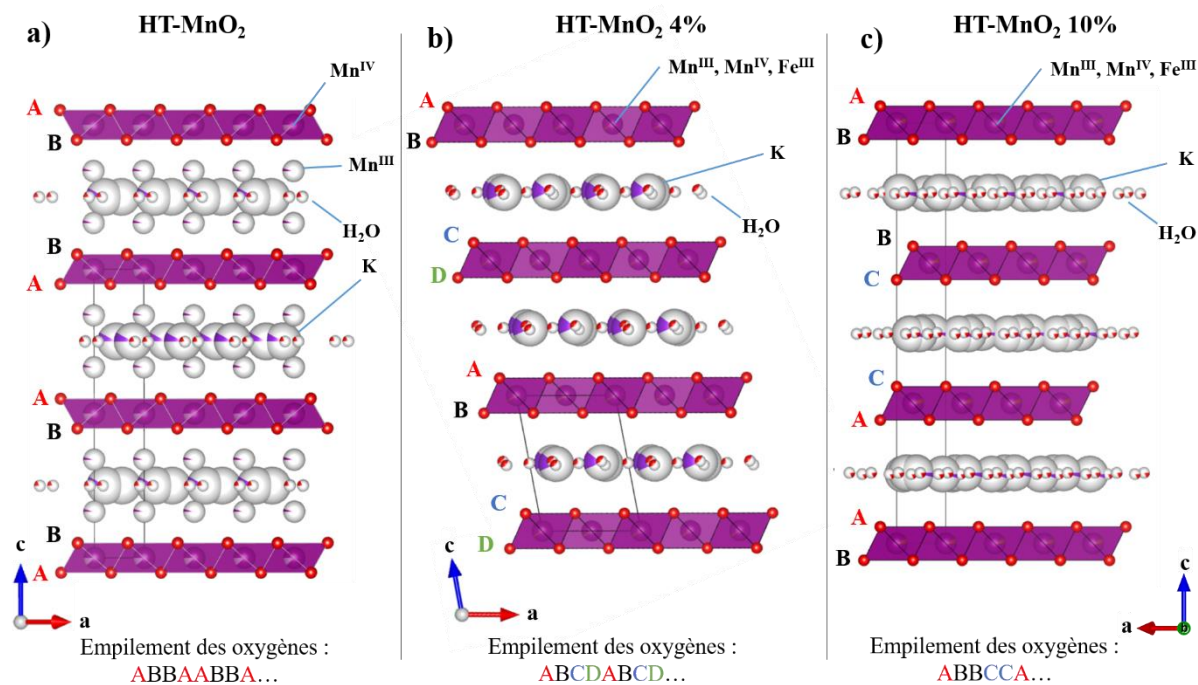


Figure 5-3 : Structure des composés a) HT-MnO₂, b) HT-MnO₂ 4% et HT-MnO₂ 10%.

Ces affinements Rietveld montrent que le potassium est localisé dans un site prismatique dans les composés HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 10%, et en site octaédrique pour le composé HT-MnO₂ 4%. Les affinements tendent également à montrer que le fer est localisé dans le feuillet MnO₂. La localisation du fer sera étudiée plus en détail dans la suite du manuscrit par différentes techniques permettant de sonder son environnement local (Spectroscopies Mössbauer et d'adsorption de rayons X).

Dès 4% de fer (empilement de type O'3), l'empilement des couches oxygénées est différent de celui du composé initial HT-MnO₂ (empilement de type P2). Les ions Mn³⁺ initialement situés dans l'espace interfeuillet (site tétraédrique) pour HT-MnO₂ n'y sont plus détectés dès que du fer est incorporé dans le matériau [232,233]. Il est vraisemblable que les ions Mn³⁺ sont alors situés en site octaédrique dans le feuillet des matériaux incorporant du fer, ce qui entraîne une diminution de la symétrie dans le feuillet à cause de la distorsion des octaèdres oxygénés coordonnant les ions Mn³⁺ induite par l'effet Jahn-Teller [223]. La présence d'une phase supplémentaire telle qu'observée pour HT-MnO₂ 4% et HT-MnO₂ 7% a déjà été reportée dans la littérature dans les travaux d'Ogata et al. [235] qui ont étudié les effets de l'incorporation de différents hétéroatomes tels que l'aluminium, le nickel ou le cobalt lors de la synthèse de la birnessite par voie céramique sur les propriétés électrochimiques. La présence de deux phases pourrait indiquer que le fer ne serait pas distribué de manière homogène au sein de l'échantillon. Chaque phase contiendrait différents taux de fer, ce qui pourrait directement influencer la

symétrie. À partir du ratio Fe/Mn de 10%, on peut supposer que la plus grande concentration en fer, qui a un environnement symétrique, permet d'augmenter la symétrie. La structure « devient » rhomboédrique avec un empilement de type P3. Enfin pour le composé à 24% de fer, on remarque la présence d'une seconde phase ayant une symétrie monoclinique de type O'3. Comme pour les matériaux HT-MnO₂ 4% et 7%, la présence d'une phase supplémentaire dans ces composés n'est pas comprise à ce jour.

Ces explications sont toutefois à nuancer car les différences décrites s'accompagnent d'un changement de coordination des ions alcalins et de la présence de molécules d'eau qui ont également une influence sur la symétrie.

5.2.1.2. Matériaux obtenus par échange ionique

Les diffractogrammes des birnessites synthétisées par coprécipitation et de leurs homologues après échange ionique sont représentés sur la Figure 5-4. Les nomenclatures des birnessites V et P correspondent respectivement aux morphologies voilaire et plaquettaire, comme défini au chapitre 4.

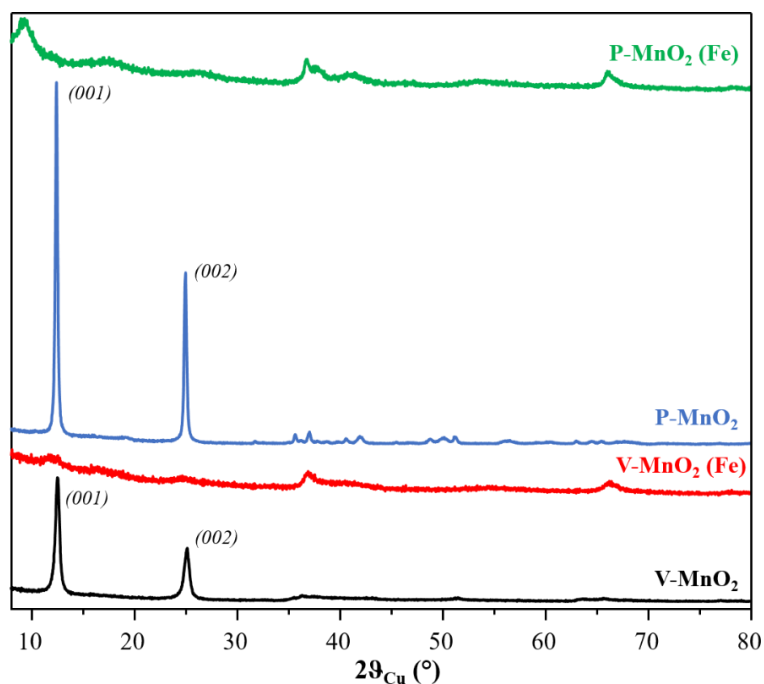


Figure 5-4 : Diffractogramme des phases birnessites obtenues par coprécipitation V-MnO₂, P-MnO₂ et des phases obtenues après échange en milieu nitrate de fer V-MnO₂ (Fe) et P-MnO₂ (Fe).

Comme décrit dans le chapitre précédent, les composés V-MnO₂ et P-MnO₂ peuvent être indexés à l'aide d'une maille monoclinique dans le groupe d'espace C2/m. Après échange ionique, les raies deviennent peu intenses et larges, notamment les raies 00*l* dans le domaine angulaire $2\theta_{\text{Cu}}$ (°) 10-30, caractérisant des plans perpendiculaires à l'empilement des feuillets. Le matériau V-MnO₂ (Fe) illustre bien cette tendance, ces raies n'étant presque plus perceptibles sur le diffractogramme, suggérant ainsi que le matériau s'exfolie au cours de l'étape d'échange ionique. Cette information sera à corrélérer avec la microscopie. Pour le composé P-MnO₂ (Fe), on peut voir qu'en plus de cette perte d'intensité, les raies 00*l* se décalent vers des plus bas angles. En effet, la distance interfeuille (raie (001)) initialement à 7,11 Å augmente à 9,6 Å après l'étape d'échange, ce qui implique une modification importante de la composition de l'espace interfeuille. Une distance interfoliaire de 9,6 Å est caractéristique de deux couches d'oxygène intercalées ou de la présence de deux couches de molécules d'eau comme dans les phases asbolane et busérite [203,236,237].

5.2.2. Morphologies

Une étude par microscopie électronique a été menée en collaboration avec François Weill sur l'ensemble des matériaux pour évaluer l'influence du fer sur la morphologie et la structure.

5.2.2.1. Microscopie électronique à balayage des composés céramiques

Les clichés de microscopie électronique à balayage des composés synthétisés à haute température sont représentés sur la Figure 5-5.

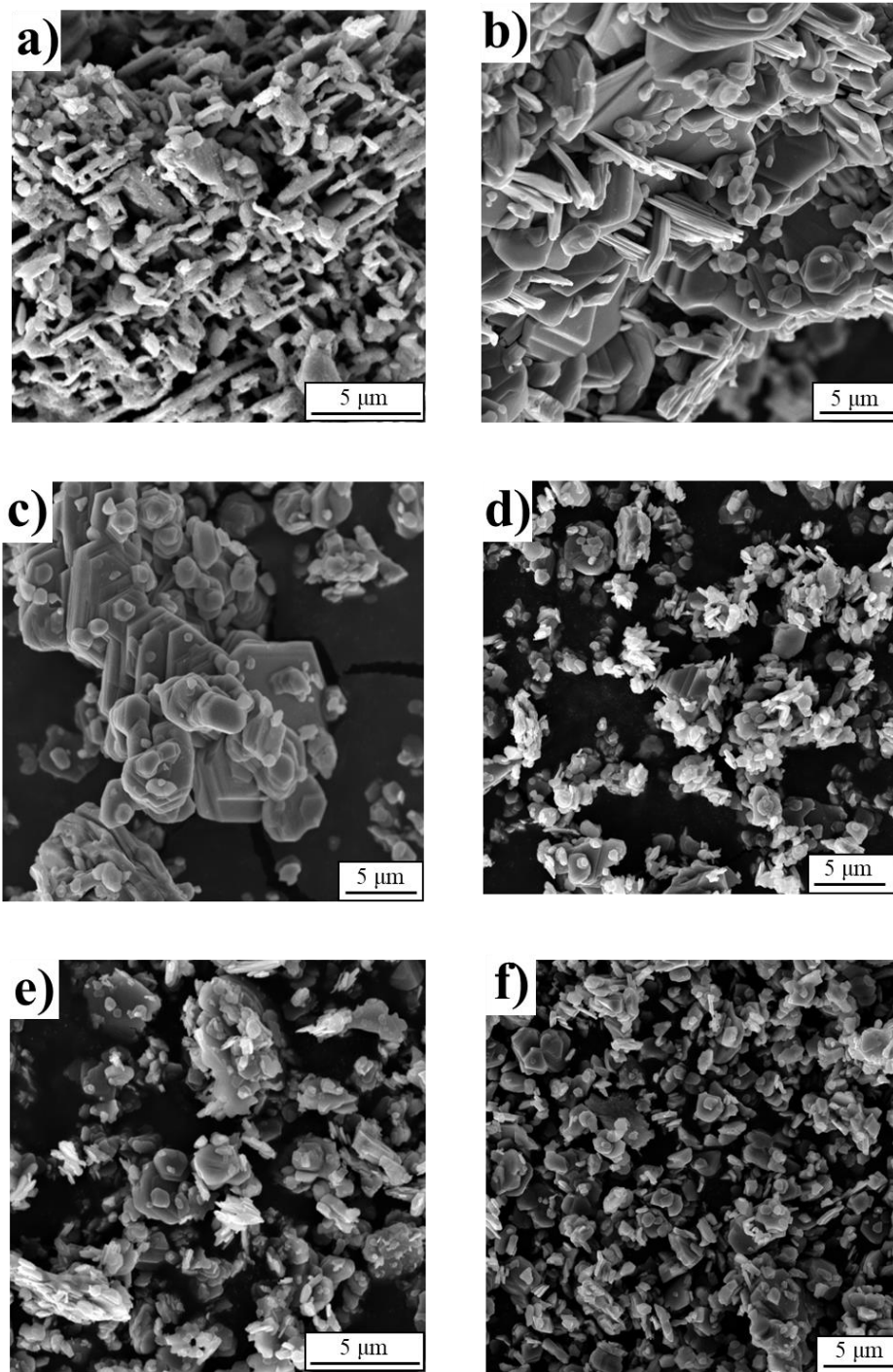


Figure 5-5 : Images MEB des composés a) HT-MnO₂, b) HT-MnO₂ 4%, c) HT-MnO₂ 7%, d) HT-MnO₂ 10%, e) HT-MnO₂ 15% et f) HT-MnO₂ 24%.

La phase HT-MnO₂ ainsi que les composés à 4 et 7% se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel de plaquettes interconnectées les unes aux autres laissant entrevoir de larges cavités. Les tailles des plaquettes sont similaires pour les trois composés et avoisinent entre 1 et 5 μm de large pour une épaisseur comprise entre 500 et 700 nm. Pour les compositions plus

riches en fer, on observe une diminution de la taille des plaquettes, et ces dernières apparaissent plus dispersées les unes par rapport aux autres. La largeur des plaquettes diminue et semble centrée autour de 1 μm . Au cours de la synthèse, l'ajout du fer induit probablement des défauts qui freinent la croissance des plaquettes.

Dans les travaux de la littérature reportés dans le chapitre 2, des effets similaires sont remarqués après ajout du fer [73,198,199,201]. Plus le taux de fer augmente, plus la taille des particules primaires diminue. Cet effet a été observé pour des synthèses effectuées par le protocole de McKenzie [200] ou par précipitation suivies d'un traitement thermique en autoclave.

5.2.2.2. Microscopie électronique en transmission des composés échangés : imagerie

Les morphologies des composés obtenus par coprécipitation et de leurs homologues échangés sont caractérisées par microscopie électronique en transmission. Les clichés sont représentés sur la Figure 5-6.

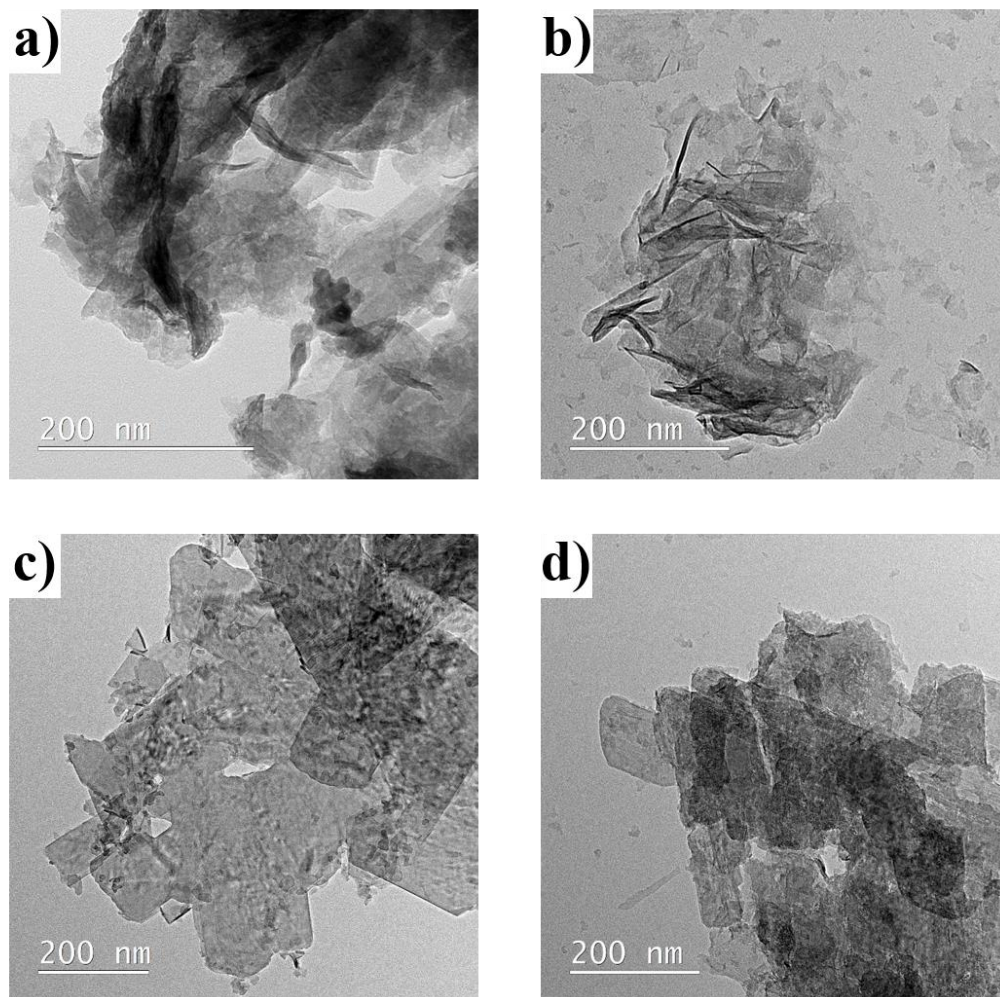


Figure 5-6 : Clichés de microscopie électronique en transmission des composés a) $V-MnO_2$, b) $V-MnO_2 (Fe)$, c) $P-MnO_2$ et d) $P-MnO_2 (Fe)$.

Sur le cliché de microscopie de la Figure 5-6 a), la birnessite $V-MnO_2$ se présente sous forme d'un ensemble de voiles enchevêtrés. Après échange ionique (Figure 5-6 b)), les voiles initiaux ont subi une dégradation qui peut suggérer une exfoliation concordant avec la perte d'intensité des raies $(00l)$ observées par diffraction des rayons X (Figure 5-4). L'homologue plaquettaire $P-MnO_2$ est constitué d'un ensemble de plaquettes mesurant plusieurs centaines de nanomètres. Après échange dans le milieu nitrate de fer, il n'y a pas de changement notable de la morphologie.

5.2.3. Microscopie électronique en transmission : diffraction

Afin de mieux connaître la structure des birnessites au fer, une étude par diffraction électronique a été menée dans un microscope électronique en transmission sur un microscope JEOL 2100. L'étude s'est révélée complexe, à ce jour seuls les clichés de la phase HT-MnO₂ 10% ont été interprétés. Pour rappel, la phase est indexée avec le groupe d'espace R-3m avec les paramètres de mailles suivants : $a = b = 2,8805(5) \text{ \AA}$, $c = 21,349(3) \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Les clichés de diffraction sont représentés sur la Figure 5-7.

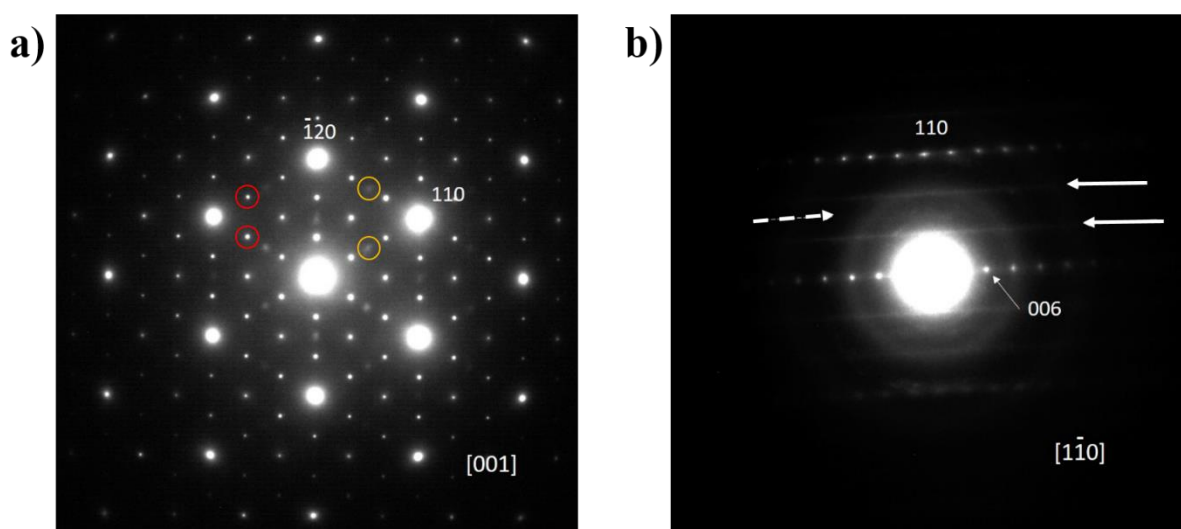


Figure 5-7 : Clichés de diffraction électronique selon a) l'axe de zone [001] et b) l'axe de zone [110].

Le cliché de la Figure 5-7 a) est la projection selon l'axe de zone [001]. Considérant la morphologie plaquettaire de la birnessite, le cliché correspond à la plaquette vue de dessus. Sur ce cliché de diffraction on voit un spot central très intense qui correspond au faisceau transmis, origine du réseau réciproque. Ce spot est entouré de 6 autres spots intenses, révélant une symétrie projetée d'ordre 6 en accord avec la symétrie rhomboédrique. Ces spots s'indexent avec les paramètres cristallins que nous venons de rappeler. Autour de ces spots principaux, d'autres spots d'intensité beaucoup plus faible sont visibles et sont entourés en rouge. Ils respectent également la symétrie d'ordre 6 mais ne sont pas indexables avec les paramètres proposés. Ils indiquent la présence d'une surstructure. De plus, une autre série de spots plus diffus (entourés en orange) est visible entre ces spots de surstructure indiquant la présence d'une seconde surstructure. Il y a ainsi deux ordres supplémentaires dans ce composé.

Le cliché de diffraction dans la Figure 5-7 b) est la projection selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$ correspondant au côté de la plaquette. En plus du spot central très intense, on remarque une rangée de spots bien définis de part et d'autre du spot central. Une autre rangée de spots parallèle à la première rangée est également visible au-dessus. Ces rangées s'accordent avec le groupe d'espace R-3m. Entre les deux rangées de spots, on peut voir deux lignes de diffusion. Deux d'entre elles sont situées à $1/3$ (resp. $2/3$) de g_{110} et renseignées sur le cliché par les flèches pleines. L'intersection de ces lignes avec l'axe de zone $[001]$ correspond à la première série de spots de surstructure décrite sur le cliché 5-11 a). La troisième ligne diffuse d'intensité très faible, est située à la moitié de la distance g_{110} et est mise en évidence sur le cliché par la flèche en pointillée. Son intersection avec le plan (a^*, b^*) correspond aux spots diffus d'intensité très faible, définissant la seconde surstructure observée sur le cliché de la Figure 5-7 a). Il y a donc un désordre selon l'axe c .

On peut déduire de ces clichés que le matériau est ordonné dans le plan comme on a pu le voir avec le cliché de la Figure 5-7 a) alors que le cliché de la Figure 5-7 b) indique qu'il n'y a pas d'ordre selon l'axe c vraisemblablement à cause d'une rotation des feuillet les uns par rapport aux autres de 30° ou 60° . A partir de ces clichés, on peut calculer les paramètres de maille. Le paramètre de maille a concorde avec l'affinement Le Bail avec $2,9 \text{ \AA}$ contre $2,88 \text{ \AA}$ via l'affinement. Pour le paramètre de maille c , il y a un désaccord avec la valeur. La distance interfeuillet relevée est de $6,45 \text{ \AA}$, ce qui donne multiplié par trois $19,36 \text{ \AA}$. Avec l'affinement effectué sur le composé, la valeur est de $21,35 \text{ \AA}$. Cet écart est probablement dû à une déshydratation partielle du matériau lorsqu'il est mis sous vide, ce qui entraîne une diminution de la distance interfeuillet.

Pour les deux séries de spots supplémentaires indiquant la présence d'une surstructure, on peut calculer une maille par série de spots qui prend en compte ces ordres supplémentaires dans le matériau. Pour les spots définis on appellera cette maille, la maille 1 et pour les spots diffus ce sera la maille 2.

La maille 1 peut ainsi s'écrire :

$$- \quad \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 2/3 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \end{pmatrix}$$

Et la maille 2 :

$$- \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \end{pmatrix}$$

Ce qui donne après calcul :

maille 1 : $a = 4,98 \text{ \AA}$ et $c = 19,36 \text{ \AA}$

maille 2 : $a = 3,32 \text{ \AA}$ et $c = 19,36 \text{ \AA}$

L'existence de la maille 1 suggère une mise en ordre à longue distance dans l'espace bidimensionnel ab au sein du feuillet (fer ?) ou de l'espace interfeuillet (alcalin ?). L'existence de la maille 2, caractérisée par des spots plus diffus, suggère une mise en ordre plus locale.

On peut ainsi en déduire que la structure de ces composés est plus complexe que les modèles structuraux décrits dans la partie de diffraction des rayons X et obtenus sur la base des affinements Rietveld.

5.2.4. Spectroscopie Mössbauer

Afin de déterminer l'environnement et le degré d'oxydation du fer dans les phases birnessites, une étude par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe a été entreprise. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Mathieu Duttine à l'ICMCB.

5.2.4.1. Matériaux synthétisés par voie céramique

Les spectres Mössbauer des matériaux céramiques sont présentés sur la Figure 5-8, l'ensemble des paramètres hyperfins (déplacement isomérique δ , éclatement quadrupolaire Δ et largeur de raie à mi-hauteur Γ) correspondant aux différents signaux observés sont reportés dans le Tableau 5-2.

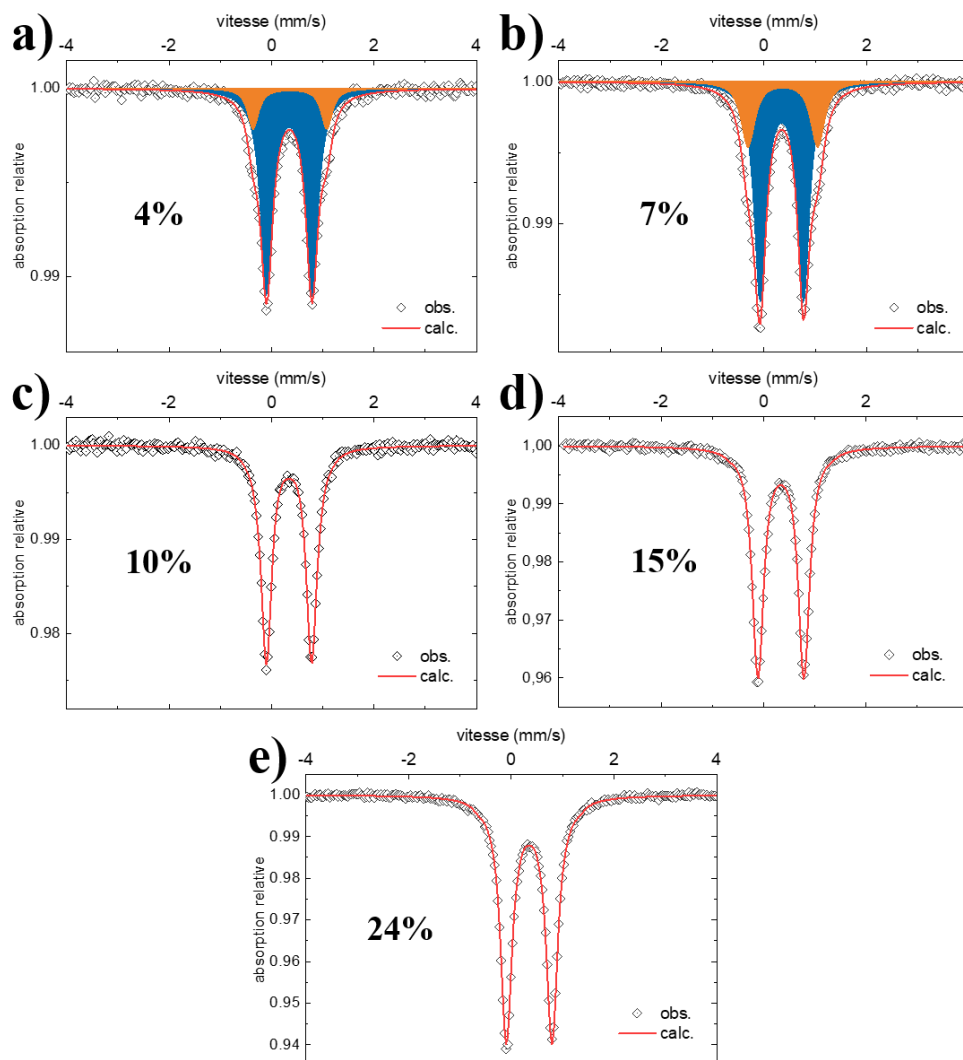


Figure 5-8 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe (à température ambiante) des birnessites au fer a) HT-MnO₂ 4%, b) HT-MnO₂ 7%, c) HT-MnO₂ 10%, d) HT-MnO₂ 15% et e) HT-MnO₂ 24%.

Pour les matériaux possédant les taux les plus bas en fer (HT-MnO₂ 4% et HT-MnO₂ 7%), le spectre Mössbauer est composé de deux doublets quadrupolaires (en bleu et orange sur la Figure 5-8) avec des déplacements isomériques similaires et différents éclatements quadrupolaires. L'affinement des paramètres hyperfins de ces deux composantes conduit à une valeur du déplacement isomérique de l'ordre de 0,36 mm/s, ce qui permet d'associer ces signaux à des ions Fe³⁺ (haut spin) en site octaédrique [238]. La différence d'éclatement quadrupolaire entre ces deux signaux, 0,85-0,89 mm/s pour le signal DQ1 (en bleu) et 1,36-1,44 mm/s pour le signal DQ2 (en orange), suggère deux environnements différents pour le fer dans ces matériaux. L'éclatement quadrupolaire dépend directement du gradient de champ électrique au noyau du fer résultant de la distribution des charges autour de ce dernier. Il est donc fortement influencé par la distorsion du site (distances Fe-O hétérogènes) mais également, dans le cas des ions Fe³⁺,

par la charge et la répartition des premiers voisins cationiques (Fe^{3+} ou Mn^{4+}). Ainsi, le doublet quadrupolaire DQ2 ($\Delta \approx 1.4$ mm/s) correspond à des ions Fe^{3+} dont l'environnement local est plus hétérogène en terme de distribution des charges (anioniques et cationiques) que pour les ions Fe^{3+} responsables du doublet DQ1 ($\Delta \approx 0.9$ mm/s). Ces deux composés se différencient par la proportion relative entre les deux signaux. Pour le composé HT-MnO₂ 4%, le doublet DQ1 représente 85% de l'aire totale du spectre et DQ2 15%. Pour le matériau HT-MnO₂ 7%, le doublet DQ1 représente 75% et le 2^{ème} doublet 25%. À partir de 10% de fer, il n'y a plus qu'un seul doublet qui correspond également au Fe^{3+} haut spin en site octaédrique. Les paramètres hyperfins sont semblables au doublet DQ1 des composés 4 et 7% avec un déplacement isomérique de 0,34-0,35 mm/s et un éclatement quadrupolaire de 0,89-0,9 mm/s.

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif des paramètres hyperfins (déplacement isomérique δ , éclatement quadrupolaire Δ et largeur de raie à mi-hauteur Γ) des différents signaux Mössbauer observés à température ambiante pour les phases céramiques.

Matériaux	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Aire (%)
HT-MnO ₂ 4%	DQ1	0.35(1)	0.89(1)	0.29(1)	85(3)
	DQ2	0.36(1)	1.44(3)	0.25(2)	15(3)
HT-MnO ₂ 7%	DQ1	0.35(1)	0.85(1)	0.28(1)	75(3)
	DQ2	0.37(1)	1.36(2)	0.30(3)	25(3)
HT-MnO ₂ 10%	DQ1	0.34(1)	0.89(1)	0.25(1)	100
HT-MnO ₂ 15%	DQ1	0.34(1)	0.90(1)	0.26(1)	100
HT-MnO ₂ 24%	DQ1	0.35(1)	0.89(1)	0.29(1)	100

En ayant recours à des calculs de probabilités pour les premiers voisins du fer, nous allons essayer de corréliser les différents environnements possibles du fer avec les signaux vus en Mössbauer. Le fer sera considéré comme étant réparti de façon homogène dans les composés et dans le feuillet MnO₂. Quatre possibilités sont prises en compte pour le fer et ses premiers voisins cationiques. L'octaèdre contenant le fer est entouré par 6 autres octaèdres, comme schématisé à la Figure 5-9. Ainsi le fer peut être entouré par 6 octaèdres de manganèse et donc 0 octaèdre de fer, de 5 octaèdres de manganèse et 1 de fer, 4 octaèdres de Mn et 2 de fer et enfin

3 octaèdres de Mn et 3 octaèdres de fer. Le degré d'oxydation des ions Mn n'a pas été considéré afin de simplifier le modèle. La formule permettant de calculer la probabilité de présence des différentes situations est la suivante: $C_6^k \times y^{6-k} \times (1-y)^k$.

C_6^k : nombre de combinaisons => je choisis k possibilités parmi n possibilités avec n = 6, n étant les premiers voisins et k le nombre de d'octaèdre de fer voisin.

y^{6-k} : taux de fer dans la phase birnessite

$(1-y)^k$: taux de manganèse dans la phase birnessite

Les résultats des calculs de probabilités sont reportés dans le Tableau 5-3 et l'évolution des probabilités en fonction du taux de fer pour les configurations 1 fer entouré par 4-5-6 manganèse est représentée sur la Figure 5-9.

Tableau 5-3 : Calcul des probabilités pour les premiers voisins du fer dans les composés céramiques

Matériaux	Probabilité : 1 fer entouré de 6 manganèses	Probabilité : 1 fer entouré de 5 manganèses	Probabilité : 1 fer entouré de 4 manganèses	Probabilité : 1 fer entouré de 3 manganèses
HT-MnO ₂ 4%	~ 78 %	~ 20 %	~ 2 %	~ 0,1 %
HT-MnO ₂ 7%	~ 65 %	~ 29 %	~ 5 %	~ 0,5 %
HT-MnO ₂ 10%	~ 57 %	~ 34 %	~ 8 %	~ 1 %
HT-MnO ₂ 15%	~ 43 %	~ 38 %	~ 14 %	~ 3 %
HT-MnO ₂ 24%	~ 26 %	~ 39 %	~ 25 %	~ 8 %

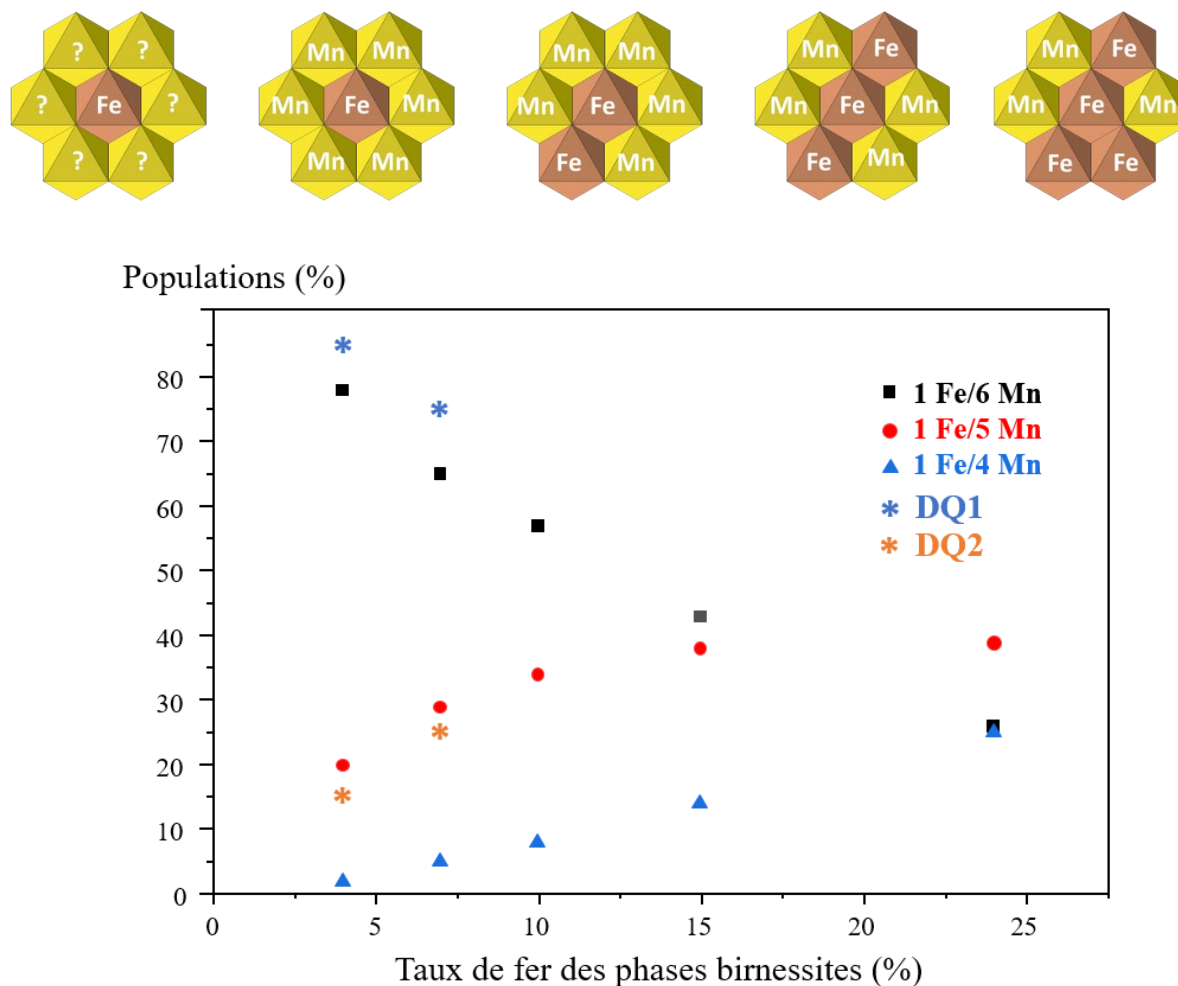


Figure 5-9 : Évolution des différentes populations Fe/Mn en fonction du taux de fer dans les phases birnessites.

Après calcul des probabilités, pour HT-MnO₂ 4% il y a une probabilité de 78% pour que l'octaèdre de fer soit entouré par 6 octaèdres de manganèse, et pour que le fer voit 1 fer dans ses premiers voisins, la probabilité est de 20%. Les deux autres configurations sont très peu probables, inférieures à 2% et peuvent être considérées comme négligeables. Si on compare la 1^{ère} configuration du fer entouré par 6 manganèses à 78% avec les signaux Mössbauer, le doublet avec l'éclatement de 0,89 mm/s représente 85% du spectre et pourrait correspondre à un site du fer entouré de 6 manganèses. Le second doublet à 15% peut quant à lui correspondre à la configuration 1 fer entouré de 5 manganèses avec la probabilité de 20%.

Le même raisonnement peut s'appliquer pour HT-MnO₂ 7%. Le taux de fer plus important modifie les probabilités : la configuration du fer entouré par 6 ions manganèse diminue à 65% tandis que les autres probabilités augmentent. La seconde configuration, qui considère le fer voyant un seul autre octaèdre de fer dans ses premiers voisins, voit sa probabilité atteindre 29%.

Les probabilités de ces deux configurations semblent bien concorder avec les pourcentages observés expérimentalement pour les deux doublets : le 1^{er} doublet avec un éclatement de 0,85 mm/s s'accorde avec la configuration 1 fer entouré de 6 manganèses, avec une proportion expérimentale de 75% pour une probabilité de 65%, le 2^{ème} doublet avec l'éclatement de 1,36 mm/s semble bien correspondre à la configuration du fer entouré par 5 octaèdres de manganèse avec une aire de 25% pour une probabilité de 29%.

À partir de 10%, il n'y a plus qu'un seul doublet soit un seul environnement du fer. Lorsque l'on regarde les probabilités pour les deux configurations discutées avant, elles sont de plus en plus proches au point qu'à partir du ratio 15% elles deviennent équivalentes. On peut supposer que le taux de fer est tel que sa répartition au sein de la structure permet d'avoir un gradient de champ électrique équivalent pour chaque fer contenu dans les composés. Ainsi on n'observe plus deux doublets mais un seul en spectroscopie Mössbauer.

Les calculs de probabilités s'accordent raisonnablement avec l'hypothèse d'ions Fe^{3+} localisés en site octaédrique dans le feuillet MnO_2 , cette localisation étant en accord avec les résultats issus de la diffraction des rayons X. Dans les matériaux contenant 4 et 7 % de fer, qui sont constitués de 2 phases, la présence de 2 sites distincts pour le fer (avec des éclatements quadrupolaires différents) est en accord avec la forte probabilité de présence des 2 configurations « ion fer entouré de 6 Mn » et « ion fer entouré de 5 Mn » mais pourrait aussi être liée à la présence de 2 phases dans ces matériaux. Des mesures à basse température devraient permettre de trancher entre les deux hypothèses. D'autres techniques de caractérisation sont nécessaires et seront mises en œuvre pour confirmer les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer.

5.2.4.2. Matériaux synthétisés par échange ionique

Les spectres Mössbauer des matériaux préparés par échange ionique à partir des phases birnessites de morphologie voilaire et plaquettaire sont représentés sur la Figure 5-10 et les paramètres hyperfins des signaux observés sont reportés dans le Tableau 5-4.

Le profil des spectres pour les matériaux après échange diffère grandement des matériaux préparés par voie céramique et est constitué de deux signaux. Quel que soit le matériau, le signal en bleu est caractérisé par un déplacement isomérique de 0,37 mm/s et associé, comme pour les

phases céramiques, à des ions Fe^{3+} (haut spin) en site octaédrique. En fait, ce signal a été calculé en considérant une distribution d'éclatements quadrupolaires, c'est-à-dire qu'il peut être considéré comme la somme de doublets quadrupolaires caractérisés par un même déplacement isomérique (0,37 mm/s), une même largeur de raie à mi-hauteur (0,30 mm/s) mais des valeurs différentes d'éclatement quadrupolaire. Les valeurs moyennes (0,8 mm/s pour V- MnO_2 (Fe) et 0,7 mm/s pour P- MnO_2 (Fe)) et les formes des distributions d'éclatements quadrupolaires sont similaires pour les deux matériaux analysés. L'étendue et le caractère multimodal des distributions d'éclatements quadrupolaires (voir Figure 5-10) suggèrent une distribution d'environnements légèrement différents pour le fer, qu'il s'agisse de la distorsion du site dans lequel il est localisé ou de la répartition de ses premiers voisins cationiques. Ceci dit, ce signal est comparable à ceux observés pour les matériaux céramiques.

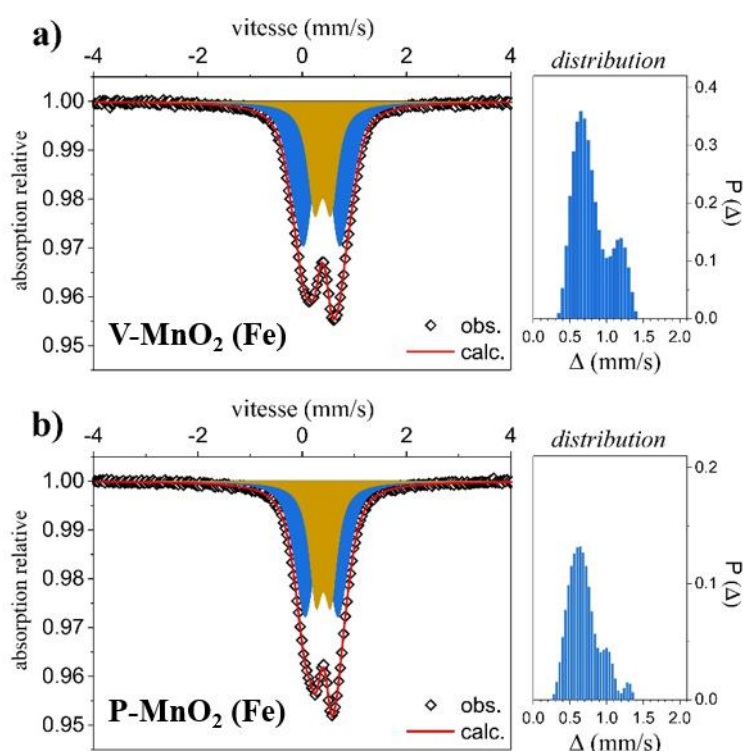


Figure 5-10 : Spectres Mössbauer du ^{57}Fe (à température ambiante) des composés obtenus par échange ionique a) V- MnO_2 (Fe) et b) P- MnO_2 (Fe).

Le second signal (en jaune) se distingue nettement du précédent par un déplacement isomérique plus élevé, de l'ordre de 0,40 mm/s, et un éclatement quadrupolaire plus faible (0,30 mm/s). Ce doublet quadrupolaire peut être associé à du superparamagnétisme « de grains fins » et correspondre à des ions Fe^{3+} dans une phase secondaire nanométrique ou dans des domaines de très petite taille au sein d'une phase de type asbolane [239]. Pour confirmer cette hypothèse,

des expériences complémentaires à basses températures seraient nécessaires afin d'observer la transition de l'état superparamagnétique à un état (anti)ferromagnétique caractérisé par un sextuplet en spectroscopie Mössbauer.

Tableau 5-4: Tableau récapitulatif des paramètres hyperfins (déplacement isomérique δ , éclatement quadrupolaire Δ et largeur de raie à mi-hauteur Γ) des différents signaux Mössbauer observés à température ambiante pour les composés échangés. *valeur moyenne de la distribution d'éclatements quadrupolaires

Composition	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Aire (%)
V-MnO ₂ Fe	dDQ1	0.37(1)	0.80*	0.30(-)	66(4)
	DQ2	0.39(2)	0.31(2)	0.32(3)	34(4)
P-MnO ₂ Fe	dDQ1	0.37(1)	0.70*	0.30(-)	62(4)
	DQ2	0.41(3)	0.30(3)	0.29(2)	38(4)

On peut interpréter les signaux des composés après échange ionique en milieu riche en fer comme ceci : les paramètres hyperfins des signaux dDQ1 étant comparables à ceux des signaux observés pour les composés céramiques, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse qu'ils correspondent au fer localisé dans le feuillet de MnO₂. Par contre, les doublets DQ2 peuvent correspondre au fer qui se localise entre les feuillets oxygénés de manganèse sous forme d'îlots nanométriques d'(oxy)hydroxyde de fer(III), ce qui serait en accord avec l'augmentation de la distance interfeuillet vue par la diffraction des rayons X (correspondant à la présence de 2 couches d'oxygène interfoliaires) et donc au succès de la synthèse d'une phase de type asbolane au fer.

La spectroscopie Mössbauer a donc permis d'émettre des hypothèses qu'il va falloir confirmer par d'autres techniques.

5.2.5. Spectroscopie Raman

Afin de confirmer les environnements du fer mis en évidence par spectroscopie Mössbauer, l'ensemble des matériaux contenant du fer a fait l'objet d'une étude par spectroscopie Raman. Les spectres sont représentés sur la Figure 5-11 a) pour les phases préparées par voie céramique et sur la Figure 5-11 b) pour les phases obtenues par échange ionique. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Lydie Bourgeois à l'Institut des Sciences Moléculaires.

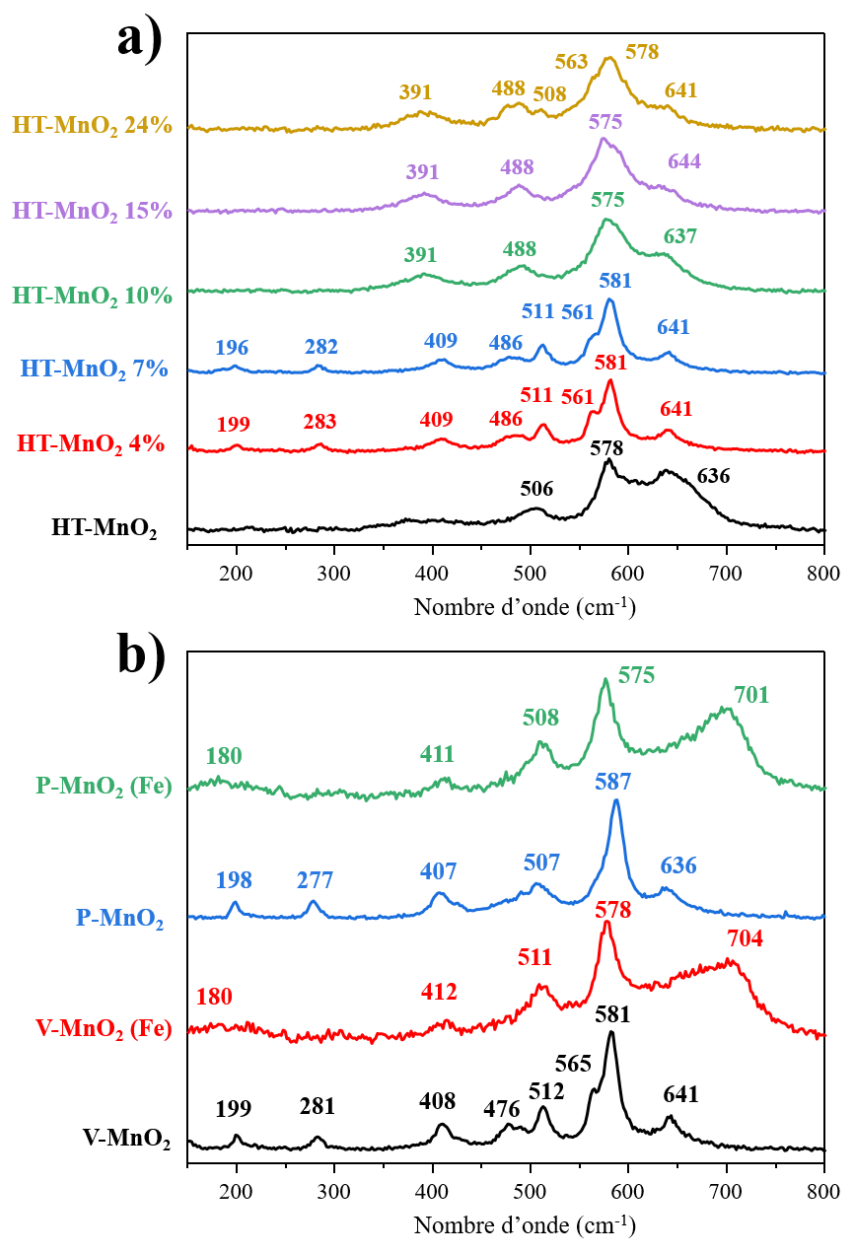


Figure 5-11 : Spectres Raman des composés au fer obtenus par a) voie céramique et b) échange ionique.

Sur la Figure 5-11 a) le spectre du composé HT-MnO₂ présente 3 bandes de vibration situées à 506, 578 et 636 cm⁻¹, typiques des birnessites de symétrie hexagonale [240–242]. D’après la littérature, les bandes de vibration à 636 et 578 cm⁻¹ peuvent être attribuées au mode d’elongation symétrique et à un mode d’elongation antisymétrique de [MnO₆] [240–242]. Le signal situé à 506 cm⁻¹ peut être attribué à un mode de déformation Mn-O-Mn [243].

Les spectres des composés HT-MnO₂ 4 et 7% présentent des bandes de vibration typiques des birnessites monocliniques au lithium et au sodium. Le passage à une symétrie monoclinique se manifeste par un nombre plus important de signaux observés : par exemple, deux bandes sont à présent détectées au voisinage de 500 cm⁻¹ [242]. Comme précédemment, les bandes Raman situées aux nombres d’onde les plus élevés peuvent être attribuées aux modes de déformation et d’elongation de [MnO₆] [240,241,244,245] et/ou Fe-O. D’après les travaux de Julien et Scheitenbergeret [240,241,245], les bandes Raman situées aux plus faibles nombres d’onde peuvent être attribuées aux vibrations impliquant le potassium [240]. Alors que la diffraction de HT-MnO₂ 7% montre la présence d’une phase supplémentaire, le spectre Raman de ce matériau est équivalent à celui de HT-MnO₂ 4%. Les bandes de vibration de la phase supplémentaire sont peut-être masquées par le spectre Raman de la phase monoclinique ou les deux spectres Raman sont très proches l’un de l’autre et ne peuvent être distingués. Également, l’hypothèse que la phase supplémentaire soit en dehors du volume sondé (quelques dizaines de μm³) ne peut être exclue.

Le passage à une symétrie rhomboédrique modifie également le spectre Raman. Les spectres obtenus pour les composés 10 et 15% sont similaires à ceux reportés par Ogata et al. [235], qui ont obtenu un mélange de birnessites rhomboédrique et hexagonale en faisant un « dopage » au cobalt. Comme précédemment, les bandes situées à ~640 cm⁻¹, 575 cm⁻¹ et 488 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux modes de déformation et d’elongation de [MnO₆]. Enfin, le spectre du composé HT-MnO₂ 24% présente un spectre similaire à ceux des composés HT-MnO₂ 10 et 15% confirmant la symétrie rhomboédrique proposée en diffraction. La bande de vibration supplémentaire située à 508 cm⁻¹ semble concorder avec la présence d’une phase additionnelle de symétrie monoclinique, comme détectée en diffraction. Nous ne notons pas la présence de vibration Fe-O dans les différents spectres. Les précédentes caractérisations ont permis de localiser le fer dans le feuillet MnO₂, on peut alors s’attendre à ce que la vibration Fe-O se situe aux mêmes nombres d’onde que les vibration Mn-O.

Dans le cas des matériaux synthétisés à haute température, la spectroscopie Raman confirme en partie l'obtention des birnessites et le changement de symétrie vu en diffraction après incorporation du fer. On peut raisonnablement supposer que le fer se localise au sein du feuillet MnO_2 . Comme suggéré par la diffraction des rayons X et l'étude Mössbauer, on ne détecte pas la présence d'un composé au fer (comme un oxyde de fer par exemple) sur les spectres Raman. Nous pouvons également mentionner que les bandes très larges observées pour HT- MnO_2 10% à 575 cm^{-1} s'accordent plutôt bien avec le désordre issu des multiples surstructures observées par diffraction électronique.

Les birnessites issues de la synthèse par coprécipitation (Figure 5-11 b)) V- MnO_2 et P- MnO_2 présentent des spectres Raman comparables à ceux des birnessites fer 4 et 7% de symétrie monoclinique. Après échange ionique dans le milieu nitrate de fer, une partie des bandes de vibration disparaît, en particulier entre 150 et 500 cm^{-1} . Les spectres Raman des composés échangés présentent des raies caractéristiques d'une phase de type birnessite liées aux vibrations des liaisons Mn-O. De plus, une bande additionnelle autour de 700 cm^{-1} est détectée pour chacun des composés échangés. Cette nouvelle bande de vibration peut raisonnablement être attribuée à une vibration Fe-O. En se focalisant, dans la littérature, sur les phases au fer les plus connues, cette bande de vibration a été identifiée pour deux composés : la ferrihydrite et la feroxyhyte, dont les spectres Raman sont représentés sur la Figure 5-12 [246]. Les composés montrent des bandes de vibration similaires aux alentours de 350 cm^{-1} , 700 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} cependant la ferrihydrite en possède une de plus à 1045 cm^{-1} qui lui est caractéristique.

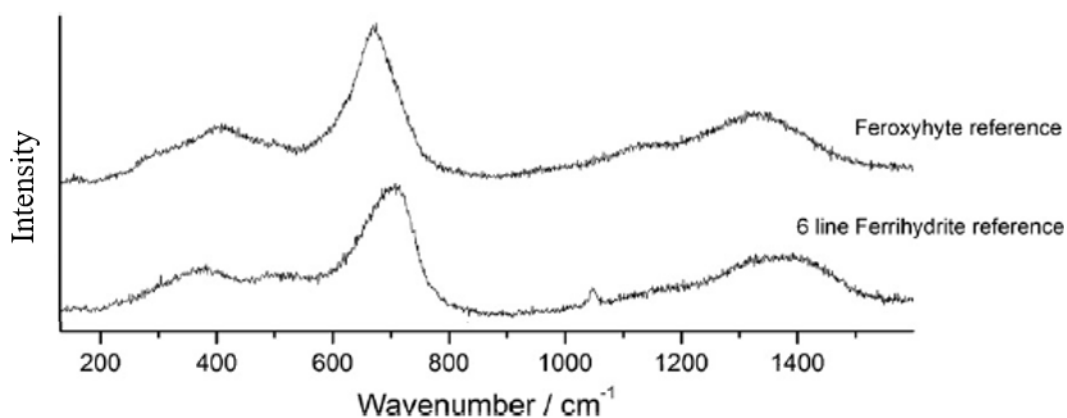


Figure 5-12 : Spectres Raman de la feroxyhyte et de la ferrihydrite [246].

Nommée par Chukhrov et al. [247] en 1973, la ferrihydrite est un composé qui est très peu cristallisé et est constitué de nanoparticules mesurant de 2 à 10 nm. Pour les besoins du manuscrit, la ferrihydrite sera décrite selon le modèle de Drits et al. proposé en 1993 qui

considère seulement le fer localisé en site octaédrique [248]. Ce modèle est constitué de trois composantes : (1) une partie sans défaut, où les oxygènes suivent un empilement ABAC et le fer occupe le site octaédrique, (2) une partie désordonnée défectueuse composée de séquences aléatoires ABA et d'ACA, (3) de nanoparticules d'hématite ultradispersées [248]. Sa structure est sujette à plusieurs désaccords dans la littérature. Le principal point de désaccord concerne la possibilité qu'une partie du fer de la ferrihydrite peut potentiellement se retrouver en site tétraédrique [249]. La structure de la ferrihydrite selon l'empilement des oxygènes ABAC est représentée sur la Figure 5-13.

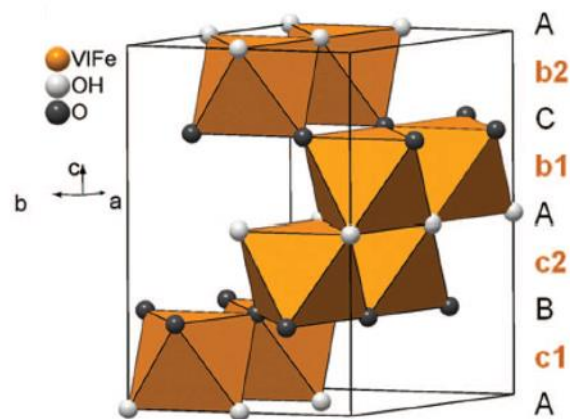


Figure 5-13 : Structure de la ferrihydrite selon l'empilement des oxygènes ABAC [249].

La feroxyhyte, également décrite par Chukhrov et al. [247], est considérée comme un nouveau polymorphe des oxyhydroxydes de fer. C'est un oxyde de fer rare avec des propriétés thermodynamiques peu connues. Cette variété se démarque des autres polymorphes grâce à ses propriétés magnétiques à température ambiante. Dans les milieux naturels, ce matériau est toujours constitué de grains de petites tailles, cependant une meilleure cristallinité peut être obtenue lorsqu'il est synthétisé en laboratoire. La feroxyhyte est un matériau lamellaire constituée de feuillets d'octaèdres de fer lacunaires où le fer occupe la moitié des sites [250]. La feroxyhyte est représentée sur la Figure 5-14.

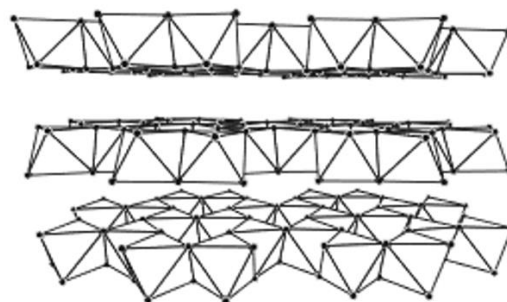


Figure 5-14 : Structure de la feroxyhyte [251].

À partir des spectres Raman de la Figure 5-11 b), on peut clairement dire que les deux matériaux synthétisés par échange ionique contiennent du fer sous une forme se rapprochant de la ferrihydrite/feroxyhyte. La diffraction a permis de mettre en évidence, au regard du déplacement de la raie $00l$, l'intercalation d'îlots que l'on retrouve dans les composés asbolane possédant une distance interfeuille caractéristique de $9,6 \text{ \AA}$. On peut émettre l'hypothèse que les îlots de la phase asbolane sont proches de la ferrihydrite ou de la feroxyhyte (Figure 5-15).

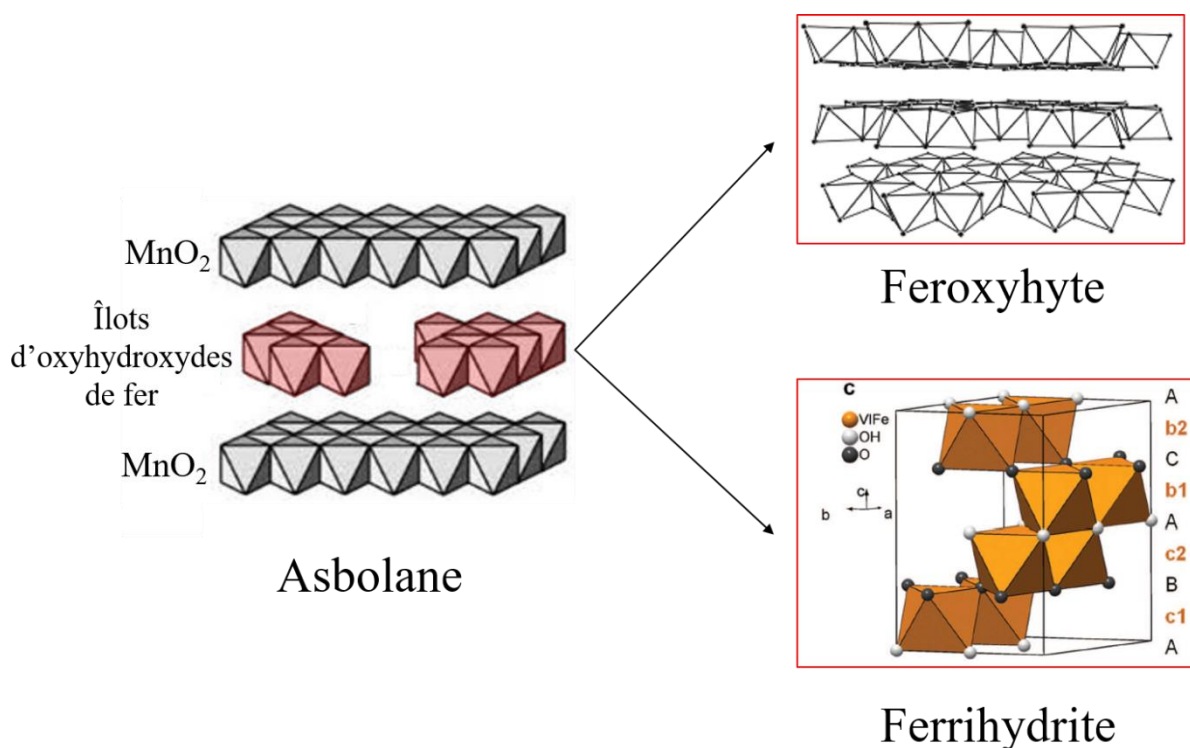


Figure 5-15 : Schéma montrant les îlots de la phase asbolane comme étant proches des composés feroxyhyte et ferrihydrite.

Pour discriminer les deux hypothèses, la ferrihydrite a été synthétisée au laboratoire et comparée au composé P-MnO₂ (Fe). La feroxyhyte n'a pu à ce jour être préparée. Les spectres Raman sont représentés sur la Figure 5-16.

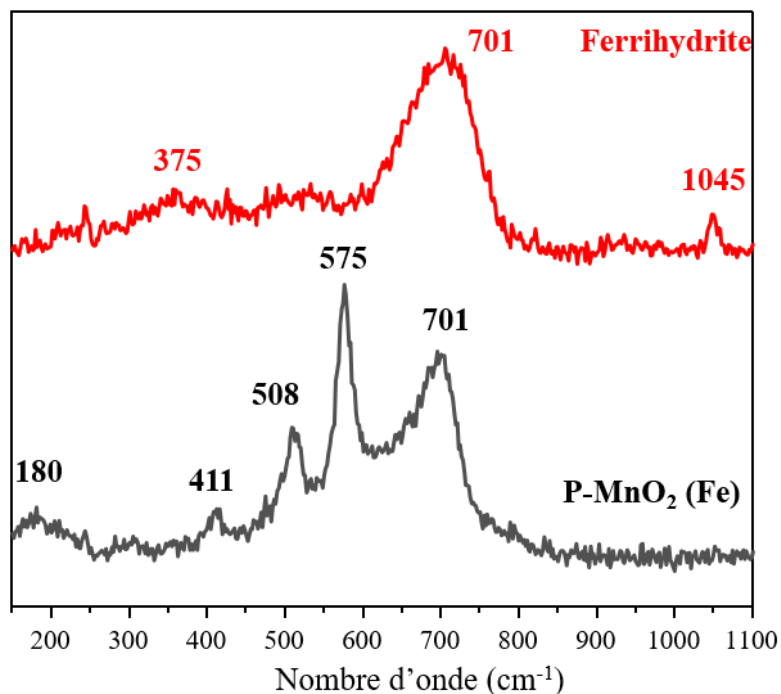


Figure 5-16 : Spectres Raman de la ferrihydrite synthétisés au laboratoire (rouge) et du matériau P-MnO₂ Fe (noir).

L'absence de la bande de vibration à 1045 cm⁻¹ pour P-MnO₂ (Fe) et présente pour la ferrihydrite vient confirmer la signature de la feroxyhyte. Au vu des résultats issus de la diffraction des RX, de la spectroscopie Mössbauer et de la spectroscopie Raman, il semble raisonnable de considérer que le matériau P-MnO₂ (Fe) consiste donc en un empilement de feuillets oxygénés de manganèse entre lesquels sont intercalés des îlots constitués de feuillets de type feroxyhyte.

5.2.6. XANES et EXAFS

5.2.6.1. Degré d'oxydation du manganèse et du fer

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) a été utilisée pour obtenir les degrés d'oxydation du manganèse et du fer présents au sein des différents matériaux. Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Antonella IADECOLA sur la ligne ROCK au synchrotron SOLEIL. Les spectres XANES au seuil K du manganèse des matériaux céramiques et échangés

sont reportés sur la Figure 5-17 ; les composés MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 et MnO_2 sont utilisés en tant que référence pour le Mn^{2+} , $\text{Mn}^{2,67+}$, Mn^{3+} et Mn^{4+} respectivement.

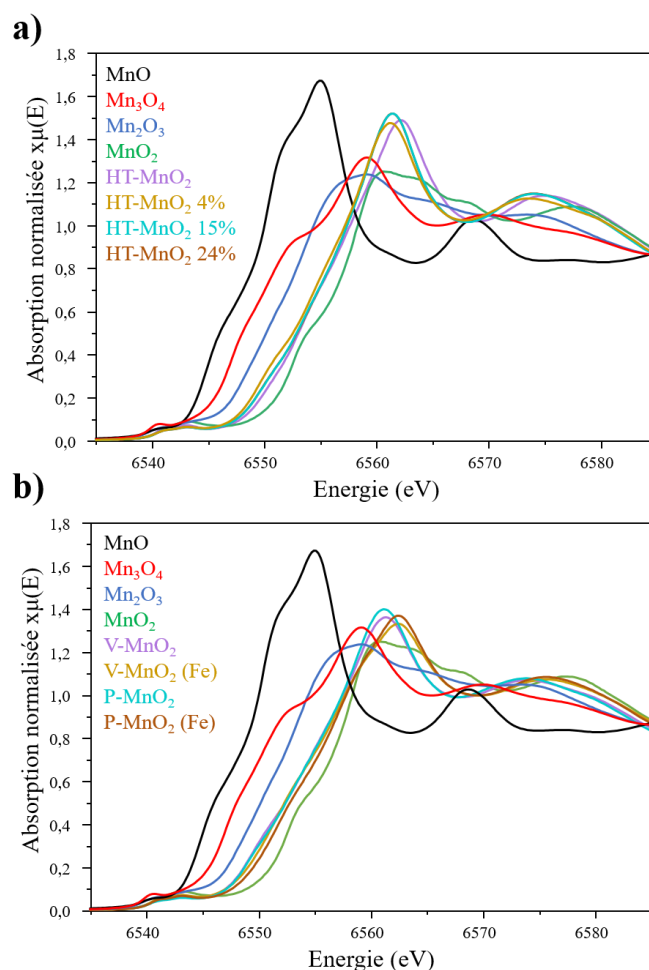


Figure 5-17 : Spectres XANES au seuil K du Mn (a) des matériaux synthétisés par voie céramique et (b) des matériaux obtenus par échange ionique.

Comme le montrent les Figure 5-17 a) et b), l'ensemble des matériaux étudiés possède un degré d'oxydation moyen compris entre +3 et +4, la position du seuil étant intermédiaire entre celles de Mn_2O_3 et MnO_2 . Ce degré d'oxydation moyen du manganèse est attendu pour les phases birnessites présentant un degré d'oxydation moyen entre 3,5 et 3,7, qui dépend du précurseur utilisé pour la synthèse [223].

Une évaluation plus précise du degré d'oxydation du manganèse peut être obtenue par une droite d'étalonnage en utilisant les valeurs d'énergies de seuil correspondant à une absorption normalisée de 0,6 pour les composés de référence (Figure 5-18). Ensuite, grâce à la dépendance linéaire entre l'état d'oxydation et la position du seuil, on peut déduire les degrés d'oxydation des composés synthétisés, qui sont reportés dans le Tableau 5-5.

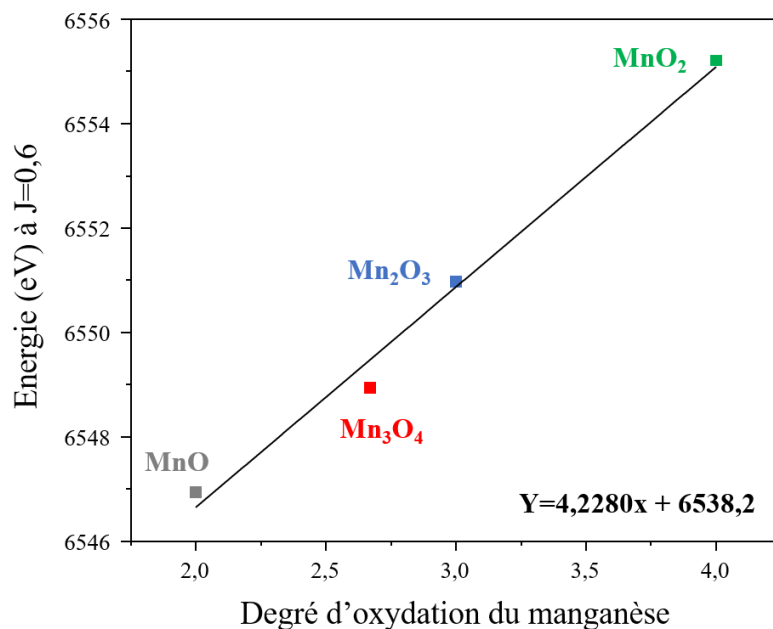


Figure 5-18 : Dépendance entre le degré d'oxydation du manganèse pour les références (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃ et MnO₂) et la valeur d'énergie du seuil à J=0,6.

Tableau 5-5 : Degrés d'oxydation moyen du manganèse déterminés par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Matériaux	Degré d'oxydation du manganèse
HT-MnO ₂	3,67
HT-MnO ₂ 4%	3,61
HT-MnO ₂ 15%	3,67
HT-MnO ₂ 24%	3,67
V-MnO ₂	3,58
V-MnO ₂ (Fe)	3,56
P-MnO ₂	3,58
P-MnO ₂ (Fe)	3,71

Pour les matériaux obtenus par voie céramique, le composé HT-MnO₂ présente un degré d'oxydation du manganèse de 3,67, en accord avec les résultats du titrage iodométrique discutés

au cours du chapitre 4. Pour les taux de fer à 15% et 24%, le degré d'oxydation est identique. Le composé à 4% voit son degré d'oxydation diminuer à 3,61. Cette diminution sur le degré d'oxydation implique un taux plus élevé de Mn^{3+} .

Pour la voie échange, les matériaux initiaux V-MnO₂ et P-MnO₂ montrent un degré d'oxydation moyen du manganèse de 3,58. Comme pour HT-MnO₂, cette valeur est en accord avec le degré d'oxydation déterminé par dosage iodométrique présenté au cours du 4^{ème} chapitre. Dans la littérature, c'est également un degré d'oxydation attendu pour des birnessites obtenues par précipitation [14,203]. Après échange ionique, V-MnO₂ (Fe) a un degré d'oxydation semblable à V-MnO₂ et P-MnO₂, tandis que P-MnO₂ (Fe) possède un degré d'oxydation moyen plus élevé de 3,71.

Lorsque l'on se penche sur le pourcentage massique de manganèse des phases échangées déterminé par ICP, il est de 31% pour V-MnO₂ (Fe) contre 35% pour P-MnO₂ (Fe) alors que le pourcentage massique du fer est le même pour les deux phases, soit 11%. Le plus faible taux de manganèse pour la phase V-MnO₂ (Fe) peut indiquer que le matériau possède des lacunes de manganèse dans le feuillet, ce qui peut abaisser le degré d'oxydation. Ces valeurs de degré d'oxydation sont du même ordre que celles reportées dans la thèse de Tiphaine Tailliez pour des phases asbolane au cobalt ou au nickel [203]. Le degré d'oxydation du manganèse dans une asbolane au nickel est de 3,38. Pour une asbolane mixte nickel-cobalt, c'est un degré d'oxydation de 3,5 qui a pu être déterminé. Pour l'asbolane cobalt, le degré d'oxydation est estimé entre 3,5 et 3,8.

Des mesures XANES ont également été effectuées au seuil K du fer et sont reportées sur la Figure 5-19 avec comme composés de référence l'oxalate de fer FeC₂O₄ et l'oxyde de fer Fe₂O₃ pour le Fe²⁺ et Fe³⁺ respectivement.

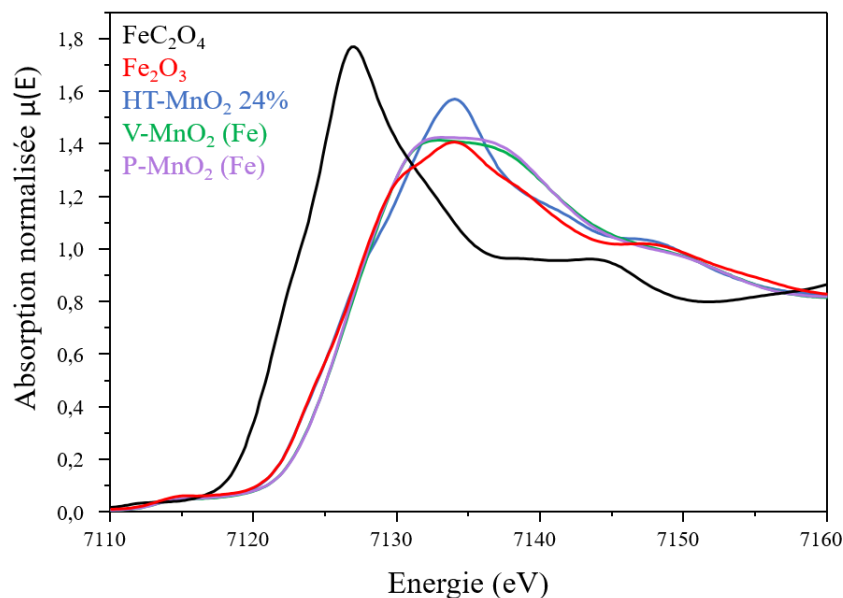


Figure 5-19 : Spectres XANES au seuil K du Fer pour les composés préparés par voie céramique et par échange ionique, en utilisant comme références FeC₂O₄ et Fe₂O₃.

Les spectres XANES confirment que le degré d'oxydation du fer est +3 comme cela a été déterminé précédemment par spectroscopie Mössbauer. Bien que le fer conserve le même degré d'oxydation pour les matériaux par les voies échange et céramique, la forme différente des spectres XANES montre que l'environnement du fer est différent si l'on compare HT-MnO₂ 24% et les composés échangés, ce qui est en accord avec les observations faites par les précédentes techniques de caractérisations (Diffraction des rayons X, Mössbauer, Raman).

5.2.6.2. Distribution radiales des distances des premiers voisins

Pour aller plus loin dans l'investigation de l'environnement local du fer et du manganèse, nous avons considéré la Transformée de Fourier (FT) des oscillations EXAFS. Grâce à cet outil mathématique, il est possible d'extraire la distribution radiale des distances entre l'atome excité et ses premiers voisins. Les distributions radiales autour du manganèse et du fer sont représentées sur la Figure 5-20 a) pour le matériau HT-MnO₂ 24%. La Figure 5-20 b) compare les distances des premiers voisins du fer pour HT-MnO₂ 24% et P-MnO₂ (Fe), ce qui permet de déduire des informations qualitatives sur les différents environnements locaux. Les valeurs des

distances n'étant pas corrigées du décalage de phase, elles ne sont qu'indicatives et ne doivent pas être considérées comme absolues.

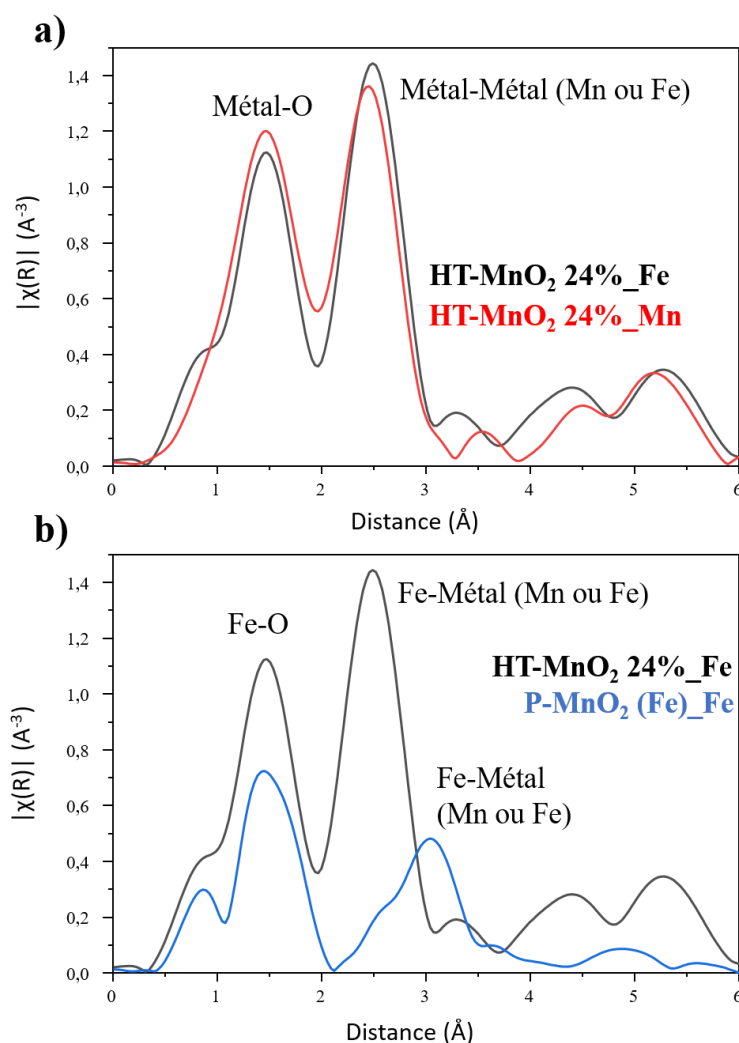


Figure 5-20 : a) Distribution radiale des premiers voisins du fer et du manganèse pour HT-MnO₂ 24% et b) Distribution radiale des premiers voisins du fer dans HT-MnO₂ 24% et P-MnO₂ (Fe). Les valeurs des distances ne sont pas corrigées par le décalage des phases.

Dans la Figure 5-20 a) le pic à 1,5 \AA correspond à la première sphère de coordination du fer ou du manganèse et donc la distance métal-oxygène. Le second pic autour de 2,5 \AA est la convolution de la distance métal-métal et de la distance métal-oxygène. Les distributions des distances radiales du manganèse et du fer se superposent à 1,5 \AA pour la distance métal-oxygène et à 2,5 \AA pour la distance métal-métal. On peut ainsi déduire que le fer substitue le manganèse et donc se localise dans le feuillet de MnO₂, ce qui confirme les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer et Raman.

En regardant les distributions radiales de la Figure 5-20 b), des différences sont observables entre les deux matériaux représentant chacune des voies de synthèses abordées dans le chapitre 5, notamment en termes d'intensités des pics et de forme du pic à 2,5 Å. La distance fer-oxygène à 1,5 Å est commune aux deux composés, ce qui est en accord avec l'état d'oxydation du fer qui est le même dans les deux composés. La distribution radiale des distances dans HT-MnO₂ 24% montre une distance fer-métal se situant à 2,5 Å comme on a pu voir sur la Figure 5-20 a), alors que deux distances fer-métal sont observables pour P-MnO₂ (Fe) (Figure 5-20 b)). Ces dernières sont de 2,5 et 3,0 Å et correspondent à deux environnements locaux différents pour le fer. La distance à 2,5 Å comme dans le composé obtenu par voie céramique correspondrait à du fer dans le feuillet MO₂ alors qu'une distance de 3,0 Å serait caractéristique du fer contenu dans les îlots de type oxyde/hydroxyde de fer situés entre les feuillets MnO₂. Encore une fois, l'interprétation qualitative des distributions radiales par XAS est en accord avec les études de spectroscopie Mössbauer et Raman.

5.2.7. Composition

De la même manière que les chapitres précédents, une composition chimique va être estimée en combinant l'ensemble des techniques présentées dans ce chapitre. Les techniques ICP-OES et CHNS vont être ainsi combinées aux spectroscopies Mössbauer et XANES. Les compositions calculées sont reportées dans le Tableau 5-6.

Tableau 5-6 : Compositions chimiques des différents matériaux Mn-Fe préparés, déterminées en combinant les données ICP-OES, CHNS, Mössbauer et XAS.

Échantillon	% K/Na (mass.)	% Fe (mass.)	% Mn (mass.)	Ratio atomique	Degré	Formule chimique
				K/(Mn+Fe)	d'oxydation du Mn	
HT-MnO ₂	10,2	/	45,1	0,30	3,67	H _{0,03} ⁺ K _{0,30} ⁺ (H ₂ O) _{0,32} Mn ^{3,67+} O ₂
HT-MnO ₂ 4%	10,4	1,8	42,9	0,24	3,61	H _{0,17} ⁺ K _{0,24} ⁺ (H ₂ O) _{0,23} [Fe _{0,04} ³⁺ Mn _{0,96} ^{3,61+} O ₂]
HT-MnO ₂ 7%	10,4	2,8	41,8	0,23	3,61	H _{0,18} ⁺ K _{0,23} ⁺ (H ₂ O) _{0,23} [Fe _{0,07} ³⁺ Mn _{0,93} ^{3,63+} O ₂]
HT-MnO ₂ 10%	7,3	4,4	43,7	0,23	3,67	H _{0,16} ⁺ K _{0,23} ⁺ (H ₂ O) _{0,32} [Fe _{0,09} ³⁺ Mn _{0,91} ^{3,67+} O ₂]
HT-MnO ₂ 15%	7,4	6,4	42,3	0,22	3,67	H _{0,20} ⁺ K _{0,22} ⁺ (H ₂ O) _{0,26} [Fe _{0,13} ³⁺ Mn _{0,87} ^{3,67+} O ₂]
HT-MnO ₂ 24%	9,2	8,5	35,4	0,29	3,67	H _{0,17} ⁺ K _{0,29} ⁺ (H ₂ O) _{0,24} [Fe _{0,2} ³⁺ Mn _{0,8} ^{3,67+} O ₂]
V-MnO ₂	8,1	/	47,2	0,25	3,58	H _{0,17} ⁺ K _{0,25} ⁺ (H ₂ O) _{0,37} Mn ^{3,58+} O ₂
V-MnO ₂ (Fe)	> 0,1	11,1	30,9	> 0,1	3,56	(FeOOH) _{0,1} H _{0,41} ⁺ K _{0,01} ⁺ (H ₂ O) _{0,67} [Fe _{0,19} ³⁺ Mn _{0,81} ^{3,56+} O ₂]
P-MnO ₂	6,6	/	48,7	0,32	3,58	H _{0,1} ⁺ Na _{0,32} ⁺ (H ₂ O) _{0,33} Mn ^{3,58+} O ₂
P-MnO ₂ (Fe)	> 0,1	11,2	34,6	> 0,1	3,71	(FeOOH) _{0,1} H _{0,40} ⁺ Na _{0,01} ⁺ (H ₂ O) _{0,64} [Fe _{0,17} ³⁺ Mn _{0,83} ^{3,71+} O ₂]

Pour les phases préparées à haute température, le fer est placé dans le feuillet de MnO_2 comme on a pu le voir par spectroscopie Mössbauer, Raman et d'absorption de rayons X. Le feuillet peut ainsi s'écrire sous la forme $[\text{Fe}_x^{3+}\text{Mn}_y^{z+}\text{O}_2]$ où z est le degré d'oxydation moyen du manganèse déterminé par spectroscopie d'absorption des rayons X. La charge négative (-4) apportée par les deux atomes d'oxygène du feuillet est compensée par la charge positive des ions du feuillet (Mn et Fe), et par les ions K^+ et H^+ situés dans l'espace interfeuillet. L'excédent d'hydrogène déterminé permet de renseigner le nombre de molécules d'eau dans les composés. La formule chimique peut ainsi s'écrire sous la forme $\text{H}_u^+\text{K}_v^+(\text{H}_2\text{O})_w[\text{Fe}_x^{3+}\text{Mn}_y^{z+}\text{O}_2]$. L'ajout progressif de fer dans les phases céramiques vient diminuer le degré d'oxydation moyen du feuillet $[\text{Fe}_x^{3+}\text{Mn}_y^{z+}\text{O}_2]$. Ainsi la charge est alors compensée par un taux plus important d'ions H^+ entre les feuillets. À l'exception du composé HT- MnO_2 24%, l'ajout du fer diminue le taux de potassium présent dans ces composés par rapport au composé initial.

L'écriture de la formule des phases obtenues par échange ionique est similaire. Le feuillet est également considéré sous la forme $[\text{Fe}_x^{3+}\text{Mn}_y^{z+}\text{O}_2]$ avec la présence du fer dans le feuillet grâce aux hypothèses confirmées lors de ce chapitre. La principale différence se situe au niveau de l'espace interfeuillet par la présence des îlots de fer. Les îlots se rapprochant très fortement de la feroxyhyte, les îlots seront désignés par la formule FeOOH . Cette écriture est la formule chimique donnée à la feroxyhyte dans la littérature [247]. Les dosages ICP montrent la perte des ions K^+ et Na^+ pour les phases échangées, permettant ainsi la présence/formation d'îlots de fer dans l'espace interfeuillet. La charge moyenne du feuillet est également compensée par la présence d'ions H^+ entre les feuillets.

5.3. Propriétés électrochimiques des phases birnessites et asbolanes au fer

5.3.1. Propriétés électrochimiques des composés synthétisés par échange

5.3.1.1. Voltamétrie à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les composés synthétisés par échange ionique en milieu nitrate de fer ainsi que les birnessites de départ ont été testés dans deux électrolytes différents, l'électrolyte basique KOH 5 M et l'électrolyte neutre K_2SO_4 0,5 M. Les courbes de voltamétrie cyclique à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont reportées sur la Figure 5-21.

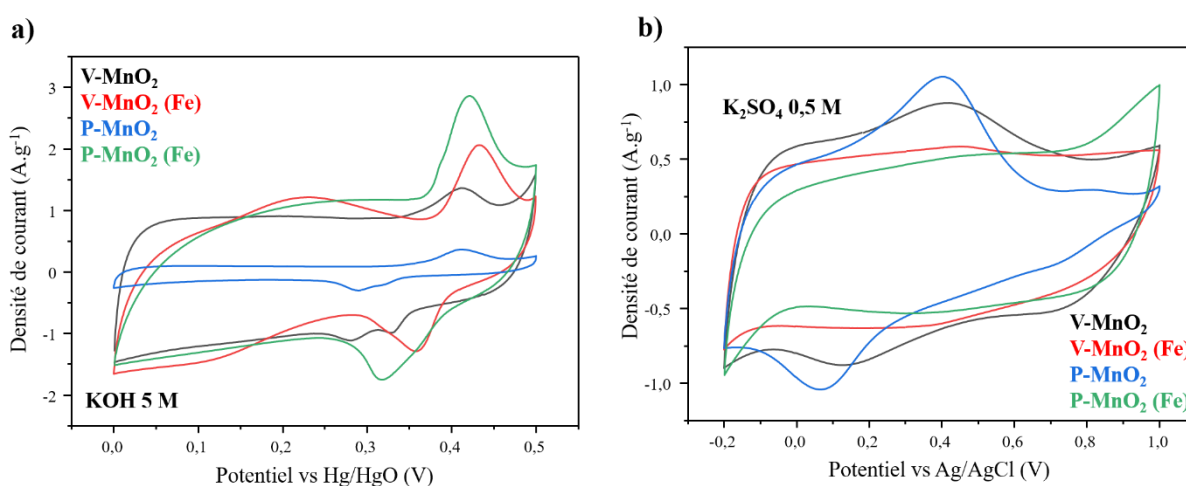
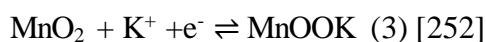


Figure 5-21 : Courbes de voltamétrie cyclique des birnessites de référence et des composés obtenus par échange ionique dans a) KOH 5 M et b) K_2SO_4 0,5 M à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

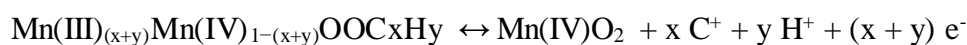
Dans le milieu basique KOH 5 M, la birnessite de morphologie voilaire V-MnO_2 (courbe noire, Figure 5-21 a) montre un comportement majoritairement pseudocapacitif caractérisé par une forme rectangulaire de la courbe à laquelle s'ajoute un pic redox peu intense situé à 0,4 V en oxydation et deux pics redox entre 0,3 et 0,35 V en réduction. L'homologue de morphologie

plaquettaire P-MnO₂ (courbe bleue, Figure 5-21 a)) montre un comportement similaire avec les mêmes pics redox. Les mécanismes électrochimiques mis en jeu sont de deux types, intercalation/désintercalation de protons ou d'alcalins entre les feuillets par des processus faradiques, l'adsorption/désorption de cations ou de protons couplé à des réactions redox de surface (processus pseudocapacitif). Les réactions peuvent s'écrire à titre d'exemple comme étant :



La principale différence entre V-MnO₂ et P-MnO₂ se fait sur l'aire du voltamogramme nettement moins importante pour la birnessite plaquettaire. Après l'étape d'échange ionique dans le milieu de nitrate de fer, les pics redox se retrouvent décalés à plus haut potentiel pour chacune des phases et le profil électrochimique des phases échangées montre une activité redox plus marquée comme le suggèrent les pics redox plus intenses dans ces composés.

Pour le cyclage en milieu neutre, les composés initiaux V-MnO₂ et P-MnO₂ montrent de larges pics redox à 0,4 V vs Ag/AgCl en oxydation et à environ 0,1 V en réduction, attribuables à des processus de type faradique, superposés à l'enveloppe rectangulaire caractéristique du comportement pseudocapacitif. La présence de ces pics redox correspond dans la littérature à la désinsertion et l'insertion des ions alcalins contenus dans l'espace interfeuillelet [253] selon l'équation :



où C est un ion alcalin comme Li⁺, Na⁺, K⁺, par exemple.

Après l'étape d'échange les pics redox ne sont plus présents sur le voltamogramme de chaque composé, l'enveloppe est rectangulaire et le comportement est seulement pseudocapacitif. Les îlots de fer présents dans les composés échangés bloquent sûrement l'insertion/désinsertion des ions alcalins responsables de l'activité redox d'intercalation/désintercalation. On peut également supposer que les îlots d'oxyhydroxyde de fer contenus dans les phases échangées sont sûrement inactifs électrochimiquement, puisque nous n'observons pas de nouveaux pics redox ni d'élargissement de la signature rectangulaire.

5.3.1.2. Voltamétrie à différents régimes

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes mis en jeu pour les phases échangées, différentes vitesses de balayage ont été appliquées au composé P-MnO₂ (Fe). Les capacités ont été extraites des voltamogrammes et comparées aux capacités de la phase birnessite de départ P-MnO₂. L'ensemble de ces mesures effectuées dans KOH et K₂SO₄ est représentée sur la Figure 5-22.

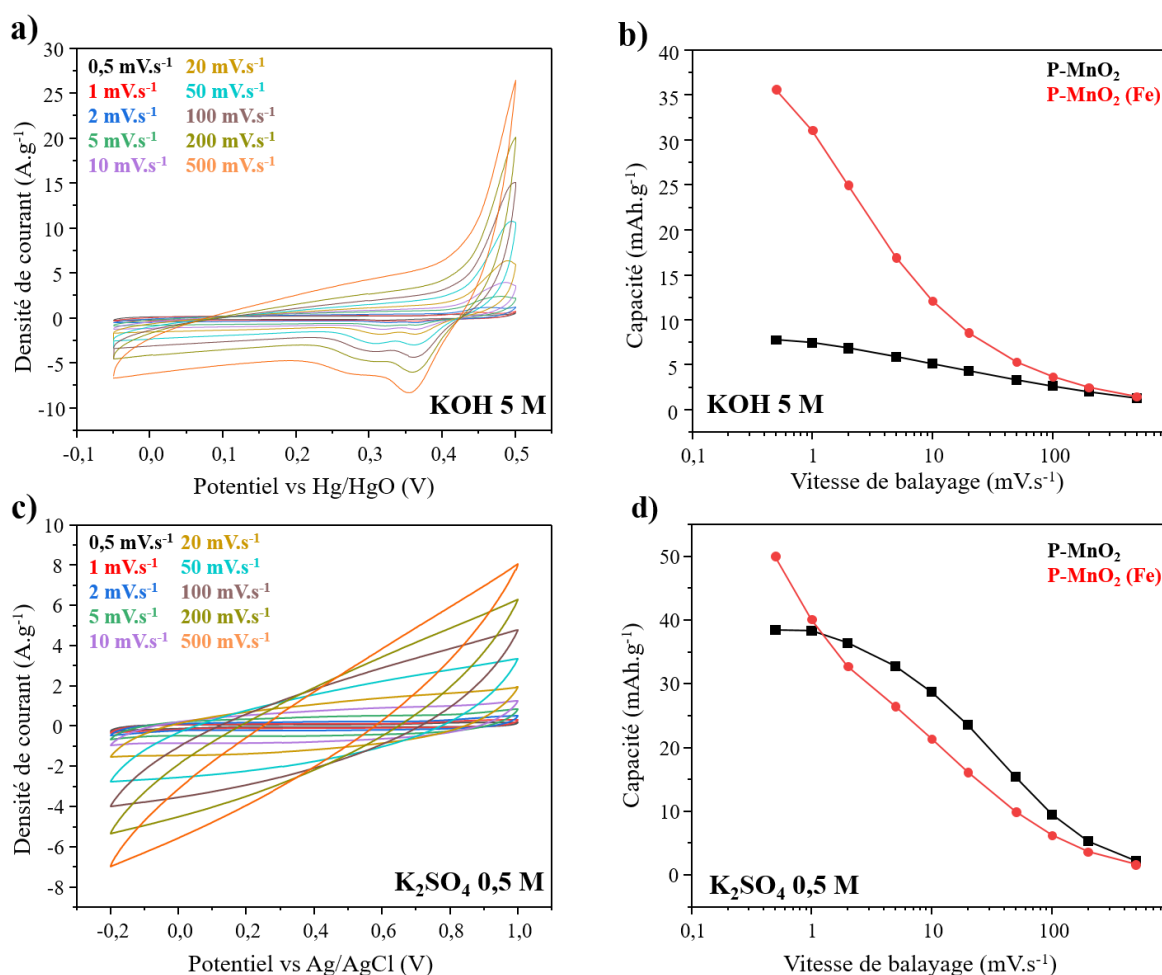


Figure 5-22 : Voltamogrammes de 0,5 à 500 mV.s⁻¹ de la phase P-MnO₂ (Fe) et comparaison de ses valeurs de capacité avec celles de la birnessite plaquettaire initiale P-MnO₂ dans KOH 5 M et K₂SO₄ 0,5 M.

En milieu basique, la capacité délivrée par le matériau contenant du fer est 5 fois plus grande que celle du matériau initial sans fer au plus bas régime. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la forme globale des courbes se rapproche d'une ellipse et les pics redox voient leur intensité diminuer, bien qu'étant toujours visibles entre 0,3 et 0,5 V à 500 mV.s⁻¹. Cette

évolution se traduit par une baisse importante de la capacité du composé P-MnO₂ (Fe) en fonction du régime, observable sur la Figure 5-22 b), qui passe de 37 mAh.g⁻¹ à 2 mAh.g⁻¹ et se rapproche ainsi de la capacité de la birnessite de départ à haut régime. Les réactions d'oxydoréduction mises en jeu pour le composé échangé sont donc clairement favorisées pour de faibles vitesses et sont cinétiquement limitées pour des hautes vitesses. Ce comportement vient confirmer la nature redox de l'augmentation de capacité en présence de fer. En milieu neutre, la différence de capacité observée entre le matériau au fer et la phase initiale sans fer, est à l'évidence bien inférieure en comparaison au milieu basique ; elle reste en faveur de la phase au fer pour le plus bas régime (20% plus élevée) mais c'est la phase initiale sans fer qui devient la plus performante dès que le régime augmente. Ce comportement montre que les îlots d'oxyhydroxyde de fer ne sont pas bénéfiques pour les performances en milieu neutre alors qu'ils apportent une plus-value importante pour le stockage faradique du matériau en milieu KOH.

5.3.1.3. Cyclabilité

L'introduction d'îlots de fer entre les feuillets de manganèse conduit ainsi à une augmentation intéressante de capacité notamment pour le composé P-MnO₂ (Fe). Afin de tester la stabilité de la capacité sur la durée, des cyclages galvanostatiques à 1 A.g⁻¹ dans KOH 5 M et K₂SO₄ 0,5 M ont été réalisés ; les résultats sont présentés sur la Figure 5-23.

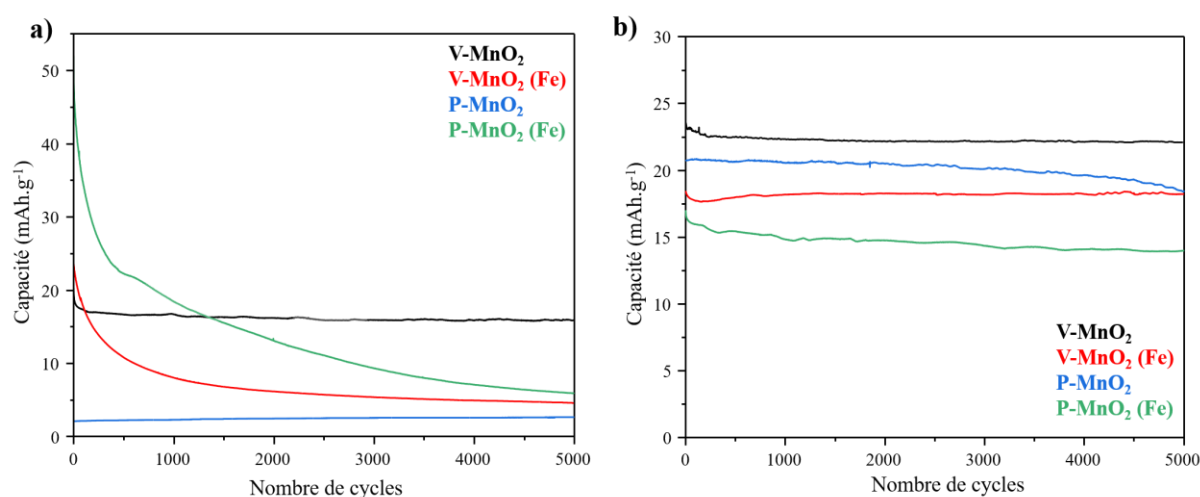


Figure 5-23 : Cyclages galvanostatiques dans a) KOH 5 M et b) K₂SO₄ 0,5 M des composés contenant du fer préparés par échange et des birnessites de départ.

Dans KOH 5 M, les deux composés échangés contenant du fer présentent sur les premiers cycles une amélioration significative de capacité par rapport aux phases de référence sans fer. Malheureusement, la capacité décroît dès les premiers cycles. Cette observation est particulièrement remarquée pour P-MnO₂ (Fe) qui commence à plus de 45 mAh.g⁻¹ et finit par atteindre moins de 10 mAh.g⁻¹ après 5000 cycles. Bien que la capacité chute fortement, la capacité de P-MnO₂ (Fe) reste néanmoins largement supérieure à celle de la birnessite plaquettaire qui montre une capacité autour de 2-3 mAh.g⁻¹. L'homologue échangé de morphologie voilaire V-MnO₂ (Fe) se comporte de la même façon que P-MnO₂ (Fe), avec des valeurs de capacité plus basses. Partant de 24 mAh.g⁻¹, la capacité finit par chuter à 5 mAh.g⁻¹ après 5000 cycles. Contrairement au composé plaquettaire, le matériau voilaire V-MnO₂ montre une capacité supérieure à son homologue échangé au fer, excepté sur les premiers cycles. La chute progressive de la capacité des phases échangées contenant du fer peut s'expliquer probablement par une dégradation du matériau au cours du cyclage, et notamment une dégradation ou une sortie des îlots à base de fer. La meilleure capacité des phases échangées par rapport aux phases initiales en début de cyclage peut provenir d'une activité électrochimique du fer dans le feuillet MnO₂ ou des îlots d'oxyhydroxyde de fer présents entre les feuillets. Des caractérisations supplémentaires seront nécessaires pour comprendre l'ensemble des processus mis en jeu lors du cyclage des phases échangées.

Dans K₂SO₄ les capacités sont quasi-stables quel que soit le matériau sur 5000 cycles. Cependant, les phases échangées montrent des performances inférieures aux composés de référence. On peut supposer que la présence des îlots d'oxyhydroxyde de fer intercalés entre les feuillets de MnO₂ bloque vraisemblablement l'insertion et la désinsertion des ions alcalins dans K₂SO₄, ce qui peut expliquer que les composés échangés enregistrent des capacités inférieures aux composés initiaux. De plus en raison de leur inactivité, les îlots de fer pénalisent la capacité massique.

Au vu des résultats obtenus ici, l'introduction d'îlots d'oxyhydroxyde de fer entre des feuillets MnO₂ conduisant à une phase de type asbolane Mn-Fe apparaît prometteuse pour augmenter significativement la capacité, tout au moins sur les premiers cycles. Néanmoins, les enjeux sont de i) choisir une morphologie de birnessite initiale adaptée au processus d'échange, comme des plaquettes, ii) comprendre les mécanismes de stockage de charge impliquant les îlots d'oxyhydroxyde de fer iii) comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux lors du cyclage et stabiliser les îlots à base de fer entre les feuillets MnO₂. Nos travaux sur les phases asbolane au fer font écho à ceux réalisés précédemment au laboratoire par Tiphaine Tailliez

lors de sa thèse sur des phases asbolane au cobalt, synthétisés par échange de phases birnessites en milieu nitrate de cobalt [203]. Des phases asbolane constituées d'un empilement alternatif de feuillets $(\text{Mn}, \text{Co}^{3+})\text{O}_2$ et d'îlots $\text{Co}(\text{OH})_2$ avaient été obtenues. Les études effectuées avaient montré que les îlots participent activement au processus électrochimique en milieu KOH, notamment car ils mettent en jeu une excellente conduction protonique, ce qui conduit à une augmentation remarquable de capacité massique d'un facteur 8 par rapport à la birnessite précurseur sans cobalt, avec une très bonne rétention en capacité (83 %) après 3000 cycles. Sur la base de ces résultats, il pourrait être intéressant, pour stabiliser les îlots à base de fer dans nos matériaux, de « designer » des phases asbolane incorporant à la fois des îlots à base de fer et de cobalt, mixtes ou séparés. Une autre solution, inspirée du comportement thermique des hydroxydes doubles lamellaires [254,255], pourrait consister à réaliser des traitements thermiques contrôlés des phases asbolane Mn-Fe afin de « greffer » les îlots d'oxyhydroxydes de fer aux feuillets MnO_2 par substitution d'oxygène, générant ainsi une « soudure par point » des îlots à base pour les immobiliser et les stabiliser dans la structure.

5.3.2. Propriétés électrochimiques des composés céramiques

5.3.2.1. Voltamétrie à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Comme pour les composés synthétisés par échange ionique en milieu nitrate de fer, deux électrolytes ont été testés (KOH 5 M et K_2SO_4 0,5 M) lors de cette étude électrochimique. Les profils de voltamétrie cyclique sont reportés sur la Figure 5-24.

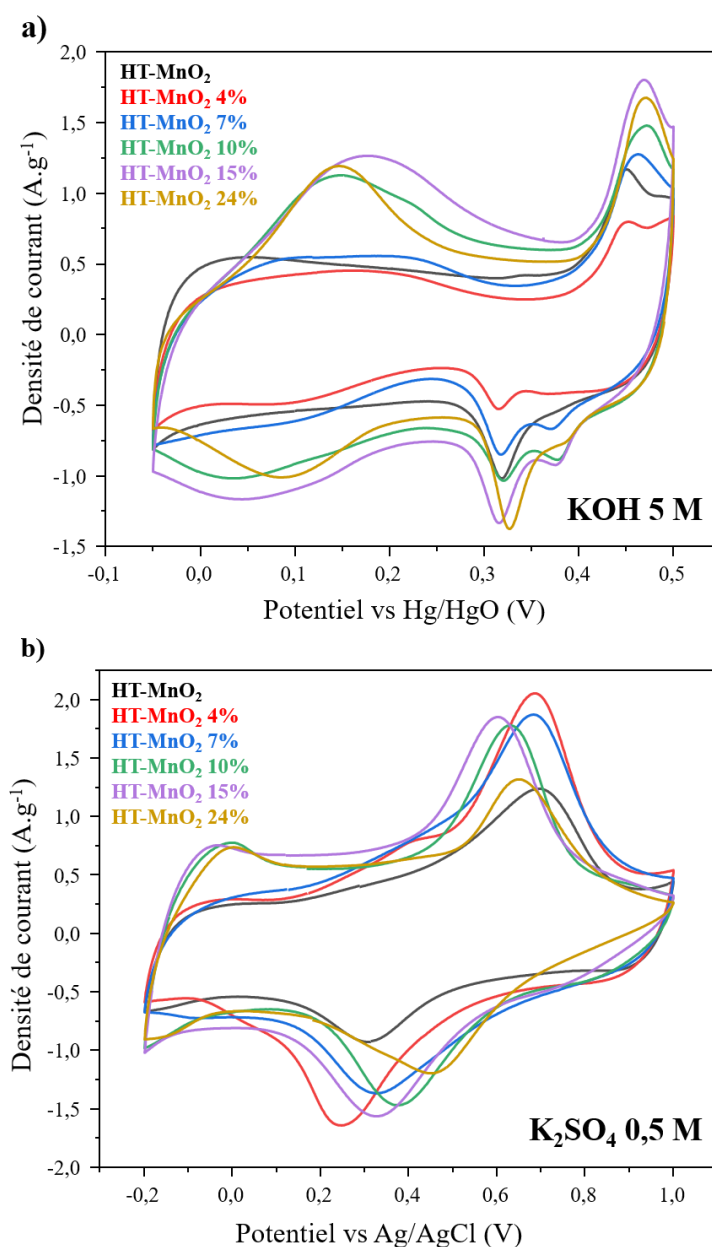


Figure 5-24 : Voltamétrie cyclique à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ des composés obtenus par synthèse céramique dans a) KOH 5 M et b) K_2SO_4 0,5 M.

Pour les cyclages réalisés dans KOH 5 M (Figure 5-24 a)), le profil électrochimique du matériau HT-MnO₂ est similaire à ceux de P-MnO₂ et V-MnO₂, présentés précédemment (Figure 5-21). Le comportement est majoritairement pseudocapacitif, caractérisé par une enveloppe rectangulaire. En plus de cette enveloppe, un couple de pics redox d'amplitude modérée est présent entre 0,3 et 0,5 V, correspondant à l'insertion/désinsertion de K^+ dans la structure. Pour les compositions 4% et 7% de fer, le profil est identique au matériau HT-MnO₂. À partir de

10%, le profil électrochimique est modifié. Le comportement redox est amplifié avec l'apparition d'un pic en oxydation et en réduction entre -0,05 et 0,2 V.

Plusieurs facteurs peuvent être pris en compte pour expliquer ces changements sur le comportement électrochimique de ces phases. Tout d'abord le fer, présent sous forme Fe^{3+} dans le feuillet MnO_2 , peut être actif électrochimiquement comme le manganèse au cours des cycles de charge/décharge. Son activité électrochimique peut avoir lieu aux potentiels lors des processus redox entre -0,05 et 0,2 V ou 0,3 et 0,5 V comme nous pouvons l'observer sur la Figure 5-24. Une étude préliminaire par spectroscopie Mössbauer a été effectuée sur des électrodes cyclées et maintenues à 0,45 V. Les résultats, non présentés dans ce manuscrit, confirment l'activité électrochimique du fer avec la formation de Fe^{4+} en charge à ce potentiel. À ce stade nous ne pouvons pas encore déterminer à quel potentiel la réaction se produit. Des caractérisations supplémentaires sur des électrodes cyclées à différents potentiels et une étude de spectroscopie Mössbauer operando seraient particulièrement intéressantes pour comprendre l'activité électrochimique au cours du cyclage. Dans la littérature, l'oxydation de Fe^{3+} en Fe^{4+} n'a jamais été observée pour des birnessites au fer. La conversion de Fe^{3+} en Fe^{4+} n'a à notre connaissance pas été mise en évidence dans des oxydes de fer. En général les oxydes de fer ne cyclent pas sur les mêmes fenêtres de potentiel et mettent en jeu la conversion de Fe^{2+} en Fe^{3+} [256–262]. Des précédents travaux dans le groupe ont montré la conversion de Fe^{3+} en Fe^{4+} dans des matériaux de type hydroxyde de nickel substitué au fer [263].

Ensuite, nous pouvons également discuter de la symétrie du site de l'alcalin. En effet, l'apparition des pics redox semble coïncider avec le changement de site de l'ion potassium que l'on a pu observer avec les affinements Rietveld. Un ion alcalin (comme le K^+ dans notre cas) est plus mobile lorsqu'il se situe en site prismatique plutôt qu'en site octaédrique car les prismes occupés par l'alcalin partagent entre eux des faces alors que ce sont les arêtes qui relient les octaèdres de l'interfeuillet. Ainsi, pour passer d'un site octaédrique à un autre, l'alcalin doit passer par un site tétraédrique, cela requiert une grande énergie d'activation. Les phases de type P possèdent ainsi de meilleures conductivités ioniques que les phases de type O [264]. Les phases HT- MnO_2 10%-15% et 24% étant de type P, ces considérations peuvent expliquer le nouveau couple de pic redox apparaissant entre -0,05 et 0,2 V. Dans le cas de HT- MnO_2 , bien que le potassium soit en site prismatique, la présence de Mn^{3+} entre les feuillets MnO_2 peut limiter les réactions d'insertion/désinsertion dans ce matériau, pouvant ainsi expliquer le comportement majoritairement pseudocapacitif.

En ce qui concerne les mesures effectuées dans le milieu K_2SO_4 (Figure 5-24 b), HT-MnO₂ présente un profil similaire à ses homologues V-MnO₂ et P-MnO₂ (Figure 5-21). Les pics redox sont placés à 0,7 V en oxydation et à 0,3 V en réduction. L'ajout du fer au cours de la synthèse ne provoque pas de pics redox supplémentaires. À l'exception du matériau HT-MnO₂ 24%, les composés MnO₂-Fer présentent des pics redox nettement plus intenses, le comportement faradique est donc plus important dans ces phases par rapport à la phase de départ HT-MnO₂. On remarque également que l'écart entre les deux pics en oxydation et en réduction diffère en fonction du matériau. Par rapport au composé HT-MnO₂, l'écart entre les pics redox est inchangé pour les composés HT-MnO₂ 4% et 7%. Pour les 3 autres phases, cet écart est plus faible, révélant ainsi une polarisation et une résistivité plus faibles pour les composés HT-MnO₂ 10%-15% et 24%. Nous pouvons noter également que ces polarisations semblent être liées à la symétrie du site de l'alcalin. En effet, pour les phases au fer avec le potassium en site prismatique, l'écart entre les pics redox est plus faible que pour les homologues avec le potassium en site octaédrique. Une étude de spectroscopie d'impédance permettrait de confirmer ces hypothèses.

Notons que, ainsi que reporté dans la littérature, les phases birnessites au fer issues des travaux de Liu [73] ne montrent pas de pics redox aussi marqués, le comportement étant majoritairement pseudocapacitif. Ces différences peuvent être attribuées à la structure (monoclinique) et à la morphologie (plaquettes nanométrique) de leurs composés, qui diffèrent des matériaux de ce chapitre.

5.3.2.2. Voltamétrie à différents régimes

Pour mieux comprendre les mécanismes électrochimiques mis en jeu pour les birnessites céramiques au fer, différentes vitesses de balayages ont été appliquées. Les voltamogrammes enregistrés pour le composé HT-MnO₂ 15% dans KOH et K_2SO_4 sont reportés respectivement sur les Figure 5-25 a) et c) et les capacités calculées sur la base des voltamogrammes sont comparés à celles du composé de référence HT-MnO₂ sur la Figure 5-25 b) et d).

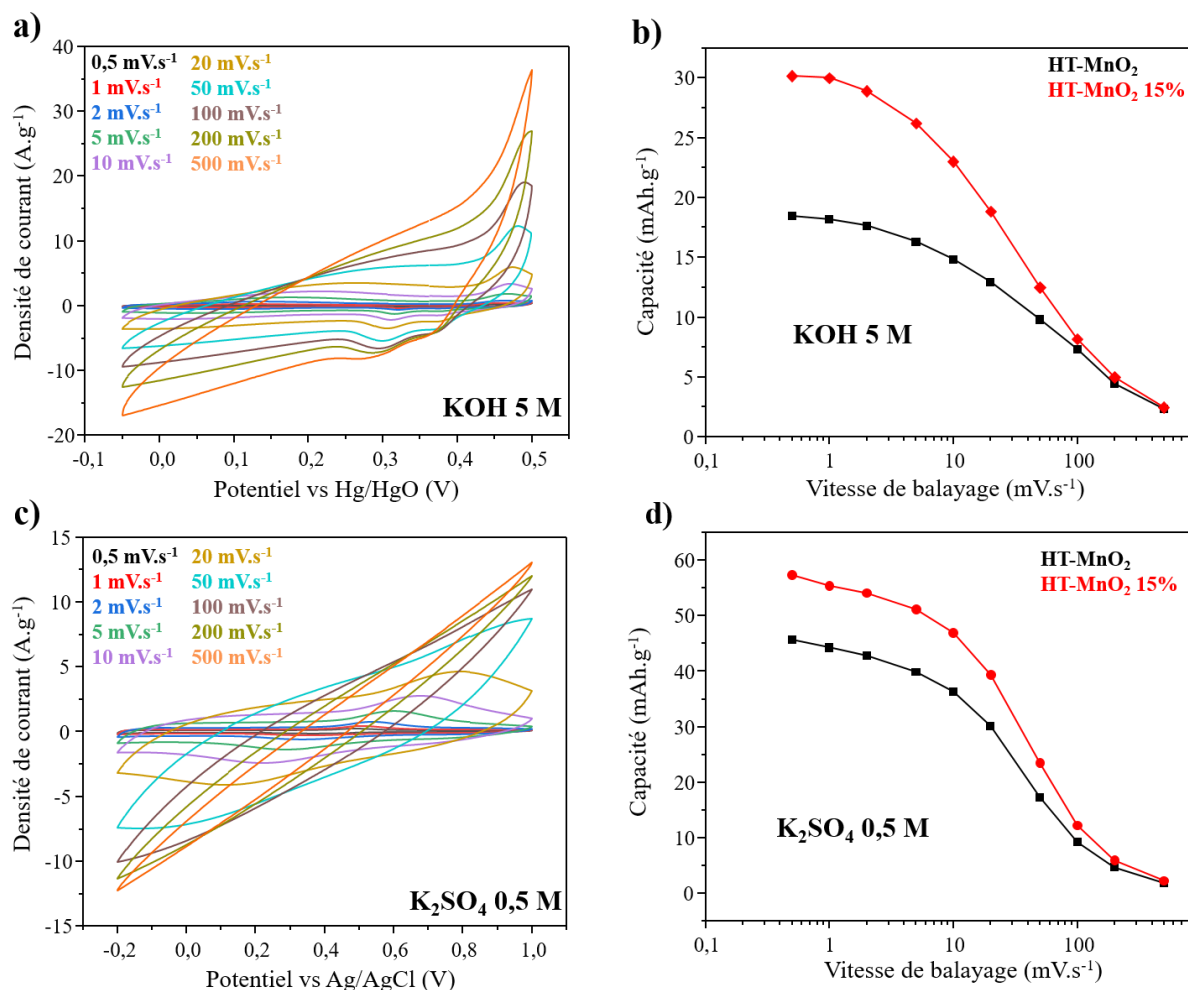


Figure 5-25 : Voltamogrammes enregistrés de 0,5 à 500 mV.s⁻¹ pour la phase HT-MnO₂ 15% et comparaison des valeurs de capacité de la birnessite HT-MnO₂ avec HT-MnO₂ 15% dans a) et b) KOH, c) et d) K₂SO₄.

Lorsque la vitesse de balayage passe de 0,5 à 500 mV.s⁻¹, les composés enregistrent des pertes très importantes de capacités. Dans KOH 5 M, il y a une perte de 88 et 92% de capacité respectivement pour HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 15% et dans K₂SO₄ 0,5 M les deux matériaux perdent 96% de leur capacité. Ces pertes de capacités élevées concordent avec le comportement pseudocapacitif et faradique qui met en jeu des réactions d'oxydoréductions limitées par les facteurs cinétiques.

5.3.2.3. Cyclabilité

Les composés contenant du fer obtenus par voie céramique présentant des améliorations intéressantes de capacités, il faut maintenant confirmer cette amélioration de capacité par

cyclage galvanostatique. Les variations des capacités mesurées en régime galvanostatique à 1 A.g⁻¹ dans KOH 5 M et à 3 A.g⁻¹ dans K₂SO₄ 0,5 M sont représentées sur la Figure 5-26.

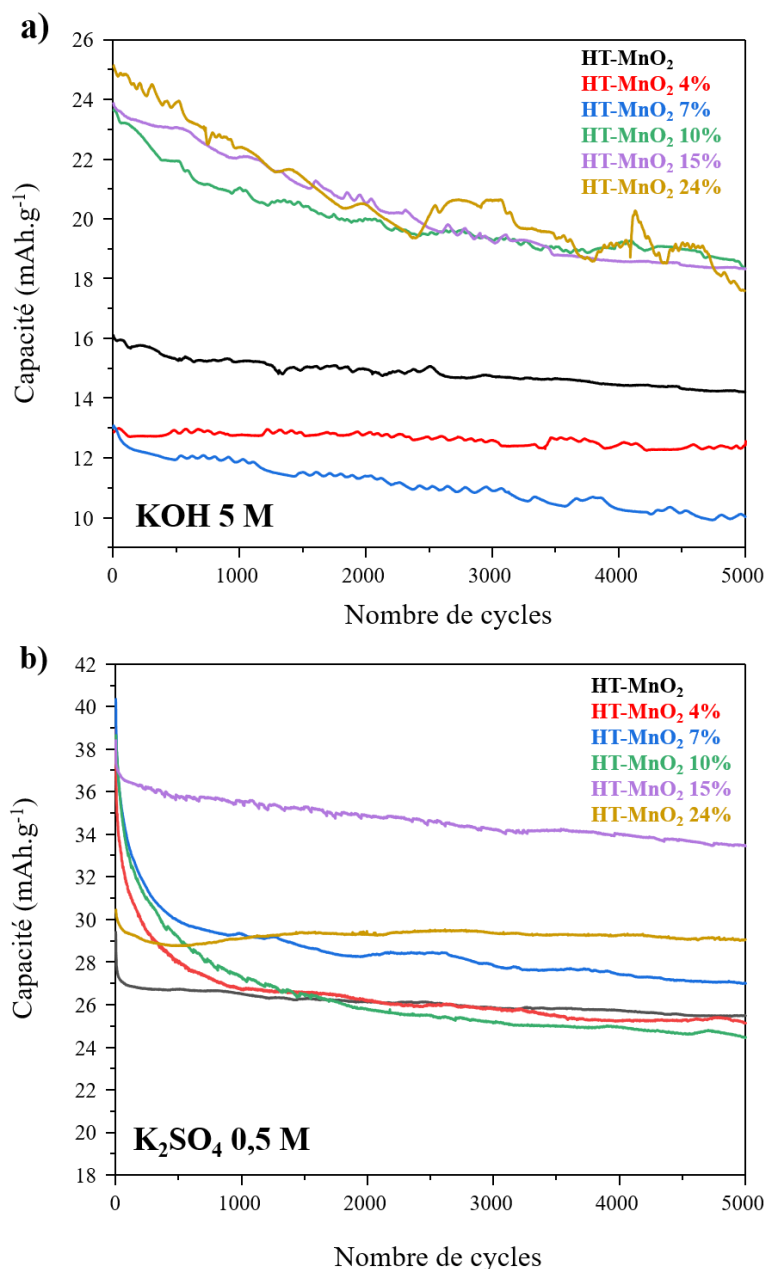


Figure 5-26: Cyclages galvanostatiques des composés céramiques dans a) KOH 5 M et b) K₂SO₄ 0,5 M.

Dans KOH 5 M, la birnessite HT-MnO₂ possède une capacité de 14 mAh.g⁻¹ après 5000 cycles. Les deux matériaux HT-MnO₂ 4% et 7% de fer enregistrent des capacités plus faibles que le matériau sans fer HT-MnO₂ avec respectivement 13 et 10 mAh.g⁻¹ au bout de 5000 cycles de charge/décharge. Pour les 3 autres composés, la capacité est augmentée d'environ 50%

indépendamment du taux de fer dans le composé. Débutant à 25 mAh.g⁻¹, la capacité finit par chuter autour de 18 mAh.g⁻¹, soit un peu plus de 25% de capacité perdue au cours du cyclage.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces changements concernant la capacité des phases HT-MnO₂ X% dans KOH 5 M. Comme nous l'avons vu dans la littérature [73], l'ajout de fer au sein de la structure MnO₂ peut entraîner une réduction du gap entre la bande de valence et la bande de conduction ainsi qu'une augmentation de la conductivité électronique des phases. Ces deux paramètres sont bénéfiques pour les propriétés électrochimiques. À l'heure actuelle les premières mesures de conductivités effectuées ne se sont pas montrées concluantes. Ainsi que mentionné dans la section 5.3.2.1, l'activité électrochimique du fer (apparition de Fe⁴⁺ en charge) a été montrée par des expériences préliminaires dans les phases céramiques grâce à la spectroscopie Mössbauer. Par son activité électrochimique, le fer peut contribuer à l'amélioration de la capacité des composés. Cependant l'augmentation de capacité n'est constatée qu'à partir du ratio Fe/Mn=10%. Ainsi l'activité électrochimique n'est sûrement pas le seul facteur pouvant expliquer les performances. La symétrie de l'ion alcalin semble également jouer un rôle important au cours des cyclages. En effet c'est avec le potassium en site prismatique que l'on retrouve les capacités les plus élevées pour les composés HT-MnO₂ 10%-15% et 24%. Les composés HT-MnO₂ 4% et 7% dont le potassium est localisé en site octaédrique possède les capacités les plus basses. On peut également noter que la présence de Mn³⁺ dans l'espace interfeuillet du matériau HT-MnO₂ limite les performances du matériau avec une capacité proche des composés HT-MnO₂ 4% et 7%. Les capacitances obtenues sont assez éloignées des travaux de Gao et al. [202] qui ont obtenu une capacitance de 627,3 F.g⁻¹ contre environ 117 F.g⁻¹ (18 mAh.g⁻¹) pour le meilleur de nos composés au fer. Leur composition d'électrode diffère des travaux présentés dans ce manuscrit avec 70/20/10 pour Gao contre 80/15/5 pour ces travaux. De plus ils ne renseignent pas le grammage de leurs électrodes, sachant que l'on utilise des grammages conséquents de 10 mg.cm⁻² pour nos composés, rendant la comparaison difficile.

Dans K₂SO₄, à part pour HT-MnO₂ 24%, les phases au fer enregistrent une amélioration de capacité de plus de 30% par rapport au composé référence exempt de fer HT-MnO₂. Pour les matériaux HT-MnO₂ 4, 7 et 10%, les capacités augmentent respectivement jusqu'à 39, 40,5 et 39 mAh g⁻¹ mais diminuent fortement dès les premiers cycles, probablement à cause d'une réorganisation dans le matériau ou une phase d'activation.

Après 5000 cycles, ces composés perdent plus de 30% de capacité et reportent des valeurs de 25, 27, 24,5 mAh.g⁻¹ respectivement pour HT-MnO₂ 4, 7 et 10%. À partir de 15% de fer, la

capacité semble se stabiliser, HT-MnO₂ 15% enregistre une diminution de 15% de sa capacité initiale environ et atteint une capacité de 34 mAh.g⁻¹. Enfin le composé HT-MnO₂ 24%, partant d'une valeur initiale de capacité plus faible de 29 mAh.g⁻¹, voit sa capacité stable sur 5000 cycles. Dans cet électrolyte K₂SO₄, contrairement à KOH, l'augmentation de la capacité ne semble pas être liée au site de l'alcalin. L'activité électrochimique du fer peut également être écartée, il n'y a pas d'activité électrochimique pour ce dernier dans K₂SO₄ comme le montreront les résultats de la section 5.3.2.4.1. L'amélioration de la capacité provient sûrement d'une conductivité électronique meilleure pour les phases possédant du fer, et d'une résistivité plus faible. Des caractérisations supplémentaires (mesures de conductivité électronique, EIS) devront être effectuées pour démontrer, affirmer ou infirmer ces hypothèses.

Pour rappel, les travaux de Liu et al. [73] ont présenté un matériau avec une capacitance de 110 F.g⁻¹ au bout de 6000 cycles à 5 A.g⁻¹ dans Na₂SO₄ 1 M (-0,1-0,9 V par rapport à SCE) avec un grammage d'électrode similaire aux travaux de ce chapitre. En comparaison avec nos composés, HT-MnO₂ 15% reporte une capacitance tout à fait comparable de 102 F.g⁻¹ (34 mAh.g⁻¹) dans K₂SO₄ 0,5 M. Le petit écart de capacitance peut s'expliquer par la composition de l'électrode. En effet, Liu et al. utilisent un taux d'additif conducteur de 20% pour leurs électrodes contre 15% pour les matériaux de ce manuscrit.

Quel que soit l'électrolyte utilisé, le fer apporte une amélioration significative de capacité. Il faut maintenant comprendre quel est le rôle du fer lors du cyclage.

5.3.2.4. Mesure operando

Des mesures XANES operando ont été effectuées pour vérifier l'hypothèse de la possible activité électrochimique du fer grâce à la cellule operando prêter par Camille Douard et Olivier Crosnier de l'Institut des Matériaux de Nantes.

Pour avoir le meilleur signal possible au seuil K du fer, les mesures ont été effectuées sur le composé à plus haute tenue en fer, soit HT-MnO₂ 24%. Les profils de voltamétrie cyclique à 2 mV.s⁻¹ dans K₂SO₄ 0,5 M sont comparés à ceux de l'homologue HT-MnO₂ (Figure 5-27).

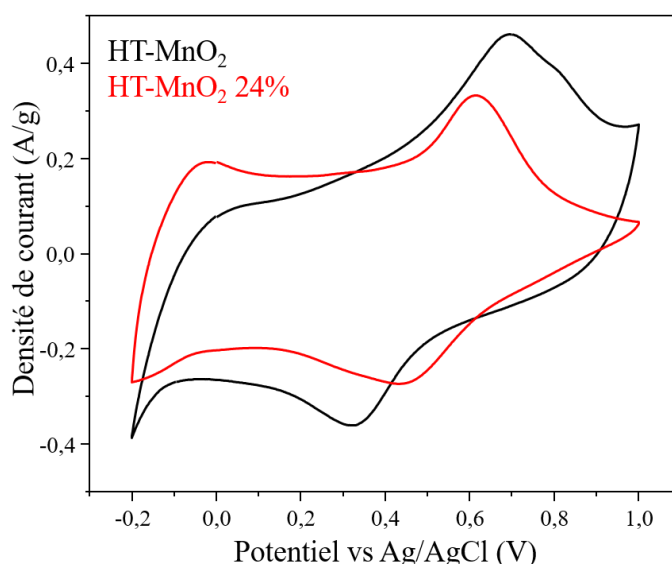


Figure 5-27 : Voltamétries cycliques des composés HT-MnO₂ (noir) et HT-MnO₂ 24% (rouge) à 2 mV.s⁻¹ dans K₂SO₄ 0,5 M.

Les deux composés présentent un profil similaire dans K₂SO₄ 0,5 M. On voit clairement des pics d'oxydo-réduction pour HT-MnO₂ à ~ 0,7 V en oxydation et ~ 0,3 V en réduction vs Ag/AgCl. Ces pics ne sont pas aux mêmes potentiels pour le composé substitué au fer. L'écart de potentiel est diminué et on retrouve les pics à ~ 0,6 V en oxydation et ~ 0,4 V en réduction vs Ag/AgCl. Par intégration de l'aire du voltamogramme, HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 24% reportent respectivement une capacitance de 100 F.g⁻¹ (33,4 mAh.g⁻¹) et 83 F.g⁻¹ (27,6 mAh.g⁻¹). Nous remarquons que la tendance est inversée par rapport aux données de la Figure 5-24. Ce phénomène peut s'expliquer par un régime différent (5 mV.s⁻¹ à la Figure 5-24 contre 2 mV.s⁻¹ ici sur la Figure 5-27), une géométrie des électrodes et un grammage différent, un volume d'électrolyte moindre ainsi que par le fait qu'il s'agit ici du premier cycle (Figure 5-27).

5.3.2.4.1. Spectres XANES du fer du composé HT-MnO₂ 24%

Pour répondre à la question de l'activité électrochimique du fer, les mesures operando XANES ont été effectuées aux seuils K du manganèse et du fer sur le composé HT-MnO₂ 24%. Les spectres XANES ont été acquis pendant les mesures de voltamétrie cyclique. Les courbes de voltamétrie cyclique avec les différents potentiels explorés sont présentées sur la Figure 5-28 a) et les spectres XANES du fer correspondants sont rassemblés sur la Figure 5-28 b).

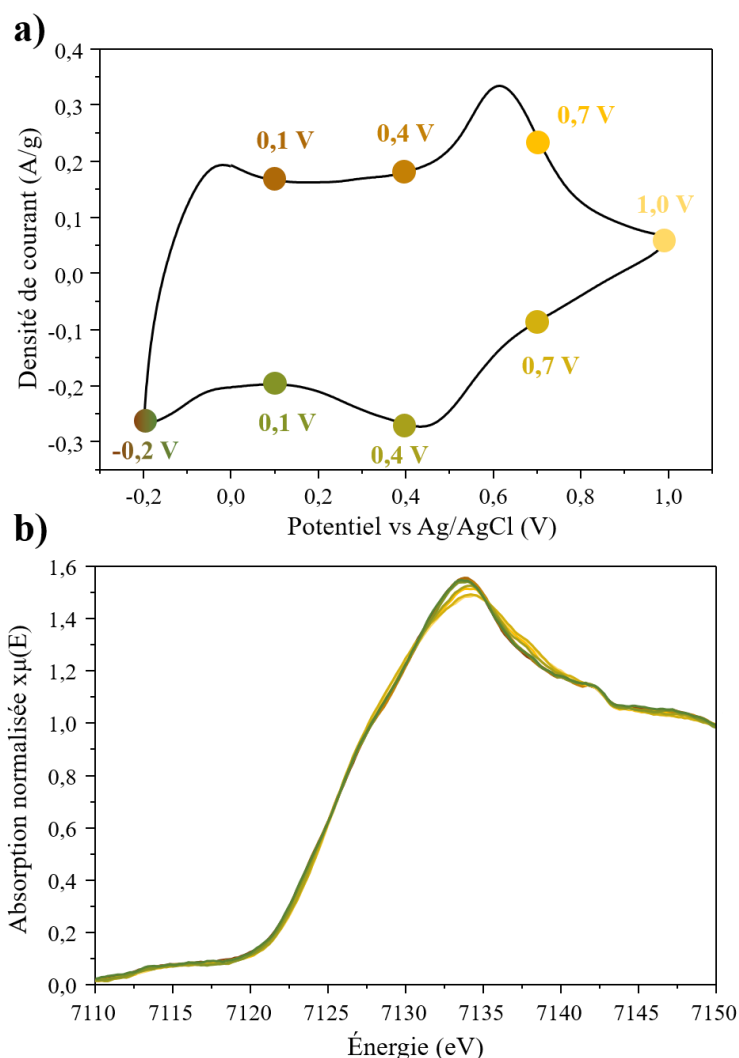


Figure 5-28 : a) Voltamétrie cyclique du composé HT-MnO₂ 24% et b) spectres XAS du fer aux différents points de potentiels renseignés sur la courbe de voltamétrie cyclique enregistrée pour le composé HT-MnO₂ 24%.

Comme le montrent les spectres XANES du fer sur la Figure 5-28 b), il n'y a pas de décalage en énergie sur la position de seuil du fer, donc nous pouvons conclure que l'état d'oxydation du fer ne change pas lors du cyclage. Seul l'environnement change en allant à haut potentiel, comme le suggère l'évolution des profils des spectres. Le fer n'est donc pas électrochimiquement actif dans l'électrolyte K₂SO₄. De manière générale, il améliore les performances des matériaux en permettant probablement au manganèse d'échanger plus d'électrons, en diminuant la résistivité du matériau.

5.3.2.4.2. Spectres XANES du manganèse des composés HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 24%

Après avoir étudié le comportement autour de fer, nous allons étudier l'effet de la substitution en fer sur le comportement des ions manganèse en comparant directement les composés HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 24%. Les courbes voltamétriques ainsi que les spectres XANES du manganèse pris à différents potentiels sont rassemblés sur la Figure 5-29.

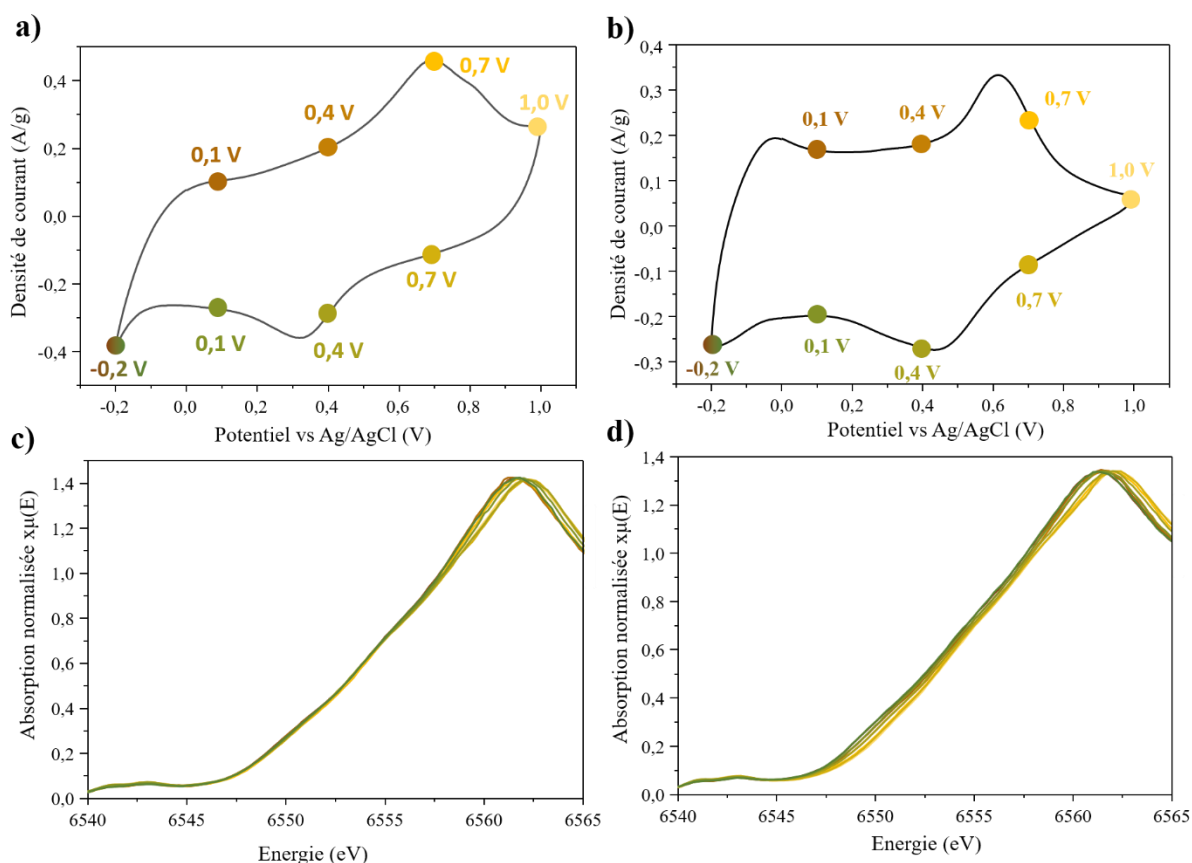


Figure 5-29 : Voltamétries cycliques des phases a) HT-MnO₂, b) HT-MnO₂ 24% et spectres XAS au seuil K du Mn aux différents points de potentiels renseignés sur le voltamogramme des phases c) HT-MnO₂ et d) HT-MnO₂ 24%.

Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre au vu des valeurs de capacitances, les spectres XANES obtenus pour le composé HT-MnO₂ montrent seulement une variation de l'environnement du manganèse. Le degré d'oxydation ne semble pas être influencé au cours du cyclage. Les valeurs en énergie relevées à 0,6 de l'adsorption normalisée sont reportées sur la Figure 5-30 et nous observons une très faible variation de l'énergie au cours du cyclage, inférieure à 0,15 eV entre -0,2 et 1,0 V vs Ag/AgCl.

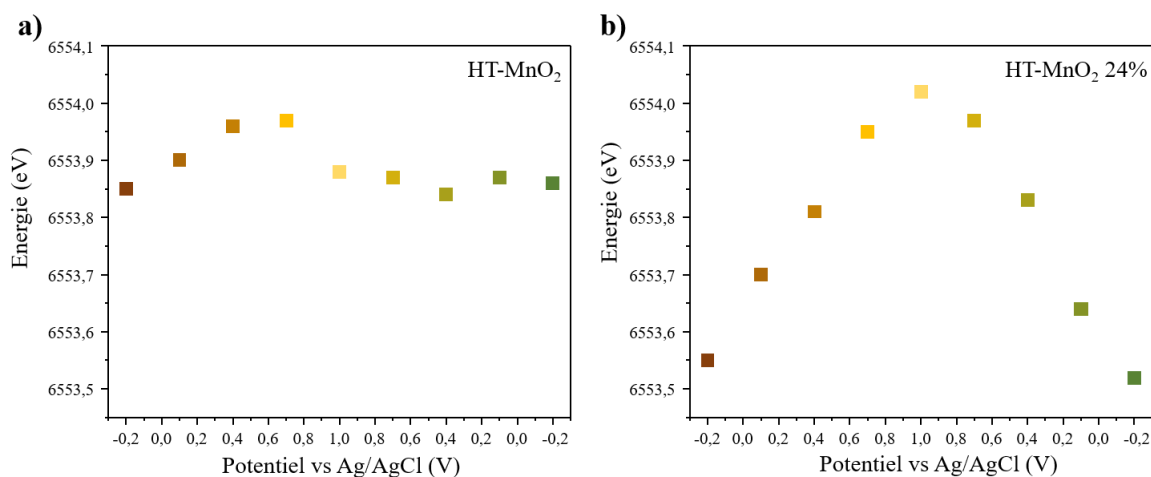


Figure 5-30 : Variation de l'énergie shift en fonction du potentiel pour a) HT-MnO₂ et b) HT-MnO₂ 24%

A l'inverse de HT-MnO₂, la phase substituée au fer HT-MnO₂ 24% présente une variation significative de l'énergie bien que la capacitance du composé soit inférieure. Entre -0,2 et 1,0 V l'écart en énergie est de 0,5 eV, ce qui permet de voir un changement de degré d'oxydation du manganèse de 3,62 à 3,74, calculé avec la courbe de calibration obtenue dans la section 5.2.6.1.

Pour expliquer cette différence, nous pouvons calculer le nombre d'électrons échangés grâce au calcul de la capacitance déterminée par le voltamogramme de la Figure 5-27. Pour HT-MnO₂ on peut échanger au maximum 0,33 électron, grâce à la conversion du Mn³⁺ en Mn⁴⁺, contre 0,26 pour HT-MnO₂ 24%. En résumé, 0,13 électrons pour 1 manganèse et 0,12 électrons pour 0,76 manganèse sont échangés dans le HT-MnO₂ et HT-MnO₂ 24% respectivement, 1 et 0,76 étant le nombre de manganèse dans feuillet déterminé par ICP. En ramenant à 1 manganèse pour HT-MnO₂ 24% cela donnerait 0,15 électron échangé pour 1 manganèse. Ainsi le nombre d'électrons échangés est similaire entre les deux matériaux, le calcul de capacitance ne permet pas d'expliquer pourquoi dans un cas on ne voit qu'un changement d'environnement (HT-MnO₂) et dans l'autre un changement significatif du degré d'oxydation (HT-MnO₂ 24%) sachant que les composés échangent un nombre similaire d'électrons lors du cyclage.

En termes de valeurs absolues, c'est 0,87 manganèse « inactif » pour 1 métal de transition dans HT-MnO₂ contre 0,68 manganèse pour la phase à 24% de fer. Ainsi le composé HT-MnO₂ possède environ 0,2 manganèse inactif de plus par rapport à HT-MnO₂ 24%. Ce surplus de manganèse inactif électrochimiquement pour HT-MnO₂ peut ainsi perturber le signal et empêcher de voir le changement de degré d'oxydation Mn³⁺ en Mn⁴⁺ de la phase HT-MnO₂.

En conséquence, il est possible que le changement de degré d'oxydation du manganèse dans HT-MnO₂ ne puisse être observé en raison de la présence d'une quantité notable de manganèse inactif.

5.4. Conclusion du 5^{ème} chapitre

Ce chapitre a mis en évidence l'incorporation de fer au sein de la phase birnessite par deux voies de synthèse : la première, par synthèse céramique, impliquant la réaction de KMnO₄ avec du nitrate de fer à 800°C (HT-MnO₂ X%) et la seconde, par échange ionique, issue du séjour de phases birnessites précurseurs de morphologie plaquettaire ou voilaire dans une solution concentrée de nitrate de fer (P/V-MnO₂ (Fe)).

Les résultats de diffraction des rayons X ont montré que, pour la voie céramique, une phase de type birnessite était toujours obtenue à l'issue de la synthèse indépendamment du taux de fer, mais les structures diffèrent selon le taux de fer. La phase de référence sans fer s'indexe avec une maille de symétrie hexagonale (HT-MnO₂), tandis que les matériaux possédant les taux de fer les plus bas (> 7%) sont monocliniques, et enfin pour les ratios les plus élevés (supérieur à 10%), la symétrie de ces phases est rhomboédrique. Pour la voie de synthèse par échange ionique en milieu nitrate de fer, les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase de type asbolane caractérisée par une distance interfeuille de 9,6 Å pour le composé P-MnO₂ (Fe), indiquant la présence d'îlots d'oxyhydroxydes de fer localisés entre les feuillets MnO₂.

En combinant différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Mössbauer, Raman et d'absorption X, le fer a pu être localisé avec précision pour les deux méthodes de synthèse. Le fer se place dans le feuillet MnO₂ pour la synthèse céramique (HT-MnO₂ X%) et substitue le manganèse. Pour les composés échangés (P/V-MnO₂ (Fe)), le fer, au degré d'oxydation 3+, se localise dans l'espace interfeuille sous la forme d'îlots se rapprochant du composé feroxyhyte FeOOH et dans le feuillet MnO₂.

L'effet du fer sur les performances électrochimiques des composés a pu être testé dans deux électrolytes, l'électrolyte basique KOH 5 M et l'électrolyte neutre K₂SO₄ 0,5 M. La voie céramique (HT-MnO₂ X%) conduit à des améliorations significatives sur les performances dans les deux électrolytes. Et c'est avec les taux de fer les plus élevés (sup à 10% de fer), que les

meilleures performances sont atteintes. En milieu basique, cette augmentation de capacité est à nuancer car la capacité décroît au cours du cyclage. Ces capacités supérieures pour les taux de fer plus élevés semblent être liées à une activité électrochimique du fer ($\text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Fe}^{4+}$) et la symétrie prismatique des sites interfeuillet de l'ion alcalin. Le cyclage en milieu neutre quant à lui montre que la capacité est améliorée et qu'elle est plus stable avec les plus hauts ratios de fer. Les mesures operando permettent d'affirmer que le fer n'est pas électrochimiquement actif lors du cyclage dans K_2SO_4 . L'augmentation de capacité provient d'une activité électrochimique plus importante du manganèse dans les composés birnessites au fer dans K_2SO_4 . Le fer semble promouvoir l'activité du Mn sans être impliqué, vraisemblablement parce qu'il doit améliorer les propriétés électroniques.

Les composés synthétisés par échange ionique présentent des résultats prometteurs dans KOH 5 M. La capacité est multipliée par plus de 10 fois pour la phase absolane P-MnO₂ (Fe) par rapport au composé précurseur P-MnO₂, malheureusement la capacité n'est pas stable et chute progressivement au cours du cyclage. L'enjeu pour les phases échangées sera de stabiliser la capacité dans KOH 5 M. Dans K_2SO_4 , la capacité n'est pas améliorée pour ce type de composés. La présence d'îlots d'oxyhydroxydes de fer dans l'espace interfeuillet vient probablement bloquer les potentielles réactions d'insertion/désinsertion des ions alcalins expliquant ainsi cette baisse de capacité.

L'ajout de fer dans les composés birnessites est prometteur sur l'amélioration des capacités, il sera intéressant par la suite de comprendre les mécanismes mis en jeu dans KOH 5 M pour les deux voies de synthèses afin de comprendre avec précision l'origine de l'augmentation de capacité. Il sera également crucial de réussir à stabiliser cette dernière au cours du cyclage en synthétisant des absolanes mixtes Fe-Co/Ni ou en effectuant une « soudure » des îlots de fer grâce à un traitement thermique. Les mesures operando ne pouvant pas être effectuées aisément en milieu basique, des caractérisations par spectroscopie Mössbauer après cyclage peuvent être envisagées au même titre que des mesures de spectroscopie Mössbauer operando. Une étude de spectroscopie d'impédance électrochimique sera mise en place pour mieux comprendre l'effet de la substitution du fer sur les phases birnessites pour les deux voies de synthèse.

Conclusion générale

Les principaux objectifs de cette thèse, divisés en trois parties, étaient centrés sur l'élaboration de nouveaux oxydes/oxyhydroxydes de métaux de transition pour les supercondensateurs. Ainsi le premier objectif s'est focalisé sur la synthèse et la nanostructuration de matériaux cobaltés en présence de différents liquides ioniques pour obtenir de meilleures performances électrochimiques. Le second objectif était d'élaborer des nanocomposites à partir de composés lamellaires de manganèse et de cobalt, possédant diverses morphologies, pour tirer le meilleur de chaque phase et obtenir un effet de synergie améliorant les performances électrochimiques. Enfin le 3^{ème} objectif de ce manuscrit s'est concentré sur le développement de phases birnessite δ -MnO₂ et asbolane dans lesquelles le fer a été incorporé par différentes voies et sur l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.

Ainsi que décrit dans le 3^{ème} chapitre de ce manuscrit, l'oxyhydroxyde de cobalt β (III)-CoOOH a été synthétisé par coprécipitation directe (méthode 1) et coprécipitation inversée (méthode 2) en présence de plusieurs liquides ioniques de type imidazolium bromure possédant différentes longueurs de chaînes alkyles (2, 6 et 10 carbones). L'ajout du liquide ionique ne change pas la structure des matériaux, et pour chaque synthèse la phase β (III)-CoOOH est obtenue pour les deux méthodes. Le changement de milieu de précipitation et la présence de liquide ionique ont permis de nanostructurer le matériau β (III)-CoOOH et d'obtenir une série de composés hybrides avec des surfaces spécifiques comprises entre 232 et 256 m².g⁻¹, parmi les plus grandes surfaces spécifiques reportées à ce jour dans la littérature pour ce matériau. Les données issues des spectroscopies XPS et infrarouge confirment de meilleurs taux de fonctionnalisation pour le liquide ionique possédant la plus longue chaîne (IL 10C), notamment grâce à son caractère plus hydrophobe et de sa plus grande mésoporosité. Lors de l'étude électrochimique menée dans l'électrolyte basique KOH, la nanostructuration induite par la méthode 2 (pH₇) améliore considérablement les performances électrochimiques. L'ajout du liquide ionique contribue également à l'amélioration significative des performances en favorisant l'adsorption et la désorption de protons. Ainsi, partant d'une capacité de 17 mAh.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ pour le composé sans liquide ionique β 3-pH₁₄, ce sont 42 mAh.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ qui sont atteints pour β 3-pH₇ (IL 10C) grâce à la nanostructuration et à l'amélioration des propriétés de transports induites par la fonctionnalisation de surface.

Au terme des travaux réalisés ici, il s'avère que les matériaux hybrides présentent différentes concentrations de liquide ionique qui influencent directement les performances électrochimiques des composés. Il sera intéressant par la suite de contrôler la concentration de liquide ionique, notamment en modulant sa quantité initiale dans le milieu de synthèse ou les temps de vieillissement des oxyhydroxydes de cobalt dans le milieu liquide ionique. Ainsi les composés pourraient présenter de plus grandes concentrations de liquide ionique et délivrer de meilleures performances électrochimiques. L'influence de la longueur de la chaîne alkyle du liquide ionique ayant été étudiée au cours de ce chapitre, il sera intéressant par la suite de jouer sur la partie anionique du liquide ionique en synthétisant de nouveaux matériaux hybrides avec des anions comme Cl^- , I^- ou encore BF_4^- par exemple.

Dans le 4^{ème} chapitre, trois birnessites de différentes morphologies ont été associées par exfoliation/réempilement à deux oxyhydroxydes de cobalt également de morphologies différentes, menant à six composites Mn-Co. Les multiples caractérisations morphologiques des matériaux réempilés ont démontré différents arrangements/homogénéités entre les différents objets au manganèse et au cobalt. La spectroscopie Nano-Auger, mise en œuvre en collaboration étroite avec nos collègues de l'IPREM à Pau, associée aux microscopies SEM et TEM, a été un outil essentiel pour déterminer les combinaisons optimales de nanoobjets. C'est en associant une birnessite avec une morphologie de voile ($\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2$) avec des plaquettes nanométriques d'oxyhydroxyde de cobalt ($\beta\text{-pH}_2$) que l'on obtient la meilleure répartition entre les nanoobjets. Cette homogénéité entre les objets influe directement sur les performances électrochimiques, plus les composés sont homogènes, plus les voltamogrammes sont rectangulaires et moins les composés sont résistifs. Le composite le plus homogène $\text{V}_\text{H}\text{-MnO}_2/\beta\text{-pH}_2$ montre les meilleures performances électrochimiques, notamment pour des vitesses de balayages élevées. Pour une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ce composite dénote une capacitance de $52,5 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ tandis que les autres ne dépassent pas $37 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. En comparant aux précurseurs initiaux et aux capacitances théoriques attendues, les composés réempilés dépassent les capacitances des précurseurs en allant à des vitesses supérieures à $10\text{-}20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ainsi que les capacitances théoriques attendues pour les composés réempilés quel que soit le régime, montrant ainsi un effet de synergie entre les deux composantes. Enfin les six composites ont également été étudiés par chronopotentiométrie, et ils démontrent tous une capacitance stable après 5000 cycles dans K_2SO_4 .

Dans la continuité de ces travaux, afin d'améliorer les performances électrochimiques des matériaux réempilés, l'étude pourra être étendue à d'autres matériaux lamellaires comme par exemple avec des oxyhydroxydes lamellaires mixtes à base de nickel-cobalt / nickel-manganèse / nickel-fer combinés à la birnessite. Un autre matériau intéressant dans cette optique de réempilement connu pour ces bonnes propriétés de conduction électronique serait l'oxyde de graphène réduit.

Pour développer des matériaux toujours plus performants, nous nous sommes tournés vers différentes voies d'incorporation du fer au sein de la phase birnessite δ - MnO_2 dans le cadre du 5^{ème} chapitre de cette thèse. Par la synthèse céramique, différentes phases de type birnessite de structures différentes ont été obtenues selon les taux de fer. Par échange ionique, les synthèses ont permis d'élaborer des matériaux de type asbolane composés de feuillets MnO_2 en alternance avec des îlots d'oxyhydroxyde de fer. Grâce à l'utilisation de plusieurs spectroscopies, l'environnement du fer a été étudié pour déterminer avec précision sa localisation au sein des composés. L'ensemble des spectroscopies utilisées (Mössbauer, Raman et d'absorption des rayons X) s'accordent et viennent confirmer que le fer est localisé dans le feuillet MnO_2 dans les matériaux synthétisés par la voie céramique, tandis que, dans les matériaux issus de l'échange ionique, le fer est localisé à la fois dans le feuillet MnO_2 et entre ces feuillets sous la forme d'îlots se rapprochant de la phase feroxyhyte. En milieu neutre, bien que le fer ne possède pas d'activité électrochimique, les mesures électrochimiques effectuées montrent que le fer influence positivement la capacité des phases préparées par voie céramique, probablement pour des raisons d'augmentation de la conduction électronique qui restent à démontrer. La meilleure capacité est atteinte pour le composé HT- MnO_2 15% avec 34 mAh.g^{-1} à 3 A.g^{-1} après 5000 cycles contre 25 mAh.g^{-1} à 3 A.g^{-1} pour HT- MnO_2 . C'est également le cas dans KOH où les performances sont améliorées à partir du ratio molaire Fe/Mn 10%, concordant avec le changement du site du potassium d'octaédrique à prismatique. Partant d'une capacité de 14 mAh.g^{-1} pour la phase exempte de fer HT- MnO_2 , ce sont 25 mAh.g^{-1} qui sont délivrés pour les matériaux HT- MnO_2 contenant 10/15/24% de fer au début du cyclage. Cependant, cette capacité chute à 18 mAh.g^{-1} après 5000 cycles pour les trois composés. Pour les phases asbolane, les résultats de cyclage en milieu neutre K_2SO_4 ne permettent pas d'avoir d'amélioration sur la capacité. La présence des îlots vient sûrement bloquer l'insertion des alcalins entraînant une perte de capacité par rapport aux composés initiaux. Dans l'électrolyte basique KOH, les phases asbolane se montrent intéressantes. Le composé P- MnO_2 (Fe) montre en effet une capacité (35 mAh.g^{-1}) 10 fois supérieure à celle de la phase précurseur P- MnO_2 ,

suggérant une implication des îlots d'oxyhydroxyde de fer dans le processus de stockage des charges. Mais cette capacité chute fortement dès les premiers cycles, probablement en raison d'une dégradation/perte des îlots à base de fer.

En ce qui concerne les composés birnessites-fer préparés par voie céramique, une étude fine sur différentes températures de synthèse pourra être menée pour modifier la structure de ces phases et notamment la nature des sites interfoliaires susceptible de jouer un rôle important dans les phénomènes de diffusion des ions alcalins. L'objectif sera alors d'établir un lien entre la structure/symétrie du site de l'alcalin et les propriétés électrochimiques des matériaux birnessites-fer. En milieu alcalin KOH, les asbolanes-fer synthétisés par échange ionique des ions alcalins en milieu nitrate de fer ont montré des premiers résultats encourageants, mais il est crucial d'empêcher cette chute brutale de capacité au cours des premiers cycles. Sur la base de travaux antérieurs réalisés au laboratoire [203], il pourrait être intéressant, pour stabiliser les îlots à base de fer dans nos matériaux, de « designer » des phases asbolane incorporant à la fois des îlots à base de fer et de cobalt, mixtes ou séparés. Une autre solution, inspirée du comportement thermique des hydroxydes doubles lamellaires [254,255], pourrait consister à réaliser des traitements thermiques contrôlés des phases asbolane Mn-Fe afin de « greffer » les îlots d'oxyhydroxyde de fer aux feuillets MnO_2 par substitution d'oxygène, générant ainsi une « soudure par point » des îlots à base pour les immobiliser et les stabiliser dans la structure.

L'activité électrochimique du fer doit également être confirmée pour les cyclages en milieu KOH, notamment par des mesures par spectroscopie Mössbauer in situ.

Pour compléter les travaux présentés dans ce manuscrit, les composés les plus prometteurs seront testés en dispositif complet avec une électrode négative de carbone en électrolyte aqueux ou en électrolyte organique pour étendre la fenêtre de potentiel par rapport aux systèmes aqueux.

Annexes

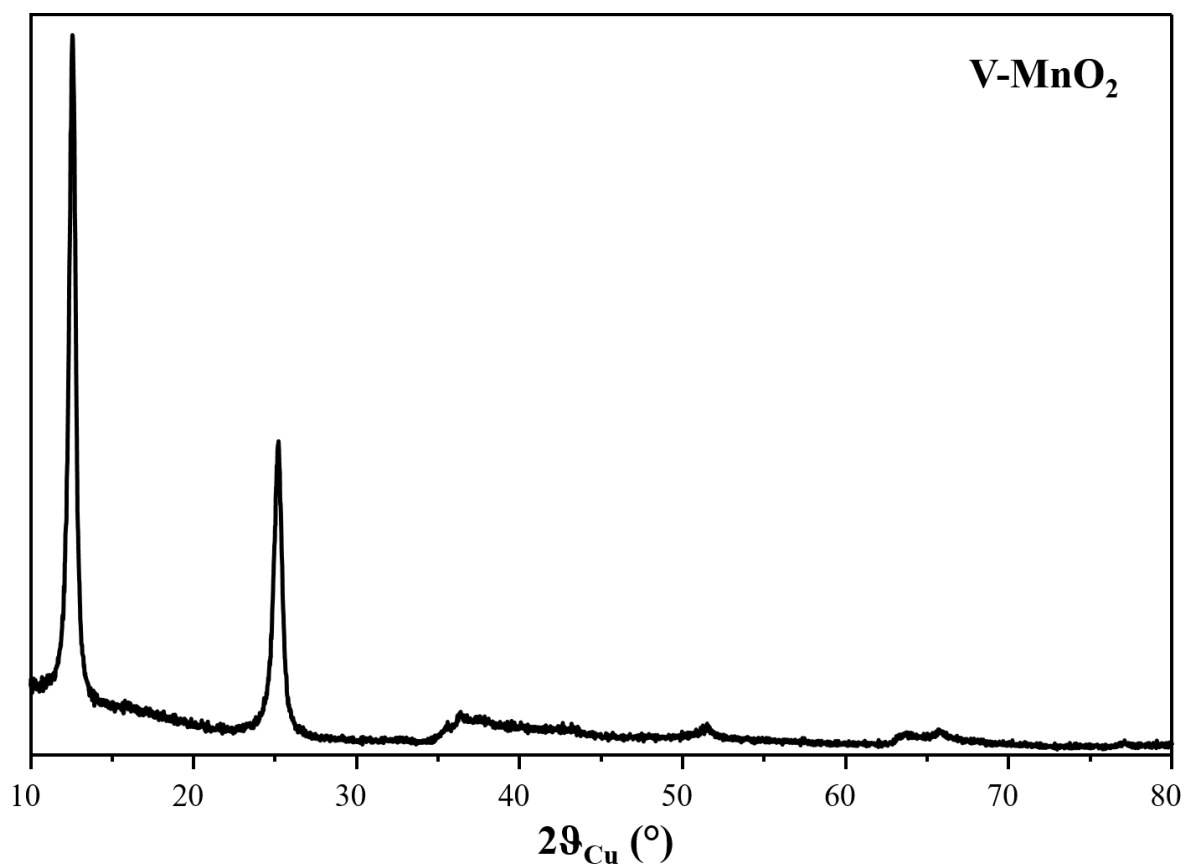
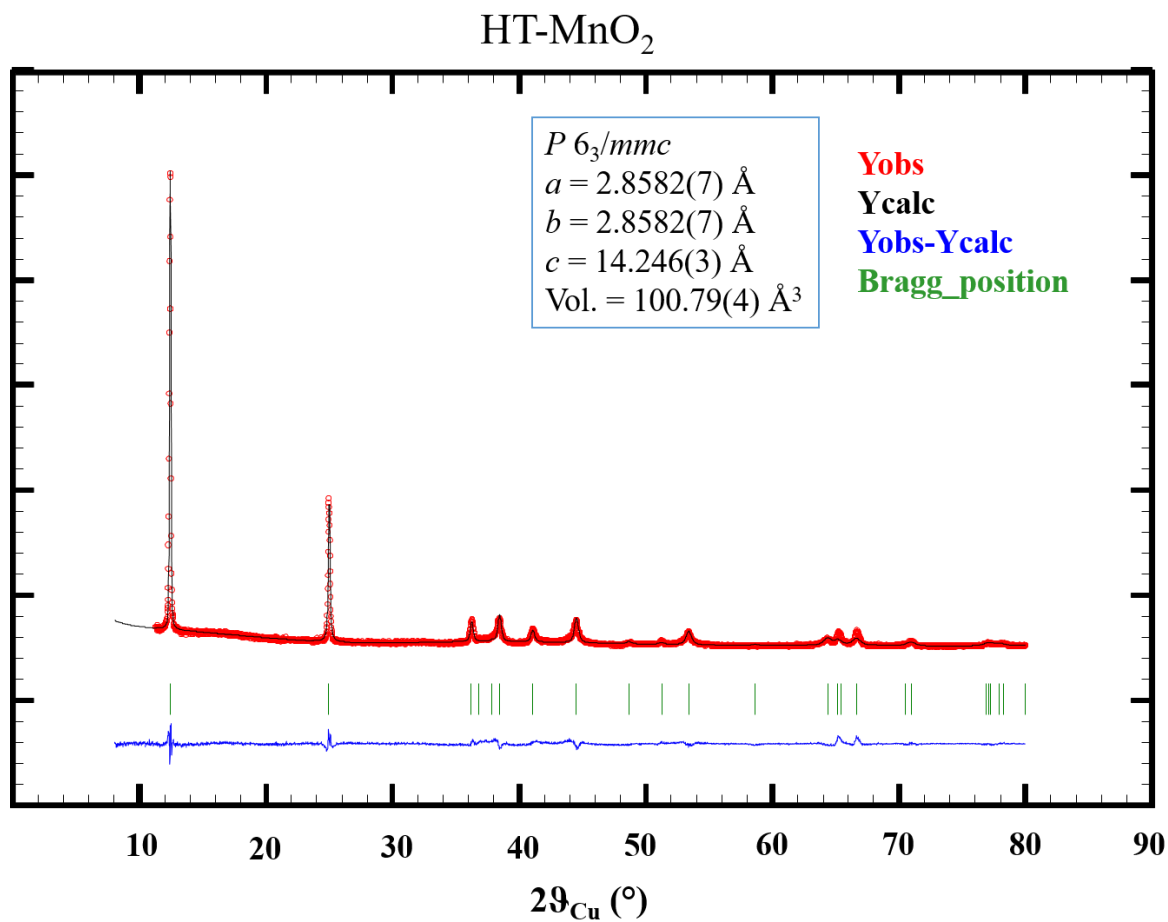


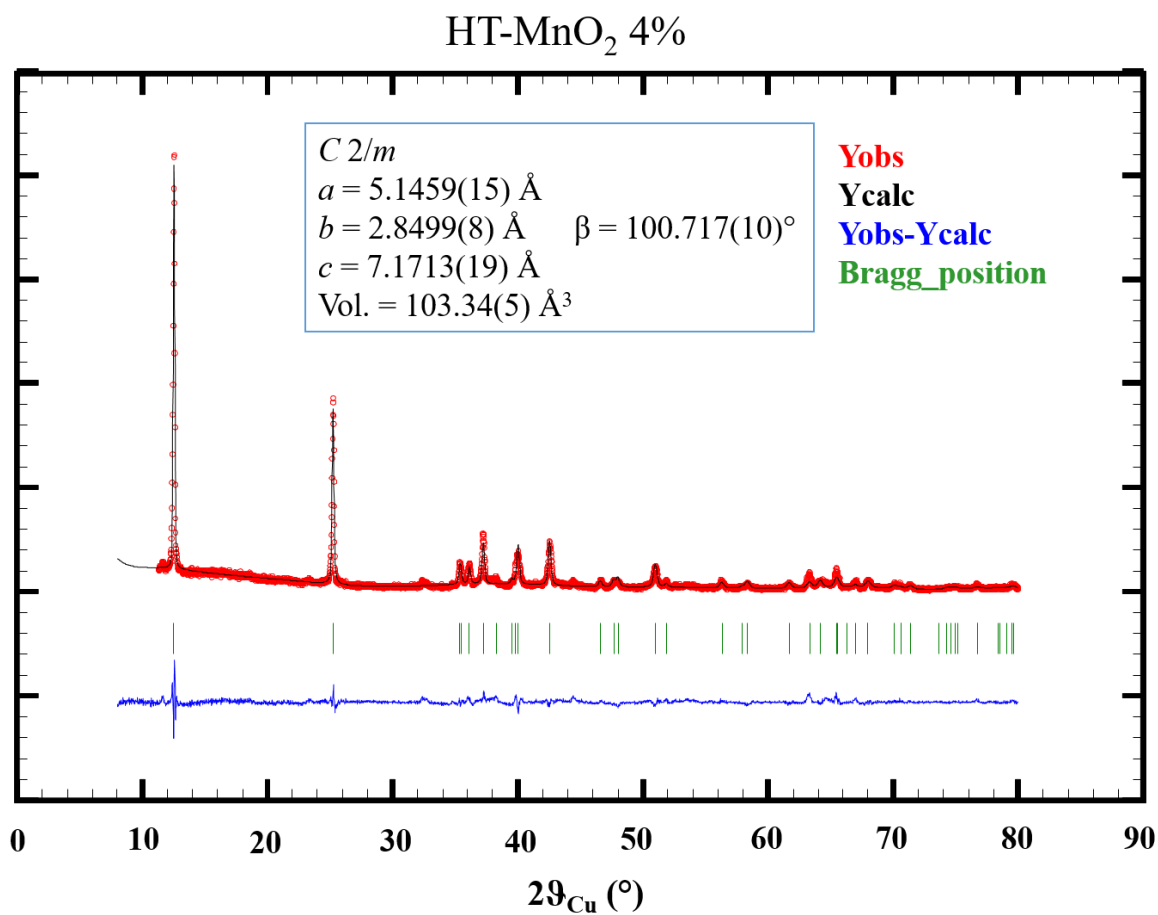
Figure A-1 : Diagramme RX de la phase V-MnO₂.

Tableau A-1 : Tableau récapitulatif des paramètres de maille des phases HT-MnO₂, HT-MnO₂ 4%, HT-MnO₂ 10%.

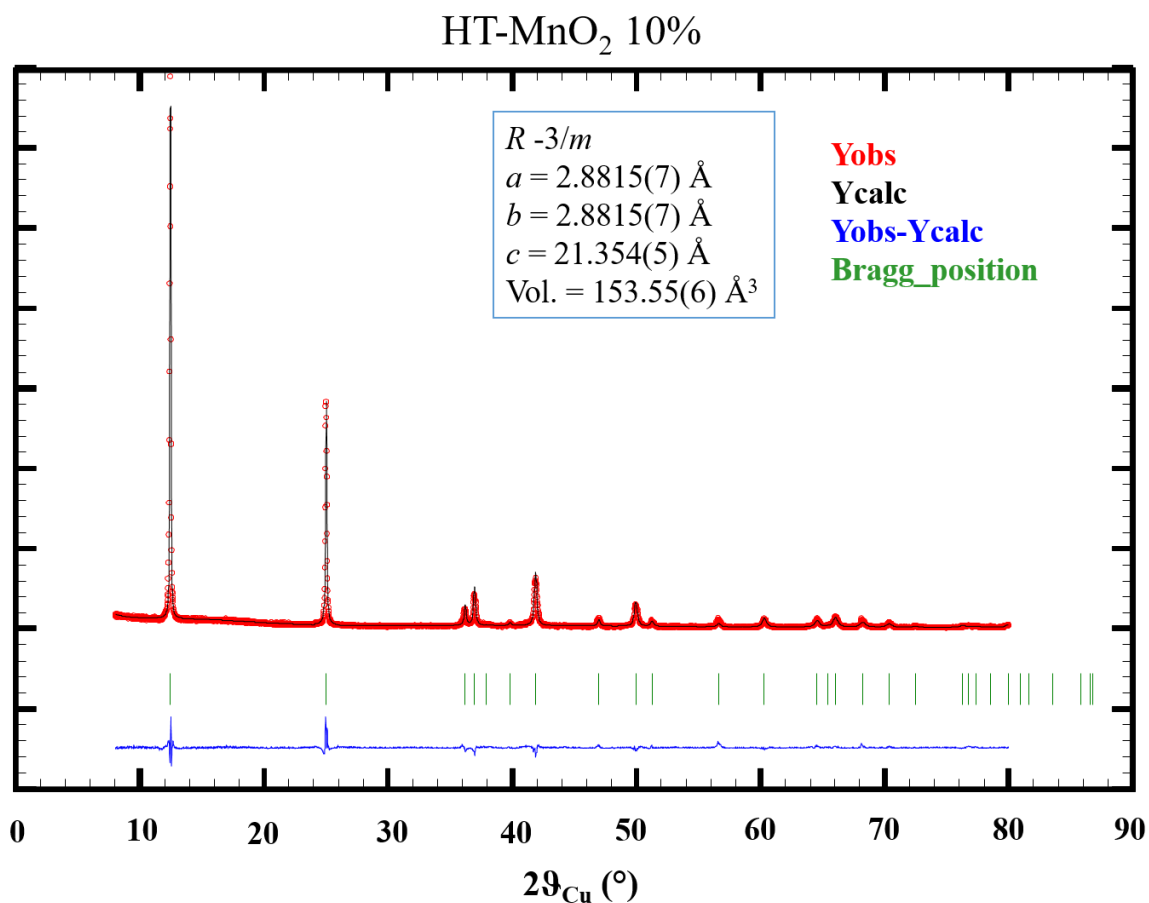
Composé	HT-MnO ₂	HT-MnO ₂ 4%	HT-MnO ₂ 10%
Données cristallographiques			
Symétrie	Hexagonale	Monoclinique	Rhomboédrique
Groupe d'espace	<i>P6₃/mmc</i>	<i>C2/m</i>	<i>R-3m</i>
Paramètres de maille			
<i>a</i> , Å	2,8582(7)	5,1459(15)	2,8815(7)
<i>b</i> , Å	2,8582(7)	2,8499(8)	2,8815(7)
<i>c</i> , Å	14,246(3)	7,1713(19)	21,354(5)
<i>V</i> , Å ³	100,79(4)	103,34(5)	153,55(6)
<i>Z</i>			

Figure A-2 : Résultat de l'affinement Rietveld de HT-MnO₂Tableau A-2 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation affinés par affinement Rietveld du matériau HT-MnO₂

Atome	Wyckoff site	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mn1	2a	0	0	0	0,004 (3)*	0,878
O1	4f	0,666667	0,333333	0,0513 (5)	0,0274*	
K1	6h	0,222 (7)	0,778 (7)	0,25	0,0991*	0,0999
Mn2	4e	0	0	0,160(4)	0,021 (19)*	0,0315
O2	2c	0,333333	0,666667	0,25	0,0835*	0,245 (18)
O3	6h	0,175 (15)	0,088 (8)	0,25	0,047*	0,1652

Figure A-3 : Résultat de l'affinement Rietveld de HT-MnO₂ 4%Tableau A-3 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation affinés par affinement Rietveld du matériau HT-MnO₂ 4%

Atome	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mn1	2a	0,0864*	0	0	0,045 (8)*	0,961
Fe1	2a	0	0	0	0,045 (8)*	0,039
O1	4i	0,3634 (16)	0	0,1293 (12)	0,046 (8)*	
O3	2c	0	0	0,5	0,0982*	0,27 (3)
K1	4i	-0.269497	0	0,505106	0,0864*	0,162
O2	4i	-0.264 (7)	0	0,514 (4)	0,0864*	0,392 (17)

Figure A-4 : Résultat de l'affinement Rietveld de HT-MnO₂ 10%Tableau A-4 : Coordonnées atomiques et taux d'occupation affinés par affinement Rietveld du matériau HT-MnO₂ 10%

Atome	Wyckoff site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Mn1	3a	0	0	0	0,2 (5)*	0,91
Fe1	3a	0	0	0	0,2 (5)*	0,09
O1	6c	0,666667	0,333333	-0.0398 (2)	0,1 (5)*	
O2	18h	0,296 (3)	0,1480 (14)	-0.16513	0,0 (5)*	0,173 (2)
K1	18h	0,13 (2)	0,066 (10)	-0.16513	0,0 (5)*	0,0355

- Conditions expérimentales des mesures operando

Pour effectuer des mesures operando, il faut que le faisceau traverse l'électrode durant le cyclage, ainsi qu'une faible portion d'électrolyte et ne pas toucher le collecteur de courant. La cellule operando pour supercondensateur est fournie par l'Institut des Matériaux de Nantes (figure A-5). Cette cellule possède une cavité de 1,5 mm d'épaisseur où le faisceau passe. La cavité est fermée par deux fenêtres (feuilles) en kapton. L'électrode est placée dans une grille d'inox avec une fente pour que le faisceau traverse l'électrode sans toucher le collecteur, la fente mesure un peu plus 0,5 cm de longueur pour une largeur d'environ 2 mm. L'électrode se place dans la cavité centrale de 1,5 mm. De part et d'autre de l'électrode de travail il y a deux emplacements permettant d'accueillir une électrode de référence et une contre électrode de platine. Les ions K^+ absorbants énormément plus l'instabilité du kapton en milieu KOH, les cyclages ont été effectués dans K_2SO_4 0,5 M.

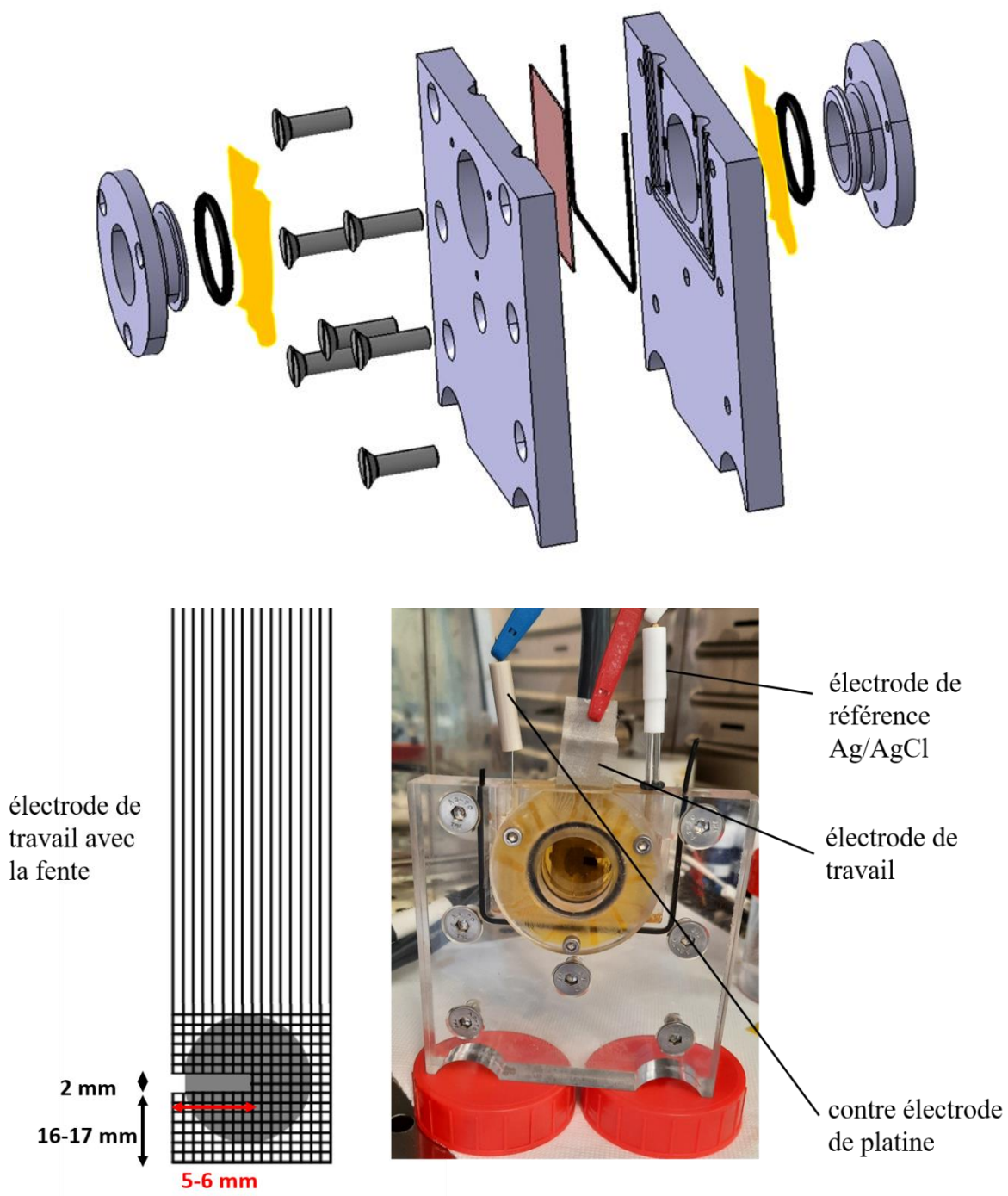


Figure A-5 : Vue éclatée de la cellule, schéma de l'électrode de travail avec fente et montage de la cellule operando (fournit par l'IMN) pour les mesures du synchrotron.

Références bibliographiques

- (1) Kousksou, T.; Bruel, P.; Jamil, A.; El Rhafiki, T.; Zeraouli, Y. Energy Storage: Applications and Challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *120*, 59–80. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.015>.
- (2) Argyrou, M. C.; Christodoulides, P.; Kalogirou, S. A. Energy Storage for Electricity Generation and Related Processes: Technologies Appraisal and Grid Scale Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *94*, 804–821. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.044>.
- (3) Koohi-Fayegh, S.; Rosen, M. A. A Review of Energy Storage Types, Applications and Recent Developments. *Journal of Energy Storage* **2020**, *27*, 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- (4) Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science* **2014**, *343* (6176), 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- (5) Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive Oxide Materials for High-Rate Electrochemical Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1597. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- (6) Dubal, D. P.; Holze, R. Synthesis, Properties, and Performance of Nanostructured Metal Oxides for Supercapacitors. *Pure and Applied Chemistry* **2014**, *86* (5), 611–632. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1021>.
- (7) Cheng, J. P.; Zhang, J.; Liu, F. Recent Development of Metal Hydroxides as Electrode Material of Electrochemical Capacitors. *RSC Adv.* **2014**, *4* (73), 38893–38917. <https://doi.org/10.1039/C4RA06738J>.
- (8) Legros, R.; Metz, R. Structural Properties of Nickel Manganite Ni_{1-x}IVIn_{3-x}O₄ with 0.5 x. *5*.
- (9) Ren, L.; Chen, J.; Wang, X.; Zhi, M.; Wu, J.; Zhang, X. Facile Synthesis of Flower-like CoMn₂O₄ Microspheres for Electrochemical Supercapacitors. *RSC Advances* **8**.
- (10) Che, H.; Lv, Y.; Liu, A.; Mu, J.; Zhang, X.; Bai, Y. Facile Synthesis of Three Dimensional Flower-like Co₃O₄@MnO₂ Core-Shell Microspheres as High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors. *Ceramics International* **2017**, *43* (8), 6054–6062. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.148>.
- (11) Tang, C.; Giaume, D.; Weill, F.; Penin, N.; Dourges, M.-A.; Saadaoui, H.; Guerlou-Demourgues, L. Synergy of Mn and Co in Slab-Based Nanocomposites for Hybrid Supercapacitors: Impact of Restacking Process on Electrochemical Properties. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (11), 7832–7842. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01263>.

- (12) Wang, Z.; Wang, F.; Li, Y.; Hu, J.; Lu, Y.; Xu, M. Interlinked Multiphase Fe-Doped MnO₂ Nanostructures: A Novel Design for Enhanced Pseudocapacitive Performance. *Nanoscale* **2016**, *8* (13), 7309–7317. <https://doi.org/10.1039/C5NR08857G>.
- (13) Xia, H.; Hong, C.; Shi, X.; Li, B.; Yuan, G.; Yao, Q.; Xie, J. Hierarchical Heterostructures of Ag Nanoparticles Decorated MnO₂ Nanowires as Promising Electrodes for Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (3), 1216–1221. <https://doi.org/10.1039/C4TA05568C>.
- (14) Tang, C. Exfoliation and restacking of manganese and cobalt based lamellar oxides for supercapacitor electrodes. 235.
- (15) Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L. Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (11), 4889–4899. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.
- (16) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*, **2008**, *7*(11), 845–854.
- (17) Helmholtz, P. XLII.—On the Modern Development of Faraday's Conception of Electricity. *J. Chem. Soc., Trans.* **1881**, *39* (0), 277–304. <https://doi.org/10.1039/CT8813900277>.
- (18) Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9* (1), 457–468. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>.
- (19) Chapman, D. L. LI. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25* (148), 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.
- (20) Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.* **1947**, *41* (3), 441–501. <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>.
- (21) Chiu, Y.-H.; Lin, L.-Y. 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* **2019**, *101*, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.050>.
- (22) Weng, T.-C.; Teng, H. Characterization of High Porosity Carbon Electrodes Derived from Mesophase Pitch for Electric Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (4), A368. <https://doi.org/10.1149/1.1357171>.
- (23) Nandhini, R.; Mini, P. A.; Avinash, B.; Nair, S. V.; Subramanian, K. R. V. Supercapacitor Electrodes Using Nanoscale Activated Carbon from Graphite by Ball Milling. *Materials Letters* **2012**, *87*, 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.092>.
- (24) Xiang, X.; Liu, E.; Huang, Z.; Shen, H.; Tian, Y.; Xiao, C.; Yang, J.; Mao, Z. Preparation of Activated Carbon from Polyaniline by Zinc Chloride Activation as Supercapacitor Electrodes. *J Solid State Electrochem* **2011**, *15* (11–12), 2667–2674. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1258-7>.

- (25) Hulicova-Jurcakova, D.; Seredych, M.; Lu, G. Q.; Bandosz, T. J. Combined Effect of Nitrogen- and Oxygen-Containing Functional Groups of Microporous Activated Carbon on Its Electrochemical Performance in Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (3), 438–447. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801236>.
- (26) Babel, K.; Jurewicz, K. KOH Activated Carbon Fabrics as Supercapacitor Material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65* (2–3), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.08.023>.
- (27) Huang, C.-W.; Hsieh, C.-T.; Kuo, P.-L.; Teng, H. Electric Double Layer Capacitors Based on a Composite Electrode of Activated Mesophase Pitch and Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7314. <https://doi.org/10.1039/c2jm15645h>.
- (28) Seo, M.-K.; Park, S.-J. Electrochemical Characteristics of Activated Carbon Nanofiber Electrodes for Supercapacitors. *Materials Science and Engineering: B* **2009**, *164* (2), 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.08.005>.
- (29) Chen, H.; Wang, F.; Tong, S.; Guo, S.; Pan, X. Porous Carbon with Tailored Pore Size for Electric Double Layer Capacitors Application. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (16), 6097–6102. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.009>.
- (30) Hwang, S.-W.; Hyun, S.-H. Capacitance Control of Carbon Aerogel Electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *347* (1–3), 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.075>.
- (31) Zu, G.; Shen, J.; Zou, L.; Wang, F.; Wang, X.; Zhang, Y.; Yao, X. Nanocellulose-Derived Highly Porous Carbon Aerogels for Supercapacitors. *Carbon* **2016**, *99*, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.079>.
- (32) Liu, D.; Shen, J.; Liu, N.; Yang, H.; Du, A. Preparation of Activated Carbon Aerogels with Hierarchically Porous Structures for Electrical Double Layer Capacitors. *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 571–576. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.033>.
- (33) Liu, N.; Shen, J.; Liu, D. Activated High Specific Surface Area Carbon Aerogels for EDLCs. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *167*, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.009>.
- (34) Niu, C.; Sichel, E. K.; Hoch, R.; Moy, D.; Tennent, H. High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70* (11), 1480–1482. <https://doi.org/10.1063/1.118568>.
- (35) Frackowiak, E.; Delpeux, S.; Jurewicz, K.; Szostak, K.; Cazorla-Amoros, D.; Béguin, F. Enhanced Capacitance of Carbon Nanotubes through Chemical Activation. *Chemical Physics Letters* **2002**, *361* (1–2), 35–41. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00684-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00684-X).
- (36) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (30), 13103–13107. <https://doi.org/10.1021/jp902214f>.
- (37) An, X.; Simmons, T.; Shah, R.; Wolfe, C.; Lewis, K. M.; Washington, M.; Nayak, S. K.; Talapatra, S.; Kar, S. Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized

Graphene from Graphite and Their Multifunctional High-Performance Applications. *Nano Lett.* **2010**, *10* (11), 4295–4301. <https://doi.org/10.1021/nl903557p>.

(38) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3498–3502. <https://doi.org/10.1021/nl802558y>.

(39) Zhu, Y.; Stoller, M. D.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Piner, R. D.; Chen, D.; Ruoff, R. S. Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 1227–1233. <https://doi.org/10.1021/mn901689k>.

(40) Jin, H.; Wu, S.; Li, T.; Bai, Y.; Wang, X.; Zhang, H.; Xu, H.; Kong, C.; Wang, H. Synthesis of Porous Carbon Nano-Onions Derived from Rice Husk for High-Performance Supercapacitors. *Applied Surface Science* **2019**, *488*, 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.308>.

(41) Bushueva, E. G.; Galkin, P. S.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L. G.; Gavrilov, N. N.; Kuznetsov, V. L.; Moiseev, S. I. Double Layer Supercapacitor Properties of Onion-like Carbon Materials. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245* (10), 2296–2299. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879608>.

(42) Portet, C.; Yushin, G.; Gogotsi, Y. Electrochemical Performance of Carbon Onions, Nanodiamonds, Carbon Black and Multiwalled Nanotubes in Electrical Double Layer Capacitors. *Carbon* **2007**, *45* (13), 2511–2518. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.024>.

(43) Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *Journal of Power Sources* **1997**, *66* (1–2), 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02474-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02474-3).

(44) Holze, R.; Wu, Y. P. Intrinsically Conducting Polymers in Electrochemical Energy Technology: Trends and Progress. *Electrochimica Acta* **2014**, *122*, 93–107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.100>.

(45) Holze, R. Copolymers—A Refined Way to Tailor Intrinsically Conducting Polymers. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (28), 10479–10492. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.013>.

(46) Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.

(47) Vernitskaya, T. V.; Efimov, O. N. Polypyrrole: A Conducting Polymer; Its Synthesis, Properties and Applications. *Russ. Chem. Rev.* **1997**, *66* (5), 443–457. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n05ABEH000261>.

(48) Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kang, S.-G.; Oh, E. J.; Yo, C. H. Physicochemical and Electrical Characterization of Polyaniline Induced by Crosslinking, Stretching, and Doping. *4*.

(49) Ryu, K. S.; Kim, K. M.; Park, N.-G.; Park, Y. J.; Chang, S. H. Symmetric Redox Supercapacitor with Conducting Polyaniline Electrodes. *Journal of Power Sources* **2002**, *103* (2), 305–309. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00862-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00862-X).

- (50) Laforgue, A.; Simon, P. Chemical Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyphenylthiophenes: Application to Energy Storage. *Synthetic Metals* **2001**, *9*.
- (51) Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J. P. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *Journal of Power Sources* **1994**, *47* (1–2), 89–107. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)80053-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)80053-7).
- (52) Jurewicz, K.; Delpoux, S.; Bertagna, V.; Béguin, F.; Frackowiak, E. Supercapacitors from Nanotubes/Polypyrrole Composites. *Chemical Physics Letters* **2001**, *347* (1–3), 36–40. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01037-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01037-5).
- (53) Hashmi, S. A.; Kumar, A.; Tripathi, S. K. Investigations on Electrochemical Supercapacitors Using Polypyrrole Redox Electrodes and PMMA Based Gel Electrolytes. *European Polymer Journal* **2005**, *41* (6), 1373–1379. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.013>.
- (54) Ryu, K. Polyaniline Doped with Dimethylsulfate as a Polymer Electrode for All Solid-State Power Source System. *Solid State Ionics* **2004**, *175* (1–4), 759–763. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.12.038>.
- (55) Palaniappan, S.; Devi, S. L. Novel Chemically Synthesized Polyaniline Electrodes Containing a Fluoroboric Acid Dopant for Supercapacitors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (3), 1887–1892. <https://doi.org/10.1002/app.27228>.
- (56) Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (37), 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- (57) Barsoum, M. W. The M_nAXN Phases: A New Class of Solids; 81.
- (58) Bugnet, M. Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX. 334.
- (59) Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (7), 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- (60) Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Dall’Agnese, Y.; Heon, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 1716. <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
- (61) Lukatskaya, M. R.; Mashtalir, O.; Ren, C. E.; Dall’Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P. L.; Naguib, M.; Simon, P.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. *Science* **2013**, *341* (6153), 1502–1505. <https://doi.org/10.1126/science.1241488>.
- (62) Ghidui, M.; Lukatskaya, M. R.; Zhao, M.-Q.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W. Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide ‘Clay’ with High Volumetric Capacitance. *Nature* **2014**, *516* (7529), 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
- (63) Dall’Agnese, Y.; Lukatskaya, M. R.; Cook, K. M.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. High Capacitance of Surface-Modified 2D Titanium Carbide in Acidic Electrolyte.

Electrochemistry Communications **2014**, *48*, 118–122.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.09.002>.

(64) Dall’Agnese, Y.; Rozier, P.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) and MXene/Carbon Nanotube Composites in Organic Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2016**, *306*, 510–515.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.036>.

(65) Zheng, J. P.; Cygan, P. J.; Jow, T. R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (8), 2699–2703.
<https://doi.org/10.1149/1.2050077>.

(66) De Pauli, C. P.; Trasatti, S. Electrochemical Surface Characterization of IrO₂ + SnO₂ Mixed Oxide Electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *396* (1–2), 161–168. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03950-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03950-L).

(67) Kuo-Chuan Liu and Marc A. Anderson, **1996**, *J. Electrochem. Soc.* 143 124.

(68) Lee, H. Y.; Goodenough, J. B. Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *144* (1), 220–223. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8128>.

(69) Chodankar, N. R.; Dubal, D. P.; Gund, G. S.; Lokhande, C. D. A Symmetric MnO₂/MnO₂ Flexible Solid State Supercapacitor Operating at 1.6V with Aqueous Gel Electrolyte. *Journal of Energy Chemistry* **2016**, *25* (3), 463–471.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.01.020>.

(70) Zhao, S.; Liu, T.; Javed, M. S.; Zeng, W.; Hussain, S.; Zhang, Y.; Peng, X. Rational Synthesis of Cu-Doped Porous δ -MnO₂ Microsphere for High Performance Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 716–723.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.106>.

(71) Chen J.; Liu Y.; Wang G.; Guo J.; Wang X. Nickel-Doped Ultrathin K-Birnessite Manganese Oxide Nanosheet As Pseudocapacitor Electrode with Excellent Cycling Stability for High-Power Pseudocapacitors, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 1594–1600.

(72) Peng, R.; Wu, N.; Zheng, Y.; Huang, Y.; Luo, Y.; Yu, P.; Zhuang, L. Large-Scale Synthesis of Metal-Ion-Doped Manganese Dioxide for Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (13), 8474–8480.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b00404>.

(73) Liu, H.; Gu, W.; Luo, B.; Fan, P.; Liao, L.; Tian, E.; Niu, Y.; Fu, J.; Wang, Z.; Wu, Y.; Lv, G.; Mei, L. Influence of Fe Doping on the Crystal Structure, Electronic Structure and Supercapacitance Performance of Birnessite [(Na, K)_x(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₂O₄·1.5H₂O] with High Areal Mass Loading. *Electrochimica Acta* **2018**, *291*, 31–40.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.145>.

(74) Xiang, Y.; Li, J.; Lei, J.; Liu, D.; Xie, Z.; Qu, D.; Li, K.; Deng, T.; Tang, H. Advanced Separators for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: A Review of Recent Progress. *ChemSusChem* **2016**, *9* (21), 3023–3039. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600943>.

- (75) Mallouki, M.; Tran-Van, F.; Sarrazin, C.; Chevrot, C.; Fauvarque, J. F. Electrochemical Storage of Polypyrrole–Fe₂O₃ Nanocomposites in Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (11), 2992–2997. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.018>.
- (76) Yu, L.; Chen, G. Z. High Energy Supercapattery with an Ionic Liquid Solution of LiClO₄. *Faraday Discuss.* **2016**, *190*, 231–240. <https://doi.org/10.1039/C5FD00232J>.
- (77) Tiruye, G. A.; Muñoz-Torrero, D.; Palma, J.; Anderson, M.; Marcilla, R. Performance of Solid State Supercapacitors Based on Polymer Electrolytes Containing Different Ionic Liquids. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.044>.
- (78) Balducci, A. Electrolytes for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors: A Perspective Article. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.029>.
- (79) Lannelongue, P.; Bouchal, R.; Mourad, E.; Bodin, C.; Olarte, M.; le Vot, S.; Favier, F.; Fontaine, O. “Water-in-Salt” for Supercapacitors: A Compromise between Voltage, Power Density, Energy Density and Stability. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (3), A657–A663. <https://doi.org/10.1149/2.0951803jes>.
- (80) Zhang, F.; Zhang, T.; Yang, X.; Zhang, L.; Leng, K.; Huang, Y.; Chen, Y. A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1623. <https://doi.org/10.1039/c3ee40509e>.
- (81) Makino, S.; Yamamoto, R.; Sugimoto, S.; Sugimoto, W. Room Temperature Performance of 4 V Aqueous Hybrid Supercapacitor Using Multi-Layered Lithium-Doped Carbon Negative Electrode. *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.058>.
- (82) Li, H. B.; Yu, M. H.; Wang, F. X.; Liu, P.; Liang, Y.; Xiao, J.; Wang, C. X.; Tong, Y. X.; Yang, G. W. Amorphous Nickel Hydroxide Nanospheres with Ultrahigh Capacitance and Energy Density as Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *Nat Commun* **2013**, *4* (1), 1894. <https://doi.org/10.1038/ncomms2932>.
- (83) Yu, N.; Gao, L. Electrodeposited PbO₂ Thin Film on Ti Electrode for Application in Hybrid Supercapacitor. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (1), 220–222. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.013>.
- (84) Sopčić, S. Preparation and Characterization of RuO₂/Polyaniline/Polymer Binder Composite Electrodes for Supercapacitor Applications. **2012**, 12.
- (85) Mallouki, M.; Tran-Van, F.; Sarrazin, C.; Simon, P.; Daffos, B.; De, A.; Chevrot, C.; Fauvarque, J. F. Polypyrrole-Fe₂O₃ Nanohybrid Materials for Electrochemical Storage. *J Solid State Electrochem* **2006**, *11* (3), 398–406. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0161-8>.
- (86) Liu, Y.; Zhang, B.; Yang, Y.; Chang, Z.; Wen, Z.; Wu, Y. Polypyrrole-Coated α-MoO₃ Nanobelts with Good Electrochemical Performance as Anode Materials for Aqueous Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (43), 13582. <https://doi.org/10.1039/c3ta12902k>.

- (87) Qin, X.; Durbach, S.; Wu, G. T. Electrochemical Characterization on RuO₂·xH₂O/Carbon Nanotubes Composite Electrodes for High Energy Density Supercapacitors. *Carbon* **2004**, *42* (2), 451–453. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.11.012>.
- (88) Shan, Y.; Gao, L. Formation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Co₃O₄ Nanocomposites for Supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *103* (2–3), 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.038>.
- (89) Perera, S. D.; Patel, B.; Nijem, N.; Roodenko, K.; Seitz, O.; Ferraris, J. P.; Chabal, Y. J.; Balkus, K. J. Vanadium Oxide Nanowire-Carbon Nanotube Binder-Free Flexible Electrodes for Supercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (5), 936–945. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100221>.
- (90) Butel, M. Cobalt Oxyhydroxides Obtained by “chimie Douce” Reactions: Structure and Electronic Conductivity Properties. *Solid State Ionics* **1999**, *122* (1–4), 271–284. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00076-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00076-4).
- (91) Lee, K. K.; Chin, W. S.; Sow, C. H. Cobalt-Based Compounds and Composites as Electrode Materials for High-Performance Electrochemical Capacitors. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (41), 17212–17248. <https://doi.org/10.1039/C4TA02074J>.
- (92) Wang, Y.-L.; Zhao, Y.-Q.; Xu, C.-L. May 3D Nickel Foam Electrode Be the Promising Choice for Supercapacitors? *J Solid State Electrochem* **2012**, *16* (3), 829–834. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1437-1>.
- (93) Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V. Systematics of the Spinel Structure Type. *Phys Chem Minerals* **1979**, *4* (4), 317–339. <https://doi.org/10.1007/BF00307535>.
- (94) Wu, M.-S. Manipulation of Spin-Flip in Co₃O₄: A First Principles Study. *J Mater Sci* **6**.
- (95) Chen, J.; Xu, Z.; Zhu, H.; Liu, R.; Song, X.; Song, Q.; Wu, J.; Zhang, C.; Ding, L.; Dong, J.; Cui, H. An Ultrafast Supercapacitor Built by Co₃O₄ with Tertiary Hierarchical Architecture. *Vacuum* **2020**, *174*, 109219. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109219>.
- (96) Jagadale, A. D.; Kumbhar, V. S.; Bulakhe, R. N.; Lokhande, C. D. Influence of Electrodeposition Modes on the Supercapacitive Performance of Co₃O₄ Electrodes. *Energy* **2014**, *64*, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.016>.
- (97) Xiao, A.; Zhou, S.; Zuo, C.; Zhuan, Y.; Ding, X. Controllable Synthesis of Mesoporous Co₃O₄ Nanoflake Array and Its Application for Supercapacitor. *Materials Research Bulletin* **2014**, *60*, 674–678. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.034>.
- (98) Godillot, G.; Guerlou-Demourgues, L.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Delmas, C. Original Conductive Nano-Co₃O₄ Investigated as Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14* (10), A139. <https://doi.org/10.1149/1.3609259>.
- (99) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* **1980**, *99* (1–4), 81–85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4).
- (100) Olchowka, J.; Invernizzi, R.; Lemoine, A.; Allouche, J.; Baraille, I.; Flahaut, D.; Guerlou-Demourgues, L. Stabilization and Improvement of Energy Storage Performance of

High Mass Loading Cobalt Hydroxide Electrode by Surface Functionalization. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (10), 100527. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9a03>.

(101) Della Noce, R.; Eugénio, S.; Silva, T. M.; Carmezim, M. J.; Montemor, M. F. α -Co(OH)₂/Carbon Nanofoam Composite as Electrochemical Capacitor Electrode Operating at 2 V in Aqueous Medium. *Journal of Power Sources* **2015**, *288*, 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.131>.

(102) Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Takada, K.; Sasaki, T. Selective and Controlled Synthesis of α - and β -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (40), 13869–13874. <https://doi.org/10.1021/ja0523338>.

(103) Wang, R.; Yan, X.; Lang, J.; Zheng, Z.; Zhang, P. A Hybrid Supercapacitor Based on Flower-like Co(OH)₂ and Urchin-like VN Electrode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (32), 12724–12732. <https://doi.org/10.1039/C4TA01296H>.

(104) Ranganatha S.; Munichandraiah N., Sol–Gel Synthesis of Mesoporous α -Co(OH)₂ and Its Electrochemical Performance Evaluation, *ACS Omega*, **2018**, *3*, 7955–7961.

(105) Jana, M.; Sivakumar, P.; Kota, M.; Jung, M. G.; Park, H. S. Phase- and Interlayer Spacing-Controlled Cobalt Hydroxides for High Performance Asymmetric Supercapacitor Applications. *Journal of Power Sources* **2019**, *422*, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.019>.

(106) Aghazadeh, M.; Shiri, H. M.; Barmi, A.-A. M. Uniform β -Co(OH)₂ Disc-like Nanostructures Prepared by Low-Temperature Electrochemical Route as an Electrode Material for Supercapacitors. *Applied Surface Science* **2013**, *273*, 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.021>.

(107) Cao, F.; Pan, G. X.; Tang, P. S.; Chen, H. F. Hydrothermal-Synthesized Co(OH)₂ Nanocone Arrays for Supercapacitor Application. *Journal of Power Sources* **2012**, *216*, 395–399. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.073>.

(108) R. M. Barrer, The Viscosity of Pure Liquids. II. *Polymerised Ionic Melts Trans Faraday Soc*, *39*, **1943**, 59–67.

(109) Kang, X.; Sun, X.; Han, B. Synthesis of Functional Nanomaterials in Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (6), 1011–1030. <https://doi.org/10.1002/adma.201502924>.

(110) He, Z.; Alexandridis, P. Nanoparticles in Ionic Liquids: Interactions and Organization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18238–18261. <https://doi.org/10.1039/C5CP01620G>.

(111) Olchowka, J.; Suta, M.; Wickleder, C. Green Synthesis of A₂SiF₆ (A=Li-Cs) Nanoparticles Using Ionic Liquids as Solvents and as Fluorine Sources: A Simple Approach without HF. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (50), 12092–12095. <https://doi.org/10.1002/chem.201702375>.

(112) Terraschke, H.; Olchowka, J.; Geringer, E.; Rodrigues, A. V.; Wickleder, C. Facile Ionic Liquid-Assisted Strategy for Direct Precipitation of Eu²⁺-Activated Nanophosphors under Ambient Conditions. *Small* **2018**, *14* (17), 1703707. <https://doi.org/10.1002/sml.201703707>.

(113) Olchowka, J.; Nguyen, L. H. B.; Petit, E.; Camacho, P. S.; Masquelier, C.; Carlier, D.; Croguennec, L. Ionothermal Synthesis of Polyanionic Electrode Material Na₃V₂(PO₄)₂FO

- 2 through a Topotactic Reaction. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (23), 17282–17290. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02546>.
- (114) Ruiz Arana, L.; Olchowka, J.; Terraschke, H. Monitoring the Solvation Process and Stability of Eu²⁺ in an Ionic Liquid by *in Situ* Luminescence Analysis. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2019**, *74* (1), 147–152. <https://doi.org/10.1515/znb-2018-0201>.
- (115) Olchowka, J.; Hagemann, H.; Delgado, T.; Wickleder, C. The Influence of Ionothermal Synthesis Using BmimBF₄ as a Solvent on Nanophosphor BaFBr:Eu²⁺ Photoluminescence. *Nanoscale* **2018**, *10* (42), 19706–19710. <https://doi.org/10.1039/C8NR06842A>.
- (116) Choi, B. G.; Yang, M.; Jung, S. C.; Lee, K. G.; Kim, J.-G.; Park, H.; Park, T. J.; Lee, S. B.; Han, Y.-K.; Huh, Y. S. Enhanced Pseudocapacitance of Ionic Liquid/Cobalt Hydroxide Nanohybrids. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2453–2460. <https://doi.org/10.1021/nn305750s>.
- (117) Barpanda, P.; Dedryvère, R.; Deschamps, M.; Delacourt, C.; Reynaud, M.; Yamada, A.; Tarascon, J.-M. Enabling the Li-Ion Conductivity of Li-Metal Fluorosulphates by Ionic Liquid Grafting. *J Solid State Electrochem* **2012**, *16* (5), 1743–1751. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1598-y>.
- (118) Butel, M. Etude de Nouveaux Oxyhydroxydes de Cobalt Pouvant Être Utilisés Comme Additif Conducteur Électronique Ajoutés à l'hydroxyde de Nickel Dans Les Accumulateurs Nickel/Cadmium et Nickel/Métal Hydrure. 281.
- (119) Delmas, C. From Sodium Nickelate to Nickel Hydroxide. *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, 1132–1137. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90344-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90344-X).
- (120) Van der Ven, A.; Morgan, D.; Meng, Y. S.; Ceder, G. Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (2), A210. <https://doi.org/10.1149/1.2138572>.
- (121) Shangguan, E.; Chang, Z.; Tang, H.; Yuan, X.-Z.; Wang, H. Regulation of the Discharge Reservoir of Negative Electrodes in Ni–MH Batteries by Using Ni(OH)₂ (X= 2.10) and γ -CoOOH. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (18), 7791–7796. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.012>.
- (122) Dan Guo, Effects of γ -CoOOH coating on the high-temperature and high-rate performances of spherical nickel hydroxide electrodes, *International journal of hydrogen energy*, **2014**, *39*, 3895-3903.
- (123) Aguilera, L.; Aguiar, P. C. M.; Ruiz, Y. L.; Almeida, A.; Moreira, J. A.; Passos, R. R.; Pocrifka, L. A. Electrochemical Synthesis of γ -CoOOH Films from α -Co(OH)₂ with a High Electrochemical Performance for Energy Storage Device Applications. *J Mater Sci: Mater Electron* **2020**, *31* (4), 3084–3091. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02853-1>.
- (124) Madhu, R.; Veeramani, V.; Chen, S.-M.; Manikandan, A.; Lo, A.-Y.; Chueh, Y.-L. Honeycomb-like Porous Carbon–Cobalt Oxide Nanocomposite for High-Performance Enzymeless Glucose Sensor and Supercapacitor Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (29), 15812–15820. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04132>.
- (125) Mukhiya, T.; Ojha, G. P.; Dahal, B.; Kim, T.; Chhetri, K.; Lee, M.; Chae, S.-H.; Muthurasu, A.; Tiwari, A. P.; Kim, H. Y. Designed Assembly of Porous Cobalt Oxide/Carbon

Nanotentacles on Electrospun Hollow Carbon Nanofibers Network for Supercapacitor. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (4), 3435–3444. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02501>.

(126) Du, J.; Li, C.; Wang, X.; Jones, T. G. J.; Liang, H.-P. Cobalt Oxyhydroxide with Highly Porous Structures as Active and Stable Phase for Efficient Water Oxidation. *Electrochimica Acta* **2019**, *303*, 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.083>.

(127) Wen, W.; Liang, D.; Cheng, J.-P.; Wu, J.-M. CoOOH Ultrafine Nanoparticles for Supercapacitors. *RSC Adv.* **2016**, *6* (75), 70947–70951. <https://doi.org/10.1039/C6RA14347D>.

(128) Justin Raj, C.; Kim, B. C.; Cho, W.-J.; Park, S.; Jeong, H. T.; Yoo, K.; Yu, K. H. Rapid Hydrothermal Synthesis of Cobalt Oxyhydroxide Nanorods for Supercapacitor Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *747*, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.013>.

(129) Olchowka, J.; Tailliez, T.; Bourgeois, L.; Dourges, M. A.; Guerlou-Demourgues, L. Ionic Liquids to Monitor the Nano-Structuration and the Surface Functionalization of Material Electrodes: A Proof of Concept Applied to Cobalt Oxyhydroxide. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (6), 2240–2249. <https://doi.org/10.1039/C9NA00171A>.

(130) Satomi, K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1961**, *16*, 258–265.

(131) Geller, S. Structures of Gt-Mn₂O₃, (1VIno.983Feo.O17)₂O₃ and (Mno.37Feo.63)₂O₃ and Relation to Magnetic Ordering. 8.

(132) Dachs, H. *Zeit. Kristall.*, **1963**, *118*, 303–326.

(133) Sasaki, S.; Fujino, K.; Takéuchi, Y.; Sadanaga, R. On the Estimation of Atomic Charges by the X-Ray Method for Some Oxides and Silicates. *Acta Cryst A* **1980**, *36* (6), 904–915. <https://doi.org/10.1107/S0567739480001908>.

(134) Bystrom, A. M. *Acta Chem. Scand.*, **1949**, *3*, 163–173.

(135) Baur, W. H. Rutile-Type Compounds. V. Refinement of MnO₂ and MgF₂. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1976**, *32* (7), 2200–2204. <https://doi.org/10.1107/S0567740876007371>.

(136) Post, J. E. & Bish, D. L. *Am. Mineral.*, **1998**, *73*, 861–869.

(137) Post, J.; Dreele, R. V.; Buseck, P. R. Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of HoUandite, Cryptomelane and Priderite. 10.

(138) Bnrern, O. SOME STABILITY RELATIONS IN THE SYSTEM Mn-Oz-HzOAT 25" AND ONE ATMOSPHERE TOTAL PRESSURE. 59.

(139) Post, J.E., et Veblen, D.R. Crystal Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. *American Mineralogist*, **1990**, *75*, 477-489.

(140) Post, J. E.; ApPLEMAN, D. E. Chalcophanite, ZnMn₃O₇·3H₂O: New Crystal-Structure Determinations. 4.

(141) Chen, R.; Zavalij, P.; Whittingham, M. S. Hydrothermal Synthesis and Characterization of K_xMnO₂·yH₂O. 6.

- (142) Chen, R.; Chirayil, T.; Zavalij, P.; Whittingham, M. S. The Hydrothermal Synthesis of Sodium Manganese Oxide and a Lithium Vanadium Oxide. *Solid State Ionics* **1996**, *86–88*, 1–7. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00086-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00086-0).
- (143) Kim, S. H.; Kim, S. J.; Oh, S. M. Preparation of Layered MnO₂ via Thermal Decomposition of KMnO₄ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 557–563. <https://doi.org/10.1021/cm9801643>.
- (144) Ching, S.; Jorgensen, M. L.; Duan, N.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L. Sol-Gel Synthesis of Birnessite from MnO₄ and Simple Sugars. *3*.
- (145) J. Post and D. Appleman, Crystal Structure Refinement of Lithiophorite, *American Mineralogist*, **1994**, *79*, 370-374.
- (146) Drits, V. A.; Lanson, B.; Gaillot, A.-C. Birnessite Polytype Systematics and Identification by Powder X-Ray Diffraction. *American Mineralogist* **2007**, *92* (5–6), 771–788. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2207>.
- (147) Post, J. E. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1999**, *96* (7), 3447–3454. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>.
- (148) Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (16), 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>.
- (149) Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (11), 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>.
- (150) Ghodbane, O.; Pascal, J.-L.; Favier, F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (5), 1130–1139. <https://doi.org/10.1021/am900094e>.
- (151) Zhao, S.; Liu, T.; Hou, D.; Zeng, W.; Miao, B.; Hussain, S.; Peng, X.; Javed, M. S. Controlled Synthesis of Hierarchical Birnessite-Type MnO₂ Nanoflowers for Supercapacitor Applications. *Applied Surface Science* **2015**, *356*, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.037>.
- (152) Zhang, X.; Yu, P.; Zhang, H.; Zhang, D.; Sun, X.; Ma, Y. Rapid Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Nanostructures Assembled from Ultrathin Birnessite-Type MnO₂ Nanosheets for Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.089>.
- (153) Zhu, G.; Deng, L.; Wang, J.; Kang, L.; Liu, Z.-H. The Simple Preparation of Birnessite-Type Manganese Oxide with Flower-like Microsphere Morphology and Its Remarkable Capacity Retention. *Materials Research Bulletin* **2012**, *47* (11), 3533–3537. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.065>.
- (154) Ming, B.; Li, J.; Kang, F.; Pang, G.; Zhang, Y.; Chen, L.; Xu, J.; Wang, X. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Birnessite-Type MnO₂ Nanospheres as Supercapacitor Electrode

Materials. *Journal of Power Sources* **2012**, *198*, 428–431. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.003>.

(155) Huang, M.; Zhang, Y.; Li, F.; Zhang, L.; Ruoff, R. S.; Wen, Z.; Liu, Q. Self-Assembly of Mesoporous Nanotubes Assembled from Interwoven Ultrathin Birnessite-Type MnO₂ Nanosheets for Asymmetric Supercapacitors. *Sci Rep* **2015**, *4* (1), 3878. <https://doi.org/10.1038/srep03878>.

(156) Oyedotun, K. O.; Mirghni, A. A.; Fasakin, O.; Tarimo, D. J.; Mahmoud, B. A.; Manyala, N. Effect of Growth-Time on Electrochemical Performance of Birnessite Manganese Oxide (δ -MnO₂) as Electrodes for Supercapacitors: An Insight into Neutral Aqueous Electrolytes. *Journal of Energy Storage* **2021**, *36*, 102419. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102419>.

(157) Fritsch, S. Correlation between the Structure, the Microstructure and the Electrical Properties of Nickel Manganite Negative Temperature Coefficient (NTC) Thermistors. *Solid State Ionics* **1998**, *109* (3–4), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00080-0).

(158) Gillot, B. Electrical Properties and Cationic Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel Ni_xMn_{3-x}O₄, 0.57 < x < 1. *Solid State Ionics* **1991**, *44* (3–4), 275–280. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90018-7).

(159) Metz, R. The Preparation, Characterization and Electrical Properties of Copper Manganite Spinel, Cu_xMn_{3-x}O₄, 0 < x < 5.

(160) Gillot, B.; Legros, R.; Metz, R.; Rousset, A. Electrical Conductivity of Copper and Nickel Manganites in Relation with the Simultaneous Presence of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ Ions on Octahedral Sites of the Spinel Structure. *Solid State Ionics* **1992**, *51* (1–2), 7–9. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90337-O](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90337-O).

(161) Bordeneuve, H.; Tenailleau, C.; Guillemet-Fritsch, S.; Smith, R.; Suard, E.; Rousset, A. Structural Variations and Cation Distributions in Mn_{3-x}Co_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) Dense Ceramics Using Neutron Diffraction Data. *Solid State Sciences* **2010**, *12* (3), 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.018>.

(162) Bordeneuve, H.; Guillemet-Fritsch, S.; Rousset, A.; Schuurman, S.; Poulain, V. Structure and Electrical Properties of Single-Phase Cobalt Manganese Oxide Spinel Mn_{3-x}Co_xO₄ Sintered Classically and by Spark Plasma Sintering (SPS). *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (2), 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.11.004>.

(163) Bordeneuve, H.; Rousset, A.; Tenailleau, C.; Guillemet-Fritsch, S. Cation Distribution in Manganese Cobaltite Spinel Co_{3-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1) Determined by Thermal Analysis. *J Therm Anal Calorim* **2010**, *101* (1), 137–142. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0557-7>.

(164) Rousset, A.; Tenailleau, C.; Dufour, P.; Bordeneuve, H.; Pasquet, I.; Guillemet-Fritsch, S.; Poulain, V.; Schuurman, S. Electrical Properties of Mn_{3-x}Co_xO₄ (0 ≤ x ≤ 3) Ceramics: An Interesting System for Negative Temperature Coefficient Thermistors. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2013**, *10* (1), 175–185. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02723.x>.

(165) Padmanathan, N.; Selladurai, S. Mesoporous MnCo₂O₄ Spinel Oxide Nanostructure Synthesized by Solvothermal Technique for Supercapacitor. *Ionics* **2014**, *20* (4), 479–487. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1009-8>.

- (166) HariPriya, M.; Ashok, A. M.; Hussain, S.; Sivasubramanian, R. Nanostructured MnCo₂O₄ as a High-Performance Electrode for Supercapacitor Application. *Ionic* **2021**, *27* (1), 325–337. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03788-y>.
- (167) Kim, H.-J.; Naresh, B.; Cho, I.-H.; Bak, J.-S.; Hira, S. A.; Sekhar Reddy, P. R.; Krishna, T. N. V.; Dasha Kumar, K.; Mola, B. A.; Kumar, Y. A. An Advanced Nano-Sticks & Flake-Type Architecture of Manganese-Cobalt Oxide as an Effective Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102702. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102702>.
- (168) Zhang, G.; Ding, F.; Sang, L.; Wang, G.; Feng, M.; Ma, Z.; Shao, G. Two-Dimensional Cobalt–Manganese Binary Metal Oxide Porous Nanosheets for High-Performance Supercapacitors. *J Solid State Electrochem* **2016**, *20* (12), 3473–3480. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3316-2>.
- (169) Bhagwan, J.; Sivasankaran, V.; Yadav, K. L.; Sharma, Y. Porous, One-Dimensional and High Aspect Ratio Nanofibric Network of Cobalt Manganese Oxide as a High Performance Material for Aqueous and Solid-State Supercapacitor (2 V). *Journal of Power Sources* **2016**, *327*, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.040>.
- (170) Alkhalaf, S.; Ranaweera, C. K.; Kahol, P. K.; Siam, K.; Adhikari, H.; Mishra, S. R.; Perez, F.; Gupta, B. K.; Ramasamy, K.; Gupta, R. K. Electrochemical Energy Storage Performance of Electrospun CoMn₂O₄ Nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *692*, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.005>.
- (171) Kim, B. C.; Justin Raj, C.; Cho, W.-J.; Lee, W.-G.; Jeong, H. T.; Yu, K. H. Enhanced Electrochemical Properties of Cobalt Doped Manganese Dioxide Nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *617*, 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.018>.
- (172) Huang, M.; Zhang, Y.; Li, F.; Zhang, L.; Wen, Z.; Liu, Q. Facile Synthesis of Hierarchical Co₃O₄@MnO₂ Core–Shell Arrays on Ni Foam for Asymmetric Supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2014**, *252*, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.030>.
- (173) Jinlong, L.; Meng, Y.; Tongxiang, L.; Miura, H. Facile Synthesis of Co₃O₄@MnO₂ Core–Shell Nanocomposites for High-Performance Supercapacitor. *Materials Letters* **2017**, *197*, 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.127>.
- (174) Liu, G.; Ma, L.; Liu, Q. The Preparation of Co₃O₄@MnO₂ Hierarchical Nano-Sheets for High-Output Potential Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2020**, *364*, 137265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137265>.
- (175) Wang, X.; Xiao, Y.; Su, D.; Zhou, L.; Wu, S.; Han, L.; Fang, S.; Cao, S. High-Quality Porous Cobalt Monoxide Nanowires @ Ultrathin Manganese Dioxide Sheets Core-Shell Nanowire Arrays on Ni Foam for High-Performance Supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2016**, *194*, 377–384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.047>.
- (176) Chen, J.-P.; Ho, Y.-S.; Wu, M.-S. Manganese Oxide Nanoflakes Grown around Cobalt Oxide Nanobundles with Improved Charge-Storage Performance for Supercapacitors. *Ceramics International* **2021**, S0272884221023385. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.282>.

- (177) Kundu, M.; Singh, G.; Svensson, A. M. Co(OH)₂@MnO₂ Nanosheet Arrays as Hybrid Binder-Free Electrodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors. *New J. Chem.* **2019**, *43* (3), 1257–1266. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04816A>.
- (178) Zhang, X.; Sun, X.; Zhang, H.; Zhang, D.; Ma, Y. Development of Redox Deposition of Birnessite-Type MnO₂ on Activated Carbon as High-Performance Electrode for Hybrid Supercapacitors. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *137* (1), 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.023>.
- (179) Kim, M.; Hwang, Y.; Min, K.; Kim, J. Introduction of MnO₂ Nanoneedles to Activated Carbon to Fabricate High-Performance Electrodes as Electrochemical Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2013**, *113*, 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.058>.
- (180) Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. Production, Properties and Potential of Graphene. *Carbon* **2010**, *48* (8), 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.
- (181) Chen, S.; Zhu, J.; Wu, X.; Han, Q.; Wang, X. Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2822–2830. <https://doi.org/10.1021/nn901311t>.
- (182) Sheng, L.; Jiang, L.; Wei, T.; Fan, Z. High Volumetric Energy Density Asymmetric Supercapacitors Based on Well-Balanced Graphene and Graphene-MnO₂ Electrodes with Densely Stacked Architectures. *Small* **2016**, *12* (37), 5217–5227. <https://doi.org/10.1002/sml.201601722>.
- (183) Li, L.; Hu, Z. A.; An, N.; Yang, Y. Y.; Li, Z. M.; Wu, H. Y. Facile Synthesis of MnO₂/CNTs Composite for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (40), 22865–22872. <https://doi.org/10.1021/jp505744p>.
- (184) Wang, J.-W.; Chen, Y.; Chen, B.-Z. Synthesis and Control of High-Performance MnO₂/Carbon Nanotubes Nanocomposites for Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *688*, 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.005>.
- (185) Luo, Y.; Jiang, J.; Zhou, W.; Yang, H.; Luo, J.; Qi, X.; Zhang, H.; Yu, D. Y. W.; Li, C. M.; Yu, T. Self-Assembly of Well-Ordered Whisker-like Manganese Oxide Arrays on Carbon Fiber Paper and Its Application as Electrode Material for Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (17), 8634. <https://doi.org/10.1039/c2jm16419a>.
- (186) Lei, Z.; Zhang, J.; Zhao, X. S. Ultrathin MnO₂ Nanofibers Grown on Graphitic Carbon Spheres as High-Performance Asymmetric Supercapacitor Electrodes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (1), 153–160. <https://doi.org/10.1039/C1JM13872C>.
- (187) Han, J.; Li, L.; Fang, P.; Guo, R. Ultrathin MnO₂ Nanorods on Conducting Polymer Nanofibers as a New Class of Hierarchical Nanostructures for High-Performance Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (30), 15900–15907. <https://doi.org/10.1021/jp303324x>.
- (188) Duay, J.; Gillette, E.; Liu, R.; Lee, S. B. Highly Flexible Pseudocapacitor Based on Freestanding Heterogeneous MnO₂/Conductive Polymer Nanowire Arrays. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (10), 3329. <https://doi.org/10.1039/c2cp00019a>.

- (189) Jia, L.; Zheng, L.; Wang, W.; Shi, Y.; Zhang, Q.; Xu, X. Controllable Design of Coaxial MnO₂/Polyaniline for Asymmetric Supercapacitors and Stamping Flexible Micro-Device. *Materials Letters* **2019**, *252*, 80–83. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.097>.
- (190) Zhou, J.; Zhao, H.; Mu, X.; Chen, J.; Zhang, P.; Wang, Y.; He, Y.; Zhang, Z.; Pan, X.; Xie, E. Importance of Polypyrrole in Constructing 3D Hierarchical Carbon Nanotube@MnO₂ Perfect Core-Shell Nanostructures for High- Performance Flexible Supercapacitors. **2015**, *11*.
- (191) Tang, C.-L.; Wei, X.; Jiang, Y.-M.; Wu, X.-Y.; Han, L.; Wang, K.-X.; Chen, J.-S. Cobalt-Doped MnO₂ Hierarchical Yolk–Shell Spheres with Improved Supercapacitive Performance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (16), 8465–8471. <https://doi.org/10.1021/jp512795g>.
- (192) Lv, Q.; Sun, H.; Li, X.; Xiao, J.; Xiao, F.; Liu, L.; Luo, J.; Wang, S. Ultrahigh Capacitive Performance of Three-Dimensional Electrode Nanomaterials Based on α -MnO₂ Nanocrystallines Induced by Doping Au through Å-Scale Channels. *Nano Energy* **2016**, *21*, 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.009>.
- (193) Su, X.; Yu, L.; Cheng, G.; Zhang, H.; Sun, M.; Zhang, L.; Zhang, J. Controllable Hydrothermal Synthesis of Cu-Doped δ -MnO₂ Films with Different Morphologies for Energy Storage and Conversion Using Supercapacitors. *Applied Energy* **2014**, *134*, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.050>.
- (194) Hashem, A. M.; Abuzeid, H. M.; Narayanan, N.; Ehrenberg, H.; Julien, C. M. Synthesis, Structure, Magnetic, Electrical and Electrochemical Properties of Al, Cu and Mg Doped MnO₂. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *130* (1–2), 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.074>.
- (195) Chen, K.; Pan, W.; Xue, D. Phase Transformation of Ce³⁺-Doped MnO₂ for Pseudocapacitive Electrode Materials. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (36), 20077–20081. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07708>.
- (196) Hu, Z.; Xiao, X.; Chen, C.; Li, T.; Huang, L.; Zhang, C.; Su, J.; Miao, L.; Jiang, J.; Zhang, Y.; Zhou, J. Al-Doped α -MnO₂ for High Mass-Loading Pseudocapacitor with Excellent Cycling Stability. *Nano Energy* **2015**, *11*, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.015>.
- (197) Yadav, G. G.; Gallaway, J. W.; Turney, D. E.; Nyce, M.; Huang, J.; Wei, X.; Banerjee, S. Regenerable Cu-Intercalated MnO₂ Layered Cathode for Highly Cyclable Energy Dense Batteries. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 14424. <https://doi.org/10.1038/ncomms14424>.
- (198) Lu, H.; Zhang, W.; Tao, L.; Liu, F.; Zhang, J. Enhanced Removal of Antimony by Acid Birnessite with Doped Iron Ions: Companied by the Structural Transformation. *Chemosphere* **2019**, *226*, 834–840. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.194>.
- (199) Yin, H.; Liu, F.; Feng, X.; Hu, T.; Zheng, L.; Qiu, G.; Koopal, L. K.; Tan, W. Effects of Fe Doping on the Structures and Properties of Hexagonal Birnessites – Comparison with Co and Ni Doping. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2013**, *117*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.020>.
- (200) McKenzie, R. M. The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese. *Mineral. mag.* **1971**, *38* (296), 493–502. <https://doi.org/10.1180/minmag.1971.038.296.12>.

- (201) Gu, W.; Lv, G.; Liao, L.; Yang, C.; Liu, H.; Nebendahl, I.; Li, Z. Fabrication of Fe-Doped Birnessite with Tunable Electron Spin Magnetic Moments for the Degradation of Tetracycline under Microwave Irradiation. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *338*, 428–436. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.044>.
- (202) Gao, Q.; Wang, J.; Ke, B.; Wang, J.; Li, Y. Fe Doped δ -MnO₂ Nanoneedles as Advanced Supercapacitor Electrodes. *Ceramics International* **2018**, *44* (15), 18770–18775. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.108>.
- (203) Tailliez, T. Oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel et de manganèse pour électrodes de supercondensateurs. 407.
- (204) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knözinger, H., Schöth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; p hetcat0065. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065>.
- (205) Zhang, D.; Kong, X.; Zhao, Y.; Jiang, M.; Lei, X. CoOOH Ultrathin Nanoflake Arrays Aligned on Nickel Foam: Fabrication and Use in High-Performance Supercapacitor Devices. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (33), 12833–12840. <https://doi.org/10.1039/C6TA04413A>.
- (206) Hosono, E.; Fujihara, S.; Honma, I.; Ichihara, M.; Zhou, H. Synthesis of the CoOOH Fine Nanoflake Film with the High Rate Capacitance Property. *Journal of Power Sources* **2006**, *158* (1), 779–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.052>.
- (207) He, Z.; Alexandridis, P. Ionic Liquid and Nanoparticle Hybrid Systems: Emerging Applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, *244*, 54–70. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.08.004>.
- (208) Lemoine, A.; Invernizzi, R.; Salvato Vallverdu, G.; Madec, L.; Olchowka, J.; Guerlou-Demourgues, L.; Baraille, I.; Flahaut, D. Surface Reactivity and Surface Characterization of the Layered β (III)-CoOOH Material: An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (16), 8570–8581. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041>.
- (209) Dahéron, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Ménétrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO₂ to CoO₂ Investigated by XPS. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 583–590. <https://doi.org/10.1021/cm702546s>.
- (210) Andreu, N.; Flahaut, D.; Dedryvère, R.; Minvielle, M.; Martinez, H.; Gonbeau, D. XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (12), 6629–6636. <https://doi.org/10.1021/am5089764>.
- (211) Beattie, D. A.; Harmer-Bassell, S. L.; Ho, T. T. M.; Krasowska, M.; Ralston, J.; Sellapperumage, P. M. F.; Wąsik, P. Spectroscopic Study of Ionic Liquid Adsorption from Solution onto Gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (6), 4199–4209. <https://doi.org/10.1039/C4CP05558F>.
- (212) Men, S.; Mitchell, D. S.; Lovelock, K. R. J.; Licence, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Pyridinium-Based Ionic Liquids: Comparison to Imidazolium- and

Pyrrolidinium-Based Analogues. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (10), 2211–2218. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500227>.

(213) Villar-Garcia, I. J.; Smith, E. F.; Taylor, A. W.; Qiu, F.; Lovelock, K. R. J.; Jones, R. G.; Licence, P. Charging of Ionic Liquid Surfaces under X-Ray Irradiation: The Measurement of Absolute Binding Energies by XPS. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (7), 2797–2808. <https://doi.org/10.1039/C0CP01587C>.

(214) Caporali, S.; Bardi, U.; Lavacchi, A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Low Energy Ion Scattering Studies on 1-Buthyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(Trifluoromethane) Sulfonimide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, *151* (1), 4–8. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.09.010>.

(215) Stadnik, A.; Mariani, F. Q.; Anaissi, F. J. Effects of Precursor Salt on Colloidal Cobalt Oxyhydroxides Composition and Its Application in Non-Enzymatic Glucose. *S.Afr.j.chem.* **2017**, *70*. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2017/v70a20>.

(216) Douin, M. Etude de phases spinelle cobaltée et d'oxydes lamellaires dérivés de Na_{0,6}CoO₂ employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni-MH. 197.

(217) Yu, Z.; Cheng, Z.; Wang, X.; Dou, S. X.; Kong, X. High Area-Specific Capacitance of Co(OH)₂/Hierarchical Nickel/Nickel Foam Supercapacitors and Its Increase with Cycling. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (17), 7968–7978. <https://doi.org/10.1039/C7TA00719A>.

(218) Kamath, P. V.; Ahmed, M. F. Cyclic Voltammetric Studies of Nickel Hydroxide and Cobalt Hydroxide Thin Films in Alkali and Alkaline Earth Metal Hydroxides. 6.

(219) Zhu, L.; Wu, W.; Wang, X.; Wu, X.; Tang, W.; Wu, Y. A Hybrid of CoOOH Nanorods with Carbon Nanotubes as a Superior Positive Electrode Material for Supercapacitors. *RSC Adv.* **2014**, *4* (103), 59088–59093. <https://doi.org/10.1039/C4RA09209K>.

(220) Tang, C.; Giaume, D.; Guerlou-Demourgues, L.; Lefèvre, G.; Barboux, P. Prediction of Isoelectric Point of Manganese and Cobalt Lamellar Oxides: Application to Controlled Synthesis of Mixed Oxides. *Langmuir* **2018**, *34* (23), 6670–6677. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00190>.

(221) Invernizzi, R.; Guerlou-Demourgues, L.; Weill, F.; Lemoine, A.; Dourges, M.-A.; Baraille, I.; Flahaut, D.; Olchowka, J. Controlled Nanostructuring of Cobalt Oxyhydroxide Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. *Materials* **2021**, *14* (9), 2325. <https://doi.org/10.3390/ma14092325>.

(222) Omomo, Y.; Sasaki, T.; Wang; Watanabe, M. Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO₂ Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (12), 3568–3575. <https://doi.org/10.1021/ja021364p>.

(223) Drits, V. A.; Silvester, E.; Gorshkov, A. I.; Manceau, A. Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: I. Results from X-Ray Diffraction and Selected-Area Electron Diffraction. *American Mineralogist* **1997**, *82* (9–10), 946–961.

(224) Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* (1976). A32, 751

- (225) Volkov, A. G.; Paula, S.; Deamer, D. W. Two Mechanisms of Permeation of Small Neutral Molecules and Hydrated Ions across Phospholipid Bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **1997**, *42* (2), 153–160. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05097-0](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05097-0).
- (226) Gaillot, A.-C. Caractérisation Structurale de La Birnessite: Influence Du Protocole de Synthèse, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2002.
- (227) Manceau, A.; Lanson, B.; Drits, V. A. Structure of Heavy Metal Sorbed Birnessite. Part III: Results from Powder and Polarized Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66* (15), 2639–2663. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00869-4).
- (228) Niu, L.; Yan, L.; Lu, Z.; Gong, Y.; Chen, T.; Li, C.; Liu, X.; Xu, S. Tuning Electronic Structure of δ -MnO₂ by the Alkali-Ion (K, Na, Li) Associated Manganese Vacancies for High-Rate Supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *56*, 245–258. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.004>.
- (229) Bai, H.; Liang, S.; Wei, T.; Zhou, Q.; Shi, M.; Jiang, Z.; Feng, J.; Zhang, M.; Fan, Z. Enhanced Pseudo-Capacitance and Rate Performance of Amorphous MnO₂ for Supercapacitor by High Na Doping and Structural Water Content. *Journal of Power Sources* **2022**, *523*, 231032. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231032>.
- (230) Zarshad, N.; Wu, J.; Rahman, A. U.; Tariq, M.; Ali, A.; Ni, H. MnO₂ Nanospheres Electrode Composed of Low Crystalline Ultra-Thin Nanosheets for High Performance and High Rate Supercapacitors. *Materials Science and Engineering: B* **2020**, *259*, 114610. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114610>.
- (231) Ye, Q.; Dong, R.; Xia, Z.; Chen, G.; Wang, H.; Tan, G.; Jiang, L.; Wang, F. Enhancement Effect of Na Ions on Capacitive Behavior of Amorphous MnO₂. *Electrochimica Acta* **2014**, *141*, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.076>.
- (232) Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Plançon, A.; Lanson, B. Structure of Synthetic K-Rich Birnessites Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO₄. 2. Phase and Structural Heterogeneities. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (10), 1890–1905. <https://doi.org/10.1021/cm035236r>.
- (233) Gaillot, A.-C.; Lanson, B.; Drits, V. A. Structure of Birnessite Obtained from Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (11), 2959–2975. <https://doi.org/10.1021/cm0500152>.
- (234) Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Lanson, B. Structure of the Synthetic K-Rich Phyllomanganate Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO₄. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *98* (1–3), 267–282. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.010>.
- (235) Ogata, A.; Komaba, S.; Baddour-Hadjean, R. Doping Effects on Structure and Electrode Performance of K-Birnessite-Type Manganese Dioxides for Rechargeable Lithium Battery. *Electrochimica Acta* **2008**, *10*.
- (236) Chukhrov, F. V. Crystallochemical Nature of Co-Ni Asbolan. *International Geology Review* **1982**, *24* (5), 598–604. <https://doi.org/10.1080/00206818209451564>.

- (237) Chukhrov, F. V.; Gorshkov, A. I.; Vitovskaya, I. V.; Drits, V. A.; Sivtsov, A. V. On the Nature of Co-Ni Asbolane; a Component of Some Supergene Ores. In *Ore Genesis*; Amstutz, G. C., Frenzel, G., Kluth, C., Moh, G., Wauschkuhn, A., Zimmermann, R. A., Goresy, A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1982; pp 230–239. https://doi.org/10.1007/978-3-642-68344-2_24.
- (238) Menil, F. SYSTEMATIC TRENDS OF THE ^{57}Fe MOSSBAUER ISOMER SHIFTS IN (FeO_x) AND (FeF_x) POLYHEDRA. EVIDENCE OF A NEW CORRELATION BETWEEN THE ISOMER SHIFT AND THE INDUCTIVE EFFECT OF THE COMPETING BOND T-X (*Fe) (WHERE X IS O OR F AND T ANY ELEMENT WITH A FORMAL POSITIVE CHARGE). 27.
- (239) Cabral-Prieto, A.; Reyes-Felipe, A. A.; Siles-Dotor, M. G. Synthesis and Characterization of Nanophasic Goethite. *Nanostructured Materials* **1998**, 10 (2), 311–326. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00071-3](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00071-3).
- (240) Julien, C. Raman Spectra of Birnessite Manganese Dioxides. *Solid State Ionics* **2003**, 159 (3–4), 345–356. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3).
- (241) Julien, C. M.; Massot, M.; Poinsignon, C. Lattice Vibrations of Manganese Oxides: Part I. Periodic Structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2004**, 60 (3), 689–700.
- (242) An, H.; Chen, Z.; Yang, J.; Feng, Z.; Wang, X.; Fan, F.; Li, C. An Operando-Raman Study on Oxygen Evolution of Manganese Oxides: Roles of Phase Composition and Amorphization. *Journal of Catalysis* **2018**, 367, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.007>.
- (243) Zhu, L.; Wang, J.; Rong, S.; Wang, H.; Zhang, P. Cerium Modified Birnessite-Type MnO_2 for Gaseous Formaldehyde Oxidation at Low Temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 211, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.025>.
- (244) Boumaiza, H. A Multi-Technique Approach for Studying Na Triclinic and Hexagonal Birnessites. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, 10.
- (245) Scheitenberger, P.; Brimaud, S.; Lindén, M. XRD/Raman Spectroscopy Studies of the Mechanism of (de)Intercalation of Na^+ from/into Highly Crystalline Birnessite. *Mater. Adv.* **2021**, 2 (12), 3940–3953. <https://doi.org/10.1039/D1MA00161B>.
- (246) Kergourlay, F.; Rémazeilles, C.; Neff, D.; Foy, E.; Conforto, E.; Guilminot, E.; Reguer, S.; Dillmann, Ph.; Nicot, F.; Mielcarek, F.; Rebière, J.; Refait, Ph. Mechanisms of the Dechlorination of Iron Archaeological Artefacts Extracted from Seawater. *Corrosion Science* **2011**, 53 (8), 2474–2483. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.003>.
- (247) Chukhrov, F. V.; Zvyagin, B. B.; Gorshkov, A. I.; Yermilova, L. P.; Korovushkin, V. V.; Rudnitskaya, Ye. S.; Yakubovskaya, N. Yu. Feroxyhyte, a New Modification of FeOOH . *International Geology Review* **1977**, 19 (8), 873–890. <https://doi.org/10.1080/00206817709471086>.
- (248) Drits, V. A.; Sakharov, B. A.; Salyn, A. L.; Manceau, A. Structural Model for Ferrihydrite. *Clay miner.* **1993**, 28 (2), 185–207. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.02>.

- (249) Manceau, A.; Gates, W. P. Incorporation of Al in Iron Oxyhydroxides: Implications for the Structure of Ferrihydrite. *Clay miner.* **2013**, *48* (3), 481–489. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.3.05>.
- (250) Pires, M. dos S.; Lacerda, L. C. T.; Corrêa, S.; Silva, T. C.; de Castro, A. A.; Ramalho, T. C. Iron Oxides Applied to Catalysis. In *Recent Advances in Complex Functional Materials*; Longo, E., La Porta, F. de A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 409–425. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_16.
- (251) *Microbial Metal Respiration*; Gescher, J., Kappler, A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32867-1>.
- (252) Liu, X.; Zang, L.; Xu, Y.; Liu, Q.; You, H.; Chen, M.; Yang, C. Activated Carbon Fiber Yarns with Birnessite-Type MnO₂ and Oxygen-Functional Groups for High-Performance Flexible Asymmetric Supercapacitors. *Diamond and Related Materials* **2021**, *115*, 108371. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108371>.
- (253) Athouël, L.; Arcidiacono, P.; Ramirez-Castro, C.; Crosnier, O.; Guay, D.; Bélanger, D.; Brousse, T. Outer and Inner Surface Contribution of Manganese Dioxides Energy Storage Characterization by Cavity Microelectrode Technique. *ECS Trans.* **2014**, *58* (27), 53–59. <https://doi.org/10.1149/05827.0053ecst>.
- (254) Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Delmas, C. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L = Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions? *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (25), 6905–6913. <https://doi.org/10.1021/ic025542r>.
- (255) Vaysse, C.; Guerlou-Demourgues, L.; Demourgues, A.; Delmas, C. Thermal Behavior of Oxometalate (Mo, W)-Intercalated Layered Double Hydroxides: Study of the Grafting Phenomenon. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *167* (1), 59–72. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9620>.
- (256) Zhao, S.; Zheng, K.; Zhang, Z.; Wang, H.; Ren, J.; Li, H.; Jiang, F.; Liu, Y.; Cao, H.; Fang, Z.; Zhu, Y. A Facile Synthesis Strategy of Fungi-Derived Porous Carbon-Based Iron Oxides Composite for Asymmetric Supercapacitors. *Ceramics International* **2021**, S027288422103875X. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.105>.
- (257) Zhao, Y.; Zheng, J.; Yuan, M.; Wang, Y.; Liu, W.; Yang, S.; Li, G.; Lian, J.; Bu, Y. Boosting the Energy Density of Iron-Cobalt Oxide Based Hybrid Supercapacitors by Redox-Additive Electrolytes. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *885*, 160886. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160886>.
- (258) Jo, S.; Jayababu, N.; Kim, D. Rational Design of Cobalt-Iron Bimetal Layered Hydroxide on Conductive Fabric as a Flexible Battery-Type Electrode for Enhancing the Performance of Hybrid Supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, *904*, 164082. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164082>.
- (259) Alexandreli, M.; Brocchi, C. B.; Soares, D. M.; Nunes, W. G.; Freitas, B. G.; de Oliveira, F. E. R.; Schiavo, L. E. C. A.; Peterlevitz, A. C.; da Silva, L. M.; Zanin, H. Pseudocapacitive Behaviour of Iron Oxides Supported on Carbon Nanofibers as a Composite

Electrode Material for Aqueous-Based Supercapacitors. *Journal of Energy Storage* **2021**, *42*, 103052. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103052>.

(260) Goubard-Bretesché, N.; Crosnier, O.; Douard, C.; Iadecola, A.; Retoux, R.; Payen, C.; Doublet, M.; Kisu, K.; Iwama, E.; Naoi, K.; Favier, F.; Brousse, T. Unveiling Pseudocapacitive Charge Storage Behavior in FeWO₄ Electrode Material by Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *Small* **2020**, *16* (33), 2002855. <https://doi.org/10.1002/sml.202002855>.

(261) Xie, K.; Li, J.; Lai, Y.; Lu, W.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Zhou, L.; Huang, H. Highly Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays as Electrodes for Electrochemical Energy Storage. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13* (6), 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.040>.

(262) Wang, H.; Wang, M.; Zhang, J.; Wang, N.; Wang, J.; Yang, J. Preparation of Fly Ash-Based Cobalt-Iron Silicate as Supercapacitor Electrode Material. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *434*, 134661. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134661>.

(263) Guerlou-Demourgues L.; Fournés L.; Delmas C.. On the Iron Oxidation State in the Iron-Substituted γ Nickel Oxyhydroxydes. *Journal of solid state Chemistry*, **1995**, *114*, 6-14.

(264) Guo, S.; Yi, J.; Sun, Y.; Zhou, H. Recent Advances in Titanium-Based Electrode Materials for Stationary Sodium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 2978–3006. <https://doi.org/10.1039/C6EE01807F>.

Synthèses innovantes et caractérisation de nanocomposites et d'oxydes lamellaires à base de Mn-Co-Fe pour supercondensateurs

Résumé :

Ce travail visait à développer de nouveaux matériaux d'électrode pour les supercondensateurs, qui, dans le contexte actuel d'expansion des énergies renouvelables, sont des dispositifs incontournables capables de stocker/délivrer de l'énergie à forte puissance. Des stratégies d'ingénierie et de synthèse de matériaux originales (exfoliation/réempilement de feuillets, nanostructuration en milieu liquide ionique ou échange ionique) ont été mises en œuvre : i) Exfoliation/réempilement d'oxyhydroxydes de cobalt et de manganèse où l'impact de la morphologie a été étudié. C'est en combinant des voiles d'oxydes de manganèse de type birnessite avec des nanoplaquettes d'oxyhydroxyde de cobalt que les meilleures performances sont obtenues, notamment grâce un mélange très intime entre les nanoobjets et une surface spécifique supérieure aux composés initiaux. Le composite Mn-Co démontre un effet de synergie en atteignant une capacité supérieure à la capacité théorique calculée sur la base des capacités des 2 matériaux initiaux et également supérieure à celle du composé initial au manganèse, ii) Nanostructuration d'oxyhydroxydes de cobalt en milieu liquide ionique de type imidazolium bromure où l'influence de la chaîne alcane du liquide ionique a été étudiée. De plus, le liquide ionique vient, non seulement nanostructurer, mais également fonctionnaliser l'oxyhydroxyde de cobalt, donnant naissance à un matériau hydride. C'est avec la chaîne alcane la plus longue à 10 carbones que les meilleures performances sont atteintes avec 42 mAh.g^{-1} , iii) Matériaux de type birnessite à feuillets mixte manganèse-fer, où le fer a été intégré à la birnessite par synthèse céramique et par échange ionique. En combinant plusieurs spectroscopies, le fer a ainsi été localisé exclusivement au sein du feuillet de manganèse dans les matériaux préparés par voie céramique, et à la fois dans le feuillet et entre les feuillets de manganèse dans les matériaux obtenus par échange ionique. Ainsi par voie céramique, les ratios élevés en fer améliorent significativement la capacité en atteignant plus de 35 mAh.g^{-1} avec 15% de fer contre 25 mAh.g^{-1} pour la birnessite sans fer. La voie échange conduit à une capacité 10 fois supérieure à celle de la birnessite de départ, mais la capacité s'effondre au cours des cycles.

Mots clés : [Supercondensateurs][Stockage de l'énergie][Matériaux][Chimie][Oxyde/hydroxyde de métaux de transition]

Novel synthesis and characterisation of Mn-Co-Fe nanocomposites and lamellar oxides for supercapacitors

Abstract :

This thesis was aiming at developing new electrode materials for supercapacitors, which, in the current context of the renewable energies, are major devices capable of storing / delivering energy at high power. Original material engineering strategies and synthesis have been set up (exfoliation / restacking of lamellar materials, nanostructuration in ionic liquid or ionic exchange) : i) Exfoliation/restacking of cobalt and manganese oxyhydroxides with different morphologies were investigated to define the best morphologies for the composite. By combining manganese veals with cobalt oxyhydroxide nanoplatelets, the best performance is achieved, thanks to a very intimate mixture between nanoobjects and a specific surface larger than those of the initial compounds. The Mn-Co composite demonstrates a synergistic effect since it reaches a capacity higher than the theoretical capacity calculated on the basis of those of the initial materials, and especially higher than that of the starting manganese material, ii) Nanostructuration of cobalt oxyhydroxides has been investigated in imidazolium bromide ionic liquid medium with different alkyl chains. In addition to nanostructuring, the ionic liquid functionalizes cobalt oxyhydroxide, giving rise to a new hydrid material, which reaches a capacity of 42 mAh.g^{-1} with le longest alkyl chain of 10 carbons, iii) Birnessite-type materials with mixed manganese-iron slabs, where iron has been incorporated into birnessite by ceramic synthesis and ionic exchange. By combining several spectroscopies, iron is shown to be located within the MnO_2 slabs in the materials prepared by ceramic synthesis, and both in the MnO_2 slabs and between those layers for the materials prepared by ion exchange synthesis. By ceramic synthesis, the highest iron ratios significantly improve the capacity by reaching more than 35 mAh.g^{-1} against 25 mAh.g^{-1} for the starting birnessite with 15% of iron. The exchange route leads to a capacity that is multiplied by more than 10 times compared to the starting birnessite phase, but the capacity drops upon cycling.

Keywords : [Supercapacitors][Energy storage][Materials][Chemistry][Transition metal oxide/hydroxide]