HAL
open science

De la réactivité aux interfaces vers une optimisation du stockage de charges par des matériaux d'électrode positive pour supercondensateurs hybrides

Alexia Lemoine

▶ **To cite this version:**

Alexia Lemoine. De la réactivité aux interfaces vers une optimisation du stockage de charges par des matériaux d'électrode positive pour supercondensateurs hybrides. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. ⟨NNT : 2022PAUU3027⟩. ⟨tel-04095259⟩

HAL Id: tel-04095259

https://theses.hal.science/tel-04095259v1

Submitted on 11 May 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.

Autorisation HAL

HAL Authorization

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes et leurs applications (ED 211)

Présentée et soutenue le 3 Mai 2022

par **Alexia LEMOINE**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Physico-chimie des matériaux

De la réactivité aux interfaces vers une optimisation du stockage de charges par des matériaux d'électrode positive pour supercondensateurs hybrides

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Mme. Mireille RICHARD-PLOUET — Directeur de recherche / Institut des matériaux Jean Rouxel
- M. Mathieu SALANNE — Professeur / Université de la Sorbonne

EXAMINATEURS

- Mme. Dominique FOIX — Ingénieur de recherche / IPREM-Université de Pau et des pays de l'Adour
- M. Jacob OLCHOWKA — Chargé de recherche / Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
- Mme. Liliane GUERLOU-DEMOURGUES — Professeur / Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
- M. Germain SALVATO-VALLVERDU — Maître de conférence / IPREM-Université de Pau et des pays de l'Adour

DIRECTRICES

- Mme. Delphine FLAHAUT — Maître de conférence / IPREM-Université de Pau et des pays de l'Adour
- Mme. Isabelle BARAILLE — Professeur / IPREM-Université de Pau et des pays de l'Adour

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Sommaire

Introduction générale.....8

Chapitre I : Etat de l'art

I. 1. Introduction 15

I) Les systèmes de stockage d'énergie électrique réversible.....16

1) Comparaison des différents systèmes : les accumulateurs, les condensateurs et les supercondensateurs 16

2) Les différents types de supercondensateurs 19

2.1) Les supercondensateurs capacitifs : EDLC..... 20

2.2) Les pseudocondensateurs 22

2.3) Les supercondensateurs asymétriques 24

II) Matériaux d'électrodes hybrides pour supercondensateurs 25

1) Matériaux de manganèse pour des électrodes de supercondensateurs 25

1.1) Structures cristallographiques des matériaux MnO_2..... 26

1.2) Mécanismes de stockage des charges de la birnessite 28

1.3) Limite des matériaux birnessites MnO_2..... 29

1.4) Solutions pour augmenter les performances électrochimiques 30

2) Matériaux de cobalt lamellaires pour des électrodes de supercondensateurs..... 34

2.1) Hydroxyde de cobalt et oxyhydroxyde de cobalt : $Co(OH)_2$ et CoOOH..... 34

2.2) Propriétés et stockage de charges..... 36

2.3) Applications et performances électrochimiques..... 37

3) Matériaux composites Mn-Co 38

3.1) Performances électrochimiques et synergie des matériaux Mn-Co 39

III) Etude multi-échelle 42

1) Caractérisation de surface et réactivité : 10^{-4}m..... 42

2) Etude morphologique et élémentaire : $10^{-8}/10^{-9}$m..... 44

3) Modélisation et étude théorique : 10^{-10}m 47

I.2. Conclusion.....51

Références. 52

Chapitre II : Etude de l'influence de la morphologie et de la surface spécifique sur la réactivité de surface des matériaux birnessites

II. 1. Introduction 61

Partie 1 : Publication n°1

Relying the electrochemical behavior of birnessite to the morphology and specific surface : interest of studying the surface reactivity 63

Partie 2 : Impact de la protonation sur les mécanismes électrochimiques dans les matériaux birnessites 99

I) Introduction 100

II) Conditions de calculs et méthodologie 101

III) Résultats et discussion.....104

1) Etude des matériaux massifs 104

2) Comportement faradique : intercalation et désintercalation d'ions 109

3) Etude des surfaces 111

4) Adsorption de KOH sur les surfaces 115

IV) Conclusion 120

Références. 122

II. 2. Conclusion.....123

Chapitre III : Etude de la réactivité de surface du matériau β(III)-CoOOH

III. 1. Introduction 127

Publication n°2 :

Surface reactivity and surface characterization of the layered β(III)-CoOOH material : an experimental and computational study 127

III. 2. Conclusion 169

Chapitre IV : Etude de la synergie des matériaux Mn/Co ré-empilés

IV. 1. Introduction 173

Publication n°3 :

Composite Mn-Co electrode materials for supercapacitors: Why the precursor's morphology matters ! 173

IV. 2. Conclusion 214

Conclusion générale 216

Annexes 222

Introduction générale

Dans le contexte actuel de la transition énergétique pour des raisons de durabilité des ressources en énergies fossiles, et des problématiques environnementales associées, le développement d'énergies renouvelables pour la production d'énergie électrique est au cœur de cet enjeu sociétal majeur.

En effet, le rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) rendu public le 9 Août 2021 fait état d'un changement climatique généralisé et rapide. Ce rapport estime que, sans réductions immédiates et massives de l'émission de gaz à effet de serre, le réchauffement planétaire pourrait excéder 1,5°C durant les prochaines décennies. Ainsi, de nombreux états avaient pris part à la COP21 dont l'objectif est de limiter le réchauffement climatique en dessous de 2°C et de préférence à 1,5°C par rapport au niveau préindustriel. Les états membres s'étaient engagés à réduire d'au moins 40% leurs émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la contribution des énergies renouvelables à, au moins, 27%. Cependant, les sources d'énergies renouvelables tel que le solaire ou l'éolien sont des sources dites intermittentes, dans l'incapacité d'assurer une production constante d'énergie liée à l'absence de soleil (la nuit) ou de vent. Dans ce contexte, la question du stockage de l'énergie électrique est une des clés de cette problématique liée à la transition énergétique. A l'heure actuelle, les batteries et les supercondensateurs sont les systèmes électrochimiques les plus efficaces pour stocker l'énergie électrique. Les supercondensateurs sont capables de stocker et de libérer de l'énergie sur des temps très courts et constitue à cet égard une excellente solution.

Le secteur industriel du véhicule électrique urbain ou hybride est lui aussi en plein essor et nécessite des systèmes de stockage de l'énergie électrique efficaces. L'enjeu est d'augmenter l'autonomie des véhicules en améliorant la densité d'énergie volumique des batteries tout en satisfaisant certaines exigences liées à la sécurité, la durée de vie ou le coût. Ainsi par exemple, le constructeur automobile Renault-Nissan a pu accroître l'autonomie de la ZOE à environ 400 kms vs. 150 kms auparavant.

Quant aux supercondensateurs, ils sont utilisés depuis de nombreuses années pour des applications de type électronique de puissance. Cependant, leurs applications se sont considérablement étendues ces dernières années dans des domaines comme le spatial, l'aéronautique ou le transport. Ils sont d'ailleurs utilisés par exemple pour l'ouverture des portes des A380 d'Airbus. De nombreux constructeurs automobiles étudient également l'intégration de ces systèmes dans des véhicules hybrides (Toyota, BMW,…), pour

notamment récupérer l'énergie de freinage. Cependant, les supercondensateurs ont encore d'une densité d'énergie trop limitée comprise entre 1 et 10 W/kg en comparaison à celle des batteries allant de 30 à 250 W/kg. Dans le cadre des véhicules hybrides, il est donc nécessaire d'augmenter la densité d'énergie de ces systèmes pour une utilisation en complément de celle des batteries.

Dans ce contexte, cette problématique est l'objet d'un projet co-financé par la région Nouvelle-Aquitaine et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Il est dédié à la compréhension des mécanismes de stockages des charges liée aux caractéristiques de surface et d'interfaces des matériaux pour supercondensateurs. L'objectif est d'optimiser ces matériaux afin d'en augmenter la densité d'énergie et de puissance.

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire sont le fruit d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) (CNRS-Université de Bordeaux, UMR 5026,) et l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) (UPPA, CNRS, UMR 5254, Pau, France).

Cette collaboration conjugue des compétences complémentaires en chimie et physico-chimie des matériaux qui s'appuient sur le couplage d'un ensemble de techniques de caractérisation et d'approches, à la fois expérimentales et théoriques. La synthèse des matériaux ainsi que les caractérisations structurales et électrochimiques (DRX, BET, courbes de voltamétrie cyclique) ont été réalisées à l'ICMCB. La caractérisation de surface des matériaux synthétisés par spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS), spectroscopie d'électrons Auger (AES) et microscopie électronique à balayage (MEB) sur échantillons coupés ont été réalisé à l'IPREM. L''étude de la réactivité par adsorption de sondes gazeuses basée sur un couplage expérience/théorie qui a déjà fait ses preuves sur d'autres systèmes a été effectuée à l'IPREM.

L'expérience conjuguées de L'ICMCB et de l'IPREM dans le domaine des matériaux a permis de déployer une stratégie de recherche visant à caractériser des matériaux composites obtenus à partir d'un ré-empilement d'oxydes métalliques de transition lamellaires Mn/Co. Les premiers résultats sur ces matériaux se sont avérés prometteurs du fait de l'existence d'une synergie entre les propriétés des matériaux mères dans le matériau composite final. Ce travail de thèse fait donc suite à ces travaux déjà réalisés à l'ICMCB et a pour objectif majeur de comprendre les phénomènes de synergie mis en jeux.

Pour cela, la première étape du travail est basée sur l'étude des matériaux mères qui seront impliqués dans le matériau final. D'une part, les matériaux appelés birnessites δ-MnO_2 connus pour leurs propriétés pseudocapacitives suscitent un fort intérêt en tant qu'électrode positive pour supercondensateur. D'autre part, l'oxyhydroxyde de cobalt, β(III)-CoOOH, possède des propriétés faradiques et une bonne conductivité électronique (5 S/cm) pour palier le caractère limitant de la birnessite du à sa faible conductivité électronique (10^{-5}-10^{-6} S/cm). Les travaux de recherches se sont tout particulièrement focalisés sur la compréhension des mécanismes de stockage des charges mis en jeux, l'influence de la morphologie des matériaux ainsi que la caractérisation des surfaces et de leurs réactivités. La deuxième partie du travail est consacrée à la caractérisation structurale et électrochimique des matériaux composites Mn/Co obtenus à partir des matériaux mères précédemment caractérisés.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte général de l'étude autour des supercondensateurs. Sans être exhaustif, il présente le fonctionnement et la comparaison des caractéristiques des supercondensateurs avec les autres systèmes de stockage tels que les accumulateurs et les condensateurs. Les matériaux avec leurs propriétés structurales et électrochimiques en lien avec l'ensemble de ce travail de thèse seront présentés. Pour clore ce chapitre, une brève présentation de l'état de l'art des techniques utilisées dans cette thèse ainsi que leurs apports pour répondre au sujet seront exposés.

Le second chapitre reporte l'étude réalisée sur les matériaux birnessites. Il est composé de deux parties : la première traite de l'étude de l'influence de la morphologie et de la surface spécifique sur les performances électrochimiques. Cela s'appuie sur l'exploration de la réactivité de surface des matériaux. La deuxième partie traite de la compréhension de l'impact de la protonation des matériaux birnessites sur le mécanisme faradique par modélisation de ces matériaux.

Le troisième chapitre vise à étudier la réactivité de surface du matériau β(III)-CoOOH par un couplage expérience/théorie. Ce matériau est utilisé dans le matériau composite ré-empilé final.

Le dernier et quatrième chapitre présente les travaux réalisés sur les matériaux composites Mn/Co ré-empilés. Elle traite de la compréhension du ré-empilement des matériaux Mn/Co en fonction des matériaux mères impliqués. La détermination de la taille des objets ainsi que l'échelle de distribution/homogénéité ou inhomogénéité des composites couplée aux performances électrochimiques est la clé de cette étude.

Pour finir, ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale ainsi qu'une mise en perspective des travaux réalisés.
A la fin du manuscrit, les annexes décrivent les techniques utilisées pour caractériser les échantillons des matériaux et les méthodes de calculs.

Chapitre I

Etat de l’art

I. 1. Introduction

Nous présentons un bilan des recherches menées dans le domaine des supercondensateurs, découpé en trois parties. La première compare les principales caractéristiques des systèmes de stockage de l'énergie électrique supercondensateurs, accumulateurs et condensateurs. Ensuite, seront évoqués les différents types de supercondensateurs. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons aux matériaux étudiés dans ce travail. Il s'agit de mettre en évidence à la fois les propriétés qui sont caractéristiques de ces matériaux et celles qui sont limitantes. Des solutions seront apportées pour palier cela et ainsi améliorer les performances électrochimiques. Pour finir, la troisième et dernière partie présente un état de l'art des techniques utilisées, pour mettre en évidence l'apport d'une étude multi-échelles pour répondre à la problématique de ce travail.

I) Les systèmes de stockage d'énergie électrique réversible

Les systèmes qui permettent de stocker réversiblement l'énergie électrique sont classés en trois grandes catégories : les accumulateurs, les condensateurs et les supercondensateurs. Ces systèmes restituent de l'énergie stockée qui est produite par un générateur pour qu'elle puisse être utilisée au moment souhaité. L'énergie électrique est stockée principalement grâce à deux modes de stockage de charges, les mécanismes faradiques et capacitifs. Ce sont ces mécanismes mis en jeux lors du stockage des charges qui vont permettre de définir différentes catégories.

1) Comparaison des différents systèmes : les accumulateurs, les condensateurs et les supercondensateurs

Les accumulateurs :

Les accumulateurs sont des systèmes constitués d'une électrode positive et négative séparées par un électrolyte. Les charges sont stockées grâce à des mécanismes faradiques qui mettent en jeux des réactions d'oxydo-réductions au sein des matériaux qui composent les électrodes. Ce système présente essentiellement deux limites dans son utilisation qui sont : une cyclabilité et une densité de puissance restreintes. La densité de puissance correspond à la puissance maximale ou débit rapportée à la masse de l'accumulateur exprimée en W/Kg. La cyclabilité caractérise la durée de vie du système, c'est-à-dire le nombre de fois où celui-ci va être en mesure de restituer l'énergie après chaque recharge. Elle est exprimée en nombre de cycles, chaque cycle correspondant à une charge et une décharge. La cyclabilité est notamment limitée par le fait que les réactions d'oxydo-réduction à l'origine du stockage des charges vont modifier la structure ou/et la composition des matériaux aux électrodes.

Pour exemple, prenons, le cas des accumulateurs lithium-ion. Le matériau le plus utilisé notamment dans les dispositifs portables est $LiCoO_2$ comme électrode positive, le graphite comme électrode négative et $LiPF_6$ pour l'électrolyte. [1] Les réactions rédox qui sont mises en jeux lors de l'insertion et désinsertion du lithium sont les suivantes :

$$LiCoO_2 \leftrightarrows Li_{1-x}CoO_2 + xe^- + xLi^+$$

$$6C + xLi^+ + xe^- \leftrightarrows Li_xC_6$$

La couche de passivation qui se forme (appelée SEI) à l'interface électrode/électrolyte en raison de la décomposition des composants de l'électrolyte [2] est généralement composée de Li_2O, LiF ou Li_2Co_3. Elle est nécessaire à la protection de l'électrode négative mais elle limite les propriétés de diffusion des ions lithium si elle devient trop épaisse.
Ces modifications sont irréversibles et, de ce fait, altèrent les performances du système qui diminuent cycle après cycle.

Les condensateurs

Les condensateurs sont constitués de deux bornes conductrices aussi appelées armatures qui sont séparées par un isolant. En comparaison aux accumulateurs, ces systèmes ne mettent pas en jeux de réactions chimiques. Les charges sont stockées sous forme électrostatique à la surface de l'isolant. Les avantages de ce système de stockage sont des transferts de charges très rapides, totalement réversibles et n'altèrant ni la structure ni la composition des matériaux qui le constituent [3]. Ces caractéristiques vont garantir une cyclabilité presque infinie et une densité de puissance bien supérieure à celle des accumulateurs (>10000 W/kg). (Figure 1) La principale contrainte de ce système est la densité d'énergie relativement faible, inférieure à 0.1 Wh/kg. Les matériaux isolants communément employés dans les condensateurs sont le polypropylène, le verre ou le PTFE (Téflon).

Les supercondensateurs

Les super-condensateurs possèdent une électrode positive et une négative séparées par un électrolyte. Les électrodes peuvent être de même nature ou de natures différentes ce qui conditionnera le mécanisme mis en jeux lors du stockage des charges. On distingue 3 catégories de supercondensateurs : les condensateurs électriques à double couche (EDLC), les pseudo-condensateurs ou supercondensateurs rédox et les supercondensateurs hybrides. Ces différentes catégories seront présentées plus en détails dans la section suivante. [4,5]

Les supercondensateurs constituent un intermédiaire entre les batteries et les condensateurs en termes de densité de puissance et de densité d'énergie comme le diagramme de Ragone (diagramme de comparaison des performances des principales techniques de stockage d'énergie électrique) le montre (figure 1). La densité de puissance

des supercondensateurs (1000 - 20000 W/kg) est supérieure à celle des batteries (<1000 W/kg) mais inférieure à celle des condensateurs (>10000 W/kg) tandis que l'inverse est observé pour la densité d'énergie (1-10 Wh/kg pour les supercondensateurs), c'est-à-dire plus faible que celle des batteries (30-250 Wh/kg) et plus élevée que celle des condensateurs (<0.1 Wh/kg) (voir tableau 1).

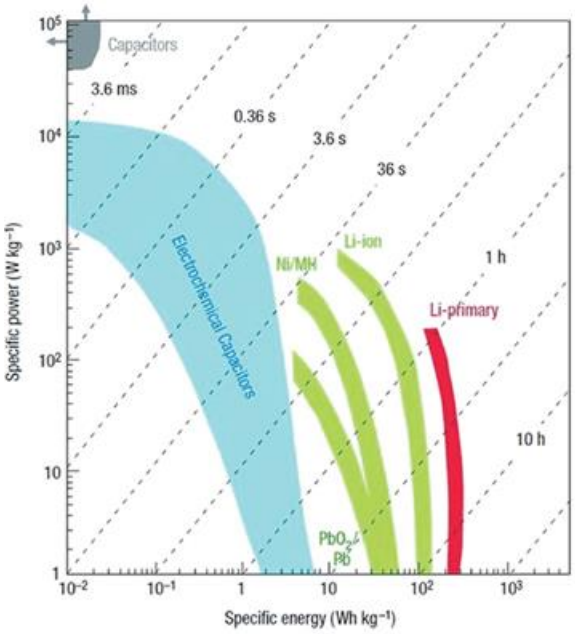


Figure 1 : Diagramme de Ragone des systèmes de stockage de l'énergie [4]

La densité d'énergie d'environ 10 à 100 fois supérieure pour les supercondensateurs par rapport aux condensateurs est notamment due à l'usage de matériaux d'électrodes qui ont une très grande surface spécifique (jusqu'à 2500 m^2/g par exemple pour le carbone activé). Une surface spécifique élevée permet d'accumuler une quantité de charges aux électrodes plus importante ce qui augmente la capacité. De plus, la mobilité des charges dans les supercondensateurs est plus rapide que dans les batteries, de par les mécanismes de stockages mis en jeux [5]. Ces différents mécanismes seront détaillés dans la partie suivante. Les temps de charges et de décharges sont, de ce fait, de l'ordre de quelques secondes pour les supercondensateurs contre quelques minutes voire plusieurs heures dans certains cas pour les batteries (voir tableau 1).

Les supercondensateurs sont intermédiaires entre les condensateurs et les accumulateurs, ce qui leur confère un fort intérêt en tant que système de stockage complémentaire dans

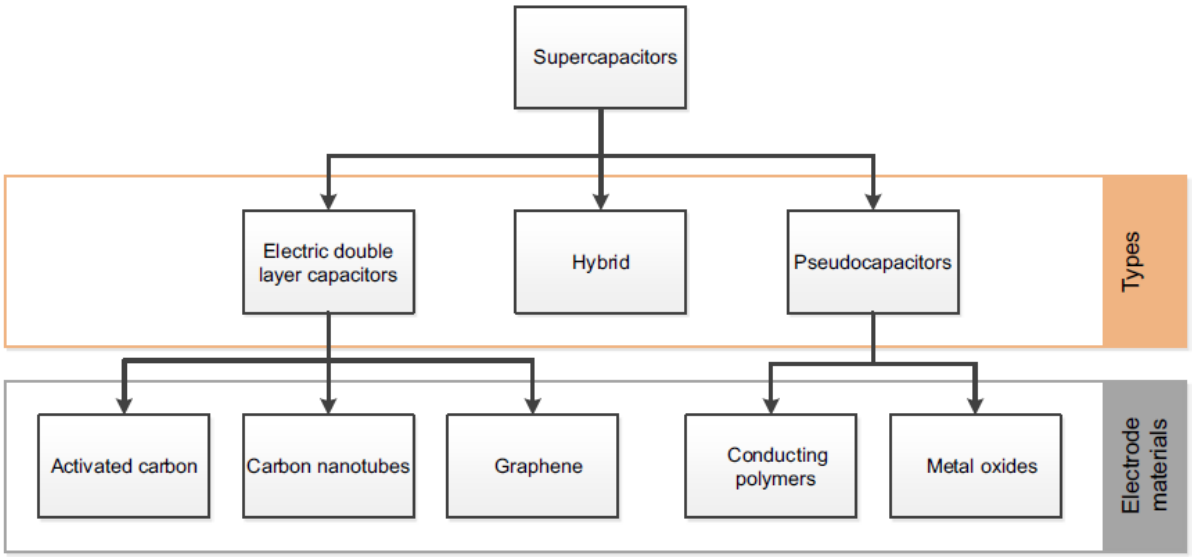
des applications tel que dans les véhicules hybride pour la récupération de l'énergie lors du freinage.

	Condensateur	Supercondensateur	Batterie
Temps de charge	Instantané	Quelques secondes	Plusieurs heures
Temps de décharge	Instantané	Quelques secondes	Plusieurs minutes/heure
Densité d'énergie (Wh/kg)	<0,1	1 – 10	30 – 250
Densité de puissance (W/kg)	>10 000	1000 – 20 000	< 1000
Durée de Charge/Décharge	1µs – 1 ms	1 – 30 s	0,2 – 10 h
Cyclabilité (nombre de cycles)	∞	10^5 - 10^8	300 - 10 000

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques des systèmes de stockage de l'énergie [5]

2) Les différents types de supercondensateurs

Il existe deux grandes familles de supercondensateurs, en fonction de la nature identique ou non des électrodes dans le système. De ce fait, on distingue des supercondensateurs dit symétriques où les deux électrodes sont de même nature et les supercondensateurs dit asymétriques où les deux électrodes sont de natures différentes. Dans les supercondensateurs symétriques, on retrouve les systèmes appelés EDLC : Electric Double Layer Capacitor et les pseudocondensateurs. Quant aux supercondensateurs asymétriques, ils regroupent l'ensemble des systèmes hybrides. (voir organigramme 1)



Organigramme 1 : classification des différents supercondensateurs [5]

Les caractéristiques de chaque type de supercondensateurs ainsi que les mécanismes de stockages de charges mis en jeux sont détaillés dans les parties suivantes.

2.1) Les supercondensateurs capacitifs : EDLC

Les supercondensateurs EDLC sont les plus commercialisés. Leurs électrodes sont le plus communément constituées de carbone poreux activé (carbone ayant subi un traitement thermique appelé activation pour accroître sa porosité) [6,7] mais peuvent également être constituées de nanotubes de carbone [8,9], fibres de carbone ou encore de graphènes [10]. Les avantages de l'utilisation de carbone de manière générale pour l'élaboration des électrodes sont multiples. Tout d'abord, le carbone se trouve en abondance et à un faible coût. Ensuite, il ne présente pas de toxicité et la surface spécifique peut aller jusqu'à 2500 m^2/g en fonction du procédé de synthèse et de la morphologie finale des matériaux d'électrodes. Un autre avantage est que le carbone peut supporter une grande variation de température sans pour autant altérer sa structure ou ses propriétés intrinsèques.

L'utilisation de carbone poreux activé pour les électrodes est la plus répandue car il présente deux intérêts majeurs : (i) le carbone activé possède une bonne conductivité électronique ce qui confère au système une densité de puissance élevée ; (ii) il possède une très grande surface spécifique (~2500 m^2/g). Cette caractéristique est l'un des facteurs majeurs à prendre en compte lors du choix de la nature des électrodes dans ce type de système car le mécanisme de stockage des charges est uniquement basé sur un stockage électrostatique,

comme pour les condensateurs. Les ions présents dans l'électrolyte vont s'adsorber sur l'interface électrolyte/électrode (carbone activé) et former ce que l'on appelle une double couche électrochimique d'où le nom EDLC (Electric Double Layer Capacitor) donné au système (voir figure 2). Ce modèle a été décrit pour la première fois en 1874 par Helmhotz, représenté par deux plans parallèles de charges opposés, à l'interface électrode/électrolyte. Ce modèle a ensuite été amélioré par Gouy et Chapman en considérant les ions de l'électrolyte comme une couche diffuse. Pour finir, quelques années plus tard, Stern améliore de nouveau le modèle en combinant les deux précédents. Une couche compacte de charge opposée à celle de l'électrode et une couche diffuse contenant des anions et des cations.

Les électrolytes sont classifiés en deux catégories, aqueux ou non-aqueux. Les plus répandues sont H_2SO_4 et KOH. Lors du processus de charge, les cations présents dans l'électrolyte vont migrer vers l'électrode négative tandis que les anions vont migrer vers l'électrode positive. Lors du processus de décharge, l'inverse se produit, les cations vont migrer vers l'électrode positive et les anions vers l'électrode négative. Par conséquent, plus la surface spécifique des matériaux aux électrodes est grande plus la quantité d'ions adsorbés à la surface sera élevée. Il s'agit exclusivement ici de physisorption.

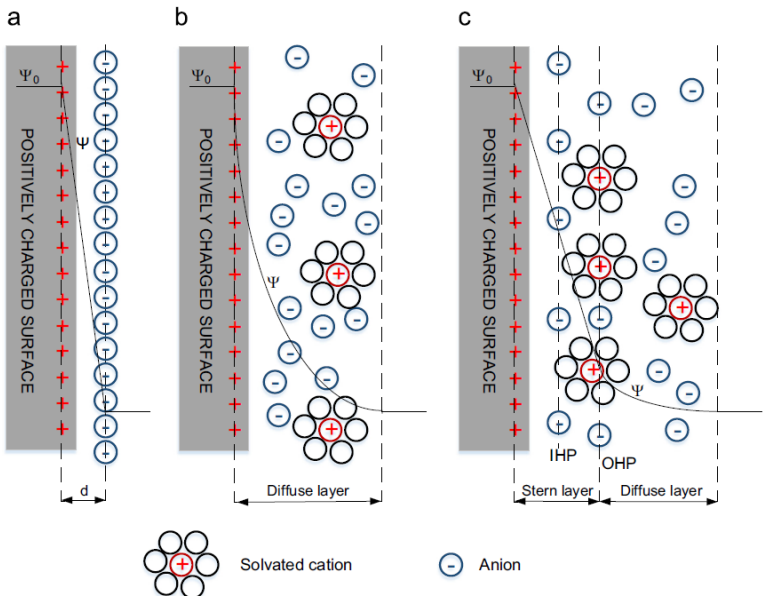


Figure 2 : Modèles pour représenter l'adsorption en double couches a) de Helmhotz b) de Gouy-Chapman et c) de Stern [5,11]

Etant donné qu'il est exclusivement électrostatique, le stockage des charges est relié à la tension appliquée au système de manière linéaire. Ainsi, les courbes de voltamétrie cyclique des supercondensateurs EDLC sont de formes rectangulaires (voir figure 3), forme caractéristique du comportement dit capacitif.

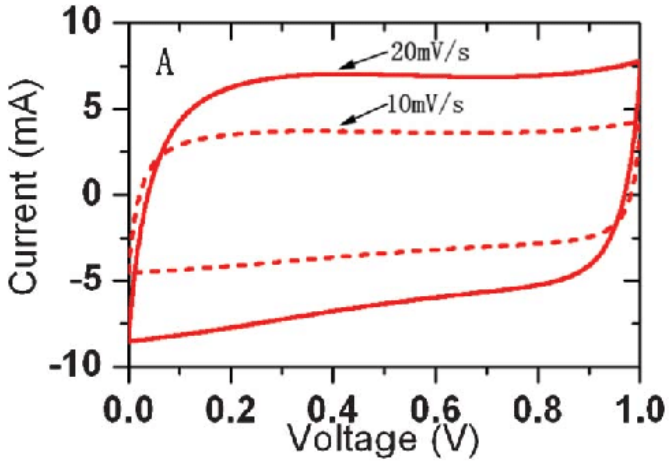


Figure 3 : Courbe de voltamétrie cyclique d'un système capacitif graphène-graphène [11,12]

2.2) Les pseudocondensateurs

Les pseudocondensateurs sont des supercondensateurs symétriques où les deux électrodes présentent à la fois des propriétés faradiques et capacitives. Leur capacité peut être de 10 à 100 fois supérieures à celle des EDLC en raison de la présence des procédés faradiques. En revanche, leur densité de puissance à tendance à être plus faible car les mécanismes faradiques se font moins rapidement que les mécanismes capacitifs. [5] L'exploration et la recherche d'électrodes autres qu'en carbone ont été menées afin de pallier les limites de densité de charges des supercondensateurs EDLC [11,12]. L'objectif est de mettre au point des électrodes qui permettent d'obtenir une densité d'énergie supérieure à celle des supercondensateurs capacitifs. Deux types de matériaux possèdent les caractéristiques recherchées : les oxydes métalliques (RuO_2[13], IrO_2[14], MnO_2[15], NiO[16]…) et les polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole…)[17].

Les oxydes métalliques sont capables de stocker les charges de plusieurs manières permettant ainsi d'accroitre la quantité de charges stockée [4]:

- Le stockage électrostatique à la surface des électrodes
- Les réactions rédox de surface

- L'insertion et la désinsertion d'ions dans les matériaux d'électrodes

Les oxydes métalliques utilisés doivent avoir de bonnes propriétés de conductivité électronique afin d'assurer un transfert de charges rapide pour conserver une densité de puissance élevée. Il est également primordial que le matériau possède des propriétés pseudo-capacitives pour permettre un stockage électrochimique réversible qui ne dégrade ou ne modifie pas sa structure cycle après cycle. Le mécanisme pseudo-capacitif tient son nom du fait de la forme rectangulaire des courbes de voltamétrie cyclique (voir figure 4) semblable à celle pouvant être obtenue avec un mécanisme capacitif (figure 3 vu précédemment).

Le premier matériau utilisé en tant qu'électrode dans les pseudocondensateurs est un oxyde de ruthénium RuO_2 avec une capacité d'environ 800 F/g [18], une des plus élevée pour ce type de système. En effet, RuO_2 a la capacité de stocker les charges via divers mécanismes, mécanisme électrostatique et mécanisme dit pseudo-capacitif.

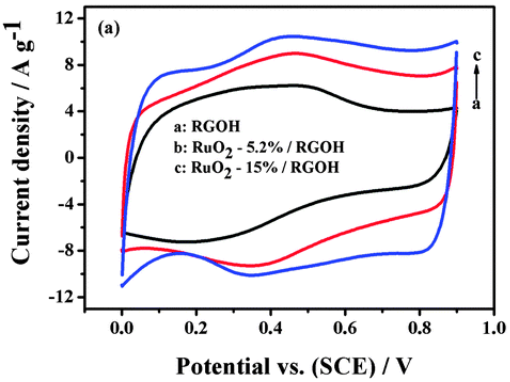


Figure 4 : Courbe de voltamétrie cyclique mécanisme pseudo-capacitif RuO_2/RGOH [19]

RuO_2 possède trois états d'oxydation distincts. Le comportement pseudocapacitif de RuO_2 dans des solutions acide, largement étudié durant plus de 30 ans, a été décrit comme un transfert d'électrons rapide et réversible avec une électro-adsorption d'ions à la surface du matériau où le degré d'oxydation des atomes de ruthénium passe de +II à +IV selon l'équation [4,5] :

$$RuO_2 + xH^+ + xe^- \leftrightarrows RuO_{2-x}(OH)_x$$

où x est compris entre 0 et 2.

La forme rectangulaire obtenue pour ce type de matériau lors des cycles de charges et de décharges résulte de la succession de réactions d'oxydo-réduction à la surface du matériau

d'électrode où l'activation se fait à divers potentiels et du caractère réversible de ces réactions.

Cependant, l'utilisation de pseudocondensateurs avec des matériaux d'électrode en RuO_2 est très restreinte parce que RuO_2 est fortement toxique et très couteux. C'est pour cela que des recherches sont menées sur d'autres oxydes métalliques comme MnO_2, NiO ou $FeWO_4$ [11,12], avec des propriétés pseudo-capacitives et une capacité élevée mais présentant un coût et une toxicité plus faible.

Les électrodes en polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole…)[17] ont, quant à elles, l'avantage d'avoir un faible impact environnemental et un faible coût. Les charges sont stockées par le biais de réactions d'oxydo-réductions dans le matériau d'électrode. Cependant, à l'inverse des électrodes en oxydes métalliques de transition, une dégradation du matériau est observée au cours des cycles de charges et de décharges du système ce qui réduit sa cyclabilité et limite fortement une utilisation plus répandue.

2.3) Les supercondensateurs asymétriques

Les supercondensateurs asymétriques possèdent deux électrodes qui font, chacune, intervenir un mode de stockage des charges différent. En général, l'électrode positive est composée d'un matériau faisant intervenir un mécanisme faradique ou pseudo-capacitif tel que des oxydes métalliques et l'électrode négative est le plus souvent en carbone activé (AC) avec un mécanisme capacitif (voir figure 5).

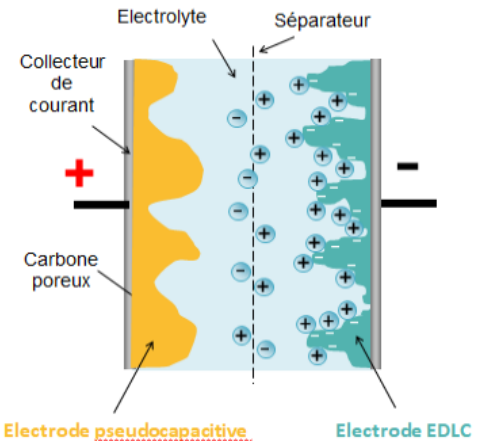


Figure 5 : Structure d'un supercondensateur asymétrique, électrode pseudo-capacitive/EDLC [20]

De nombreuses études menées sur les supercondensateurs asymétriques combinant une électrode pseudo-capacitive et une électrode capacitive en carbone activé montrent une meilleure capacité totale du système [21] et plus particulièrement une densité d'énergie et une cyclabilité plus élevée que les pseudocondensateurs. Ceci en raison de la mise en jeu de mécanismes de stockage des charges différents entre les deux électrodes. Une comparaison des capacités spécifiques entres les différents systèmes est présentée dans la figure 6.

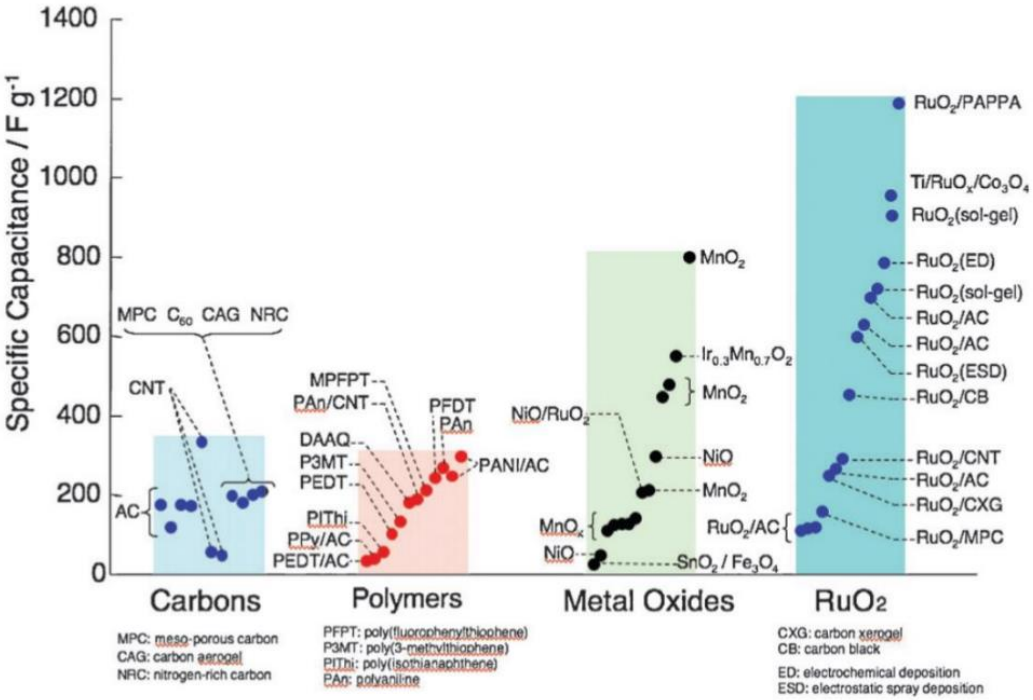


Figure 6 : Comparaison des capacités spécifiques des différents systèmes [22]

II) Matériaux d'électrodes hybrides pour supercondensateurs

Dans ces travaux, nous avons choisi de coupler des oxydes de manganèse pour leur bas coût et leur comportement pseudocapacitif et des oxydes de cobalt pour leur grande surface spécifique, conductivité électronique et comportement faradique.

Ces matériaux sont présentés plus en détails dans les parties suivantes.

1) Matériaux de manganèse pour des électrodes de supercondensateurs

Les matériaux d'oxydes de manganèse sont ceux qui sont le plus largement étudiés. Leur capacité théorique (faculté à stocker les charges) d'après certaines études est estimée à 1370 F/g. [23]. Ils présentent tout de même des limites, notamment une faible conductivité électronique (10^{-5} à 10^{-6} S/cm) qui diminue les performances électrochimiques (entre 20 et 400 F/g). Des études sont toujours menées sur ces matériaux dans le but d'augmenter leur capacité. Parmi la grande diversité de matériaux d'oxyde de manganèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux matériaux MnO_2 lamellaires et spécifiquement à la structure appelée birnessite [24].

1.1) Structures cristallographiques des matériaux MnO_2

Il existe de nombreuses structures de matériaux MnO_2, que ce soit des matériaux amorphes ou cristallins. La cristallinité du matériau est un facteur important qui aura un impact à la fois sur la conductivité électronique du matériau et sur sa porosité autrement dit la surface spécifique. Plus le matériau aura une cristallinité élevée, plus la conductivité de celui-ci sera grande. En revanche la porosité elle sera diminuée. Dans les électrodes pour supercondensateurs, la porosité du matériau va garantir une accessibilité des ions aux sites actifs. Au-delà de la surface spécifique du matériau il est nécessaire que la taille des pores soit suffisamment grande pour permettre aux ions de diffuser dans les canaux rapidement. [25]

C'est pour cette raison que les recherches s'orientent vers des structures MnO_2 cristallines. Les structures les plus connues sont : la cryptomelane (α-MnO_2, groupe d'espace I4/m), la pyrolusite (β-MnO_2, groupe d'espace 4/mmm), la ramsdellite (γ-MnO_2, groupe d'espace Pbnm) et la birnessite (δ-MnO_2, divers groupes d'espaces en fonction de la synthèse). (Figure 7)

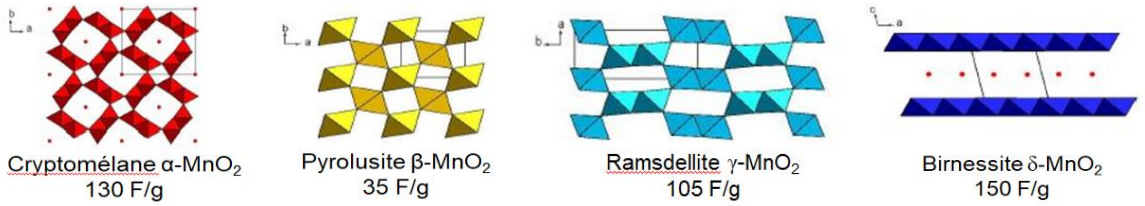


Figure 7 : Structure cristalline de matériaux MnO_2. [26]

La structure du matériau δ-MnO_2, c'est-à-dire la birnessite, est la seule qui présente une structure dite lamellaire tandis que les 3 autres structures présentent des tunnels plus au moins larges en fonction du matériau considéré. Le matériau birnessite lamellaire est, de plus, celui qui possède la plus grande capacité avec 150 F/g, à cause de cette structure lamellaire qui rend l'accessibilité et la mobilité des ions entre l'espace inter-feuillet plus facile. (Voir figure 8)

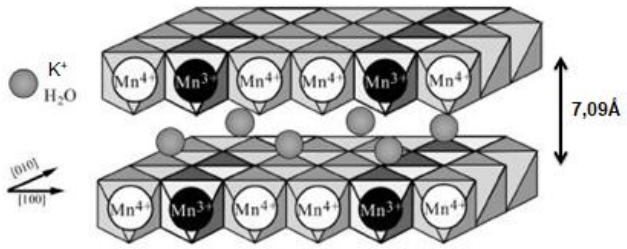


Figure 8 : Structure de la birnessite MnO_2

La birnessite est constituée de couches lamellaires d'oxydes de manganèses (sites octaédriques MnO_6) non stœchiométriques dû à la présence de défauts comme des sites vacants par exemple [27,28]. Ces défauts créent une déficience de charges positives dans les feuillets et sont par conséquent chargés négativement. Les atomes de manganèse ont alors une valence mixte avec un degré d'oxydation +III ou +IV. La compensation de charges est obtenue par l'insertion de cations (Na^+ ou K^+ etc… en fonction de la méthode de synthèse) dans l'espace interfeuillet, la cohésion entre ces feuillets étant assurée par la présence de molécules d'eau créant ainsi un réseau de liaisons hydrogènes. Les cations et les molécules d'eau sont mobiles au sein de l'espace interfeuillet ce qui rend la description de cet espace difficile. [24,27,28]

Il existe plusieurs voies et conditions de synthèse des birnessites [28–33] ce qui offre la possibilité de faire varier leur morphologie (voilère, plaquettaire…), en fonction notamment des réactions chimiques mises en jeux (oxydation à température ambiante, réduction, décomposition thermique…) ou encore la nature des solutions employées (NaOH ou KOH) etc… . [29–33]

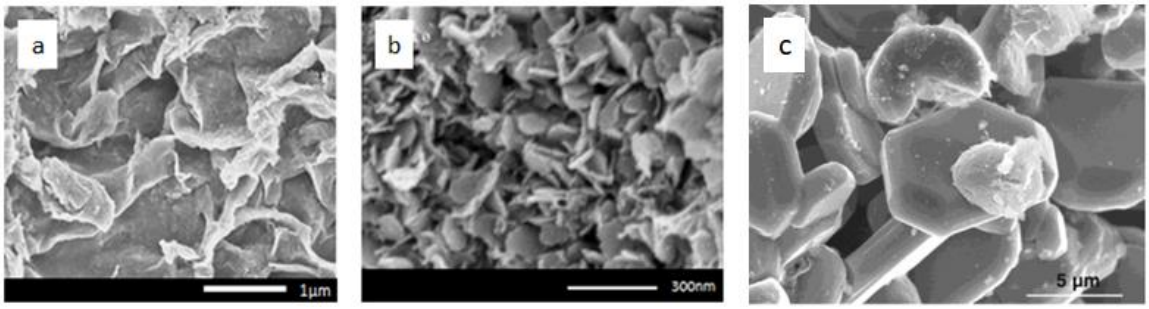


Figure 9 : Exemple de morphologies de la birnessite a) K-birnessite (morphologie voilère), b) Na-birnessite (morphologie plaquettaire) [20] et c) birnessite céramique (obtention à haute température, larges plaquettes) [34]

1.2) Mécanismes de stockage des charges de la birnessite

La birnessite, matériau lamellaire MnO_2, possède la particularité de pouvoir stocker les charges de plusieurs façons différentes. Il met en jeux précisément 3 méthodes de stockage [23,35,36], illustrés dans la figure 10. L'adsorption des ions est représentée en vert, l'intercalation et la désintercalation des ions entre les feuillets en bleu et les réactions d'oxydo-réduction induit par l'adsorption d'ion à la surface du matériau en orange.

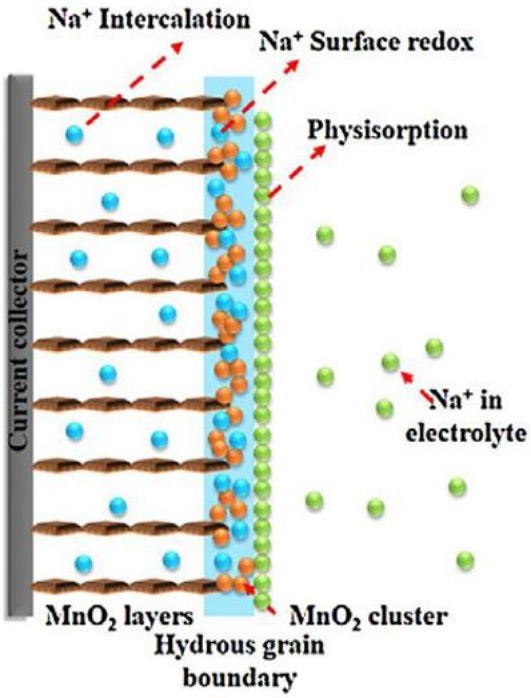


Figure 10 : Mécanismes de stockage des charges [37]

L'équation qui régit les réactions d'oxydo-réductions en surface est la suivante : [24]

$$(MnO_2)_{surface} + \delta M^+ + \delta e^- \leftrightarrows (MnO_2^- M_\delta^+)_{surface}$$

où M représente les ions présents dans l'électrolyte et mis en jeu lors des réactions chimiques (Na^+, K^+, H^+ etc…). Le phénomène pseudo-capacitif faisant référence à des réactions rédox de surface, le principal critère qui va impacter ce mécanisme est la quantité de sites actifs présents à la surface du matériau.

Les réactions faradiques dans le bulk du matériau (intercalation et désintercalation d'ions provenant de l'électrolyte) : [24]

$$MnO_2 + \delta M^+ + \delta e^- \leftrightarrows MnO_2M_\delta$$

Ce mécanisme engendre notamment une variation de la distance de l'espace interfeuillet due à la mobilité et l'intercalation et désintercalation successives des ions. Ce phénomène est décrit comme « la respiration de la birnessite » dans la littérature. [23]

Quant aux ions contenus dans l'électrolyte qui sont cette fois-ci physisorbés à la surface du matériau d'électrode, on parle ici d'adsorption électrostatique, l'équation qui régit ce mécanisme est la suivante :

$$MnO_2M_{ads} \leftrightarrows MnO_2 + M^+ + e^-$$

Ce mécanisme est fortement dépendant de la surface spécifique du matériau. En effet, plus la surface spécifiquement sera grande plus la quantité d'ions pouvant être adsorbée sera importante.

1.3) Limite des matériaux birnessites MnO_2

Les matériaux lamellaires MnO_2 comme la birnessite, présentent un grand intérêt en raison de ses propriétés pseudocapacitives présentées précédemment. Cependant, sa capacité reste limitée à cause de sa faible conductivité électronique (10^{-5} à 10^{-6} $S.cm^{-1}$), qui va ralentir la diffusion des ions dans le matériau et par conséquent restreindre l'épaisseur d'activation des sites de surface à environ 100 nm [23]. De ce fait, uniquement les sites actifs présents dans ces 100 nm d'épaisseur pourront être activés. La totalité des sites actifs du matériau n'est donc pas exploitée ce qui explique que la capacité du matériau soit inférieure à sa capacité théorique.

Afin d'améliorer la capacité spécifique de la birnessite, deux principaux axes de recherches peuvent être envisagés. Le premier est d'accroitre la surface active du matériau par le biais

par exemple de sa surface spécifique [12,38] et le deuxième est d'augmenter la conductivité électronique. [39,40] Ces axes de recherches largement explorés dans la littérature sont présentés dans la partie suivante.

1.4) Solutions pour augmenter les performances électrochimiques

Pour chacune de ces deux solutions envisagées, plusieurs méthodes peuvent être mises en œuvre pour contribuer à l'amélioration des performances électrochimiques.

- <u>Augmenter la surface spécifique active :</u>

Il existe plusieurs possibilités qui sont, par exemple, de synthétiser de nouvelles morphologies de birnessites nano-structurées ou bien d'élaborer des films minces. [12,38,41]

Dans tous les cas, les critères les plus importants pour améliorer les performances électrochimiques de la birnessite vont être la taille et la morphologie des objets. En effet, comme la profondeur de la surface active ne dépasse pas les 100 nm, il n'y pas d'utilité à ce que l'épaisseur du matériau de birnessite synthétisé soit supérieure à cette valeur. C'est pour cela que plusieurs recherches se sont penchées sur l'élaboration de films ultraminces. S. Zhao et al. [42] ont d'ailleurs mis au point une méthode de synthèse qui permet de synthétiser des nano-fleurs de films de birnessite. Cette morphologie offre une capacité spécifique assez élevée de 197.3 F/g avec une bonne cyclabilité puisque après 1000 cycles le matériau a conservé environ 95% de sa capacité initiale. En revanche, le cœur de ces nano-fleurs restent très denses ce qui rend l'accès et la mobilité des ions provenant de l'électrolyte difficile et par conséquent la totalité du matériau ne prend pas part aux réactions électrochimiques. Cette même constatation a été observée dans de nombreuses autres études avec des morphologies différentes, qui mettent en avant le fait qu'une grande majorité du matériau ne prend pas part aux réactions électrochimiques et par conséquent la capacité spécifique d'une birnessite pure est comprise entre 100-200 F/g. [43–45]

Des chercheurs ont alors étudiés la possibilité de mettre au point des méthodes qui permettent de se débarrasser de la partie inactive du matériau afin de conserver uniquement la surface active. Il s'agit ici de structure tel que des nanotubes ou nano-sphères

[46,47] M. Huang et al. [48] ont réussi à élaborer des nanotubes à partir de nano-films de birnessite (Voir figure 11).

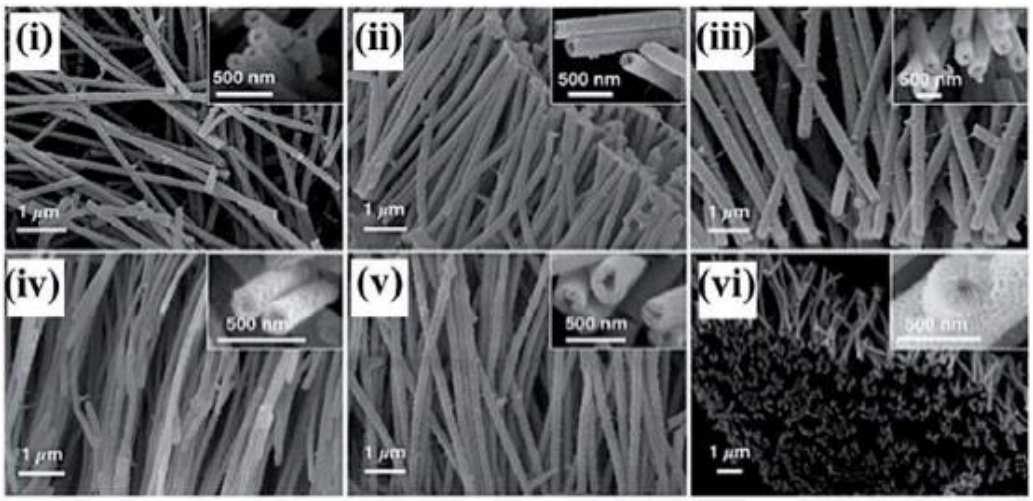


Figure 11 : Nanotubes de birnessites poreux [48]

Ces nanotubes ont une capacité spécifique élevé de 365 F/g, soit presque le double que celle des matériaux birnessites où la partie inactive électrochimiquement est conservée. De plus, ils possèdent une très bonne cyclabilité puisque environ 91% de la capacité initiale est conservée après 3000 cycles. Cependant, ce type de matériaux doit encore être optimisé en termes de paramètres structuraux dans le but d'obtenir des objets de plus en plus petits avec une capacité et une cyclabilité encore plus grande.

- <u>Augmenter la conductivité électronique :</u>

Cette voie de recherche peut être abordée de deux manières différentes. La première est d'introduire au côté de la birnessite, un autre matériau qui, lui, possède une bonne conductivité électronique et ainsi former un matériau composite. La deuxième possibilité est de modifier la conductivité intrinsèque de la birnessite par exemple en dopant celle-ci à l'aide d'hétéroatomes.

1er cas : matériaux composites birnessite/espèces conductrices :

Les espèces conductrices pouvant être utilisées dans l'élaboration de ces matériaux composites sont principalement des carbones conducteurs [49,50], des polymères

conducteurs [51,52] ou encore d'autres oxydes métalliques de transition (Cu, Ni, Co etc…) [53,54].

Les matériaux à base de carbone suscitent plusieurs intérêts dans une utilisation en tant que matériau supplémentaire à la birnessite puisqu'ils ont à la fois une très grande surface spécifique (~ 2500 m^2/g), de bonnes performances électrochimiques et une conductivité électronique élevée (10^2-10^5 $S.cm^{-1}$) [55,56]. Nous pouvons distinguer 3 principaux types de matériaux carbonés largement étudiés pour leur stabilité électrochimique qui sont les graphènes [57,58], les nanotubes de carbone [59,60] et le carbone poreux [61,62].

D'ailleurs, le graphène est très largement utilisé dans des systèmes de stockage de l'énergie en raison de sa conductivité électronique de 10^4 $S.cm^{-1}$ ainsi que sa surface spécifique théorique estimée à 2630 m^2/g et son excellente stabilité électrochimique. [63] Ces caractéristiques permettent notamment d'accélérer le transfert de charges et donc d'améliorer la cinétique de réactions et de ce fait le stockage des charges.
L. Peng et al ont étudié un composite de type graphène/birnessite et ont réussi à montrer que la capacité du matériau composite était bien meilleure que les matériaux séparément. (voir figure 12) [64]

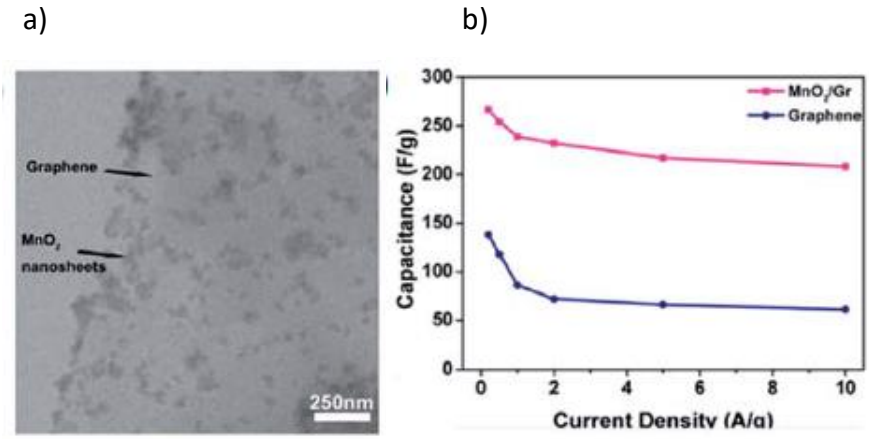


Figure 12 : (a) Image TEM du composite graphène/birnessite et (b) Comparaison des capacités spécifiques du composite et du graphène seul. [64]

2ème cas : doper la birnessite avec des hétéroatomes :

La conductivité intrinsèque de la birnessite peut être modulée par le biais d'une technique qui consiste à doper le matériau initial avec des hétéroatomes tel que : Au, Ag, Al, Cu, V, Mg, Co etc… [39,65–68] Ces hétéroatomes auront la fonction de donneur d'électrons afin de réguler la structure électronique de la birnessite et par conséquent d'améliorer ses performances électrochimiques.

Une étude approfondie a notamment été menée par H. Liu et son équipe sur des birnessites dopées avec des atomes de Fer. [69] Cette étude regroupe un ensemble de caractérisations sur la morphologie, la structure cristalline, les degrés d'oxydation des atomes métalliques, la structure électronique, la conductivité et les performances électrochimiques. Ils ont observé que plus le pourcentage d'atome de Fer dans la birnessite augmente, plus la taille des particules et le taux de cristallinité diminue (voir figure 13.a). L'insertion d'atomes de Fer va engendrer des défauts dans la structure initiale de la birnessite tels que la formation de distorsions ou de sites vacants. Il est également observé que le matériau dopé possède une meilleure conductivité électronique (environ 2.5 fois plus grande) et la capacité spécifique de la birnessite dopée est également plus grande que celle de la birnessite non dopée (voir figure 13.b).

a) **b)**

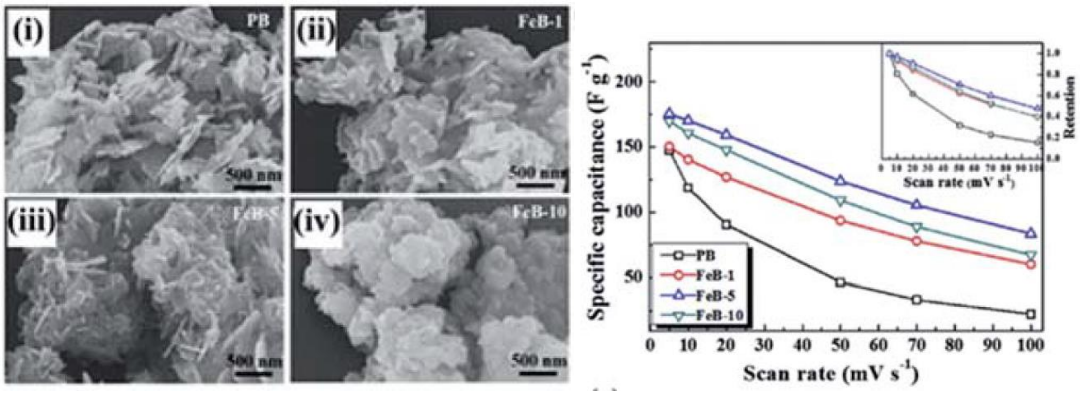


Figure 13 : (a) images SEM de la birnessite synthétisée (i) et de la birnessite dopée avec des atomes de Fer (ii, iii, iv), (b) comparaison des capacités spécifiques de la birnessite (PB) et des birnessites dopée au Fer (FeB).

De manière générale, doper la birnessite avec des hétéroatomes peut améliorer la cinétique de transport des ions et donc augmenter les capacités spécifiques du système. Cependant, le choix de l'hétéroatome est important car il ne faut pas qu'il altère de manière drastique la

structure initiale du matériau ce qui aurait l'effet inverse sur la conductivité et les performances électrochimiques.

2) Matériaux de cobalt lamellaires pour des électrodes de supercondensateurs

Dans la littérature, les matériaux de cobalt pour des applications dans le stockage de l'énergie sont très attractifs, autant en utilisation seuls qu'en ajout à un autre matériau. En particulier, les matériaux de cobalt sont souvent utilisés en complément des matériaux MnO_2 (cf. partie 3). Nous aborderons dans cette section uniquement les principales phases de cobalt lamellaires c'est-à-dire les hydroxydes et les oxyhydroxyde de cobalt. Dans le cadre de notre étude, il a été choisi l'utilisation de matériaux lamellaire afin de créer des composites à partir d'un ré-empilement de deux phases de métaux de transitions. C'est pour cette raison que la phase spinelle n'est pas présentée en détails en termes de structure et de propriétés. Cependant, Co_3O_4 (phase spinelle) étant un matériau incontournable dans l'étude des composites Mn/Co, un exemple sera évoqué pour comparaison avec les phases lamellaires.

2.1) Hydroxyde de cobalt et oxyhydroxyde de cobalt : $Co(OH)_2$ et CoOOH

Il existe 2 principales phases d'hydroxyde de cobalt qui sont β(II)-$Co(OH)_2$ (anhydre) et α-$Co(OH)_2$ (hydraté).
La phase β(II)-$Co(OH)_2$ est une structure lamellaire avec des feuillets de CoO_2 où les atomes d'oxygène sont empilés parallèlement à l'axe c en mode hexagonal compact. Quant aux atomes d'hydrogène ils occupent les sites tétraédriques dans l'espace interfeuillet et forment des liaisons –OH avec les atomes d'oxygène des feuillets [70]. (Voir figure 14) La phase α-$Co(OH)_2$ est semblable à la phase β(II)-$Co(OH)_2$ mise à part la présence de molécules d'eau entre les feuillets.

Pour les oxyhydroxydes, il existe également 2 phases principales qui sont β(III)-CoOOH et γ-H_xCoO_2.

Du fait de la complexité à décrire la symétrie rhomboédrique, la phase β(III)-CoOOH est décrite dans une maille hexagonale triple. L'espace interfeuillet est composé de prismes à

base triangulaire qui partagent des arrêtes et chaque prisme partage une face avec l'octaèdre CoO_6 d'un feuillet et également 3 arrêtes et 3 octaèdres CoO_6 du feuillet qui suit. [70] Les protons qui se trouvent dans l'espace interfeuillet, se situent sur l'arrête d'un prisme entre deux oxygènes. (cf figure 14)

Dans le cas idéal de la phase β(III)-CoOOH, les atomes de cobalt devraient tous avoir un degré d'oxydation +III, cependant, en réalité le degré d'oxydation moyen du cobalt est légèrement supérieur. La présence de Co^{4+} dans le matériau va permette d'obtenir des conductivités électroniques plus élevées. [72]

La deuxième structure, γ-H_xCoO_2, est également semblable à la phase présentée précédemment β(III)-CoOOH mais celle-ci a la particularité de comporter des ions alcalins et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. L'espace interfeuillet est donc plus grand que dans β(III)-CoOOH ($d_{espace\ interfeuillet}$ = 6,85Å vs 4,38Å respectivement). De plus, le degré d'oxydation moyen du cobalt est compris entre 3 et 3,66. [73,74]

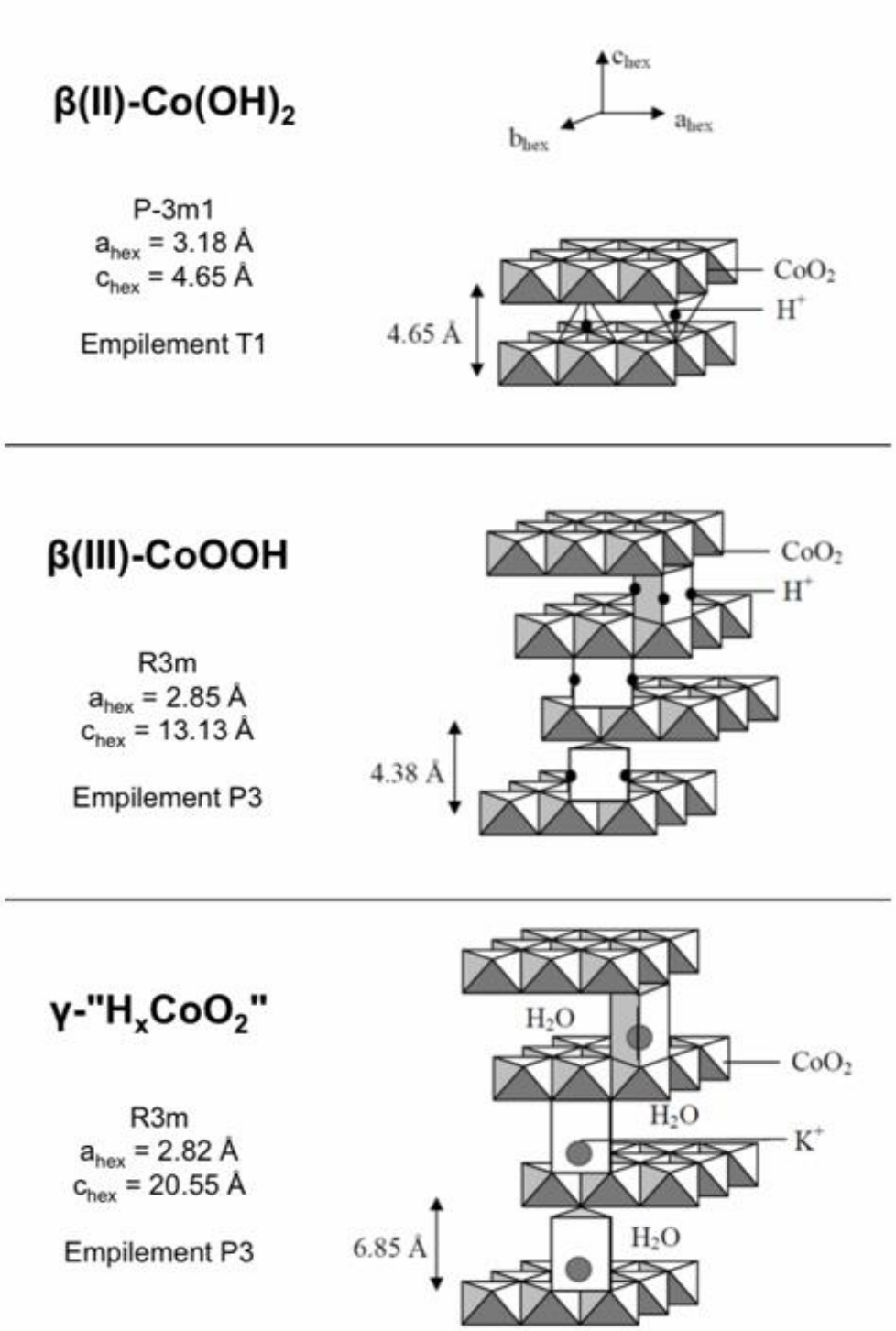


Figure 14 : Structure cristallographique des principaux matériaux cobalt lamellaires [71]

Ayant fait la description de chaque phases de cobalt lamellaires, le matériau β(III)-CoOOH est celui qui sera retenu dans la suite de l'étude en raison de sa conductivité électronique plus élevée que les autres oxydes de cobalt en raison de la présence d'espèces Co^{4+}.

2.2) Propriétés et stockage de charges

Pour les hydroxydes ou les oxyhydroxydes de cobalt, seul le mécanisme faradique intervient pour le stockage des charges. La structure lamellaire ainsi que l'espace interfeuillet relativement grand (4.3 à presque 7 Å) permettent aux ions provenant de l'électrolyte de s'insérer et se dé-insérer facilement et rapidement. Les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent au sein des matériaux sont décrites, par exemple, pour les hydroxydes de cobalt par l'équation suivante :

$$Co(OH)_2 + OH^- \leftrightharpoons CoOOH + H_2O + e^-$$

De plus, cette structure lamellaire confère à ces matériaux une surface spécifique d'environ 100 m^2/g. [20]

Comme expliqué précédemment, le matériau β(III)-CoOOH a une conductivité électronique qui est plus élevée que celle des autres oxydes métalliques de cobalt en raison de la présence de Co^{4+}. En effet, le β(III)-CoOOH a une conductivité électronique de 5 S/cm [20] bien supérieure à celle des autres oxydes qui de manière générale ont une conductivité comprise entre 10^{-4}-10^{-5} S/cm.

2.3) Applications et performances électrochimiques

Les matériaux de cobalt lamellaire, qui suscitent un grand intérêt dans le domaine du stockage de l'énergie, sont les oxyhydroxydes de cobalt grâce à leur surface spécifique active et conductivité électronique élevée. E. Hosono et ses collègues [75] ont réalisé des nano-flocons ayant une surface spécifique de 100 m^2/g et une porosité de 65%. Cette porosité est en particulier importante afin de permettre l'accessibilité des ions aux sites actifs. Comme il est observé sur les courbes de voltamétrie cyclique, les pics rédox correspondants à l'intercalation et la désintercalation d'ions entre les feuillets d'oxydes de cobalt sont clairement visibles. (cf figure 15)

Les équations d'oxydo-réductions impliquées sont les suivantes : [75,76]

$3\ Co(OH)_2 + 2\ OH^- \leftrightarrows Co_3O_4 + 4\ H_2O + 2e^-$

$Co_3O_4 + OH^- + H_2O \leftrightarrows 3\ CoOOH + e^-$

$CoOOH + OH^- \leftrightarrows CoO_2 + H_2O + e^-$

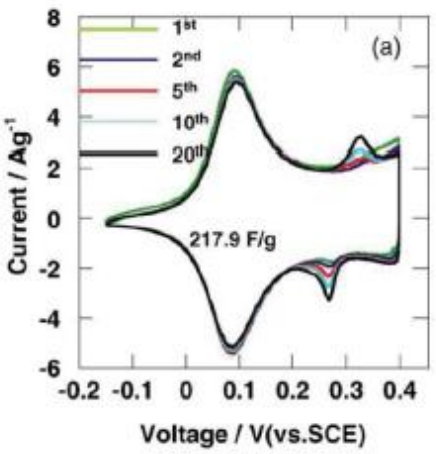


Figure 15 : Courbe de voltamétrie cyclique de CoOOH à 10mV.s^{-1}. [75]

Concernant les performances électrochimiques, E. Hosono et ses collègues obtiennent une capacité spécifique d'environ 200 F/g. (Voir figure 16) Cette valeur élevée est due à la morphologie de l'oxyhydroxyde de cobalt qui est à l'échelle nanométrique (nano-flocons) ce qui permet d'obtenir une grande surface spécifique active (100 m^2/g). La nano-structuration garantie une importante aire d'interface matériau/électrolyte. De plus, la conductivité électronique très élevée assure un transfert des charges et une mobilité des ions très rapide. [75]

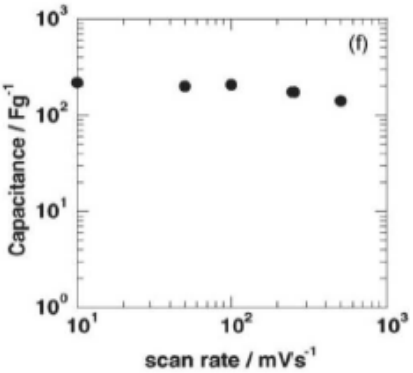


Figure 16 : Evolution de la capacité de CoOOH en fonction de la vitesse de balayage. [75]

3) Matériaux composites Mn-Co

Ces dernières années, de nombreuses recherches sur l'augmentation des performances électrochimiques de la birnessite ont montré qu'il est possible d'introduire un ou plusieurs matériaux dans la birnessite. L'objectif est que le matériau ajouté permette

grâce à ses propriétés intrinsèques, d'améliorer les performances électrochimiques de la birnessite. Cet ajout doit permettre de modifier la conductivité électronique, la vitesse de transfert des charges, les interactions au sein du matériau composite et avec les ions venant de l'électrolyte, en d'autres termes, améliorer les points limitant de la birnessite. [77–79] La plupart de ces travaux présente l'effet de synergie de la birnessite avec des oxydes métalliques (NiO, $NiCoO_2$ etc…) [48,80,81], des hydroxydes métalliques ($Ni(OH)_2$ etc…) [53,82,83] ou encore des hydroxydes double couches (LDHs : layered double hydroxides) [84–86] Dans cette partie nous allons en particulier nous intéresser aux composites Mn-Co c'est-à-dire à des matériaux birnessites auxquels a été ajouté un autre composé à base de cobalt, sujet central des travaux de recherche présentés dans ce mémoire.

3.1) Performances électrochimiques et synergie des matériaux Mn-Co

Dans cette partie nous allons illustrer par le biais d'exemples de nano-composites birnessite/matériau de cobalt l'amélioration des performances électrochimiques.

Un des matériaux à base de cobalt les plus utilisés pour les matériaux composites est Co_3O_4. J. Liu et ses collègues [87] ont créé un nano-composite Co_3O_4/birnessite avec une structure cœur/coquille à partir de nano-fils de Co_3O_4 et de nano-feuilles de birnessite. Cette morphologie de nano-composite a été réalisée par le biais d'une méthode dite hydro-thermique en 3 étapes. Ce nano-composite permet d'obtenir une capacité spécifique de 480 F/g (au maximum 400 F/g pour une birmessite pure comme vu dans la partie II.1) ainsi qu'une très forte stabilité puisque après 5000 cycles le matériau conserve 97.3% de sa capacité initiale. Une autre équipe, D. Kong et ses collègues, [88] ont repris ces travaux en affinant la structure et obtenir des nano-aiguilles de Co_3O_4/birnessite. (cf figure 17.a) Ils constatent une très bonne stabilité du système après 5000 cycles mais de par la morphologie qui diffère (nano-aiguilles au lieu de nano-fils) obtient une capacité spécifique encore meilleure de 1693 F/g. Ces travaux prometteurs sont, par la suite, de nouveaux repris par M. Huang et son équipe [48] qui synthétise un nano-composite similaire mais cette fois-ci par une méthode hydro-thermique en 2 étapes. Ils montrent que ce type de structures cœur/coquille favorise le stockage des charges sur l'ensemble du matériau birnessite puisque uniquement la coquille est en MnO_2. De plus, le fait que le cœur soit constitué de

Co_3O_4 favorise aussi le transfert des charges car sa conductivité est meilleure que celle de la birnessite (10^{-5}-10^{-4} S/m vs 10^{-5}-10^{-6}S/m).

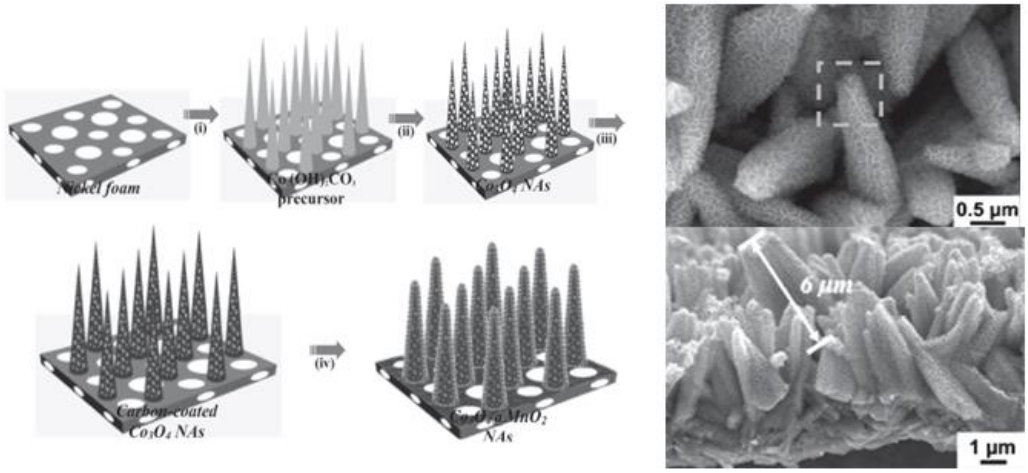


Figure 17 : a) Nano-composite nano-aiguilles Co_3O_4/birnessite [88]

D'autres nano-composites différents en termes de structure et morphologie ont également été étudiés. Par exemple, la stratégie de C. Tang et ses collègues [20] consiste à synthétiser de manière indépendante la birnessite et un oxyhydroxyde de cobalt lamellaire (β(III)-CoOOH) puis de réaliser une exfoliation sur chacun des matériaux pour ensuite effectuer un ré-empilement des feuillets à la fois de la birnessite et de l'oxyhydroxyde de cobalt. Dans le but de faciliter l'exfoliation des feuillets de MnO_2 de la birnessite, celle-ci est protonée avant exfoliation et ré-empilement. Cette stratégie est présentée dans le schéma figure 18.

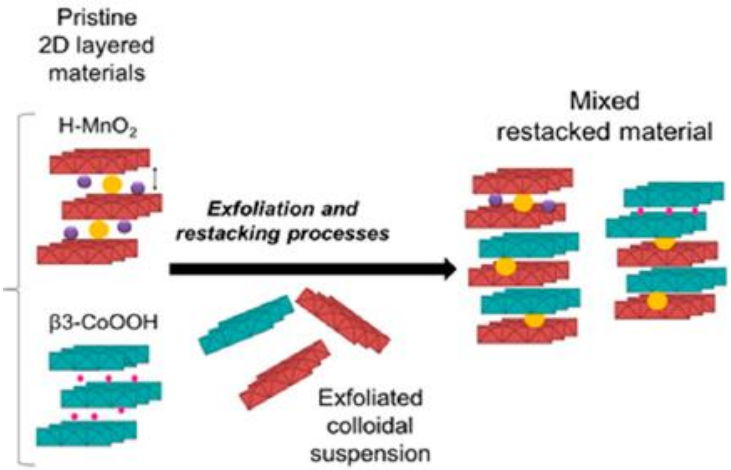


Figure 18 : Stratégie de création des composites à partir de la birnessite et de l'oxyhydroxyde de cobalt

Le nano-composite obtenu de cette manière comporte un empilement aléatoire de feuillets de birnessite et de feuillets du matériau de cobalt. La conductivité électronique de ces matériaux composites est comprise entre $1,4x10^{-5}$ et $6,7x10^{-5}$ S/cm sachant que la conductivité de la phase cobalt seule est de 1,8 10^{-5}S/cm et $7,2x10^{-5}$ S/cm pour la birnessite. La présence de l'oxyhydroxyde de cobalt améliore donc la conductivité électronique des matériaux composites.

Les capacités spécifiques des composites avec des ratios birnessite/oxyhydroxyde de cobalt différents ont été comparées aux capacités du matériau de cobalt et de la birnessite. Les résultats obtenus à l'issu de cette étude sont présentés dans la figure 19.

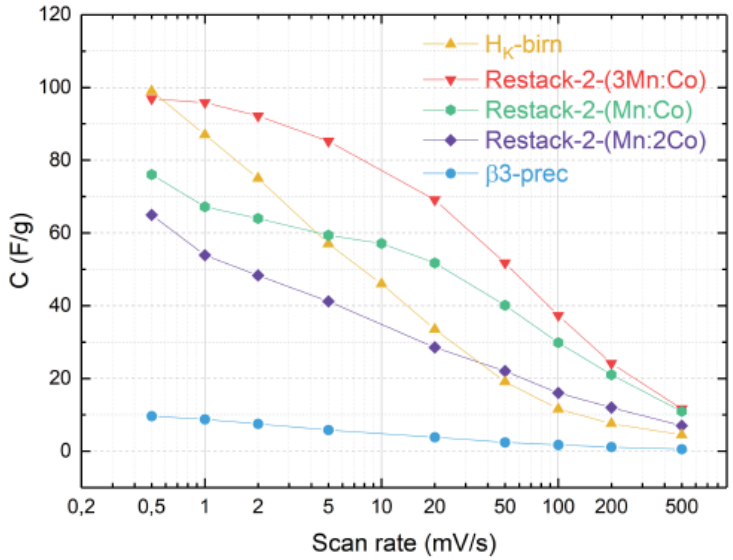


Figure 19 : Comparaison des capacités spécifiques de la birnessite, du β(III)-CoOOH et des nano-composites à différents ratio Mn:Co [20]

Pour évaluer la tenue en cyclage des composites, 10000 cycles ont été réalisés à 10 mV/s. Au cours des cycles, la capacité des matériaux ré-empilés est semblable à celle initiale. Les courbes de capacités en fonction de la vitesse de balayage (cf figure 19) montrent l'effet de synergie entre les deux matériaux puisque la capacité des composites est supérieure à celle de la birnessite et de l'oxyhydroxyde de cobalt seuls. A 100 mV/s, la capacité est de 37 F/g pour le matériau ré-empilé avec un ratio Mn:Co respectivement de 3:1 tandis que la capacité de la birnessite protonée est de 12 F/g et 3 F/g pour le β(III)-CoOOH. La conductivité électronique du matériau de cobalt plus élevée que celle de la birnessite améliore le

transfert de charges. Il est également important de souligner que les propriétés des matériaux mères sont préservées dans le matériau composite. Néanmoins, les paramètres tels que le ratio birnessite/β(III)-CoOOH doivent encore être optimisés afin d'accroitre au mieux la capacité du système. De même que la compréhension des propriétés de surfaces de ces matériaux.

III) Etude multi-échelle

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser et décrire au mieux le comportement des matériaux utilisés dans les travaux qui seront présentés dans les chapitres suivants. Cette démarche s'inscrit dans le cadre d'une stratégie multi-échelle qui vise à caractériser les matériaux sur des échelles allant de 10^{-4} à 10^{-10}m pour recueillir un ensemble d'informations complémentaires sur les propriétés physico-chimiques.

1) Caractérisation de surface et réactivité : 10^{-4}m

Une des techniques incontournables pour la caractérisation de la surface des matériaux, est la spectroscopie de photoémission à rayons X (XPS). Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition élémentaire, les environnements chimiques et la structure électronique des éléments des dix premiers nanomètres de profondeur (95% du signal provient des 5 premiers nanomètres) pour une surface d'analyse de plusieurs centaines de μm^2 (ellipse de 400 μm^2 de large). Des spectres de valence correspondant à la visualisation expérimentale de la densité d'états électroniques occupés du matériau peuvent également être réalisés. Ces spectres de valence ont la possibilité d'être comparés aux densités d'états théoriques.

Un exemple de spectres XPS du matériau $LiCoO_2$ est présenté dans la figure 20.

Dans le cas d'oxydes à base de Cobalt, [89] la comparaison des spectres Co 2p d'un matériau $LiCoO_2$ et d'un NMC ($Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$) permet de conclure par exemple sur le degré d'oxydation du cobalt (Co^{3+}) en s'appuyant sur des références établies à partir de matériaux du type CoO, CoO_2…. Les caractéristiques obtenues sur chacun des spectres tel que les

largeurs à mi-hauteur des pics Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$, la position et l'intensité des pics satellites sont dépendantes de l'environnement du cobalt présent en surface.

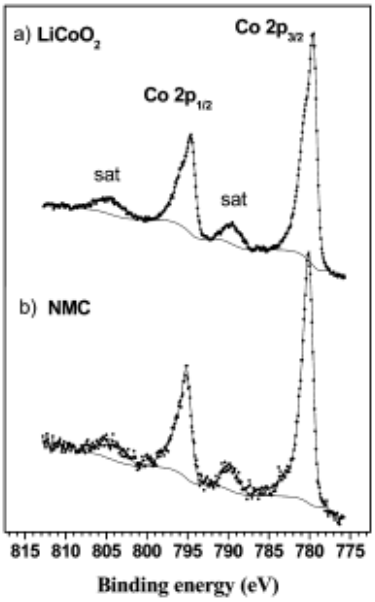


Figure 20 : Spectre XPS du Co 2p du matériau $LiCoO_2$ (a) et d'un NMC (b) [89]

Les analyses XPS se faisant sous ultravide (10^{-7} Pa), seules les espèces chimisorbées peuvent être analysées puisque les espèces physisorbées sont trop faiblement liées à la surface du matériau pour être conservées sous ultravide.

De plus, une des spécificités du laboratoire est d'avoir réalisé un couplage entre la technique XPS et l'adsorption de sondes gazeuses pour étudier la réactivité de surface des matériaux par identification des sites actifs. De nombreuses sondes gazeuses telles que CO, NO, O_2, NH_3, N_2 et SO_2 peuvent être utilisées pour sonder la surface du matériau [89–92]. Chaque sonde gazeuse apporte une information différente sur le matériau en fonction de sa nature. Parmi les sondes gazeuses, trois sont particulièrement intéressantes : SO_2, CO_2 et NH_3 pour les analyses XPS qui suivent l'adsorption. En effet, les éléments azote et soufre ont une large gamme de déplacement chimique et de manière générale sont peu présents dans les matériaux pour le stockage de l'énergie. SO_2 et NH_3 étant des acides et bases fortes respectivement, les énergies d'adsorptions associées sont suffisamment élevées pour une détection sous ultravide. De plus, les petites tailles (trois ou quatre atomes) de ces molécules permettent un taux de couverture de la surface optimal et, par conséquent,

l'identification d'un maximum de sites. Le choix de la sonde correspond à la propriété de surface recherchée et aux éléments qui constituent le matériau.

Prenons l'exemple, étudié au laboratoire, de l'adsorption de SO_2 sur des matériaux d'électrode [89,91], les molécules de SO_2 permettent de sonder la nature des sites actifs de surface, basique ou rédox en fonction du mode d'adsorption identifié (sulfite ou sulfate). Les spectres XPS des matériaux après adsorption donnent accès à la nature des espèces adsorbées et permettent également de les quantifier. (Voir figure 21)

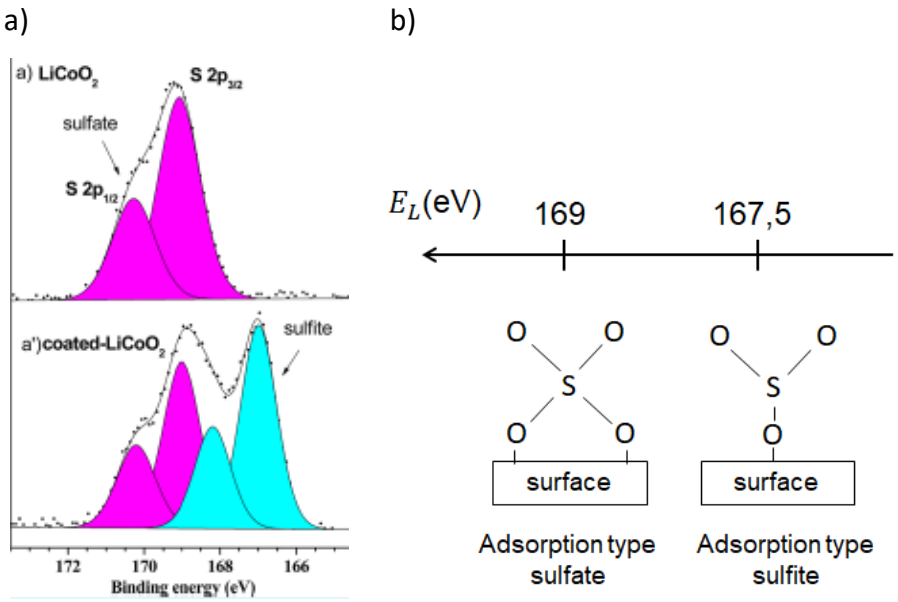


Figure 21 : a) Spectre XPS S 2p de $LiCoO_2$ (a) et $LiCoO_2$ avec coating d'Al_2O_3 après adsorption [89], b) Echelle des énergies de liaison des pics de cœur de S 2p.

Comme le montre la figure 21, les énergies de liaison des composantes du spectre XPS S 2p ont permis de montrer que la nature des sites actifs de surface sont différents après coating du matériau $LiCoO_2$ (présence de sites basiques et rédox) et que la réactivité de surface diminue fortement.

2) Etude morphologique et élémentaire : $10^{-8}/10^{-9}$m

En complément des informations XPS, la spectroscopie d'électron Auger (AES) donne accès à la distribution des éléments d'extrême surface. Cette distribution peut être reliée à la

morphologie du matériau étudié car cette technique est équipée d'un dispositif similaire à celui d'un MEB. (cf figure 22) De plus, la taille de la sonde est d'environ 20 nm, soit une résolution spatiale de 30 nm pour la réalisation de cartographies élémentaire (SAM), ce qui donne accès à des informations nanométriques. Pour la profondeur d'analyse, elle est de 5 nm.

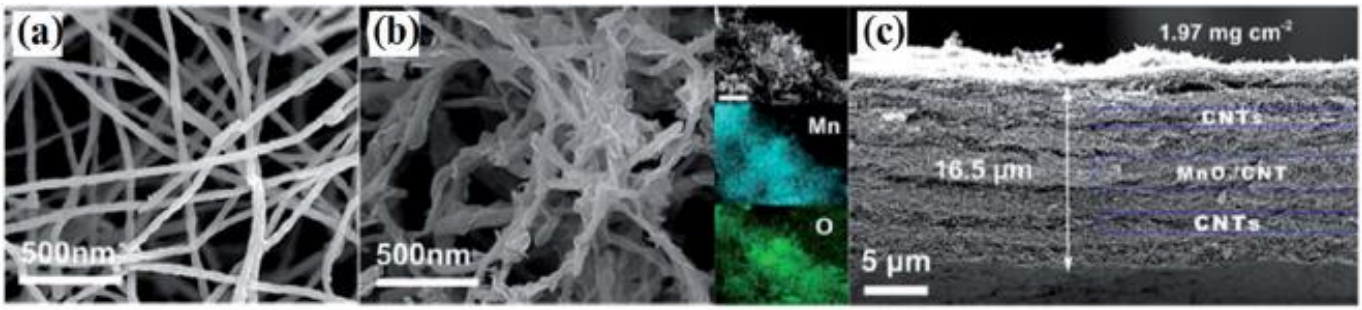


Figure 22 : (a) image SEM de fils de nanotubes de carbone, (b) image SEM d'un composite nanotube de carbone/birnessite et cartographie élementaire de Mn et O et (c) image SEM réalisé sur coupe de l'échantillon d'un film nanotube de carbone/composite/nanotube de carbone. [93]

Comme le montre la figure 22, dans le cadre de l'étude d'un composite nanotube de carbone/birnessite, P. Wu et ses collègues [94] ont étudié en plus de la surface du matériau, le bulk de celui-ci en réalisant au préalable une coupe de l'échantillon. En faisant cela, ils sont en mesure de connaître l'arrangement et la distribution des éléments qui le compose à la fois en extrême surface et dans le bulk.

La spectroscopie d'électron Auger est d'autant plus intéressante en particulier dans le cas de matériaux composites car il est parfois difficile de déterminer l'arrangement, l'organisation préférentielle entre les matériaux qui forment le composite par le biais des seules images SEM. C'est pour cela que des études vont encore plus loin en réalisant une analyse complémentaire qui consiste à cartographier élément par élément une zone choisie au préalable sur l'échantillon, coupé ou non. Une cartographie élémentaire en deux dimensions est obtenue [95–97], comme sur l'exemple présenté dans la figure 23.

Cette étude réalisée par L. Madec et al., montre une évolution de la morphologie du composite en fonction du ratio de chacun des matériaux (images SEM). Cependant, l'arrangement et la taille des domaines des matériaux qui sont présents dans ces composites ont été déterminés grâce aux cartographies élémentaires (images SAM). Ces résultats

peuvent être corrélés aux images SEM et être confirmés par des spectres Auger réalisés en des points particuliers sur l'échantillon.

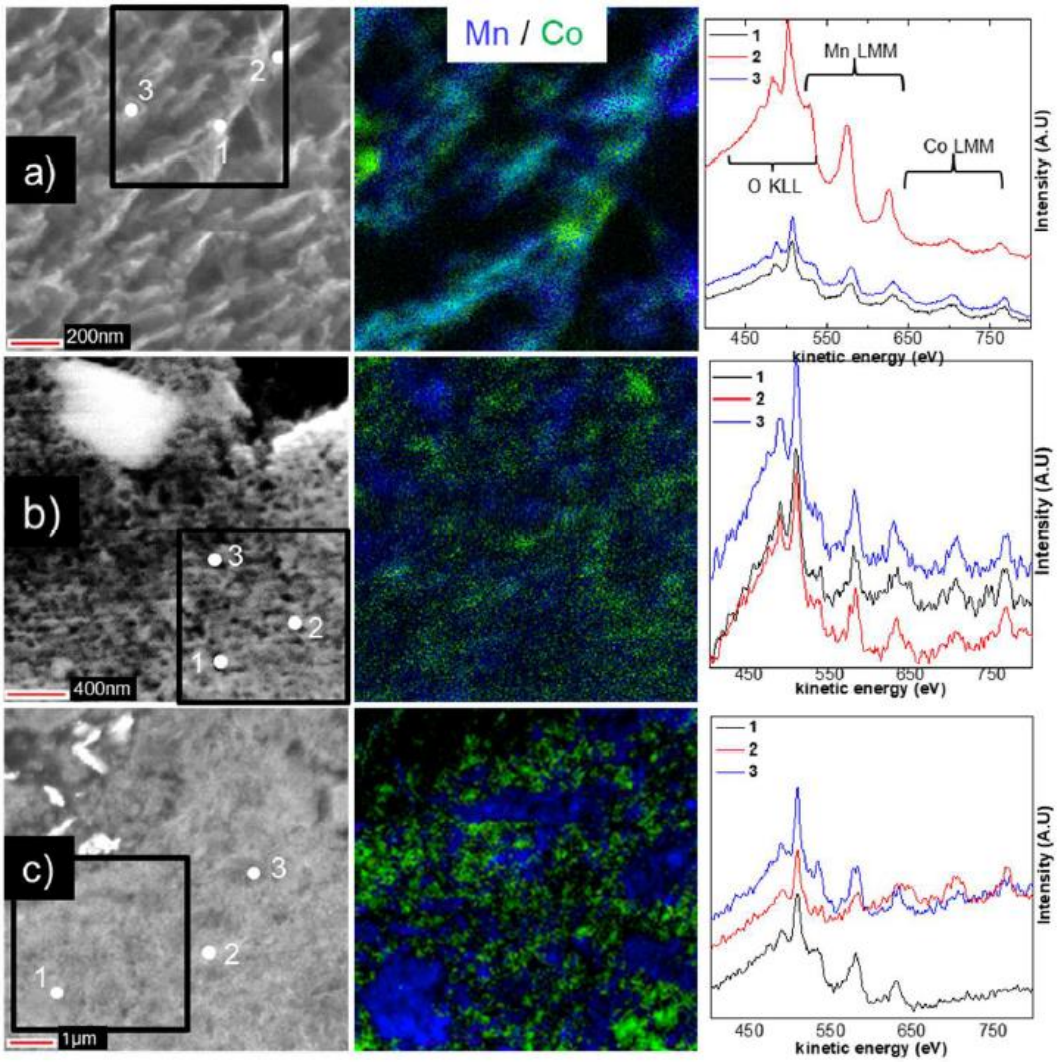


Figure 23 : Images SEM et SAM de nano-composites oxyhydroxyde de cobalt/birnessite à ratio différent [96]

Dans le cas de notre étude, cette technique permettra de déterminer la morphologie à la fois de surface et de bulk des matériaux étudiés en réalisant des images sur des coupes. De plus, elle peut apporter des informations cruciales sur l'arrangement et l'échelle de distribution/homogénéité des matériaux composites. Dans des travaux précédents [91], cette technique a même permis d'identifier des sondes gazeuses de SO_2 adsorbées sur des échantillons de Li_2MnO_3 servant à étudier la réactivité de surface.

3) Modélisation et étude théorique : 10^{-10}m

La modélisation des matériaux à l'échelle atomique s'appuie sur des méthodes de dynamique moléculaire [99] ou de chimie quantique [91], pour recueillir un panel d'informations sur les matériaux ciblés. Les méthodes quantiques permettent d'étudier de manière individuelle chaque mécanisme, réaction et de déterminer de manière précise les informations associées tel que l'énergie d'adsorption, le transfert électronique ou les degrés d'oxydation. La dynamique moléculaire est une approche essentielle dans les cas où la description des structures est complexe ou méconnue. La birnessite est un exemple parfait, car l'espace interfeuillet composé d'ions et de molécules d'eau est très mal décrit dans la littérature ce qui engendre un manque d'informations sur les mécanismes électrochimiques mis en jeux dans ce matériau.

De nombreuses études sont consacrées à la description de cet espace interfeuillet focalisées sur l'organisation des ions et des molécules d'eau. (Voir figure 24)

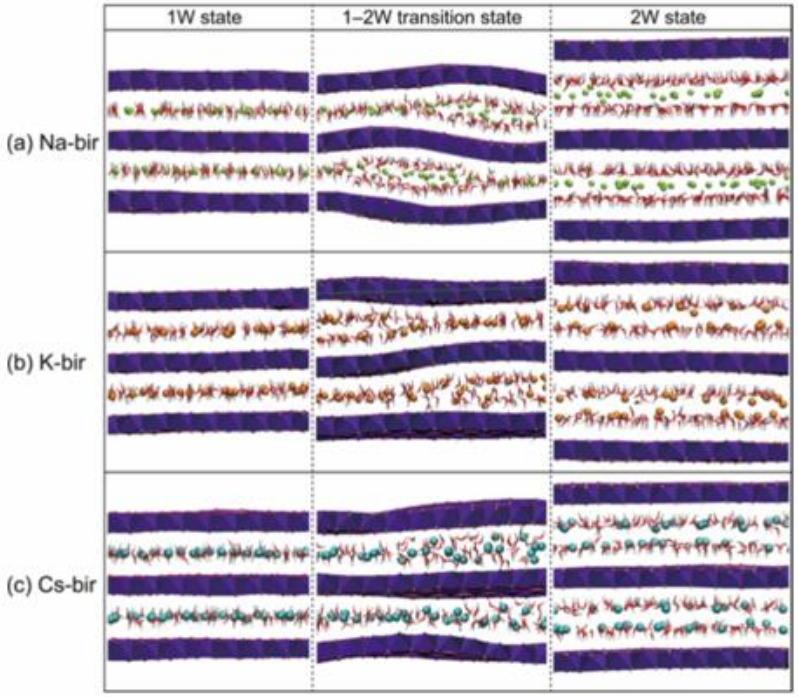


Figure 24 : Images de la modélisation moléculaire de 3 birnessites (a) Na-birnessite, (b) K-birnessite et (c) Cs-birnessite [99] réalisées à l'aide du logiciel LAMMPS [100], avec le champ de force de Newton et Kwon [101] qui est optimisé pour les oxydes de manganèse.

Ceci a permis de dresser un tableau qui regroupe l'ensemble des paramètres structuraux et les distances des espaces interfeuillets. (cf figure 25)

	Na-birnessite		K-birnessite		Cs-birnessite	
	MD	exp[b]	MD	exp[b]	MD	exp[c]
a (Å)	5.26 ± 0.00	5.17	5.23 ± 0.00	5.13	5.24 ± 0.00	5.12
b (Å)	2.99 ± 0.00	2.85	3.00 ± 0.00	2.84	3.00 ± 0.00	2.84
c (Å)	7.29 ± 0.01	7.33	7.22 ± 0.02	7.21	7.45 ± 0.02	7.50
α (°)	89.4 ± 0.5	89.4	91.3 ± 0.5	90.0	89.0 ± 0.4	90.1
β (°)	103.5 ± 0.2	103.2	103.3 ± 0.3	100.7	103.0 ± 0.3	101.4
γ (°)	90.0 ± 0.1	90.0	90.0 ± 0.1	89.7	90.1 ± 0.2	90.0
V (Å^3)	111.6 ± 0.2	105.2	110.3 ± 0.2	103.7	114.0 ± 0.2	107.3
d-spacing (Å)	7.09 ± 0.01	7.14	7.03 ± 0.01	7.05	7.25 ± 0.01	7.35

[a] $Na_{0.29}MnO_2 \cdot 0.75H_2O$; $K_{0.23}MnO_2 \cdot 0.70H_2O$; $Cs_{0.25}MnO_2 \cdot 0.63H_2O$. [b] Experimental data.[17] [c] Experimental data.[18]

Figure 25 : Paramètres structuraux et distances espaces interfeuillets de Na-birnessite, K-birnessite et Cs-birnessite.

Un profil des densités atomiques des ions et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet a pu également être discuté. (cf figure 26) (Calculs de dynamique moléculaire réalisés avec le logiciel LAMMPS et le champ de force de Newton et Kwon)

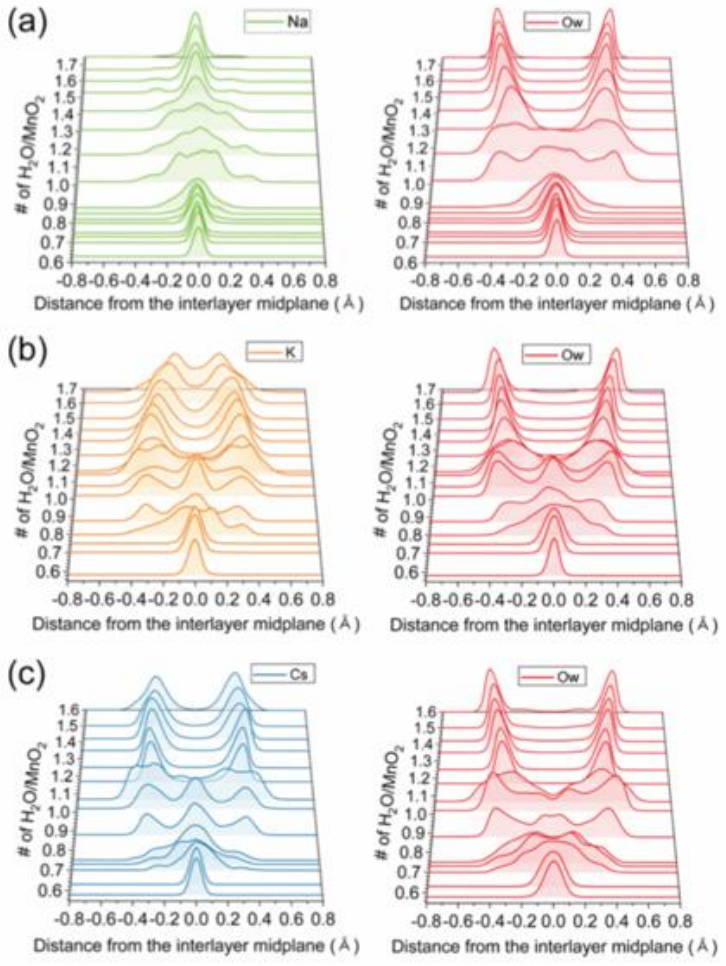


Figure 26 : Profil des densités atomiques de l'espace interfeuillet des birnessite. [99]

Pour approfondir les propriétés électroniques de surface et leur réactivité, des approches quantiques sont nécessaires avec, pour chaque type de surface d'un matériau, une modélisation sous forme de slabs (Voir annexe 4) et de les étudier de manière indépendante [98]. Pour chaque slab, les informations telles que l'environnement des atomes de surface et de bulk, les moments magnétiques des atomes, les charges partielles, les degrés d'oxydation, les configurations électroniques, les densités d'états etc… sont déterminés. Ceci peut être illustré par la figure 27 issue d'une précédente étude dans le laboratoire où la problématique était d'étudier la réactivité de surface du matériau $LiMn_2O_4$ pour une utilisation en tant qu'électrode positive dans des batteries lithium-ion. [91]

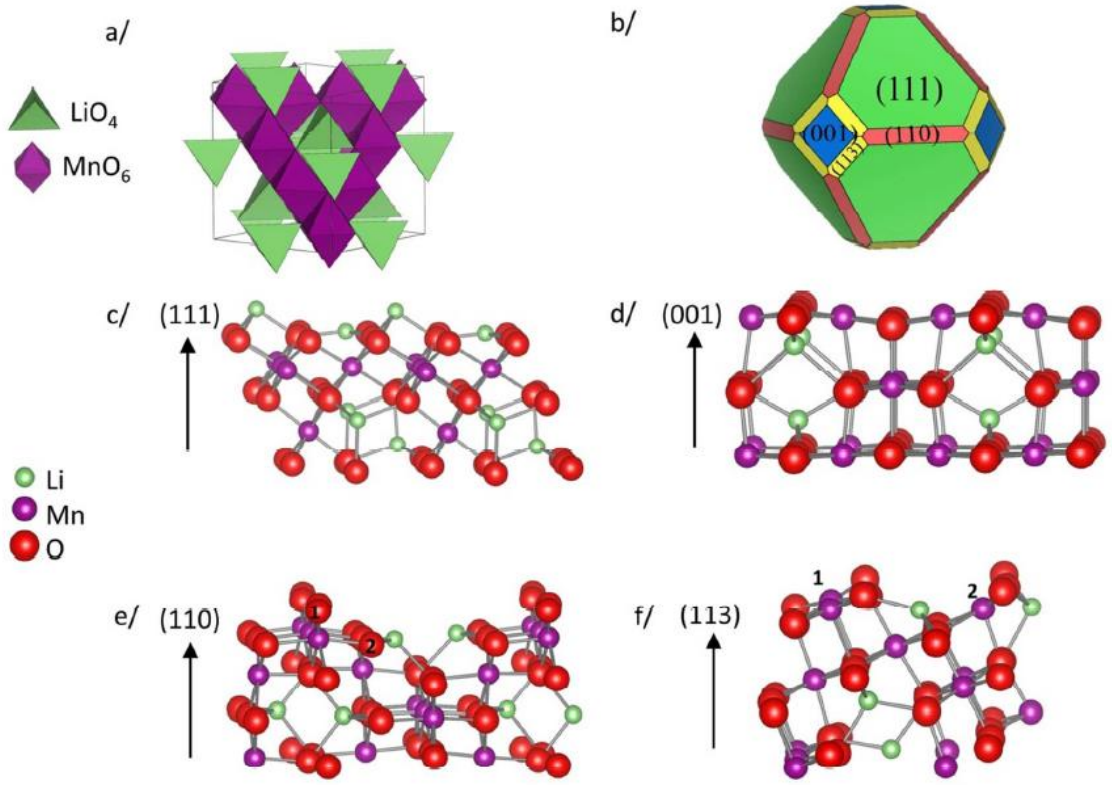


Figure 27 : a) Structure de bulk de $LiMn_2O_4$, b) représentation de la forme d'une particule, c-f) représentation des surfaces (111), (001), (110) et (113) du matériau $LiMn_2O_4$.

Les sites actifs de surface peuvent eux aussi être caractérisés indépendamment en adsorbant des molécules sur ces slabs (Voir exemple figure 28) ou en modélisant l'environnement de l'électrolyte par exemple. [89]

Ces adsorptions de molécules de SO_2 permettent de déterminer la nature des sites actifs de surface, rédox ou acido-basique en fonction du mode d'adsorption (sulfite ou sulfate) et de calculer leur énergie d'adsorption. Dans cette étude, ceci a notamment permis de montrer que les réactions rédox de surface sont favorisées par la présence d'espèces Mn^{4+} tandis que la présence uniquement d'espèces Mn^{3+} de surface ne permettait que l'adsorption d'espèces sulfites c'est-à-dire que les sites actifs de surface ne peuvent être que de nature basiques.

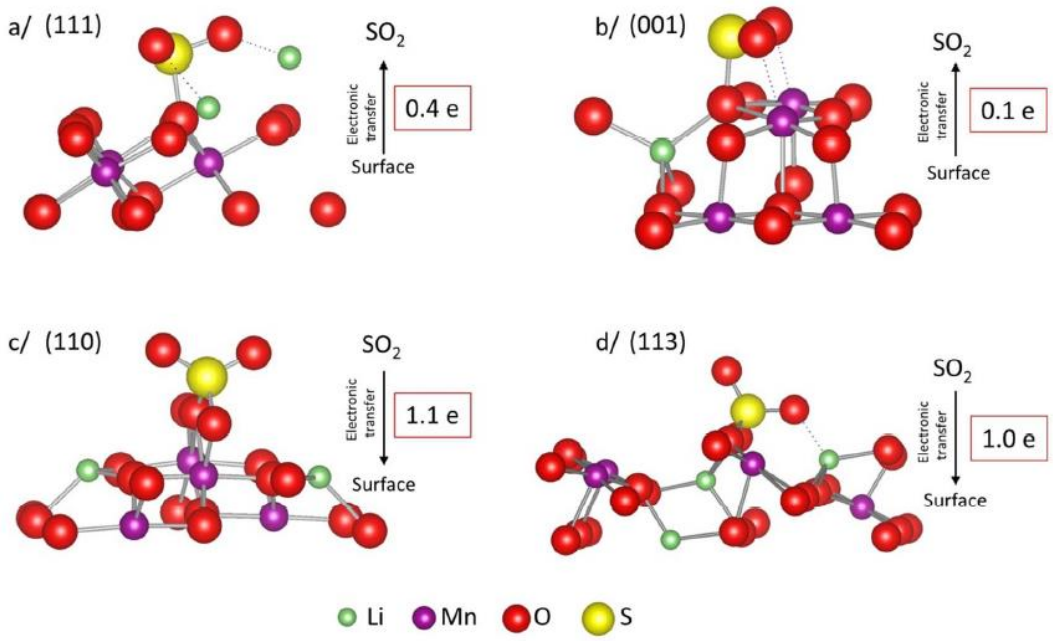


Figure 28 : Adsorption de molécules de SO_2 sur les surfaces du matériau $LiMn_2O_4$ en mode d'adsorption sulfite ou sulfate.

La réalisation rigoureuse de l'ensemble de ces modèles, simulations, calculs offre une étude complète et complémentaire à une étude expérimentale qui permet de décrire dans son ensemble et de manière précise un matériau.

I.2. Conclusion

Les supercondensateurs sont des systèmes prometteurs et constituent, en particulier, une bonne alternative pour stocker l'énergie électrique. Malgré une densité d'énergie encore limitée, des solutions sont envisagées pour l'accroitre par le biais de l'élaboration de supercondensateurs hybrides. Les systèmes hybrides à base de métaux de transitions suscitent un réel engouement et de nombreux chercheurs étudient cette voie.

Les matériaux birnessites avec leurs propriétés pseudocapacitives intéressantes sont très étudiés dans le but de compenser sa faible conductivité électronique pour une application dans des supercondensateurs hybrides. Plusieurs solutions sont envisagées comme la nano-structuration et l'amélioration de la conductivité électronique en dopant la birnessite grâce à des hétéroatomes ou encore la création d'un matériau composite. La solution que nous avons choisie d'explorer dans ces travaux de thèse est celle de matériaux composites à partir de la birnessite et d'un oxyhydroxyde de cobalt. Dans cet état de l'art, des résultats obtenus sur des composites Mn/Co ont montré de meilleures performances électrochimiques par rapport à la birnessite seule. Des travaux initiés notamment sur des nano-composites lamellaires Mn/Co ont mis en évidence la synergie établie entre les matériaux mères au sein des composites. Cependant, sur la base de ces résultats, il est nécessaire de mener une étude approfondie sur ces matériaux afin de comprendre leurs propriétés de surface et qualifier les mécanismes mis en jeux. En particulier la réactivité de surface afin de mieux appréhender les caractéristiques physico-chimiques et d'être en mesure d'optimiser au mieux les performances électrochimiques.

Cette étude peut être menée grâce à un couplage expérience/théorie et l'usage de techniques multi-échelles qui a déjà fait ces preuves lors de précédentes recherches dans notre laboratoire.

Références :

(1) Ozawa, K. Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO2 and Carbon Electrodes: The LiCoO2/C System. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3–4), 212–221. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1.

(2) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047–2051. https://doi.org/10.1149/1.2128859.

(3) Westerlund, S.; Ekstam, L. Capacitor Theory. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1994**, *1* (5), 826–839. https://doi.org/10.1109/94.326654.

(4) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nanosci. Technol.* **2009**, *7*, 10.

(5) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249.

(6) Mi, J.; Wang, X.-R.; Fan, R.-J.; Qu, W.-H.; Li, W.-C. Coconut-Shell-Based Porous Carbons with a Tunable Micro/Mesopore Ratio for High-Performance Supercapacitors. *Energy Fuels* **2012**, *26* (8), 5321–5329. https://doi.org/10.1021/ef3009234.

(7) Taer, E.; Deraman, M.; Talib, I. A.; Umar, A. A.; Oyama, M.; Yunus, R. M. Physical, Electrochemical and Supercapacitive Properties of Activated Carbon Pellets from Pre-Carbonized Rubber Wood Sawdust by CO2 Activation. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10* (4), 1071–1075. https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.12.044.

(8) Yu, D.; Dai, L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (2), 467–470. https://doi.org/10.1021/jz9003137.

(9) Kaempgen, M.; Chan, C. K.; Ma, J.; Cui, Y.; Gruner, G. Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 1872–1876. https://doi.org/10.1021/nl8038579.

(10) Salunkhe, R. R.; Lee, Y.; Chang, K.; Li, J.; Simon, P.; Tang, J.; Torad, N. L.; Hu, C.; Yamauchi, Y. Nanoarchitectured Graphene-Based Supercapacitors for Next-Generation Energy-Storage Applications. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (43), 13838–13852. https://doi.org/10.1002/chem.201403649.

(11) Liu, K.-C.; Anderson, M. A. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc* **1996**, *143* (1), 7.

(12) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO[Sub 2] as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), A2171. https://doi.org/10.1149/1.2352197.

(13) Ahn, Y. R.; Song, M. Y.; Jo, S. M.; Park, C. R.; Kim, D. Y. Electrochemical Capacitors Based on Electrodeposited Ruthenium Oxide on Nanofibre Substrates. *Nanotechnology* **2006**, *17* (12), 2865–2869. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/12/007.

(14) Hu, C.-C.; Huang, Y.-H.; Chang, K.-H. Annealing Effects on the Physicochemical Characteristics of Hydrous Ruthenium and Ruthenium–Iridium Oxides for Electrochemical Supercapacitors. *J. Power Sources* **2002**, *108* (1–2), 117–127. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00011-3.

(15) Jiang, J.; Kucernak, A. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (15), 2381–2386. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00031-2.

(16) Patil, U. M.; Salunkhe, R. R.; Gurav, K. V.; Lokhande, C. D. Chemically Deposited Nanocrystalline NiO Thin Films for Supercapacitor Application. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255* (5), 2603–2607. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.192.

(17) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Meneghello, L. Polymer-Based Redox Supercapacitors: A Comparative Study. *Electrochimica Acta* **1996**, *41* (1), 21–26. https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00289-Q.
(18) Park, B.-O.; Lokhande, C. D.; Park, H.-S.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. Performance of Supercapacitor with Electrodeposited Ruthenium Oxide Film Electrodes—Effect of Film Thickness. *J. Power Sources* **2004**, *134* (1), 148–152. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.02.027.
(19) Yang, Y.; Liang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Li, Z.; Hu, Z. Three-Dimensional Graphene Hydrogel Supported Ultrafine RuO_2 Nanoparticles for Supercapacitor Electrodes. *New J. Chem.* **2015**, *39* (5), 4035–4040. https://doi.org/10.1039/C5NJ00062A.
(20) Tang, C. Exfoliation et réempilements d'oxydes lamellaires à base de manganèse et de cobalt pour électrodes de supercondensateurs. 234.
(21) Brousse, T.; Taberna, P.-L.; Crosnier, O.; Dugas, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Bélanger, D.; Simon, P. Long-Term Cycling Behavior of Asymmetric Activated Carbon/MnO2 Aqueous Electrochemical Supercapacitor. *J. Power Sources* **2007**, *173* (1), 633–641. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.074.
(22) Naoi, K.; Simon, P. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, 4.
(23) Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (16), 3184–3190. https://doi.org/10.1021/cm049649j.
(24) Zhu, S.; Huo, W.; Liu, X.; Zhang, Y. Birnessite Based Nanostructures for Supercapacitors: Challenges, Strategies and Prospects. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (1), 37–54. https://doi.org/10.1039/C9NA00547A.
(25) Hu, C. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4* (2), 105–109. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00285-5.
(26) Donne, S. W.; Hollenkamp, A. F.; Jones, B. C. Structure, Morphology and Electrochemical Behaviour of Manganese Oxides Prepared by Controlled Decomposition of Permanganate. *J. Power Sources* **2010**, *195* (1), 367–373. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.103.
(27) Julien, C. Raman Spectra of Birnessite Manganese Dioxides. *Solid State Ion.* **2003**, *159* (3–4), 345–356. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3.
(28) Ching, S.; Petrovay, D. J.; Jorgensen, M. L.; Suib, S. L. Sol−Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (5), 883–890. https://doi.org/10.1021/ic961088d.
(29) Kim, S. H.; Kim, S. J.; Oh, S. M. Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of $KMnO_4$ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 557–563. https://doi.org/10.1021/cm9801643.
(30) Chen, R.; Zavalj, P.; Stanley Whittingham, M. New Manganese Oxides by Hydrothermal Reaction of Permanganates. *MRS Proc.* **1996**, *453*, 653. https://doi.org/10.1557/PROC-453-653.
(31) Lanson, B.; Drits, V. A.; Silvester, E.; Manceau, A. Structure of H-Exchanged Hexagonal Birnessite and Its Mechanism of Formation from Na-Rich Monoclinic Buserite at Low PH. *Am. Mineral.* **2000**, *85* (5–6), 826–838. https://doi.org/10.2138/am-2000-5-625.
(32) Lanson, B.; Drits, V. A.; Feng, Q.; Manceau, A. Structure of Synthetic Na-Birnessite: Evidence for a Triclinic One-Layer Unit Cell. *Am. Mineral.* **2002**, *87* (11–12), 1662–1671. https://doi.org/10.2138/am-2002-11-1215.
(33) Ching, S.; Jorgensen, M. L.; Duan, N.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L. Sol-Gel Synthesis of Birnessite from - 0 4 and Simple Sugars. 3.
(34) Gaillot, A.-C.; Flot, D.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Burghammer, M.; Lanson, B. Structure of Synthetic K-Rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$. I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4666–4678. https://doi.org/10.1021/cm021733g.

(35) 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.
(36) Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (2), 797–828. https://doi.org/10.1039/C1CS15060J.
(37) Iamprasertkun, P.; Tanggarnjanavalukul, C.; Krittayavathananon, A.; Khuntilo, J.; Chanlek, N.; Kidkhunthod, P.; Sawangphruk, M. Insight into Charge Storage Mechanisms of Layered MnO 2 Nanosheets for Supercapacitor Electrodes: In Situ Electrochemical X-Ray Absorption Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2017**, *249*, 26–32. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.002.
(38) Kim, M.; Kim, J. Redox Deposition of Birnessite-Type Manganese Oxide on Silicon Carbide Microspheres for Use as Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (12), 9036–9045. https://doi.org/10.1021/am406032y.
(39) Liu, P.; Zhu, Y.; Gao, X.; Huang, Y.; Wang, Y.; Qin, S.; Zhang, Y. Rational Construction of Bowl-like MnO2 Nanosheets with Excellent Electrochemical Performance for Supercapacitor Electrodes. *Chem. Eng. J.* **2018**, *350*, 79–88. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.169.
(40) Wang, J.-G.; Yang, Y.; Huang, Z.-H.; Kang, F. A High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Carbon and Carbon–MnO2 Nanofiber Electrodes. *Carbon* **2013**, *61*, 190–199. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.084.
(41) Makgopa, K.; Ejikeme, P. M.; Jafta, C. J.; Raju, K.; Zeiger, M.; Presser, V.; Ozoemena, K. I. A High-Rate Aqueous Symmetric Pseudocapacitor Based on Highly Graphitized Onion-like Carbon/Birnessite-Type Manganese Oxide Nanohybrids. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3480–3490. https://doi.org/10.1039/C4TA06715K.
(42) Zhao, S.; Liu, T.; Hou, D.; Zeng, W.; Miao, B.; Hussain, S.; Peng, X.; Javed, M. S. Controlled Synthesis of Hierarchical Birnessite-Type MnO 2 Nanoflowers for Supercapacitor Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 259–265. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.037.
(43) 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.
(44) 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. *J. Power Sources* **2012**, *198*, 428–431. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.003.
(45) Yan, D.; Zhang, H.; Li, S.; Zhu, G.; Wang, Z.; Xu, H.; Yu, A. Formation of Ultrafine Three-Dimensional Hierarchical Birnessite-Type MnO2 Nanoflowers for Supercapacitor. *J. Alloys Compd.* **2014**, *607*, 245–250. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.077.
(46) Gao, L.; Zhang, L.; Jia, S.; Liu, X.; Wang, Y.; Xing, S. Facile Route to Achieve Hierarchical Hollow MnO2 Nanostructures. *Electrochimica Acta* **2016**, *203*, 59–65. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.035.
(47) Zhong Chi, H.; Yin, S.; Qin, H.; Su, K. The Preparation of MnO2 Hollow Spheres for Electrochemical Capacitor. *Mater. Lett.* **2016**, *162*, 131–134. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.132.
(48) Huang, M.; Mi, R.; Liu, H.; Li, F.; Zhao, X. L.; Zhang, W.; He, S. X.; Zhang, Y. X. Layered Manganese Oxides-Decorated and Nickel Foam-Supported Carbon Nanotubes as Advanced Binder-Free Supercapacitor Electrodes. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 760–767. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.031.
(49) Kim, M.; Hwang, Y.; Kim, J. Super-Capacitive Performance Depending on Different Crystal Structures of MnO2 in Graphene/MnO2 Composites for Supercapacitors. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (21), 7652–7663. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7583-3.
(50) Higgins, T. M.; McAteer, D.; Coelho, J. C. M.; Sanchez, B. M.; Gholamvand, Z.; Moriarty, G.; McEvoy, N.; Berner, N. C.; Duesberg, G. S.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Effect of Percolation on

the Capacitance of Supercapacitor Electrodes Prepared from Composites of Manganese Dioxide Nanoplatelets and Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 9567–9579. https://doi.org/10.1021/nn5038543.

(51) 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.

(52) Ni, W.; Wang, D.; Huang, Z.; Zhao, J.; Cui, G. Fabrication of Nanocomposite Electrode with MnO2 Nanoparticles Distributed in Polyaniline for Electrochemical Capacitors. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124* (2–3), 1151–1154. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.050.

(53) Jiang, H.; Li, C.; Sun, T.; Ma, J. High-Performance Supercapacitor Material Based on Ni(OH)2 Nanowire-MnO2 Nanoflakes Core–Shell Nanostructures. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (20), 2606. https://doi.org/10.1039/c2cc18079k.

(54) Yuan, C.; Lin, H.; Lu, H.; Xing, E.; Zhang, Y.; Xie, B. Anodic Preparation and Supercapacitive Performance of Nano-Co_3O_4/MnO_2 Composites. *RSC Adv* **2014**, *4* (110), 64675–64682. https://doi.org/10.1039/C4RA13169J.

(55) Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (9), 2520. https://doi.org/10.1039/b813846j.

(56) Guo, W.; Yu, C.; Li, S.; Wang, Z.; Yu, J.; Huang, H.; Qiu, J. Strategies and Insights towards the Intrinsic Capacitive Properties of MnO2 for Supercapacitors: Challenges and Perspectives. *Nano Energy* **2019**, *57*, 459–472. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.015.

(57) Hao, J.; Zhong, Y.; Liao, Y.; Shu, D.; Kang, Z.; Zou, X.; He, C.; Guo, S. Face-to-Face Self-Assembly Graphene/MnO2 Nanocomposites for Supercapacitor Applications Using Electrochemically Exfoliated Graphene. *Electrochimica Acta* **2015**, *167*, 412–420. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.098.

(58) Xiong, C.; Li, T.; Khan, M.; Li, H.; Zhao, T. A Three-Dimensional MnO_2/Graphene Hybrid as a Binder-Free Supercapacitor Electrode. *RSC Adv* **2015**, *5* (104), 85613–85619. https://doi.org/10.1039/C5RA14411F.

(59) Ochai-Ejeh, F.; Madito, M. J.; Makgopa, K.; Rantho, M. N.; Olaniyan, O.; Manyala, N. Electrochemical Performance of Hybrid Supercapacitor Device Based on Birnessite-Type Manganese Oxide Decorated on Uncapped Carbon Nanotubes and Porous Activated Carbon Nanostructures. *Electrochimica Acta* **2018**, *289*, 363–375. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.032.

(60) Zhang, K.; Zhao, H.; Zhang, Z.; Chen, J.; Mu, X.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhou, J.; Li, J.; Xie, E. Cooperative Effect of Hierarchical Carbon Nanotube Arrays as Facilitated Transport Channels for High-Performance Wire-Based Supercapacitors. *Carbon* **2015**, *95*, 746–755. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.007.

(61) 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.

(62) Nakayama, M.; Osae, S.; Kaneshige, K.; Komine, K.; Abe, H. Direct Growth of Birnessite-Type MnO_2 on Treated Carbon Cloth for a Flexible Asymmetric Supercapacitor with Excellent Cycling Stability. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (10), A2340–A2348. https://doi.org/10.1149/2.1031610jes.

(63) 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.

(64) Peng, L.; Peng, X.; Liu, B.; Wu, C.; Xie, Y.; Yu, G. Ultrathin Two-Dimensional MnO_2/Graphene Hybrid Nanostructures for High-Performance, Flexible Planar Supercapacitors. *Nano Lett.* **2013**, *13* (5), 2151–2157. https://doi.org/10.1021/nl400600x.

(65) Wang, G.; Ma, Z.; Zhang, G.; Li, C.; Shao, G. Cerium-Doped Porous K-Birnessite Manganese Oxides Microspheres as Pseudocapacitor Electrode Material with Improved Electrochemical

Capacitance. *Electrochimica Acta* **2015**, *182*, 1070–1077. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.028.

(66) Wang, G.; Shao, G.; Du, J.; Zhang, Y.; Ma, Z. Effect of Doping Cobalt on the Micro-Morphology and Electrochemical Properties of Birnessite MnO2. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *138* (1), 108–113. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.024.

(67) Chi, H. Z.; Li, Y.; Xin, Y.; Qin, H. Boron-Doped Manganese Dioxide for Supercapacitors. *Chem Commun* **2014**, *50* (87), 13349–13352. https://doi.org/10.1039/C4CC05457A.

(68) Peng, H.; Fan, H.; Zhang, M.; Ning, L. Molybdenum-Doped Hexagonal Birnessite as a Promising Electrode Material of the Electrochemical Capacitor. *Appl. Phys. A* **2018**, *124* (7), 482. https://doi.org/10.1007/s00339-018-1896-7.

(69) 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.

(70) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Phys. BC* **1980**, *99* (1–4), 81–85. https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4.

(71) Godillot, G. Electrodes pour supercondensateurs à base d'oxydes de cobalt conducteurs. 234.

(72) Butel, M. Cobalt Oxyhydroxides Obtained by "chimie Douce" Reactions: Structure and Electronic Conductivity Properties. *Solid State Ion.* **1999**, *122* (1–4), 271–284. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00076-4.

(73) Delmas, C. From Sodium Nickelate to Nickel Hydroxide. *Solid State Ion.* **1988**, *28–30*, 1132–1137. https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90344-X.

(74) 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.

(75) Hosono, E.; Fujihara, S.; Honma, I.; Ichihara, M.; Zhou, H. Synthesis of the CoOOH Fine Nanoflake Film with the High Rate Capacitance Property. *J. Power Sources* **2006**, *158* (1), 779–783. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.052.

(76) Casella, I. G.; Gatta, M. Study of the Electrochemical Deposition and Properties of Cobalt Oxide Species in Citrate Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534* (1), 31–38. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01100-2.

(77) Zhang, Z.; Ma, C.; Huang, M.; Li, F.; Zhu, S.; Hua, C.; Yu, L.; Zheng, H.; Hu, X.; Zhang, Y. Birnessite MnO2-Decorated Hollow Dandelion-like CuO Architectures for Supercapacitor Electrodes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (6), 4212–4220. https://doi.org/10.1007/s10854-015-2969-4.

(78) Wang, Y.; Lu, Y.; Chen, K.; Cui, S.; Chen, W.; Mi, L. Synergistic Effect of Co3O4@C@MnO2 Nanowire Heterostructures for High-Performance Asymmetry Supercapacitor with Long Cycle Life. *Electrochimica Acta* **2018**, *283*, 1087–1094. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.163.

(79) He, W.; Wang, C.; Zhuge, F.; Deng, X.; Xu, X.; Zhai, T. Flexible and High Energy Density Asymmetrical Supercapacitors Based on Core/Shell Conducting Polymer Nanowires/Manganese Dioxide Nanoflakes. *Nano Energy* **2017**, *35*, 242–250. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.045.

(80) Liu, G.; Kang, C.; Fang, J.; Fu, L.; Zhou, H.; Liu, Q. MnO2 Nanosheet-Coated Co3O4 Complex for 1.4 V Extra-High Voltage Supercapacitors Electrode Material. *J. Power Sources* **2019**, *431*, 48–54. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.053.

(81) Jinlong, L.; Meng, Y.; Tongxiang, L.; Miura, H. Facile Synthesis of Co 3 O 4 @MnO 2 Core–Shell Nanocomposites for High-Performance Supercapacitor. *Mater. Lett.* **2017**, *197*, 127–130. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.127.

(82) Anu Prathap, M. U.; Anuraj, V.; Satpati, B.; Srivastava, R. Facile Preparation of Ni(OH)2–MnO2 Hybrid Material and Its Application in the Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 766–774. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.050.

(83) Kundu, M.; Singh, G.; Svensson, A. M. Co(OH) $_2$ @MnO $_2$ 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.

(84) Hao, X.; Zhang, Y.; Diao, Z.; Chen, H.; Zhang, A.; Wang, Z. Engineering One-Dimensional and Two-Dimensional Birnessite Manganese Dioxides on Nickel Foam-Supported Cobalt–Aluminum Layered Double Hydroxides for Advanced Binder-Free Supercapacitors. *RSC Adv* **2014**, *4* (109), 63901–63908. https://doi.org/10.1039/C4RA12411A.

(85) Quan, W.; Jiang, C.; Wang, S.; Li, Y.; Zhang, Z.; Tang, Z.; Favier, F. New Nanocomposite Material as Supercapacitor Electrode Prepared via Restacking of Ni-Mn LDH and MnO2 Nanosheets. *Electrochimica Acta* **2017**, *247*, 1072–1079. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.010.

(86) Zheng, W.; Sun, S.; Xu, Y.; Yu, R.; Li, H. Facile Synthesis of NiAl-LDH/MnO2 and NiFe-LDH/MnO2 Composites for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *J. Alloys Compd.* **2018**, *768*, 240–248. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.168.

(87) Liu, J.; Jiang, J.; Cheng, C.; Li, H.; Zhang, J.; Gong, H.; Fan, H. J. Co3O4 Nanowire@MnO2 Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (18), 2076–2081. https://doi.org/10.1002/adma.201100058.

(88) Kong, D.; Luo, J.; Wang, Y.; Ren, W.; Yu, T.; Luo, Y.; Yang, Y.; Cheng, C. Three-Dimensional Co $_3$ O $_4$ @MnO $_2$ Hierarchical Nanoneedle Arrays: Morphology Control and Electrochemical Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (24), 3815–3826. https://doi.org/10.1002/adfm.201304206.

(89) 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.

(90) Chu, M.; Liu, X.; Sui, Y.; Luo, J.; Meng, C. Unique Reactivity of Transition Metal Atoms Embedded in Graphene to CO, NO, O2 and O Adsorption: A First-Principles Investigation. *Molecules* **2015**, *20* (10), 19540–19553. https://doi.org/10.3390/molecules201019540.

(91) Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Vallverdu, G.; Allouche, J.; Charles-Blin, Y.; Chotard, J.-N.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Surface Reactivity of Li $_2$ MnO $_3$: First-Principles and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (50), 44222–44230. https://doi.org/10.1021/acsami.7b14826.

(92) Urupina, D.; Romanias, M. N.; Thevenet, F. How Relevant Is It to Use Mineral Proxies to Mimic the Atmospheric Reactivity of Natural Dust Samples? A Reactivity Study Using SO2 as Probe Molecule. *Minerals* **2021**, *11* (3), 282. https://doi.org/10.3390/min11030282.

(93) Wu, P.; Cheng, S.; Yang, L.; Lin, Z.; Gui, X.; Ou, X.; Zhou, J.; Yao, M.; Wang, M.; Zhu, Y.; Liu, M. Synthesis and Characterization of Self-Standing and Highly Flexible δ-MnO $_2$ @CNTs/CNTs Composite Films for Direct Use of Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (36), 23721–23728. https://doi.org/10.1021/acsami.6b07161.

(94) Wu, P.; Cheng, S.; Yang, L.; Lin, Z.; Gui, X.; Ou, X.; Zhou, J.; Yao, M.; Wang, M.; Zhu, Y.; Liu, M. Synthesis and Characterization of Self-Standing and Highly Flexible δ-MnO $_2$ @CNTs/CNTs Composite Films for Direct Use of Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (36), 23721–23728. https://doi.org/10.1021/acsami.6b07161.

(95) Cho, C.-R.; Kim, J.-P.; Hwang, J.-Y.; Jeong, S.-Y.; Joh, Y.-G.; Kim, D.-H. High Resolution Elemental and Magnetic Distribution Mapping and Chemical Bonding States of Co:TiO $_2$ Films: A SAM, MFM and XPS Study. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43* (No. 10B), L1323–L1326. https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L1323.

(96) Madec, L.; Tang, C.; Ledeuil, J.-B.; Giaume, D.; Guerlou-Demourgues, L.; Martinez, H. Cross-Section Auger Analysis to Study the Bulk Organization/Structure of Mn-Co Nano-Composites for Hybrid Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (1), 010508. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd606.

(97) Uhart, A.; Ledeuil, J. B.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Proust, M.; Martinez, H. Nanoscale Chemical Characterization of Solid-State Microbattery Stacks by Means of Auger Spectroscopy and Ion-

Milling Cross Section Preparation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (38), 33238–33249. https://doi.org/10.1021/acsami.7b07270.

(98) Quesne-Turin, A.; Vallverdu, G.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Morphology and Surface Reactivity Relationship in the $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ Spinel with *x* = 0.05 and 0.10: A Combined First-Principle and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (51), 44922–44930. https://doi.org/10.1021/acsami.7b15249.

(99) Park, S.; Kwon, K. D. Atomistic Insights into the Interlayer Cation and Water Structures of Na-, K-, and Cs-Birnessite. *ACS Earth Space Chem.* **2021**, *5* (11), 3159–3169. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00259.

(100) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of computational Physics.* **1995**, *117*, 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.

(101) Newton, A.; Kwon, K. D. Molecular Simulations of Hydrated Phyllomanganates. Geochimica et Cosmochimica Acta **2018**, 235, 208-223. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.021.

Chapitre II

Etude de l'influence de la morphologie et de la surface spécifique sur la réactivité de surface des matériaux birnessites

II. 1. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à l'étude des matériaux birnessite, oxydes métalliques de transition lamellaire connus pour leurs propriétés pseudocapacitives. Ce travail vise à comprendre et étudier la réactivité de surface de ces matériaux et les facteurs qui peuvent l'influencer comme la morphologie ou la surface spécifique du matériau. En effet, les propriétés pseudocapacitives sont intimement liées aux propriétés de surface. Pour cela, trois types de birnessites ont été étudiées, avant et après protonation. Il est important de caractériser à la fois les matériaux bruts synthétisés et ceux obtenus une fois l'étape de protonation réalisée car il est nécessaire de comprendre les changements de propriétés de surface qui peuvent être engendrés. Les matériaux protonés sont utilisés dans l'élaboration de matériaux composites pour des électrodes positives de supercondensateurs par une méthode de ré-empilement.

Cette étude combine différentes techniques permettant une caractérisation fine des matériaux :

- La morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)
- L'identification et la quantification des sites actifs de surface par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) après adsorptions de sondes gazeuses de SO_2
- Les différents mécanismes de stockages des charges dans les matériaux avant et après protonation par voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage

Ce premier travail a fait l'objet d'une publication qui va être soumis à la revue *Inorganic Chemistry* : « Relying the electrochemical behavior of birnessite to the morphology and specific surface : interest of studying the surface reactivity » qui est reportée dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie décrit l'étude théorique DFT réalisée pour comprendre l'impact de la protonation sur les mécanismes de stockages des charges.

Les synthèses des matériaux ainsi que les techniques de caractérisations tel que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage sur échantillons non coupés (MEB) et le travail mené sur les performances électrochimiques ont été effectué à

l'ICMCB à Bordeaux. La microscopie électronique à balayage cette fois-ci réalisée sur échantillon coupée (MEB + cross-polisher) a été réalisée à l'IPREM à Pau, de même que la spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS) avant et après adsorption de sondes gazeuses et le suivi de la réactivité de surface par adsorption de molécules de SO_2.

Partie 1

Publication n°1

Relying the electrochemical behavior of birnessite to the morphology and specific surface : interest of studying the surface reactivity

Alexia Lemoine, Ronan Invernizzi, Germain Vallverdu, Jacob Olchowka, Liliane Guerlou-Demourgues, Isabelle Baraille et Delphine Flahaut.

Relying the electrochemical behavior of birnessite to the morphology and specific surface : interest of studying the surface reactivity.

Alexia Lemoine[1], Ronan Invernizzi[2,3], Germain Salvato Vallverdu[1,3], Jacob Ochlowka[2,3,4], Liliane Guerlou-Demourgues[2,3,4], Isabelle Baraille[1,3], Delphine Flahaut[1,3]

[1] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France

[2] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

[3] RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

[4] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France.

Abstract : This article focuses on the understanding of the link between morphologies, specific surface of birnessites with electrochemical performances by studying the surface reactivity of each material. For this purpose, the study was carried out on three birnessites called: Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 then on these same materials after having carried out a protonation (H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2) to replace the alkaline ions of the interlayers by protons. A multiscale study was conducted to investigate the surface reactivity of non-protonated and protonated birnessites. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the morphology of the materials. Coupling X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and SO_2 gas probe adsorption are especially devoted to determine the nature of active sites and the electronic structure of the materials surface. This work allow discriminate the electrochemical mechanism of storage depending of the scan rate to establish a link with the surface properties as specific surface area and surface active sites. We show that the sites concentration determined by XPS can be directly linked to the contribution of the pseudocapacitive mechanism observed at low and moderate scan rates. As for the capacitive mechanism is discriminated at high scan rate, its contribution is related to the BET surface.

The largest specific surface is obtained for the H_K-MnO_2 with its eroded veals (85 m^2/g). HT-MnO_2, its protonated derivative H_{HT}-MnO_2 and Na-MnO_2 exhibit the largest redox reactivity, with respectively, S/M values of 0.49, 0.46 and 0.31, according to their smooth platelets morphology. Except for the high temperature birnessite, the change of morphology after the protonation makes decrease the concentration of redox active sites while BET surface is increasing. This work point out that the H_K-MnO_2 presents the best performances, 46.6 F/g at 100 mV/s, to be used as an electrode material in supercapacitor storage systems.

KEYWORDS : supercapacitors, energy storage, MnO_2, surface reactivity

I) Introduction

With the increasing demand for energy storage devices, especially in applications that require high power density, supercapacitors appear as perfectly adapted storage systems [1,2]. The most widespread systems currently used are electric double layer capacitors (EDLCs), however they have limits in terms of energy density delivered (3-10 W h/kg), which is a brake for a wider application [3,4]. This limitation is mainly caused by the charge storage mode, which only consists in adsorbing and desorbing ions from the electrolyte on the surface of carbon electrodes, so that the capacity is dependent on the accessible specific surface area (SSA). One of the solutions to increase the energy density is to involve another storage mechanism in addition to the electrostatic one by replacing one of the carbon electrodes by a faradaic or pseudo-capacitive electrode material, which leads to hybrid or asymmetric supercapacitors. [5–7]

A pseudo-capacitive material involves charge storage through rapid and reversible redox reactions at the surface of the material. This process allows to increase the energy density while keeping a high power density. In the literature, several metal oxides are known for their pseudo-capacitive property such as RuO_2, $FeWO_4$ or MnO_2 [8–10]. The nanostructuration of the material is an essential criterion to increase the electrolyte/electrode interface and facilitate the access of the surface active sites. Since the oxidation-reduction reactions are essentially performed on the surface, this is a way to

optimize the electrochemical performances. In the goal to elaborate a material with optimized performance, we need to understand the parameters that influence the surface reactions types that directly affect the electrochemical performance. Several investigations are performed in this study such as surface and morphology characterization, as well as surface reactivity.

Birnessite δ-MnO_2 is well known for its interesting properties as positive electrode material in supercapacitors due to its promising pseudo-capacitive behaviour [11]. Its lamellar structure, based on a stacking of MnO_2 slabs, is very versatile and can lead to a large panel of composition for the interlamellar space as well as for the metallic slab (possibility of vacancies and various Mn oxidation states). In this work, a complete study is carried out on three birnessites with various compositions and morphologies designated as Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2, as well as on their derivatives after protonation for use in a nanocomposite. In order to understand the factors that impact the capacity of the material, a multi-scale study was conducted to investigate in detail the morphology, surface reactivity, nature of active sites and identification of mechanisms involved in the storage of charges for each material. The materials will be compared characteristic by characteristic in order to understand the impact of each on the electrochemical properties. To do this, scanning electron microscopy (SEM) was used to highlight the morphology of the materials. SO_2 gas probe adsorptions were performed to probe the surface active sites of the birnessites. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to both characterize the surface of the materials before and after adsorption and to determine and quantify the adsorption modes of SO_2 (redox-acid/base).

II) Materials and methods

1) Synthesis and bulk characterization

Synthesis method

Na-birnessite (Na-MnO_2) and K-birnessite (K-MnO_2), corresponding to manganese oxide layers with respectively sodium and potassium ions intercalated in between, are synthesized by precipitation [12]. First, 5 mmol of $MnSO_4 \cdot H_2O$ is dissolved in 15 mL of distilled water,

followed by drop by drop addition of 15 mL of a strong alkaline solution (6M NaOH or KOH) under vigorous stirring. A spontaneous precipitation of a tan colored slurry of $Mn(OH)_2$ is formed, which is then oxidized with the addition of $K_2S_2O_8$ (3.5 mmol) in order to obtain the Na-birnessite or K-birnessite. The resulting brown-black slurry is stirred for an additional 30 min, before being centrifuged and washed five times with distilled water. The brownish/black solid corresponding to Na-birnessite (or K-birnessite) is then dried at 70°C for 24h under air.

HT-MnO_2 was obtained by thermal decomposition of $KMnO_4$. 3 g of the reactant were placed in an alumina crucible and heated in a furnace under air at 800°C for 5h [13,14]. Then, the recovered powder was centrifuged 3 times in distilled water to eliminate the soluble by-products and was dried at 50°C for 24h.

The protonation step consists in a topotactic ion-exchange reaction, during which the MnO_2 slabs are preserved and the alkaline ions replaced by protons. To do so, the polycrystalline powder is suspended and stirred in HCl aqueous solution (0.1 M) for 4 days, before being recovered by centrifugation and washed with distilled water. Finally, the dark brown solid is then dried at 50°C in air for one day. The phases obtained after protonation of Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 are named H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2 respectively.

<u>X-ray diffraction</u>

The X-ray powder diffraction patterns are recorded with a Philips Panalytical X'Pert Pro diffractometer using Cu-Kα radiation ($\lambda K_{\alpha 2}$= 1.540 Å, $\lambda K_{\alpha 1}$= 1.544 Å). The powder diffraction patterns are recorded in the 10°–80° (2θ) angular range, with a 0.0167° (2θ) step size and a 2.022° (2θ) active width in the detector (200 s per step) for 2 hours.

<u>ICP</u>

Alkaline (Na and K) and Mn elements are quantified in the birnessites materials with a Varian 720ES ICP-OES spectrometer. The samples (25 mg of powder) are first dissolved into HCl, the solutions being heated in 5 mL of HCl until full dissolution of powder. Then solutions with a concentration of target element between 1 and 200 mg/L are prepared and introduced in a nebulization chamber along with an argon flow to create an aerosol. To ensure accuracy of our results, five measurements are performed for each sample.

CHNS

A Thermo Flash EA 111E Series apparatus is used to determine the carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur elemental composition. Exactly 1.5 mg of powder is placed in the tin foil. Two measurements are performed for each sample.

Iodometric titration

The mean oxidation state of Mn is determined by using iodometric titration. We first dissolve around 30 mg of powder in a solution composed of 5 mL distilled water, 10 mL of KI solution at 10 g/L and 5 mL HCl solution at 12M (37%). Then the solution is heated to ensure the total dissolution of powder (yellowish color). Just after this step, the solution is titrated by sodium thiosulfate solution to obtain Veq, which represented the volume of added sodium thiosulfate when the yellow solution turns to transparent. The principle of iodometric titration is explained in ref [15]

BET

The analyses are performed on ASAP2010 (Micromeritics Corp., Norcross, GA, USA). The specific surfaces areas of materials are conducted by N_2 adsorption at 77K. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) model was used to calculate the specific surface S_{BET} [16].

2) Surface analysis

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) XPS analysis are performed on a Thermo K-alpha spectrometer using a focused monochromatized Al Kα radiation (hν = 1486.6eV). A Cu double tape was used to fix the materials to be analyzed which are powders on the sample holder. In order to avoid contaminating the samples and being in contact with the air after performing the SO_2 adsorption, the samples are prepared in a glove box and transferred into the glove box which is directly connected to the spectrometer (H_2O/O_2 < 5ppm) using a transfer vessel. A pass energy of 20 eV and an energy step of 0.1 eV is used to record the core peaks. The analysis depth is about 5 nm and the analysis area is of 200 x 400 μm^2. A neutralizer gun is used to minimize the surface charging and therefore charge compensation. XPS spectra processing and quantification are obtained using CASA XPS software with Shirley-type background subtraction. Scofield's relative sensitivity factors are used for the quantification of the surface composition [17].

Scanning electron microscopy (SEM) For Scanning electron microscopy (SEM) an Auger JEOL JAMP 9500F spectrometer was used.

To analyze the surface and the core of the bare material, samples are cut with a JEOL IB-09010CP cross polisher under a controlled atmosphere of N_2. The cross polisher is located in a glove box where the atmosphere is also controlled. For realised the cross section, the sample powders are mixed with a silver conducting epoxy resin to ensure a low charge effect during acquisition and then deposited on a silicon wafer af about 250 µm thickness. The wafer and the powder-epoxy mixture is then cut with Argon plasma of 6 kV and 150 µA at 1.10^{-4} Pa during 4 hours. The cutting depth of the sample is about 150 µm. The cross-sectioned samples are then transferred from the glove box to the Auger spectrometer for analysis using a transfer vessel.

The SEM images highlight the bulk morphology of birnessite materials. The SEM is carried out under Ultra High Vacuum conditions ($<2x10^{-7}$Pa) and an acceleration voltage of 20 keV and a current beam of 4 nA has been used. The SEM images are performed at 30° tilt to prevent charging effect.

3) Gas probe adsorption

The SO_2 adsorption is carried out with a Micromeritics Autochem 2920 Analyzer. The adsorptions of SO_2 gas probes are performed following four steps: the first step consists in cleaning the reactor from potentially adsorbed species by exposing it for one hour to a Helium flow at a temperature of 500°C. Then, the sample powders are introduced into the reactor (m_{powder} = 0.050 g). The second step consists in heating the device following a temperature ramp up to 80°C in order to keep the presence of water molecules between the nanosheets, still under Helium flow. During the third step, the sample is exposed to pulses of a He(80%)/(SO_2(5%)-He)(20%) gas mixture. The gas pulses of 0.5 cm^3 volume are sent every 40 seconds in a number of 35 to 120 pulses depending on the sample, until the amount of gas sent at the device inlet is the same at the outlet. This means that the SO_2 molecules are no more adsorbed on the sample and therefore that all its active sites have reacted. Finally, the last step consists in cooling down the device to the ambient temperature. After adsorption, the sample powders are directly transferred and stored in a glove box under

controlled atmosphere until it is analysed. The adsorption of SO_2 gas probes allows to quantify and to determine the nature of the active sites on the surface, either acid-base or redox. For this, if SO_2 molecules are adsorbed on the surface as sulfite species (SO_3^{2-}), the active sites are basic and if SO_2 molecules are adsorbed as sulfate species (SO_4^{2-}), the active sites are oxidizing. The quantity of adsorbed species is determined from XPS analysis through the area ratio between the S 2p and the Co 2p core peaks. The adsorption mode is assigned depending on the S 2p core peak binding energy. A binding energy (B.E.) of the S $2p_{3/2}$ core peak at 167.5 eV is characteristic of sulfite species and a B.E. of 169.0 eV is characteristic of sulfate species [18]. Due to the ultra-high vacuum conditions of XPS analyses, only the chemisorbed species are detected since the physisorbed species involve interactions that are too weak for these analytical conditions.

III) Results and discussion

1) Crystallographic structure

Birnessite is the common name given to the layered manganese oxide polymorph, δ-MnO_2. Its structure consists of layers made of edge-sharing MnO_6 octahedra separated by interlamellar alkaline cations (K^+, Na^+), protons and water molecules. The X-ray diffraction patterns of the pristine phases and their protonated derivatives are gathered in Figure 1. Na-MnO_2 and K-MnO_2 crystallize in a monoclinic cell with the C2/m space group while HT-MnO_2 crystallizes in a hexagonal cell with the $P6_3/mmc$ space group. The diagram of K-MnO_2 exhibits wider and less defined diffraction peaks than for the two other alkaline birnessites. This can be correlated to the fact that, for K-MnO_2, the structure is disordered and the coherent domains are significantly smaller comparing with Na-MnO_2 and HT-MnO_2, as reported in section 3.

As shown by the inter-reticular distance of the line at the lowest angle (001) corresponding to the interlamellar distance, the interslab distance in K-MnO_2 and HT-MnO_2, both containing intercalated K^+ ions, is slightly shorter than in Na-MnO_2. This is at first sight counter intuitive because, in size, potassium ions are much bigger than sodium ions: their ionic radius is 1.51 Å, compared to 0.99 Å for sodium [19]. However, the polarizing character, which is estimated by charge/size ratio, is higher for Na^+ than for K^+. This induces a larger

hydration shell around the Na^+ cation, which conducts to an enlargement of the interslab space.

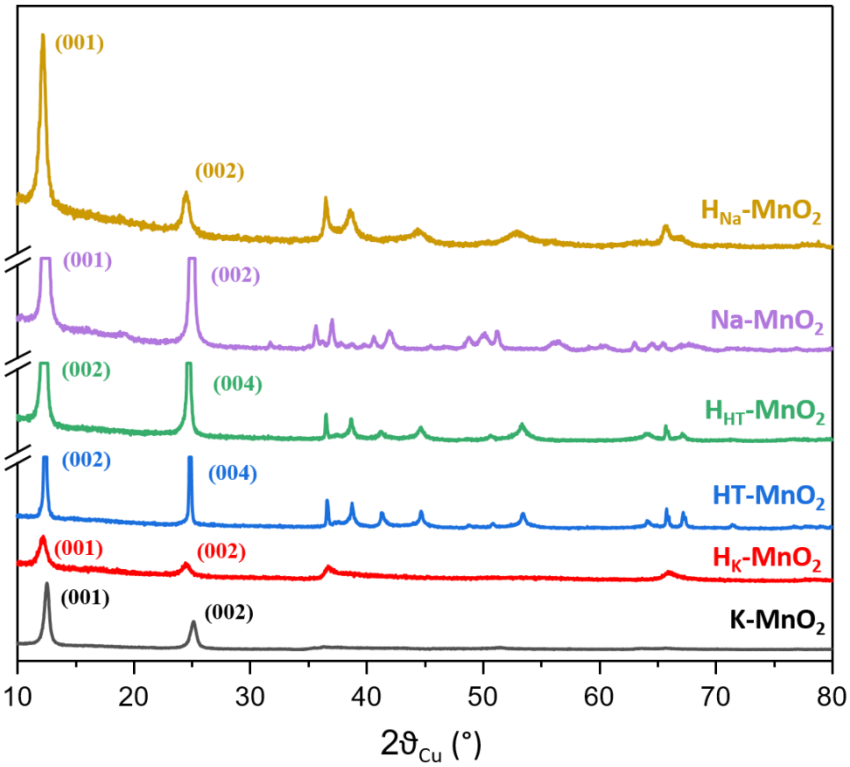


Figure 1 : X-ray diffraction patterns of pristine Na-MnO_2, HT-MnO_2 and K-MnO_2, and their protonated deriving phases.

The protonation step does not affect the general shape of the X-ray diffraction patterns. We may thus suggest that the lamellar structure of the birnessite material is maintained, while the size of coherent domains, linked to the width of the diffraction lines, is barely modified. The protons are exchanged with Na^+ and K^+ cations in the interlayers, which leads to the increase of the inter-layer distances (0.12 Å starting from Na-MnO_2 and K-MnO_2 and 0.10 Å starting from HT-MnO_2). An increase of the peak width has also to be noticed after protonation for Na-MnO_2, which suggests size decrease of the coherent domains for this material.

Table 1 : Cell parameters of the pristine synthesized birnessites and the protonated derivatives.

	Space group	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**β (°)**
K-MnO_2	C2/m	5.166(7)	2.911(6)	7.089(7)	90.8(1)
H_K-MnO_2	C2/m	2.836(3)	2.836(3)	7.32(2)	
Na-MnO_2	C2/m	5.223(6)	2.750(3)	7.286(6)	102.29(9)
H_{Na}-MnO_2	C2/m	2.839(2)	2.839(2)	7.27(1)	
HT-MnO_2	$P6_3$/mmc	2.860(4)	2.860(4)	14.24(4)	
H_{HT}-MnO_2	$P6_3$/mmc	2.837(1)	2.837(1)	14.40(8)	

The accurate compositions of the birnessites series have been determined by combining ICP-OES, iodometric titrations and CHNS analyses which allow to determine respectively the cationic content (Na, K, Mn), the manganese mean oxidation state and the hydrogen content (proton + water). In the case of Na-MnO_2 and K-MnO_2 (Table 2), the results confirm that during the protonation reaction the Na(K)/Mn ratio drops while the H/Mn ratio increases, showing the efficient exchange of alkaline ions for protons. Moreover, an increase in the average oxidation state of manganese during protonation, from 3.53 to 3.65 in the case of Na-MnO_2 and from 3.52 to 3.63 in the case of K-MnO_2 is also observed.

The behaviour of the HT-MnO_2 is completely different from the previous phases. The potassium/proton exchange is only partial, and the increase of the manganese oxidation state is not significant.

Table 2 : Chemical composition and formulae of the pristine synthesized birnessites and the protonated derivatives.

Materials	Composition	Specific area (m²/g)
Na-MnO_2	$H_{0.15}^{+}Na_{0.32}^{+}(H_2O)_{0.45}Mn^{3.53+}O_2$	35
H_{Na}-MnO_2	$H_{0.34}^{+}Na_{0.01}^{+}(H_2O)_{0.39}Mn^{3.65+}O_2$	60
K-MnO_2	$H_{0.23}^{+}K_{0.25}^{+}(H_2O)_{0.34}Mn^{3.52+}O_2$	45
H_K-MnO_2	$H_{0.35}^{+}K_{0.02}^{+}(H_2O)_{0.35}Mn^{3.63+}O_2$	85
HT-MnO_2	$K_{0.30}^{+}(H_2O)_{0.32}Mn^{3.70+}O_2$	4
H_{HT}-MnO_2	$H_{0.20}^{+}K_{0.08}^{+}(H_2O)_{0.42}Mn^{3.72+}O_2$	18

2) Morphology

For all the studied compounds, the morphologies and the arrangement of particles within their aggregates are illustrated in Figure 2.

For K-MnO_2 presented in figure 2.a, the SEM image shows a morphology that looks like folded and aggregated veils between them [10]. Due to the structure of these aggregates, the determination of the size of the veils is difficult. In order to go deeper into the morphological study of these materials, SEM images were made on samples cut with a cross-polisher. The coupling of the two methods allows having information on both the surface and the core of the materials. The cross sections image of the K-MnO_2 material (figure 2.d) shows the veils rolled up one with each other, which makes it them difficult to be distinguished. Compared to the SEM image made on an uncut sample, the cross section image still shows a relatively compact arrangement in the core of the aggregates. On the other hand, the morphology is very different for the HT-MnO_2 material (figure 2.b). The SEM image reveals a macroporous three-dimension network. The objects are much denser and larger than in the previous material with a particle size between 1 and 15 µm. Moreover, we have also found, large particles (dark grey) as reported in the SEM image on cross section (figure 2.e) of about 15 µm in diameter. The platelets are not identifiable and no porosity is observed in agreement with the BET surface ($5m^2/g$). The light grey particles correspond to

the metallic epoxy used during the preparation of the sample to make the cross section. For Na-MnO_2, another morphology is observed. For this material, the SEM image (figure 2.c) shows platelets of irregular size and shape that are essentially of the order of several hundred nanometers in length [10]. On the other hand, from the cross section image (figure 2.f), the MnO_2 platelets are stacked in the same direction and the edges of the platelets are clearly visible.

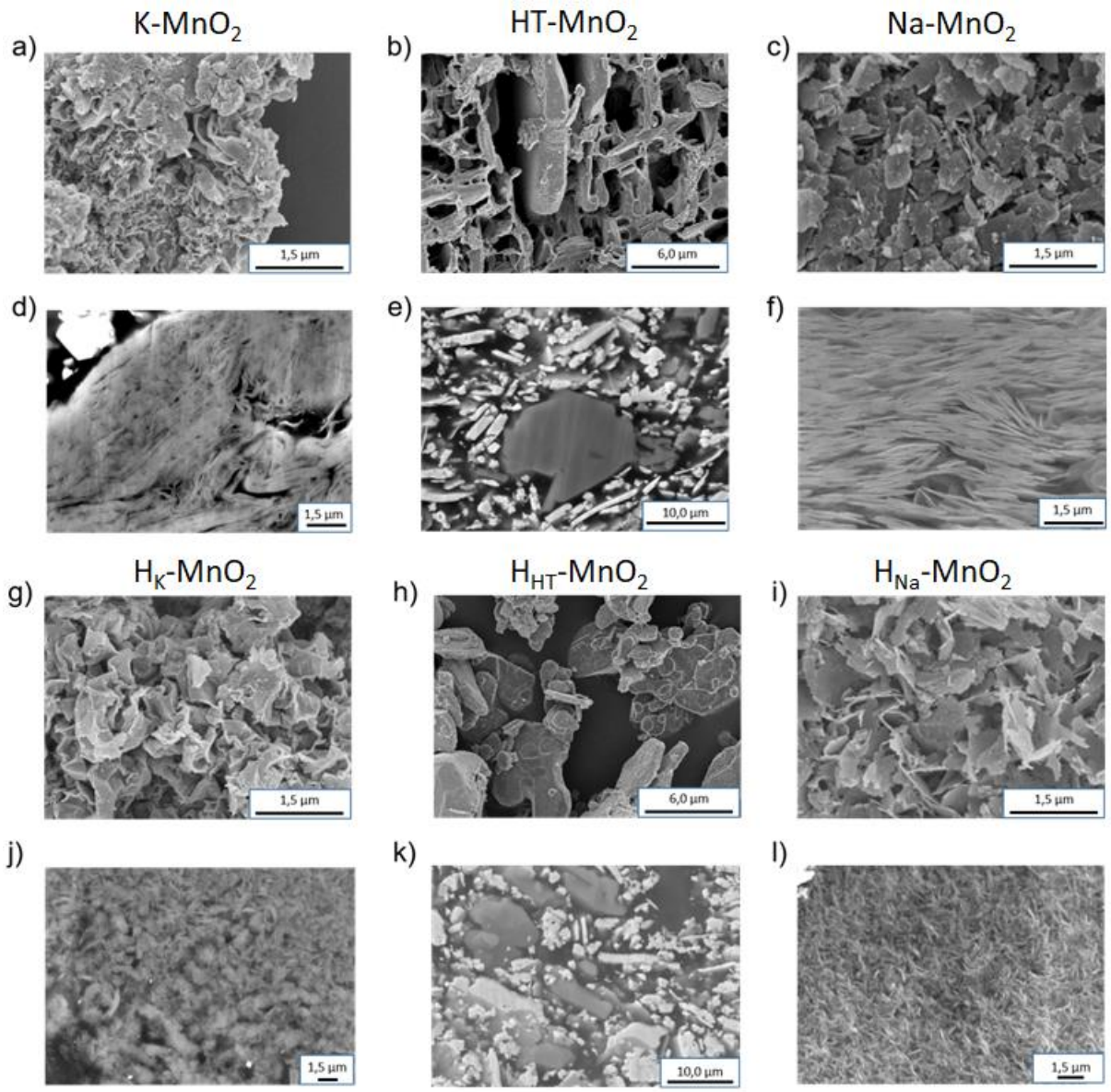


Figure 2 : a, b, c) SEM images and; d, e, f) cross section SEM images of K-MnO_2, HT-MnO_2 and Na-MnO_2 respectively; g, h, i) SEM images and j,k,l) cross section SEM images of the H_K-MnO_2, H_{HT}-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2 protonated phases respectively.

After protonation, the impact on the morphology of the materials depends of the composition.

In the case of H_K-MnO_2, the veiled morphology of the material is maintained but the particles seem eroded (figure 2.g). The cross section image (figure 2.j) shows that the protonation has conducted to an aggregation of the veils to form small clusters of several tens of micrometers. For H_{HT}-MnO_2, the structure is completely modified. The initial three-dimensional network has been broken. Thus, the particles are now disconnected from each other (figure 2.h). However, we can observed on the cross section image (figure 2.k) that the size of the primary particles are preserved.

In contrast, no major modification is observed for H_{Na}-MnO_2, except the erosion of the edges of the platelets particles (figure 2.i) such as for the H_K-MnO_2 veils. The erosion comes from the dissolution of the edges by the acidic medium during protonation. From the cross section images (Figure 2.l), we can easily observed that the particles become randomly oriented after protonation and appear more porous.

To resume, the protonation step has an impact on the initial morphology of the materials. For H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2, the protonation erodes the edge of the veils/platelets, due to the acidic environment in which the protonation is performed, and turns the arrangement of the veils/platelets from stacked particles along the same direction toward randomly orientated within aggregates. Dealing with large particles as for H_{HT}-MnO_2, the protonation breaks the 3D network formed by the particles without affecting the morphology of the primary particles.

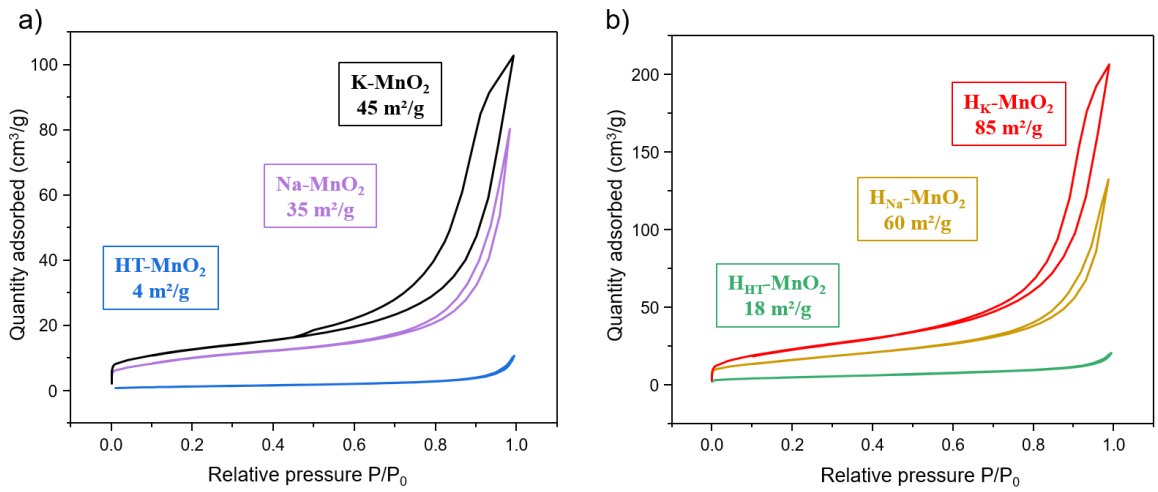


Figure 3: N_2 adsorption/desorption isotherms at 77K for bare birnessites: Na-MnO_2, HT-MnO_2 and K-MnO_2 and protonated derivatives.

Figure 3 presents the N_2 adsorption/desorption isotherms obtained for non-protonated and protonated manganese oxides. According to the classification established by Sing et al. [20] the isotherm curves of non-protonated and protonated Na-MnO_2 and K-MnO_2 can be classified in type IV category. Thus, it would correspond to mesoporous materials (pore size from 2 to 50 nm). On the other hand, HT-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2 are identified as non porous materials, which might be a factor explaining the difficulty to protonate HT-MnO_2. From these curves, the specific surface of each material can be determined with the BET method (Table 2).

Among the three alkaline birnessites, K-MnO_2 (45 m²/g) exhibits the higher specific surface. Specific area of 35 m²/g is obtained for Na-MnO_2. As it could be expected from the high temperature synthesis conditions, HT-MnO_2 presents a specific surface area almost 10 times smaller (4 m²/g) than the two other birnessites, in accordance with its very different morphology. After protonation, the specific surfaces areas are strongly increased for all birnessites, almost twice. Tang et al. have explained those results based on the partial delamination of the particles during the protonation process. [10] Moreover, the effect of an acidic medium, which tends to "nibble" the surface of the particles, has also to be taken into account. From our SEM investigation, the increase of BET surface area is correlated with the break of 3D network for the HT-MnO_2, the erosion and the disordered stacking of the veils and platelets particles, i.e. H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2

3) Electrochemical performance

Figure 4 presents the cyclic voltammetry curves for the δ-MnO_2 series and the corresponding protonated phases measured in 0.5M K_2SO_4 aqueous solution at various sweep rates. Figure 5 summarizes the evolution of the specific capacity for all the electrode materials depending on the applied sweep rate.

At 0.5 mV/s, the three alkaline birnessite electrode materials exhibit a pseudo rectangular profile typical of pseudocapacitive materials in which reversible redox peaks can be distinguished (Figure 4a). These peaks are currently assigned to intercalation/deintercalation of alkaline ions into/from the interslab space through a faradaic process. These peaks are sharper and more intense for HT-MnO_2, suggesting a more important "bulk" redox contribution than for the K-MnO_2 and Na-MnO_2, which leads to a slightly higher capacity for the manganese oxide obtained at high temperature (143.4 F/g for HT-MnO_2 versus 131.6 F/g

and 125.7 F/g for K-MnO_2 and Na-MnO_2 respectively (Figure 5)). Although the redox peaks become broader at 5 mV/s (Figure 4c), the same trend is observed within the series. At higher rate (Figure 4e), the rectangular shape turns to an ellipse for all alkaline birnessites and the redox peaks could not be distinguished anymore, revealing a pure (pseudo)capacitive charge storage mechanism. At 100 mV/s, Na-MnO_2 exhibits the best capacity (36.6 F/g), above HT-MnO_2 (26.3 F/g) and K-MnO_2 (23.1 F/g) (Figure 4). These results clearly show that although surface reactions (redox and adsorption mechanisms) are preponderant in the charge storage, the electrochemical performances are not directly proportional to the specific surface area measured previously. Indeed, HT-MnO_2 possesses more than 10 times lower BET surface area than K-MnO_2 whereas it delivers higher specific capacity in similar experimental conditions, including at high sweep rate rate.

After protonation, all electrode materials exhibit a well-defined rectangular shape without any redox peak, at low and moderate sweep rates (figures 3b and 3d). Besides the change of CV curve profile, the capacity of the protonated H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2 dropped by 20-30 % compared to their alkaline counterparts. More surprisingly, the specific capacity of HT-MnO_2 is divided, after protonation, by more than a factor 4 (e.g 143.4 F/g vs 28.5 F/g and 125.9 F/g vs 20.7 F/g at 0.5 mV/s and 5 mV/s, respectively). This huge capacity drop is completely relied with the important structural/morphological changes reported in the previous part. Finally, H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2 deliver comparable capacities, much higher than that measured for H_{HT}-MnO_2. At 100 mV/s, H_K-MnO_2 shows the best performance, and even better than for the corresponding non-protonated material. Its cyclic voltammetry profile remains rather rectangular whereas that of H_{Na}-MnO_2 becomes an ellipse. Concerning H_{HT}-MnO_2, its profile remains unchanged.

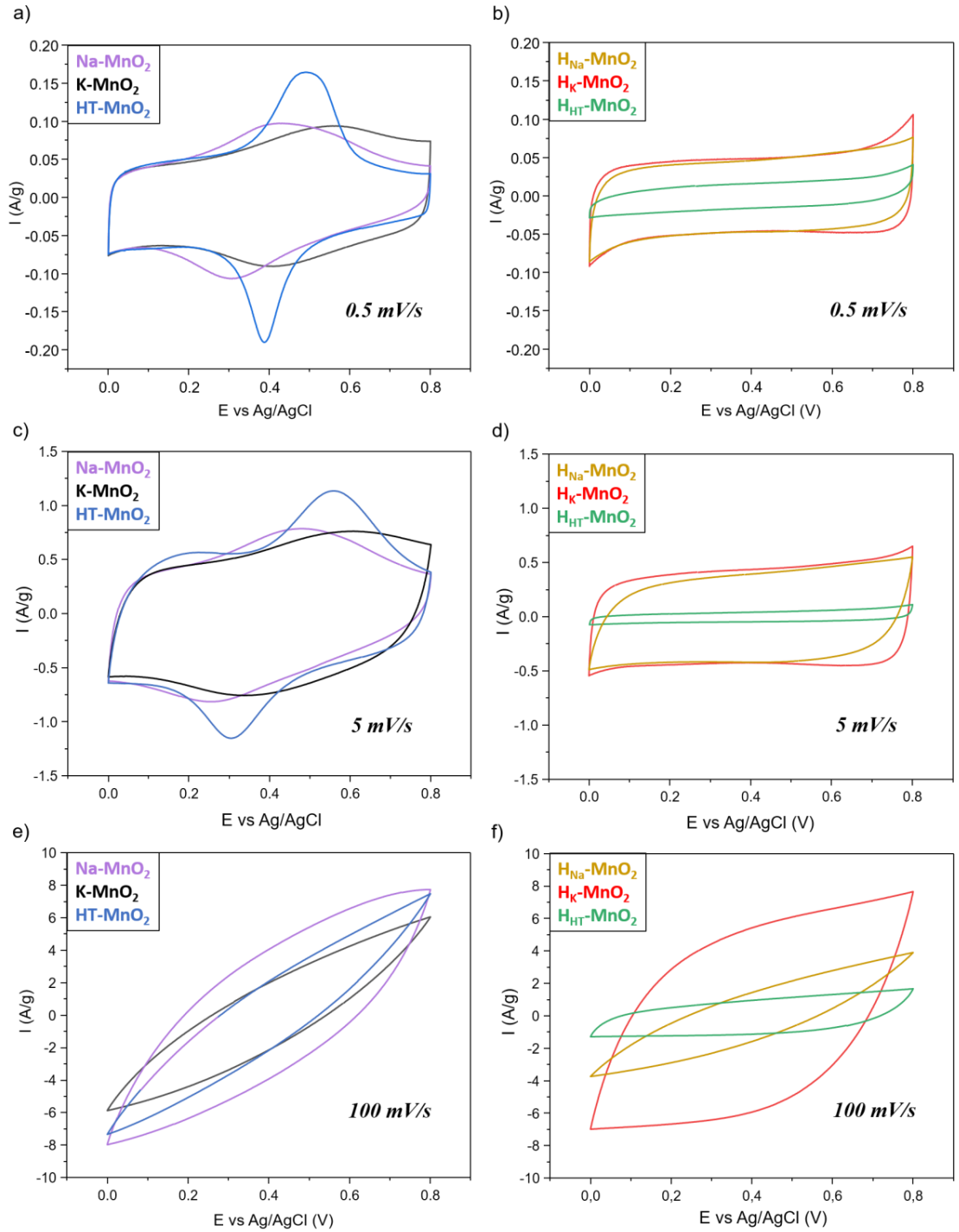


Figure 4 : Cyclic voltammograms of non-protonated and protonated birnessites obtained at 0.5 mV/s, 5 mV/s and 100 mV/s in 0.5M K_2SO_4.

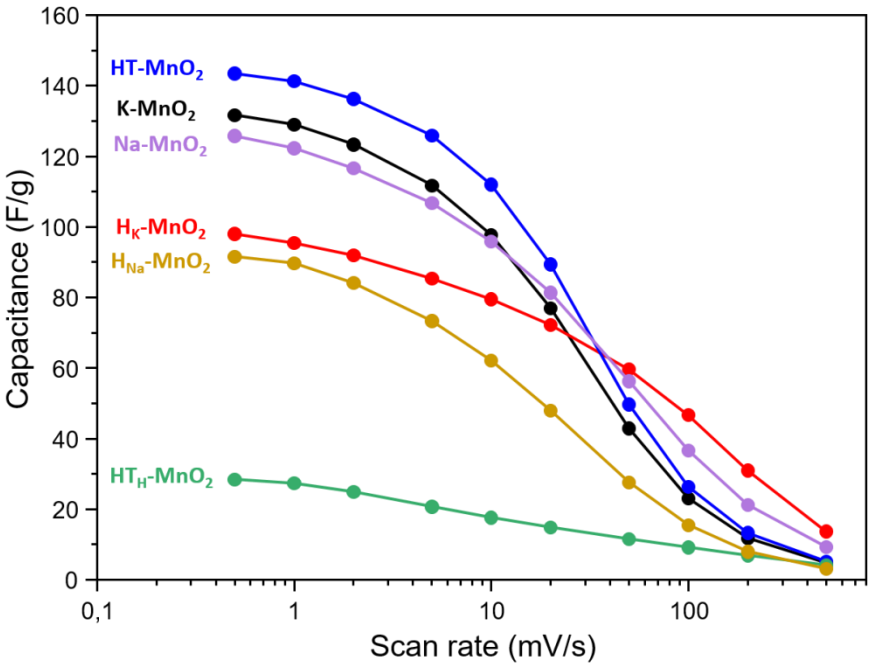


Figure 5 : Variation of capacitance vs scan rate obtained for non-protonated and protonated birnessite materials.

The results presented in Figure 5 confirm that protonation globally leads to decrease the performance at low and moderate rates, even if it increases the interlayered spacing, promoting thus a possible cationic intercalation, and increases the specific surface area. On the other hand, at sweep rates higher than 50 mV/s, H_K-MnO_2 exhibits the best capacities most probably thanks to its high specific surface area.

In conclusion, the electrochemical study shows that, at high scan rate, the material that presents the best electrochemical performances after protonation is H_K-MnO_2 with a capacitance of 40 F/g as a reason of its highest specific surface.

The next part of the study aims at determining the active sites engaged in the storage mechanism through the coupling between gaseous probe adsorption and XPS experiments. A correlation between the surface reactivity of the samples, the specific surfaces and the electrochemical properties will then be attempted.

4) Surface characterization

In this part, we will present the surface characterization of materials before and after protonation.

Before protonation

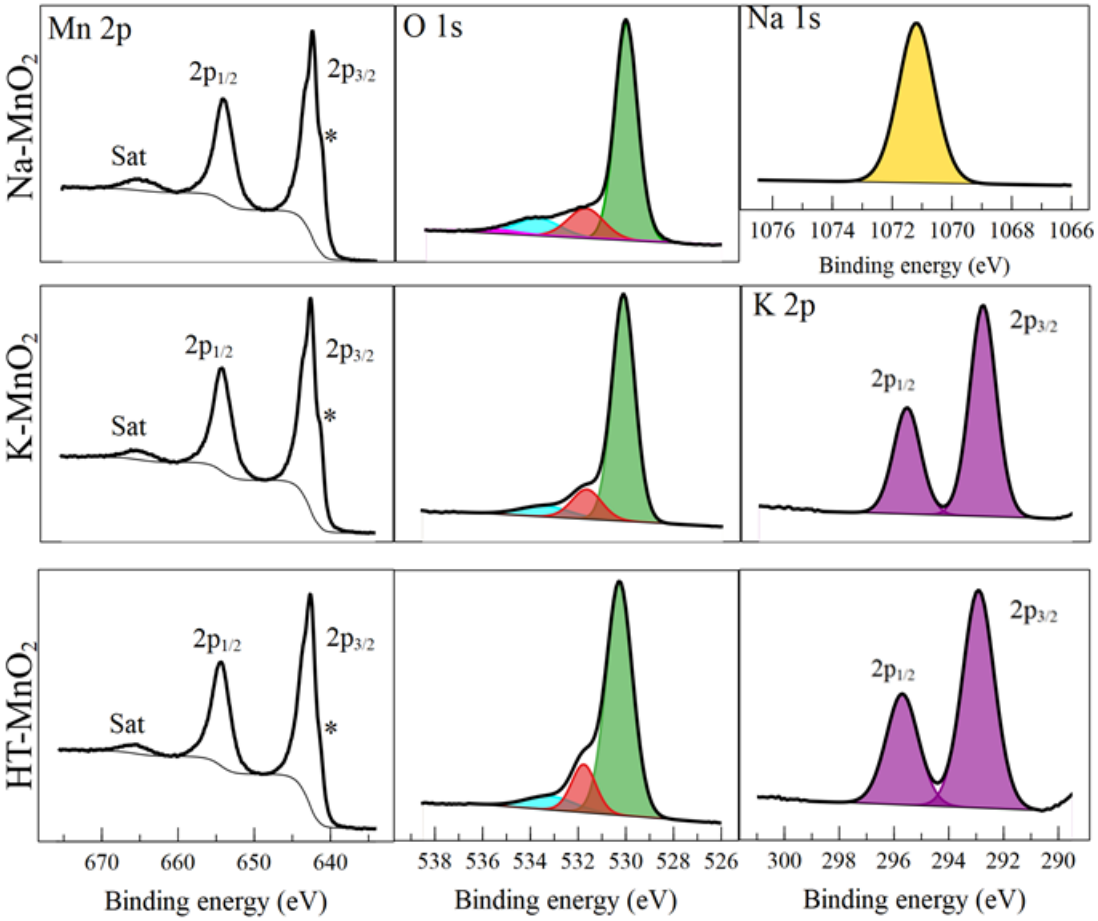


Figure 6 : Mn 2p, O 1s (green : oxide anion, red : adsorbed hydroxide and under coordinated oxide, blue : water and adsorbed species and pink : Na 1s Auger) and alkaline core peaks (Na 1s or K 2p) of the Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 materials

Before studying the surface reactivity of the different materials, they were first characterized using the XPS technique, before and after protonation. The XPS spectra obtained for the materials before protonation are presented in figure 6 and the spectra of the materials after protonation in figure S1. All spectra in this study were calibrated from the contamination carbon at 285.0 eV present in the C 1s spectra (not shown here). For each sample the XPS spectra of Mn 2p, O 1s and Na 1s or K 2p are presented.

For the Mn 2p spectra of the materials before protonation (figure 6), three peaks are observed, two resulting from spin-orbit coupling at 642.5 ± 0.2 eV for Mn $2p_{3/2}$ and 654.2 ± 0.2 eV for Mn $2p_{1/2}$. The third peak at 665.0 ± 0.3 eV corresponds to the "shake-up" satellite peak associated with Mn $2p_{1/2}$ while that of Mn $2p_{3/2}$ is merged with the Mn $2p_{1/2}$ peak. A shoulder is visible on the Mn $2p_{3/2}$ at 641.5 eV which suggests the presence of a mixed

valence $Mn^{4+/3+}$. It is possible to determine the oxidation state by using known references for manganese in a octahedral environment with an oxidation state of +IV, +III or +II [21,22]. The deconvolution of the Mn 2p spectrum with these references allows to confirm the mixed valence Mn^{3+} and Mn^{4+} [23](see figure S2). The Mn^{3+}/Mn^{4+} ratio determined for all samples is given in Table 3. The Mn mixed valence can also been confirmed by the B.E. splitting value of the Mn 3s core peak. It is known that the $\Delta B.E._{Mn3s}$ value of the multiplet splitting is directly related to the oxidation state, i.e., the $\Delta B.E_{Mn3s}$ value for Mn^{4+}, Mn^{3+} and Mn^{2+} are 4.5 eV, 5.5 eV and 6.5 eV, respectively. In our birnessite materials, the splitting value in the Mn 3s spectra (see figure S3) are: $\Delta B.E._{Mn3s}$ = 4.8 eV for Na-MnO_2, $\Delta B.E._{Mn3s}$ = 4.7 eV for K-MnO_2 and $\Delta B.E._{Mn3s}$ = 4.6 eV for HT-MnO_2. As a result, the mixed Mn^{4+}/Mn^{3+} valence is confirmed, with a larger contribution of the Mn^{4+} in the HT-MnO_2 material. The manganese oxidation states of the materials before protonation could also be determined by XPS with the Mn 2p spectra and are as follows: Na-$Mn^{+3.56}O_2$, K-$Mn^{+3.58}O_2$, HT-$Mn^{+3.66}O_2$. These results are in agreement with the tendencies obtained with the Mn 3s spectra. Moreover, these results extracted from exploitation of Mn 2p spectra corroborate the oxidation states values from ICP measurements for which we obtained the following values: Na-$Mn^{+3.53}O_2$, K-$Mn^{+3.52}O_2$, HT-$Mn^{+3.70}O_2$.

For the O 1s spectra, for all materials, three components are observed at 530.0 ± 0.2 eV, 531.6 ± 0.1 eV and 533.4 ± 0.2 eV. The component at 530.0 eV is attributed to the bulk O^{2-} oxygens, the one at 531.6 eV to the adsorbed -OH species as well as to the under-coordinated surface oxygens and finally the component at 533.5 eV is assigned to the adsorbed species and to the water molecules that are trapped between the nanosheets of the materials. For Na-MnO_2, the presence of sodium ion is detected as expected. The Auger peak of Na 1s is present at 536.0 eV on the O 1s spectrum (pink component).

After protonation

The Mn 2p, O 1s and Na 1s or K 2p XPS spectra of the materials after protonation are shown in figure S1. The same accuracy method as mentioned just before was used to determine the manganese oxidation state, in order to follow the protonation impact on the material and their electronic structure. The Mn^{4+}/Mn ratios are presented in table 3. The ratios (0.72 for H_K-MnO_2, 0.69 for H_{Na}-MnO_2 and 0.66 for H_{HT}-MnO_2, against 0.58 for K-MnO_2, 0.56 for Na-MnO_2 and 0.66 for HT-MnO_2) indicate that the amount of Mn^{4+} increases after protonation

of K-MnO_2 and Na-MnO_2, while it is maintained for HT-MnO_2. The tendency toward an increase of the oxidation state after protonation is confirmed by the evolution of the ΔB.E. $_{Mn3s}$ splitting values, from 4.8 eV and 4.7 eV for Na-MnO_2 and K-MnO_2 respectively toward 4.5 eV for H_{Na}-MnO_2 and H_K-MnO_2. This means, according to the references, that the protonation induces an increase of the Mn^{4+}/Mn^{3+} ratios, as it was deduced by iodometric titration. One of the hypotheses to explain this slight oxidation takes place in the dissolution of the edges of the sheets of these two materials when there are placed in the acidic environment of the protonation step. On the other hand, for H_{HT}-MnO_2 the large size of platelets inhibits the dissolution process and therefore the oxidation.

The success of the protonation step is confirmed by the decrease of the Na/Mn and K/Mn ratio values after protonation (almost divided by 10 (table S1)). We can notice also that protonation increases the contribution of the components associated to the under-coordinated oxygens and the adsorbed hydroxide to the whole O 1s signal. In fact, an increase of the –OH groups is expected after protonation. Especially, the atomic percentages of $O_{531.7}$ component give an increase of 100% for H_{Na}-MnO_2 and H_K-MnO_2 but only 30% for H_{HT}-MnO_2 In that case, the protonation does not impact in a same manner the three birnessites. In particularly, the H_{HT}-MnO_2 particles are not eroded after protonation.
To sum up, the protonation method is more effective for H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2 than for H_{HT}-MnO_2, which leads to a stronger impact in terms of oxidation of the surface manganese ions and of increase of surface hydroxyl groups amount.

5) Investigation of surface reactivity

To study the surface reactivity, gas probe adsorptions of SO_2 were performed. The objective of this reactivity study is to investigate 1) the correlation between the adsorption capacity to the birnessite morphology and the impact of the protonation on it and 2) the adsorption mechanism and the active site concentration in chemisorption conditions.

Before protonation

First, adsorption of SO_2 molecules with a number of pulses until saturation of the actives sites has been performed on the pristine birnessites. In that case, the number of pulses depends on the whole active sites available at the surface engaged in both physisorption or chemisorption mechanism. We obtain that the number of pulses required to saturate the sample surface differs from one material to another, these results are presented in table 3. For the materials before protonation, 14 pulses of gas probe were required to reach the surface saturation for HT-MnO_2 samples, 20 pulses for Na-MnO_2 and 36 pulses for K-MnO_2. As expected, the larger the BET value, the higher the required number of pulses.

After adsorption of the gas probes, the samples were analyzed by XPS to quantify the active sites and determine the adsorption mechanism directly linked to the nature of the active sites. In this part, only the chemisorption process will be taken into account as the analysis chamber is under ultra-vacuum. As the adsorption does not impact the Mn 2p spectra, only the O 1s and S 2p spectra will be presented, in Figure 7 for the materials before protonation and in figure 8 after protonation. For all materials after adsorption, well defined S 2p core peaks can be detected, confirming the SO_2 adsorption as chemisorbed species.
First of all, for the Na-MnO_2 and K-MnO_2 materials, 95% of the adsorbed species are sulphates (B.E. $S2p_{3/2}$ = 168.7 eV in figure 7) and 5% are sulfites (B.E. S $2p_{3/2}$ = 167.0 eV), while 100% sulphate species are observed for HT-MnO_2.

Moreover, an increase of the $O1s_{531.7}$ component is observed according to the surface oxygen engaged in a strong bond with sulphur issued from SO_2 molecules. We found that the atomic percentage of the component located at 531.7 eV after adsorption corresponds roughly to twice the detected atomic percentage of sulphur. Indeed, for sulfate species (major contribution in our case), one sulphur is surrounded by three and four oxygens, located at 531.7 eV, including two oxygens coming from the SO_2 molecules

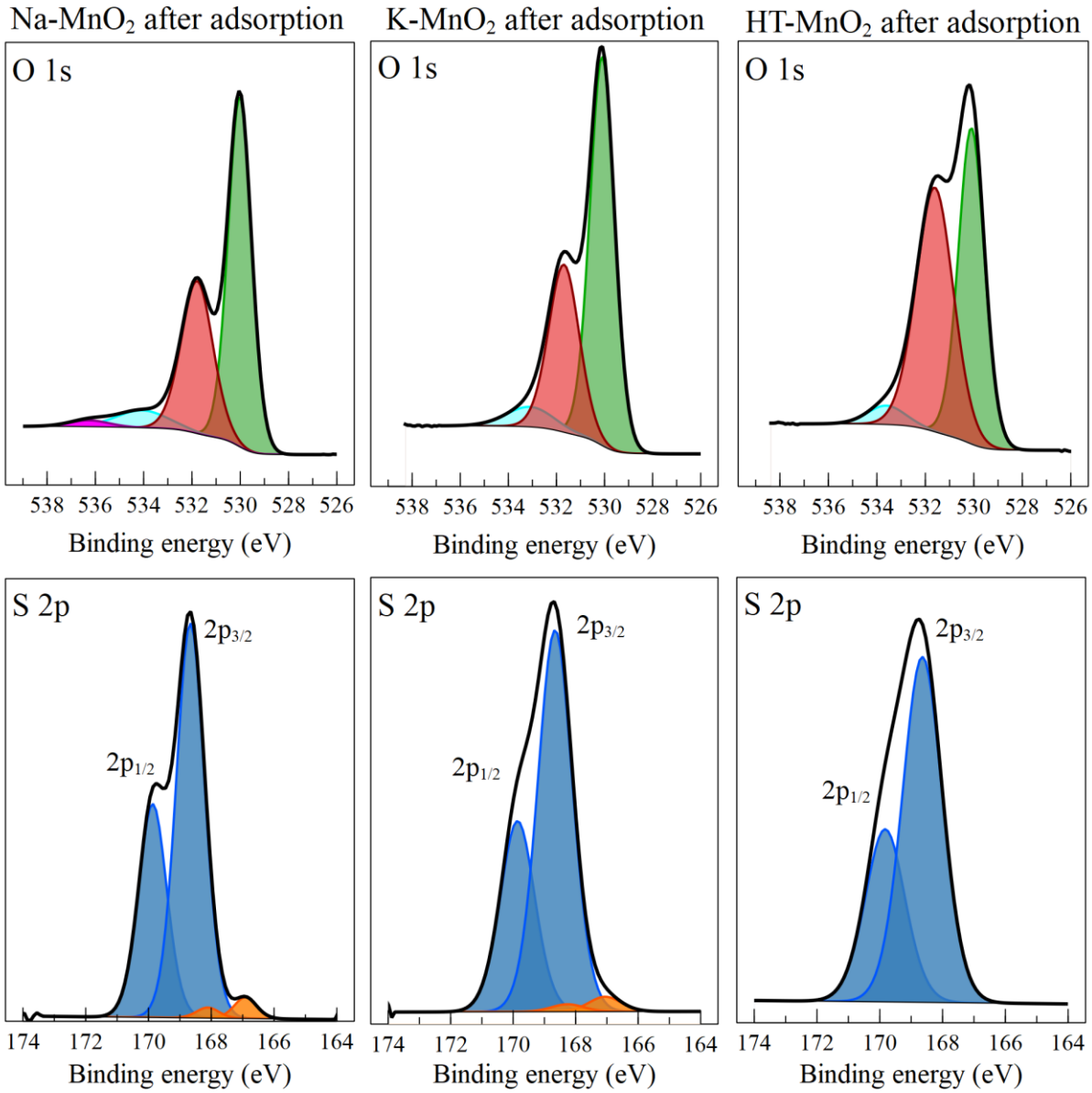


Figure 7: O 1s (green : oxide anion, red : adsorbed hydroxide, oxygen from SO_2 adsorbed and under coordinated oxide, blue : water and adsorbed species and pink : Na 1s Auger) and S 2p core peaks of Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 materials (blue : sulfate, orange : sulfite).

In terms of quantity of active sites, the S/Mn ratios are 0.31, 0.24, 0.49 for Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 respectively. As a result, before protonation, the HT-MnO_2 material, though exhibiting the smallest BET surface (5 m^2/g), has the largest surface redox sites concentration while the most divided material, i.e. K-MnO_2, exhibits the smallest redox response. This behaviour, quite counterintuitive at first sight, shows that there is no direct relation between the BET surface value and the surface reactivity of the material.

After protonation

As already observed, the number of pulses required to saturate the surface increases with the BET surface, i.e. 23 pulses for H_{HT}-MnO_2 with a BET surface of 18 m^2/g, 58 pulses for H_{Na}-MnO_2 and a BET surface of 60 m^2/g and finally 96 pulses for H_K-MnO_2 with 85 m^2/g.

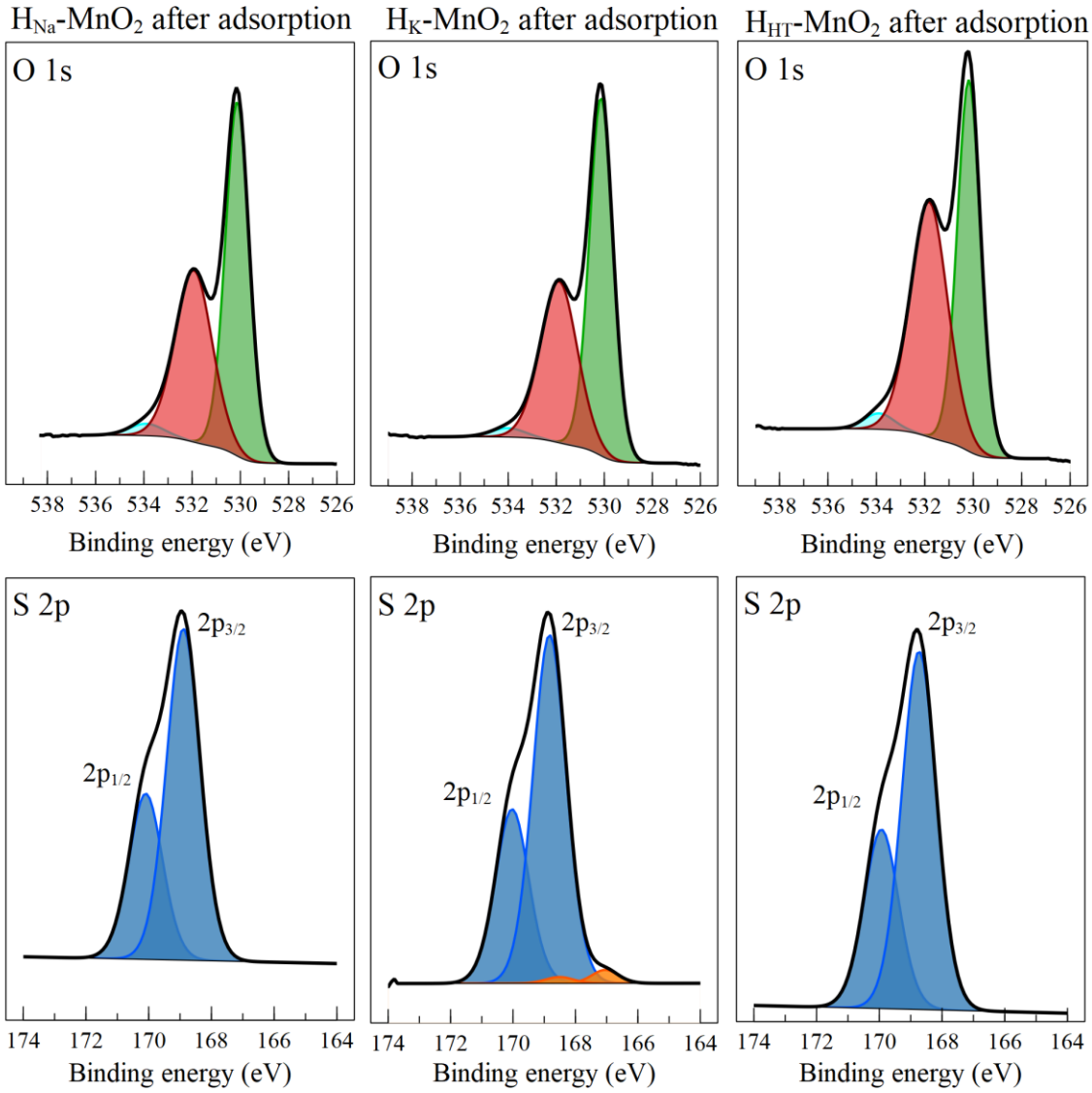


Figure 8: O 1s (green : oxide anion, red : adsorbed hydroxide, oxygen from SO_2 adsorbed and under coordinated oxide, blue : water and adsorbed species) and S 2p core peaks of H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2 materials (blue : sulfate, orange : sulfite)

Performing adsorption of SO_2 gas probes coupled with XPS on H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2, and H_{HT}-MnO_2 materials allows following the impact of the protonation on the surface reactivity and especially the nature and concentration of active sites. The XPS spectra of O 1s and S 2p after adsorption are shown in figure 8. The active sites concentration that relies on the S/Mn ratio is reported in table 3 for all birnessites. We note a slight change in terms of adsorption

mechanism after protonation since the acid-base adsorption mechanism associated to formation of sulphite species is not detected, only sulfate species are indeed identified. The S/Mn ratio is evaluated as 0.21 for H_{Na}-MnO_2, 0.20 for H_K-MnO_2 and 0.46 for H_{HT}-MnO_2, respectively, against 0.31, 0.24 and 0.49 for the phases before protonation. The amounts of active sites are therefore lowered after protonation.

As compared with the other two materials, in relative value, the decrease of sites concentration (S/Mn) for the HT-MnO_2 ceramic birnessite appears lower, suggesting a minor change in the surface properties for this material after protonation. We can argue that, for this material, which exhibits a weak specific surface, the exchange of protons for interlamellar K^+ cations is only partial, as revealed by the variation of K/Mn ratio before and after protonation. This behaviour can be related to the morphology, constituted of wide micrometric platelets, which develop basal surface (00l) higher than the surface corresponding to the slab edges. Because the exchange of the potassium ions by protons is more favoured on the edges of the slabs and therefore of the platelets than on the basal surface, it cannot be completed within the bulk and the platelet basal surface is not really modified, leading to a minor change in the total redox surface reactivity of the material.

From a general point of view, the tendency is that, after protonation, the number of pulses needed to saturate the surface is increasing while the amount of redox active sites (S/Mn ratio) is decreasing . We can thus conclude that the protonation i) increases the number of sites for physisorption and therefore the porosity according to the volume of the gaseous probe but ii) affects the redox adsorption mode.

Table 3 : Summary of the results

	Na-MnO_2	H_{Na}-MnO_2	K- MnO_2	H_K- MnO_2	HT- MnO_2	H_{HT}- MnO_2
Number of SO_2 pulses to saturate the surface	20	58	36	96	14	23
BET (m^2/g)	35	60	45	85	5	18
S (at.%)/Mn (at.%)	0.31	0.21	0.24	0.20	0.49	0.46
Sulfate/Mn (redox sites) (XPS)	0.3	0.21	0.23	0.19	0.49	0.46
Sulfite/Mn (basic sites) (XPS)	0.01	0	0.01	0.01	0	0
at. % S	4.9	4.3	4.5	4.0	6.3	6.6
Mn^{4+}/Mn before adsorption (XPS)	0.56	0.69	0.58	0.72	0.66	0.66
Mn^{4+}/Mn after adsorption (XPS)	0.36	0.57	0.56	0.59	0.59	0.69
Redox peak at 0.5 mV/s	yes	no	yes	No	yes	no
specific capacity at 100 mV/s (F/g)	36.6	42.7	23.1	46.6	26.3	9.2

IV) Discussion

It is commonly accepted that charge storage mechanisms can be divided into 3 different types : i) faradaic storage due to redox reactions linked to intercalation/deintercalation processes within the bulk of the materials, ii) pseudocapacitive storage due to redox reactions coupled to ionic adsorption on multiple sites at the surface / near surface of the materials, iii) capacitive storage corresponding to the exchange of electrostatic charges following the electrochemical double layer model. The faradaic storage is not influenced by the specific surface, while the pseudocapacitive and capacitive storages are expected to be

strongly dependent on it. The present work aims at investigating the potentialities of surface reactivity measurements (by adsorption of gaseous probes coupled to XPS studies) as a key tool to predict or understand the charge storage mechanism of powdered materials.

For that purpose, six birnessite type phases with various morphologies and slightly different compositions were studied in the present work: 3 pristine birnessites Na-MnO_2 (nanoplatelets), K-MnO_2 (veils) and HT-MnO_2 (large platelets of some micrometers that form a 3D network), and their 3 derivatives obtained by exchange of alkaline ions for protons, namely H_{Na}-MnO_2 (eroded nanoplatelets), H_K-MnO_2 (eroded veils) and H_{HT}-MnO_2 (still large platelets, but the 3D network linking them is destroyed). In terms of porosity, Na-MnO_2 and K-MnO_2, as well as their protonated derivatives, can be considered as mesoporous materials, while not for HT-MnO_2 and its derivative. The largest specific surface goes to H_K-MnO_2 with its eroded veals (85 m^2/g), and the smallest to HT-MnO_2 (5 m^2/g) with its interconnected large platelets.

The adsorption of SO_2 gaseous probe performed on the various materials allows to deduce surface reactivity. First, regarding the adsorption of SO_2 molecules with a pulse mode until saturation of the surface actives sites, the number of pulses depends on the whole active sites (physisorption or chemisorption mechanism) available at the surface. It should be noted that, experimentally, for the whole series of materials, the order of the number of pulses follows quite well the order of the specific surface values. Second, regarding the S/Mn ratio determined by XPS analysis of the surface after adsorption, as a reason of the ultra-vacuum experimental conditions, it corresponds to the concentration of the surface redox sites (chemisorption mechanism). The values of this ratio appear to be the largest for, in the order, HT-MnO_2 (0.49), its protonated derivative H_{HT}-MnO_2 (0.46) and Na-MnO_2 (0.31), probably because these materials are constituted of integral and smooth platelets, favouring thus the presence of (001) surfaces. As soon as the platelets are eroded by the protonation acidic medium, which is the case of H_{Na}-MnO_2, or when the platelet morphology is replaced by veals, as in the case of K-MnO_2 and H_K-MnO_2, the concentration of redox active sites decreases (S/M ratio close to 0.2).

As far as the electrochemical properties are concerned, let us try to correlate the evolution of the capacities to the properties and characteristics listed above. At low scan rate, as shown by the shape of the voltammograms in Figure 4, the charge storage process is

dominated for the 3 pristine materials by a pseudocapacitive behaviour (rectangular part) and a significant faradaic one (redox peaks) due to intercalation/deintercalation of the alkaline ions. For the protonated derivatives, the faradaic contribution disappears because the intercalated protons hinder the intercalation/deintercalation process of the alkaline ions. That is the reason why the capacities delivered by the protonated materials are significantly lower than those of their non protonated precursors. At this low rate, the best capacity is obtained for the material HT-MnO_2, which exhibits an intense faradaic contribution (high surface of the redox peaks), and the largest concentration of redox sites (S/M = 0.49), which can reasonably be linked to the pseudocapacitive component. It should be noted that this material exhibits thus the highest capacity, in spite of its lowest specific surface (5 m^2/g). On the contrary, at high rate, as an example 100 mV/s, the best capacity is for the H_K-MnO_2 phase (46 F/g), which exhibits the highest specific surface (85 m^2/g). This behaviour is in accordance with the fact that, at such rate, the charge storage process is dominated by a capacitive process, which is all the more promoted as the specific surface is high. It should be noticed that the capacity of H_{HT}-MnO_2 is particularly low with regard to other materials on the whole scan rate range. This bad performance can be assigned to the fact that i) the disconnection of the large platelets is likely to limit the inter-particle ionic and electronic transfers, thus inhibiting both the pseudocapacitive behaviour, in spite of a good concentration of redox sites (S/Mn=0.46, close to the 0.49 value observed for HT-MnO_2), and the capacitive behaviour, ii) the specific surface (18 m^2/g) is quite low, which is particularly detrimental to the capacitive behaviour iii) the faradaic intercalation-deintercalation of alkaline ions between the slabs is completely prevented by the presence of protons at the edges of the interlamellar spaces.

The main mechanisms involved after protonation of the materials are then the surface redox reactions (pseudocapacitive) and electrostatic surface adsorption (capacitive). These two mechanisms could be studied in a distinct way by varying the scan rate during the cycling as seen previously. Moreover, the results of the adsorption experiments, which allowed to determine the amount of surface active sites, can be directly linked to the contribution of the pseudocapacitive mechanism observed at low and moderate scan rates. As for the capacitive mechanism is discriminated at high scan rate, its contribution is related to the BET surface of the material as well as to the quantity of gas probe pulses sent during the

adsorption experiments. The larger the BET surface area, the larger the number of pulses sent to probe the material surface. On the other hand, the contribution of the capacitive phenomenon cannot be quantified with the XPS technique because the analyses are carried out under ultra vacuum, thus only the chemisorbed species are still present. The BET surface is an important criterion for the capacitive phenomenon but has a moderate impact on the concentration of active redox sites on the surface, it does not directly influence the pseudocapacitive phenomenon. The electrochemically active surface appears thus different from the BET surface.

V) Conclusion

The objective of this work is to establish a link between the morphology and the specific surface of birnessite materials Na-MnO_2, K-MnO_2 and HT-MnO_2 and after protonation with its electrochemical behavior. One approach was to study the surface reactivity of the materials through adsorption of SO_2 gas probes, with XPS monitoring to identify and quantify the species present.

It was shown that the three birnessites have different morphologies, veiled for K-MnO_2, platelet-like for Na-MnO_2 and large platelets forming a 3D network for HT-MnO_2. By performing cyclic voltammetry curves of these materials at different scan rates, it could be observed from the shape of the curves that surface redox reactions (pseudocapacitive), bulk redox reactions (faradaic) and electrostatic adsorption (capacitive) occur. After protonation of these same materials, an evolution of the morphology is observed. Indeed, for H_{Na}-MnO_2 and H_K-MnO_2, a slight erosion of the edges of the veils and platelets occurred due to the acidic environment in which the protonation was performed. Thanks to the probes of the surface chemical reactivity before and after protonation it could be confirmed that this erosion leads to a decrease in the quantity of redox active sites. It was also possible to observe a disappearance of bulk redox reactions following this protonation. As for the H_{HT}-MnO_2 material, the protonation led to a rupture of the 3D network and consequently the capacity was strongly reduced, well below that of H_{Na}-MnO_2 and H_K-MnO_2.

Due to its veiled morphology, the BET surface of H_K-MnO_2 is larger than those of the other materials (85 m^2/g vs 60 m^2/g for H_{Na}-MnO_2 and 18 m2/g for H_{HT}-MnO_2). Thus, the

contribution of the capacitive mechanism is the largest in the case of H_K-MnO_2 material. The surface chemical reactivity having revealed that H_K-MnO_2 and H_{Na}-MnO_2 materials have an equivalent amount of surface redox active sites, the difference in electrochemical performance can be explained by the BET surface of H_K-MnO_2 which allows a larger electrostatic charge storage. This explains why after protonation the capacity of H_K-MnO_2 is the highest.

In conclusion, the most suitable material for use as an electrode material in supercapacitor storage systems is H_K-MnO_2 because of its surface chemical reactivity, BET surface area and specific capacity.

References :

(1) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249.

(2) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nanosci. Technol.* **2009**, *7*, 10.

(3) Choudhary, N.; Li, C.; Moore, J.; Nagaiah, N.; Zhai, L.; Jung, Y.; Thomas, J. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (21), 1605336. https://doi.org/10.1002/adma.201605336.

(4) Shao, Y.; El-Kady, M. F.; Sun, J.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhu, M.; Wang, H.; Dunn, B.; Kaner, R. B. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (18), 9233–9280. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252.

(5) Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *ENERGY Environ. Mater.* **2019**, *2* (1), 30–37. https://doi.org/10.1002/eem2.12028.

(6) Nguyen, T.; Montemor, M. de F. Metal Oxide and Hydroxide–Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices. *Adv. Sci.* **2019**, *6* (9), 1801797. https://doi.org/10.1002/advs.201801797.

(7) Lin, Z.; Goikolea, E.; Balducci, A.; Naoi, K.; Taberna, P. L.; Salanne, M.; Yushin, G.; Simon, P. Materials for Supercapacitors: When Li-Ion Battery Power Is Not Enough. *Mater. Today* **2018**, *21* (4), 419–436. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.035.

(8) Xia, H.; Shirley Meng, Y.; Yuan, G.; Cui, C.; Lu, L. A Symmetric RuO2⁄RuO2 Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15* (4), A60. https://doi.org/10.1149/2.023204esl.

(9) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO[Sub 2] as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), A2171. https://doi.org/10.1149/1.2352197.

(10) 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.

(11) Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (16), 3184–3190. https://doi.org/10.1021/cm049649j.

(12) Ching, S.; Neupane, R. P.; Gray, T. P. Synthesis and Characterization of a Layered Manganese Oxide: Materials Chemistry for the Inorganic or Instrumental Methods Lab. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83* (11), 1674. https://doi.org/10.1021/ed083p1674.

(13) Kim, S. H.; Kim, S. J.; Oh, S. M. Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of $KMnO_4$ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 557–563. https://doi.org/10.1021/cm9801643.

(14) Gaillot, A.-C.; Flot, D.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Burghammer, M.; Lanson, B. Structure of Synthetic K-Rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$. I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4666–4678. https://doi.org/10.1021/cm021733g.

(15) Invernizzi, R.; Guerlou-Demourgues, L.; Weill, F.; Lemoine, A.; Dourges, M.-A.; Baraille, I.; Flahaut, D.; Olchowka, J. Controlled Nanostructuration of Cobalt Oxyhydroxide Electrode Material for Hybrid Supercapacitors. *Materials* **2021**, *14* (9), 2325. https://doi.org/10.3390/ma14092325.
(16) P.H Emmet, Stephen Brunauer and Katharine S. Love. The Measurement of Surface Areas of Soils and Soil Colloids by the Use of Low Temperature Van Der Waals Adsorption Isotherms, Journal of the American Chemical Society 1938, 60(2), 309-319.
(17) Foix, D.; Sathiya, M.; McCalla, E.; Tarascon, J.-M.; Gonbeau, D. X-Ray Photoemission Spectroscopy Study of Cationic and Anionic Redox Processes in High-Capacity Li-Ion Battery Layered-Oxide Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (2), 862–874. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10475.
(18) 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.
(19) R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Crystallographica 1976, 32(5), 751-767.
(20) Lykiema, J.; Sing, K. S. W.; Haber, J.; Kerker, M.; Wolfram, E.; Block, J. H.; Churaev, N. V.; Everett, D. H.; Hansen, R. S.; Haul, R. A. W.; Hightower, J. W.; Hunter, R. J. Prepared for Publication by the Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data Consisting of K. S. W. SING (UK, Chairman); D. H. EVERETT (UK); R. A. W. HAUL (FRG); L. MOSCOU (Netherlands); R. A. PIEROTTI (USA); J. ROUQUEROL (France); T. SIEMIENIEWSKA (Poland). **1984**, 17.
(21) V. A. M. Brabers, F.M. Van Setten and P.S.A Knapen. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Cation Valencies in Nickel Manganite. J.Solid State Chem. 1983, 1(37), 93-98.
(22) Allen, G. C.; Harris, S. J.; Jutson, L. A STUDY OF A NUMBER OF MIXED TRANSITION METAL OXIDE SPINELS USING X-RAY PHOTOELECTRCN SPECTROSCOPY. 24.
(23) Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Vallverdu, G.; Allouche, J.; Charles-Blin, Y.; Chotard, J.-N.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Surface Reactivity of Li_2MnO_3: First-Principles and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (50), 44222–44230. https://doi.org/10.1021/acsami.7b14826.

Supplementary Information

Relying the electrochemical behavior of birnessite to the morphology and specific surface : interest of studying the surface reactivity.

Alexia Lemoine[1], Ronan Invernizzi[2,3], Germain Salvato Vallverdu[1,3], Jacob Ochlowka[2,3,4], Liliane Guerlou-Demourgues[2,3,4], Isabelle Baraille[1,3], Delphine Flahaut[1,3]

[1] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France

[2] Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France

[3] RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

[4] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France.

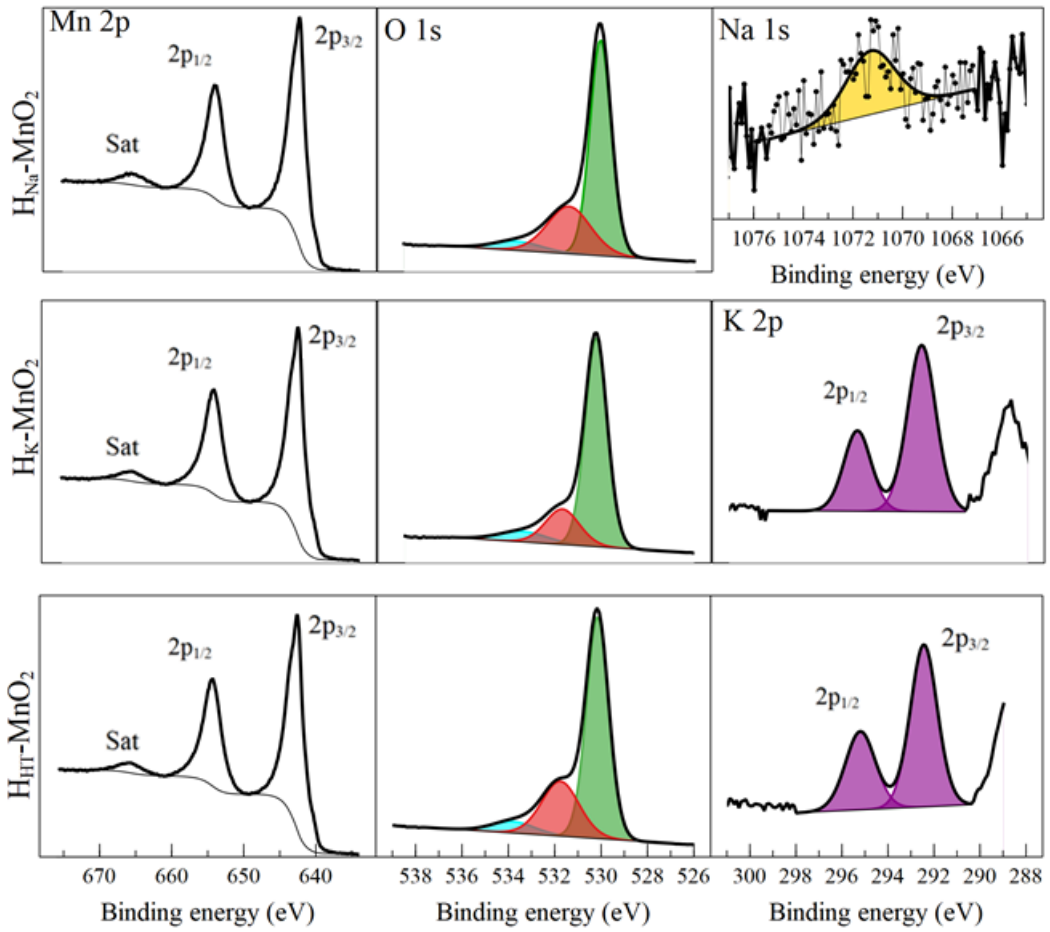


Figure S1: Mn 2p, O 1s (green : oxide anion, red : adsorbed hydroxide and under coordinated oxide ; blue : water and adsorbed species) and Na 1s core peaks or K 2p core peaks of H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2 materials

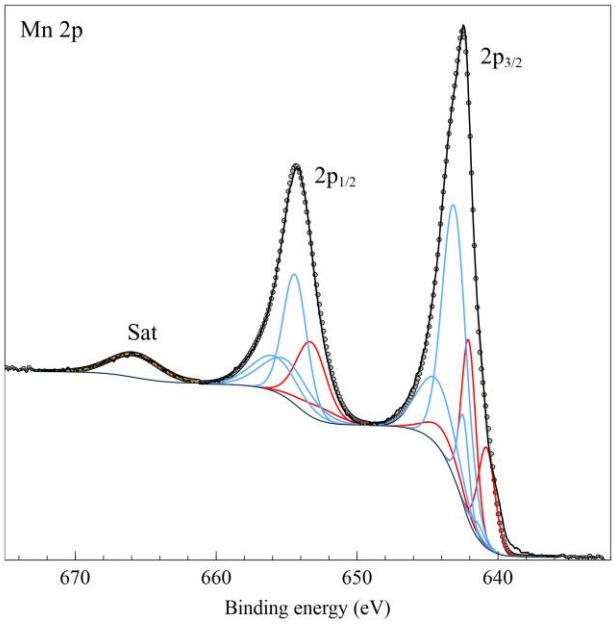


Figure S2 : Deconvolution of the Mn 2p spectrum of H_{Na}-MnO_2 material from Mn^{3+} and Mn^{4+} reference materials (blue : Mn^{4+} and red : Mn^{3+})

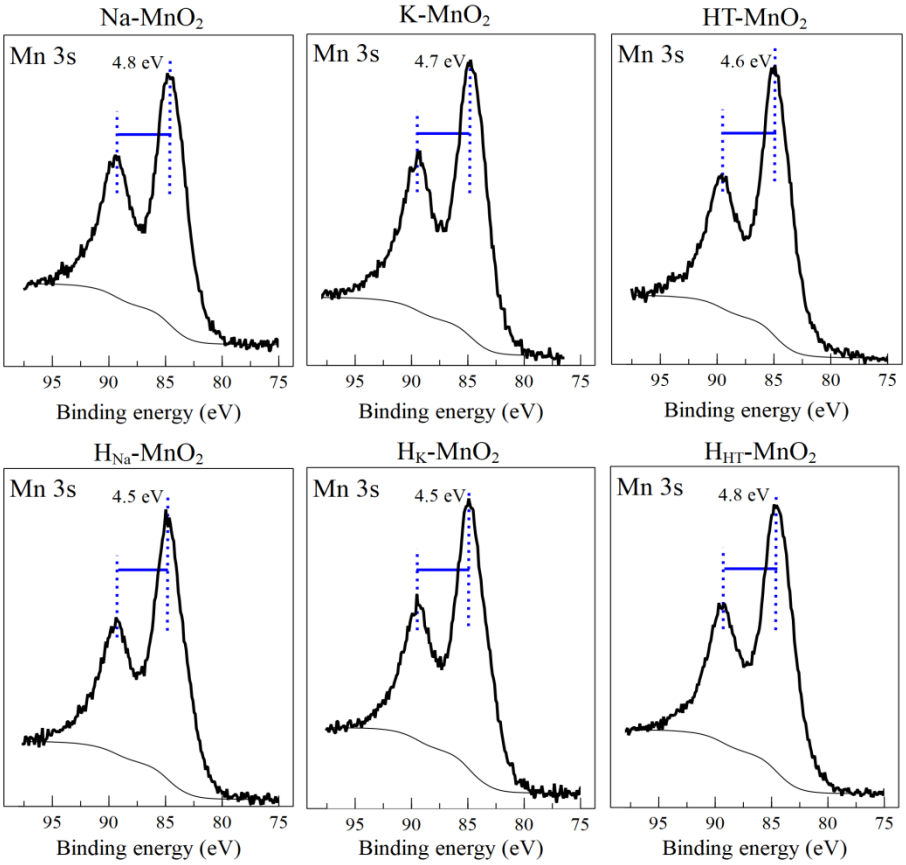


Figure S3: Mn 3s core peaks of Na-MnO_2, K-MnO_2, HT-MnO_2, H_{Na}-MnO_2, H_K-MnO_2 and H_{HT}-MnO_2 materials

Table S1: Binding energies (Mn $2p_{3/2}$, O 1s, C 1s, Na 1s) and atomic percentages determined from XPS analysis for birnessites before and after protonation

	Na-birnessite		**K-birnessite**		**K-birnessite ceramic**		**H_{Na}-birnessite**		**H_K-birnessite**		**H_K-birnessite ceramic**	
	B.E. (eV)	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**
Mn 2p	642.5	18.4	642.6	19.4	642.6	18.6	642.5	21.7	642.6	22.7	642.5	19.9
O 1s	530.0	35.9	530.2	37.4	530.3	38.1	530.1	34.3	530.2	37.9	530.2	35.3
	531.7	7.9	531.7	6.5	531.8	7.3	531.5	15.4	531.7	11.9	531.7	9.3
	533.6	5.7	533.4	4.1	533.2	4.3	533.6	3.4	533.6	1.3	533.2	3.3
		49.5		47.9		47.0		53.0		51.1		47.9
C 1s	285.0	19.8	285.0	20.0	285.0	17.7	285.0	19.5	285.0	19.0	285.0	23.8
	286.3	2.7	286.4	2.0	286.3	2.5	286.6	2.2	286.6	2.7	286.6	3.7
	288.5	2.9	288.4	1.9	289.0	2.4	288.7	2.7	288.8	2.4	288.7	3.3
		25.3		23.8		24.9		24.4				30.8
Na 1s	1071.2	5.7		0		0	1071.3	0.1		0		0
K 2p		0		8.9		9.1		0		1.2		1.4

Table S2: Binding energies (Mn $2p_{3/2}$, O 1s, C 1s, Na 1s) and atomic percentages determined from XPS analysis for birnessites before and after protonation after an exposure to the SO_2 pulses.

	Na-birnessite		**K-birnessite**		**K-birnessite ceramic**		**H_{Na}-birnessite**		**H_K-birnessite**		**H_K-birnessite ceramic**	
	B.E. (eV)	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**
Mn 2p	642.5	16.6	642.5	18.4	642.3	12.7	642.5	20.6	642.5	20.5	642.6	17.0
O 1s	529.9	33.4	530.1	33.3	530.1	23.5	530.1	30.8	530.1	31.3	530.2	26.9
	531.7	19.1	531.7	17.9	531.6	25.9	531.9	23.3	531.9	22.0	531.8	27.4
	533.3	3.9	533.4	3.3	533.6	2.0	533.7	1.5	533.8	1.1	533.7	1.5
		57.4		54.5		51.4		55.6		54.5		55.8
C 1s	285.0	5.9	285.0	9.0	285.0	13.0	285.0	13.6	285.0	14.1	284.9	9.9
	286.2	2.2	286.7	1.8	286.5	1.9	286.4	3.9	286.3	3.9	286.4	3.6
	288.8	1.2	288.6	0.4	288.9	1.2	289.0	1.7	288.8	1.9	288.9	0.8
		9.2		11.1		16.1		19.3		19.9		14.3
Na 1s	1071.9	10.7		0		0	1072.0	0.3		0		0
K 2p		0		11.6		13.5		0		1.3		6.4
S 2p sulfite		0.2		0.2		0.0		0		0.1		0
S 2p sulfate		5.0		4.3		5.1		4.3		3.9		6.6
		5.2		4.5		6.3		4.3		4.0		6.6
S/Mn		0.31		0.24		0.49		0.21		0.20		0.46

Partie 2

Impact de la protonation sur les mécanismes électrochimiques dans les matériaux birnessites

Impact de la protonation sur les mécanismes électrochimiques dans les matériaux birnessites

I) Introduction

La première partie de ce chapitre reporte le travail réalisé sur les matériaux birnessites non protonées et protonées. Bien que des conclusions aient pu être tirées concernant, en particulier, le lien morphologie/réactivité/mécanisme de stockage électrochimique, il reste un point qui n'a pas été discuté. En effet, les allures des courbes de voltamétrie cyclique changent lorsque les matériaux sont protonés : le mécanisme faradique est absent c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'intercalation et de désintercalation d'ions entre les feuillets.

Les travaux présentés dans cette partie visent à préciser l'impact de la protonation sur les performances électrochimiques des matériaux birnessites et les mécanismes mis en jeux dans le stockage des charges.

Pour rappel, la birnessite met en jeux 3 mécanismes de stockage des charges, qui sont le stockage électrostatique (phénomène capacitif), l'intercalation et la désintercalation d'ions entre les feuillets de la birnessite (phénomène faradique) et les réactions rédox de surface (phénomène pseudo-capacitif). Chacun de ces phénomènes a une forme caractéristique du signal intensité vs potentiel. Par conséquent, les courbes de voltamétrie cyclique réalisées à 100 mV/s mettent en évidence le phénomène capacitif que ce soit pour les birnessites non protonée que protonée. A 0.5 mV/s et 5 mV/s, le phénomène pseudo-capacitif dû à la forme rectangulaire du signal et le phénomène faradique par la présence de pics rédox lors du processus de charge et de décharge sont présents simultanément. En revanche ceci n'est vrai que pour les birnessites avant protonation. En effet, une fois que les birnessites ont été protonées, les pics rédox induits par l'intercalation et la désintercalation des ions ne sont plus observables. Ainsi, seul le phénomène pseudo-capacitif persiste après la protonation des matériaux. En conclusion, la protonation des birnessites empêcherait l'intercalation et la désintercalation des ions entre les feuillets du matériau. Les réactions d'oxydo-réduction ne pourraient alors que se produire en surface.

Pour la suite, nous avons choisi de travailler avec le matériau birnessite céramique, noté HT-MnO_2 pour le matériau non protoné et H_{HT}-MnO_2 pour le matériau protoné. Ce choix a été fait en raison de la cristallinité plus élevée dans ce matériau que dans la Na-MnO_2 ou K-MnO_2 et donc une meilleure description de la structure. La description de la structure est un facteur important pour construire efficacement les modèles initiaux sur lesquels sera basé l'étude. D'après les résultats expérimentaux reportés précédemment, le matériau HT-MnO_2 (birnessite céramique) cristallise dans la structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille sont les suivants : a = b = 2.84 Å et c = 14.16 Å. [7]. La composition chimique expérimentale est $K_{0.30}MnO_{2.11}$ $0.60H_2O$.

Dans un premier temps, notre démarche dans cette partie est (i) d'établir des modèles des matériaux massifs avant et après protonation et (ii) de mettre en évidence le lien entre l'intercalation et la désintercalation d'ions avec le mécanisme faradique. Dans un deuxième temps, la surface (101) construite à partir des modèles massifs les plus stables énergétiquement est étudiée pour déterminer les environnements et les propriétés électroniques de surface. Une comparaison sera établie entre la surface protonée et non protonée. Pour terminer, des adsorptions de molécules de KOH (représentatif des ions présents dans l'électrolyte) permettent de préciser l'effet de la protonation sur le mécanisme faradique.

II) Conditions de calculs et méthodologie

L'ensemble des calculs a été réalisé en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du code de calcul VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package). [1,2] Les fonctions d'ondes électroniques ont été décrites par le formalisme PAW (Projected Augmented Wave) [3]. Pour l'hamiltonien, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE (Perdew-Wang-Ernzerhof). [4] Afin de décrire au mieux les électrons 3d fortement localisés des atomes de manganèse, une correction de Hubbard a été utilisée [5]. La valeur de cette correction est U=3.9 eV en accord avec des études précédentes dans la littérature. [6]

Pour les conditions de calcul, un cutoff d'énergie de 600 eV et une grille de points k de 3x9x2 pour les modèles de bulk et 10x2x1 pour les slabs ont été utilisés.

Dans ce travail nous avons construit les surfaces (101) pour les matériaux, non protoné et protoné, par le biais de la représentation de modèles de slabs (Voir annexe 4). Ces slabs sont construits à partir des structures du bulk modélisées, par empilement de plusieurs couches atomiques perpendiculairement au plan de la surface ciblée. Un vide d'environ 10 Å a également été considéré de chaque côté du slab afin d'éviter d'éventuelles interactions entre les surfaces des répliques périodiques. L'ensemble des positions atomiques a été relaxé, excepté celles de la couche atomique centrale suivant l'axe c pour éviter toute translation d'ensemble du modèle. Les charges atomiques des systèmes ont été calculées dans le modèle de Bader [8,9] et les moments magnétiques appelés μ représente la différence entre le nombre d'électrons α et β.

Afin d'établir un lien entre les propriétés de surface et la charge atomique ou le moment magnétique des atomes de manganèse, une échelle de référence a été établie. Ces références vont notamment permettre de conclure sur les degrés d'oxydation des atomes de manganèse dans la suite de cette étude. Les composés de référence sont MnO, Mn_2O_3 et MnO_2 avec respectivement un degré d'oxydation de l'atome de manganèse +II, +III et +IV. L'ensemble des structures comporte des atomes de manganèse qui sont dans un environnement octaédrique, c'est-à-dire liés à six oxygènes, soit un environnement de type ML_6. De plus, les conditions de calculs utilisées dans la réalisation de cette échelle de référence sont identiques à celles utilisées pour les matériaux birnessites non protonés et protonés. Les données recueillies sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs des charges atomiques et des moments magnétiques dans le tableau sont présentées dans le cas où la configuration électronique des atomes de manganèse est en bas spin.

Les données structurales théoriques calculées des matériaux références MnO, Mn_2O_3 et MnO_2 ont une variation inférieure à 2% par rapport aux données expérimentales.

Les configurations électroniques bas spin, spin intermédiaire et haut spin pour les trois matériaux de référence sont présentés dans le tableau 2. Celles-ci ont été considérées pour un environnement des atomes de manganèse uniquement octaédrique et dans une représentation usuelle des orbitales atomiques 3d dans les groupes t_{2g} et e_g selon la théorie du champ cristallin.

Tableau 1 : Données structurales et électroniques des matériaux références MnO[10], Mn_2O_3[11] et MnO_2[12]

	MnO	**Mn_2O_3**	**MnO_2**
système	Cubique	Orthorhombique	Tétragonal
Groupe d'espace	Fm-3m	Pbca	$P4_2/mnm$
Correction de Hubbard	3,9	3,9	3,9
a (Å) théo/exp	4,507/4,446	9,570/9,412	4,473/4,398
b (Å) théo/exp	4,507/4,446	9,598/9,418	4,473/4,398
c (Å) théo/exp	4,507/4,446	9,604/9,423	2,954/2,873
α (°) théo/exp	90/90	90/90	90/90
β (°) théo/exp	90/90	90/90	90/90
γ (°) théo/exp	90/90	90/90	90/90
μ_B	4,65	4,01	3,2
q_e	1,37	1,66	1,82
Degré d'oxydation Mn	+II	+III	+IV

Tableau 2 : Etats de spin de Mn dans les composés $Mn^{+II}O$, $Mn_2^{+III}O_3$ et $Mn^{+IV}O_2$ en bas spin, spin intermédiaire et haut spin

	Bas spin	Spin intermédiaire	Haut spin
$Mn^{+II}O$	μ = 1	μ = 3	μ = 5
$Mn_2^{+III}O_3$	μ = 2	μ = 4	
$Mn^{+IV}O_2$	μ = 3		

III) Résultats et discussion

1) Etude des matériaux massifs

Les modèles construits dans cette partie ont été réalisés à partir de données expérimentales recueillies dans la partie 1 de ce chapitre [7]. De par la composition fractionnaire en atomes de potassium (1/3) de la maille cristalline associée au groupe d'espace, nous avons travaillé avec une super maille 3x1x1 dont les paramètres sont a = 8.53 Å, b = 2.84 Å et c = 14.16 Å afin d'obtenir la formule chimique suivante : $K_{0.33}MnO_2$, 0.66 H_2O proche de celle expérimentale $K_{0.30}MnO_{2.11}$, 0.60 H_2O. Le fait de multiplier la maille suivant le paramètre a, permet de répartir les atomes de potassium et les molécules d'eau dans les 3 sites cristallographiques de l'espace interfeuillets suivant l'axe a. Les 3 configurations construites sont présentées dans la figure 2 pour la birnessite non protonée et la figure 3 pour la birnessite protonée. Pour rappel, les matériaux correspondent à une protonation idéale c'est-à-dire sans aucun atome de potassium dans l'espace interfeuillet.

Dans le premier cas (modèle 1), les atomes de potassium de chaque espace interfeuillet se trouvent l'un au-dessus de l'autre le long de l'axe c. Dans le modèle 2, un atome de potassium d'une couche a été déplacé de $\frac{1}{3}\vec{a}$ et dans le modèle 3 de $\frac{2}{3}\vec{a}$ par rapport au premier modèle. Les mêmes structures ont été utilisées pour le matériau protoné en remplaçant uniquement les atomes de potassiums par des atomes d'hydrogène. Bien évidemment, il existe de nombreux autres arrangements possibles en considérant une maille plus grande. Cependant pour des raisons de coûts calculatoire, dans la suite de cette étude, nous nous sommes limités à une maille 3x1x1.

L'ensemble de ces modèles a ensuite été optimisé et les informations concernant l'évolution des paramètres de maille ainsi que les charges de Bader et les moments magnétiques des atomes de manganèse sont regroupées dans les tableaux 3 et 4 et la figure 4.

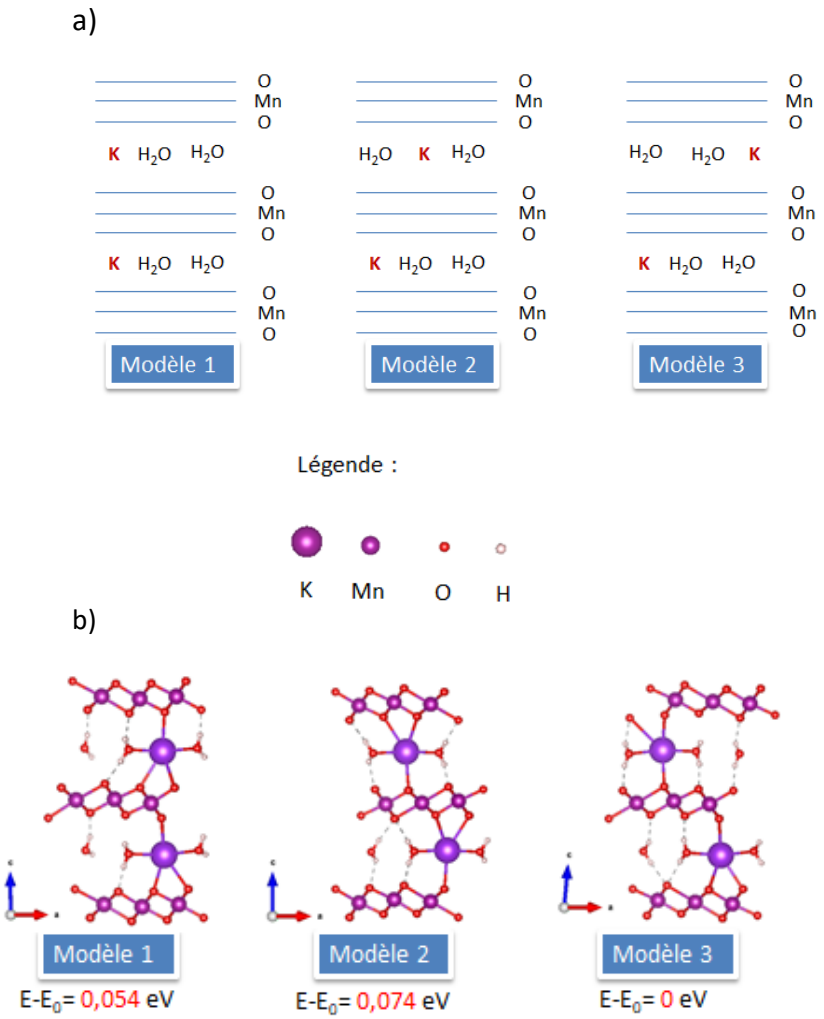


Figure 2 : a) Schéma de modèles possibles de la birnessite HT-MnO_2 et b) modèles optimisés avec la différence d'énergie $E-E_0$ (E étant l'énergie du système et E_0 celle du système avec l'énergie la plus basse)

	Valeurs expérimentales	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
a (Å)	8,53	8,94	8,90	8,96
b (Å)	2,84	2,93	2,94	2,94
c (Å)	14,16	14,28	14,10	14,26
α (°)	90	97,42	90,00	93,04
β (°)	90	86,88	90,00	84,12
γ (°)	120	119,17	119,16	119,32

Tableau 3 : Paramètres structuraux modèles HT-MnO_2

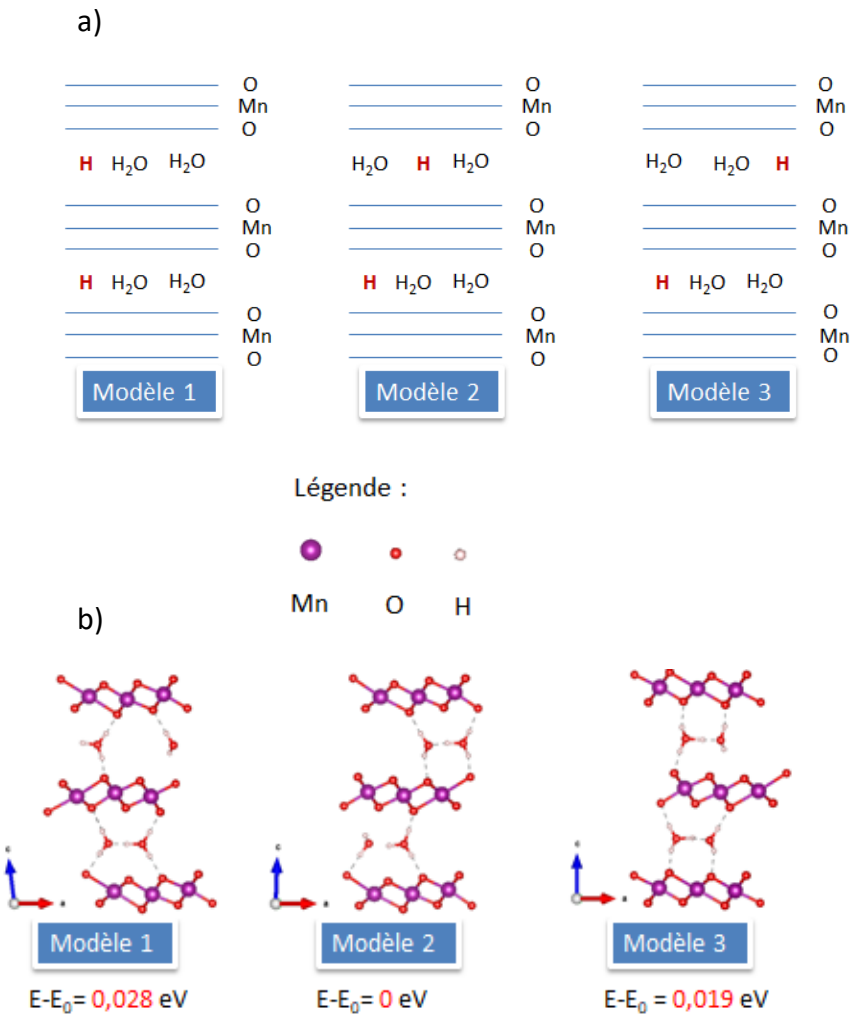


Figure 3 : a) Schéma de modèles possibles de la birnessite H_{HT}-MnO_2 et b) modèles optimisés avec la différence d'énergie $E-E_0$ (E étant l'énergie du système et E_0 celle du système avec l'énergie la plus basse)

	Valeurs expérimentales	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3
a (Å)	8,53	8,94	8,97	8,97
b (Å)	2,84	2,91	2,91	2,91
c (Å)	14,16	13,68	13,84	13,85
α (°)	90	94,06	99,52	85,6
β (°)	90	94,29	83,68	92,10
γ (°)	120	119,21	119,12	119,11

Tableau 4 : Paramètres structuraux modèles H_{HT}-MnO_2

Les paramètres de mailles pour l'ensemble des modèles avant et après protonation varient de plus ou moins 5% après optimisation du volume des cellules et de la position des atomes. Une déviation angulaire plus au moins importante est observée en fonction des modèles et de l'angle considéré. Les angles γ initialement de 120° varie très peu, plus ou moins 1% tandis que les angles α et β varient jusqu'à 7%. Dans la suite de l'étude, nous nous intéresserons aux propriétés de surfaces et à la capacité ou non des ions à s'insérer dans les couches interfeuillets donc la fluctuation des paramètres angulaires en fonction du modèle n'est pas problématique. De plus, la complexité de la description des birnessites réside dans le fait que la mobilité des ions et molécules d'eau dans les espaces interfeuillets modifie en permanence ces paramètres structuraux.

	Moment magnétique (μ_{Mn})	Charge de Bader (q_{Mn})
Mn type (1)	3,3	1,77
Mn type (2)	3,9	1,66

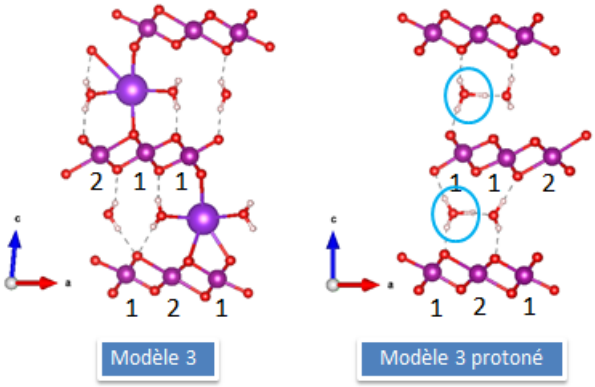


Figure 4 : Valeurs des moments magnétiques (μ_{Mn}) et des charges de Bader (q_{Mn}) des deux types d'atomes de manganèse possibles dans les modèles non protoné et protoné

D'après ces résultats, avant et après protonation, deux types d'atome de manganèse peuvent être distingués. Pour le premier type, le moment magnétique et la charge de Bader sont respectivement de 3,3 μ_B et 1,77e. Pour le deuxième type, le moment magnétique est de 3.9 μ_{Mn} et de 1.66e pour la charge de Bader. D'après les références établies et présentées dans le tableau 1, on peut en déduire la présence d'une valence mixte des atomes de

manganèse avec des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+}. Ces observations sont valables pour l'ensemble des modèles.

En termes d'arrangement structuraux, les molécules d'eau qui se trouvent dans l'espace interfeuillet forment des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène des feuillets de MnO_2. En effet, la distance O_{H_2O}-O_{MnO_2} calculée est au maximum de 2.70Å. Pour élément de comparaison cette distance est de 2.80Å pour les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau dans la glace.

Pour tous les modèles protonés, on constate également la formation d'ions H_3O^+ entre les atomes d'hydrogène qui proviennent de la protonation et les molécules d'eau déjà présentes dans l'espace interfeuillet. Les distances O-H des ions H_3O^+ sont comprises entre 1,00Å et 1,18Å et les angles $\widehat{HOH}$ entre 108° et 114°. (Ions H_3O^+ entourés en bleu figure 4)

En terme d'énergie, il apparait que le modèle 3 non protoné et le 2 protoné sont les plus stables. Pour la suite de l'étude, les modèles des surfaces et des adsorptions sont donc construits à partir de ces modèles uniquement.

a) b)

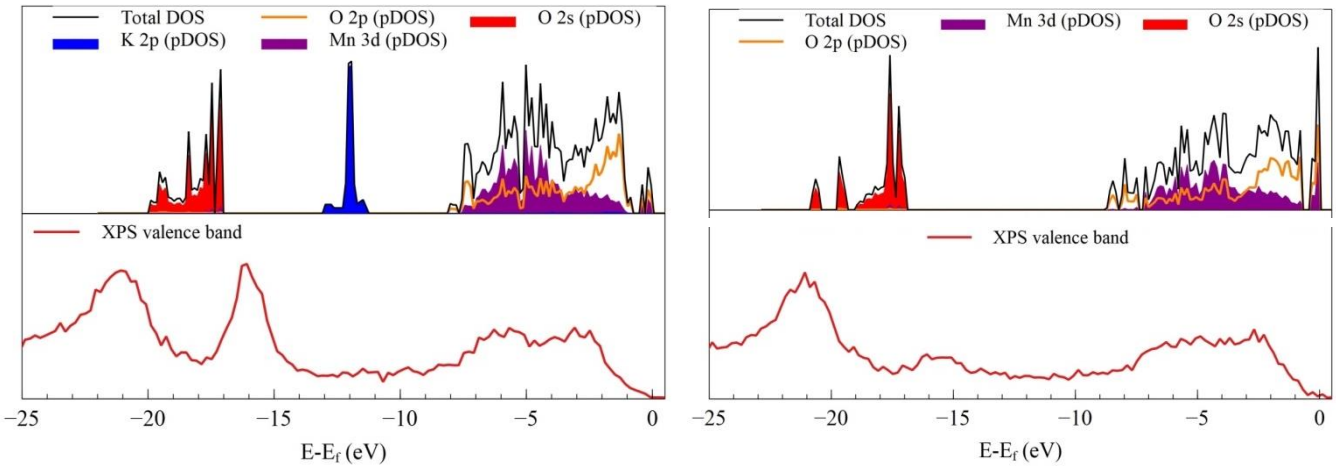


Figure 5 : a) Densité d'états (DOS) et bandes de valence (BV) du matériau HT-MnO_2 et b) DOS et BV du matériau H_{HT}-MnO_2

La bande de valence expérimentale (BV) obtenue par XPS ainsi que la densité d'états théorique (DOS) de ces deux modèles sont comparées dans le but de valider les conditions calculatoires et, en particulier, le choix de la valeur de la correction de Hubbard de 3.9 eV. (cf figure 5.a pour le matériau non protoné (HT-MnO_2) et 5.b pour le matériau protoné (H_{HT}-MnO_2). Cette démarche est présentée pour le modèle 3 non protoné et le modèle 2 protoné,

les plus bas en énergie donc les plus probables. Cependant, ceci est représentatif des résultats obtenus pour l'ensemble des structures.

Sur les spectres de densité d'états et de bande de valence expérimentale du matériau HT-MnO_2, trois régions sont présentes : une première région entre le niveau de Fermi et -7.5 eV qui correspond aux contributions des orbitales O 2p et Mn 3d, la deuxième entre -11.0 eV et -17.0 eV correspondants au K 2p et la dernière entre -17.0 eV et -25.0 eV qui correspond à la contribution des O 2s. L'écart entre les régions dans la densité d'états et la bande de valence est plus petite dans le cas de la densité d'états que dans la bande de valence en raison de la fonctionnelle utilisée dans cette étude. En effet, dans les méthodes DFT, l'interaction coulombienne entre les électrons est surévaluée en raison de la non compensation des termes de Coulomb et d'échange lorsque l'électron interagit avec lui-même. Ainsi, cette surévaluation va favoriser la délocalisation des électrons et donc va minimiser leur répulsion. Cette erreur est un défaut bien connu de la fonctionnelle de densité en particulier dans le cas des métaux de transition avec les électrons d ou f qui sont fortement localisés. Malgré ce défaut, la largeur de la première région considérée entre le niveau de Fermi et -7.5 eV est similaire entre la bande de valence et la densité d'états théorique ce qui confirme la capacité du modèle à bien reproduire le comportement des orbitales les plus proches du niveau de Fermi qui vont intervenir dans la réactivité de surface du matériau.

Dans le cas du matériau protoné (H_{HT}-MnO_2 figure 5.b), on constate la présence uniquement de deux régions dans la densité d'états théorique puisqu'il n'y a plus de contribution de K 2p. Toutefois, une légère contribution de K 2p est observable sur la bande de valence expérimentale du au faible pourcentage de potassium résiduel dans le matériau après l'étape de protonation. Pour les deux autres régions entre le niveau de Fermi et -7.5 eV et entre -17.0 eV et -25.0 eV les observations et les conclusions sont les mêmes que pour le matériau H_{HT}-MnO_2.

Au vu de la similitude entre la densité d'états et la bande de valence expérimentale, la valeur de la correction d'Hubbard choisie de 3.9 eV est validée.

2) Comportement faradique : intercalation et désintercalation d'ions

Nous souhaitons mettre en évidence le lien entre le comportement faradique de ces matériaux et l'intercalation et la désintercalation d'ions provenant de l'électrolyte entre les feuillets d'oxyde de

manganèse. Pour cela, nous avons simulé un appauvrissement progressif en ions potassium. La démarche consiste à enlever un par un les atomes de potassium présents dans la maille initiale du matériau HT-MnO_2 présenté précédemment. (cf figure 6)

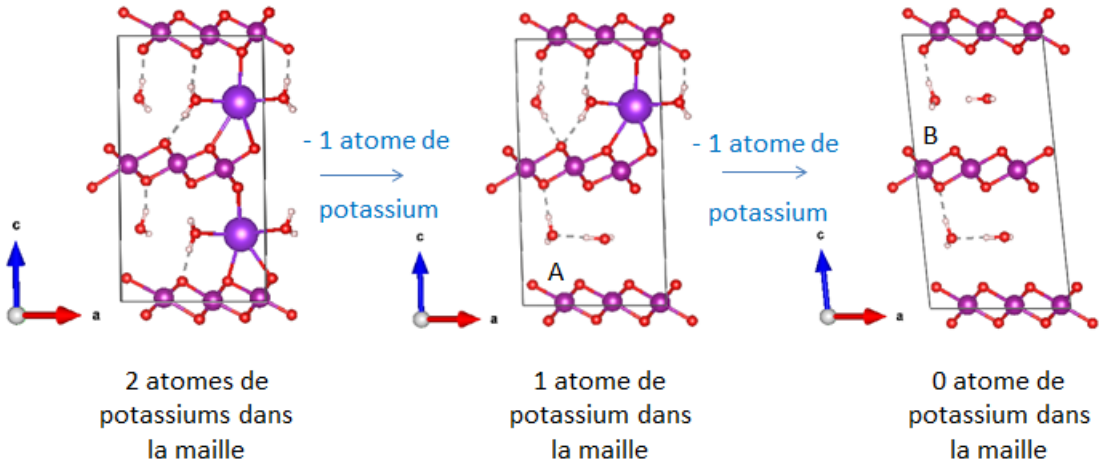


Figure 6 : Modèles optimisés après retrait progressif des ions potassiums à partir du modèle 1

Dans la structure de départ, il y deux atomes de potassium, six atomes de manganèse (quatre Mn^{4+} avec un moment magnétique de $3.2\mu_B$ et une charge de Bader de 1.77e ainsi que deux Mn^{3+} où le moment magnétique est de $3.9\mu_B$ et la charge de Bader de 1.66e). Lorsqu'un atome de potassium est retiré de la structure (corrélation avec le mécanisme de désintercalation), l'atome de manganèse noté A sur la figure 6 voit son moment magnétique passer de $3.9\mu_B$ à $3.4\mu_B$ et sa charge de bader de 1.66e à 1.76e. D'après ces quantités cet atome de manganèse initialement à un degré d'oxydation +III est maintenant +IV.

Cette démarche est répétée une deuxième fois pour qu'il n'y ait plus aucun atome de potassium dans l'espace interfeuillet. L'atome de manganèse noté B sur la figure 6, passe, lui aussi, d'un degré d'oxydation +III à +IV.

Ainsi, la structure complétement appauvrie en potassium ne comporte plus que des espèces Mn^{4+} avec un moment magnétique de $3.3\mu_B$ et une charge de Bader de 1.76e. Ainsi la désintercalation des ions potassiums va engendrer une oxydation des atomes de manganèse et une réduction de ces mêmes atomes lors de l'intercalation. Ce mécanisme est donc lié à des réactions d'oxydo-réduction dans le matériau et par conséquent au phénomène de stockage de charges dit faradique.

3) Etude des surfaces

Pour étudier plus en détails l'intercalation et la désintercalation des ions potassiums dans les espaces interfeuillets, nous avons choisi de modéliser le slab (101) à la fois pour les matériaux protonés et non protonés.

Ce choix repose sur la forte probabilité de l'existence de cette surface attestée par les résultats en DRX et également de l'orientation et de l'accessibilité des canaux (espace interfeuillets) (Voir figure 7). L'orientation de ces canaux va favoriser l'intercalation et la désintercalation des ions.

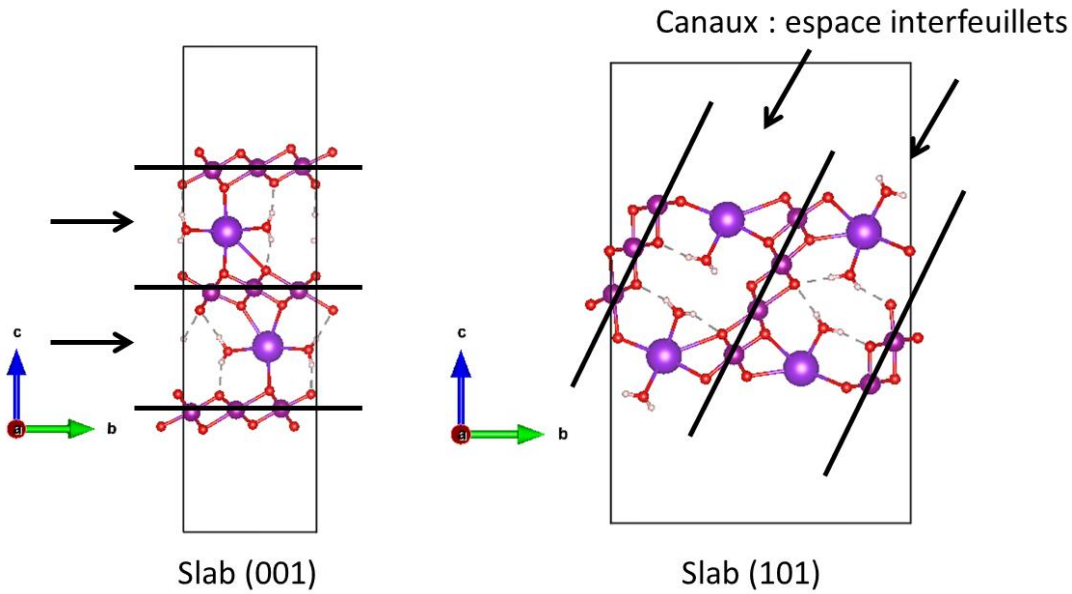


Figure 7 : Comparaison de l'orientation des canaux entre les modèles de slab (001) et (101) du modèle 3, matériau non protoné

De plus, la surface (101) présente deux environnements chimiques de surface différents pour les atomes de manganèse : ML_6 et ML_5, ce qui est particulièrement intéressant pour éventuellement faire un lien avec l'impact des défauts dans le matériau sur les propriétés électroniques. En effet, d'un point de vue expérimental, la structure birnessite comporte des défauts de surface comme des sites vacant ou des atomes de manganèse avec une sphère de coordination incomplète etc… qui peut être assimilé en termes d'environnement chimique à des configuration autre que ML_6. Ainsi dans le cas de la surface (101), deux environnements peuvent être étudiés simultanément.

La structure de la surface (101) a la particularité d'avoir une alternance d'environnements chimiques différents pour les atomes de manganèse d'une couche de MnO_2 à l'autre (Voir

environnement noté * et ♦ figure 8). Dans l'environnement considéré noté *, l'atome de manganèse est en environnement ML_5. Dans ce cas, la longueur de liaison Mn-O perpendiculaire au plan de la surface est de 2.20Å ce qui est beaucoup plus grand que celle calculée de 1.93Å en environnement ML_6 dans les couches internes du slab. Pour les quatre autres liaisons Mn-O, les distances entre l'atome de manganèse et les atomes d'oxygène en interactions avec les atomes de potassium de l'espace interfeuillet sont de 1.87Å et de 1.99Å pour les autres atomes d'oxygènes. L'atome de manganèse étant dans un environnement ML_5 avec des longueurs de liaisons Mn-O différentes, cela entraîne une levée de dégénérescence des orbitales e_g avec un moment magnétique de l'atome de manganèse qui est de $3.6\mu_B$ et sa charge atomique est de 1.54e. (Voir figure 8). Par conséquent, les atomes de manganèse de surface en environnement ML_5 sont des espèces Mn^{3+} d'après les références et le tableau d'états de spin établis.

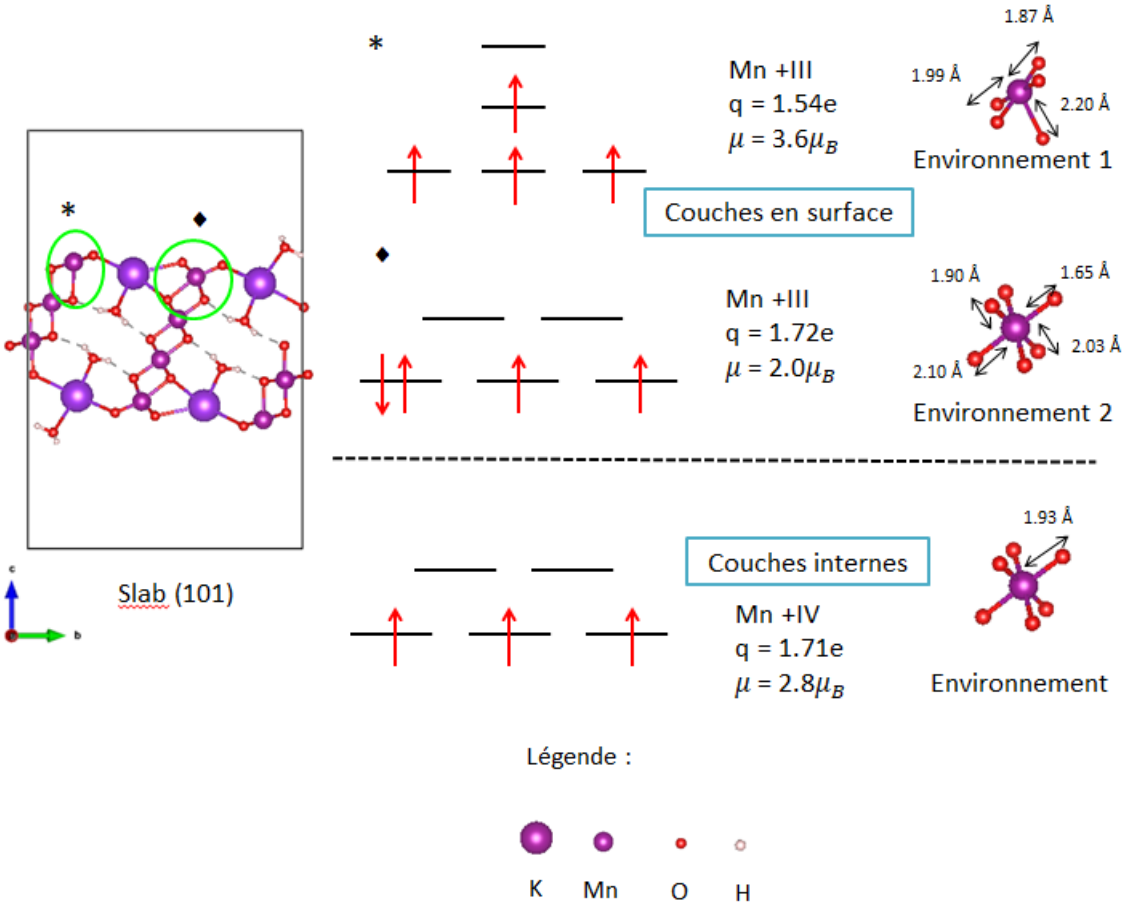


Figure 8 : Slab (101) non protoné, configuration électronique et sphère de coordination des atomes de manganèse d'extrême surface et des couches internes.

Pour l'environnement noté ♦, l'atome de manganèse est en environnement ML_6. En revanche il n'y a aucune liaison équivalente en raison de la proximité des ions potassium avec les atomes d'oxygène liés, les longueurs Mn-O étant comprises entre 1.65Å et 2.10Å. Pour autant, comme l'atome de manganèse a sa sphère de coordination complète, son moment magnétique est de $2.0\mu_B$ et sa charge est de 1.72e. Il s'agit par conséquent en comparaison avec les références d'une espèce Mn^{3+} en configuration électronique bas spin. (Voir figure 8) En conclusion seules les espèces Mn^{3+} sont présentes en surface du slab (101) pour le matériau non protoné.

Dans les couches atomiques au centre du slab, les atomes de manganèse en environnement ML_6 avec une longueur de liaison Mn-O de 1.93Å, moments magnétiques de $2.8\mu_B$ et charges de 1.71e correspondent à des degrés d'oxydation +IV en configuration bas spin. (Voir figure 8)

Tout comme le slab (101) non protonée, le slab (101) modélisé après protonation et optimisation comporte deux environnements de surface différents pour les atomes de manganèse. La première configuration possible de l'atome de manganèse (cas noté ♦ figure 9) correspond à un environnement ML_6. Son moment magnétique est de $2.9\mu_B$ et sa charge de 1.69e ce qui correspond à une espèce Mn^{4+} en configuration électronique bas spin d'après les échelles de références établies. Ces quantités sont similaires à celle obtenues dans les couches internes du slab avec un moment magnétique de $3.1\mu_B$ et une charge atomique de 1.70e.
Si on compare avec le slab (101) non protoné, l'atome de manganèse de surface est passé d'un degré d'oxydation +IV à +III alors que l'environnement en oxygène est le même. Ce changement s'explique par la substitution des atomes de potassium en interactions avec les atomes d'oxygène de sa sphère de coordination par l'hydrogène. Les atomes de manganèse de surface en environnement ML_6 ont alors la même configuration électronique que les atomes de manganèse appartenant aux couches atomiques du centre du slab.

Pour le deuxième environnement (cas noté * figure 9), l'atome de manganèse est en configuration ML_5. Par contre, les atomes d'hydrogène, qui ont remplacé les atomes de potassium suite à la protonation, sont toujours sous forme d'ions H_3O^+ lorsqu'ils se trouvent dans les couches internes du slab ($d_{O\text{-}H}$ de 1.00Å à 1.06Å et $\widehat{HOH}$ compris entre 112° et 113°), tandis qu'il y a plutôt la formation de liaisons –OH lorsque les atomes hydrogènes issus de la protonation sont en surface

du slab (d_{O-H} de la liaison formée 1.05Å). L'atome d'hydrogène va se lier avec un oxygène à la surface des feuillets de MnO_2 et former une liaison hydrogène avec une molécule d'eau située à proximité (d_{O-O} impliqué dans la liaison hydrogène de 2.55Å).

L'atome de manganèse de surface (cas noté *) a un moment magnétique de $3.7\mu_B$ et une charge atomique de 1.58e. Tout comme avant la protonation, il se produit une levée de dégénérescence des orbitales e_g et la configuration électronique correspond à une espèce Mn^{3+}.

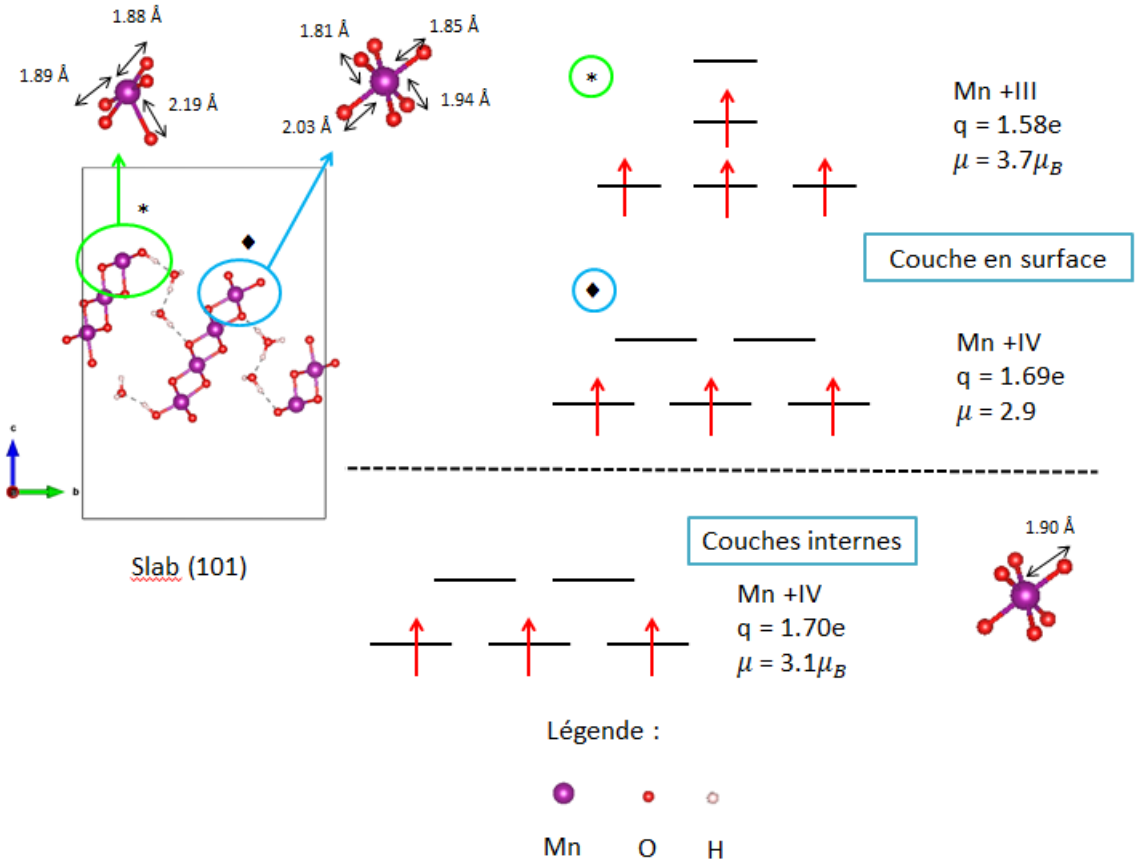


Figure 9 : Slab (101) protoné et la configuration électronique des atomes de manganèse en surface et dans les couches internes du slab.

En conclusion, il est important de souligner que le degré d'oxydation moyen des atomes de manganèse augmente après protonation en raison de l'oxydation de certains atomes de manganèse de surface d'un degré d'oxydation de +III à +IV [13]. Ainsi, avant protonation, il n'y a que des espèces Mn^{3+} en surface tandis qu'il y a des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} en surface après

protonation. Cette augmentation du degré d'oxydation moyen après protonation a notamment été observée expérimentalement (cf. Chapitre 2 partie 1).

4) Adsorption de KOH sur les surfaces

Dans cette partie l'objectif est de modéliser l'adsorption de KOH sur les surfaces présentées précédemment afin de corréler et de comprendre les résultats recueillis aux observations expérimentales de cyclages des birnessites.

Pour le slab (101) non protoné, deux types d'adsorption ont été considérés. Pour la première, l'atome de potassium a été positionné au-dessus d'un atome d'oxygène en surface d'un atome de manganèse ML_5. Pour la deuxième, l'atome de potassium a été positionné entre deux atomes d'oxygène de surface.

La figure 10 présente le cas de l'atome de potassium positionné au-dessus d'un atome d'oxygène (atome noté P_1). Le contre ion $-OH^-$ a été adsorbé sur la surface opposée du slab afin d'assurer l'équilibre des charges dans la simulation.

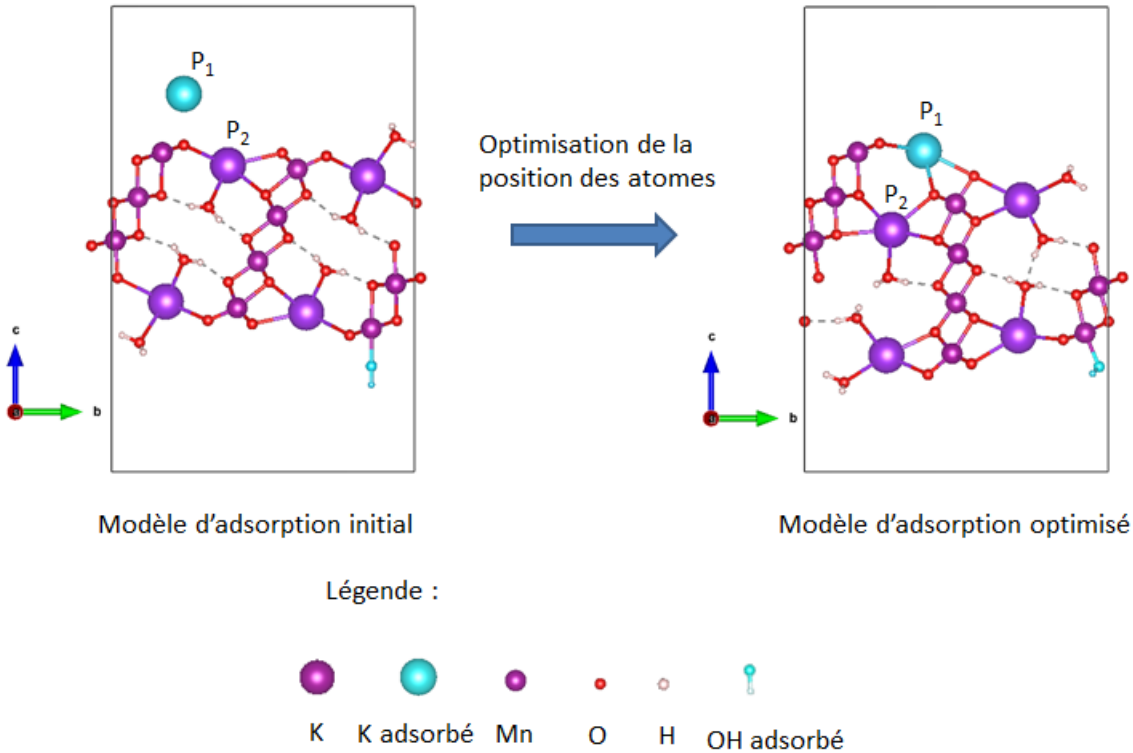


Figure 10 : Slab (101) non protonée avec l'adsorption de KOH (atome de potassium au-dessus d'un atome d'oxygène de surface) et après relaxation de la position des atomes.

D'un point de vue structural, après relaxation complète des positions atomiques, l'atome de potassium positionné initialement en surface et au-dessus d'un atome d'oxygène (atome bleu dans la figure 10) est à l'entrée d'un canal et en interaction avec les atomes d'oxygènes des feuillets de MnO_2. L'atome de potassium a pris la place d'un autre atome de potassium déjà présent dans le canal (noté P_2 figure 10) décalant l'ensemble des positions des atomes de potassium et molécules d'eau de l'espace interfeuillet.

L'atome de potassium initialement présent en surface de l'espace interfeuillet (notée P_2 figure 10) a subi un déplacement de 3.7Å dans le canal afin que l'atome de potassium ajouté en surface (noté P_1) s'intercale entre les feuillets de MnO_2. Ce mécanisme résulte de la tendance marquée des ions potassium à compléter leur sphère de solvatation. [14]

Un deuxième cas de figure a été représenté en positionnant cette fois-ci un atome de potassium entre deux atomes d'oxygène, de part et d'autre, d'un atome de manganèse de surface ML_5 (Figure 11). Après relaxation de l'ensemble des positions atomiques du système, l'atome de potassium ne s'est pas intercalé dans l'espace interfeuillet en raison de la présence d'une molécule d'eau en surface (entourée en orange figure 11) qui permet de stabiliser l'atome de potassium en complétant sa sphère de solvatation. De ce fait, aucun déplacement que ce soit pour les atomes de potassium ou les molécules d'eau n'est observé dans l'espace interfeuilet. Dans ce cas, aucune réaction rédox ne s'est produite sur les atomes de manganèse à proximité de l'atome de potassium ajouté. En particulier, l'atome de manganèse situé juste en dessous de l'atome de potassium adsorbé (noté *) a un moment magnétique de $3.5\mu_B$ et une charge de Bader de 1.50e sachant qu'avant adsorption ces valeurs étaient de $3.6\mu_B$ et 1.54e respectivement. Cet atome de manganèse est donc toujours au degré d'oxydation +III.

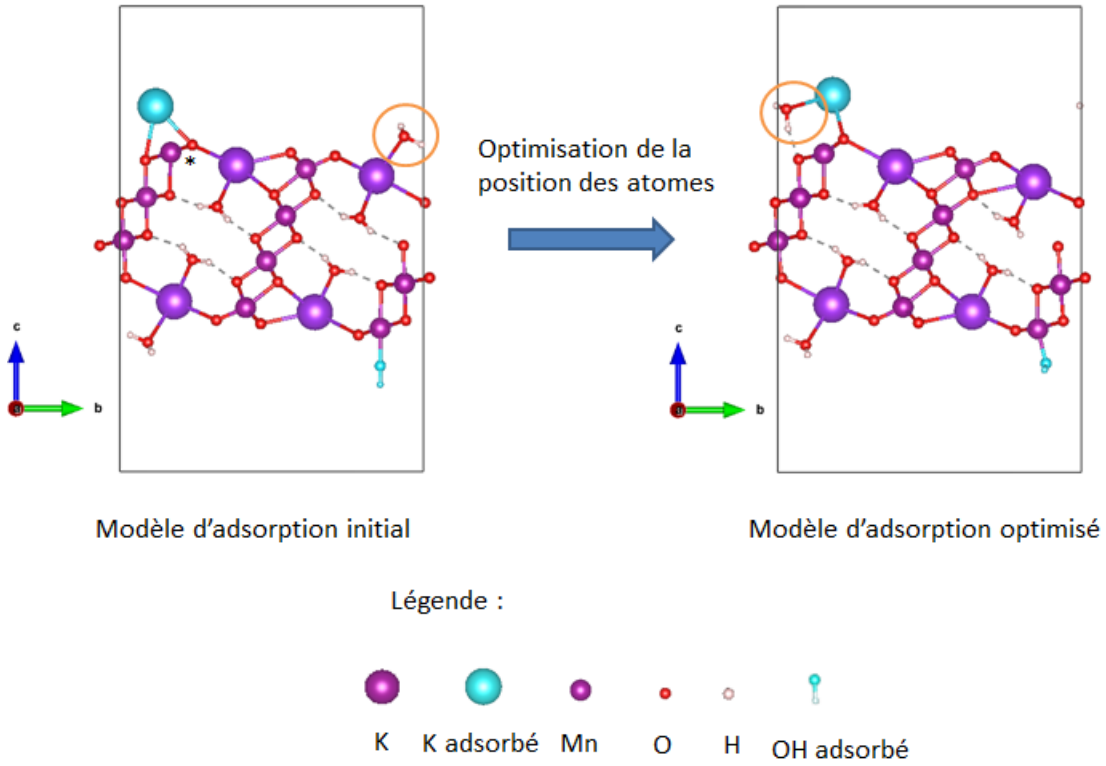


Figure 11 : Slab (101) non protonée avec l'adsorption de KOH (atome de potassium entre deux oxygènes de surface) et après relaxation de la position des atomes.

La même méthodologie que précédemment a été appliquée sur les slabs (101) protonés.

Deux cas ont été étudiés ici. Le premier consiste à positionner l'atome de potassium au-dessus d'un atome d'oxygène de surface (Figure 12) et dans le deuxième cas l'atome de potassium est orienté en direction de l'entrée du canal de l'espace interfeuillet (Figure 13).

Dans le cas où l'atome de potassium a été placé au-dessus d'un atome d'oxygène (Figure 12), après relaxation complète des positions atomiques, l'atome de potassium s'est positionné en surface entre deux feuillets de MnO_2. A l'inverse du système non protoné, aucune mobilité des molécules d'eau ou H_3O^+ dans les canaux n'a été observée. L'atome de potassium est uniquement venu compléter sa sphère de coordination avec les atomes d'oxygène de surface. (Figure 12)

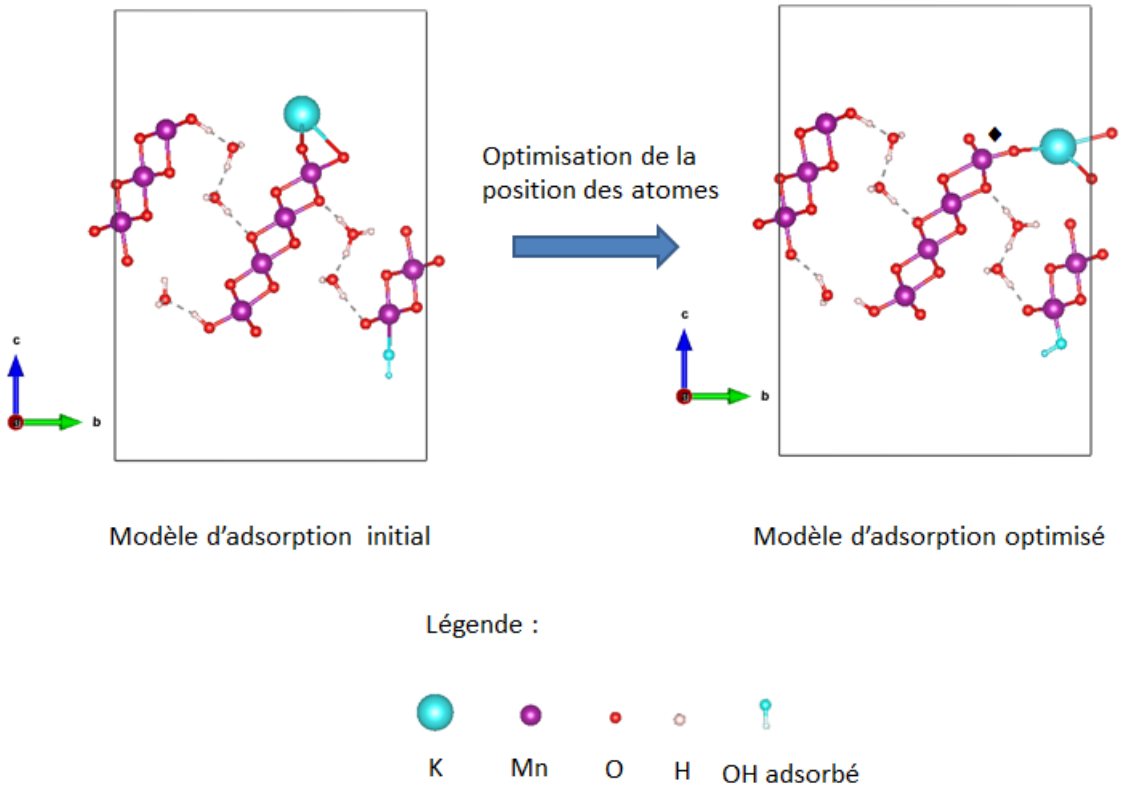


Figure 12 : Slab (101) protonée avec l'adsorption de KOH (atome de potassium au-dessus d'un atome d'oxygène de surface) et après relaxation de la position des atomes.

En ce qui concerne la configuration électronique des atomes de manganèse de surface, avant adsorption il y avait une valence mixte c'est-à-dire que les atomes de manganèse en environnement ML_5 était +III tandis que ceux en environnement ML_6 était +IV. L'atome de potassium adsorbé, positionné à l'entrée du canal entre les feuillets de MnO_2 et en interaction avec les atomes d'oxygène, permet à l'atome de manganèse en environnement ML_6 de retrouver le même environnement qu'avant protonation (atome noté ♦, Figure 12), avec un moment magnétique de 2.9 μ_B. Cet atome revient à une configuration bas spin avec un degré d'oxydation +III. Les autres atomes de manganèse de surface ne sont pas impactés par cette adsorption, avec par voie de conséquence, uniquement des Mn^{3+} en surface comme pour le slab non protoné (Figure 8).

Le deuxième cas d'adsorption modélisé sur le slab (101) protoné est où l'atome de potassium a été placé au-dessus du canal qui comporte des molécules d'eau et des hydroxydes de surface (Figure 13). L'objectif est de déterminer si l'atome de potassium peut induire une mobilité des

molécules d'eau dans le canal pour s'insérer entre les deux feuillets de MnO_2 comme dans le cas précédent.

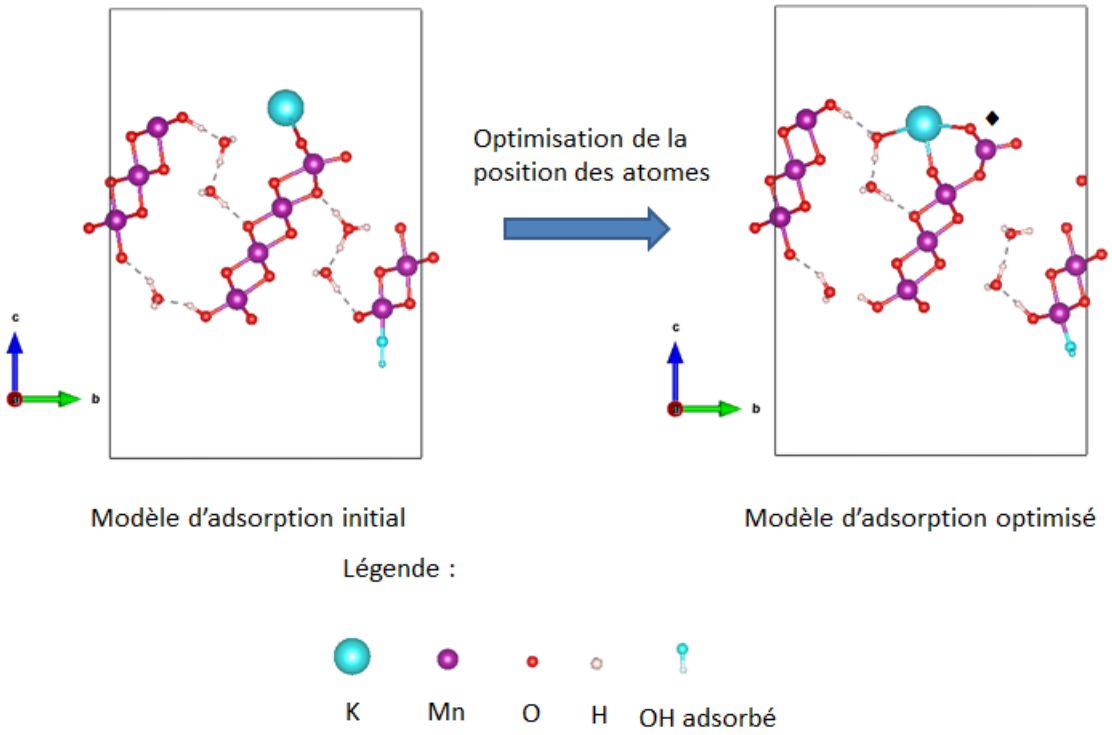


Figure 13 : Slab (101) non protonée avec l'adsorption de KOH et après relaxation de la position des atomes.

Après optimisation des positions atomiques, l'atome de potassium a basculé de sa position initiale vers l'entrée du canal pour s'insérer en surface entre la molécule d'eau et une couche de MnO_2. On remarque que la position des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet et de l'hydroxyde de surface n'a pas changé suivant l'axe c tandis que les feuillets de MnO_2 se sont écartés en surface pour que l'atome de potassium puisse se lier aux oxygènes ($d_{interfeuillets}$=9.70Å vs 8.63Å avant adsorption), à tel point qu'une liaison Mn-O du manganèse en surface s'est rompue (d_{Mn-O} de 2.94Å vs 2.1Å avant adsorption) (noté ♦ figure 13). De ce fait, le manganèse n'est plus en environnement octaédrique ce qui engendre une levée de dégénérescence des orbitales de type d. De plus, suite à l'adsorption de l'atome de potassium, le moment magnétique de cet atome de manganèse est passé de 2,9 à 0,1μ_B et la charge atomique de 1,69 à 1,62e, passant d'un DO de +IV à +III. Comme le cas précédent, après adsorption, les propriétés électroniques de surface sont semblables à celle observées dans le slab (101) non protoné.

D'après les premiers résultats obtenus dans cette étude, les matériaux birnessites non protonés semblent plus favorables à l'intercalation et la désintercalation d'ions en raison de la forte mobilité des potassiums et des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. De plus, l'ion potassium qui a besoin de compléter sa sphère de solvatation va chercher à se stabiliser par des interactions avec les atomes d'oxygène des feuillets de MnO_2.

Lorsque la birnessite est protonée, des hydroxydes de surface se forment ce qui favorise la création d'un réseau de liaisons hydrogènes dans l'espace interfeuillet entre les molécules d'eau et les hydroxydes. Les ions potassiums venant de l'électrolyte peuvent alors être stabilisés en surface en raison de la présence de cet environnement. Le réseau de liaisons hydrogènes peut alors limiter l'intercalation et la désintercalation des ions potassium dans l'espace interfeuillet.

Pour autant, cela reste une étude préliminaire qui doit encore être approfondie pour véritablement confirmer ces premiers résultats, notamment en étudiant d'autres cas d'adsorptions possibles ou encore en essayant d'adsorber de nouveau un atome de potassium à partir des modèles où il y en a déjà un qui s'est adsorbé.

IV) Conclusion

Pour conclure, cette étude a permis d'initier une réponse sur la perte du mécanisme faradique après protonation. En effet, nous avons identifié une différence dans la nature des interactions dans l'espace interfeuillet. Des interactions ions/dipôle dans les matériaux non protonés en raison de la présence d'ions potassium et de molécules d'eau dans l'espace interfeuillet et un réseau de liaisons hydrogène pour les matériaux protonés.

De plus, les modèles d'adsorption d'ions ont révélé dans le cas des matériaux non protonés que l'ion potassium, pour compléter sa sphère de solvatation, aura tendance à s'intercaler dans les espaces interfeuillets en raison des nombreux oxygènes des feuillets de MnO_2 et des molécules d'eau. Cependant, si l'ion potassium à la possibilité de compléter sa sphère de solvatation grâce à des hydroxydes ou molécules d'eau en surface, il n'aura pas la nécessité de s'intercaler dans les canaux.

Ainsi, la protonation du matériau va modifier les espèces et les interactions de surface et favoriser la stabilisation des ions potassium en surface. La protonation est un frein à la conservation de l'intercalation et la désintercalation des ions impliqués dans le mécanisme faradique.

Références :

(1) Kresse, G.; Hafner, J. *Ab Initio* Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B* **1994**, *49* (20), 14251–14269. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251.

(2) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.

(3) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758.

(4) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

(5) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. *Phys. Rev. B* **1998**, *57* (3), 1505–1509. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505.

(6) Nayak, D.; Ghosh, S.; Adyam, V. Thin Film Manganese Oxide Polymorphs as Anode for Sodium-Ion Batteries: An Electrochemical and DFT Based Study. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *217*, 82–89. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.065.

(7) Kim, S. H.; Kim, S. J.; Oh, S. M. Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of $KMnO_4$ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 557–563. https://doi.org/10.1021/cm9801643.

(8) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36* (3), 354–360. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

(9) Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (8), 084204. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204.

(10) Sasaki, S.; Fujino, K.; Takéuchi, Y. X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of Their Constituent Atoms. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **1979**, *55* (2), 43–48. https://doi.org/10.2183/pjab.55.43.

(11) Rolf Norrestam, Manganese(III) Oxide - a C-Type Sesquioxide of Orthorhombic Symmetry, Acta Chemica Scandinavica, 1967, 2871-2884.

(12) Baur, W. H. Rutile-Type Compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2. *Acta Crystallogr. B* **1976**, *32* (7), 2200–2204. https://doi.org/10.1107/S0567740876007371.

(13) Vallverdu, G.; Minvielle, M.; Andreu, N.; Gonbeau, D.; Baraille, I. First Principle Study of the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides LiMO2 (M = Ni, Mn, Co). *Surf. Sci.* **2016**, *649*, 46–55. https://doi.org/10.1016/j.susc.2016.01.004.

(14) Pham, T. A.; Kweon, K. E.; Samanta, A.; Lordi, V.; Pask, J. E. Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (40), 21913–21920. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06457.

II. 2. Conclusion

En conclusion de ce chapitre 2 sur l'étude des matériaux birnessites, un lien a pu être établi entre les performances électrochimiques et la surface spécifique ainsi que la morphologie par le biais de l'étude de la réactivité de surface sur trois matériaux birnessites avant et après protonation.

La première partie a montré que les matériaux étaient de morphologie différente, voilère, plaquettaire ou de larges plaquettes qui forment un réseau 3D. Ces morphologies entraînent une surface spécifique plus ou moins grande allant de 5 à 45 m^2/g. Avant protonation, pour l'ensemble des matériaux il est observé trois mécanismes de stockages des charges, pseudocapacitif, faradique et capacitif.

Après protonation des birnessites, une évolution de la morphologie se produit, pour H_{Na}-MnO_2 et H_K-MnO_2, le milieu acide dans lequel est réalisée cette étape à tendance à éroder le bord des voiles et plaquettes ce qui conduit à une diminution des sites actifs rédox de surface. Pour H_{HT}-MnO_2, la protonation va rompre le réseau 3D entre les particules ce qui va fortement impacter ces performances électrochimiques.

A l'issue de l'étude, le matériau qui présente les meilleures caractéristiques est H_K-MnO_2 en raison de sa surface spécifique plus élevée que celle de H_{Na}-MnO_2. En effet, ces deux matériaux ont une quantité de sites actifs rédox de surfaces équivalentes cependant le phénomène capacitif semble prédominer le pseudocapacitif.

La deuxième partie quant à elle a mis en évidence le fait que la protonation va être défavorable à la conservation du mécanisme faradique. La nature des liaisons mises en jeux dans les espaces interfeuillets sont essentiellement des liaisons hydrogènes qui forment un réseau par la présence de molécules d'eau et d'hydroxydes de surface. Les ions provenant de l'électrolyte (ici représenté par K^+) vont chercher à compléter leur sphère de solvatation et grâce justement à ces hydroxydes et molécules d'eau ils pourront se stabiliser à la surface sans pour autant devoir s'intercaler dans l'espace interfeuillets (pseudocapacitif plutôt que faradique).

Le matériau H_K-MnO_2 semble tout de même intéressant pour une utilisation en tant que matériau d'électrode pour supercondensateur.

Chapitre III

Etude de la réactivité de surface du matériau β(III)-CoOOH

III. 1. Introduction

Une des pistes pour accroitre les performances électrochimiques du matériau birnessite, est de réaliser un matériau composite Mn/Co et notre choix s'est porté sur le matériau β(III)-CoOOH en raison de sa conductivité électronique comprise entre 10^{-3} et 5 $S.cm^{-1}$, bien plus élevée que celle de la birnessite (entre 10^{-5} et 10^{-6} $S.cm^{-1}$) et de ses propriétés faradiques.

Ce chapitre est consacré à l'étude multi-échelle de l'oxyhydroxyde de cobalt lamellaire β(III)-CoOOH par un couplage expérience/théorie. En effet, avant d'élaborer et caractériser le matériau composite il est primordial d'approfondir l'étude des propriétés du matériau β(III)-CoOOH.

Compte tenu de l'application ciblée de ces matériaux pour des électrodes positives dans des supercondensateurs hybrides, l'étude de leurs surfaces est la clé de la compréhension des mécanismes de stockages des charges. Elle s'appuie sur la détermination des structures électroniques de surface et la réactivité avec identification de la nature et quantité des sites actifs. L'étude théorique ab initio permet également de sonder chaque surface de manière indépendante et de discriminer celles qui sont les plus stables énergétiquement et les plus réactives. Le couplage des résultats expérimentaux et théoriques recueillis permet d'ouvrir la voie vers l'optimisation des propriétés du matériau et donc ses performances électrochimiques.

Ce travail a fait l'objet d'une publication intitulée « **Surface reactivity and surface characterization of the layered β(III)-CoOOH material : an experimental and computational study** » qui reporte l'étude que nous avons réalisée sur la réactivité de surface par le biais d'adsorptions de sondes gazeuses de SO_2 suivie par des analyses de spectroscopie de photoémission de rayon X (XPS). La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de caractériser la morphologie du matériau. Dans un second temps, des calculs DFT ont été réalisés afin d'étudier à l'échelle atomique, les propriétés du matériau massif, de ses surfaces et leur réactivité via les deux types de mécanismes d'adsorption de molécules de SO_2 (sulfate et sulfite).

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C
A JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

pubs.acs.org/JPCC Article

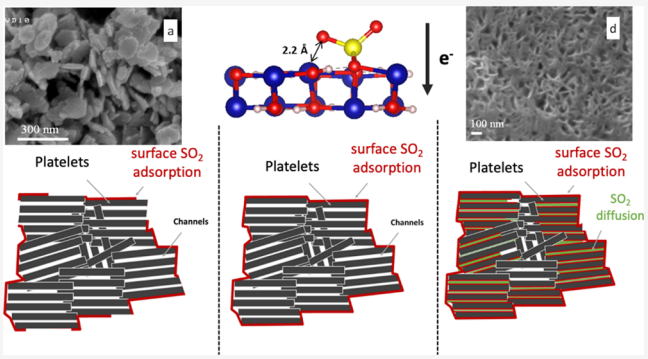
Surface Reactivity and Surface Characterization of the Layered β(III)-CoOOH Material: an Experimental and Computational Study

Alexia Lemoine, Ronan Invernizzi, Germain Salvato Vallverdu,* Lénaïc Madec, Jacob Olchowka, Liliane Guerlou-Demourgues,* Isabelle Baraille, and Delphine Flahaut

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 8570−8581 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: In this article, we focused on the comprehension of the surface reactivity of layered β(III)-cobalt oxyhydroxide, β(III)-CoOOH, by implementing a multiscale study associating both experimental, surface characterization by X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy and first-principles calculations. The surface reactivity and the chemical properties of the surface are key factors in the charge-storage mechanism, and β(III)-CoOOH presents interesting characteristics to be used as pseudo-capacitive electrode materials in supercapacitors thanks to its large surface specific area (∼100 m^2/g^s) and its high electronic conductivity (10^{-3} to 1 S cm^{-1}). The surface reactivity (basic and redox character) of the synthesized compounds, which consists in aggregates of particles with 60−100 nm length, has been explored from the adsorption of SO_2 molecules followed by XPS analyses. A kinetic study of the reactivity allowed us to identify three steps in the adsorption mechanism of our β(III)-CoOOH samples. The coupling of XPS and computational results allows us to establish a link between the surface reactivity in the identified domains, the formation of sulfate and sulfite species, and the cobalt Co^{3+} and Co^{4+} species of the active sites along with the underlying electronic processes.

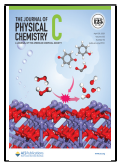


INTRODUCTION

Supercapacitors are energy-storage devices that rely on fast surface/interface reactions of the electrode materials to store the charges, which make them ideal candidates for high power applications.[1] In electric double-layer capacitors (EDLCs), the predominant capacitive storage mechanism that consists in adsorption/desorption of ions from the electrolyte on the carbon electrode surface is limited by the specific surface area (SSA), resulting in restrained energy densities. Thus, compared to Li-ion batteries (LIBs), the energy density delivered by commercial EDLCs (3−10 W h/kg vs ∼250 W h/kg for LIB) can be a drag to portable applications where high autonomy is required.[2,3] To increase the energy density of supercapacitors, a possible way is to replace one of the two carbon electrodes by a pseudo-capacitive or a battery electrode to build pseudo-capacitors and hybrid capacitors, respectively.[4−6]

The charge-storage mechanism of pseudo-capacitive materials, which is based on rapid and reversible redox reactions (Faradaic process) at the surface/near surface of the active material, allows increasing energy densities without compromise on the high power, whereas the diffusion-limited process in the battery electrode hampers the power response.[6,7] Thus, the characteristics of pseudo-capacitors appear to be very attractive for the next generation of energy-storage devices. In the literature, different oxides and oxyhydroxides such as RuO_2, MnO_2, $FeWO_4$, or CoOOH, and more recently MXene, have been reported to exhibit rectangular shape cyclic voltammograms in an aqueous electrolyte, characteristic of pseudo-capacitive materials.[8−12] As only the surface is used in the charge-storage mechanism, the nanostructuration of the pseudo-capacitive materials is essential to optimize the electrochemical performance. Moreover, the nanoscale design improves the electrolyte accessibility to the material particle surface and favors the ionic diffusion through the electrode material. However, increasing the SSA does not necessarily improve the capacitance since the surface reactivity for a given material differs depending on, among others things, the crystallographic planes and the eventual presence and accessibility of redox active sites. For instance, it is reported that CoOOH functionalized with $BMIMBF_4$ ionic liquid exhibits a higher pseudo-capacitive response than pristine CoOOH, although its SSA is lower.[12] Understanding the

Received: January 3, 2021
Revised: March 24, 2021
Published: April 15, 2021



Downloaded via UNIV OF PAU AND PAYS DE L'ADOUR on October 19, 2021 at 09:50:13 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

ACS Publications © 2021 American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

surface reactivity of the pseudo-capacitive materials is thus a key point to develop a rational strategy and reach the best energy-storage performance. To this end, we followed a strategy previously used in our group on the investigation of LIB electrode materials that allowed us to get deep insights into the chemical properties of the surface and the electronic processes taking place.[13−15] This strategy aims to probe the surface reactivity from a combined experimental and computational investigations including synthesis, surface characterization before and after gas probe adsorption, and first-principles calculations.

In this work, a focus is made on the layered β(III)-cobalt oxyhydroxide phase ($H_w{}^+Na_y{}^+Co^{x+}O_2$ $n(H_2O)$) which possesses interesting characteristics for pseudo-capacitive electrode materials. Indeed, depending on the stoichiometry of H, which is linked to the amount of Co^{4+}, this material has an excellent electronic conductivity (10^{-3} up to 1 S cm^{-1}) compared to most of the other pseudo-capacitive oxides and hydroxides, good stability in aqueous electrolytes, and can easily be synthesized as nanocrystalline powder with an SSA higher than 100 m^2/g.[16−19] However, the experimental pseudo-capacitive response of β(III)-cobalt oxyhydroxide, far below the theoretical expectation, leads us to perform a multiscale study to investigate in detail the reactivity of the different surfaces, the nature of the active sites and to identify the mechanisms involved in the charge storage.[8,12] To do this, the adsorption of gas such as SO_2 was carried out to probe the nature of the active sites. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the surface in terms of electronic structure and composition of the material and also to determine the adsorption mode of SO_2 (redox and/or acid/base). Scanning electron microscopy (SEM) was used to highlight the morphology of β(III)-cobalt oxyhydroxide. Theoretical calculations were performed to study, at the atomic scale, the surface and bulk properties as well as the adsorption mechanisms.

■ MATERIALS AND METHODS

Synthesis and Bulk Characterization of β(III)-CoOOH. For the synthesis of β(III)-CoOOH, 3.18 g of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (10^{-2} mol) was dissolved in 300 mL of distilled water. The solution of cobalt nitrate was added dropwise into 11 mL of NaOH (2 M) under stirring, forming an unstable blue precipitate corresponding to $Co(OH)_2$, xH_2O (α hydrated variety). After few seconds, this precipitate had turned pink, leading to the formation of $Co(OH)_2$ (β(II) unhydrated variety). Then, 7.5 mL of NaClO (48° Cl) was added dropwise to the solution in order to speed up the oxidation process leading to the oxyhydroxide phase. The solution was stirred for 30 min, centrifuged few times in deionized water for 5 min at 4000 rpm until neutral pH, and dried for 24 h at 40 °C.

X-ray Diffraction Analyses. A Philips Panalytical X'Pert Pro diffractometer was used to record X-ray powder diffraction patterns. Co Kα radiation ($\lambda_{K\alpha_2}$ = 1.7928 Å, $\lambda_{K\alpha_1}$ = 1.7889 Å) was used in order to avoid fluorescence, problematic with traditional copper sources, and to generate high-quality patterns. The powder diffraction patterns were recorded for about 16 h in the 20−90° (2θ) angular range, with a 0.02° (2θ) step size and a 2.022° (2θ) active width in the detector.

Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy. Co and Na elements were quantified in our samples using a Varian 720ES ICP-OES spectrometer. The samples were prepared by dissolving 25 mg of powder into HCl, the solutions being heated until full dissolution of powder. Then, the solutions were diluted in order to obtain a concentration of target element between 1 and 200 mg/L. The solution was then introduced in a nebulization chamber along with an argon flow to create an aerosol. Five measurements were realized for each sample for accuracy.

CHNS. To quantify the % of hydrogen in the sample, 1.5 mg of the sample was burned at 920 °C in tin foil in an excess of oxygen. The combustion products were collected (H_2O) and quantified thanks to a Thermo Flash EA 111E Series apparatus. Two measurements were conducted for each sample to control the accuracy.

Iodometric Titration. Mean oxidation states of Co were determined by iodometric titration. Around 25−30 mg of powder is dissolved in 5 mL of distilled water, 10 mL of KI solution at 10 g/L, and 5 mL of 12 M HCl solution. The solution was heated until total dissolution of powder (yellow color). Immediately after, the solution was titrated with sodium thiosulfate in order to obtain V_{eq} when the solution turns from yellow to pink.

The I^- ions (KI) reduce all the cobalt ions to the divalent state.

This reaction leads to the oxidation of I^- ions and to the release of I_2.

$$(x-2)I^- + Co^{x+} \Rightarrow Co^{2+} + \frac{x-2}{2}I_2$$

The I_2 molecules are then titrated with sodium thiosulfate (0.1 M $Na_2S_2O_3$)

$$2(S_2O_3)^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6{}^{2-} + 2I^-$$

To calculate the mean oxidation state of cobalt, the quantity of I_2 formed can be expressed as

$$n_{I_2} = \frac{x-2}{2} n Co^{x+} = \frac{1}{2}[S_2O_3{}^{2-}] \times V_{eq}$$

where V_{eq} is the volume of sodium thiosulfate added at the equivalence. It is therefore possible to determine x

$$x = \frac{[S_2O_3{}^{2-}] \times V_{eq}}{n Co^{x+}} + 2$$

The following methodology is used to establish a chemical formula of the material such as $H_w{}^+Na_y{}^+Co^{x+}O_2 \cdot n(H_2O)$: once the concentrations of Na, Co [inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES)], and H (CHNS) are determined, the molar ratio of each element to Co is calculated. The proton amount (w) is deduced by considering the total charge neutrality, and the amount of water molecules is obtained by subtracting the proton amount from the total H element amount.

Surface Analysis. *X-ray Photoelectron Spectroscopy.* XPS analyses were performed on a Thermo K-alpha spectrometer using a focused monochromatized Al Kα radiation ($h\nu$ = 1486.6 eV). The analysis depth is 5 nm, and the analysis area represents an ellipse of 200 × 400 μm^2. A Cu double tape was used to fix the powder on the sample holder. In order to avoid any contamination and air contact after SO_2 adsorption, the samples were prepared in a glovebox and transferred into the glovebox which is directly connected to the spectrometer (H_2O/O_2 < 5 ppm) using a transfer vessel. The core peaks were recorded with a pass energy of 20 eV and an

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

energy step of 0.1 eV. A neutralizer gun, which sprays low-energy electrons over the sample surface to minimize the surface charging, was employed for charge compensation. XPS spectra processing and quantification was obtained using CASA XPS software after Shirley-type background subtraction. Quantification of surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors.[20]

Scanning Electron Microscopy. An Auger JEOL JAMP 9500F spectrometer was used for SEM.

In order to analyze both the surface and the core of the bare material, samples were cut with a JEOL IB-09010CP cross polisher under a controlled atmosphere of nitrogen in a glovebox. For this, the β(III)-CoOOH powder was mixed with isopropanol−carbon to ensure a low-charge effect and then deposited on a silicon wafer. The wafer as well as the powder-matrix carbon mixture was then cut with argon plasma of 6 kV and 150 μA. The cutting depth of the sample is about 100 μm.

The cut sample was then directly transferred from the glovebox to the Auger spectrometer for analysis using a transfer vessel.

The SEM images highlighting the morphology of β(III)-CoOOH were carried out under ultrahigh-vacuum conditions ($<2 \times 10^{-7}$ Pa). An acceleration voltage of 20 kV and a current beam of 4 nA have been used.

Specific Area. The SSA of the β(III)-CoOOH material was determined using Micromeritics ASAP 2010 and with the Brunauer−Emmett−Teller (BET) theory. For this, gas adsorption of N_2 was carried out at a temperature of 77.300 K.

Gas Probe Adsorption. The SO_2 adsorption was carried out with a Micromeritics Autochem 2920 Analyzer in four steps: (i) the reactor was cleaned by heating at 500 °C for 1 h under argon flow, (ii) the β(III)-CoOOH powder (m = 0.050 g) was introduced in this reactor and was cleaned of adsorbed species under argon flow at 80 °C for 1 h, (iii) the adsorption of SO_2 was performed under helium flux containing 1000 ppm of SO_2 with a flow of 50 mL min^{-1}. The adsorption has been maintained for 5, 15, 30, 45, and 60 min, and (iv) finally, a desorption step of physisorbed species has been conducted at 80 °C under helium flow for 1 h.

Each series of samples was investigated three times in order to check the reproducibility of the adsorption mechanism. After adsorption, β(III)-CoOOH powder is stored in a glovebox under a controlled atmosphere until it is analyzed. The SO_2 desorption is monitored as a function of time (see Figure S1) and the maximum storage time of the sample in the glovebox between adsorption and XPS analysis can be set at one week to avoid any SO_2 desorption.

A SO_2 gaseous probe was chosen because sulfur is not present in the material and also exhibits a large B.E. scale. The adsorption of gas probes, such as SO_2, makes it possible to determine both the nature and the concentration of the active sites on the surface,[21,22] either acid−base or redox engaged in redox surface reactions, associated to the Faradaic process, and electrostatic adsorption associated to capacitive storage. Indeed, if SO_2 molecules are adsorbed on the surface in sulfite species (SO_3^{2-}), the active sites are basic. On the other hand, if SO_2 molecules are adsorbed in sulfate species (SO_4^{2-}), the active sites are oxidizing. The content of adsorbed species is determined from XPS analysis through the area ratio between the S 2p and the Co 2p core peaks. The adsorption mode is assigned depending on the S 2p core peak binding energy. A binding energy (B.E.) of the S $2p_{3/2}$ core peak at 167.5 eV is characteristic of sulfite species, and the formation of sulfate species is characterized by a B.E. of 169.0 eV.[21,22] Due to the ultrahigh-vacuum conditions of XPS analyses, only the chemisorbed species are detected as the interactions involved in physisorption are too weak.

Theoretical Calculations. All calculations were performed using the plane wave density functional theory (DFT) approximation available in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).[23,24] The electronic wave functions were described in the projected augmented wave formalism[25] using a spin-polarized electronic density within the generalized gradient approximation, using the Perdew−Wang−Ernzerhof functional.[26] An energy cutoff of 500 eV was used to define the plane wave basis set, and the Brillouin zone integration was sampled using 8 × 8 × 2 and 2 × 2 × 1 k-points grids for bulk and slab calculations, respectively. To account for the strongly localized character of 3d-electrons of cobalt atoms, DFT + U calculations were implemented using a Hubbard correction in the framework of the rotationally invariant approximation of Dudarev et al.[28] According to previous studies on cobalt oxides,[29,35,36] we performed DFT + U calculations with U = 3.3 eV.

β(III)-CoOOH exhibits a hexagonal structure and crystallizes in an $R\bar{3}m$ space group with lattice parameters $a = b$ = 2.84 Å and c = 13.16 Å.[31] After a full relaxation of the system (shape, volume, and ion positions), optimized lattice parameters are $a = b$ = 2.874 Å and c = 13.027 Å, the shape of the cell being unchanged. The deviation of the computed lattice parameters from the experimental ones is less than 1% (see Table S2). The computed density of states of the bulk agrees with the XPS valence band, which enforces the accuracy of our computation level and Hubbard correction, see Figure S2.

In this work, we considered the low index (001), (110), (012), (015), and (101) crystalline surfaces represented using slab models. These slab models were built from the optimized bulk structure and consisted in the stacking of several atomic layers perpendicularly to the considered surface plane. A vacuum volume of 15 Å height was left free in the direction perpendicular to the surface plane to quench spurious interaction between periodic images. The thickness of the slabs was chosen such that bulk properties were obtained at the central atomic layers. Some of these slabs correspond to polar surfaces of tasker type 3.[32] To avoid the formation of any electrostatic dipole, all slabs are built to be symmetric either from a center of symmetry or a mirror plane at the center of the cell. A full description of the five slabs, Figure S8, is available in the Supporting Information. All the atomic positions were relaxed except for the atoms of the central layer to avoid slab translations in the unit cell. All cobalt atoms surrounded by six oxygen atoms in an octahedral geometry, as in the bulk, were considered to be in a low spin state $(t_{2g})^6(e_g)^0$. The spin states of undercoordinated cobalt atoms were explored by probing different electronic configurations, keeping a ferromagnetic ordering between atoms.

The surface formation energies were calculated from the following equation

$$E_{\text{surf}}^{hkl} = \frac{1}{2S}(E_{\text{slab}}^{hkl} - nE_{\text{bulk}})$$

where E_{surf}^{hkl} and E_{bulk} correspond to the energies of the optimized slab and bulk energies, respectively. S is the area of the surface of the slab and n is the number of bulk formula units in the slab model.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

SO_2 adsorption was carried out on top of the slab models. The formation of sulfite and sulfate species corresponds to top and bridge adsorption sites, respectively. The adsorption energies were computed from

$$E_{ads} = E^{hkl}_{slab+SO_2} - E^{hkl}_{slab} - E_{SO_2}$$

where $E^{hkl}_{slab+SO_2}$ corresponds to the energy of the slab with one SO_2 molecule adsorbed on the top atomic layer and E_{SO_2} is the energy of an isolated SO_2 molecule. This energy was computed by isolating a SO_2 molecule in a cubic box of 10 Å length.

The Bader decomposition of the charge and spin densities was performed using a finer grid for the electronic density around 0.03 Å.[33,34] The difference between the number of α and β electrons ($n_\alpha - n_\beta$) is reported as magnetic moment and labeled μ. These quantities are a valuable probe of the oxidation degrees of transition metal atoms. Calculations of atomic charges and magnetic moments were performed on an ensemble of benchmark cobalt oxide structures and are used as reference to discuss the results obtained on slab systems. The computational details and the results of these calculations are reported in the Supporting Information Section II.[38]

■ RESULTS AND DISCUSSION

***β*(III)-CoOOH Material before SO_2 Adsorption.** *Crystallographic Structure.* The X-ray diffraction (XRD) pattern presented in Figure 1 confirms that the synthesis leads to the formation of the pure rhombohedral CoOOH phase. All the reflections can be indexed in a hexagonal cell, with three CoO_2 slabs per cell leading to the $R\bar{3}m$ space group and cell parameters: $a = b = 2.84$ Å and $c = 13.16$ Å.[31] The broad reflections reveal small coherent domains of ∼30 and ∼10 nm, calculated using the Scherrer equation on (003) and (110) reflections.[38]

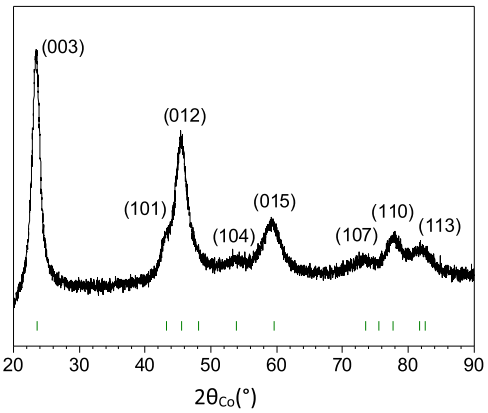


Figure 1. XRD pattern of the synthesized β(III)-CoOOH phase. Green ticks are the positions of reference peaks of ICSD-22285.

As detailed in the Materials and Methods section, the exact chemical composition of the cobalt oxyhydroxide was determined on the basis of the H/Co and Na/Co ratio (ICP-OES and CHNS data) and the average oxidation state of cobalt (iodometric titration). These data, which are gathered in Table 1, lead to the following chemical formula for the material: $H_{0.84}{}^{+}Na_{0.06}{}^{+}(H_2O)_{0.19}Co^{3.10+}O_2$. However, for practical reasons, the material will be denoted as "CoOOH" all along the manuscript.

Morphology. Figure 2 reports the SEM and transmission electron microscopy (TEM) images obtained on uncut samples (Figure 2a−c) and cut sample with the cross polisher of β(III)-CoOOH (Figure 2d). The β(III)-CoOOH material consists of well-defined hexagonal platelets of about 60−100 nm length and 10 nm thickness.[8,16,39] The low thickness of those particles corresponds to the coherent domain size, whereas the length coincides with 2 or 3 crystallites merged together. The platelets coalesce to form aggregates of various sizes, from few to several tens of micrometers (Figure 2a,b). In Figure 2d, the SEM image of the cut sample provides information on the core of the agglomerates. The particles are randomly organized, and the material exhibits a very high porosity with the presence of many channels within the aggregates. The surface area of this material was estimated at about 110 m^2/g and is in the same order as for other CoOOH reported in the literature (between 55 and 241 m^2/g).[12,19,40,41] This surface area is an intermediate between the values obtained for materials used in batteries such as $LiCoO_2$ (up to 50 m^2/g)[42] and for carbon-based materials used in supercapacitors (∼1000−3000 m^2/g).[43,44] The synthesis method used in this work allows us to obtain the nanostructured CoOOH material with a large SSA, which is a key parameter to obtain good performances. Indeed, the electrolyte accessibility to the material surface, where the reactions engaged in the charge-storage mechanism take place, is governed by the material morphology.

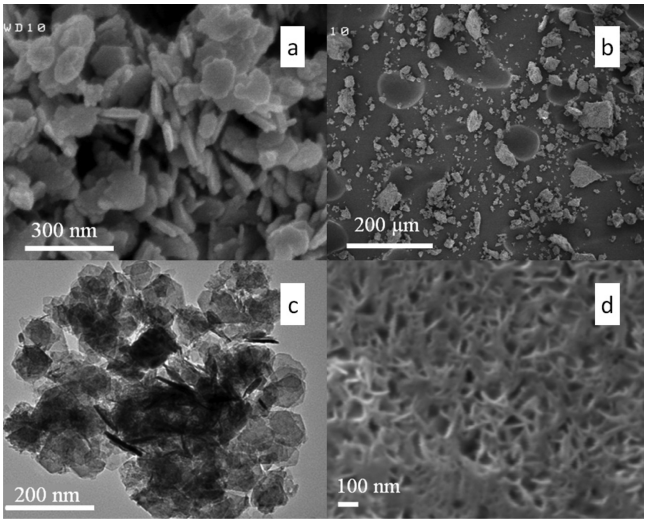


Figure 2. (a,b) SEM images, (c) TEM images, and (d) cross-sectional SEM image of the β(III)-CoOOH sample.

Table 1. Chemical Composition of the Synthesized CoOOH Phase

sample	atomic ratios H/Co	atomic ratios Na/Co	mean oxidation state of Co	chemical formula
β(III)-CoOOH	1.22	0.06	3.10	$H_{0.84}{}^{+}Na_{0.06}{}^{+}(H_2O)_{0.19}Co^{3.10+}O_2$

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

Surface Characterization. The survey spectra of all samples are displayed in Figure S3. The material surface contains cobalt, oxygen, carbon (contamination), and sodium (synthesis residue) elements. Sulfur is detected after adsorption.

All the spectra presented in this work were calibrated in the C 1s scale from the adventitious carbon at 285.0 eV. The XPS spectra of Co 2p, O 1s, and Na 1s of the bare β(III)-CoOOH compounds are shown in Figure 3.

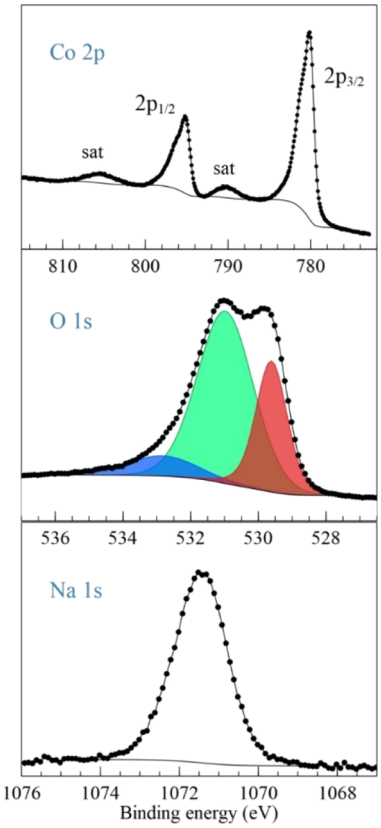


Figure 3. Co 2p, O 1s (red: oxide anion, green: adsorbed and bulk hydroxide and under coordinated oxide; and blue: water and adsorbed species), and Na 1s core peak spectra of the bare β(III)-CoOOH material.

For the Co 2p spectrum, two peaks are observed due to the spin−orbit coupling: the first at 780.3 eV corresponds to Co $2p_{3/2}$ [with a full width at half-maximum (fwhm) of 2.3 eV] and the second at 795.0 eV corresponds to Co $2p_{1/2}$. There are also two satellite peaks located at 790.3 and 805 eV, with an area corresponding to 7% of the associated main peaks Co $2p_{3/2}$ and Co $2p_{1/2}$. As previously reported in the literature,[30] the binding energy of the satellite peaks is efficient to estimate the presence of the Co^{2+} or $Co^{3+/4+}$ in oxide materials especially. The B.E. of the core and the satellite peaks confirms, here, the predominant presence of Co^{3+} on the material surface without excluding a contribution of Co^{4+}. The Co^{2+} species can be excluded as no satellite peak has been detected at 786 and 803 eV.[45,46] To get deeper in the determination of the cobalt valence, the signature of the Co 3s spectra has been checked. In the work of Dahéron et al.,[30] it is obvious that the cobalt valency can be easily identified by considering the Co 3s core peaks. The Co 3s spectrum of the sample before adsorption is reported in Figure S4b. The envelopes of the spectra are identical before and after adsorption and close to the envelope of the $LiCoO_2$ compound. Moreover, the main component is located at 103.0 eV and the fwhm is 3.2 eV, confirming that the Co^{3+} contributes in a major part to the signal.[30] The slight enlargement of the peak is the signature of a slight content of Co^{4+}.

According to ref 30, we can roughly estimate the Co^{4+} content in our samples. Dahéron et al. have reported that the satellite area for a pure Co^{3+} in $LiCoO_2$ is of 9.1%. Upon lithium deintercalation in $Li_{1-x}CoO_2$, the amount of Co^{4+} species increases and the satellite area decreases concomitantly with the enlargement (fwhm) of the Co 2p core peaks to reach, respectively, 4.6% and 3.2 eV for the CoO_2 material composition. Therefore, these two criteria can be a tool to determine the range of Co^{4+} content. The fine decomposition of the Co 2p spectrum of the β(III)-CoOOH sample before adsorption provides a satellite relative area of ∼7% and an fwhm of 2 eV for the Co $2p_{3/2}$ main peak. Thus, from Table 1 of ref 30, we estimate that the cobalt valency is between the valency of $Li_{0.99}Co^{3.01+}O_2$ and $Li_{0.94}Co^{3.06+}O_2$. We thus determine that our material contains roughly 1−6% of Co^{4+}. This result is consistent with the results obtained by iodometric titration showing an average oxidation state for cobalt of +3.1 (approximately 10% of Co^{4+}).

The O 1s spectrum can be decomposed into three components at 529.5, 531.2, and 533.0 eV. The component at 529.5 eV is assigned to the bulk O^{2-}, referring to the oxide part of the material. According to the chemical formula $H_{0.84}Na_{0.06}CoO_2$, 0.19 H_2O, the OH and O^{2-} environments in the bulk should be equivalent with a nominal ratio Co/O of 1:2. However, the Co/O^{2-} ratio is 1:0.94 while the Co/$O_{531.2eV}$ ratio is 1:2.21. Thus, the O 1s component at 531.2 eV can be attributed to the hydroxyl groups located in the bulk as well as to adsorbed OH and potentially under coordinated surface oxygen atoms at the surface of aggregates. The last component at 533.0 eV corresponds to the presence of water and adsorbed species. These attributions of the different components agree with the results of previous studies carried out on cobalt oxyhydroxide.[27,31,37]

The detection of Na in the sample is due to the presence of a few sodium atoms between the nanosheets and also due to the synthesis conditions (see the Materials and Methods section).

Surfaces. Electronic structure calculations were implemented to deepen the knowledge of the electronic properties of the bare surfaces and to complete the experimental results. As reported in Table S2 in the Supporting Information, for the β(III)-CoOOH relaxed bulk structure, the Co−O bond length is 1.92 Å, the atomic charge of the cobalt atom is 1.31e, and the most stable spin state is the low spin state with no magnetic properties due to a $(t_{2g})^6(e_g)^0$ configuration. We considered the (001), (110), (012), (015), and (101) crystalline surfaces, which correspond to the more intense peaks on the XRD diagram, and built slab models associated to each surface. The computed surface formation energies are gathered in Table 2. The structural data of the slabs are presented in Table S3. Figure 4 presents the side views of the (001), (110), and (012) slab models along with the electronic configuration of the cobalt atom in the central and the top cobalt atomic layer. The same representations are available in the Supporting Information (Figure S8) for slab models (015) and (101).

The lowest surface formation energy is obtained for the (001) slab model, which corresponds to the plane

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

Table 2. Surface Formation Energies, E_{surf}^{hkl}, Computed from the Slab Models in J m^{-2}

slab	E_{surf}^{hkl} (J m^{-2})
(001)	0.593
(110)	0.784
(012)	1.33
(015)	2.40
(101)	2.88

perpendicular to the stacking direction of β(III)-CoOOH sheets in the bulk. In this slab, Figure 4a, the cobalt atoms are in the same ML_6 environment as the bulk. All cobalt atoms of the slab exhibit the same electronic and geometric characteristics as those of the bulk. For the (001) slab, the Co−O bond lengths are 1.92 Å and the cobalt atoms exhibit a charge of 1.32e and a zero magnetic moment associated to the low spin state of a Co^{3+} species.

The formation of the (012) surface leads to the loss of one Co−O bond, and thus, cobalt atoms on the top surface layer are in an ML_5 environment, Figure 4b. The length of the Co−O bond roughly perpendicular to the surface plane is 2.02 Å, longer than the bulk one, while the other four Co−O bond lengths are 1.90 Å, as in the bulk. This environment leads to a degeneracy break of the e_g orbitals and the cobalt atoms exhibit a magnetic moment of 1.94 μ_B associated with an electronic charge of 1.32e. According to the reference calculations, see Figure S11 in the Supporting Information, these results correspond to a Co^{3+} species in an intermediary spin configuration, as depicted in Figure 4b. For the (015) and (101) slab models, the cobalt atoms on the top atomic layer are also in an ML_5 environment with atomic charges of 1.39e and 1.35e and magnetic moments of 2.01 and 1.97 μ_B, respectively. These results also correspond to Co^{3+} species as already observed for the (012) slab model. In the following, the ML_5 environment of Co with a degree of oxidation +III

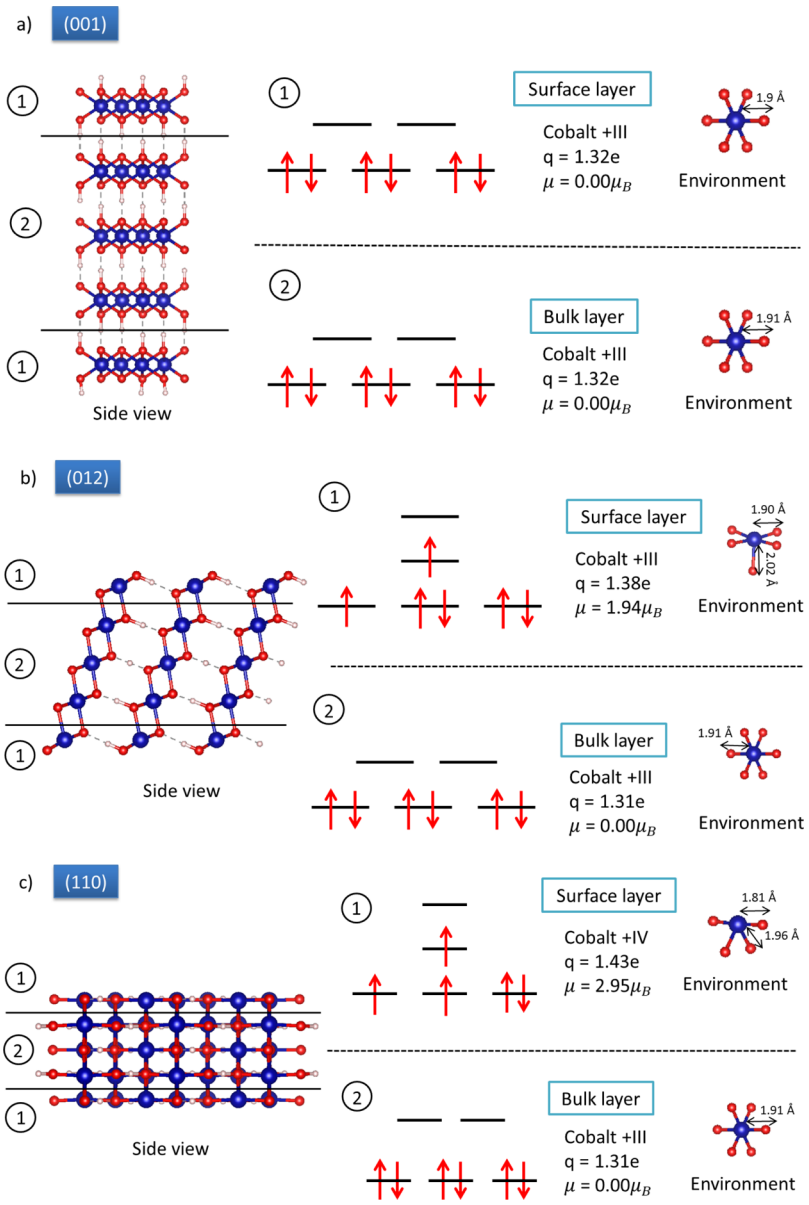


Figure 4. (a) Slab (001) and the electronic configuration of Co, (b) slab (012) and the electronic configuration of Co, and (c) slab (110) and the electronic configuration of Co for β(III)-CoOOH.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

will be represented by the (012) slab model as it corresponds to the most stable surface compared to (015) and (101) slab models. The cleavage of the bulk along the (110) surface leads to the breakage of two Co−O bonds, and cobalt atoms on the top surface layer are thus in an ML_4 environment, as shown in Figure 4c. The length of the two Co−O bonds in the surface plane is 1.81 Å, while the length of the two remaining bonds is 1.96 Å. The cobalt atoms of the top surface layer exhibit a magnetic moment of 2.95 μ_B, along with a charge of 1.43e, higher than the bulk one. According to the reference calculations, see Figure S10 in the Supporting Information, these results agree with a Co^{4+} species in an intermediary spin state, as shown in Figure 4c. The presence of these Co^{4+} species agrees with the observation from XPS characterization (Figure 3).

In conclusion of these results on the bare material, both experimental (XPS and ICP/iodometric titration) and computational methods demonstrate that β(III)-CoOOH can be described as a material with a cobalt mixed oxidation state containing a major proportion of Co^{3+} and a minor proportion of Co^{4+} (1−6%). The theoretical calculations on the slab models specify the conditions of the presence of Co^{4+} that plays a crucial role in the final properties of this material. In particular, it is known that the Co^{4+} species are responsible for the good electronic conductivity of the material.[17,47−49]

In the following, we will focus on the (001), (110), and (012) surfaces. These three slab models correspond to the most stable surfaces and allow us to consider three different cobalt environments on the top atomic layer, namely, ML_4, ML_5, and ML_6. These chemical environments may be associated to the available reactive sites on the surface of the β(III)-CoOOH material.

β(III)-CoOOH Material after SO_2 Adsorption. *Surface Investigation.* The purpose of subjecting the material to a SO_2 gas flux was to determine the nature and the concentration of the active sites on the surface. A follow-up of the S/Co ratio (Figure 5a) as a function of the exposure time (5, 15, 30, 45, and 60 min) to the SO_2 gas flow was carried out by XPS analysis from the S 2p (Figure 5b) and Co 2p (Figure S4a) core peaks. The quantifications extracted from XPS analyses are available in the Supporting Information (Table S1).

The Co 2p core peak spectra remain unchanged for any SO_2 exposure time, which means that there are no detectable changes in the oxidation state of cobalt upon the adsorption (see Figure S4a).

Figure 5a reports the evolution of the adsorbed species content as a function of the SO_2 exposure time by checking the S/Co at. % ratio. Three steps can be identified according to the noticeable slope changes. In step 1, the S/Co ratio values increase rapidly up to an exposure time of 15 min. The SO_2 gaseous probes are gradually adsorbed on the surface of the aggregates. Then (step 2), from 15 to 30 min of exposure time, no more SO_2 is adsorbed on the surface samples, which corresponds to the saturation of the sample surface. The nature of the adsorbed species has been determined according to the S 2p spectra. They exhibit a main doublet and a minor one, with a S $2p_{3/2}$ component located, respectively, at 166.9 and 168.7 eV, assigned to the sulfite and sulfate species. The sulfate species associated to the redox adsorption mechanism represent 90% of the whole surface active sites. The oxygen atoms from adsorbed SO_2 molecules lead to an increase in the O 1s component located at 531.1 eV (see Figure S5). Beyond 30 min (step 3), the S/Co ratio values increase again. The

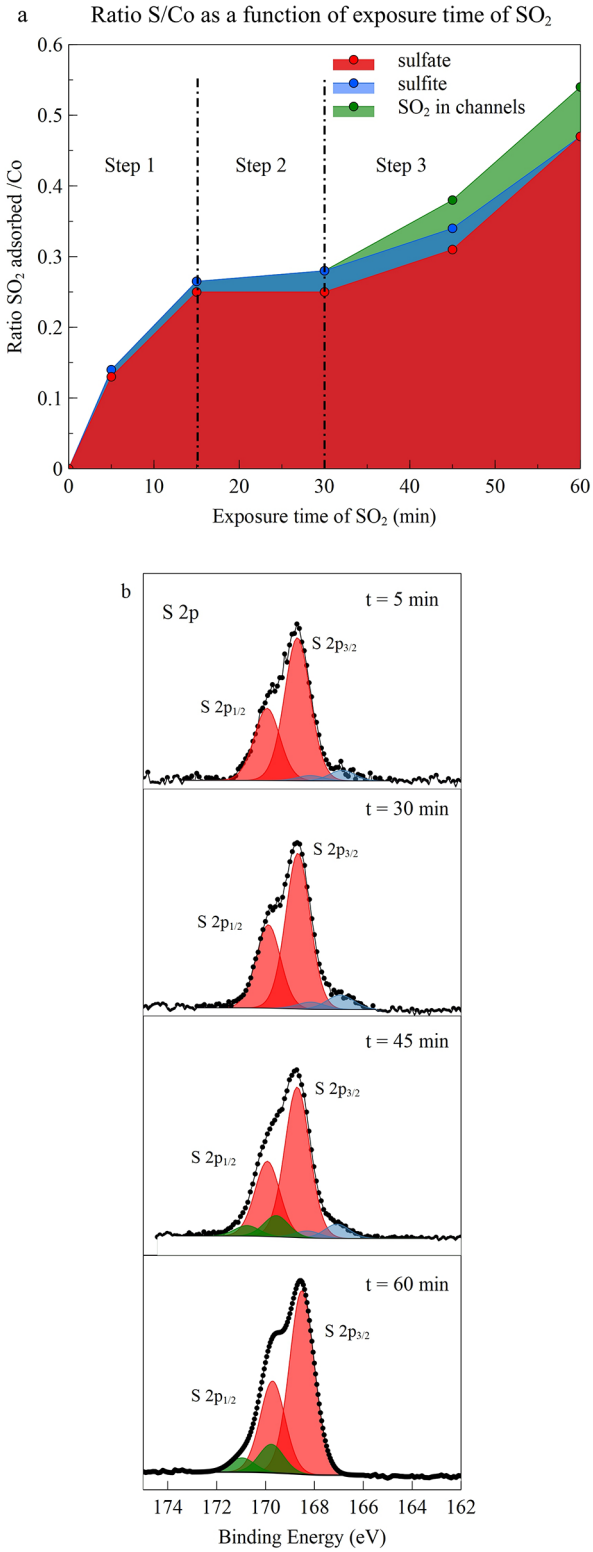


Figure 5. (a) Ratio SO_2 adsorbed/Co and (b) S 2p core peaks for an exposure at the SO_2 flow for 5, 30, 45, and 60 min.

main adsorption mode is still redox (B.E. S $2p_{3/2}$ = 168.7 eV) with a small contribution of the acid−base mechanism (B.E. S $2p_{3/2}$ = 166.9 eV) linked with the detection of sulfite species. A third doublet is also appearing on the S 2p spectra at B.E. S $2p_{3/2}$ = 170.5 eV (see Figure 5b).

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

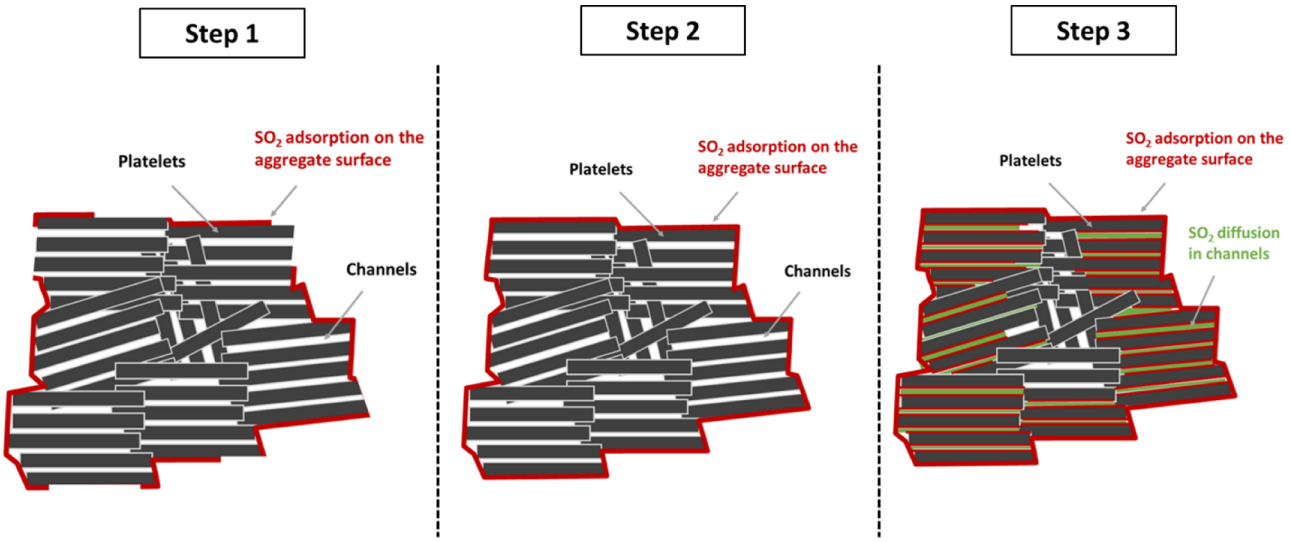


Figure 6. Schematic view of a β(III)-CoOOH aggregate upon adsorption.

From Figure 5a, we understand that the whole available active sites (basic and redox) located on the aggregate surface have reacted with the SO_2 gaseous probes (step 2). In addition, after reaching pseudo-equilibrium, the SO_2 chemisorption continues with the detection of a third sulfur species. To explain this phenomenon, note that samples revealed the presence of channels induced by platelet disorganization with each other (Figure 2d). A schematic view of the location of the SO_2 adsorption in the three zones is presented in Figure 6. Since the active sites located on the aggregate surface have been saturated by SO_2 chemisorption, the SO_2 molecules could diffuse inside the aggregates, through the channels. Thus, the chemisorption may take place on the basic and redox active sites of the intra-aggregate surface. Moreover, the third sulfur species, according to the doublet in the S 2p spectra located at B.E. S $2p_{3/2}$ = 170.5 eV, could be explained by the formation of multilayer adsorption of trapped SO_2 molecules resulting in their diffusion in the channels (Figure 6). As a result, sulfur atoms of these trapped gaseous probe molecules may have interactions with second neighbor oxygen atoms, which impacts the electronic structure of sulfur atoms and therefore their B.E., resulting in the appearance of this new higher binding energy component.[50]

These hypotheses were confirmed by exposing the samples to SO_2 pulse chemisorption analysis. This experiment makes it possible to send a well-defined quantity of SO_2 (0.5 cc of reactive gas) and follow the SO_2 consumption by the material. In the pulse chemisorption experiment, the exposure time is very short which limits the gaseous probe diffusion inside the aggregates. The surface saturation has been reached after 45 pulses of 5% SO_2/He. The sample was then analyzed by XPS. We determined that the S/Co ratio value reaches 0.28. This ratio fits well with the S/Co ratio value of the plateau (step 2). We can thus confirm that the step 2 is related to the saturation of the surface of the aggregates.

Modeling of SO_2 Adsorption. The adsorption of the gas probe was investigated from a computational approach by adsorbing a SO_2 molecule on the top atomic layer of the (001), (012), and (110) slab models. We considered the adsorption of the SO_2 molecule on top of an oxygen atom, corresponding to the formation of sulfite species, and in a bridge configuration, between two oxygen atoms, corresponding to the formation of a sulfate species. To avoid periodic image interactions between SO_2 molecules, we followed a supercell approach and a slab with an in-plane length of about 10 Å was built. This leads to a low coverage of the surface, the S/Co ratio being around 3%, with a weak interaction between the SO_2 molecule and its periodic image. Then, the positions of all atoms were relaxed to compute the adsorption energies. The electronic charge transfer from the SO_2 molecule toward the slab was computed using the Bader's charges.

The computed adsorption energies and the charge transfer after SO_2 adsorption are presented in Table 3. On the (001) surface, the formation of sulfate species is an endothermic reaction while sulfite species appear to be unstable. On the (012) and the (110) surfaces, the adsorption of both sulfite and sulfate species is an exothermic reaction. In agreement with previous studies,[13,35] the formation of sulfate species is accompanied by a charge transfer of about 1.1−1.2e toward the surface, associated to a redox reaction, while a low charge transfer from the surface is obtained in the case of the formation of sulfite species.

Table 3. Adsorption Energy and Electronic Transfer on Surfaces (001), (110), and (012) of β(III)-CoOOH

surface	species	E_{ads} (eV)	Δq SO_2
(001)	sulfate	0.68	1.12
(001)	sulfite	no adsorption on the surface	
(110)	sulfate	−3.06	1.16
(110)	sulfite	−1.35	−0.12
(012)	sulfate	−0.95	1.12
(012)	sulfite	−0.14	−0.11

On both (012) and (110) surfaces, the formation of sulfate species is favored. However, on the (012) surface, the adsorption energies rather correspond to week interactions and might not be strong enough to be detected by XPS under ultravacuum conditions. On the contrary, on the (110) surface, the adsorption energies correspond to chemisorption. These results let us assume that the reactivity of the β(III)-CoOOH material is determined by the presence of the surface of undercoordinated cobalt atoms in Co^{4+} oxidation degrees. Indeed, the active sites on (001) or (012) surfaces, which

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

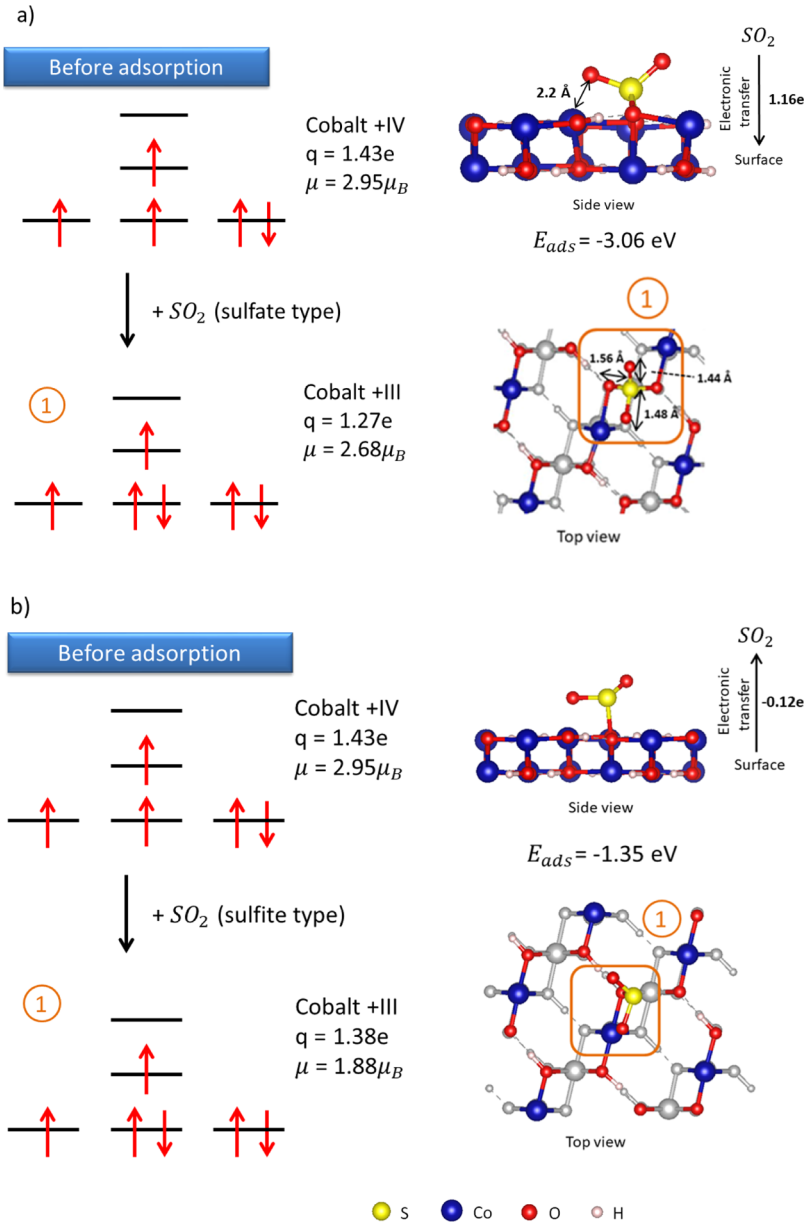


Figure 7. (a) Sulfate and (b) sulfite adsorption modes on the (110) surface of β(III)-CoOOH.

exhibit Co^{3+} species, lead to a weak reactivity or the absence of reactivity while the (110) surface, with Co^{4+} species, leads to strong adsorptions. As a consequence, we will focus on the adsorptions on the (110) surface and analyze the electronic processes taking place when a SO_2 adsorption occurs. The electronic configuration of cobalt atoms and the top and side view of the system after SO_2 adsorption are depicted in Figure 7 for sulfite and sulfate adsorption.

In the case of the sulfate adsorption, the magnetic moments of the two cobalt atoms bonded to the adsorption site (cobalt atoms surrounded in orange in Figure 7a) decrease from 2.95 μ_B to 2.67 μ_B, while the atomic charges decrease from 1.43 to 1.27e and the total number of unpaired electrons decreases by an amount of 2 electrons. These results agree with the transfer of formally two electrons from the SO_2 molecule to the slab and the reduction of the two cobalt atoms from Co^{4+} to Co^{3+} species with an intermediary spin configuration, the electrons coming from SO_2, completing the t_{2g} states of the cobalt atoms, see Figure 7a. According to our reference calculations, Figure S13 in the Supporting Information, the magnetic moment and the charge of the cobalt atoms agree with a Co^{3+} species. Moreover, a secondary interaction between an adsorbed oxygen and a surface cobalt atom is present due to the orientation of the molecule toward the surface. This interaction completes the coordination sphere of the cobalt with a bond length of 2.21 Å, knowing that the Co−O bond lengths in the bulk are 1.90 Å.

In the case of the formation of sulfite species, Figure 7b, the SO_2 molecule is bonded to one oxygen atom and stabilized by interactions between the two oxygen atoms of SO_2 and one cobalt atom and one hydrogen atom of the surface. The bond length between the oxygen atom of SO_2 and the hydrogen atom of the surface is 2.45 Å corresponding to a weak interaction. The bond length between the cobalt atom of the surface layer and the oxygen atom of SO_2 is 2.04 Å. This is close to the Co−O bond length in the bulk and thus completes

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

the coordination sphere of this cobalt atom. The final environment of this cobalt atom is thus ML_5 and its magnetic moment decreases from 2.95 μ_B to 1.88 μ_B while its charge decreases from 1.43e to 1.38e. These results are really close to the previous calculations on the (012) slab model with a cobalt atom in an ML_5 environment, see Figure 4b, and correspond to Co^{3+} species. Contrary to the case of the sulfate species formation, in this case, the reduction of the Co^{4+} is not associated to the oxidation of the sulfur atom of SO_2 but to an interaction between one lone pair of an oxygen atom from the SO_2 molecule and the surface. As a consequence, from the point of view of the probe, it is not a redox process because no electron transfer takes place.

To conclude on the adsorption of SO_2 on the β(III)-CoOOH material, we showed that the formation of sulfate species is favored while sulfite species are obtained in a lesser extent. Three slab models were investigated in the computational approach in order to consider different local environments of the cobalt atom on the atomic surface layer. These local environments and the associated cobalt species are the key factor of the surface reactivity and correspond to a microscopic view of the overall electrochemical behavior. The reactivity of the surface is mainly associated to a redox mechanism and depends on the environment and the oxidation degrees of the cobalt surface atoms. ML_6 and ML_5 environments associated to Co^{3+} species lead to a weak or an absence of reactivity. On the contrary, the presence of an ML_4 environment with Co^{4+} species leads to a strong chemisorption and redox mechanism. This kind of redox reactivity agrees with the pseudo-capacitive behavior of the β(III)-CoOOH electrode material and we showed that it is linked to undercoordinated cobalt species with high oxidation degrees, namely, Co^{4+}. Moreover, these species might be available at the surface of the particle aggregates or inside the channels between aggregates. In order to enhance the redox reactions involved in pseudo-capacitive processes, such Co^{4+} species should be favored in the synthesis of electrode materials, either via the growth of particles with a specific morphology (rods) exhibiting a large amount of surface such as the (110) surface associated to the cleavage or two Co−O bonds (ML_4 environment) or the presence of defects leading to the formation of Co^{4+} species on top of more likely surfaces such as the (001) surface.

■ CONCLUSIONS

The aim of this work was to investigate the surface reactivity of the β(III)-CoOOH materials from both experimental and computational approaches. Adsorption of gaseous probe molecules (SO_2) followed by XPS analyses were implemented in parallel with DFT + U periodic calculations of the bulk and several surfaces of the β(III)-CoOOH materials.

We showed that the synthesis of the material leads to the formation of disordered aggregates of β(III)-CoOOH small platelets of length 60−100 nm. The cobalt atoms at the surface are Co^{3+} species with a small amount of Co^{4+} species (1−6%). The disordered morphology of the aggregates leads to kinetics of the SO_2 adsorption that takes place in three steps. The first step consists in the adsorption around the aggregates, followed by a latency period preceding the last step corresponding to the adsorption of SO_2 molecules in the channels inside the aggregates. From XPS analysis, we observed that sulfate species (redox sites) are favored at the surface of the aggregates and inside the channels while sulfite species (basic sites) are observed in a lesser extent. From the surface and adsorption calculations, we conclude that the reactivity of the surface is associated with the presence of undercoordinated ML_4 Co^{4+} species. Such Co^{4+} cobalt species might be obtained either through a specific morphology of the material (rods) that leads to an important proportion of surface such as the (110) surface associated to the cleavage or two Co−O bonds or from the formation of defects on top of more likely surfaces such as the (001) one.

This points out the structural characteristics for which we could expect to optimize the surface reactivity of β(III)-CoOOH. Therefore, it appears that the development of material with the [110] growing direction or a large proportion of surface defects should enhance the adsorption capacity and thus increase the electrochemical performances.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.1c00041.

Complementary XPS results and complementary data on cobalt oxide bulk and surfaces from DFT calculations (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Germain Salvato Vallverdu − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France;* orcid.org/0000-0003-1116-8776; Phone: +33 5 59 40 78 51; Email: germain.vallverdu@univ-pau.fr

Liliane Guerlou-Demourgues − *CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France; ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France;* orcid.org/0000-0002-0653-2572; Phone: +33 5 40 00 27 25; Email: liliane.guerlou-demourgues@enscbp.fr

Authors

Alexia Lemoine − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France*

Ronan Invernizzi − *CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France*

Lénaïc Madec − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France;* orcid.org/0000-0002-7681-1681

Jacob Olchowka − *CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France; RS2E, Réseau*

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France; ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France; orcid.org/0000-0001-7430-0266

Isabelle Baraille − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France*

Delphine Flahaut − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France; RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France;* orcid.org/0000-0001-6787-2928

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the financial support of Région Nouvelle Aquitaine. The theoretical calculations were performed using HPC resources from GENCI-CINES (grant A0080806920) and the Mesocentre de Calcul Intensif Aquitain (MCIA).

■ REFERENCES

(1) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845−854.

(2) Choudhary, N.; Li, C.; Moore, J.; Nagaiah, N.; Zhai, L.; Jung, Y.; Thomas, J. Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605336.

(3) Shao, Y.; El-Kady, M. F.; Sun, J.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhu, M.; Wang, H.; Dunn, B.; Kaner, R. B. Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9233−9280.

(4) Lin, Z.; Goikolea, E.; Balducci, A.; Naoi, K.; Taberna, P. L.; Salanne, M.; Yushin, G.; Simon, P. Materials for Supercapacitors: When Li-Ion Battery Power Is Not Enough. *Mater. Today* **2018**, *21*, 419−436.

(5) Nguyen, T.; Montemor, M. d. F. Metal Oxide and Hydroxide−Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801797.

(6) Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy Environ. Mater.* **2019**, *2*, 30−37.

(7) Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A5185−A5189.

(8) 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*, 7832−7842.

(9) Xia, H.; Shirley Meng, Y.; Yuan, G.; Cui, C.; Lu, L. A Symmetric RuO2/RuO2 Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15*, A60.

(10) 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*, 1502−1505.

(11) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO_2 as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2171.

(12) 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*, 2240−2249.

(13) Andreu, N.; Baraille, I.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Loudet, M.; Gonbeau, D. New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20332−20341.

(14) Quesne-Turin, A.; Vallverdu, G.; Flahaut, D.; Allouche, J.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Morphology and Surface Reactivity Relationship in the Li1+xMn2−XO4 Spinel with x = 0.05 and 0.10: A Combined First-Principle and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44922−44930.

(15) Quesne-Turin, A.; Flahaut, D.; Croguennec, L.; Vallverdu, G.; Allouche, J.; Charles-Blin, Y.; Chotard, J.-N.; Ménétrier, M.; Baraille, I. Surface Reactivity of Li2MnO3: First-Principles and Experimental Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44222−44230.

(16) 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*, 6670−6677.

(17) Butel, M.; Gautier, L.; Delmas, C. Cobalt oxyhydroxides obtained by "chimie douce" reactions: structure and electronic conductivity properties. *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 271−284.

(18) 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*, 17212−17248.

(19) Wen, W.; Liang, D.; Cheng, J.-P.; Wu, J.-M. CoOOH Ultrafine Nanoparticles for Supercapacitors. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 70947−70951.

(20) Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487eV. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129−137.

(21) 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*, 6629−6636.

(22) Guimon, C.; Gervasini, A.; Auroux, A. XPS Study of the Adsorption of SO 2 and NH 3 over Supported Tin Dioxide Catalysts Used in de-NOx Catalytic Reaction. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10316−10325.

(23) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal−Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 14251−14269.

(24) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169−11186.

(25) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59* (3), 1758−1775.

(26) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865−3868.

(27) Chen, Z.; Kronawitter, C. X.; Yeh, Y.-W.; Yang, X.; Zhao, P.; Yao, N.; Koel, B. E. Activity of Pure and Transition Metal-Modified CoOOH for the Oxygen Evolution Reaction in an Alkaline Medium. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 842−850.

(28) Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1998**, *57*, 1505−1509.

(29) Kramer, D.; Ceder, G. Tailoring the Morphology of LiCoO2: A First Principles Study. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (16), 3799−3809.

(30) Dahéron, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Ménétrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO 2 to CoO 2 Investigated by XPS. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 583−590.

(31) Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111−119.
(32) Tasker, P. W. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, *12* (22), 4977.
(33) Tang, W; Sanville, E; Henkelman, G A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (8), 084204.
(34) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jonsson, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36* (3), 354−360.
(35) Vallverdu, G.; Minvielle, M.; Andreu, N.; Gonbeau, D.; Baraille, I. First Principle Study of the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides LiMO2 (M = Ni, Mn, Co). *Surf. Sci.* **2016**, *649*, 46−55.
(36) Chen, J.; Selloni, A. First Principles Study of Cobalt (Hydr)Oxides under Electrochemical Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20002−20006.
(37) Chen, Z.; Kronawitter, C. X.; Waluyo, I.; Koel, B. E. Investigation of Water Dissociation and Surface Hydroxyl Stability on Pure and Ni-Modified CoOOH by Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 810−817.
(38) Scherrer, P. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math-Phys. KI* **1918**, 98−100.
(39) Tang, C. Exfoliation et réempilement d'oxydes lamellaires à base de manganese et de cobalt pour electrodes de supercondensateurs. Ph.D. Dissertation, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2017.
(40) 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*, 12833−12840.
(41) 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. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *747*, 130−135.
(42) Liao, D.-q.; Xi, X.-m. Study on the preparation of LiCoO2 by multiphase redox method. *Powder Technol.* **2014**, *253*, 146−151.
(43) Zhen-Yu, L.; et al. Improvement in the surface properties of activated carbon via steam pretreatment for high performance supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *404*, 88−93.
(44) El-Kady, M. F.; Strong, V.; Dubin, S.; Kaner, R. B. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science* **2012**, *335*, 1326−1330.
(45) Dedryvère, R.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Poizot, P.; Gonbeau, D.; Tarascon, J.-M. Contribution of X-ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of the Electrochemical Reactivity of CoO toward Lithium. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1056−1061.
(46) Kim, K. S. X-ray-photoelectron spectroscopic studies of the electronic structure of CoO. *Phys. Rev. B: Solid State* **1975**, *11*, 2177−2185.
(47) Godillot, G.; Guerlou-Demourgues, L.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Delmas, C. Original conductive nano-Co_3O_4 investigated as electrode material for hybrid supercapacitor. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, A139.
(48) Shaju, K. M.; Guerlou-Demourgues, L.; Godillot, G.; Weill, F.; Delmas, C. Strategies for Synthesizing Conductive Spinel Cobalt Oxide Nanoparticles for Energy Storage Applications. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1934.
(49) Godillot, G.; Guerlou-Demourgues, L.; Croguennec, L.; Shaju, K. M.; Delmas, C. Effect of Temperature on Structure and Electronic Properties of Nanometric Spinel-type Cobalt Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9065−9075.
(50) Lindberg, B. J.; Hamrin, K.; Johansson, G.; Gelius, U.; Fahlman, A.; Nordling, C.; Siegbahn, K. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Phys. Scr.* **1970**, *1*, 286−298.

https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00041
J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8570−8581

Surface Reactivity and Surface Characterization of Layered β(III)-CoOOH Material an Experimental and Computational Study

Alexia Lemoine[1], Ronan Invernizzi[2,3], Germain Salvato Vallverdu[1,3*], Lénaïc Madec[1,3], Jacob Olchowka[2,3,4], Liliane Guerlou-Demourgues[2,3,4*], Isabelle Baraille[1,3], Delphine Flahaut[1,3]

[1] Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR 5254, 64000 Pau, France

[2] CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France

[3] RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

[4] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France.

Corresponding authors

* germain.vallverdu@univ-pau.fr +33 5 59 40 78 51

* liliane.guerlou-demourgues@enscbp.fr +33 5 40 00 27 25

Table of contents

I. Experimental section from XPS analysis

In this part we report the complementary experimental results obtained from X-ray photoelectron spectroscopy study.

Figure S1: Comparison of the SO_2 adsorbed/Co ratio for samples analysed by XPS 2 days, 2 weeks and 1 month after the experiment

Figure S2: XPS valence band (orange), density of states modulated by photoionization cross-sections (black) and projected density of states on oxygen (red) and cobalt (blue) atomic orbitals.

Figure S3: Survey XPS spectra before and after an exposure at the SO_2 flow during 5, 30, 45 and 60 min

Figure S4:

a) Co 2p core peaks before and after an exposure at the SO_2 flow during 5, 30, 45 and 60 min

b) Co 3s core peaks before and after an exposure at the SO_2 flow during 5, 30 and 45 min

Figure S5: O 1s core peaks for an exposure time at the SO_2 flow during 5, 30, 45 and 60 min (red: oxide anion, green: adsorbed and bulk hydroxide, under coordinated oxide and SO_2 adsorbed)

Table S1: Binding energies and atomic percentages determined from XPS analysis for β(III)-CoOOH material before and after an exposure of the SO_2 flow during 5, 15, 30, 45 et 60 min.

II. Bulk calculations on β(III)-CoOOH

Hereafter are reported calculation results on bulk β(III)-CoOOH.

Table S2: Experimental (Exp.) and computed (Comp.) lattice parameters. Atomic charges and magnetic moments of atoms.

Figure S6: a) Bulk of β(III)-CoOOH material, b) planes (001), (110) and (012) in the β(III)-CoOOH

Figure S7: Structural parameters of slabs (001), (012), (110), (101) and (015) of β(III)-CoOOH

Table S3: Lattice parameters of slab models

Figure S8: Side view and electronic structure of cobalt atom on the top and the center atomic layer of slab models (015) and (101)

Table S4: Structures of CoO, β(III)-CoOOH, $LiCoO_2$ and CoO_2 compounds. Cobalt, oxygen, lithium and hydrogen atoms are in blue, red, green and white respectively.

Table S5: Spin states of Co in compounds $Co^{+II}O$, β(III)-$Co^{+III}OOH$ and $Co^{+IV}O_2$ in low spin, intermediate spin and high spin states

Table S6: Reference results of CoO

Figure S9: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms in CoO as a function of the Co-O bond length for low and high spin states.

Table S7: Reference results of CoO_2

Figure S10: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms of CoO_2 as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Table S8: Reference results of $LiCoO_2$

Figure S11: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms of $LiCoO_2$ as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Table S9: Reference results of CoOOH

Figure S12: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms of β(III)-CoOOH as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Figure S13: Comparison of the magnetic moments (left plot) and atomic charges (right plot) of cobalt atoms of $LiCoO_2$ and β(III)-CoOOH as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Experimental section from XPS analysis

The Figure S1 shows the SO_2/Co atomic ratio evolution as a function of exposure time for different delay between SO_2 gas probe adsorption and XPS analysis.

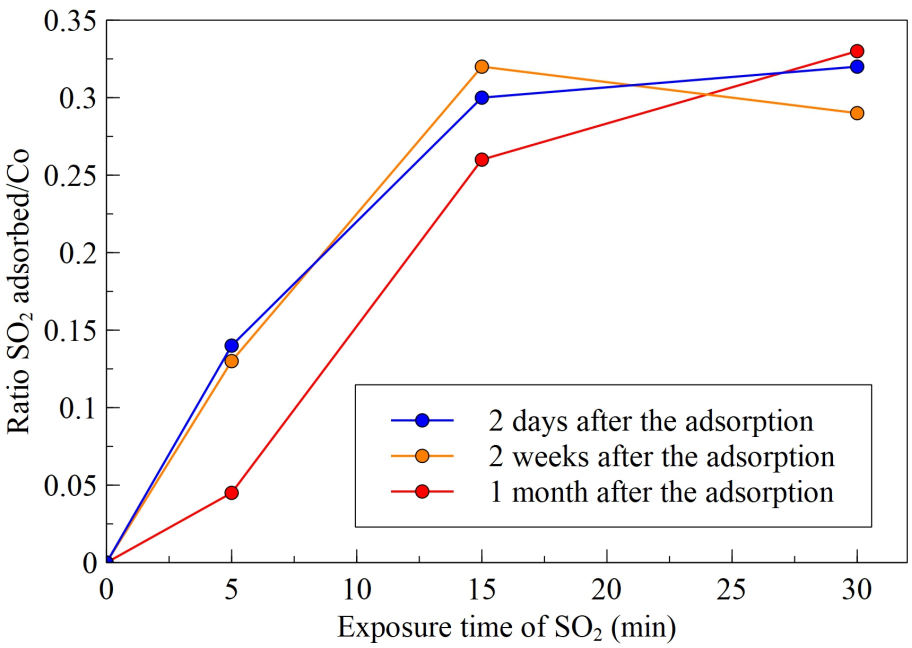


Figure S1: Comparison of the SO_2 adsorbed/Co ratio for samples analyzed by XPS 2 days, 2 weeks and 1 month after the experiment.

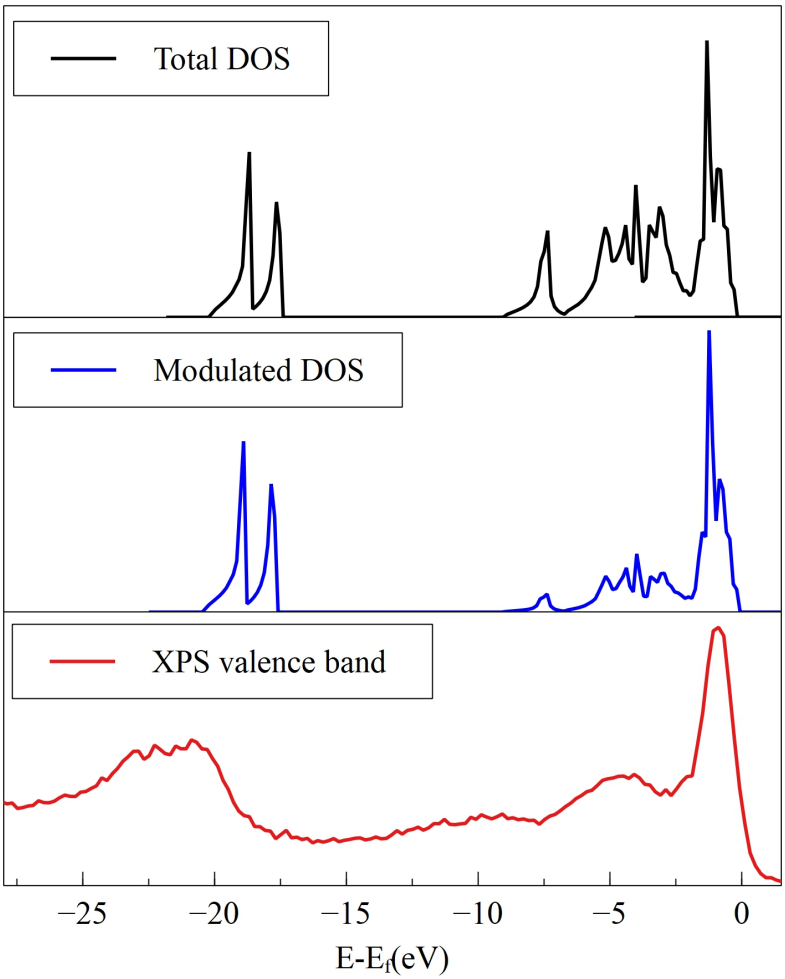


Figure S2: Total density of states (black), density of states modulated by photoionization cross-sections (blue) and XPS valence band (red)

In the spectra, there are two main regions: a first one between the Fermi level and -7.5 eV which corresponds to the contribution of O 2p and Co 3d, a second zone, between -17.0 eV and –25.0 eV corresponding to the contribution of O 2s, with two peaks due to the presence of two non-similar environments for the oxygen of the material. As mentioned in the manuscript, for the O 1s core peaks, one of the peaks refers to the oxygen contributing to the oxide part of the material and the second to the hydroxide part.

The difference between the two regions for the theoretical DOS is lower than the difference of the experimental BV because of the functional used in this work. Indeed, the electronic delocalisation is overestimated and in the case of the study of the β(III)-CoOOH material, the

metallic character is intensified. The important criterion in the comparison of DOS with BV is the width of the region between the Fermi level and -7.5e V, which are here similar.

The agreement between the experimental valence band and the theoretical density of states validates the choice of the value of the Hubbard correction used in the calculations.

In addition, the magnetic moment and Bader's charges of the cobalt atom are respectively $0.0\mu_B$ and 1.31e.

This allows us to deduce from the references established for cobalt that it is Co^{3+}, which is in agreement with the oxidation state determined from Co 2p core peak spectrum.

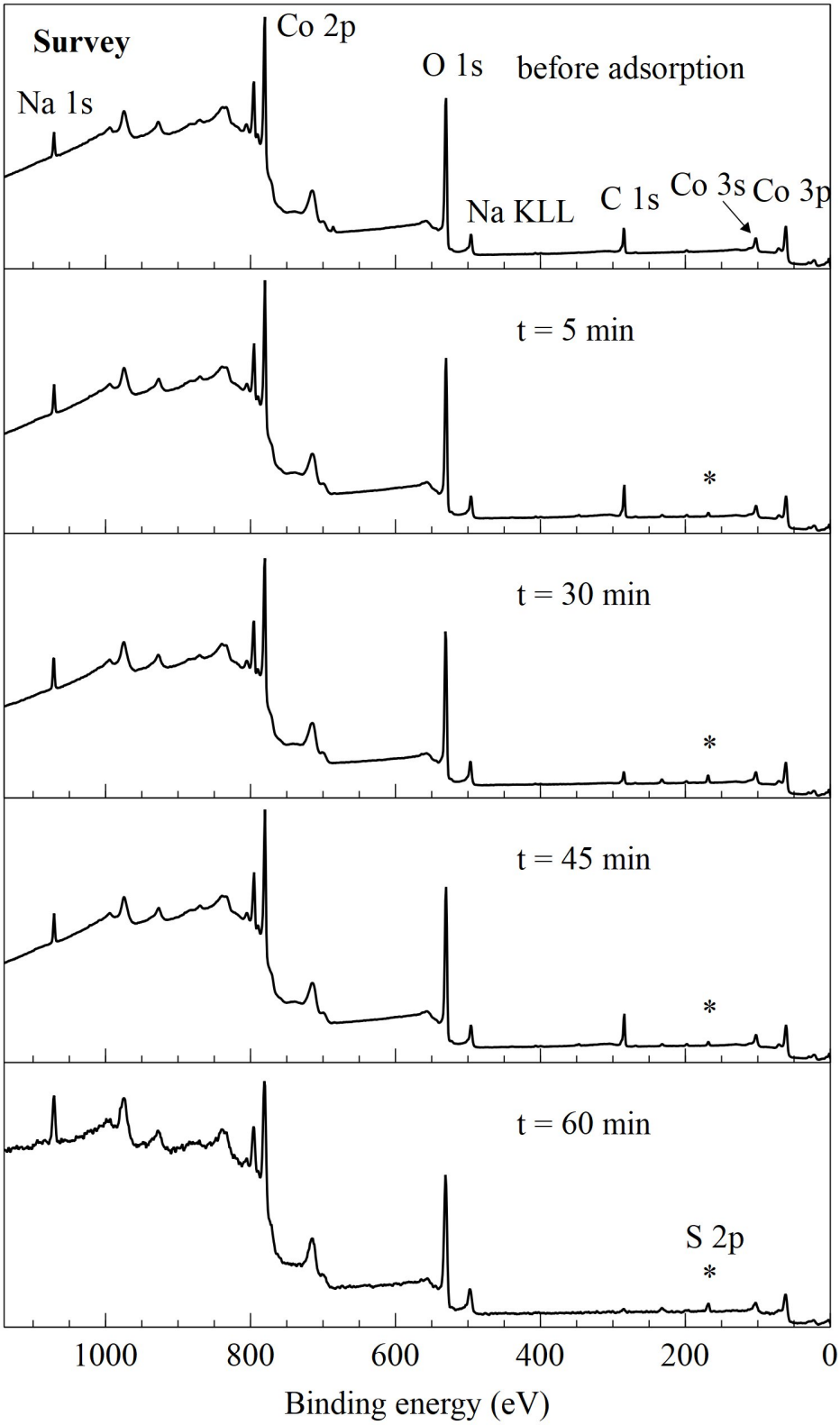


Figure S3: Survey XPS spectra before and after an exposure at the SO_2 flow during 5,30, 45 and 60 min.

Figure S3 presents the survey spectra of all samples mentioned in the manuscript. The main core peaks of each element present at the surface is labelled.

Figure S4 a) and b) depicts respectively the Co 2p and Co 3s core peaks of the β(III)-CoOOH materials before and after several SO_2 adsorption times. Experimental points (dots), envelopes (link between dots) and backgrounds (line) are represented for all spectra.

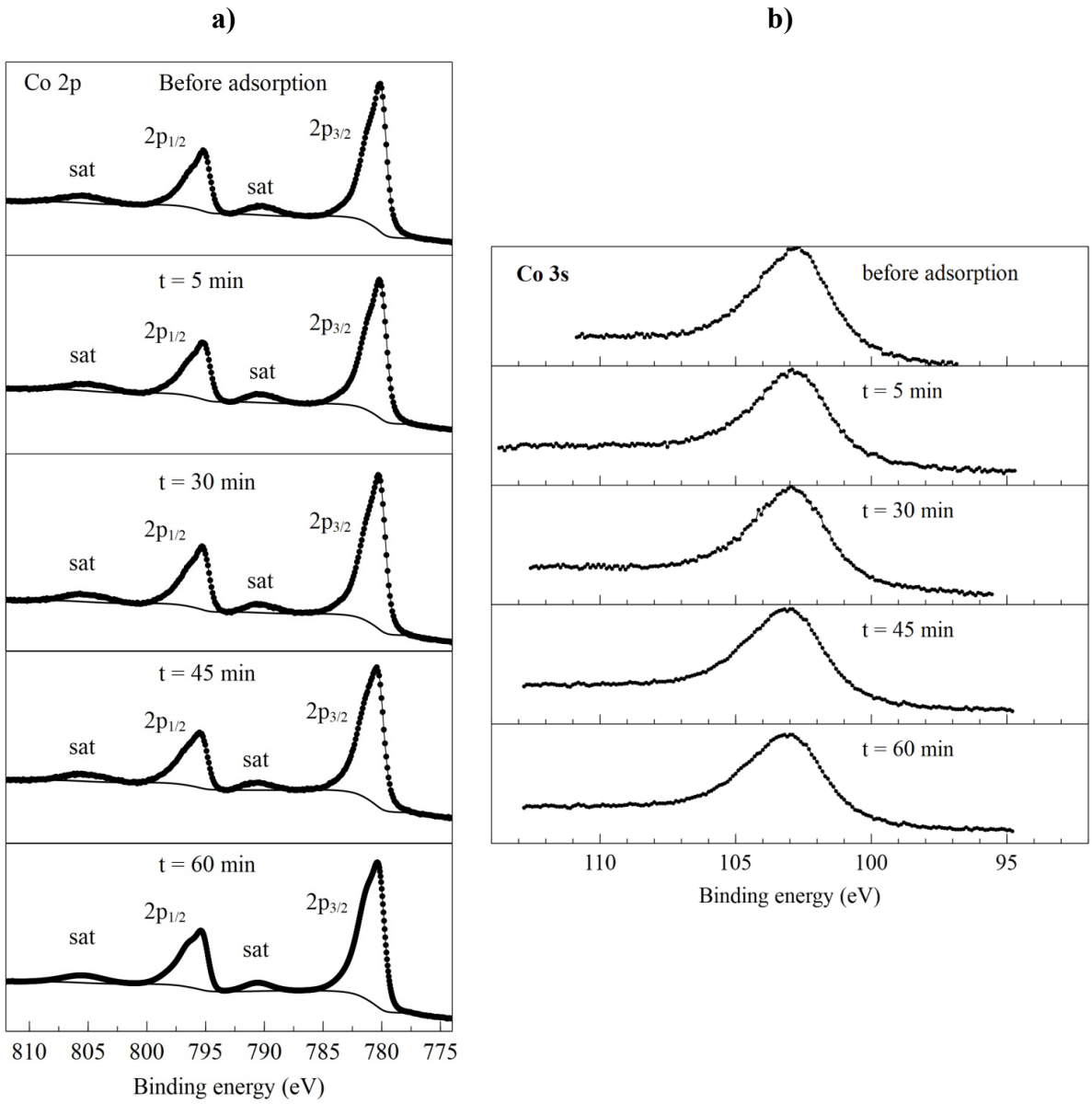


Figure S4: a) Co 2p core peaks before and after an exposure at the SO_2 flow during 5, 30 and 45 min. **b)** Co 2s core peaks before and after an exposure at the SO_2 flow during 5, 30 and 45 min.

The O1s spectra of the β(III)-CoOOH materials after several SO_2 adsorption times are represented in Figure S5.

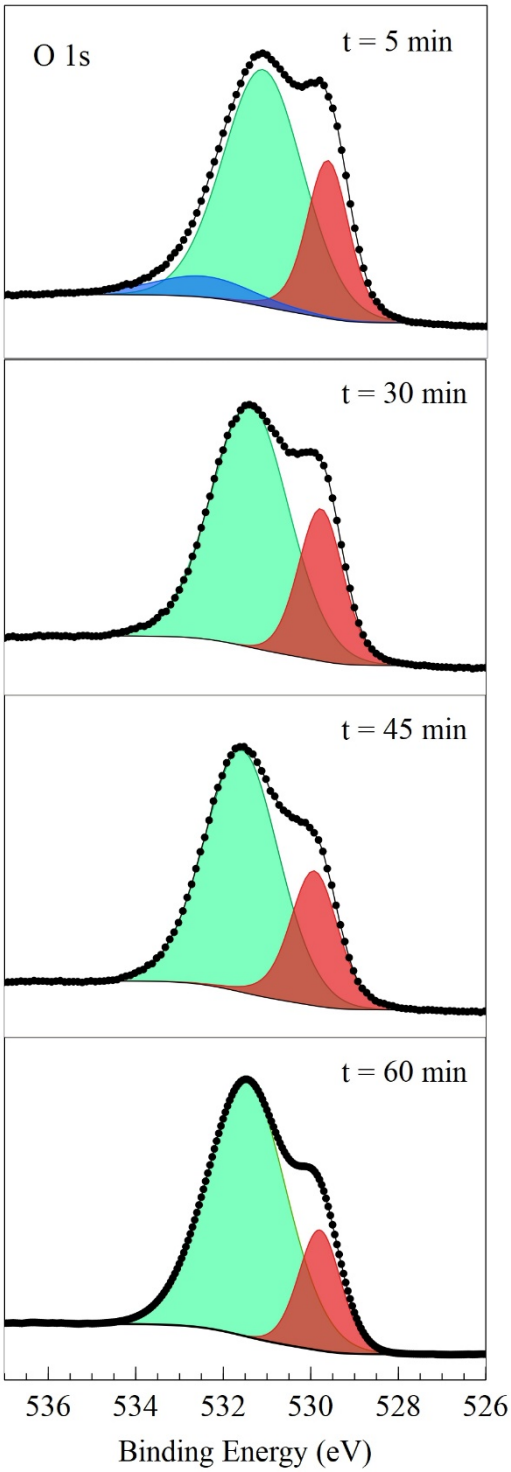


Figure S5: O 1s core peaks for an exposure time to the SO_2 flow during 5, 30, 45 and 60 mins (red: oxide anion, green: adsorbed and bulk hydroxide, oxide under coordinated and SO_2 adsorbed)

The atomic percentages of each element of the β(III)-CoOOH materials before and after several adsorption times are reported in Table S1. We also report the S/Co atomic percentage ratio and

the detail contribution of the three types of sulphur environments, sulphur in channels, sulfite and sulfate, in the Table S1.

Table S1: Binding energies and atomic percentages determined from XPS analysis for β(III)-CoOOH before and after an exposure to the SO_2 flow during 5, 15, 30, 45 et 60 min.

	t = 0 min		**t = 5 min**		**t = 15 min**		**t = 30 min**		**t = 45 min**		**t = 60 min**	
	B.E. (eV)	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**	**B.E. (eV)**	**%At Conc**
Co 2p		17.6		15.4		16.1		17.3		16.7		15.3
O 1s	529.6	14.6	529.6	13.0	529.8	13.8	529.8	15.1	529.9	15.4	529.8	14.0
	531.0	34.6	531.1	35.6	531.4	41.8	531.4	42.8	531.5	40.9	531.5	48.6
	532.9	4.2	532.5	4.2								
		53.4		52.8		55.6		57.9		59.4		62.6
C 1s	285.0	17.0	285.0	18.8	285.0	11.2	285.0	8.0	285.0	5.2	285.0	3.9
	286.1	3.3	286.4	2.3	286.3	3.5	286.4	3.0	286.5	2.3	286.5	1.4
	288.5	2.4	288.6	2.8	288.9	1.8	289.1	1.3	289.2	1.1	289.0	0.8
		22.8		23.9		16.5		12.3		8.6		6.1
Na 1s	1071.4	4.6	1071.6	5.9	1071.8	7.9	1071.8	8.6	1071.9	9.5	1071.9	7.3
S 2p 3/2 sulfite			166.9	0.1	166.9	0.2	166.9	0.4	167.1	0.5		
S 2p 3/2 sulfate			168.7	1.7	168.7	3.6	168.7	3.8	168.7	4.7	168.5	6.52
S 2p 3/2 channels									169.6	0.7	169.7	1.0
				1.8		3.8		4.2		5.9		7.52
S/Co				0.12		0.23		0.24		0.35		0.49

Bulk calculations on β(III)-CoOOH

Hereafter are reported calculation results on bulk β(III)-HCoOOH.

Table S2: Experimental (Exp.) and computed (Comp.) lattice parameters. Atomic charges and magnetic moments of atoms.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Co-O (Å)
Exp.	2.851	2.851	13.15	90°	90°	120°	1.897
Comp.	2.874	2.874	13.027	90°	90°	120°	1.919

q_{Co}	μ_B(Co)	q_O	μ_B(O)	q_H	μ_B(H)
1.31	0	-0.953	0	0.587	0

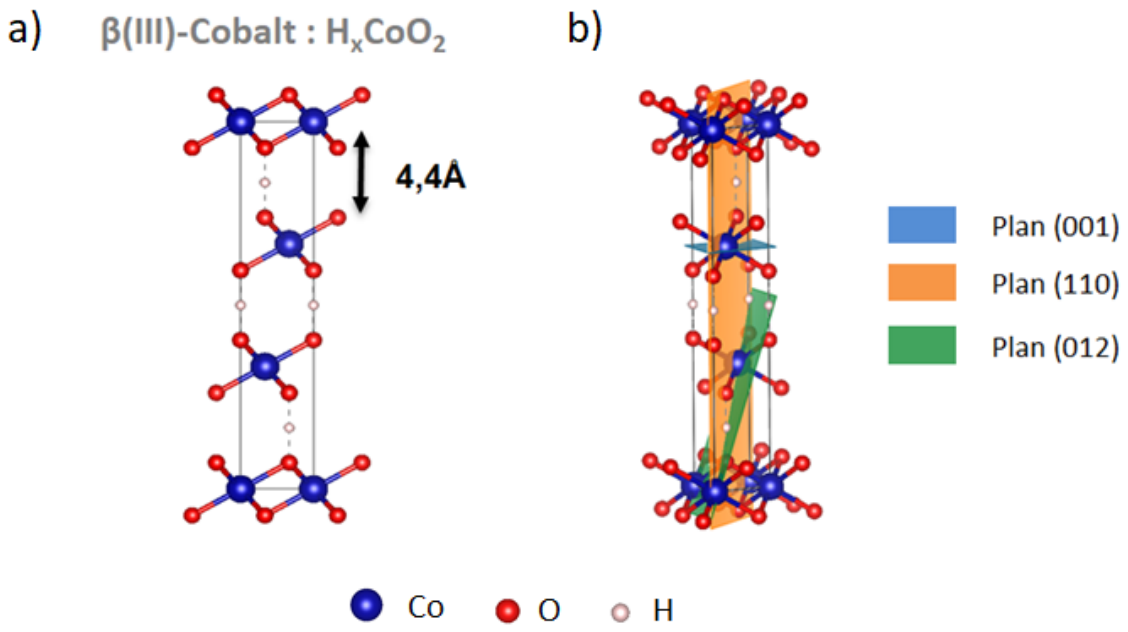


Figure S6: a) Bulk of β(III)-CoOOH material, b) planes (001), (110) and (012) in the β(III)-CoOOH

Slab calculations

In this work we considered the low index (001), (012), (110), (105) and (101) crystalline surfaces represented using a slab model. Figure S6 presents a side view of the slab models used in our calculations and structural characteristics of the unit cells are gathered in Table S3.

The (001) slab model consists in the stacking of 5 CoOOH sheets and is of Tasker type[4] 3. Half of the hydrogen atoms of the top and bottom atomic layers were removed to make a charge compensation. The slab thus obtained is stoichiometric and all cobalt atoms are in the same octahedral ML_6 environment as in the bulk due to not any bond break. The total thickness of the slab is 20 Å.

The (012) slab model is closed to a Tasker type 2 and consists of the stacking of 5 three folds layer O-CoH-O (the hydrogen atom being bonded to an oxygen atom on the above layer). At the top and bottom of the slab, the cobalt atoms are in a ML_5 environment due to the loss of one Co-O bond after the cleavage of the bulk. The thickness of the slab is 10.7 Å.

The (110) slab model is a non-polar slab, of Tasker type 1. The slab model was built with the stacking of 5 atomic layers. On the top atomic layer, cobalt atoms are in a ML_4 environment due to the loss of two Co-O bond after the cleavage of the bulk. The thickness of the slab is 5.66 Å.

The (101) slab model is a stacking of five CoOOH units with an interplay of cobalt atom layers and OOH layers for a total thickness of 12.1 Å. The slab model is of tasker type 3. On the top atomic layer, cobalt atoms are in a ML_5 environment due to the loss of one Co-O bond after the cleavage of the bulk.

The (105) slab model is close to a non-polar surface of Tasker type 1 but the CoOOH atoms are not exactly in the same plane. The slab model consists in the stacking of seven CoOOH atomic layers with a total thickness of 11.6 Å. On the top atomic layer, cobalt atoms are in a ML_5 environment due to the loss of one Co-O bond after the cleavage of the bulk.

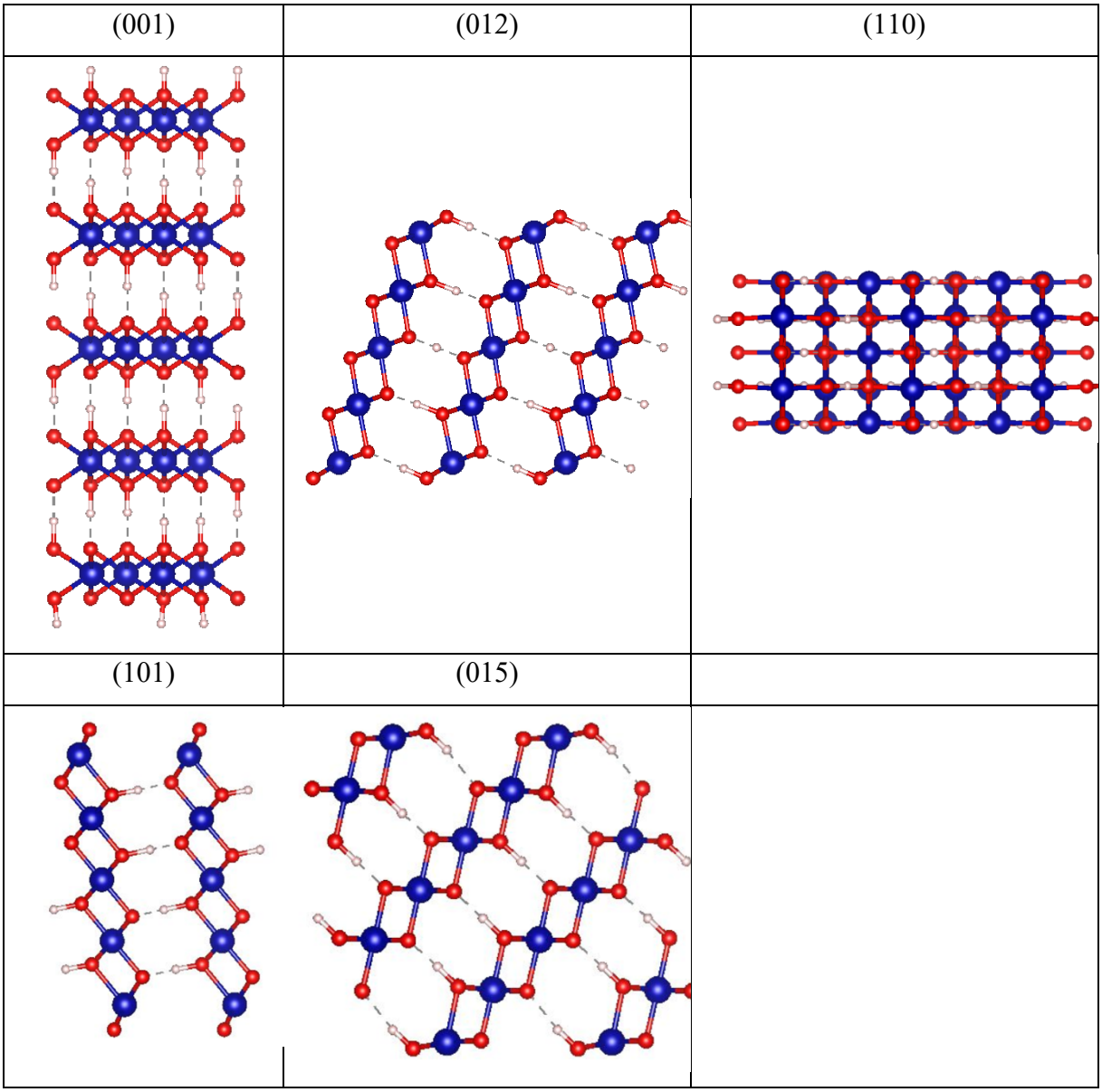


Figure S7: Structural parameters of slabs (001), (012), (110), (101) and (015) of β(III)-CoOOH

Table S3: Lattice parameters of slab models

Parameters	Slab (001)	Slab (012)	Slab (110)	Slab (101)	Slab (015)
a (Å)	2.87	2.87	4.65	2.87	2.87
b (Å)	2.87	4.65	5.47	4.65	6.18
c (Å)	34.29	25.16	20.75	27.23	28.93
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	120	90	121.7	108	103.5

Electronic structure results on slabs (015) and (101)

The following figures present the side view and the electronic structure of cobalt atom on the top and the center atomic layer of slab models (015) and (101)

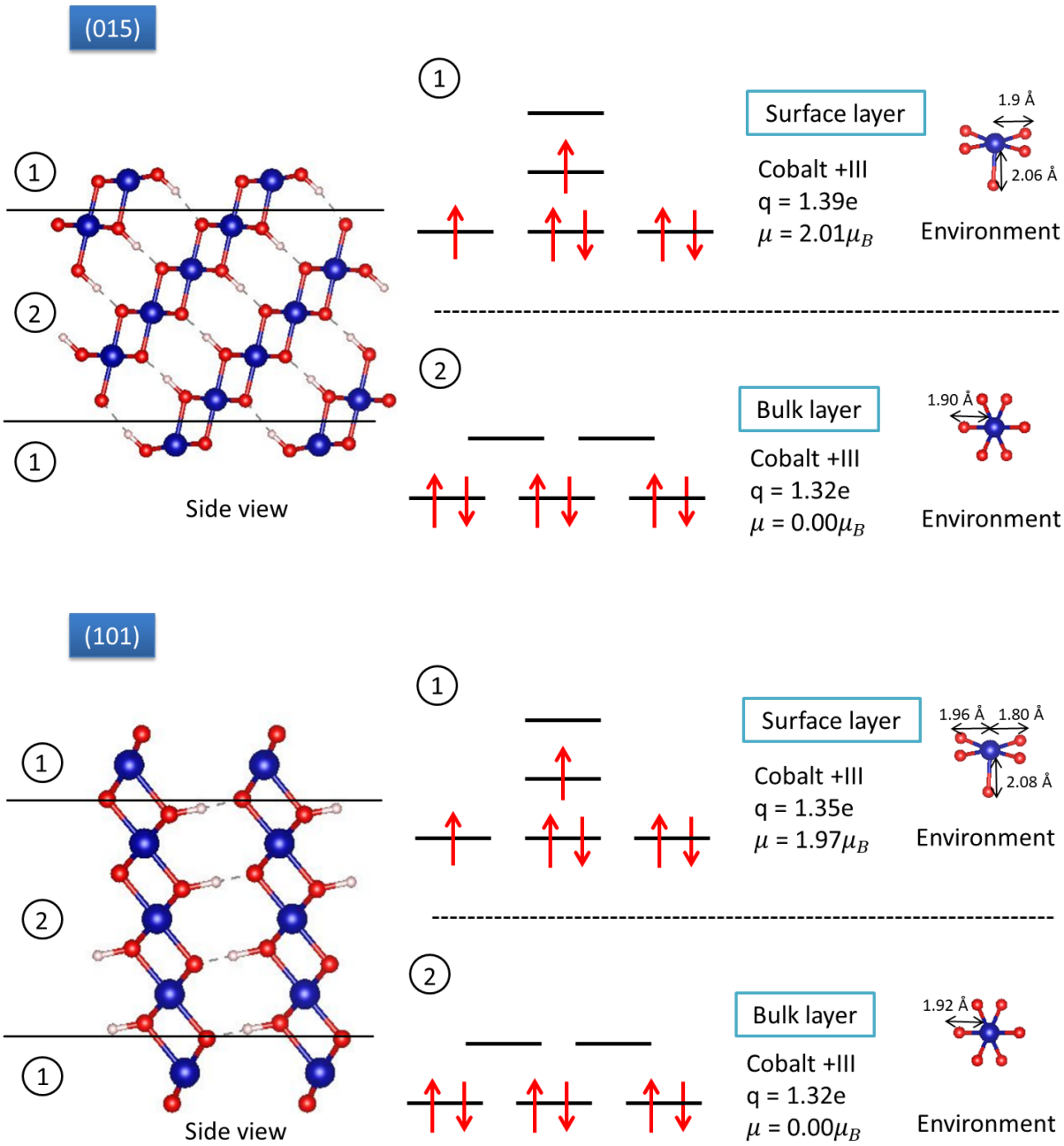


Figure S8: Side view and electronic structure of cobalt atom on the top and the center atomic layer of slab models (015) and (101)

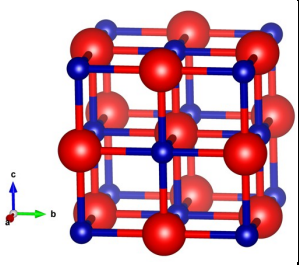
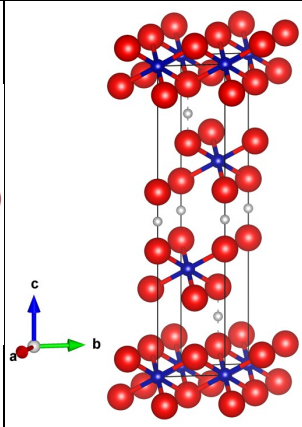
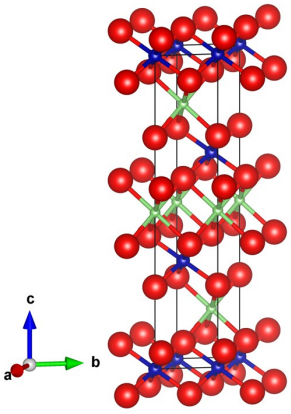
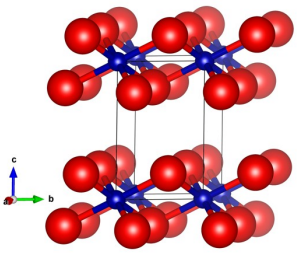
Reference calculations of cobalt oxides

Hereafter we report bulk calculations on CoO, $LiCoO_2$ and CoO_2 compounds as reference systems for Co^{+II}, Co^{+III} and Co^{+IV} cobalt oxidation degrees, respectively. The calculations were extended by the CoOOH compound, subject of this study for comparison.

The aim of these bulk calculations is to establish a link between local electronic properties such as atomic charges or magnetic moments and the oxidation degrees of the cobalt atoms, as a function of the Co-O bond lengths. The scale of bond lengths is used in order to monitor the ligand field strength. This relationship is helpful in order to suggest a description of the chemical processes taking place in term of oxidation degrees and to compare computational and experimental results. In the following, we assume that the charges and magnetic moments obtained on these bulk structures are transferable to other systems and in particular, slab calculations. Nevertheless, one has to keep in mind that electrons are delocalized objects that cannot be completely described from atomic charges and magnetic moments which are localized representation of the electronic density of the system.

All structures present cobalt atoms surrounded by six oxygen atoms in an octahedral environment, see Table S4. CoO is a rocksalt structure with space group $Fm\overline{3}m$ and a lattice parameter a = 4.2667 Å[1]. $LiCoO_2$ is a α-$NaFeO_2$ type structure[2], space group $R\overline{3}m$. The lattice parameters are a = 2.815 Å, c = 14.050 Å. The fractional coordinate of oxygen atom along the [001] axis is z = 0.260. β3-CoOOH is a hexagonal structure, space group $R\overline{3}m$. The lattice parameters are a = 2.851 Å and c = 13.15 Å. The fractional coordinate of oxygen atom along the [001] axis is z = 0.40. CoO_2 is a hexagonal structure, space group $Pm\overline{3}1$, with lattice parameters a = 2.8202 Å and c = 4.2403 Å[3].

Table S4: Structures of CoO, β(III)-CoOOH, $LiCoO_2$ and CoO_2 compounds. Cobalt, oxygen, lithium and hydrogen atoms are in blue, red, green and white respectively.

CoO	**β3-CoOOH**	**$LiCoO_2$**	**CoO_2**
Co^{+II}	Co^{+III}	Co^{+III}	Co^{+IV}
			
$Fm\overline{3}m$	$R\overline{3}m$	$R\overline{3}m$	$Pm\overline{3}1$

For all compounds, a series of calculations was performed using a grid of cell volumes. For each volume, the atomic positions were relaxed keeping the shape and the volume of the cell fixed. The cell volume ranges from 88 to 112 percent of the experimental lattice parameters in an isotropic way. This leads to Co-O bond lengths in a range from 1.88 Å to 2.4 Å. All calculations were done with a plane wave cutoff of 550 eV, a spin polarized wavefunction, a spacing in the reciprocal space of 0.35 $Å^{-1}$ and a U value of 3.3 eV. The expected electronic configurations for the cobalt atoms are depicted in Table S5 considering an octahedral environment and the usual splitting of the 3d atomic orbitals in t_{2g} and e_g groups. Calculations were done for each expected spin multiplicity by constraining the corresponding electronic configurations: low spin (LS) configuration, high spin (HS) configuration and intermediary spin (IS) configuration in the case of Co^{+III} and Co^{+IV} oxidation degrees. If the unit cell contains more than one cobalt atom only ferromagnetic ordering were considered. Then atomic charges and magnetic moments were computed using a Bader decomposition of the electronic density

using a finer grid with a spacing of 0.02 Å. The magnetic moments were computed as n_α -n_β where n_α and n_β are the number of α and β electrons respectively.

Table S5: Spin states of Co in compounds $Co^{+II}O$, β(III)-$Co^{+III}OOH$ and $Co^{+IV}O_2$ in low spin, intermediate spin and high spin configuration

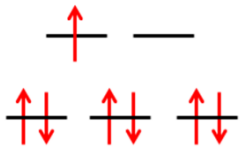
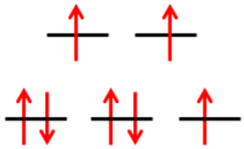
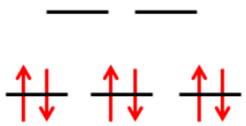
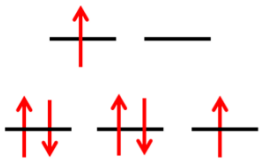
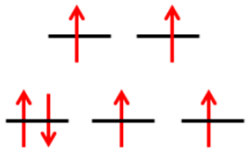
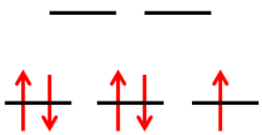
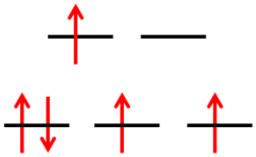
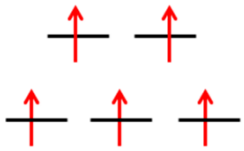
	Low spin (LS)	Intermediate spin (IS)	High spin (HS)
$Co^{+II}O$			
$Co^{+III}OOH$			
$Co^{+IV}O_2$			

Table S6: Reference results CoO

CoO Low spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.83	1.04	0.98	-1.04	0.02	-35.01
1.87	1.06	1.01	-1.06	-0.01	-38.32
1.91	1.07	1.03	-1.07	-0.03	-40.74
1.95	1.08	1.06	-1.08	-0.06	-42.41
1.99	1.08	1.08	-1.08	-0.08	-43.49
2.03	1.09	1.11	-1.09	-0.11	-44.07
2.07	1.09	1.13	-1.09	-0.13	-44.24
2.12	1.09	1.16	-1.09	-0.16	-44.10
2.16	1.08	1.19	-1.08	-0.19	-43.70
2.20	1.08	1.22	-1.08	-0.22	-43.10
2.24	1.07	1.25	-1.07	-0.25	-42.34

2.28	1.06	1.29	-1.06	-0.29	-41.46
2.32	1.05	1.33	-1.05	-0.33	-40.50

CoO High spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.87	1.19	2.6	-1.19	0.4	-35.94
1.91	1.18	2.62	-1.19	0.38	-39.15
1.95	1.18	2.65	-1.18	0.35	-41.49
1.99	1.17	2.66	-1.17	0.34	-43.13
2.04	1.22	2.68	-1.22	0.32	-44.18
2.08	1.21	2.69	-1.21	0.31	-44.75
2.12	1.24	2.7	-1.24	0.3	-44.92
2.16	1.23	2.71	-1.23	0.29	-44.78
2.21	1.25	2.71	-1.25	0.29	-44.38
2.25	1.25	2.72	-1.25	0.28	-43.77
2.29	1.25	2.72	-1.25	0.28	-43
2.33	1.24	2.72	-1.24	0.28	-42.1
2.38	1.22	2.72	-1.22	0.28	-41.1

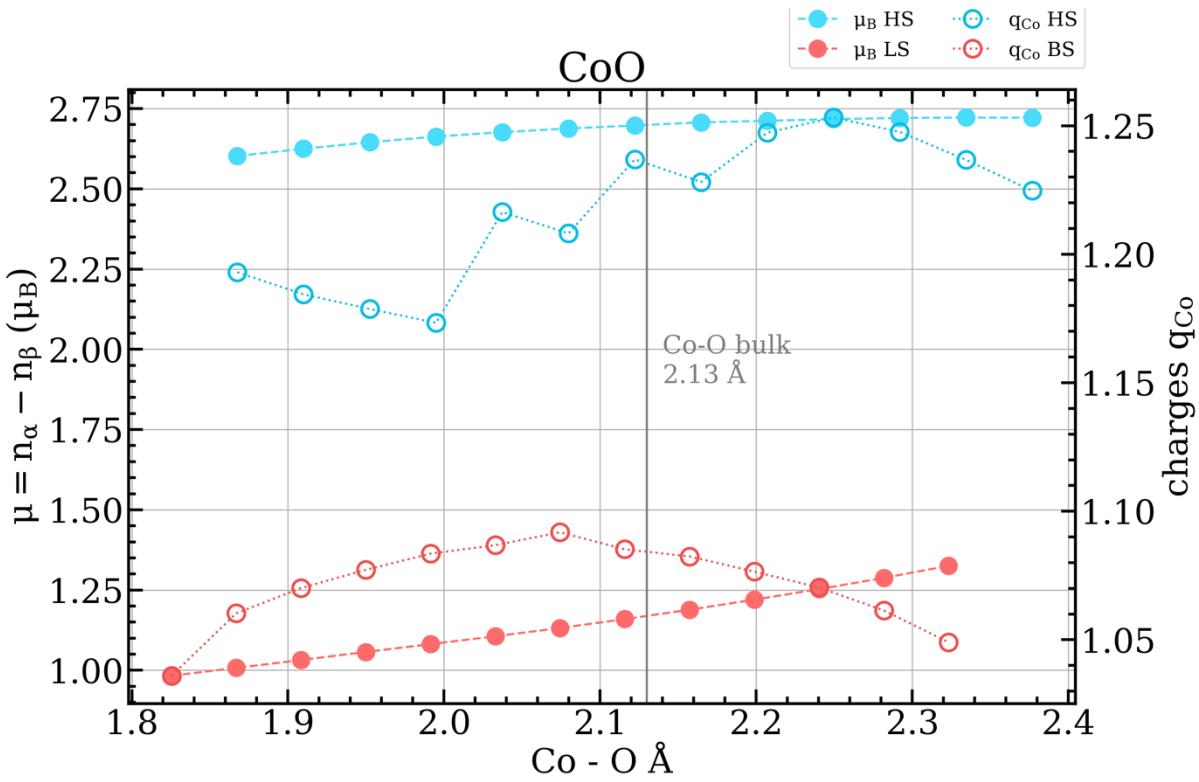


Figure S9: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms in CoO as a function of the Co-O bond length for low and high spin states.

Table S7: Reference results CoO_2

CoO_2 Low spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.66	1.41	0.67	-0.70	0.17	-13.55
1.70	1.41	0.68	-0.70	0.16	-14.76
1.73	1.42	0.75	-0.71	0.13	-15.63
1.77	1.48	1.01	-0.74	0.00	-16.34
1.81	1.47	1.05	-0.74	-0.03	-16.77
1.85	1.47	1.11	-0.73	-0.05	-17.00
1.88	1.46	1.18	-0.73	-0.09	-17.08
1.92	1.45	1.27	-0.73	-0.13	-17.02
1.96	1.44	1.38	-0.72	-0.19	-16.88
2.00	1.43	1.53	-0.72	-0.26	-16.65
2.03	1.42	1.70	-0.71	-0.35	-16.38
2.07	1.41	1.88	-0.71	-0.44	-16.07
2.11	1.40	2.04	-0.70	-0.52	-15.75

CoO_2 Intermediary spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.70	1.55	2.23	-0.77	0.39	-12.71
1.74	1.54	2.25	-0.77	0.37	-13.88
1.78	1.54	2.28	-0.77	0.36	-14.74
1.81	1.53	2.30	-0.77	0.35	-15.34
1.85	1.52	2.32	-0.76	0.34	-15.72
1.89	1.51	2.34	-0.76	0.33	-15.93
1.93	1.50	2.37	-0.75	0.32	-16.00
1.97	1.49	2.39	-0.74	0.31	-15.95
2.01	1.47	2.41	-0.74	0.30	-15.81
2.05	1.46	2.43	-0.73	0.29	-15.60
2.08	1.44	2.44	-0.72	0.28	-15.34
2.12	1.42	2.46	-0.71	0.27	-15.05
2.16	1.41	2.48	-0.70	0.26	-14.73

CoO_2 High spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.74	1.73	3.34	-0.87	0.83	-12.54
1.78	1.72	3.33	-0.86	0.83	-13.65
1.82	1.71	3.32	-0.85	0.84	-14.47
1.86	1.69	3.31	-0.85	0.85	-15.04
1.90	1.65	3.26	-0.83	0.87	-15.41
1.94	1.62	3.22	-0.81	0.89	-15.63
1.98	1.60	3.19	-0.80	0.91	-15.72
2.01	1.57	3.16	-0.79	0.92	-15.70
2.05	1.54	3.12	-0.77	0.94	-15.60
2.09	1.52	3.09	-0.76	0.95	-15.43
2.13	1.49	3.06	-0.75	0.97	-15.20
2.17	1.47	3.03	-0.73	0.99	-14.94
2.21	1.50	3.10	-0.75	0.95	-14.47

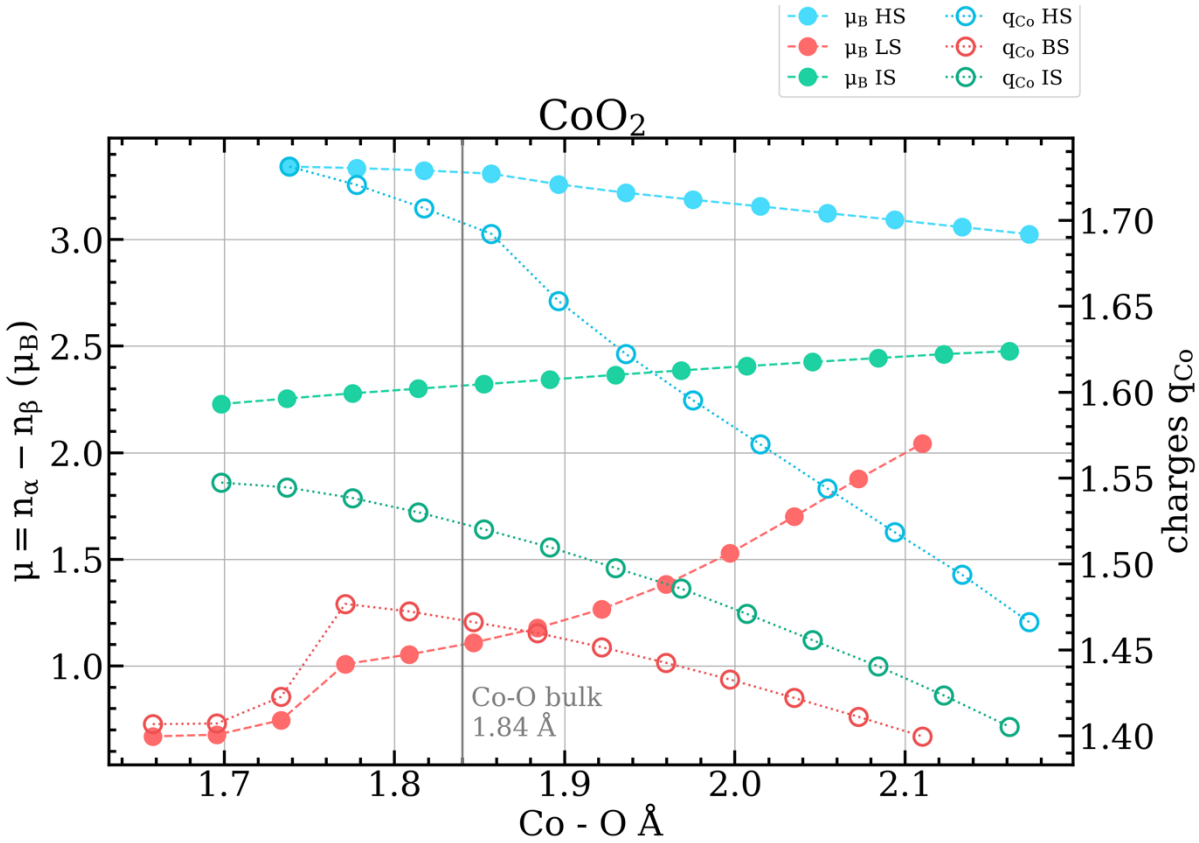


Figure S10: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms in CoO_2 as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Table S8: Reference results $LiCoO_2$

$LiCoO_2$ low spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.70	1.21	0.00	-1.01	0.00	-56.39
1.74	1.22	0.00	-1.02	0.00	-60.60
1.78	1.23	0.00	-1.03	0.00	-63.69
1.82	1.24	0.00	-1.04	0.00	-65.86
1.85	1.25	0.00	-1.05	0.00	-67.25
1.89	1.25	0.00	-1.06	0.00	-68.01
1.93	1.26	0.00	-1.07	0.00	-68.25
1.97	1.26	0.00	-1.07	0.00	-68.06
2.01	1.26	0.00	-1.08	0.00	-67.52
2.05	1.26	0.00	-1.07	0.00	-66.71
2.09	1.26	0.00	-1.07	0.00	-65.67
2.13	1.25	0.00	-1.07	0.00	-64.46
2.16	1.25	0.00	-1.07	0.00	-63.12

$LiCoO_2$ intermediary spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.76	1.33	1.78	-1.07	0.10	-56.68
1.80	1.34	1.83	-1.08	0.08	-60.27
1.84	1.34	1.88	-1.09	0.05	-62.90
1.88	1.35	1.93	-1.09	0.03	-64.73
1.92	1.35	1.99	-1.10	0.00	-65.9
1.96	1.35	2.05	-1.10	-0.03	-66.53
2.00	1.34	2.11	-1.10	-0.06	-66.72
2.04	1.34	2.18	-1.10	-0.09	-66.56
2.08	1.33	2.24	-1.11	-0.12	-66.12
2.12	1.30	2.24	-1.09	-0.12	-63.23
2.16	1.29	2.30	-1.09	-0.15	-62.33
2.20	1.28	2.31	-1.08	-0.16	-61.30
2.24	1.26	2.38	-1.08	-0.19	-60.19

$LiCoO_2$ high spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.78	1.49	3.02	-1.15	0.48	-55.90
1.82	1.49	3.03	-1.16	0.48	-59.43
1.86	1.53	3.07	-1.18	0.46	-62.79
1.90	1.53	3.08	-1.19	0.45	-64.70
1.94	1.53	3.08	-1.19	0.45	-65.93
1.98	1.52	3.08	-1.19	0.45	-66.60
2.03	1.51	3.08	-1.19	0.45	-66.81
2.07	1.50	3.08	-1.19	0.46	-66.64
2.11	1.49	3.07	-1.19	0.46	-66.16
2.15	1.48	3.06	-1.18	0.47	-65.44
2.19	1.46	3.04	-1.18	0.48	-64.51
2.23	1.43	3.02	-1.16	0.48	-63.44
2.27	1.41	3.00	-1.16	0.50	-62.24

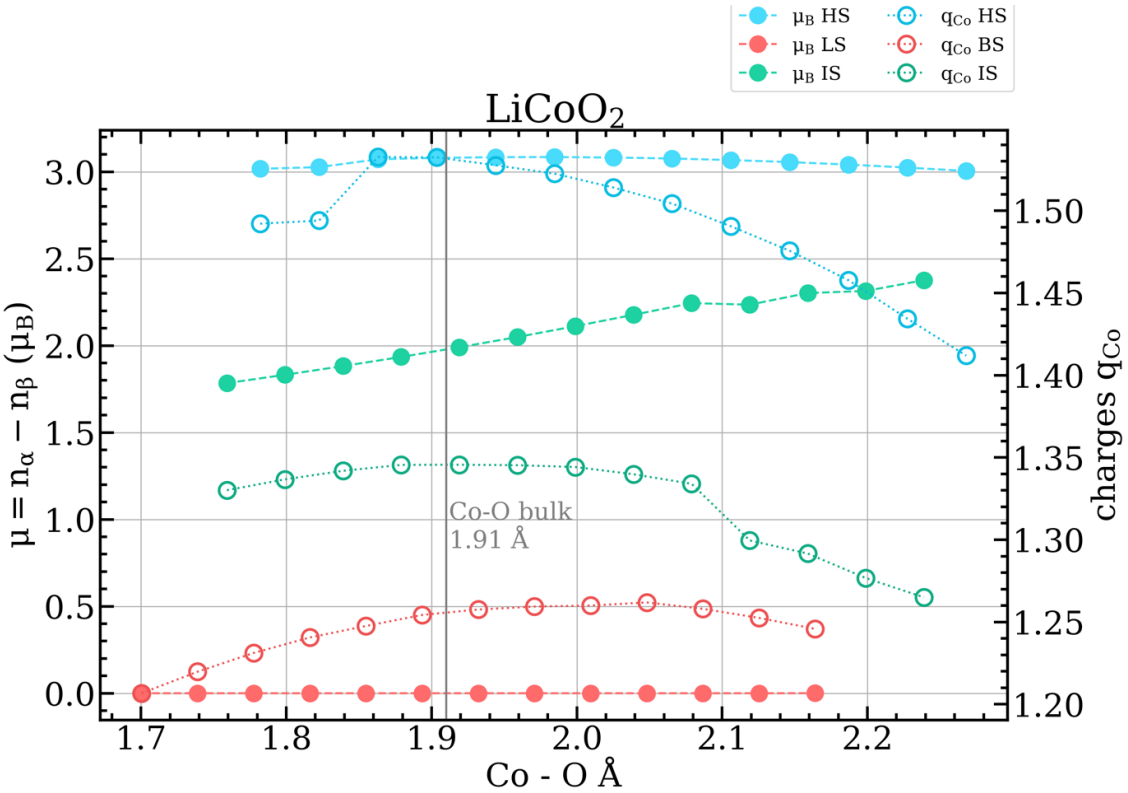


Figure S11: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms in $LiCoO_2$ as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Table S9: Reference results CoOOH

β3-CoOOH low spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.69	1.24	0.00	-0.94	0.00	-54.92
1.73	1.26	0.00	-0.94	0.00	-59.31
1.77	1.27	0.00	-0.95	0.00	-62.54
1.80	1.28	0.00	-0.95	0.00	-64.81
1.84	1.29	0.00	-0.95	0.00	-66.28
1.88	1.30	0.00	-0.95	0.00	-67.08
1.92	1.31	0.00	-0.95	0.00	-67.33
1.96	1.32	0.00	-0.95	0.00	-67.14
2.00	1.32	0.00	-0.95	0.00	-66.58
2.03	1.32	0.00	-0.95	0.00	-65.72
2.07	1.32	0.00	-0.94	0.00	-64.62
2.11	1.32	0.00	-0.94	0.00	-63.34
2.15	1.31	0.00	-0.93	0.00	-61.91

β3-CoOOH intermediary spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.75	1.38	1.82	-1.01	0.09	-55.40
1.79	1.39	1.87	-1.01	0.06	-59.11
1.83	1.39	1.92	-1.01	0.04	-61.85
1.87	1.40	1.97	-1.00	0.01	-63.75
1.91	1.40	2.03	-1.00	-0.02	-64.98
1.95	1.40	2.09	-0.99	-0.05	-65.65
1.99	1.40	2.15	-1.00	-0.08	-65.86
2.03	1.40	2.21	-0.99	-0.11	-65.69
2.07	1.35	2.12	-0.96	-0.06	-62.75
2.11	1.36	2.21	-0.96	-0.11	-62.42
2.15	1.35	2.28	-0.94	-0.14	-61.48
2.19	1.34	2.34	-0.93	-0.17	-60.41
2.23	1.33	2.40	-0.93	-0.20	-59.22

β3-CoOOH High spin					
Co-O (Å)	**q (Co)**	**μ_B (Co)**	**q (O)**	**μ_B (O)**	**energy (eV)**
1.78	1.59	3.09	-1.11	0.45	-54.82
1.82	1.60	3.11	-1.11	0.44	-58.68
1.86	1.60	3.12	-1.11	0.44	-61.54
1.90	1.60	3.13	-1.10	0.43	-63.55
1.94	1.60	3.14	-1.10	0.43	-64.85
1.98	1.60	3.14	-1.09	0.43	-65.57
2.02	1.59	3.13	-1.09	0.43	-65.79
2.06	1.58	3.13	-1.09	0.43	-65.62
2.10	1.52	3.06	-1.05	0.47	-63.91
2.14	1.50	3.04	-1.03	0.48	-63.19
2.18	1.48	3.02	-1.01	0.49	-62.29
2.22	1.45	2.99	-0.99	0.51	-61.24
2.26	1.43	2.96	-0.98	0.52	-60.09

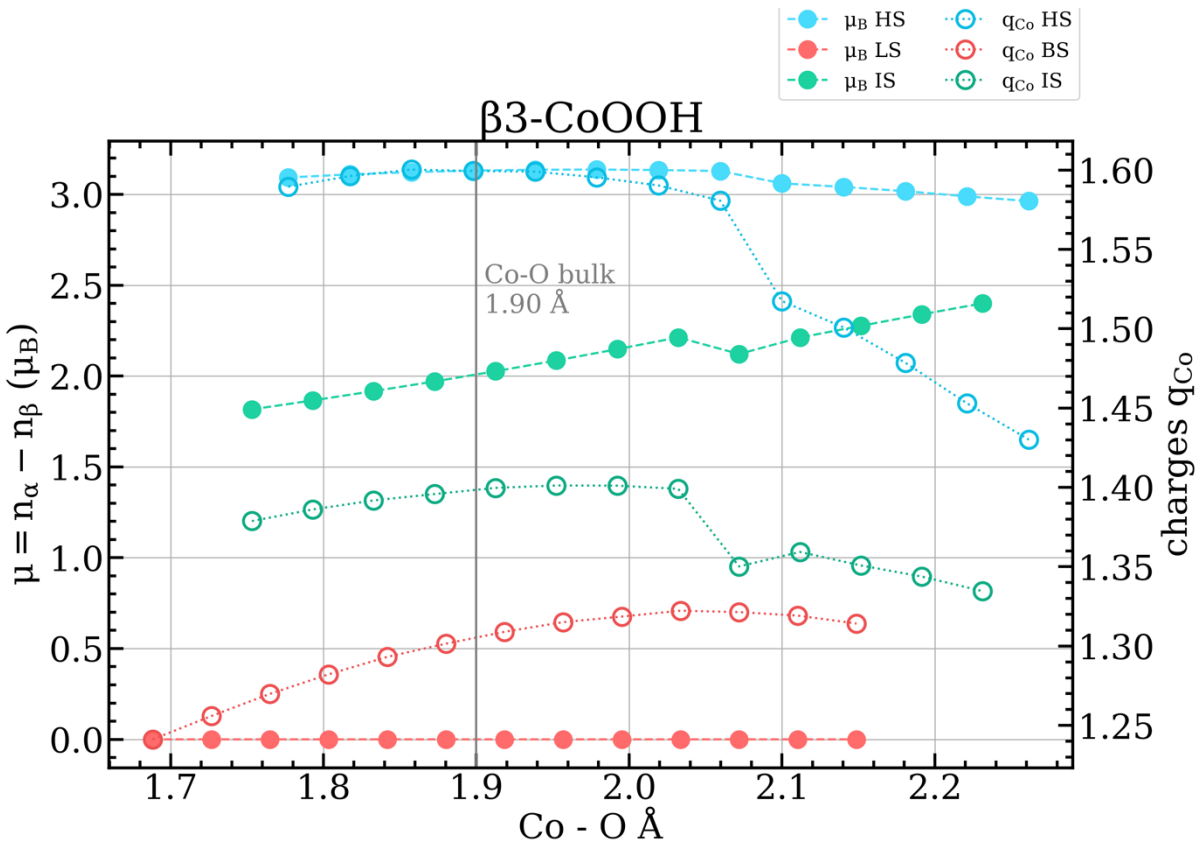


Figure S12: Magnetic moments (left axes, filled circles) and atomic charges (right axes, open circles) of cobalt atoms in β(III)-CoOOH as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

Comparison between $LiCoO_2$ and CoOOH

$LiCoO_2$ and β(III)-CoOOH compounds are both Co^{+III} compounds. Figure S12 provides a superimposition of the magnetic moments and atomic charges of the cobalt atoms in these two compounds as a function of the Co-O bond length and for the three considered spin states. One can see on these plots, that magnetic moments are roughly the same, whatever the spin state. This result reinforces the hypothesis of the transferability of the data obtained on these reference compounds to other systems. Considering the atomic charges, a small shift, from 0.05 to 0.1 electron can be observed between $LiCoO_2$ and β(III)-CoOOH, mainly due to a more ionic character of $LiCoO_2$. This shift illustrates that magnetic moments are more suitable to probe the oxidation degrees than atomic charges only.

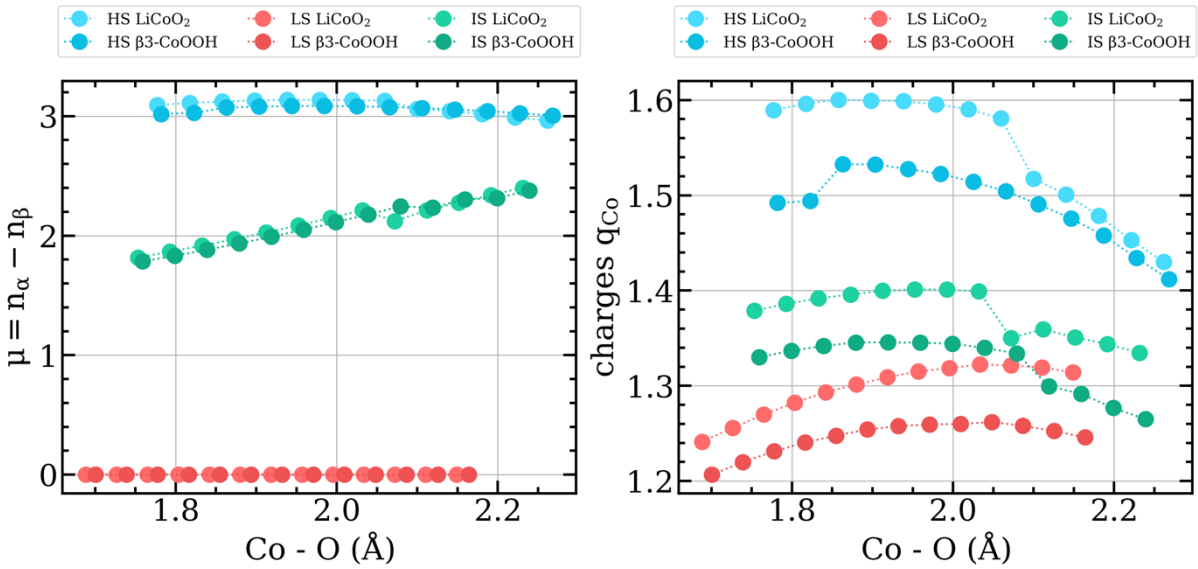


Figure S13: Comparison of the magnetic moments (left plot) and atomic charges (right plot) of cobalt atoms of $LiCoO_2$ and β(III)-CoOOH as a function of the Co-O bond length for low, intermediary and high spin states.

References

(1) Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*; Second edition. Interscience Publishers: New York, **1965**.

(2) Orman, H. J.; Wiseman, P. J. Cobalt(III) Lithium Oxide, CoLiO2: Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40* (1), 12–14. https://doi.org/10.1107/S0108270184002833.

(3) Tarascon, J. M.; Vaughan, G.; Chabre, Y.; Seguin, L.; Anne, M.; Strobel, P.; Amatucci, G. In Situ Structural and Electrochemical Study of Ni1−xCoxO2 Metastable Oxides Prepared by Soft Chemistry. *J. Solid State Chem.* **1999**, *147* (1), 410–420. https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8465.

(4) Tasker, P. W. The Stability of Ionic Crystal Surfaces. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1979**, *12* (22), 4977. https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036.

III. 2. Conclusion

Les principaux résultats de ce travail concernent :

- la morphologie hexagonale de plaquettes de β(III)-CoOOH formant des agrégats, de manière désorganisée
- La présence majoritaire en surface des espèces Co^{3+} avec un faible pourcentage compris entre 1 et 6% de Co^{4+}.
- Une chimisorption des molécules de SO_2 en plusieurs étapes : (1) sur la surface des agrégats et (2) insertion dans les canaux de ces agrégats jusqu'à saturation des sites actifs.
- La nature des sites actifs de surface majoritairement rédox (90-95%), le reste étant basiques.
- La réactivité chimique de surface due essentiellement aux Co^{4+} de surfaces présents dans la surface (110) suite à la rupture de deux liaisons Co-O où le cobalt est alors sous-coordiné avec un environnement ML_4.

Suite à cette étude, une des pistes proposée pour stimuler la réactivité de surface est d'optimiser la morphologie du matériau β(III)-CoOOH afin d'accroître le pourcentage de Co^{4+} par la création de défauts de surface ou par la croissance des particules de ce matériau dans la direction [110]. Il serait possible d'augmenter la capacité de stockage de charges et par conséquent d'améliorer les propriétés électrochimiques du matériau β(III)-CoOOH.

Cette étude clôture la caractérisation des matériaux qui seront impliqués dans l'élaboration des matériaux composites et qui fait l'objet du dernier chapitre.

Chapitre IV

Etude de la synergie des matériaux Mn/Co ré-empilés

IV. 1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude des matériaux composites Mn/Co ré-empilés. L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier plusieurs composite Mn/Co afin de faire le lien entre les propriétés morphologiques de ces matériaux et leurs performances électrochimiques. Cette relation propriétés/performance permettra d'optimiser le stockage des charges.

Les matériaux mères sont :

- Les trois birnessites avec trois morphologies différentes (voilère, plaquettaire et très large plaquette) étudiées au chapitre 2.
- Deux oxyhydroxydes de cobalt : le premier avec une morphologie plaquettaire dont la taille est d'environ 70 nm a été caractérisé au chapitre 3. Le deuxième a fait l'objet de travaux plus récents présentés dans ce chapitre. Ce matériau diffère du premier par la taille des plaquettes plus petites, d'environ 20 nm de large.

Afin d'étudier et d'identifier la synergie éventuelle entre les propriétés pseudocapacitive des matériaux birnessites et la conductivité électronique des oxyhydroxydes de cobalt, six composites ont été élaborés en combinant les matériaux mères. L'optimisation, sur la base des performances électrochimiques, du ratio Mn:Co dans les matériaux ré-empilés a été initiée lors de travaux précédent par C. Tang et ses collègues et ont été achevée durant cette thèse. Le ratio optimal Mn:Co est 3:1, pour cette raison l'ensemble des matériaux composites étudiés et présentés dans ce chapitre ont tous un ratio 3:1.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la répartition des phases birnessites et oxyhydroxyde de cobalt dans les matériaux composites, de même que l'influence de la morphologie des matériaux mères sur l'échelle de distribution/homogénéité des matériaux ré-empilés. L'étude sur les performances électrochimiques est corrélée à l'ensemble des résultats.

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie d'électron Auger (AES) et la microscopie Auger à balayage (SAM) sur coupes ont été réalisées sur le site de Pau à l'IPREM de même que la préparation en amont des échantillons pour ces analyses qui ont nécessité la mise en place d'un protocole spécifique. Les synthèses et élaboration

des matériaux mères et composites ainsi que la détermination des surfaces spécifiques, tailles des domaines cohérents et les techniques de caractérisation tel que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisé à l'ICMCB à Bordeaux. L'ensemble du travail mené sur les performances électrochimiques des matériaux a été également effectué à l'ICMCB.

La spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS) n'a pas été réalisée sur les matériaux composites en raison des similitudes entre la caractérisation de surface des matériaux mères (degrés d'oxydation, environnements chimiques…) et celle des matériaux composites.

Ce travail a fait l'objet d'une publication, intitulée **« Composite Mn-Co electrode materials for supercapacitors: Why the precursor's morphology matters ! »** qui va être soumise.

L'objectif et la démarche de cette publication étant différents de celle des 2 autres, nous avons fait évoluer la notation des matériaux. Voici la correspondance entre les deux séries de notations :

K-MnO_2 = V-MnO_2

H_K-MnO_2 = V_H-MnO_2

Na-MnO_2 = P-MnO_2

H_{Na}-MnO_2 = P_H-MnO_2

HT-MnO_2 = HT-MnO_2

H_{HT}-MnO_2 = HT_H-MnO_2

La signification des notations données aux matériaux est la suivante : V pour Veil, P pour platelet et HT pour high temperature. Le H en indice signifie protoné.

Composite Mn-Co electrode materials for supercapacitors: Why the precursor's morphology matters !

Ronan Invernizzi,[a] Jacob Olchowka,[a,b,c] Alexia Lemoine,[d] Lénaïc Madec,[b,d] François Weill,[a,b] Marie-Anne Dourges,[e] Céline Tang, [a,b,f] Domitille Giaume,[b,f] Isabelle Baraille,[b,d] Delphine Flahaut,[b,d] Liliane Guerlou-Demourgues*[a,b,c]

[a] CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR CNRS #5026, F-33600, Pessac, France.

[b] RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS #3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

[c] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France.

[d] CNRS/Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000 Pau, France.

[e] Institut des Sciences Molaires, Univ. Bordeaux, UMR 5255, F-33405 Talence, France

[f] IRCP, Chimie Paris Tech

I) Introduction

Driven by the transition towards sustainable but intermittent energy production along with the emergence of electric vehicles, the development of safe, reliable and high-performance energy storage systems turns into one of the most important challenge facing the scientific community. For instance, many efforts are currently done to increase the energy density of batteries with the perspective to boost the driving range of electric vehicles. Nevertheless, these high energy density batteries are not well-adapted to high power applications such as for energy recovery during braking or grid power buffering due to the diffusion limited processes characteristic of these systems. Electrochemical double-layer capacitors (EDLC), thanks to their capacitive storage, are able to meet the needs in term of time response for these power applications. However their capacity is too low for many practical purposes.

Thus, the pseudocapacitive systems appear as the ideal alternative to meet at the time high power and suitable energy density. Indeed, their fast and reversible near-surface Faradaic reactions to store charges allow surpassing the capacity limitation of EDLC while keeping fast time response [1]. Among the various pseudocapacitive electrode materials, MnO_2 is one of the most studied thanks to its abundance, high theoretical capacity, stability in

aqueous electrolyte and low price. Nonetheless, the manganese oxides possess a poor electronic conductivity that increases the charge transfer resistance during fast charge/discharge and decreases the rate capability [2].

To balance this limiting aspect, two ways are mainly investigated in the literature. The first one targets the nanostructuration of MnO_2 to both increase the specific surface area and thus, the number of surface redox active sites and to shorten the electron pathways to improve the kinetics. To do so, plenty of different synthesis approaches have been reported this last decade such as coprecipitation, template assisted synthesis, hydro/solvothermal synthesis and chemical vapor deposition leading to original morphologies and often enhanced performance. The second approach widely studied consists in combining MnO_2 with an electronic conductive material leading to hybrid or composite materials. The development of hybrid compounds made of MnO_2 with an electronic conductive carbon material such as graphene, carbon nanotubes and nanofibers or with a conductive polymer such as PEDOT or PPy appears as a well-adapted method. Indeed, hybrid compounds are easy to synthesize, exhibit excellent chemical and electrochemical stability, and offer the possibility to obtain self-supported electrodes. Another efficient approach to boost the energy storage performance is to synthesize MnO_2 – conductive metal composites such as composites with transition metal oxides/nitrides or with metallic nanoparticles. Following this idea, Tang et al. recently developed an original approach to combine lamellar manganese oxides (birnessite δ-MnO_2) with layered non-stoichiometric cobalt oxyhydroxides (β3-CoOOH) by exfoliation/restacking processes [3,4]. This cobalt phase displays indeed very high electronic conductivity (~ 1 S/cm at room temperature) due to the presence of Co^{4+} in the CoO_2 slabs [5]. The authors investigated the optimal molar ratio between the pseudocapacitive birnessite MnO_2 and the electronic conductive β3-CoOOH to reach the best capacity retention at high rates. It was found that a ratio Mn:Co of 3:1 exhibits the greatest synergetic effect between both phases leading to a composite with better rate performance than simple manganese oxide or than MnO_2 mixed with a higher amount of carbon black [3]. Based on these very promising results, we decided to further study the distribution scale and homogeneity of MnO_2 and CoOOH within the composite as function of the precursor's morphology. Results were correlated to the electrochemical performance of the restacked materials.

To do so, we synthesize birnessite precursors with three different morphologies (veils, big platelets and small platelets) and two cobalt oxyhydroxide precursors with platelets of different sizes (around 70 nm wide and 20 nm wide) to finally obtain 6 different composites with the same optimal Mn:Co ratio of 3:1. The distribution scale/homogeneity between the Mn and Co nano-objects within the composites was thoroughly investigated. The impact of the precursors on the specific surface area of the composites was also correlated to their energy storage performance.

II) EXPERIMENTAL

Preparation of initial cobalt oxyhydroxide precursors

Method 1 : the β(III) cobalt oxyhydroxide phase is prepared by precipitation at constant pH 14 (reverse precipitation [6–8]. First 3.18 g of $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Sigma Aldrich) are dissolved in 300 mL of distilled water. Then, the nitrate solution is slowly added into 11 mL of 2M NaOH under stirring. Immediately after the addition of the nitrate solution, a blue (α-$Co(OH)_2$) precipitate appears, quickly turns pink (β(II)-$Co(OH)_2$) and finally turns to brown (partially oxidized cobalt hydroxide). To speed up the oxidation process of the freshly made cobalt hydroxide, 7.5 mL (3 times the required volume) of NaClO (48 °Cl) are added dropwise to the solution that becomes black. The final solution is stirred during 36 hours at room temperature, centrifuged several times at 4000 rpm until neutral pH, and dried at 45 °C one day.

Method 2 : the β(III) cobalt oxyhydroxide phase is synthesized by forward precipitation at increasing pH (the pH value increases from 6 to 10 during the precipitation) : 11 mL of 2M NaOH solution is slowly added into the nitrate solution (3.18 g in 300 mL of distilled water) before the same oxidation, centrifugation and drying steps as seen for method 1 [5].

The pure β(III) cobalt oxyhydroxides prepared by method 1 and 2 are designated by β3-pH_{14} and β3-pH↗ respectively.

Preparation of initial manganese precursors

Platelets and veils manganese oxides

First, 1.69 g of $MnSO_4.H_2O$ (Sigma Aldrich) is dissolved into 30 mL of distilled water under stirring. 30 mL of 6M NaOH/KOH (Sigma Aldrich) are then added into the previous solution; the solution turns immediately to orange/light brown, which corresponds to the formation of $Mn(OH)_2$. To oxidize the Mn ions to an approximate oxidation degree of 3.7, 1.89 g of $K_2S_2O_8$ (Sigma Aldrich) is added over a period of 50 minutes. The precipitate slowly turns to dark brown. The suspension is then aged under stirring 30 minutes and washed/centrifuged few times until neutral pH. The recovered powder is dried at 50°C for two days. The syntheses lead to P-MnO_2 (platelets) when NaOH was used as precipitating agent and V-MnO_2 (veils) when using KOH.

High temperature manganese oxide

1 g of $KMnO_4$ (Sigma Aldrich) is placed into an alumina boat and heated in an oven for 5 hours at 800°C with heating and cooling ramp rates of 5°C/min. After thermal decomposition, the powder is washed with deionized water to remove the two impurity phases K_2MnO_4 and K_3MnO_4 that pass into solution (blue/green solution) [9] The resulting sample is dried two days at 50°C. It is designated as HT-MnO_2 (High Temperature).

Protonation of manganese oxides

In order to be easily exfoliated, the manganese oxides need to be protonated, which is performed through an exchange of initial sodium/potassium ions by protons [10]. For that purpose, 0.5 g of the powder is suspended into a solution of 0.1 M HCl during 3 days under stirring, to replace the majority of the alkaline ions by protons. The powders are recovered by centrifugation and washed few times until neutral pH of the supernatant. The protonation of V-MnO_2, P-MnO_2 and HT-MnO_2 leads to V_H-MnO_2, P_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2 respectively.

Exfoliation

The protonated Mn and Co oxides are separately suspended into a solution of water and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH). The TBAOH solution is added to respect a molar ratio H^+:TBA^+ of 1:10 for manganese phases and 1:2 for cobalt ones. The solutions are sonicated 3 times during 1 hour with 0.5 s /0.5 s (pulse in/off) and the solutions are aged under stirring 20-30 days. The solutions are finally centrifuged at 4000 rpm during 5 minutes. As the outcome of the treatment, part of the material flocculates at the bottom of the

recipient whereas the other part remains suspended in the supernatant part. The latter is recovered and the resulting colloidal suspension will be further used for the restacking step.

Synthesis of restacked materials

The molar ratio between the manganese and cobalt suspensions is set to 3, which according to the previous work of Tang et al., should be the optimal ratio for high rate performance [3]. Each colloidal suspension of manganese and cobalt is adjusted at pH = 4.5 by gradual addition of nitric acid. The volume of the two suspensions is adjusted to 200 mL before these latter are slowly transferred with a peristaltic pump in a final solution of 20 mL of nitric acid at pH = 4.5. When they come into contact, the different nano-objects should flocculate on top of each other considering that at pH = 4.5, the surface of Mn objects is negatively charged whereas that of Co particles is positively charged. The optimal pH conditions for the restacking step were determined by zeta potential measurements, as detailed in the Supporting Information S1. Finally, the restacked materials are recovered by centrifugation after being washed several times until neutral pH.

X-ray diffraction

The X-ray diagrams for all samples were recorded on a Philips PANalytical X'Pert Pro equipped with a copper source ($\lambda_{K\alpha1}$ = 0.1540 nm et $\lambda_{K\alpha2}$ = 0.,1544 nm). The powder diffraction patterns were recorded for about 2 h in the 10–80° (2θ) angular range, with a 0.02° (2θ) step size and a 2.022° (2θ) active width in the detector.

Specific Surface Area and Porosity

Surface area and pore structure were explored by recording nitrogen adsorption isotherms at 77 K with micromeritics 3Flex equipment. Before analysis, the samples were degassed at 60 °C under vacuum for 15 h to reach a pressure less than 10 µm Hg.

The specific surface area was obtained using the BET equation applied between 0.01 and 0.25 relative pressure (p/p_0) [11].

Restacked materials cross-section preparation, scanning electron microscopy (SEM), Auger Electron Spectroscopy (AES) and Scanning Auger Microscopy (SAM)

To analyze both the surface and the bulk of the restacked materials, samples were cross-sectioned. For this, the sample powders were mixed with a silver conducting epoxy resin (to ensure a low charge effect during acquisition) and then deposited on a silicon wafer. The

wafer and the powder-epoxy mixture were cut with an Ar^+ ion beam of 6 keV and about 150 µA at 1.10^{-4} Pa during 5 hours with a JEOL IB-09010CP cross polisher located in a glove box under an N_2 controlled atmosphere. The cutting depth of the samples is 150 µm. The cross-sectioned samples were then transferred from the glove box to the Auger spectrometer for analysis using a transfer vessel to avoid any contact with air.

An Auger JEOL JAMP 9500F spectrometer was used for Scanning Electron Microscopy (SEM), Auger Electron Spectroscopy (AES) and Scanning Auger Microscopy (SAM). The SEM images of restacks materials were carried out under Ultra High Vacuum conditions (< $2x10^{-7}$Pa). An acceleration voltage of 20kV and a current beam of 3 or 4 nA was used for both SEM and AES/SAM. Accordindgly, the probe size is about 20 nm (which corresponds to a spatial resolution for SAM of about 30 nm) and the probing depth is about 3 nm. The analysis was performed at 30° tilt to prevent charging effect.

The AES survey spectra were recorded between 25 and 1000 eV with a step of 1 eV. SAM images (elemental 2D distribution) have been represented using “peak minus background” (P-B) of the Auger intensity for a transition (dE/E = 0.5%).

For AES survey spectra and SAM images, an “auto probe tracking” was used to control any potentiel drift during analyzes.

TEM

The samples were placed on a formavar/carbon supported film on a copper grid. Images of each sample and electron diffraction patterns were obtained with a JEOL 2100 transmission electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan).

Electrochemistry

The active material was mixed with carbon black and polytetrafluoroethylene to prepare a working electrode. The weight ratio for active material/carbon black/polytetrafluoroethylene is 80/15/5. The final working electrode was pressed at 5 bars on stainless steel for one minute. The mass loading of the electrode is 10 mg/cm^2. Electrochemical measurements were carried out in a solution of 0.5 M K_2SO_4 in a 3-electrodes mode at 25°C, the reference electrode is an Ag/AgCl electrode and as the counter electrode, a platinum wire was used.

EIS measurements

The composites have been tested at potentials of 0.2-0.3-0.4-0.5 and 0.6 V vs Ag/AgCl on stainless steel collectors covered by a thin gold film on a frequency range of 10 kHz to 10 mHz in 0.5 M K_2SO_4. The electrodes were placed to form an equilateral triangle where each electrode is separated by a distance of 16 mm into the electrolyte.

III) RESULTS AND DISCUSSION

Structural characterization of initial cobalt and manganese precursors

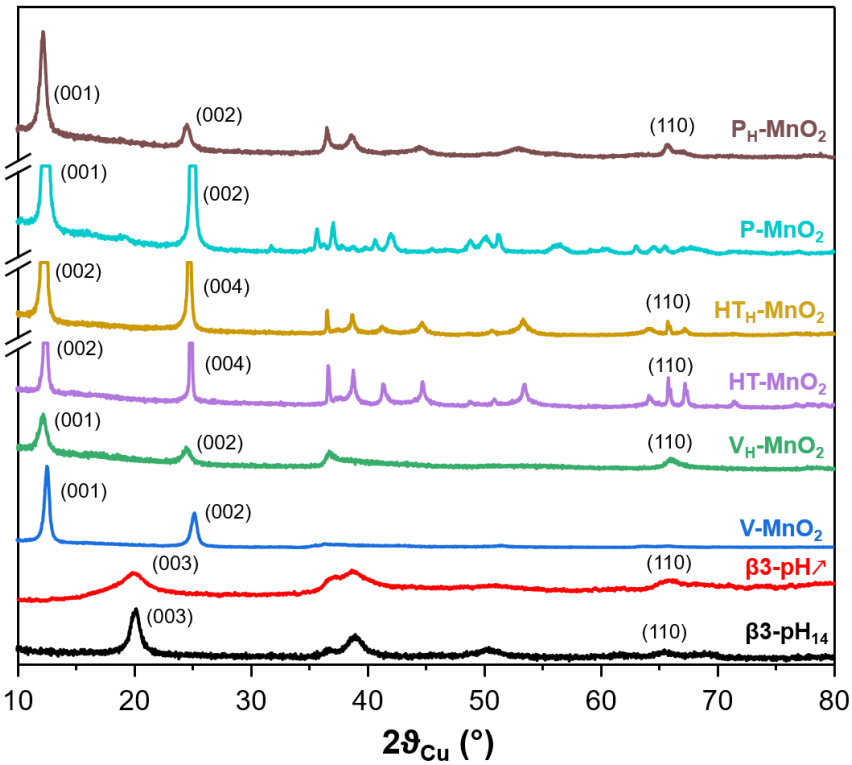


Figure 1. X-ray diffraction patterns of β3-pH_{14} (black), β3-pH↗ (red), V-MnO_2 (blue), V_H-MnO_2 (green), HT-MnO_2 (purple), HT_H-MnO_2 (yellow), P-MnO_2 (cyan) and P_H-MnO_2 (brown).

The X-ray diffraction patterns of the initial precursors and the corresponding protonated phases are shown in Figure 1 whereas their accurate chemical compositions are listed in Table S1. The diffractogram of all samples can be indexed in a hexagonal cell (except for V-MnO_2 and P-MnO_2 which display a monoclinic distortion) and are typical of lamellar materials. The inter-reticular distance corresponding to the diffraction peak at the lowest angle gives the interslab distance (between two $(Mn/Co)O_2$ slabs) while the position of the (110) reflection is equal to half the metal-metal distance (cell-parameter "a_{hex}") in the hexagonal slab. For each phase, the size of the coherent domains was calculated using the Scherrer equation (Table 1).

The two cobalt oxyhydroxides β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$ show the signature of pure β3-CoOOH phase. However, the XRD pattern of β3-$pH_{\nearrow}$ reveals a lower crystallinity as compared with β3-pH_{14} due to broader and less defined diffraction peaks. This tendency is confirmed by estimating the crystallite size along the [00l] direction that is around 10 nm for β3-pH_{14} against 3 nm for β3-$pH_{\nearrow}$.

V-MnO_2, P-MnO_2 and HT-MnO_2 exhibit similar X-ray diffraction patterns that correspond to birnessite phase δ-MnO_2. However, V-MnO_2 shows less defined and larger diffraction peaks than the two other birnessite phases suggesting a lower crystallinity. Indeed, V-MnO_2 displays coherent domains of 12 nm, whereas those of P-MnO_2 and HT-MnO_2 are estimated with the (001) reflection at around 58 nm and 119 nm respectively. The asymmetric profile of (10*l*) and (11*l*) diffraction peaks for V-MnO_2 is characteristic of a turbostratic stacking or the presence of several stacking polytypes as it is commonly observed in birnessite materials [12]. The sodium birnessite P-MnO_2 exhibits a larger interlayer distance than for the two potassium birnessites (7.13 Å vs. 7.08 Å for HT-MnO_2 and V-MnO_2)[9]. Considering the ionic radius of sodium and potassium ions (0.99 Å and 1.51 Å respectively), this could first appear rather counter intuitive [13]. However, the higher polarizing effect of Na^+ versus K^+ leads to a larger hydration shell for Na^+, which thus, induces a higher interlayer space for P-MnO_2 [14]. This is supported by the larger quantity of alkaline ions and intercalated water molecules for P-MnO_2 compared to the two other manganese oxides (Table S1).

- *Effect of protonation on the birnessite phases*

A comparison of the birnessite phases before and after protonation shows that the protonation step induces i) a shift of the (00*l*) reflections towards lower angle, revealing an increase of the interlayer spacing (Figure 1) and ii) a drastic drop of alkaline concentration in parallel to an increase of protons content (Table S1). These evolutions confirm the success of alkaline for proton substitution during the ionic exchange. The protonation step does not influence the coherent domains of HT-MnO_2 and V-MnO_2, which remain around 119 nm and 12 nm respectively. On the other hand, this latter decreases by more than a factor 2 after protonation for P-MnO_2 (Table 1), which suggests that crystallites of P-MnO_2 are already exfoliated during the protonation step. Indeed, the coherent domain calculated along the [00l] direction is directly related to the number of stacked metal oxide slabs in a crystallite.

Table 1: Coherent domains calculated with Scherrer equation on the (001) reflection peak for the synthesized cobalt oxyhydroxides, manganese oxides and protonated manganese oxides.

Sample	Crystallite size calculated from (001) reflection peak (nm)
β3-pH_{14}	10
β3-$pH_{\nearrow}$	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

Structure and composition of final restacked materials

From the three different protonated birnessites (V_H-MnO_2, P_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2) and the two cobalt oxides (β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$), six restacked materials were obtained. It should be noticed that all of them exhibit the targeted molar ratio Mn/Co of 3, as confirmed by ICP-OES measurements (Table S2). The XRD patterns of the final restacked materials (purple, yellow and cyan curves) are shown in Figure 2 along with the corresponding cobalt (black curve) and manganese precursors (protonated phases on red, green and blue curves). Figure 2.a) and 2.b) show restacked materials obtained with β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$ respectively.

The XRD patterns show that every restacked material is composed by two phases; a cobalt oxyhydroxide and a protonated manganese oxide. In order to better understand the phenomena that happened during the experimental procedure, the coherent domain sizes of cobalt and manganese phases were compared before and after the exfoliation/restacking. Generally speaking, a decrease of coherent domain of a phase along the [00*l*] direction in the final material means that the number of stacked layers within a crystallite is reduced and

thus, an exfoliation was performed. If, by contrast, the size of coherent domains remains unchanged between the precursors and the restacked materials, it is possible that no exfoliation occurred.

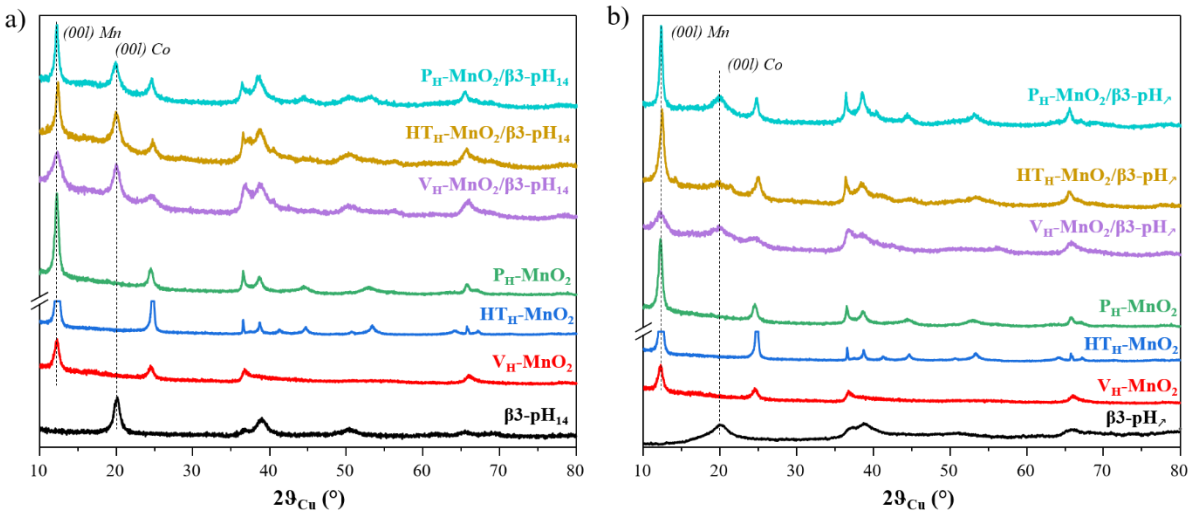


Figure 2 : X-ray diffraction patterns of a) β3-pH_{14} (black), V_H-MnO_2 (red), HT_H-MnO_2 (blue), P_H-MnO_2 (green), V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (purple), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} (yellow), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} (cyan) and b) β3-pH↗ (black), V_H-MnO_2 (red), HT_H-MnO_2 (blue), P_H-MnO_2 (green), V_H-MnO_2/β3- pH↗ (purple), HT_H-MnO_2/β3-pH↗ (yellow), P_H-MnO_2/β3- pH↗ (cyan).

According to the coherent domain values given in Table 2, whatever the restacked material there is no significant change in the size of crystallites for the cobalt phases, meaning that the cobalt phases are probably not exfoliated. For manganese objects, there are two types of behavior. The long-term stirring of P_H-MnO_2 in the TBAOH solution followed by a restacking step do not induce a further exfoliation, the coherent domains remain unchanged around 25 nm (Table 2). On the other hand, V_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2 exhibit smaller coherent domains in the final restacked materials (11 nm and 119 nm for the precursors versus 8 nm and 28 or 37 nm after the restacking), meaning that in this case there is a real exfoliation of MnO_2 crystallites.

Table 2: Coherent domains calculated with Scherrer equation on the (00l) reflection peaks of Mn and (00l) reflection peaks of Co inside the restacked materials and in brackets for the precursors.

Sample	Crystallite size calculated from (00l) reflection peak (nm) Mn	Crystallite size calculated from (00l) reflection peak (nm) Co
V_H-MnO_2/β3-pH_{14}	8 - *(11)*	9 - *(10)*
P_H-MnO_2/β3-pH_{14}	25 - *(25)*	10 - *(10)*
HT_H-MnO_2/β3-pH_{14}	28 - *(119)*	9 - *(10)*
V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	8 - *(11)*	3 - *(3)*
P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	25 - *(25)*	3 - *(3)*
HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	37 - *(119)*	3 - *(3)*

Study of material's morphology

In parallel to the structural investigation, a microscopic study was performed to characterize the particle's morphology of all the manganese and cobalt precursors (Figure 3) and evaluate the impact of the different chemical processes on their morphology (Figure 3 and 4).

The SEM image of V-MnO_2 (Figure 3a) shows that the material is composed by randomly aggregated veils with a size estimated around few micrometers wide and a thickness of several ten of nanometers. After protonation, the veil morphology is preserved for V_H-MnO_2 while, its size is reduced down to 1 µm (Figure 3b). The acidic treatment probably leads to break and/or disperse the veils, which consequently decrease their size.

The two other birnessites HT-MnO_2 and P-MnO_2 are constituted by platelets. HT-MnO_2 is characterized by a 3D network of interconnected platelets of 1-2 µm thickness and 10 µm wide, leading to large cavities within the material (Figure 3c). The protonation does not influence the platelet's size nor morphology. On the other hand the 3D network disappears and the platelets are found disconnected and isolated from each other (Figure 3d). Finally, SEM image of P-MnO_2 (Figure 3e) displays a stacking of platelets that are globally smaller and thinner than for HT-MnO_2 and measuring around 1 µm wide. After the protonation step, the platelets of P_H-MnO_2 (Figure 3f) appear smaller both in wide and thickness, which is in good

agreement with the exfoliation deduced previously from the decrease of coherent domain sizes and the possible particle's erosion in the acid medium.

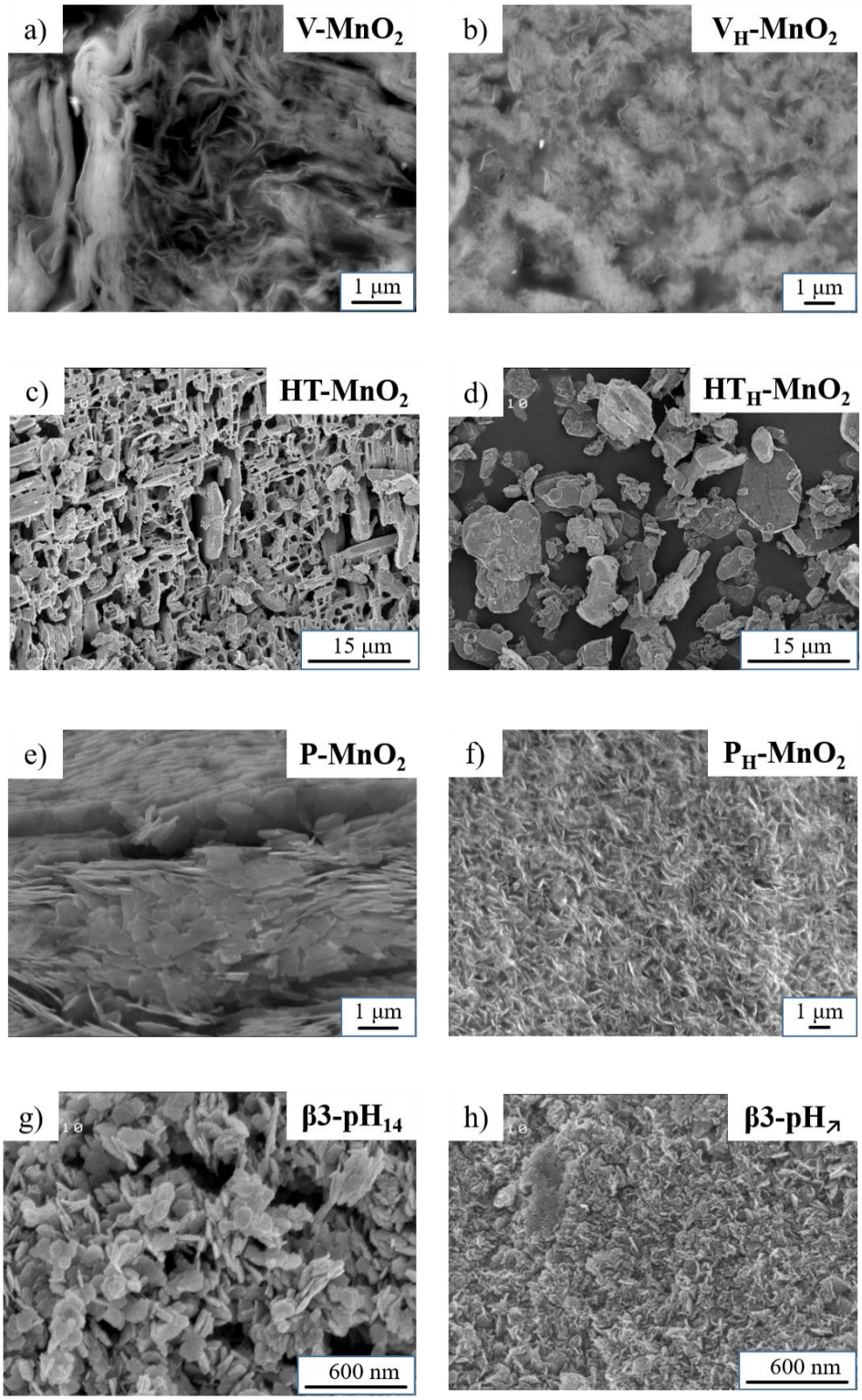


Figure 3 : SEM images of the different manganese oxides a) V-MnO_2, b) V_H-MnO_2, c) HT-MnO_2, d) HT_H-MnO_2, e) P-MnO_2, f) P_H-MnO_2 and cobalt oxyhydroxides precursors g) β3-pH_{14}, et h) β3-$pH_{\nearrow}$.

The two cobalt oxyhydroxides precursors β3-pH$_{14}$ and β3-pH$_{\nearrow}$ possess both a platelet morphology but a different particle's size. β3-pH$_{14}$ is characterized by randomly aggregated and well-defined hexagonal platelets measuring 60 -100 nm wide (Figure 3g) whereas they are less defined and around 20-30 nm for β3-pH$_{\nearrow}$. (Figure 3h).

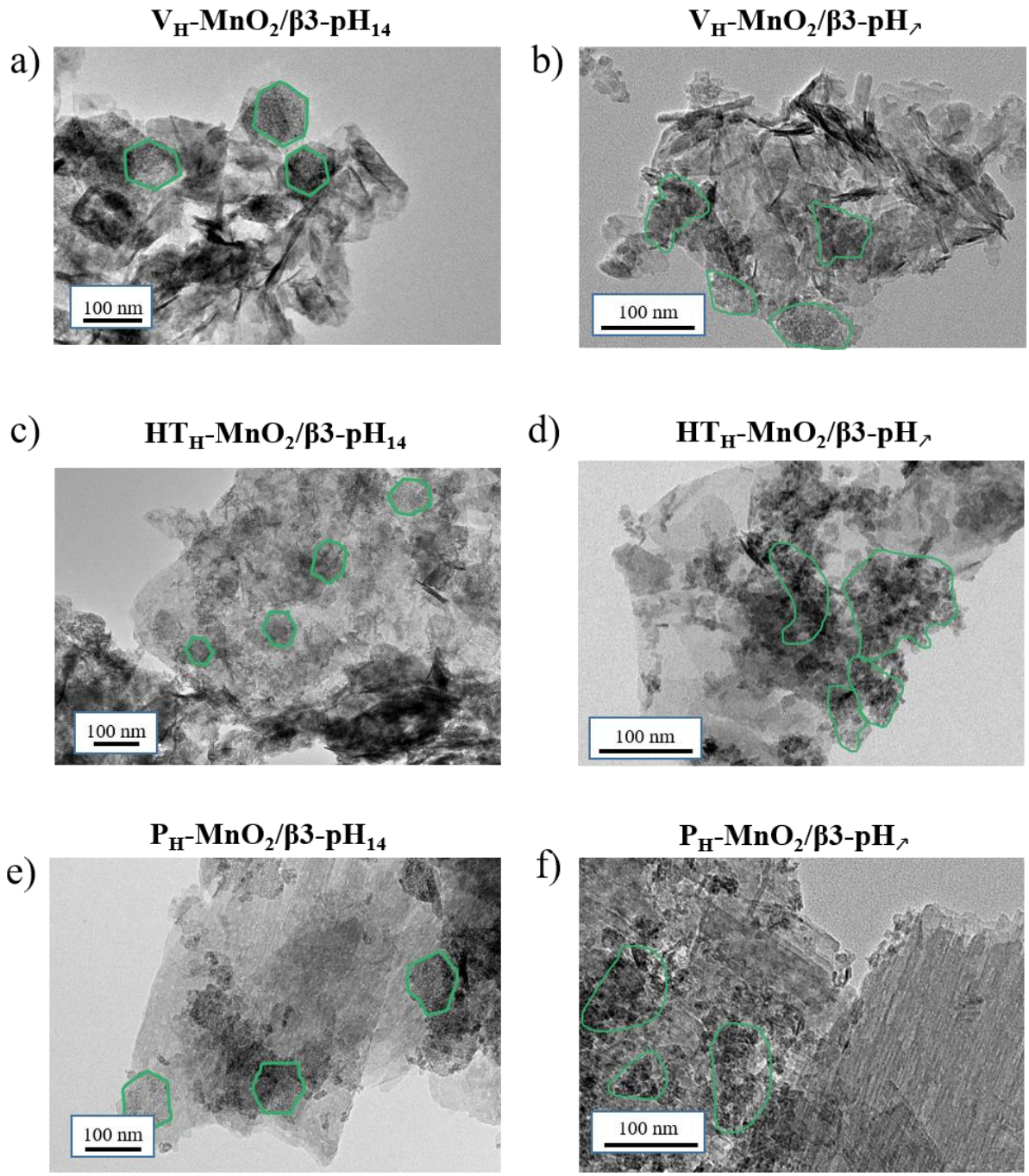


Figure 4 : TEM images of a) V$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{14}$, b) V$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{\nearrow}$, c) HT$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{14}$, d) HT$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{\nearrow}$, e) P$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{14}$, and f) P$_H$-MnO$_2$/β3-pH$_{\nearrow}$.

Transmission electronic microscopy of restacked materials shows that every material is composed by a mixture of the particles presenting the similar morphologies than the corresponding precursors. On the pictures Figure 4a), c) and e) we can clearly distinguish the hexagonal platelets of β3-pH_{14} (surrounded in green) measuring approximately 60-90 nm. In parallel, clusters of small platelets measuring around 20-30 nm and characteristic of β3-$pH_{\nearrow}$ can also be identified (green color) on the figure 4b), d) and f). A comparison of the TEM images of β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$ (Figure 4) with SEM images of the precursors (Figure 3g and 3h) reveals that the size of cobalt oxyhydroxide platelets remains unchanged after restacking. Thus, the structural studies combined to microscopic imaging show that the cobalt nano-objects were not exfoliated. On the figures 3a) and 3b), veils of V_H-MnO_2 can be distinguished but the evaluation of their size is difficult especially because the veils are rolling up on themselves and are heterogeneous in size (from ten to several hundred of nanometer wide). Nevertheless, the presence of very small and thin particles after restacking (figure 4a) and b)) suggests that V_H-MnO_2 was exfoliated as mentioned previously. On the other hand, the exfoliation of HT_H-MnO_2 can be clearly observed by microscopic imaging. Indeed, compared to the thick and very large platelets observed for HT_H-MnO_2 before restacking (Figure 3d), the primary particles appear thinner and smaller in the restacked composite materials (Figure 4c) and 4d)). Finally, the platelets of P_H-MnO_2, which measure 500-600 nm wide, can be clearly identified on Figure 3e) and 3f). They maintain the same size after the restacking process (Figure 4e and 4f)), which suggests that the platelet primary particles were just separated during the exfoliation/restacking processes (taking into account coherent domains evolution).

The evaluation of the cobalt and manganese primary particle's size within the restacked composites is in good agreement with the observations made from the evolution of coherent domains. HT_H-MnO_2 and V_H-MnO_2 were exfoliated during the synthesis of composites whereas the platelets of P_H-MnO_2, β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$ were just dispersed.

Study of composite materials by Auger Spectroscopy

After evaluating the size of primary particles before and after restacking, nano-Auger analyses were performed to get information on the distribution scale and homogeneity of the MnO_2 and CoOOH objects within the aggregates. For that, all analyses, i.e. SEM images, AES spectra and SAM images (elemental 2D distribution) were performed on cross sections

of the composites aggregates prepared by ion-milling. The nanometric probe size for AES (20 nm wide and 3 nm deep, i.e. about 30 nm spatial resolution for SAM images) gives the possibility to determine if the composites are stacked at a nanometric scale by the simultaneous presence of Mn and Co transitions in the Auger spectrum. The two composites obtained with the V_H-MnO_2 material are presented in figure 5, those with the HT_H-MnO_2 material in figure 6 and P_H-MnO_2 in figure 7. For all composites, the aggregates observed in the SEM images (Figure S2, S3 and S4) are all of micrometer size.

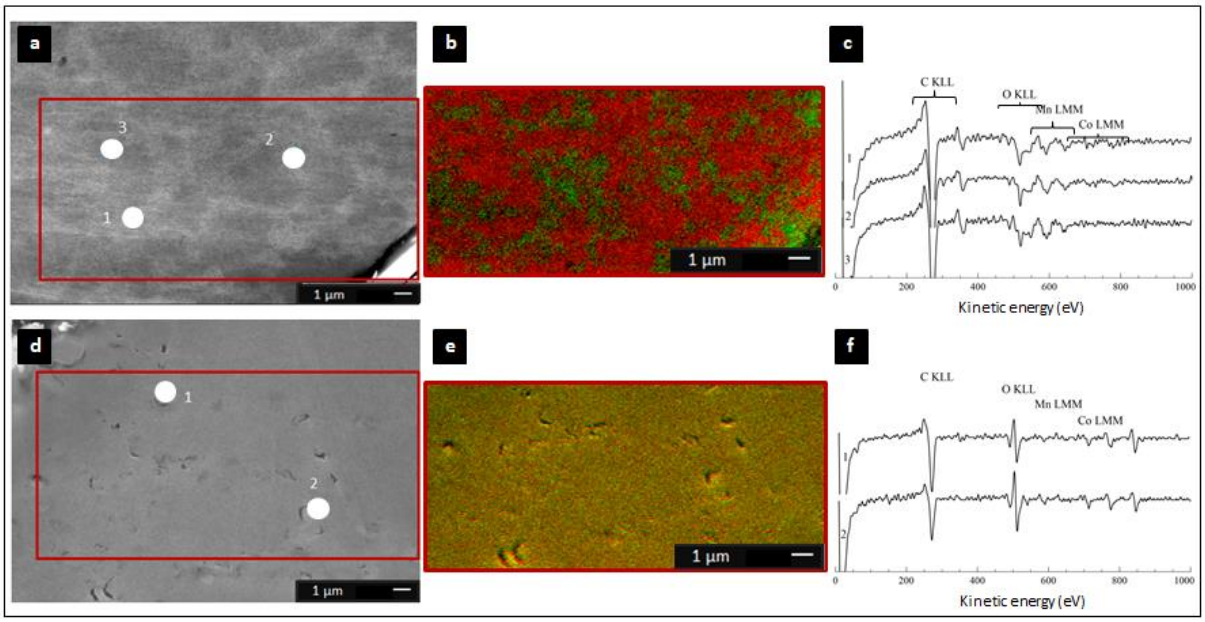


Figure 5: (a) SEM image (c), (b) SAM image (Mn in red and Co in green) and Auger spectra of restacked material V_H-MnO_2/β3-pH_{14}. (d) SEM image, (e) SAM image (Mn in red and Co in green) and (f) Auger spectra of restacked material V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

For the two composites with the V_H-MnO_2 material (Figure 5) the SEM images show a very different structure in the bulk of the aggregates. For the restacked V_H-MnO_2/β3-pH_{14} material (Figure 5a), two shades of grey are observed while for the V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ material (Figure 5d) the bulk structure is more uniform. For both samples, the porosity seems low and relatively homogeneous while the manganese or cobalt particles are not visible. AES spectra (Figure 5c and 5f) were performed on the different areas marked on SEM images (Figure 5a and 5d) to be representative of the sample. On the Auger spectra, the transitions for O KLL is observed at 500 and 480 eV, for Mn LMM at about 630, 580 and 530 eV and for Co LMM at about 770, 710 and 645 eV.

For the V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (Figure 5a), the analysis points performed in the brighter areas (point 1 and 2) show the presence of the Mn LMM and the Co LMM transitions (Figure 5c). On the other hand, for the analysis point 3, there is only the Mn LMM transition. The SAM image (Figure 5b) confirms the results obtained with the Auger spectra by the presence of Mn rich domains in red and Co rich domains in green. Each domain measures few micrometers and Mn-rich areas appear larger than Co ones due to the higher amount of manganese in the composite (Molar ratio Mn:Co = 3). For the V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$, the Auger spectra show the simultaneous presence of the Mn LMM and Co LMM transitions (Figure 5f). Concerning the SAM image (Figure 5e)), there is no visible domain, the totality of the image is yellow which corresponds to the mixture of red (Mn) and green (Co). Thus, the V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ composite is distributed more homogeneously and at a lower scale than V_H-MnO_2/β3-pH_{14} .The simultaneous presence of Mn LMM and Co LMM transitions on each survey spectra of the sample highlights at restacking at the nanoscale. Thus, V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ can be considered as a nano-composite whereas V_H-MnO_2/β3-pH_{14} would be a micro-composite.

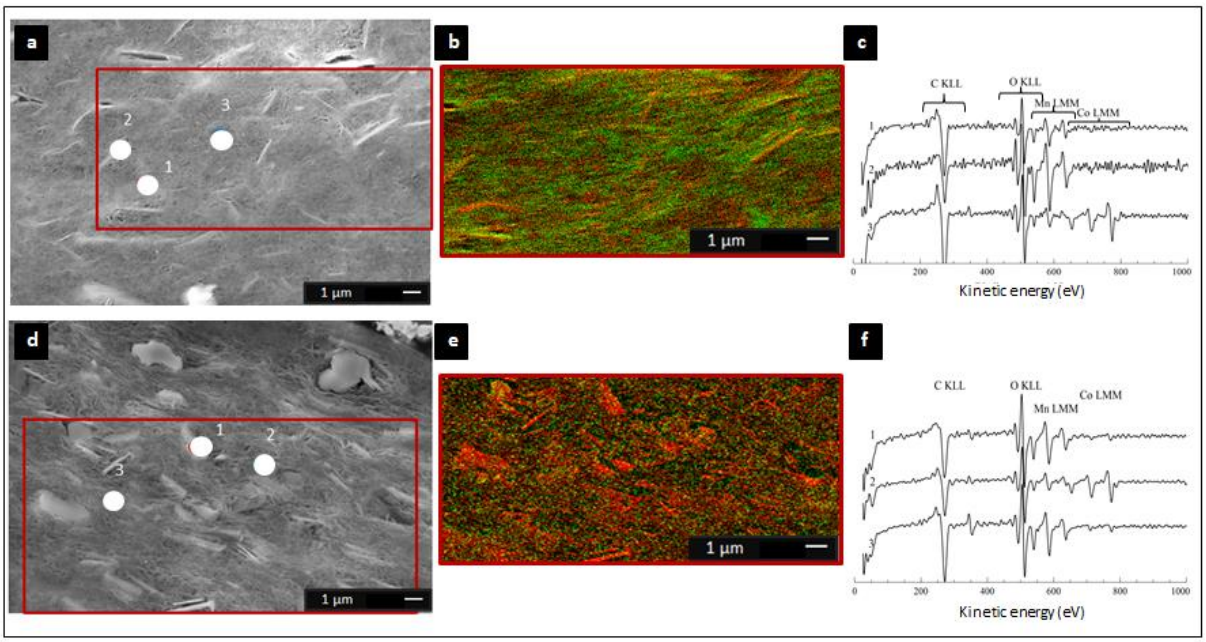


Figure 6: (a) SEM image (c), (b) SAM image (Mn in red and Co in green) and Auger spectra of restacked material HT_H-MnO_2/β3-pH_{14}. (d) SEM image, (e) SAM image (Mn in red and Co in green) and (f) Auger spectra of restacked material HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

For the two composites obtained with HT_H-MnO_2 (Figure 6), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$, the manganese oxide platelets of several micrometers wide are clearly visible

on the SEM images. Probably due to the huge difference in particle's size between Co and Mn objects leading to less compact stacking, SEM images suggest a higher porosity within the composites than for those with V_H-MnO_2 (Figure 6a) and 6d). Auger spectra performed for the HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} composite on brighter areas/platelets at point 1 and 2 show the presence of mainly Mn LMM transitions while Co LMM transitions are barely visible or even absent (Figure 6a) and 6c). On the other hand, the analysis at point 3, performed on a dark grey area that looks like β3-pH_{14} material, shows the simultaneous presence of Mn LMM and Co LMM transitions. Considering the analysis depth of 3 nm, it means that manganese oxide platelets can be probed below the β3-pH_{14}. The same observations/conclusions are obtained for the HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ composite from SEM images and Auger spectra (Figure 6d) and 6f). SAM images for both composites clearly expose HT_H-MnO_2 platelets in red or with some yellow part corresponding to the presence of both manganese and cobalt (Figure 6b) and 6e). The cobalt represented by the green color is also detected on the whole samples. In conclusion, these two composites cannot be considered as nano-composites because of the large size of the platelets of the HT_H-MnO_2. The form factor of the precursors becomes a real constraint to the realization of a nanometric arrangement within these composites. HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ are thus considered as micro-composites.

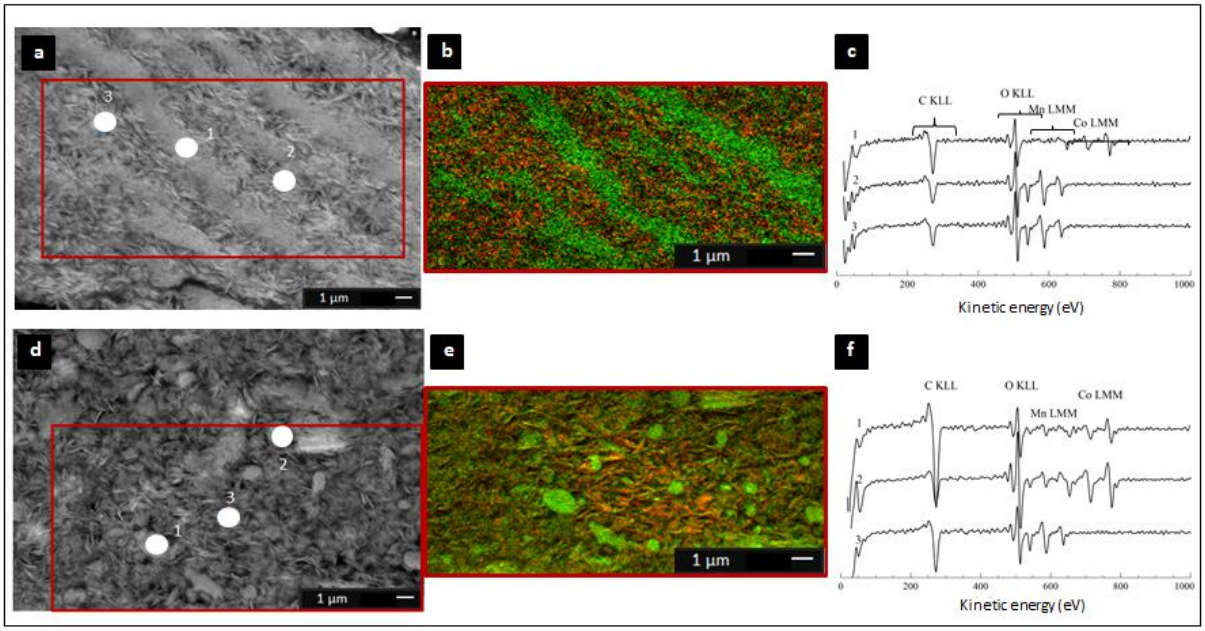


Figure 7: (a) SEM image, (b) SAM image (Mn in red and Co in green) and (c) Auger spectraof restacked material P_H-MnO_2/β3-pH_{14}. (d) SEM image, (e) SAM image (Mn in red and Co in green) and (f) Auger spectra of restacked material P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

For the last two composites obtained with P_H-MnO_2 manganese oxide (Figure 7), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} and P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$, the bulk structure is very different. P_H-MnO_2/β3-pH_{14} differs completely from the other restack materials when focusing on the distribution of MnO_2 and CoOOH materials that make the composites. SEM image (Figure 7a) shows "line shape" domains extending over several micrometers that correspond solely to P_H-MnO_2 or β3-pH_{14} as highlighted on the mapping with well-defined red and green areas (Figure 7b). The Auger spectra support this heterogeneous distribution between Mn and Co objects. Only Co LMM transitions are detected at point 1 whereas the Auger spectra at points 2 and 3 highlight only the presence of Mn LMM transitions (Figure 7c). SAM (Figure 7b) reveals the absence of area containing both MnO_2 and CoOOH (yellow color). Thus, it can be concluded that P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ is not a nano-composite but only a composite.

On the other hand, these heterogeneities between cobalt and manganese are not observed for the P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$. Indeed, the SEM image (Figure 7d) shows only platelets arranged with random orientation. The AES analyses were performed at various areas of the sample and the spectra are not all identical. The spectra of point 1 and 2 show the simultaneous presence of the Mn LMM and Co LMM transitions with a higher intensity of the Co LMM transitions than for Mn LMM transitions. On the other hand, in the spectrum of point 3, only the Mn LMM transitions are visible. The SAM image made on this sample highlights the fact that Mn and Co are not present in the whole sample (Figure 7e). Therefore, this composite is not distributed homogeneously in terms of restacking because there are both areas that can be considered as a nanometric arrangement/stacking and others not. Thus, P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ is a micro-composite.

To summarize, the six composites obtained and analysed have each a different arrangement between the Co and Mn objects depending on the morphology of the precursors. P_H-MnO_2/β3-pH_{14} clearly shows that the manganese and cobalt objects are not well mixed. It presents the worst distribution homogeneity within the series and is considered as a simple composite. Then, V_H-MnO_2/β3-pH_{14}, P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$, HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ seem to show similar distribution between the objects at two different scales. Indeed, all these composites possess areas where both cobalt and manganese were simultaneously detected and other areas where only manganese is present. These four compounds are thus defined as micro-composite. Finally, V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ definitely reveals

the best distribution homogeneity between the Co and Mn precursors at the nanoscale only and is considered as a nano-composite.

Specific surface area measurement

In order to understand the influence of the precursor's morphology on the restacked materials, specific surface area measurements have been determined by BET. Figure 8 shows the N_2 adsorption/desorption of restacked materials whereas the specific surface area (SSA) of restacked materials, manganese protonated precursors and cobalt oxyhydroxide precursors are reported in the table 3.

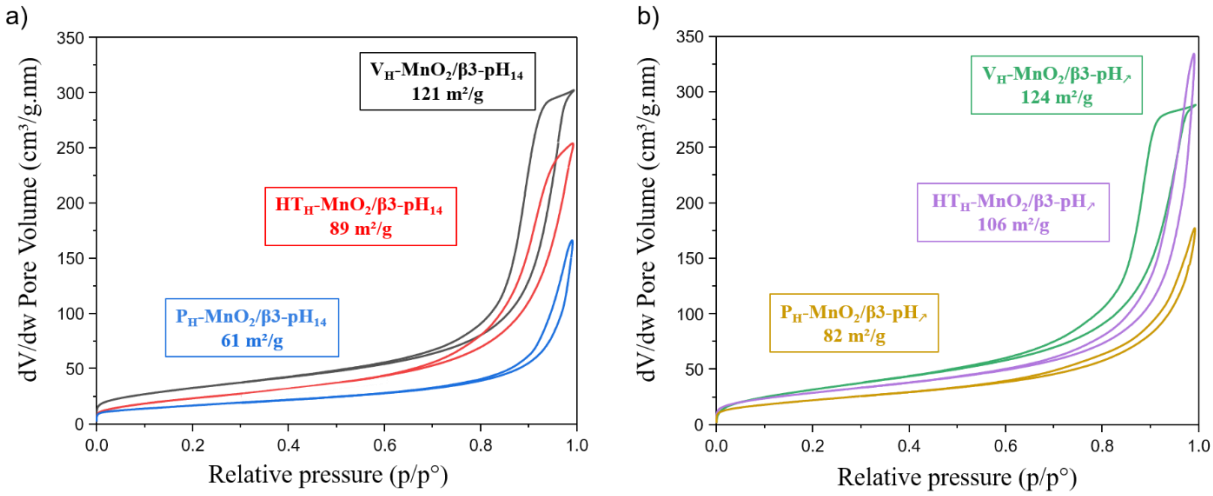


Figure 8 : N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K of a) V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (black), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} (ref), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} (blue) and b) V_H-MnO_2/β3- pH↗ (green), HT_H-MnO_2/β3- pH↗ (purple), P_H-MnO_2/β3- pH↗ (yellow)

By referring to the classification of Sing et al. [15], the curves obtained on figure 8 can be classified in two types of isotherms. V_H-MnO_2/β3-pH_{14}, HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and V_H-MnO_2/β3-pH↗ exhibit type IV isotherms, characteristic of mesoporous materials with pore sizes between 2 and 50 nm. The hysteresis loop could be identified as a H3 type, which is very often observed for materials where pores are derived from the aggregation of primary particles with platelet/lamellar morphology which is consistent with previous observations with microscopy. The application of the BJH model showing the distribution of the pore volume as a function of the pore width confirms the presence of mesoporosity in these 3 composites (Figure S6) with a pore width centered at 17 nm. The three other restacked materials, P_H-MnO_2/β3-pH_{14}, HT_H-MnO_2/β3-pH↗ and $P_H$$MnO_2$/β3-pH↗, exhibit type II

isotherms. They do not show saturation level, and this type of profile corresponds rather to materials with macroporosity and a small mesoporosity probably due to aggregates.

We have shown previously by X-ray diffraction that coherent domains of V_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2 decrease after the restacking step whereas those of P_H-MnO_2, β3-pH_{14} and β3-$pH_{\nearrow}$ remain unchanged (Table 2). This confirms that V_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2 phases were exfoliated and explains the increase of the specific surface area (SSA) of restacked materials containing V_H-MnO_2 and HT_H-MnO_2 (V_H-MnO_2/β3-pH_{14}, V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$, HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$) compared to the SSA of initial precursors. For instance, the SSA of V_H-MnO_2/β3-pH_{14} reaches 121 m²/g whereas those of V_H-MnO_2 and β3-pH_{14} are only of 85 m²/g and 77 m²/g respectively. Similarly, the restacked HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ displays a SSA of 106 m²/g whereas a simple mixing of both precursors with a ratio HT_H-MnO_2:β3-$pH_{\nearrow}$ of 3:1 would theoretically give a composite with SSA of only 53.5 m²/g (¾*18+¼*160 = 53.5 $m^2.g^{-1}$). On the other hand, P_H-MnO_2 is not exfoliated, which explains that there is no significant and unexpected change in the specific surface area between P_H-MnO_2 and the restacked P_H-MnO_2/β3-pH_{14} and P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ (see Table 3). The larger SSA for P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ compared to P_H-MnO_2 (82 m²/g vs 60 m²/g) is due to the high specific surface area of the cobalt oxyhydroxide β3-$pH_{\nearrow}$ existing with a molar ratio of 25% in the composite material.

From Table 3, it clearly appears that the composites built with manganese oxides possessing a veil morphology, V_H-MnO_2, exhibit the largest specific surfaces within the series. Combining these results with the observations made by nano-Auger, V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ stands out from the others due to its nanosclae distribution of Co and Mn objects with a high homogeneity, its high mesoporosity and specific surface area. It will be thus very interesting to compare its energy storage performance to the other composites of the series.

Table 3: Specific surface area of restacked materials, protonated birnessites and cobalt oxyhydroxides.

Sample	BET surface area of restacked mat. (m^2/g)	BET surface area of protonated Mn precursor (m^2/g)	BET surface area of Co precursor (m^2/g)
V_H-MnO_2/β3-pH_{14}	121	85	
HT_H-MnO_2/β3-pH_{14}	89	18	77
P_H-MnO_2/β3-pH_{14}	61	60	
V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	124	85	
HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	106	18	160
P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	82	60	

Electrochemical performance

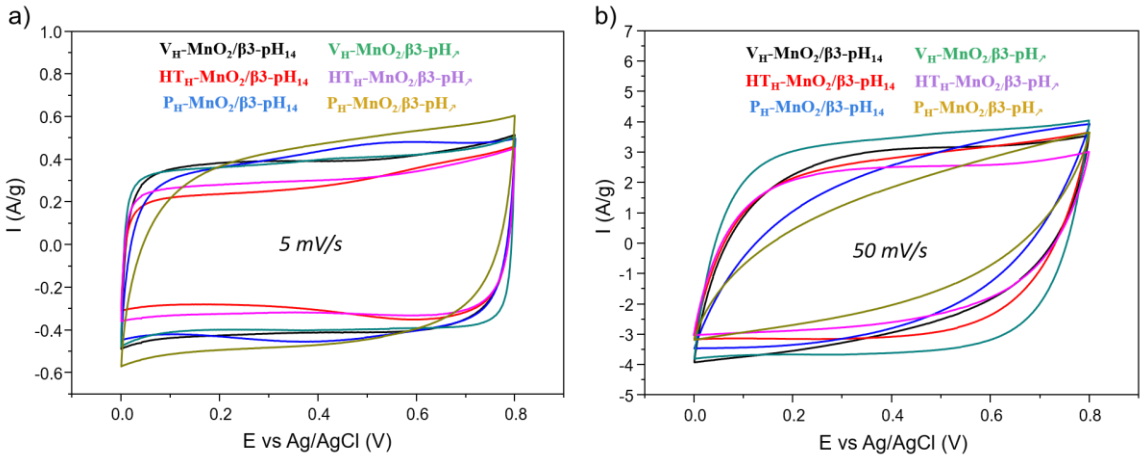


Figure 9 : Cyclic voltammetry of V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (black), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} (red), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} (blue), V_H-MnO_2/β3- $pH_{\nearrow}$ (green), HT_H-MnO_2/β3- $pH_{\nearrow}$ (purple), P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ (yellow) in 0.5 M K_2SO_4 at a) 5 mV/s and b) 50 mV/s.

To investigate the impact of the precursor's morphology on the energy storage performance of restacked materials, cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge and impedance spectroscopy measurements were performed. The voltammograms recorded at 5 mV/s for all composites (Figure 9a) show a rectangular shape characteristic of a pseudocapacitive behavior, such as for protonated manganese oxides and contrary to the initial MnO_2 compounds that show redox peaks (Figure S6). Those redox peaks disappear after

protonation probably because the H^+, localized in tetragonal sites near from the manganese oxide slabs, are not exchangeable and prevent the intercalation of alkaline ions [16,17]

At 50 mV/s (Figure 9b), the V_H-MnO_2/β3-pH↗ stands out from the other restacked materials by keeping a very rectangular shape whereas the CV profile of the other composites become elliptic, especially for P_H-MnO_2/β3-pH↗ and P_H-MnO_2/β3-pH↗. These comparisons suggest that at high sweep rate, the nano-composite V_H-MnO_2/β3-pH↗ possesses the lowest resistivity among the composite series. This can be correlated to the observations made by microscopy and especially by nano-Auger, which reveals that contrary to the other restacked materials that are composites or micro-composites, only V_H-MnO_2/β3-pH↗ is a nanocomposite with a homogenous distribution between Co and Mn. The closer interaction between pseudocapacitive V_H-MnO_2 and electronic conductor β3-pH↗ in V_H-MnO_2/β3-pH↗ results in a more efficient synergy leading to a less resistive behavior at high scan rate (Figure 9b).

Further, all the restacked composites have been study by cyclic voltammetry at different scan rates and their capacities are compared to each other in Figure 10a. Besides, Figure 10 b-c) and Figure S7 compare the experimental capacity of the restacked materials with the "theoretical" one and with those of the initial precursors at different scan rate. The "theoretical" capacity is the weighted average capacity of Co and Mn precursors composing the restacked material and can be written as : [3*(capacitance of protonated MnO_2) + 1*(capacitance of cobalt oxyhydroxide)]/4.

In order to show the interest of the restacked composite materials, it is interesting to compare them to the precursors involved. The whole precursor manganese oxides exhibit a similar variation of capacity as a function of rate (Fig. 10 and Fig. S7). At low scan rate, the capacities overcome 100 F/g before strongly decreasing beyond 20 mV/s. Indeed, the faradaic charge storage mechanism, predominant at low rate, is kinetically limited at higher rate, where capacitive storage is favored. At high rate, for the composites including a Mn precursor with veil morphology (V_H-MnO_2) as well as for the HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} composite, the experimentally measured capacity (green curve) is higher than for the precursor manganese oxide, which justifies the interest of these composites. On the contrary, it is not the case for the composites based on a P_H-MnO_2 precursor with platelet morphology, nor for the HT_H-MnO_2/β3- pH↗ material, which all three exhibit a capacity lower than that of the Mn

precursor, whatever the rate. This separation of performance in two different groups seems to be linked to the surface properties, as presented before: the 3 composites that are identified as mesoporous (Type IV isotherms) are indeed those presenting at high rate capacities higher than their birnessite precursor, contrary to the 3 macroporous composites. It should be noted that, when comparing the capacities of the HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} and HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ microcomposites, the mesoporous HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} material does present the best capacity, whatever the scan rate (Fig. 10a).

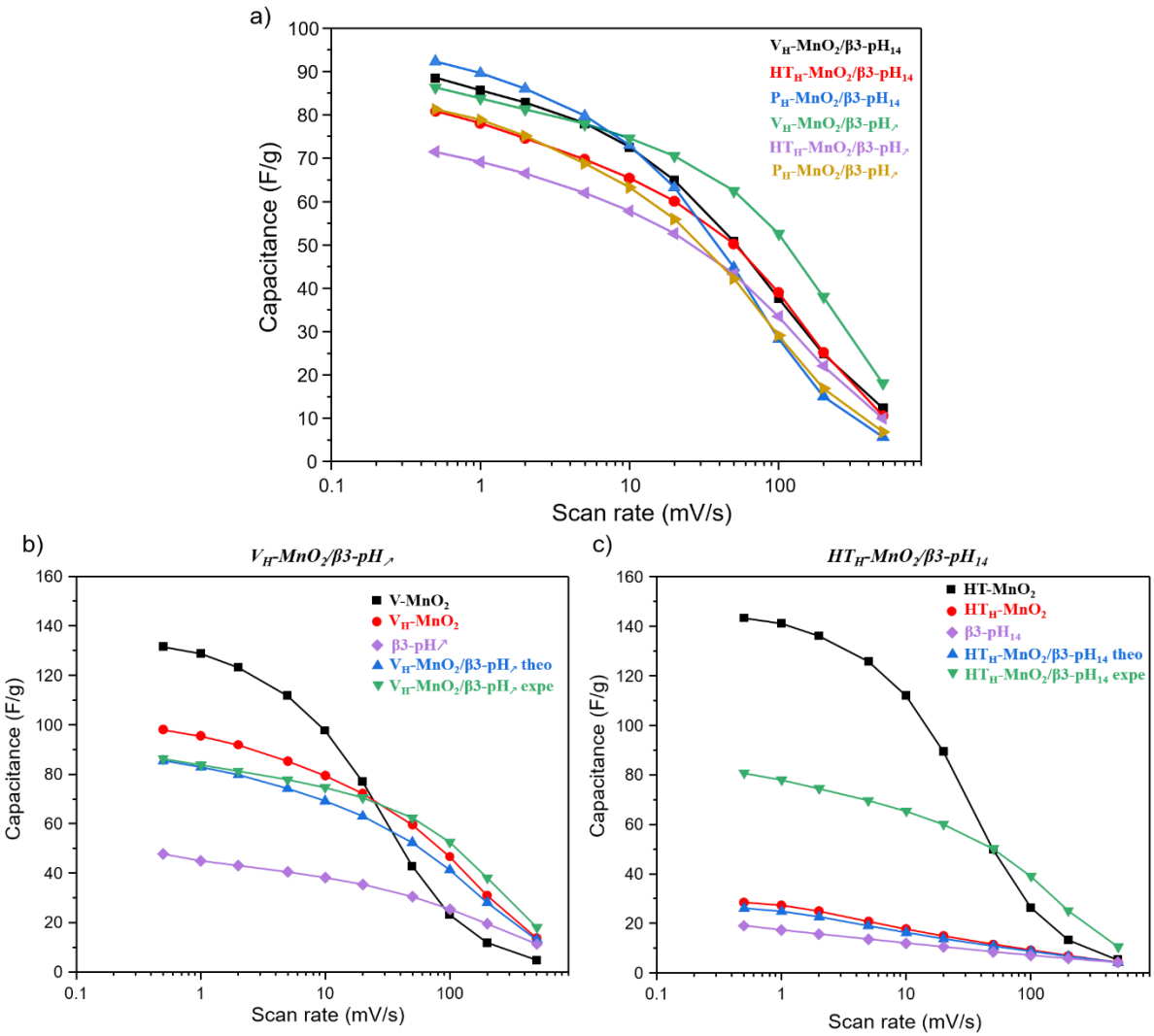


Figure 10: a) Capacitance vs scan rate of different restacked materials. Comparison of the capacitance at different scan rates for the precursors constituting the restacked material with the theoretical and experimental capacitance of b) V_H-MnO_2/β3- $pH_{\nearrow}$ and c) HT_H-MnO_2/β3- pH_{14}.

The comparison of all composites (Figure 10a) shows that, at low rate, the capacities stay in the range 72-94 F/g; the relative differences between the most performant materials, i.e. the composites based on a Mn precursor with veil morphology as well as P_H-MnO_2/β3-pH_{14}, are not really significant. On the contrary, the behavior of V_H-MnO_2/β3- $pH_{\nearrow}$ is clearly outstanding at higher rate, with a capacity that is twice that observed for the other composites at 150 mV/s. Moreover, for this material, the experimental capacity exceeds the capacity that is calculated by making the weighted average of the precursor capacities, which proves a real synergy effect between its two components. In the performance order, at high rate, the V_H-MnO_2/β3-pH_{14} composite is below, at the same level with the composites containing HT Mn precursors, and is finally followed by the composites based on the P_H-MnO_2 precursor with platelet morphology. The decreasing order of the capacities seems to follow the decreasing evolution of the specific surfaces, the P_H-MnO_2/β3-pH_{14} and P_H-MnO_2/β3- $pH_{\nearrow}$ composites exhibiting the lowest specific surfaces, 61 and 82 m^2/g respectively, and exhibiting the most inhomogeneous distribution of the 2 components.

It can therefore be deduced that the very homogeneous organization of the Mn and Co objects at the nanoscale, previously evidenced by nano-Auger, its mesoporosity as well as its highest specific surface area allow V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ to reach the best performance among the restacked composites. The veil morphology of the Mn objects is likely to wrap up as much as possible the Co oxyhydroxide platelets, leading therefore to an optimal interaction promoting the electronic transfers.

In order to confirm the influence of the morphology and of the distribution homogeneity of the objects contained in the restacked materials, electrochemical impedance spectroscopy was carried out on the V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ nanocomposite and compared to the HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} microcomposite, whose capacity is just lower at high rate.

The V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$ and HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} composites have been tested at potentials 0.2-0.3-0.4-0.5 and 0.6 V vs Ag/AgCl on stainless steel collectors recovered by a thin gold film on a frequency range of 10 kHz to 10 mHz in 0.5 M-K_2SO_4. The spectra and fitted data show similar values for all the working potentials, as presented in supplementary Fig. S8 and only the spectra at 0.3 V are represented in Fig. 11 for clarity.

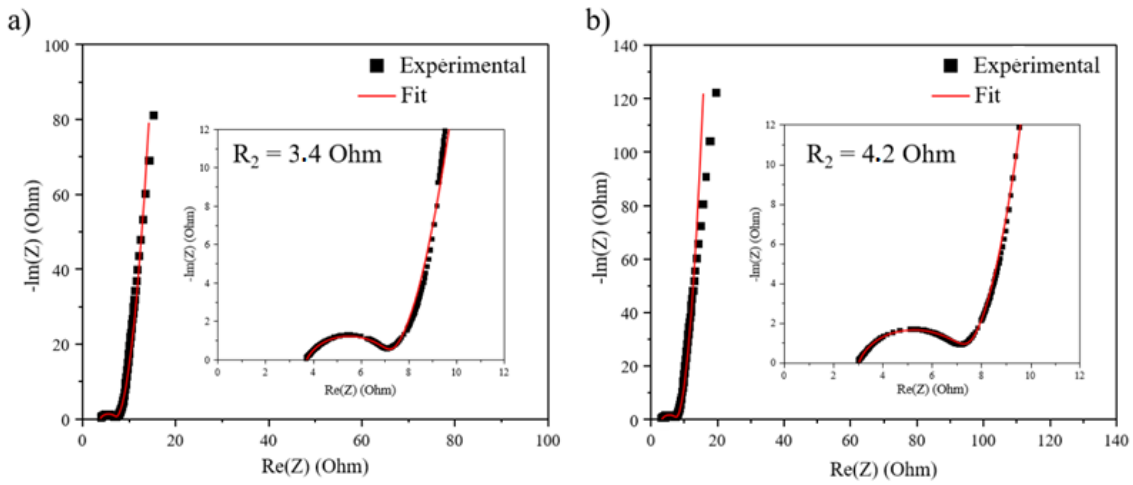


Figure 11: Nyquist plots of the restacked materials a) V_H-MnO_2/β3-pH↗, b) HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} at 0.3 V.

The circuit used for the various fits is reported in supp. Fig. S8 as well as the values deduced after fitting the data collected at 0.3 V. The potential variation has no influence on the loop of the spectra at high frequency (Fig. 11) and can be attributed to the grain/grain percolation within the material. For V_H-MnO_2/β3-pH↗, the R2 resistance is equal to 3.4 Ohm against 4.2 Ohm for HT_H-MnO_2/β3-pH_{14}. The weaker resistance observed for V_H-MnO_2/β3-pH↗ shows a better percolation between the grains than for the other material. Regarding the ionic diffusion, the S2 impedance is also lower for V_H-MnO_2/β3-pH↗.

A long-term cycling of the composites has been performed over 5000 cycles in galvanostatic mode at 1 A/g. The variations of the capacities as a function of cycle number are presented in Fig. 12.

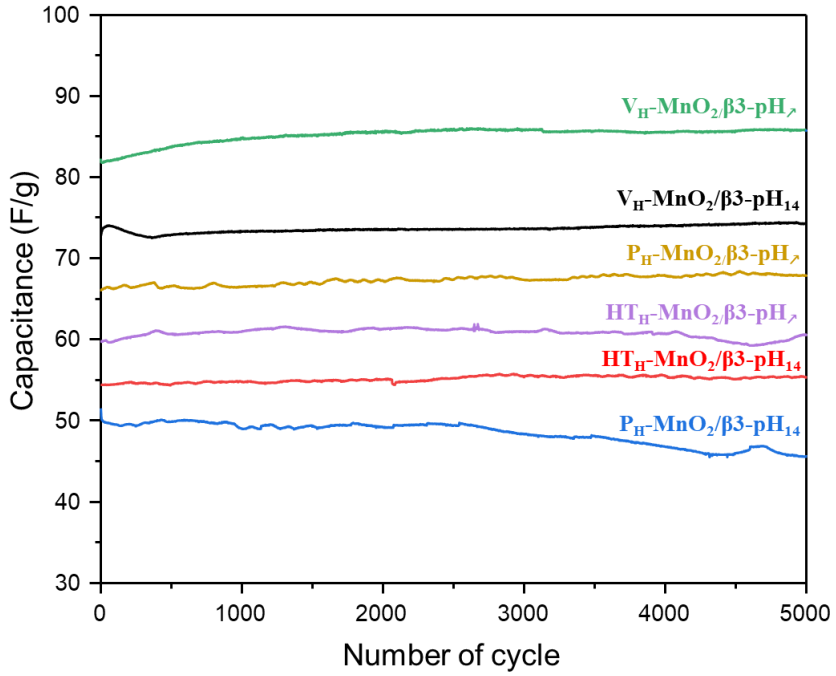


Figure 12 : Cyclability of the composites : V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (black), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} (ref), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} (blue), V_H-MnO_2/β3- pH↗ (green), HT_H-MnO_2/β3- pH↗ (purple), P_H-MnO_2/β3- pH↗ (yellow) at 1 A/g on the potential window 0-0.8 V vs Ag/AgCl in 0.5 M K_2SO_4

As previously observed and explained during the cyclic voltammetry study, V_H-MnO_2/β3-pH↗ exhibits logically the highest capacity as compared to the other composites. Thanks to a good homogeneity of the distribution between the manganese oxide and the cobalt oxyhydroxide. No loss of capacity is observed after 5000 cycles for all the restacked materials, which reveals that the association of cobalt oxyhydroxide and manganese oxide within a composite via an by exfoliation/restacking process leads to stable materials all along the electrochemical cycling in K_2SO_4, thanks to a good cohesion between the objects, whose morphologies do not affect the stability. It should be noted that, as shown in previous study reported by Tang et al., a simple mixture between the precursors did not lead to an optimal cohesion, entailing thus a capacity drop from the first 100 cycles [3], which is completely avoided by using composites prepared by exfoliation/restacking.

To position the performance of the restacked composites with regard to bibliography, the capacities of MnO_2 phases at high rate are reported in Table 4.

Table 4: Comparison of the electrochemical performances of the composite materials developed in the present work to various MnO_2 phases reported in the literature.

Material	Electrolyte	Capacity	Electrode loading	Electrode composition (active material /carbon /PTFE)	Author
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. [18]
Amorphous MnO_2	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. [19]
MnO_2 nanospheres	Na_2SO_4 1 M	140 $F.g^{-1}$ (50 $A.g^{-1}$)	2 $mg.cm^{-2}$	80/10/10	Zarshad et al. [20]
Amorphous MnO_2	Na_2SO_4 1 M	58,5 à 157 $F.g^{-1}$ (20 $A.g^{-1}$)	0,3 $mg.cm^{-2}$	75/20/5	Ye et al. [21]
Restacked composite	K_2SO_4 0,5 M	38 $F.g^{-1}$ (100 $mV.s^{-1}$)	10 $mg.cm^{-2}$	80/15/5	Tang et al. [22]
Restacked composite	K_2SO_4 0,5 M	52,5 $F.g^{-1}$ (100 $mV.s^{-1}$)	10 $mg.cm^{-2}$	80/15/5	This work

At very high rate (beyond 10 $A.g^{-1}$), the capacities of the MnO_2 phases reported in Table 4 are ranging from 40 to 200 $F.g^{-1}$. Comparing these data from literature to our materials is a difficult task because our capacity data at such rate were determined from cyclic voltammetry, rather than from galvanostatic cycling. Moreover, the electrode loading reported in the publications is much lower than that used in the present work (around 10 $mg.cm^{-2}$, against less than 2 $mg.cm^{-2}$ for the works reported), whereas it is known to strongly influence the performance. A too low electrode loading is a very limiting factor for industrial applications and should always be taken in consideration when comparing performance. In addition, the reported electrode compositions include generally a large amount of carbon conductive additive, which tends to boost the performance but can also limit the application.

What is important is that, by modifying the morphology of the cobalt oxyhydroxide precursor (material V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$), the capacity is increased up to 52,5 $F.g^{-1}$ with regard to the best composites initially published by Tang (37 $F.g^{-1}$ for a V_H-MnO_2/β3-pH_{14} type

composite) at 100 $mV.s^{-1}$ in 0.5 M K_2SO_4 [3]. At higher rate, the capacity for our optimised composite (19 $F.g^{-1}$) is twice that obtained for the composite developed by Tang (10 $F.g^{-1}$). Our work shows the key role that is played, beyond the surface state, by the interactions between the various components of a composite. The performance of our materials will be afterwards optimised by monitoring the electrode design (composition, current collector …etc) in a future study.

IV) Conclusion

This work was focused on the influence of the morphology of composites synthesized by exfoliation/restacking of cobalt oxyhydroxides and birnessite manganese dioxide on their electrochemical properties. Starting from birnessite phases with different morphologies (veils, nanoplatelets and microplatelets) associated with 2 cobalt oxyhydroxides (platelets with different size), 6 different composites are obtained, with the same Mn:Co ratio fixed to 3:1.

Nano-Auger analyses turned out to be a key tool to identify various distribution scale and (un)homogeneities in the samples, depending on the morphology of the precursors and their interaction. The materials that are based on manganese oxide with platelet morphology appear as composites at the micrometric scale, and even beyond, with significant inhomogeneities when the Mn platelets are nanometric. The materials containing the manganese oxide component with veil morphology exhibit a nanoscale mixture between the Co and Mn-based objects. The combination of the veil Mn morphology with the nanoplatelets of cobalt oxyhydroxide allows obtaining the best distribution of the objects, leading to a nanocomposite. This material has the highest specific surface among the composites (124 $m^2.g^{-1}$) and leads to the best capacitance, 84 $F.g^{-1}$ at 1 $A.g^{-1}$ after 5000 cycles. The EIS measurements show a lower resistance and a better inter-grain percolation for this material. The synergy between the conductive cobalt oxyhydroxide platelets and the pseudocapacitive manganese oxide veils is effective in this material.

References:

(1) Fleischmann, S.; Mitchell, J. B.; Wang, R.; Zhan, C.; Jiang, D.; Presser, V.; Augustyn, V. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6738–6782. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170.

(2) Lucht, K. P.; Mendoza-Cortes, J. L. Birnessite: A Layered Manganese Oxide To Capture Sunlight for Water-Splitting Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (40), 22838–22846. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07860.

(3) 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.

(4) Madec, L.; Tang, C.; Ledeuil, J.-B.; Giaume, D.; Guerlou-Demourgues, L.; Martinez, H. Cross-Section Auger Analysis to Study the Bulk Organization/Structure of Mn-Co Nano-Composites for Hybrid Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (1), 010508. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd606.

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

(6) Aono, H.; Nagamachi, T.; Naohara, T.; Itagaki, Y.; Maehara, T.; Hirazawa, H. Synthesis Conditions of Nano-Sized Magnetite Powder Using Reverse Coprecipitation Method for Thermal Coagulation Therapy. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124* (1), 23–28. https://doi.org/10.2109/jcersj2.15183.

(7) Aono, H.; Hirazawa, H.; Naohara, T.; Maehara, T.; Kikkawa, H.; Watanabe, Y. Synthesis of Fine Magnetite Powder Using Reverse Coprecipitation Method and Its Heating Properties by Applying AC Magnetic Field. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (7), 1126–1135. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.03.014.

(8) Kazemzadeh, H.; Ataie, A.; Rashchi, F. SYNTHESIS OF MAGNETITE NANO-PARTICLES BY REVERSE CO -PRECIPITATION. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **2012**, *05*, 160–167. https://doi.org/10.1142/S2010194512001973.

(9) Kim, S. H.; Kim, S. J.; Oh, S. M. Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of $KMnO_4$ and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 557–563. https://doi.org/10.1021/cm9801643.

(10) Omomo, Y.; Sasaki, T.; Wang; Watanabe, M. Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (12), 3568–3575. https://doi.org/10.1021/ja021364p.

(11) P.H Emmet, Stephen Brunauer and Katharine S. Love. The Measurement of Surface Areas of Soils and Soil Colloids by the Use of Low Temperature Van Der Waals Adsorption Isotherms, Journal of the American Chemical Society 1938, 60(2), 309-319.

(12) 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. *Am. Mineral.* **1997**, *82* (9–10), 946–961. https://doi.org/10.2138/am-1997-9-1012.

(13) R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, Acta Crystallographica 1976, 32(5), 751-767.

(14) Volkov, A. G.; Paula, S.; Deamer, D. W. Two Mechanisms of Permeation of Small Neutral Molecules and Hydrated Ions across Phospholipid Bilayers. *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1997**, *42* (2), 153–160. https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05097-0.
(15) 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*; Weinheim, Germany, 2008; https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065.
(16) Gaillot, A.-C.; Flot, D.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Burghammer, M.; Lanson, B. Structure of Synthetic K-Rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$. I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4666–4678. https://doi.org/10.1021/cm021733g.
(17) 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66* (15), 2639–2663. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00869-4.
(18) 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. *J. Energy Chem.* **2021**, *56*, 245–258. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.004.
(19) 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. *J. Power Sources* **2022**, *523*, 231032. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231032.
(20) 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. *Mater. Sci. Eng. B* **2020**, *259*, 114610. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114610.
(21) 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.
(22) Tang, C. Exfoliation and restacking of manganese and cobalt based lamellar oxides for supercapacitor electrodes. 235.

Supporting Information

Composite Mn-Co electrode materials for supercapacitors: Why the precursor's morphology matters !

Ronan Invernizzi,[a] Jacob Olchowka,[a,b,c] Alexia Lemoine,[d] Lenaic Madec, François Weill,[a,b] Marie-Anne Dourges,[e] Céline Tang, [a,b,f] Domitille Giaume,[b,f] Isabelle Baraille,[b,d] Delphine Flahaut,[b,d] Liliane Guerlou-Demourgues*[a,b,c]

[a] CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR CNRS #5026, F-33600, Pessac, France.

[b] RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS #3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

[c] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France.

[d] CNRS/Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux − UMR 5254, 64000 Pau, France.

[e] Institut des Sciences Molaires, Univ. Bordeaux, UMR 5255, F-33405 Talence, France

[f] IRCP, Chimie Paris Tech

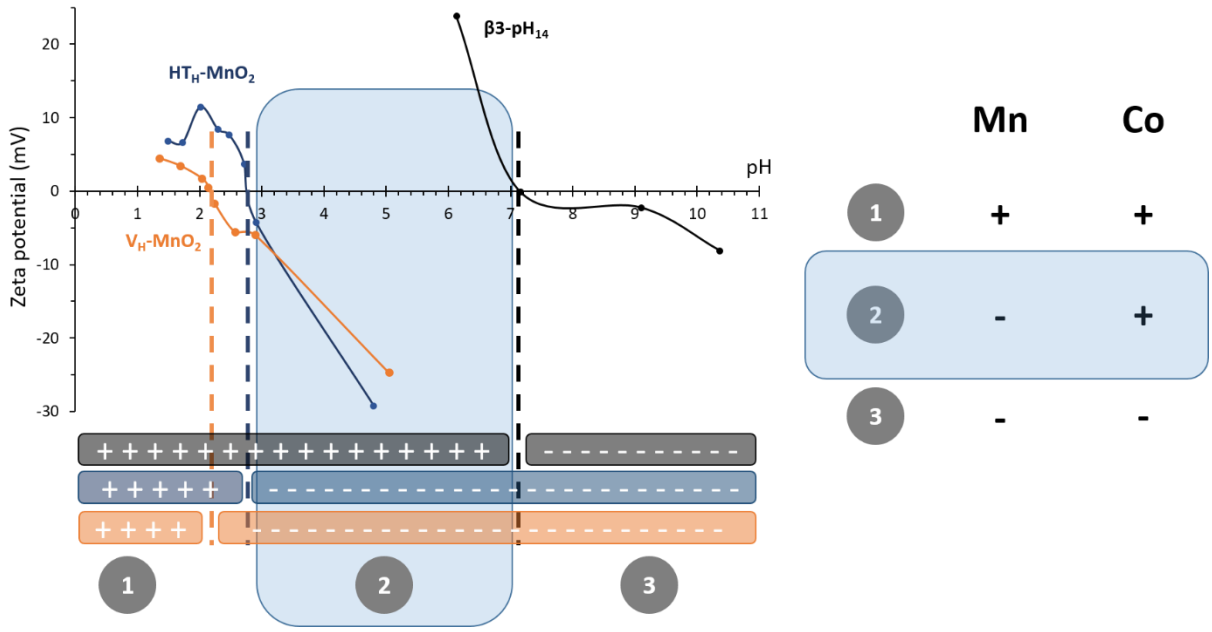


Figure S1. Evolution of Zeta potential of the protonated birnessites and β3-pH_{14}.

From these measurements, three domains are defined:

- one for pH < 3 for which the surface of manganese oxides and cobalt oxyhydroxides is positively charged and thus when the particles interact in solution they repeal each other.

- one for 3 < pH < 7 for which the surface of manganese oxides is negatively charged whereas the surface of cobalt oxyhydroxide is positively charged. In this case, due to their opposite surface charge, the particles are attracted to each other's.

- one for pH > 7 which the surface of manganese oxides and cobalt oxyhydroxides is negatively charged and thus when the particles interact in solution they repeal each other.

Table S1. Composition of initial and protonated precursors

Sample	Chemical composition (wt %)			Molar ratios		Mean oxidation state of transition metal oxide	Chemical formula
	H	Na/K	Mn/Co	$\frac{H}{Mn/Co}$	$\frac{Na/K}{Mn/Co}$		
V-MnO_2	0.9	8.1	47.2	0.89	0.25	3.52	$H_{0.23}^{+}K_{0.25}^{+}(H_2O)_{0.33}Mn^{3.52+}O_2$
V_H-MnO_2	1.1	0.9	51.3	1.05	0.02	3.63	$H_{0.35}^{+}K_{0.02}^{+}(H_2O)_{0.35}Mn^{3.63+}O_2$
P-MnO_2	1.0	6.6	48.7	1.04	0.32	3.54	$H_{0.14}^{+}Na_{0.32}^{+}(H_2O)_{0.45}Mn^{3.54+}O_2$
P_H-MnO_2	1.1	0.2	56.4	1.12	0.01	3.65	$H_{0.34}^{+}Na_{0.01}^{+}(H_2O)_{0.39}Mn^{3.65+}O_2$
HT-MnO_2	0.6	10.2	45.1	0.64	0.30	3.70	$K_{0.30}^{+}(H_2O)_{0.32}Mn^{3.70+}O_2$
HT_H-MnO_2	1.0	2.7	47.9	1.04	0.08	3.72	$H_{0.20}^{+}K_{0.08}^{+}(H_2O)_{0.42}Mn^{3.72+}O_2$
β3-pH_{14}	1.1	1.7	56	1.09	0.06	3.15	$H_{0.79}^{+}Na_{0.06}^{+}(H_2O)_{0.15}Co^{3.15+}O_2$
β3-$pH_{\nearrow}$	1.9	3.2	54	1.65	0.15	3.20	$H_{0.65}^{+}Na_{0.15}^{+}(H_2O)_{0.50}Co^{3.20+}O_2$

The accurate compositions of all alkaline and protonated birnessite and cobalt oxyhydroxides have been determined by combining ICP-OES, iodometric titrations and CHNS analyses which allow to determine respectively the cationic content (Na, K, Mn), the manganese/cobalt mean oxidation state and the hydrogen content (proton + water).[5]

Table S2. Molar ratio Mn/Co determined by ICP-OES for the restacked materials

Sample	Molar ratio Mn :Co
V_H-MnO_2/β3-pH_{14}	3:1
HT_H-MnO_2/β3-pH_{14}	3:1
P_H-MnO_2/β3-pH_{14}	3:1
V_H-MnO_2 β3-$pH_{\nearrow}$	3:1
HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	3:1
P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$	2.9:1

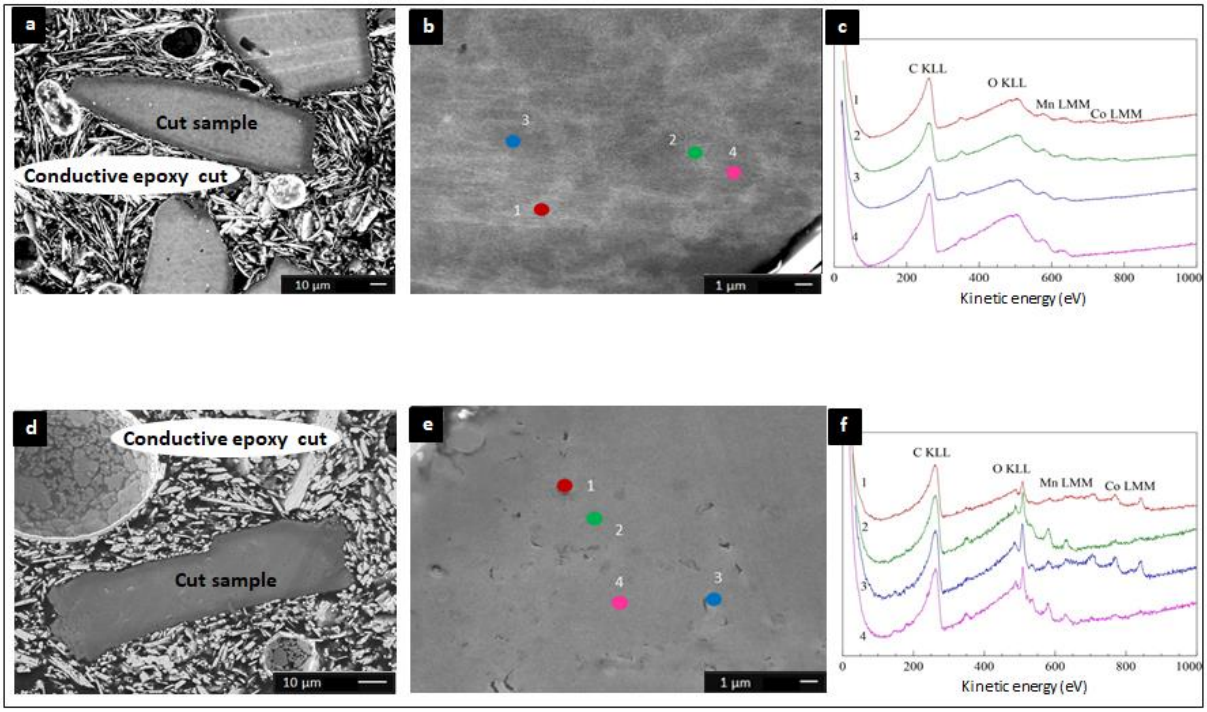


Figure S2: (a,b) SEM images (c) Auger spectra of restacked material V_H-MnO_2/β3-pH_{14}. (d,e) SEM images (f) Auger spectra of restacked material V_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

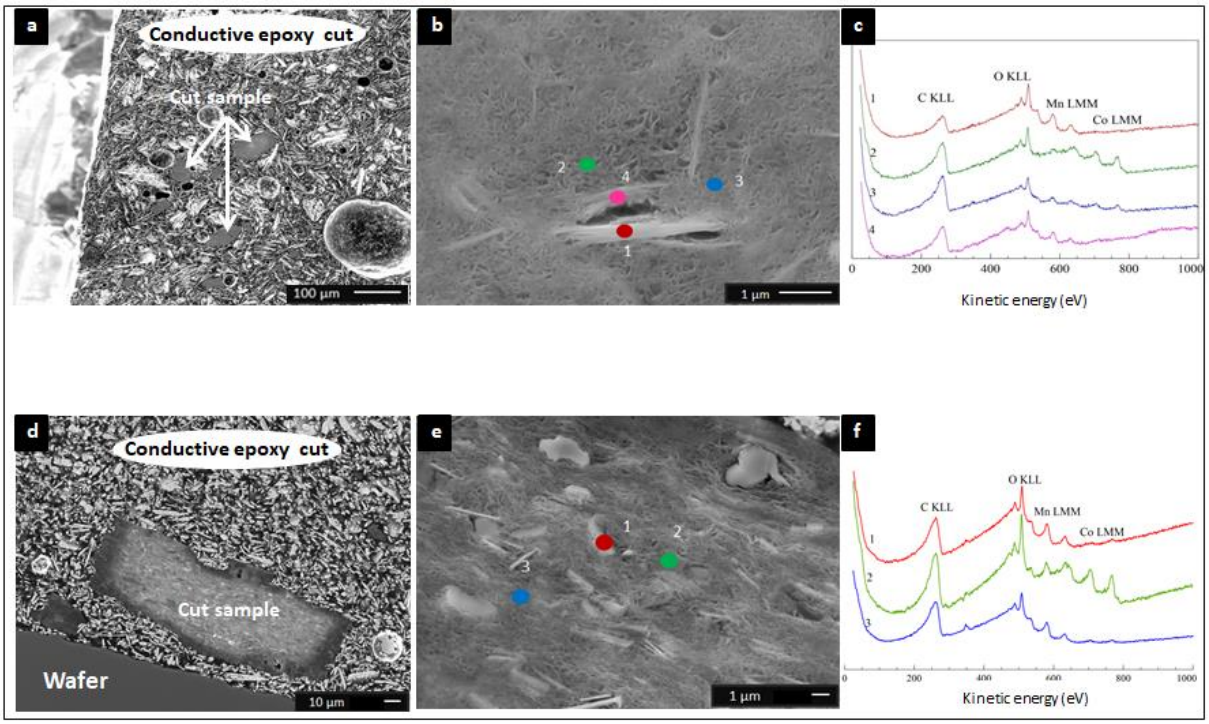


Figure S3: (a,b) SEM images (c) Auger spectra of restacked material HT_H-MnO_2/β3-$pH_{14.}$ (d,e) SEM images (f) Auger spectra of restacked material HT_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

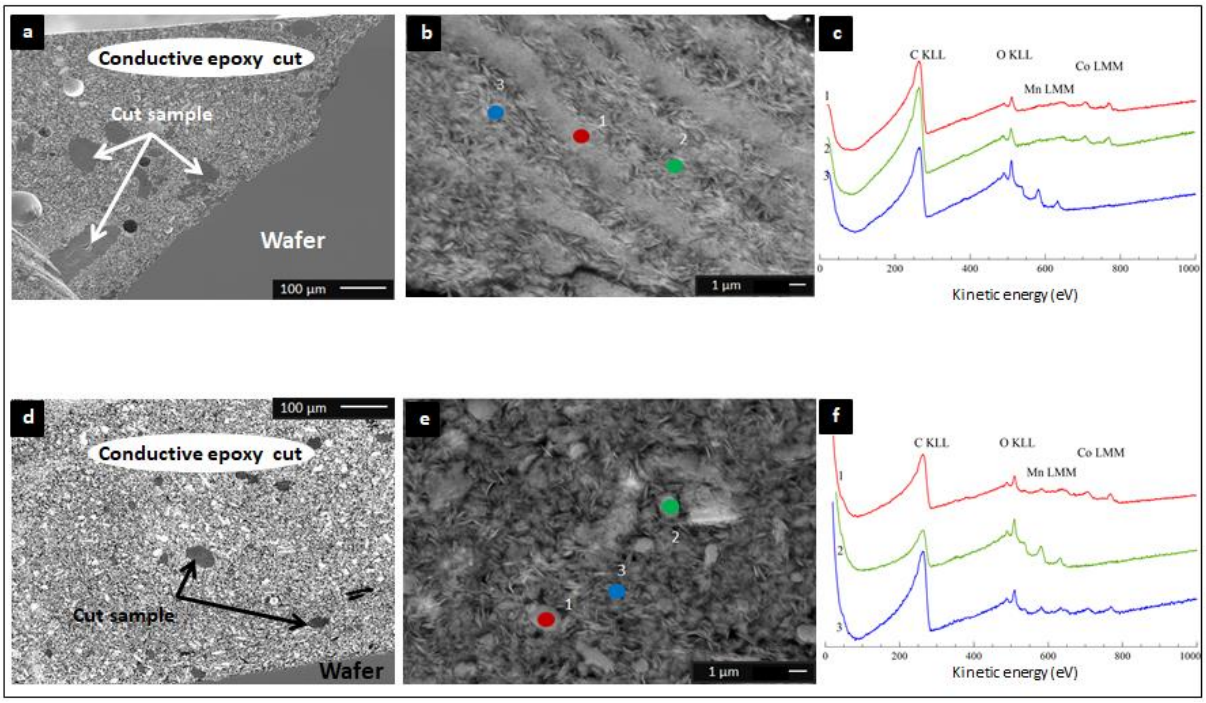


Figure S4: (a,b) SEM images (c) Auger spectra of restacked material P_H-MnO_2/β3-$pH_{14.}$ (d,e) SEM images (f) Auger spectra of restacked material P_H-MnO_2/β3-$pH_{\nearrow}$.

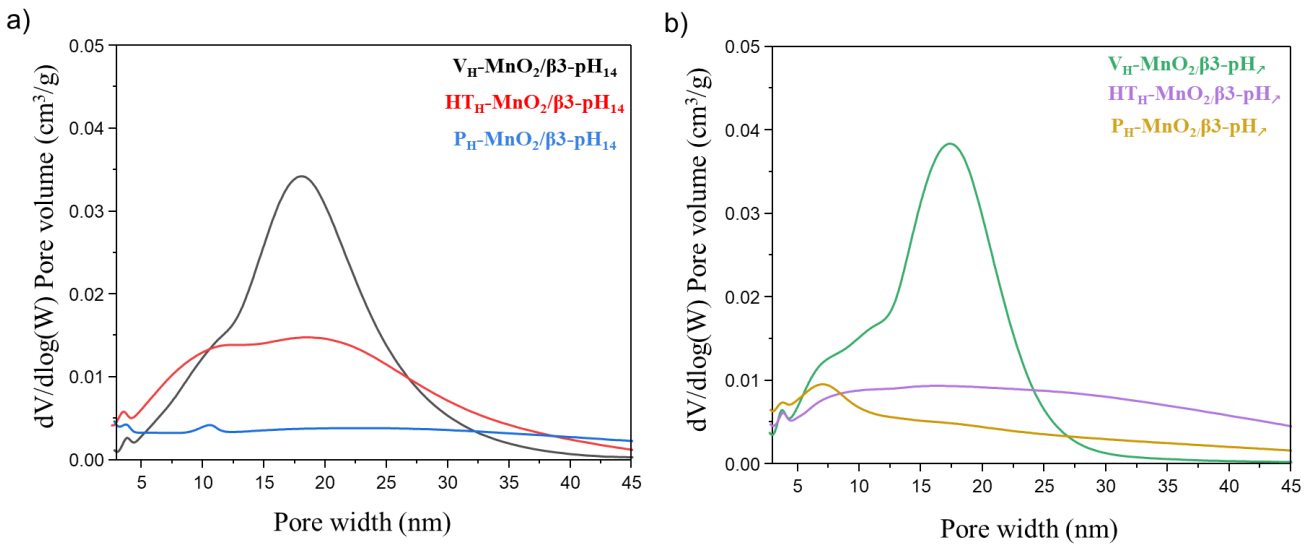


Figure S5 : Comparison of pore size distribution between a) V_H-MnO_2/β3-pH_{14} (black), HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} (ref), P_H-MnO_2/β3-pH_{14} (blue) and b) V_H-MnO_2/β3- pH↗ (green), HT_H-MnO_2/β3- pH↗ (purple), P_H-MnO_2/β3- pH↗ (yellow)

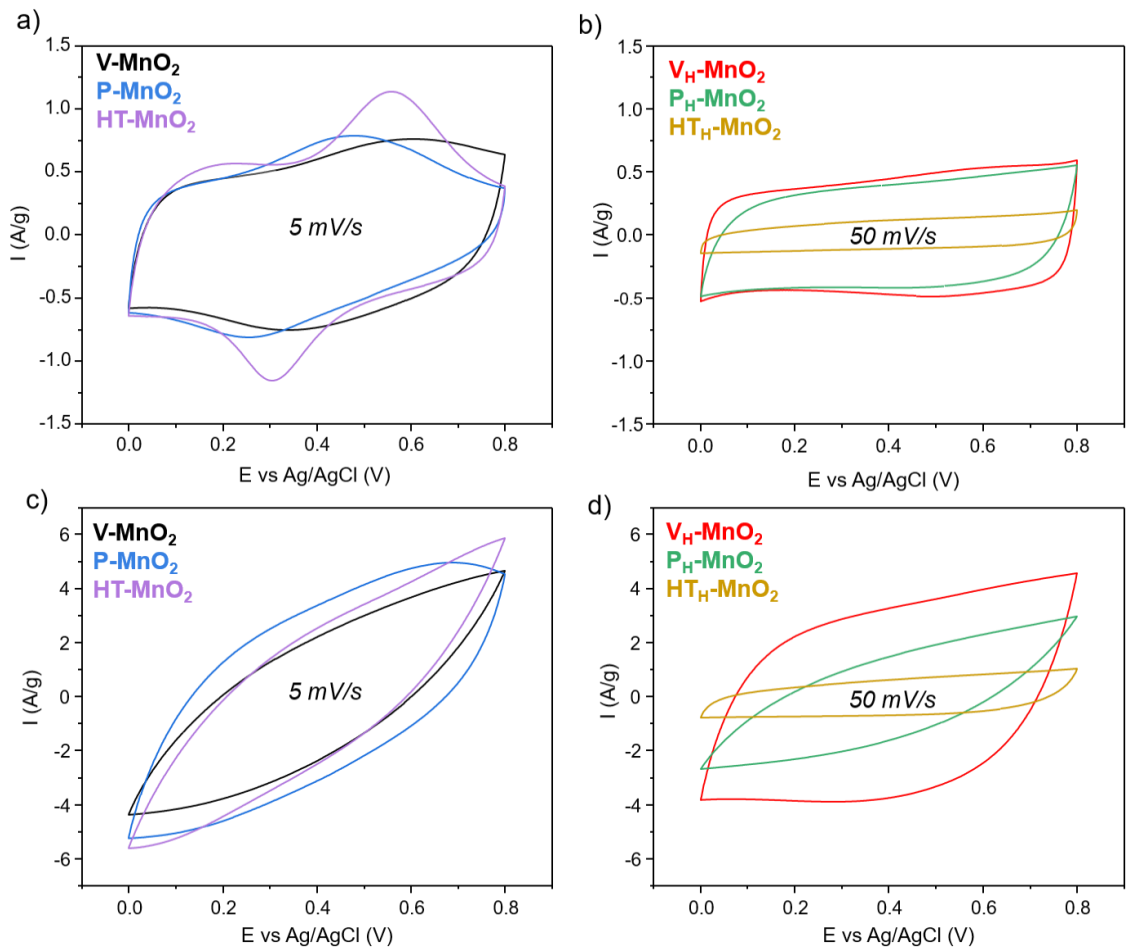


Figure S6. Cyclic voltammetry of initial birnessites (a) et (c) at 5 mV/s and protonated birnessites (b) et (d) at 50 mV/s.

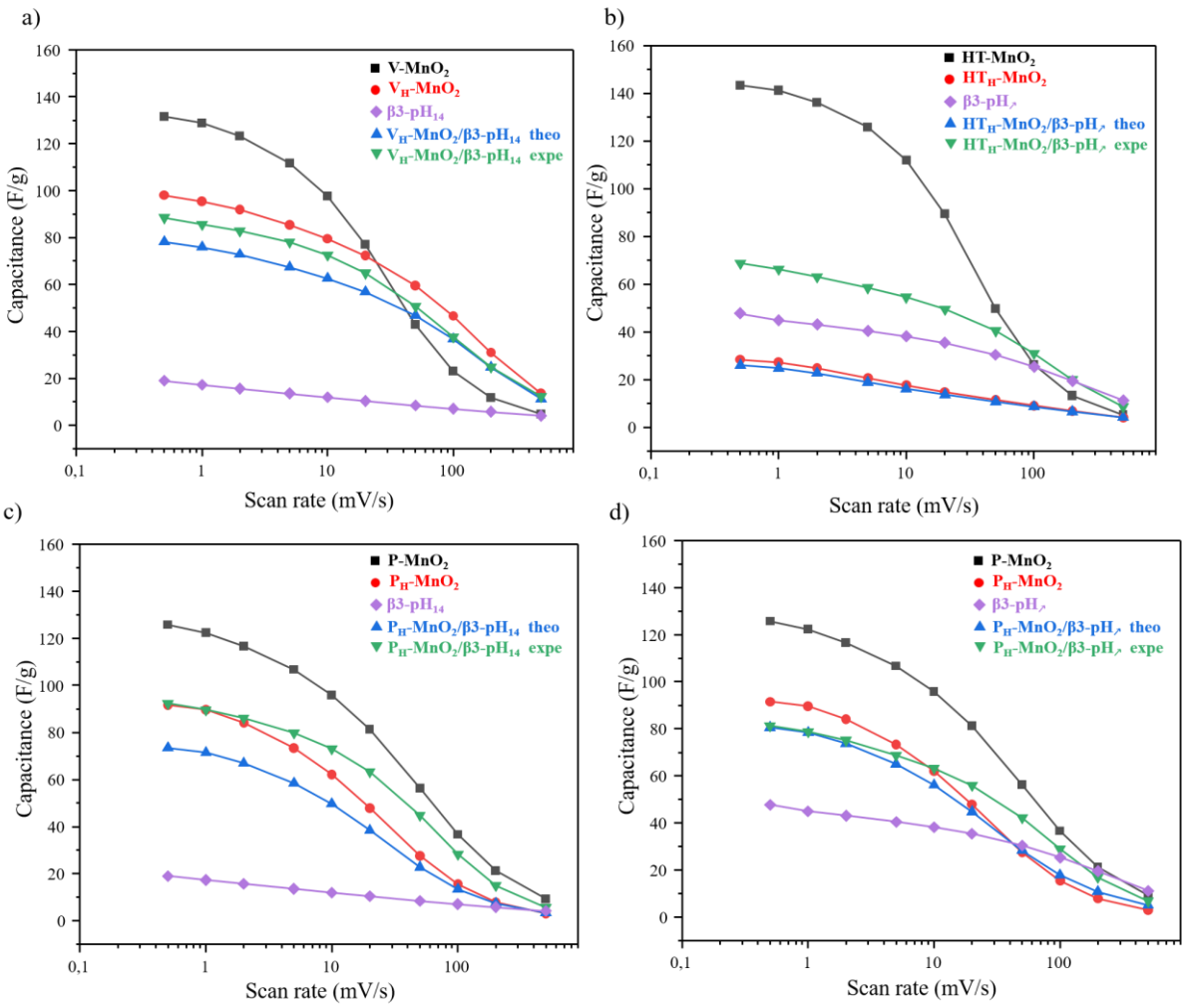
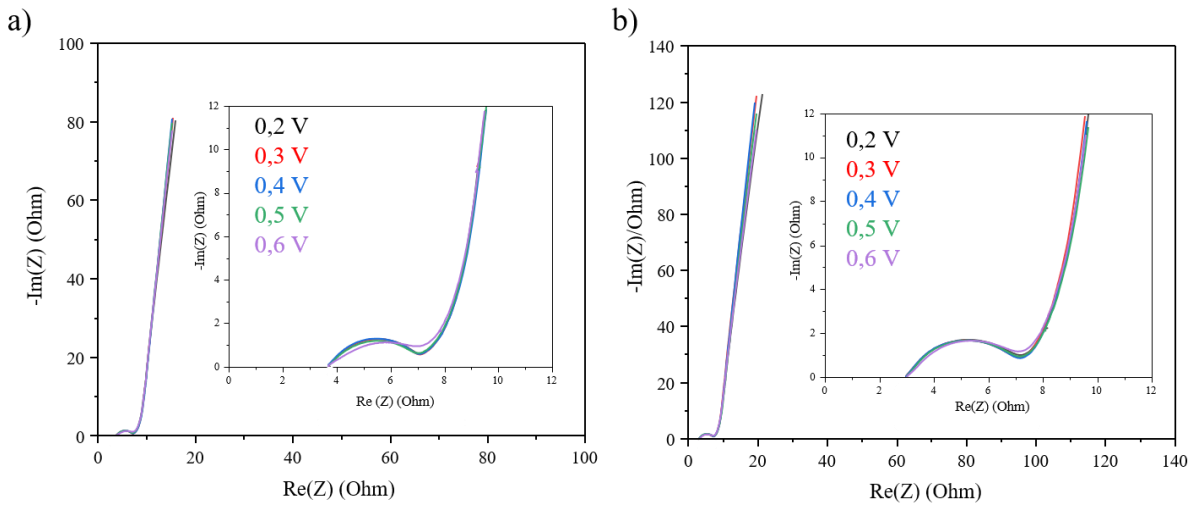
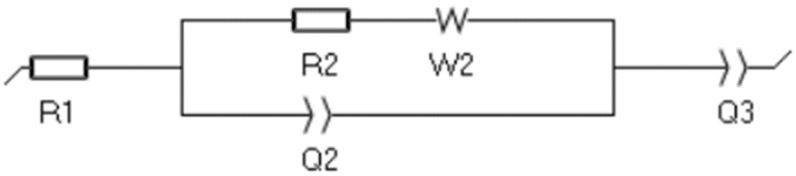


Figure S7. Comparison of the capacitance at different scan rates for the precursors constituting the restacked material with the theoretical and experimental capacitance of a) V_H-MnO_2/β3-pH_{14}, b) HT_H-MnO_2/β3- pH↗, c) P_H-MnO_2/β3-pH_{14}, and d) P_H-MnO_2/β3- pH↗ .



Nyquist plots of the restacked materials a) V_H-MnO_2/β3-pH↗, b) HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} from 0.2 to 0.6 V.



Equivalent circuit used to fit the impedance spectra

Recap of the values obtained after fitting of the data for V_H-MnO_2/β3-pH↗ and HT_H-MnO_2/β3-pH_{14} at 0.3 V.

	V_H-MnO_2/β3-pH↗	HT_H-MnO_2/β3-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

Figure S8 : EIS data

IV. 2. Conclusion

Dans cette étude, la spectroscopie d'électrons Auger a permis de mettre en évidence l'homogénéité de la distribution du Mn et Co et l'échelle de cette distribution des composites préparés par exfoliation/ré-empilement. Cette caractéristique est dépendante de la taille et morphologie des matériaux mères employés qui impactent fortement les propriétés électrochimiques.

De manière générale, les matériaux obtenus à partir des birnessites plaquettaires sont des composites considérés à l'échelle micrométrique. En revanche, ceux issus des birnessites voilères sont plutôt d'échelle nanométrique. Plus particulièrement, le composite obtenu en ré-empilant la birnessite voilère et les plus petites plaquettes d'oxyhydroxyde de cobalt apparait comme un mélange à l'échelle nanométrique avec une distribution très homogène. D'ailleurs, ce même nano-composite est celui qui possède la plus grande surface spécifique et la meilleure capacité spécifique par rapport aux cinq autres composites. Le fait que ce composite ait les meilleures propriétés électrochimiques réside dans le fait que la morphologie et la taille des matériaux mères permettent un mélange intime entre eux lors du ré-empilement et donc une meilleure percolation inter-grain.

Une synergie a tout de même été observée entre le matériau birnessite pseudocapacitif et l'oxyhydroxyde de cobalt conducteur pour l'ensemble des composites.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'inscrit dans le contexte du stockage de l'énergie électrique par des supercondensateurs hybrides. Pour améliorer et optimiser la densité d'énergie et de puissance de ces systèmes, il est primordial de comprendre le lien entre les mécanismes de stockages des charges et les caractéristiques de surface et d'interfaces des matériaux d'électrodes qui les composent. Ces recherches menées font suite à des travaux déjà initiés dans les laboratoires ICMCB et IPREM sur des matériaux composites pour électrodes positives de supercondensateurs et la réactivité de surface de matériaux lamellaires.

Notre approche qui couple les approches expérimentales et théoriques s'appuie sur un ensemble de compétences en physico-chimie de surface, chimie théorique et chimie du solide, développées au sein des deux laboratoires impliqués IPREM et ICMCB.

L'étude des matériaux mères, birnessites et oxyhydroxydes de cobalt intègrent l'ensemble des éléments suivants : synthèses des matériaux, caractérisations structurales, de surfaces et électrochimiques avec suivi de la réactivité de surface par le biais d'adsorption de sondes gazeuses, modélisation des matériaux, des surfaces et des adsorptions de molécules de KOH ou SO_2 qui permet d'approfondir la compréhension des processus électroniques mis en jeux. Pour les composites lamellaires Mn/Co, notre étude s'est concentrée sur la corrélation entre les performances électrochimiques de chaque composite et l'échelle de distribution/homogénéité induite par la morphologie des matériaux mères.

Dans la première étude concernant les matériaux birnessites, l'enjeu été de comprendre l'influence des facteurs comme la morphologie ou la surface spécifique des matériaux sur la réactivité de surface et par conséquent leur impact sur les performances électrochimiques. De plus, comme ces matériaux sont protonés pour faciliter l'étape d'exfoliation nécessaire à l'obtention des matériaux composites, il était important de vérifier si la protonation avait un quelconque impact sur les propriétés de surface. Dans un premier temps, la microscopie électronique à balayage (MEB), a permis de mettre en évidence les morphologies bien distinctes entre les différentes birnessite :une morphologie voilère pour K-MnO_2 (birnessite avec des ions potassium interfeuillet), plaquettaire pour Na-MnO_2 (birnessite avec des ions sodium interfeuillet) et un réseau 3D de particules constituées de larges plaquettes pour HT-MnO_2 (birnessite obtenue à haute température). L'effet de la protonation conduit notamment à l'érosion du bord des voiles ou plaquettes des matériaux, tandis que le réseau

3D entre les particules de H_{HT}-MnO_2 est rompu, ce qui impacte fortement les performances électrochimiques de ce matériau. Les analyses XPS menées après adsorption de sondes gazeuses de SO_2 sur les matériaux avant et après protonation ont révélé une diminution de la quantité de sites actifs rédox de surface pour H_{Na}-MnO_2 et H_K-MnO_2. Ces matériaux ont tous les deux une concentration de sites actifs rédox similaire (S/Mn proche de 0.2) mais les performances électrochimiques de H_K-MnO_2 sont meilleures que celles de H_{Na}-MnO_2 (46.6 F/g vs 42.7 F/g respectivement à 100 mV/s). Le mécanisme capacitif semble prédominer le mécanisme pseudocapacitif pour H_K-MnO_2 qui possède une surface spécifique plus grande que H_{Na}-MnO_2 (85 m^2/g vs 60 m^2/g respectivement). De plus, l'allure des courbes de voltamétrie cyclique réalisées à différentes vitesses de balayage a montré uniquement la présence de mécanismes pseudocapacitif et capacitif pour les matériaux protonés tandis que le mécanisme faradique est présent pour les matériaux non protonés. L'ensemble de l'étude théorique menée pour mieux comprendre l'influence de la protonation sur le mécanisme faradique a mis en évidence plusieurs points. Tout d'abord, la nature des interactions dans l'espace interfeuillet des matériaux non protonés est de type ions/dipôle tandis que dans les matériaux protonés il s'agit d'un réseau de liaisons hydrogènes. Le mécanisme faradique résulte de l'intercalation et la désintercalation d'ions provenant de l'électrolyte (de type KOH, NaOH…) menant à des réactions rédox de bulk. La modélisation de ce mécanisme par l'adsorption de KOH montre la nécessité des ions K^+ à compléter leur sphère de solvatation. De ce fait, la modification des espèces de surface par la protonation va favoriser la stabilisation des ions en surface sans qu'il soit nécessaire de s'intercaler entre les feuillets. La protonation des matériaux est donc un frein à la conservation du mécanisme faradique.

Dans la seconde étude consacrée au matériau β(III)-CoOOH. la confrontation entre les résultats expérimentaux et théoriques révèle la présence majoritaire d'espèces Co^{3+} de surface et minoritaire d'espèces Co^{4+} (1-6%). Le couplage XPS et adsorption de sondes gazeuses de SO_2 permet de conclure sur la nature des sites actifs de surface avec 90 à 95% de sites rédox et 5 à 10% de sites basiques. L'étude a montré qur la surface (110) est celle qui peut être considérée comme ayant une réactivité chimique la plus favorable en raison de la présence d'espèces Co^{4+}. Il apparaît en conclusion de ces travaux qu'accroître le

pourcentage d'espèces Co^{4+} de surface pourrait augmenter la réactivité de surface du matériau et donc améliorer les performances électrochimiques.

Dans la dernière étude, consacrée aux matériaux ré-empilés Mn/Co, l'objectif était d'établir un lien entre les informations issues de la caractérisation des différents matériaux composites et leurs performances électrochimiques. Pour cela, la spectroscopie d'électron Auger a permis d'identifier l'échelle de distribution/homogénéité entre les phases birnessites et oxyhydroxyde de cobalt dans les matériaux composites. Cette étude a mis en évidence l'importance de la taille et de la morphologie des matériaux mères impliqués dans le matériau composite. En effet, le matériau composite issus de la birnessite protonée voilère et des particules d'oxyhydroxyde de cobalt d'une taille de 20 nm est celui qui a une distribution à l'échelle nanométrique. Par conséquent, comme le mélange entre ces deux matériaux mères est meilleur que dans les autres composites, la percolation inter-grain est également meilleure. L'étude des performances électrochimiques de chaque matériau composite montre que plus l'échelle de distribution entre les matériaux mères est petite (idéalement à l'échelle nanométrique) meilleure est la capacité du matériau ré-empilé.

L'ensemble des résultats obtenus montre l'importance et l'efficacité du couplage expérience/théorie et de la stratégie multi-échelle que nous avons adoptée. Cette étude a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes de stockage des charges liés à la réactivité de surface des matériaux et par conséquent de mieux contrôler leur morphologie et leur taille pour optimiser les performances des supercondensateurs.

Suite à cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Elargir l'étude de la réactivité de surface à d'autres sondes gazeuses autres que SO_2, tel que NH_3 pour permettre notamment de compléter les informations déjà recueillies à ce sujet. Les sondes gazeuses NH_3 permettent d'identifier les sites actifs de surface acides.
- Contrôler la morphologie des matériaux par la mise au point de nouvelles méthodes de synthèses des matériaux et ainsi accroître les surfaces réactives. Comme observé pour le matériau β(III)-CoOOH, la surface la plus réactive est la (110) en raison de la présence d'espèces Co^{4+}. Il serait alors judicieux de faire croître les particules

primaires dans la direction [110] pour augmenter la surface active du matériau. Une autre solution qui peut être envisagée est de créer des défauts sur les autres surfaces de ce matériau pour créer des espèces Co^{4+} et donc les rendre plus réactives.

- Approfondir les travaux théoriques menés en étudiant l'interface birnessite/β(III)-CoOOH dans les matériaux composites. Ceci pourrait permettre une meilleure compréhension de la synergie observée entre les deux matériaux et établir des critères pour l'optimiser.
- Optimiser les paramètres des matériaux d'électrodes. Nos matériaux composites ont permis de mieux comprendre le rôle de la morphologie, tailles des particules, interfaces, surface spécifique ce qui nous a également permis de doubler les performances électrochimiques par rapport aux composites Mn/Co initiés lors d'une précédente étude. Cependant, l'ensemble de ces paramètres doivent encore être améliorés.

Annexes

Sommaire

1. Adsorption de sondes gazeuses

1.1 Appareil et principe 225

1.2 Sondes gazeuses SO_2, NH_3 et CO_2 225

1.3 Protocole expérimental 227

2. Spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS)

2.1 Généralités 228

2.2 Couplage spin-orbite et processus multiélectroniques 230

2.3 Spectre de valence 231

3. Spectroscopie d'électron Auger (AES)

3.1 Appareil 231

3.2 Spectre d'électron Auger 232

3.3 Cartographie chimique 234

3.4 Imagerie en électron secondaire 234

3.5 Préparation de l'échantillon 235

4. Partie théorique

4.1 Présentation de VASP 236

4.2 Les méthodes de type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 237

4.3 Modèle de slab – construction des surfaces 238

1. Adsorption de sondes gazeuses

[1–3]

1.1 Appareil et principe

Les adsorptions de sondes gazeuses ont été réalisées avec un Autochem 2930 Micromeritics. Cet appareil permet de réaliser la chimisorption de molécules tel que SO_2, CO_2 ou NH_3 dans le but d'identifier la nature des différents sites actifs de surface des matériaux. Chaque sonde gazeuse va interagir avec des sites actifs de surface bien spécifiques, par conséquent le choix de la nature des sondes va se faire en fonction des propriétés de surface que nous souhaitons identifier.

L'adsorption se fait dans des conditions de pression et de température contrôlées par l'utilisateur et adaptées en fonction du matériau étudié. L'adsorption de sondes gazeuses est couplée à la spectroscopie photo-électronique à rayonnement X pour permettre l'identification et la quantification des espèces chimisorbées.

1.2 Sondes gazeuses SO_2, NH_3 et CO_2

Le choix des sondes gazeuses utilisées va être fonction de la nature du matériau étudié, de la technique d'analyse (dans notre cas l'XPS) et de la propriété recherchée. Deux sondes sont particulièrement intéressantes, SO_2 et NH_3 en raison premièrement du soufre et de l'azote rarement présent dans les matériaux étudiés pour les supercondensateurs et deuxièmement en raison de leur large plage de déplacements chimiques en XPS.

Les sondes de SO_2 vont permettre d'identifier les propriétés rédox ou basiques en fonction de la formation des composés obtenus :

- Présence de sites actifs rédox → adsorption du SO_2 via deux oxygènes de surface et former un composé de type sulfate
- Présence de sites basiques → adsorption du SO_2 via un oxygène de surface et former un composé de type sulfite
- Mécanisme dissociatif, adsorption du SO_2 sur un atome métallique

L'échelle d'énergie de liaison des pics de cœur S 2p en fonction des composés pouvant s'adsorber sont présentés dans la figure 1.

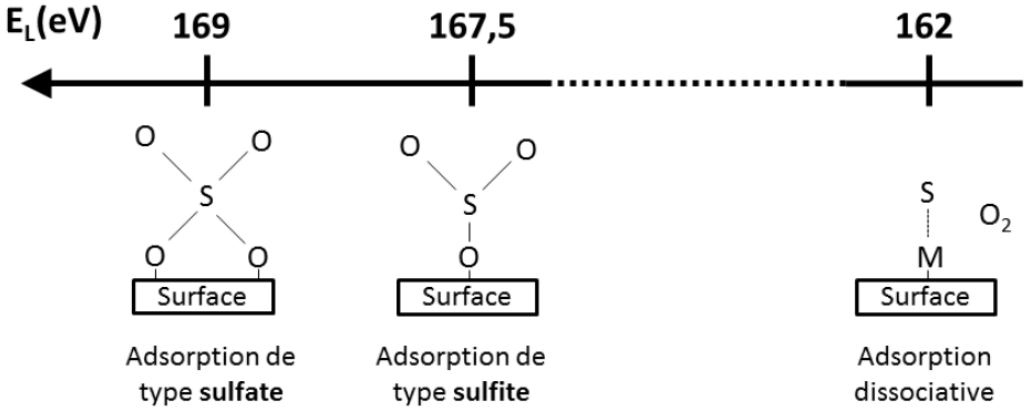


Figure 1 : Echelle des énergies de liaisons des pics de cœur du S 2p en fonction de l'adsorption des molécules de SO_2 sur la surface des matériaux

Quant aux sondes gazeuses de NH_3, elles vont permettre d'identifier les sites actifs acides :

- Présence de sites actifs de type acide de Lewis → formation d'une liaison dative entre un atome métallique de surface et la paire libre de l'atome d'azote ou adsorption avec dissociation
- Présence de sites actifs de type acide de Brönsted → formation de NH_4^+ en surface

L'échelle des énergies de liaison des pics de cœur du N 1s en fonction des différents types d'adsorption est présentée dans la figure 2.

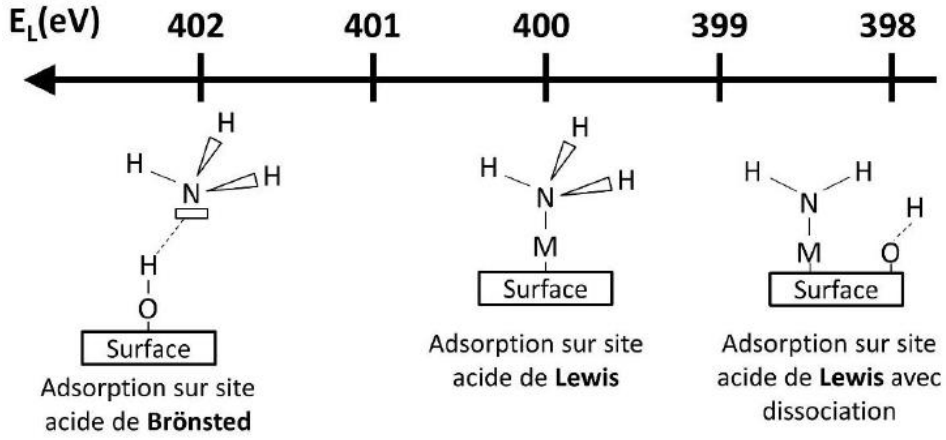


Figure 2 : Echelle des énergies de liaisons des pics de cœur du N 1s en fonction de l'adsorption des molécules de NH_3 sur la surface des matériaux

Pour les sondes gazeuses de type CO_2, son utilisation est limitée en raison de la présence de carbone de contamination dans les échantillons. Pour autant quand le matériau s'y prête, l'adsorption de CO_2 va permettre de sonder les sites basiques de surface.

1.3 Protocole expérimental

Le protocole d'adsorption de sondes gazeuses s'effectue en plusieurs étapes, le nettoyage du réacteur, l'activation de l'échantillon, la chimisorption et la désorption des espèces physisorbées.

Voici le détail de chaque étape :

- **Nettoyage du réacteur :**
  Le réacteur est nettoyé de toutes espèces potentiellement adsorbées en chauffant le dispositif à 500°C sous flux d'argon pendant 1 heure.

- **Activation de l'échantillon :**
  Dans un premier temps, l'échantillon est nettoyé de la contamination de surface en chauffant dans notre cas à 80°C en raison de la présence de molécules d'eau dans nos matériaux sous flux d'argon. Cette étape ne doit pas altérer la structure cristallographique ou la composition chimique des échantillons.

- **Chimisorption :**
  L'adsorption de sondes gazeuses peut s'effectuer soit en exposant l'échantillon à un flux continu du mélange de gaz réactifs pendant une durée déterminée soit par pulses d'un volume de gaz connu où son nombre est également contrôlé.

  1) **Flux continu :** L'échantillon est exposé à un flux continu d'un mélange gaz réactif/Hélium d'une concentration de 1000ppm ou 5% pendant une durée comprise dans notre étude entre 5 minutes et 60 minutes pour les sondes gazeuses de SO_2.
  2) **Flux discontinu :** L'échantillon est exposé à des pulses d'un mélange de gaz He(80%)/(SO_2(5%)-He)(20%). Le volume des pulses de gaz est de 0,5 cm^3 et le

nombre varie dans notre étude entre 35 et 120 pulses en fonction de l'échantillon. Un temps d'attente de 40 secondes est respecté entre chaque pulse de gaz envoyé.

- **Désorption :** L'étape de désorption consiste à chauffer l'échantillon à 80°C sous flux d'argon pendant 1 heure pour désorber les espèces physisorbées et conserver uniquement celles qui sont chimisorbées.

Les échantillons sont ensuite stockés en boite à gants sous atmosphère contrôlée, inerte, jusqu'à analyse.

2. Spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS)

[4-5]

La spectroscopie de photoémission à rayonnement X (XPS) est une technique très répandue et incontournable pour la caractérisation de surface des matériaux. Elle permet de donner des informations sur la composition élémentaire ainsi que les environnements de surface pour l'ensemble des éléments dont le numéro atomique est supérieur à Z=2. Uniquement les quelques premiers nanomètres sont sondés avec cette technique puisque 95% du signal provient des cinq premiers nanomètres.

Les analyses XPS ont été réalisées dans cette étude avec un spectromètre Kα (Thermo-Fisher). Celui-ci est directement relié à une boite à gants sous atmosphère contrôlée d'Argon avec un taux O_2 et d'H_2O inférieur à 1 ppm. La zone irradiée de l'échantillon correspond à une ellipse d'un diamètre de 400 μm^2.

2.1 Généralités

La technique XPS repose sur la détection et l'analyse des électrons que ce soit de cœur ou de valence, qui sont émis suite au rayonnement X soumis à un échantillon. Celui-ci est irradié par des rayons X monochromatiques qui vont engendrer l'éjection d'un électron. Les photons incidents ont tous la même énergie hν puisque le faisceau est monochromatique. Une partie de cette énergie absorbée va servir à rompre la liaison (Energie de liaison) tandis que le reste sera converti en énergie cinétique. L'énergie cinétique E_{cin} des photoélectrons

est alors mesurée et peut être reliée à l'énergie de liaison E_L d'après l'application de la loi de conservation de l'énergie :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(K)$$

Où E_{cin} est l'énergie cinétique, $E_i(N)$ et $E_f(N-1)$ sont respectivement les énergies du système à l'état initial (neutre, avec N électrons) et final (ionisé, avec N-1 électrons) et hv l'énergie du photon.

$E_i(N)$ - $E_f(N-1)$ étant l'énergie de liaison de l'électron émis, la relation précédente peut s'écrire :

$$E_L(K) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)) = h\nu - E_{cin}(K)$$

Le spectromètre ne mesure pas directement l'énergie cinétique d'un électron mais le nombre de photoélectrons récoltés pendant un laps de temps fixé. Le nombre de photoélectrons pour chaque valeur d'énergie cinétique va constituer l'intensité du signal. Les spectres XPS sont donc constitués et présentés sous la forme de raies. La présence d'un pic correspond à l'existence d'un état final ionisé, séparé de l'état initial neutre par une quantité d'énergie défini comme étant l'énergie de liaison E_L de l'électron.

Les pics de cœur sont compris entre 30 et 1000 eV. Le principal intérêt de l'étude des énergies de liaison qui sont associées aux électrons de cœur est qu'elles sont sensibles aux environnements chimiques des atomes. Il est donc possible d'avoir accès à la composition chimique de surface des matériaux analysés. De plus, des analyses quantitatives peuvent être effectuées à partir des spectres XPS normalisés en s'appuyant sur l'intégrale des pics.

Après la photoionisation, le système peut se désexciter pour combler la lacune dans la couche électronique suivant deux processus afin qu'il revienne à son état fondamental :

- Par fluorescence X : Cela correspond à la transition d'un électron d'une orbitale plus haute que celle de la lacune vers la vacance qui a été généré par l'éjection du photoélectron. Le système peut ainsi retrouver son état fondamental par émission d'un rayonnement X. Ce phénomène concerne essentiellement les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 35.
- Par effet Auger : un électron d'une orbitale plus haute va combler la lacune et communiquer l'énergie libérée à un autre électron externe qui sera à son tour éjecté

de l'ion. Les électrons Auger sont également enregistrés sur le même spectre que les photoélectrons. Ce phénomène se produit majoritairement pour les éléments dont le numéro atomique est inférieur à 35.

2.2 Couplage spin-orbite et processus multiélectroniques

Le moment angulaire total J d'un électron sur une couche peut être défini par la relation suivante :

$$J = L \pm S$$

Où S est le spin et L le moment orbital de l'électron.

Le couplage spin-orbite va engendrer l'éclatement des raies en deux composantes sauf pour la raie s car L = 0 pour ce niveau. L'intensité de ces deux composantes est régit par la règle de multiplicité 2J+1. De ce fait, l'intensité de la composante 3/2 est deux fois plus intense que celle de la composante 1/2. De manière générale, l'écart entre les pics d'un niveau électronique est intrinsèque à l'élément qui est étudié et du niveau électronique qui est concerné. De ce fait, cette grandeur, dans certains cas, peut permettre de déterminer le degré d'oxydation d'un atome. Par exemple, pour le titane, l'écart entre les pics Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ est de 5.7 eV tandis qu'il est de 11 eV pour le manganèse entre Mn $2p_{3/2}$ et Mn $2p_{1/2}$.

Lors de la photoionisation, d'autres processus multiélectroniques peuvent survenir, ce qui va se traduire par l'apparition de pics supplémentaires sur le spectre. Ceci est courant en particulier pour les éléments de la première ligne des métaux de transitions ainsi que les oxydes associés dont les niveaux d sont partiellement occupés. (Exemple : Ti, Mn, Fe, Co…)

- **Les multiplets :** Les structures à multiplets de spin vont intervenir dans le cas des atomes qui ont un ou plusieurs électrons d non apparié c'est-à-dire dans les composés paramagnétiques. La photoémission d'un électron peut mener au couplage entre l'électron de cœur non apparié et les électrons de valence non appariés. Ceci va conduire à deux états finals qui ont une énergie différente en fonction de si le spin de l'électron de cœur est identique ou contraire aux électrons d qui ne sont pas appariés.

- **Les pics satellites :** Il s'agit de pics secondaires de photoionisation dû à un processus de deux électrons simultané. Il existe deux types de pics satellites, shake-up ou shake-off en fonction des phénomènes mis en jeux. L'éjection de l'électron de cœur et l'excitation d'un électron de valence vers un niveau non occupé au-dessus du niveau de Fermi simultanément va conduire à un pic satellite shake-up. Tandis que les pics satellites shake-off vont correspondre simultanément à l'éjection d'un électron de cœur et l'éjection d'un électron de valence dans le continuum des niveaux libres.

- **Les pics Auger :** Suite à la photoionisation primaire, un processus de désexcitation multiélectronique peut être associé conduisant à des raies Auger. L'énergie des raies Auger est indépendante de l'énergie des photons hv.

2.3 Spectre de valence

L'analyse des spectres de valence est moins répandue mais elle s'avère très intéressante lorsque celle-ci peut être comparée à des densités d'états théoriques (DOS : Density of states). Les spectres de valence correspondent à une visualisation expérimentale de la densité d'états électroniques occupés du matériau. Ils peuvent notamment apporter des informations sur la nature des liaisons chimiques et des interactions interatomiques.

Dans ces travaux les spectres de valence ont été réalisés entre 0 et 30 eV sur l'ensemble des matériaux étudiés et comparés aux densités d'états théoriques.

3. Spectroscopie d'électron Auger (AES)

[6]

3.1 Appareil

Les analyses de spectroscopie d'électron Auger (AES) et les techniques dérivées comme la microscopie électroniques à balayage ont été réalisé à l'aide d'un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd, Tokyo, Japan). La pression dans la chambre d'analyse est inférieure à

$2x10^{-7}$ Pa et la taille du faisceau d'excitation est comprise entre 6 et 10 nm de diamètre. De plus, l'analyseur d'électron hémisphérique est couplé à un détecteur multicanal.

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface dont la profondeur d'analyse est de 5 nm et la résolution spatiale de 8 nm. Elle permet de déterminer la composition élémentaire d'un matériau par la détection d'électron Auger.

3.2 Spectre d'électron Auger

Lorsqu'un faisceau électronique va pénétrer un échantillon solide, plusieurs interactions sont possibles et vont conduire à des émissions électroniques et électromagnétiques diverses.

Il peut s'agir des émissions suivantes :

- Electrons rétrodiffusés qui sont des électrons primaires ayant subi des chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons puis réémis avec une énergie plus faible proche de celle initiale
- Des photons X qui proviennent de la relaxation de l'échantillon après ionisation du matériau par les électrons incidents
- Electrons secondaires qui correspondent à des électrons de plus faible énergie issus des couches qui sont proches de la surface
- Electrons Auger qui sont des électrons qui possèdent une énergie carctéristique de l'élément émis lors d'un mécanisme de désexcitation après que l'échantillon ait été ionisé

Ces diverses émissions vont être issues de zones d'interactions dans l'échantillon qui sont plus ou moins larges ou profondes. Ceci peut être illustré par la figure 3.

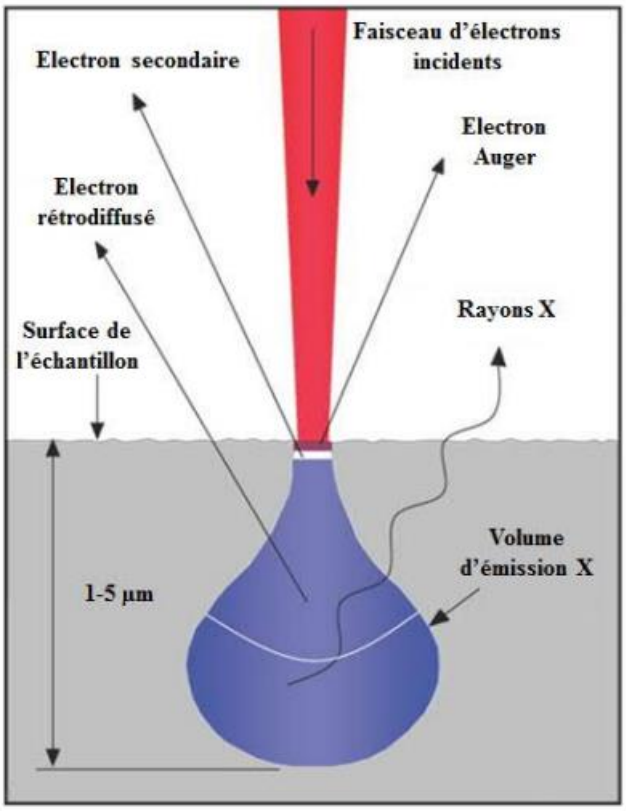


Figure 3 : Représentation des différentes zones d'émission lors de l'interaction électron-matière

L'effet Auger est un processus de désexcitation non radiatif où une particule incidente, photon ou électron, éjecte un électron qui se situe dans un niveau de cœur d'un atome (Energie de liaison notée E_1). Ainsi une lacune électronique est créée. Celle-ci est comblée par un électron moins lié d'un niveau électronique supérieur (Energie de liaison notée E_2). L'énergie excédentaire est alors récupérée et communiquée à un troisième électron qui est à son tour éjecté (avec une énergie de liaison notée E_3 avant éjection). C'est électron est appelé électron Auger. Ce processus est illustré dans la figure 4.

L'énergie cinétique de l'électron Auger peut s'écrire :

$$E_C = E_1 - E_2 - E_3$$

Le principe de cette technique est alors d'observer les transitions Auger et de mesurer l'énergie cinétique des électrons. Des spectres Auger peuvent alors être obtenus et reporte l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique qui est comprise entre 0 et 2500 eV. L'identité élémentaire peut alors être déterminée grâce à l'énergie cinétique de même que la quantité grâce à l'intensité du pic Auger.

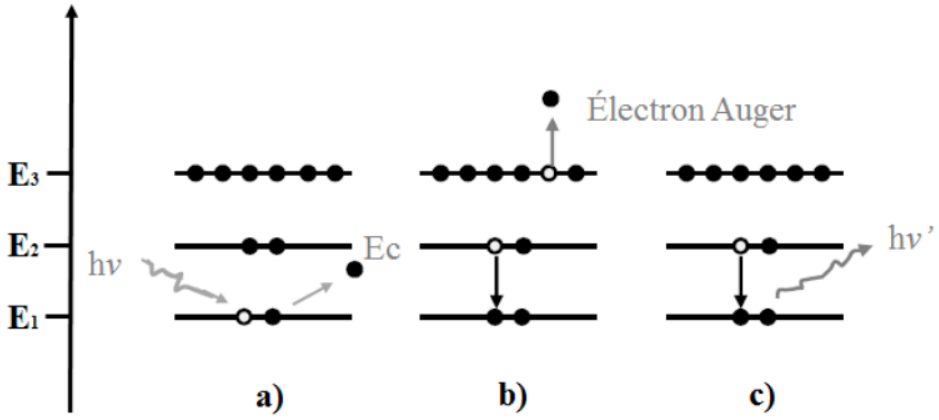


Figure 4 : Processus d'émission d'un électron Auger : a) ionisation par un électron du faisceau incident, b) relaxation et émission de l'électron Auger, c) état final doublement ionisé

L'émission des électrons Auger va dépendre de l'élément qui est considérée. En effet, les éléments comme l'hydrogène ou l'hélium n'émettent pas d'électron Auger puisqu'il est nécessaire que l'élément possède au moins 3 électrons. Les éléments légers (Z<50) vont avoir une probabilité plus élevée que les éléments lourds (Z>50) de donner lieu à une transition Auger. En effet, trop peu d'électrons Auger sont émis par les éléments lourds pour être détectés.

Cette technique d'analyse est considérée comme semi-quantitative et les énergies de liaison des électrons Auger vont être dépendantes de l'élément chimique ainsi que de la transition énergétique qui est mise en jeu.

3.3 Cartographie chimique

Des cartographies chimiques peuvent également être réalisées. Elles s'obtiennent par la focalisation du faisceau à électron sur la surface de l'échantillon sur un ensemble de points. L'intensité de chaque point sur l'ensemble de la cartographie va correspondre à la concentration de l'élément sur la zone.

3.4 Imagerie en électron secondaire

Un des avantages de cette technique est qu'elle permet également de réaliser des images de la topographie du matériau. Celle-ci peut directement être corrélée aux spectres Auger ou aux cartographies chimiques.

Les images de topographies sont obtenues en nuances de gris dont le contraste va dépendre de plusieurs facteurs :

- L'inclinaison : l'angle qui est formé par la direction incidente et la surface de l'échantillon lorsqu'elle augmente va engendrer la diminution de l'émission d'électrons secondaires
- L'ombrage : la position du détecteur ne permet pas d'observer l'ensemble de l'échantillon avec la même incidence
- L'effet de pointe : en fonction de la morphologie du matériau, des « arrêtes » ou des « pointes » peuvent être perçues. Celles-ci vont permettre à un plus grand nombre d'électrons d'être éjecté de la surface. Par conséquent, le nombre d'électrons secondaire sera lui aussi augmenté.

3.5 Préparation de l'échantillon

Les échantillons analysés sur coupe ont été préparé en amont de l'analyse. En effet, pour pouvoir être coupé à l'aide d'un cross-polisher, les échantillons sous forme de poudres ont été mélangés à une matrice d'époxy métallique conductrice. Ce mélange a ensuite été déposé sur un wafer en silicium qui lui-même est collé (avec la même matrice époxy) sur un plot adapté spécifiquement pour l'analyse Auger. L'ensemble (mélange époxy/échantillon + wafer + plot) est ensuite installé sur un dièdre en téflon afin que le mélange époxy/échantillon sèche de manière à former une surface la plus uniforme possible. (Voir figure 5) Une fois le mélange totalement sec, la surface formée perpendiculairement au wafer de silicium est coupée avec un cross-polisher situé dans une boite à gants sous atmosphère contrôlée dans le but d'éviter toute contamination de l'échantillon.

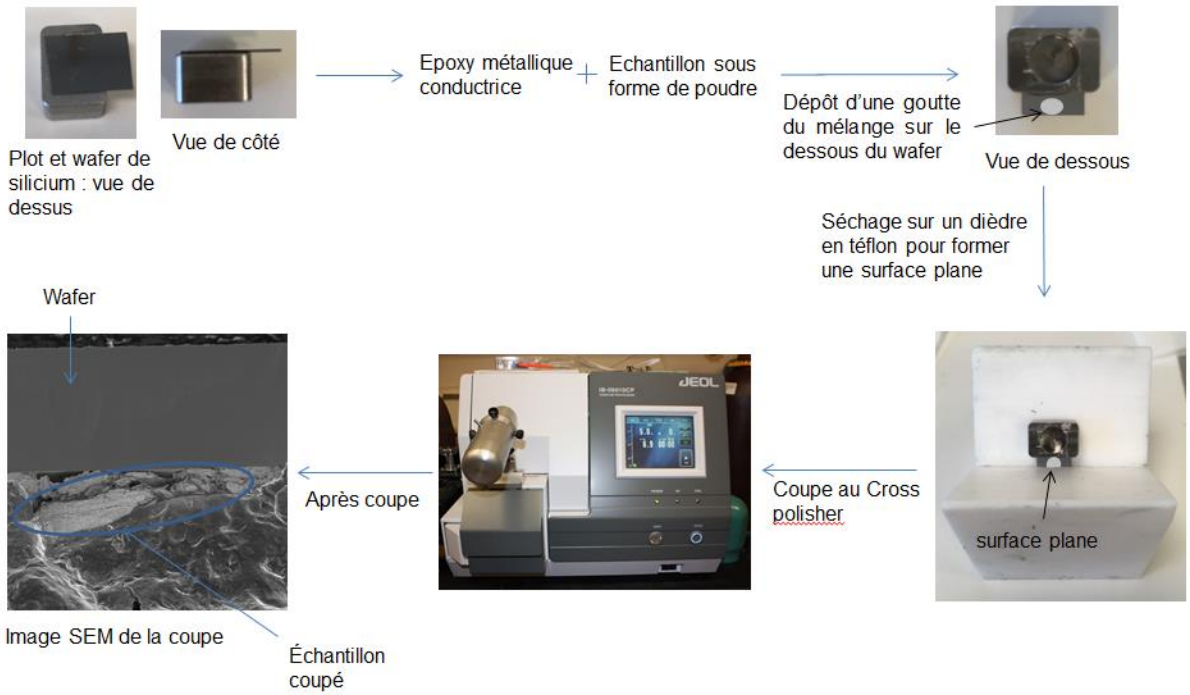


Figure 5 : Préparation de l'échantillon pour coupe au cross-polisher

Les échantillons ont été coupés grâce à un faisceau d'ions Ar^+ de 6 keV et environ 150 µA à 1.10^{-4} Pa durant 4 à 5 heures avec un JEOL IB-09010CP cross polisher. La profondeur de la coupe de l'échantillon est d'environ 150 µm.

Après avoir réalisé la coupe de l'échantillon, le dispositif (plot + wafer + échantillon coupé) est directement transféré pour analyse dans le spectromètre Auger à l'aide d'une valise de transfert pour éviter tout contact avec l'air.

4. Partie théorique

4.1 Présentation de VASP

VASP (« Vienna Ab initio Simulation Package ») est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière condensée. Ce logiciel s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les conditions 3D-périodiques. Quant aux fonctions d'ondes elles sont développées sur une base d'ondes planes où les électrons de cœur sont représentés par des pseudopotentiels de type PAW (Plane Augmented Waves).

4.2 Les méthodes de type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

[7-8]

Hohenberg et Kohn, en 1964, ont défini un théorème selon lequel l'énergie d'un système, dans son état fondamental est caractérisée par sa densité électronique ρ(r). En revanche, aucune formule analytique n'est connue afin de relier l'énergie du système à la densité électronique.

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H_{el} = T_e + V_{eN} + V_{ee}$$

En assumant que l'ensemble des opérateurs sont fonction de la densité, l'énergie du système peut s'écrire :

$$E = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$

avec T (ρ) l'énergie cinétique, E_{Ne} (ρ) et E_{ee} (ρ) correspond respectivement aux énergies d'interactions électrostatiques entre les noyaux et les électrons pour le premier terme et entre les électrons pour le deuxième terme.

Le terme E_{ee} (ρ) peut se décomposer en deux parties, une partie coulombienne J (ρ) et une partie qui définit l'échange K (ρ) en référence avec la méthode Hartree-Fock.

Le fait que Khon et Sham ont proposé un développement qui fait intervenir la notion d'orbitale a permis de populariser les méthodes de type théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'objectif de Kohn-Sham est de séparer le terme de l'énergie cinétique en deux parties, la première T_S qui peut être calculée et la deuxième qui apporte une petite correction à l'énergie. Dans ce terme, il apparaît la corrélation électronique.

L'énergie totale DFT peut alors s'écrire :

$$E_{DFT}(\rho) = T_S(\rho) + E_{Ne}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

Le développement des méthodes de la fonctionnelle de la densité est basé sur le fait de calculer au mieux le terme d'échange-corrélation E_{xc} (ρ) puisque l'énergie DFT totale E_{DFT} atteint l'énergie exacte uniquement si le terme E_{xc} est lui aussi calculée de manière exacte.

Deux approximations peuvent être utilisées pour calculer la fonctionnelle d'échange-corrélation :

- L'approximation locale de la densité : LDA (Local Density Approximation)
- L'approximation non locale, méthodes à gradient corrigé : GGA (Generalized Gradient Approximation)

L'approximation LDA va traiter la densité électronique comme étant un gaz d'électrons homogène, de manière équivalente, la densité électronique est considérée comme constante localement.

Afin d'augmenter la précision des méthodes LDA, il peut être utilisé un gaz électron non homogène. Dans ce cas, la fonctionnelle qui décrit l'échange-corrélation ne dépendra pas uniquement de la densité électronique mais également des dérivées de la densité. C'est le cas des méthodes GGA, où la dérivée première de la densité électronique est introduite comme une variable dans la fonctionnelle qui décrit l'échange-corrélation.

Le fait de prendre en compte le terme d'échange dans un potentiel dans les méthodes DFT va mener à une surévaluation de l'interaction coulombienne entre les électrons. Ceci est dû à la non compensation des termes de Coulomb et d'échange lorsque l'électron interagit avec lui-même. De ce fait, la surévaluation de l'interaction coulombienne va favoriser la délocalisation des électrons qui vont avoir tendance à minimiser leur répulsion. Ainsi, la bande d'énergie interdite (gap) sera sous-estimée. Ceci est un phénomène bien connu de la DFT. Dans le cas de systèmes qui comportent des métaux de transition, ce défaut n'est pas à négliger car les métaux de transitions ont des électrons d ou f qui sont fortement localisés. Une des solutions envisagée est de traiter séparément la densité électronique délocalisée par l'hamiltonien Khon-Sham et les électrons localisés par un terme correctif supplémentaire appelée Hubbard. Il faut pour cela déterminer un paramètre noté U qui va traduire la répulsion moyenne entre les électrons.

4.3 Modèle de slab – construction des surfaces

Tout d'abord, il semble important de préciser ce que représente dans ce cas de figure « la surface ». En effet, nous faisons référence ici aux dernières couches atomiques qui constituent le slab.

Le modèle de slab est caractérisé par un nombre de couches atomiques limité, empilé suivant une direction cristallographique [h, k, l]. Dans cette approche, le système (slab) est répliqué suivant les trois directions ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$) (tripériodique). De ce fait, lorsque le slab est répliqué dans la direction qui est perpendiculaire à la surface (direction suivant $\vec{c}$), la présence d'un volume vide est nécessaire entre deux slab consécutifs qui se répètent. (Voir figure 6) La longueur de cet espace vide doit être à la fois suffisamment grande afin d'éviter toute interaction entre les surfaces des deux slabs consécutifs mais pas trop grand car cela augmenterai considérablement le coût calculatoire induit par la dimension de la base d'ondes planes qui va augmenter avec le volume vide qu'elles pavent.

Pour la construction du slab, le nombre de couches atomiques empilés doit être suffisamment grand pour permettre de recréer dans les couches atomiques centrales du slab les propriétés du bulk. (Voir figure 7) Tout comme pour la longueur du vide, un compromis doit être fait sur le nombre de couches atomiques car le coût calculatoire augmente en fonction du nombre d'électrons par maille.

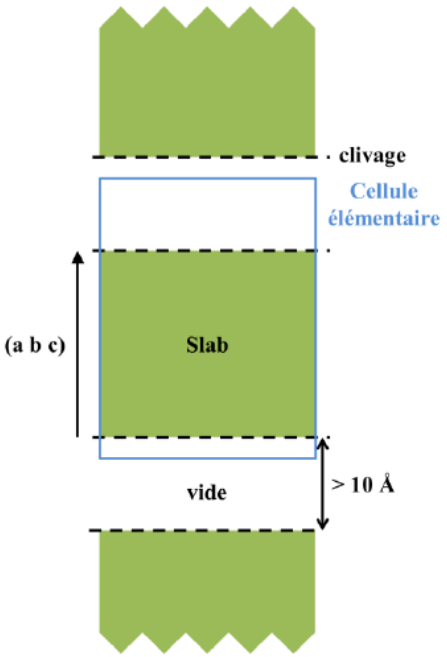


Figure 6 : Schéma de la construction d'un slab

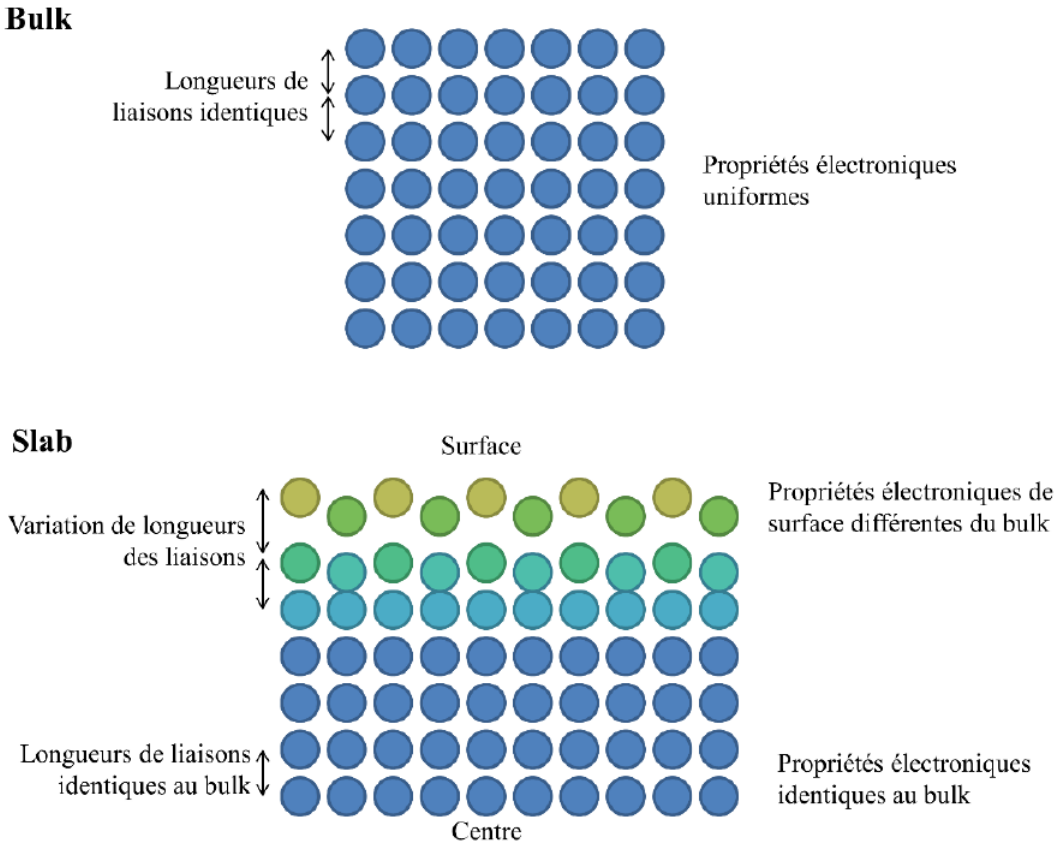


Figure 7 : Représentation schématique de la variation des propriétés électroniques et géométriques de la surface du slab par rapport au bulk

Références :

(1) Dahéron, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Ménétrier, M.; Denage, C.; Delmas, C.; Gonbeau, D. Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from $LiCoO_2$ to CoO_2 Investigated by XPS. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (2), 583–590. https://doi.org/10.1021/cm702546s.

(2) Andreu, N.; Baraille, I.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Loudet, M.; Gonbeau, D. New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (38), 20332–20341. https://doi.org/10.1021/jp304293u.

(3) 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.

(4) Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA. Techniques de l'ingénieur P 2 626.

(5) Brundle, C. R. & Baker, A. D. Electron Spectroscopy : Theory , Techniques and Applications Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy.

(6) J. Cazaux. Spectroscopie Auger. Techniques de l'ingénieur P 2 620v2.

(7) Calais, J. L. Density-functional theory of atoms and molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, **1989**. IX + 333 pp. Price £45.00. , 47(1), 101–101. https://doi.org/10.1002/qua.560470107

(8) Hohenberg, P., et W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review,* **1964**, 136, n° 3B, B864-71.

ECOLE DOCTORALE :
Sciences exactes et leurs applications (ED 211)

LABORATOIRE :
IPREM