HAL
open science

Synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nano-structurés : des matériaux pour batteries au lithium ?

David Portehault

▶ **To cite this version:**

David Portehault. Synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nano-structurés : des matériaux pour batteries au lithium ?. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066356 . tel-00812589

HAL Id: tel-00812589

https://theses.hal.science/tel-00812589

Submitted on 12 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

M. **David PORTEHAULT**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

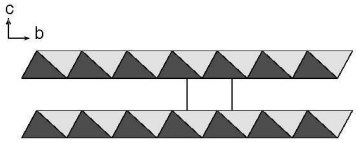
Sujet de la thèse :

Synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nano-structurés. Des matériaux pour batteries au lithium ?

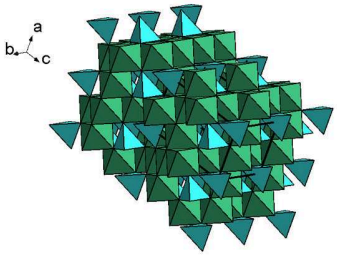
Soutenance prévue le 28 octobre 2008,

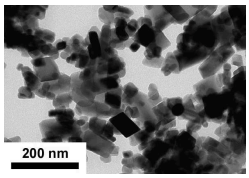
Devant le jury composé de :

M. Antoine MAIGNAN	Rapporteur
M. Thierry GACOIN	Rapporteur
M. Jean-Pierre JOLIVET	Directeur de thèse
M. Jean-Marie TARASCON	Examinateur
M. Claude DELMAS	Examinateur
M. Georges CALAS	Examinateur
Mme Sophie CASSAIGNON	Invitée
M. Emmanuel BAUDRIN	Invité

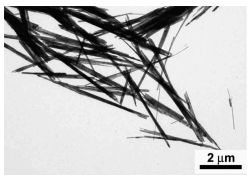


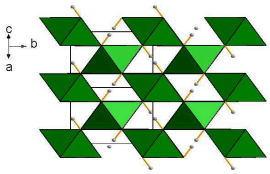
Pyrochroïte, $Mn(OH)_2$.
JCPDS no. 73-1604.



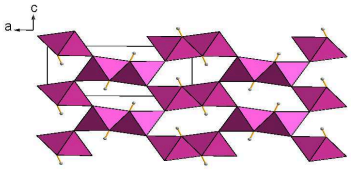


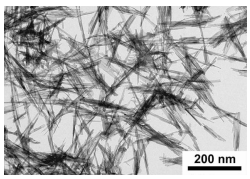
Hausmannite, Mn_3O_4.
DRX : ◇. JCPDS no. 27-0734.



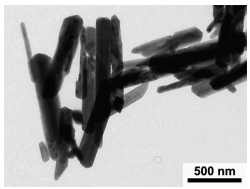


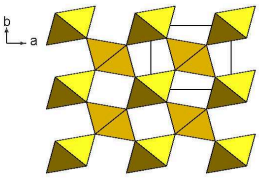
Manganite, γ-MnOOH.
DRX : ●. JCPDS no. 41-1379.



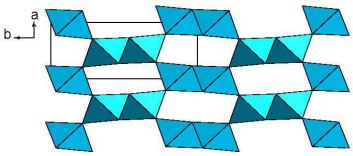


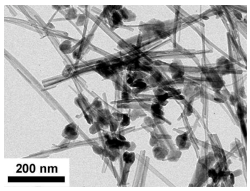
Groutite, α-MnOOH.
DRX : ⬟. JCPDS no. 24-0713.



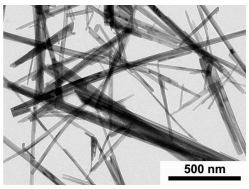


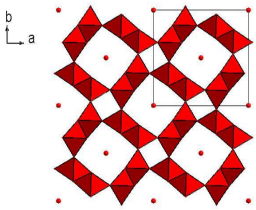
Pyrolusite, β-MnO_2.
DRX : ▼. JCPDS no. 81-2261.



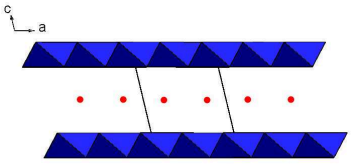


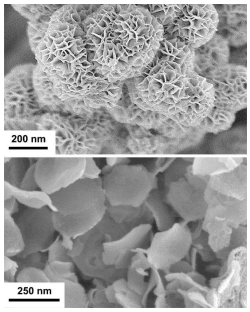
Ramsdellite, R-MnO_2.
DRX : ▲ (γ-MnO_2). JCPDS no. 43-1455.





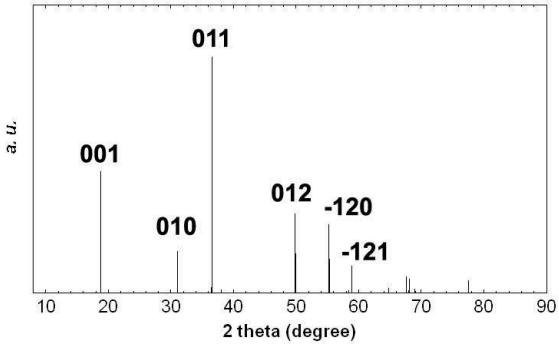
Cryptomélane, α-MnO_2 (TMO).
DRX : ○. JCPDS no. 42-1348.



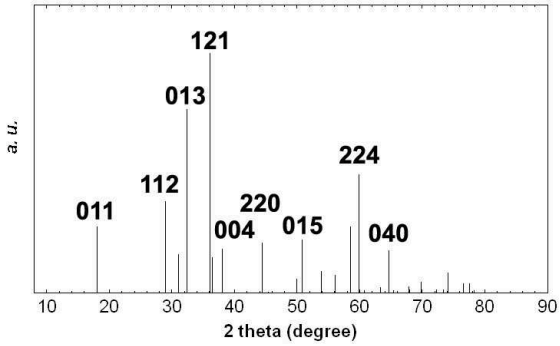


Birnessite, δ-MnO_2 (LMO).
DRX : ■. JCPDS no. 80-1098.

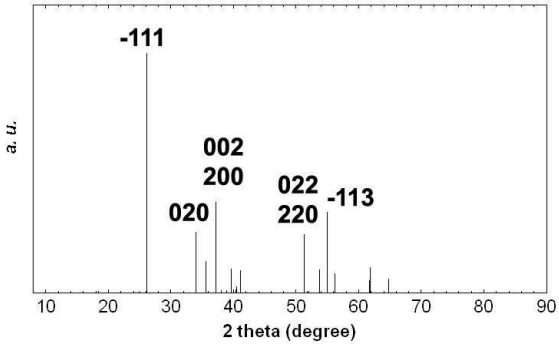
Insert I. Récapitulatif des différentes phases obtenues dans cette étude. Les symboles d'indexation des diagrammes de DRX sont utilisés dans l'ensemble du manuscrit.



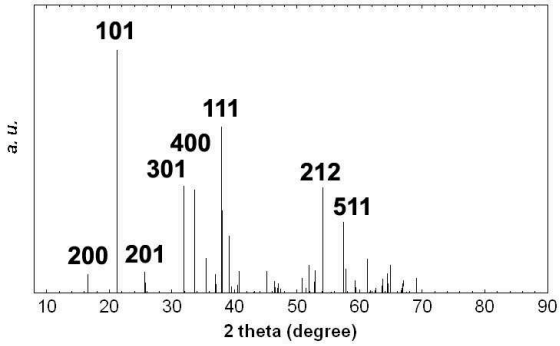
Pyrochroïte, $Mn(OH)_2$.
JCPDS no. 73-1604.



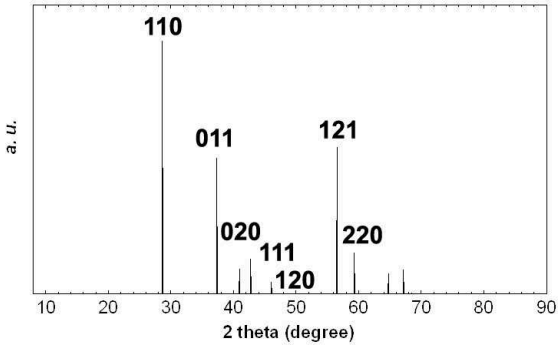
Hausmannite, Mn_3O_4.
DRX : ◇. JCPDS no. 27-0734.



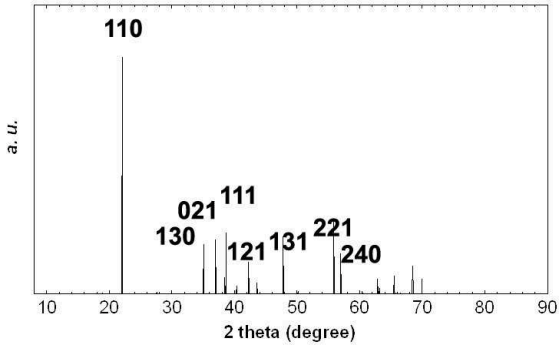
Manganite, γ-MnOOH.
DRX : ●. JCPDS no. 41-1379.



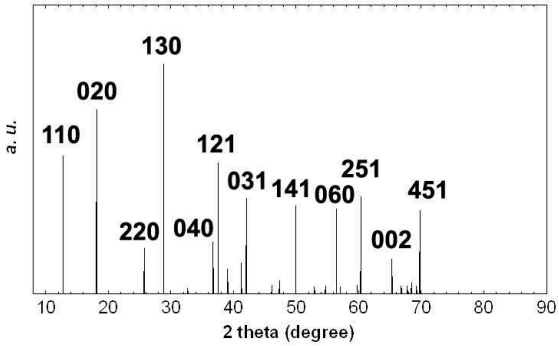
Groutite, α-MnOOH.
DRX : ⬟. JCPDS no. 24-0713.



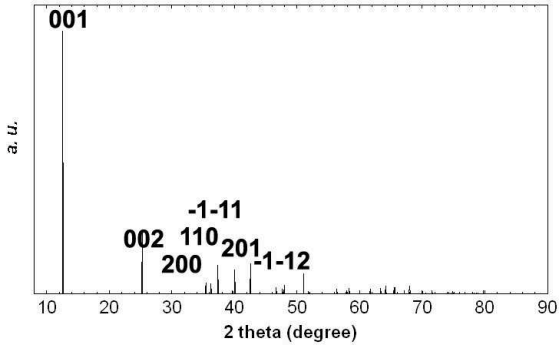
Pyrolusite, β-MnO_2.
DRX : ▼. JCPDS no. 81-2261.



Ramsdellite, R-MnO_2.
DRX : ▲ (γ-MnO_2). JCPDS no. 43-1455.



Cryptomélane, α-MnO_2.
DRX : ○. JCPDS no. 42-1348.



Birnessite, δ-MnO_2.
DRX : ■. JCPDS no. 80-1098.

Insert II. Récapitulatif des différentes phases obtenues dans cette étude. Les symboles d'indexation des diagrammes de DRX sont utilisés dans l'ensemble du manuscrit.

	pyrochroïte	hausmannite	manganite	groutite	feitknechtite	pyrolusite	ramsdellite	cryptomélane	birnessite
formule	$Mn(OH)_2$	Mn_3O_4	γ-MnOOH	α-MnOOH	β-MnOOH	β-MnO_2	R-MnO_2 (γ-MnO_2)	α-MnO_2	δ-MnO_2
degré d'oxydation moyen du manganèse	2	2,66	3	3	3	4	4	entre 3 et 4	entre 3 et 4
symétrie	trigonale	quadratique	monoclinique	orthorhombique	?	quadratique	orthorhombique	quadratique	monoclinique
description sommaire	lamellaire (type brucite)	type spinelle directe	tunnels section 1×1 octaèdres (type rutile)	tunnels section 1×2 octaèdres	lamellaire ?	tunnels section 1×1 octaèdres (type rutile)	tunnels section 1×2 octaèdres	tunnels section 2×2 octaèdres (type hollandite)	lamellaire
présence de cations étrangers	-	-	-	-	-	-	-	alcalins, ammoniums dans les tunnels	alcalins, alcalino-terreux, ammoniums dans l'interfeuillets
morphologie caractéristique	plaques hexagonales	rhomboèdres	baguettes	baguettes	plaques ou « fer de lance »	baguettes	baguettes ou cônes	baguettes	plaques ou boules de « papier froissé »

TAB. 1 – *Récapitulatif des différentes phases observées dans l'ensemble du manuscrit. Ce tableau complète la fiche insert.*

Table des matières

I Introduction **13**

II Contexte **21**

1 Oxydes de manganèse et matériaux d'électrode **23**

1.1 Bas degrés d'oxydation (II, III et II-III) 23

1.1.1 Pyrochroïte $Mn(OH)_2$ 23

1.1.2 Hausmannite Mn_3O_4 24

1.1.3 Manganite γ-MnOOH 25

1.1.4 Groutite α-MnOOH 26

1.1.5 Feitknechtite β-MnOOH 27

1.2 Degré d'oxydation IV 27

1.2.1 Pyrolusite β-MnO_2 27

1.2.2 Ramsdellite R-MnO_2 et système γ-MnO_2 28

1.3 Degré d'oxydation mixte III-IV 29

1.3.1 Cryptomélane « α-MnO_2 » 30

1.3.2 Birnessite « δ-MnO_2 » 31

1.4 Ebauche de classement énergétique 33

1.5 Conclusion 34

2 Précipitation des ions en solution aqueuse **35**

2.1 Réactivité des ions en solution aqueuse 35

2.1.1 Nature des complexes et condensation inorganique 35

2.1.2 Réactivité des ions du manganèse en solution aqueuse 36

2.2 Modèle de La Mer pour la précipitation par nucléation homogène 38

2.3 Stabilité colloïdale : le modèle $DLVO$ 39

2.4 Conclusion 40

III Contrôle structural **45**

1 Etude bibliographique **47**

1.1 Voies de synthèse 47
1.1.1 Hausmannite, Mn_3O_4 47
1.1.2 Manganite, γ-MnOOH 47
1.1.3 Pyrolusite, β-MnO_2 48
1.1.4 γ-MnO_2 48
1.1.5 Cryptomélane, α-MnO_2 48
1.1.6 Birnessite, δ-MnO_2 49
1.2 Précipitation des (oxyhydr)oxydes de manganèse 49
1.3 Conclusion 50

2 Contrôle structural par médiamutation 51
2.1 Protocole expérimental 51
2.2 Diagrammes de spéciation 53
2.3 Milieu initial basique (pH $\geq$ 8) 54
2.3.1 Rapports $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ et $\frac{2}{3}$ 54
2.3.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$ 55
2.3.3 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ 56
2.4 Milieu initial acide (pH $<$ 8) 58
2.4.1 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ 58
2.4.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ 61
2.4.3 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$ 63
2.5 Nature du composé initial 65
2.6 Evolution du pH lors des synthèses 66
2.6.1 Rapports $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ et $\frac{2}{3}$ 66
2.6.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ 67
2.7 Conclusion 67

3 Composition des phases à structures peu denses 69
3.1 Structures lamellaires birnessite, δ-MnO_2 70
3.1.1 Comportement thermique 70
3.1.2 Teneur en contre-cation et degré d'oxydation moyen du manganèse . 73
3.2 Structures de type cryptomélane, α-MnO_2 74
3.2.1 Comportement thermique 74
3.2.2 Teneur en contre-cation et degré d'oxydation moyen du manganèse . 76
3.3 Conclusion 77

4 Interprétation des diagrammes de spéciation 79
4.1 Lien avec le diagramme E-pH 79
4.2 Rôle du contre-cation 81
4.2.1 Concentration du contre-cation 81

4.2.2 Nature du contre-cation 82
4.3 Rôle des protons 82
4.3.1 Transformation pyrolusite β-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2 82
4.3.2 Spéciation birnessite δ-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2 83
4.4 Rôle de la température et de la durée d'évolution 83
4.4.1 Transformation cryptomélane α-MnO_2 = pyrolusite β-MnO_2 83
4.4.2 Transformation γ-MnO_2 = pyrolusite β-MnO_2 84
4.5 Conclusion 84

5 Contrôle structural par oxydation 85
5.1 Protocole expérimental 86
5.2 Résultats 86
5.2.1 Milieu initial basique (pH $\geq$ 8) 86
5.2.2 Milieu initial acide (pH $<$ 8) 88
5.3 Discussion 88
5.3.1 Influence des conditions oxydo-réductrices et acido-basiques : lien avec le diagramme E-pH 88
5.3.2 Rôle de la concentration en contre-cation sur la transformation γ-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2 89
5.3.3 Rôle de la température et de la durée d'évolution 89
5.4 Conclusion 89

6 Contrôle structural par réduction 91
6.1 Protocole expérimental 91
6.1.1 Réduction par les ions sulfite 91
6.1.2 Réduction par les ions thiosulfate 92
6.2 Résultats 92
6.2.1 Réduction par les ions sulfite 92
6.2.2 Réduction par les ions thiosulfate 93
6.3 Discussion : réactions mises en jeu 94
6.3.1 Utilisation des ions sulfite 95
6.3.2 Utilisation des ions thiosulfate 95
6.4 Conclusion 97

7 Comportement électrochimique des différentes phases 99
7.1 Hausmannite, Mn_3O_4 99
7.2 Manganite, γ-MnOOH 100
7.3 Pyrolusite, β-MnO_2 100
7.4 γ-MnO_2 101
7.5 Cryptomélane, α-MnO_2 102

7.5.1 Etude en mode galvanostatique 102
7.5.2 Etude en mode PITT 102
7.5.3 DRX *in situ* 104
7.6 Birnessite, δ-MnO_2 106
7.7 Conclusion 107

8 Conclusion 109

IV Contrôle morphologique 119

1 Etude bibliographique 121
1.1 Morphologies et tailles observées pour les différentes phases 121
1.1.1 Hausmannite, Mn_3O_4 121
1.1.2 Manganite, γ-MnOOH 121
1.1.3 Pyrolusite, β-MnO_2 122
1.1.4 Cryptomélane, α-MnO_2 122
1.2 Mûrissement d'Ostwald et attachement orienté 123
1.3 Conclusion 124

2 Nucléation de l'hausmannite et de la manganite 125
2.1 Hausmannite, Mn_3O_4 125
2.2 Manganite, γ-MnOOH 126
2.3 Discussion : rôle des réactions hétérogènes 126
2.4 Conclusion 128

3 Auto-assemblage : cryptomélane et manganite 129
3.1 Nucléation de la phase cryptomélane à partir du composé initial peu ordonné 130
3.2 Contrôle morphologique pour le cryptomélane : résultats 131
3.2.1 Influence de l'acidité sur le diamètre et la longueur des particules . . 131
3.2.2 Influence de l'acidité sur la texture 133
3.2.3 Etude du mécanisme de croissance par microscopie 135
3.3 Contrôle morphologique pour le cryptomélane : discussion 136
3.3.1 Mécanisme de nucléation 136
3.3.2 Contrôle de taille et de texture 136
3.4 Croissance de la manganite par médiamutation 139
3.4.1 Croissance par attachement orienté : étude par microscopie électronique 139
3.4.2 Contrôle du diamètre des particules de manganite : étude par DRX . 139
3.4.3 Discussion 140
3.5 Conclusion 142

4 Feitknechtite et évolution vers la manganite **143**
4.1 Résultats . . . 143
4.1.1 Composition des échantillons . . . 143
4.1.2 Morphologie des particules de feitknechtite . . . 144
4.1.3 DRX . . . 144
4.1.4 Diffraction electronique . . . 147
4.1.5 Evolution morphologique . . . 147
4.1.6 Nucléation des particules de manganite . . . 148
4.2 Discussion . . . 150
4.2.1 Structure . . . 150
4.2.2 Croissance des particules de feitknechtite . . . 151
4.2.3 Nucléation des particules de manganite . . . 152
4.3 Conclusion . . . 152

5 Contrôle morphologique pour la pyrolusite **153**
5.1 Précipitation . . . 154
5.2 Voie sèche . . . 155
5.3 Conclusion . . . 156

6 Texture et comportement électrochimique **157**
6.1 Cryptomélane, α-MnO_2 . . . 157
6.2 Pyrolusite, β-MnO_2 . . . 159
6.3 Conclusion . . . 161

7 Conclusion **163**

V Elaboration d'architectures hiérarchiques **171**

1 Etude bibliographique **173**
1.1 Architectures hiérarchiques . . . 173
1.2 Méthodes d'élaboration . . . 173
1.3 Conclusion . . . 176

2 Ensemencement *in situ* : cas de la birnessite **179**
2.1 Contrôle morphologique et textural : résultats . . . 180
2.1.1 Contrôle textural . . . 180
2.1.2 Contrôle morphologique . . . 182
2.2 Contrôle morphologique et textural : discussion . . . 186
2.2.1 Formation des particules initiales . . . 186
2.2.2 Mécanisme de seconde croissance par ensemencement . . . 188

2.3 Influence de la texture sur le comportement électrochimique 190
2.4 Conclusion sur l'ensemencement *in situ* 192

3 Ensemencement *in situ* : Composites α-MnO_2-γ-MnO_2 195
3.1 Morphologie 195
3.1.1 FESEM 195
3.1.2 TEM : coupes ultra-fines 197
3.2 Discussion 198
3.3 Conclusion 199

4 Nanocomposites et hétéroépitaxie en solution 201
4.1 Protocole expérimental 202
4.2 Caractérisation structurale et morphologique 202
4.2.1 DRX 202
4.2.2 SEM 202
4.2.3 TEM 204
4.3 Discussion 206
4.4 Conclusion 207

5 Attachement orienté hétérogène 209
5.1 Caractérisation structurale et morphologique 210
5.1.1 DRX et composition 210
5.1.2 Morphologie 211
5.1.3 Caractérisation structurale SAED et HRTEM 212
5.1.4 Structure et morphologie 214
5.2 Evolution en suspension 216
5.2.1 Evolution structurale en suspension : étude DRX 216
5.2.2 Evolution morphologique en suspension : étude TEM 216
5.2.3 Nucléation 217
5.2.4 Orientation de l'assemblage 218
5.3 Conclusion 222

6 Conclusion 225

VI Conclusion 235

VII Annexes 241

1 Propriétés électrostatiques des surfaces 243

1.1 Zetamétrie 243
1.1.1 Principe de l'électrophorèse 243
1.1.2 Dispositif expérimental 244
1.1.3 Protocole expérimental et résultats 244
1.2 Modèle MUSIC 244
1.2.1 Principe 244
1.2.2 Manganite, γ-MnOOH 248
1.2.3 Groutite, α-MnOOH 250
1.2.4 Pyrolusite, β-MnO_2 252
1.2.5 Ramsdellite, R-MnO_2 254
1.2.6 Cryptomélane, α-MnO_2 256
1.3 Discussion 259

2 Détermination de la composition du solide 261
2.1 Analyse élémentaire 261
2.2 Degré d'oxydation moyen (AOS) du manganèse au sein du solide 261
2.3 Propriétés thermiques 262

3 Titrage des espèces en solution 263
3.1 Dosage spectrophotométrique du permanganate en solution 263
3.2 Titrage électrochimique des ions Mn^{2+} et MnO_4^- en solution 263

4 Diffraction des Rayons X 265
4.1 Enregistrement des diagrammes 265
4.2 Détermination de la taille apparente des cristallites 265

5 Adsorption-désorption d'azote 267

6 Microscopies électroniques 269
6.1 Microscopie électronique en balayage (SEM) 269
6.2 Microscopie électronique en transmission (TEM) 269

7 Caractérisation des matériaux d'électrode 271
7.1 Elaboration des cellules 272
7.2 Mode galvanostatique 273
7.3 PITT 274
7.4 DRX *in situ* 274

Première partie

Introduction

Les nanomatériaux sont des objets dont la petite taille coïncide avec l'ordre de grandeur caractéristique de plusieurs phénomènes physiques. Pour cette raison, ils présentent des propriétés particulières dans des domaines variés comme le magnétisme (relaxation superparamagnétique), l'optique (fluorescence des quantum dots) ou encore l'électronique (« spintronique » et magnéto-résistance géante). Une autre particularité de ces matériaux est le rapport surface / volume élevé qui leur procure une réactivité importante, particulièrement intéressante pour la catalyse.

Les nanomatériaux possèdent par ailleurs des propriétés intéressantes pour le stockage de l'énergie. Ainsi, depuis une dizaine d'années, un grand nombre de travaux a montré que la nano-texturation des matériaux utilisés comme électrodes de batteries au lithium ou Li-ion[1] peut modifier de façon importante leur réactivité.[1–4] En effet, la petite taille des domaines cristallins permet au solide d'accommoder facilement les contraintes mécaniques et les changements structuraux lors de l'insertion-désinsertion du lithium, tandis que la surface étendue favorise les échanges ioniques entre l'électrode et l'électrolyte. Il convient de noter que la grande réactivité des nanomatériaux entraîne des réactions parasites qui peuvent être rédhibitoires, telles la dissolution du matériau d'électrode ou la décomposition de l'électrolyte à l'interface solide / liquide. Les effets spécifiques des nanomatériaux sont essentiellement :

- L'**augmentation de la capacité.** La réduction de l'oxyde à l'état métallique (réaction de conversion) permet d'incorporer plusieurs ions Li^+ par ion métallique et donc d'augmenter fortement la charge stockée,[5–7] avec par exemple la réaction suivante :

  $$CoO + 2\ Li^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons Li_2O + Co$$

  La nano-texturation provoquée *in situ* au cours de la réaction, avec la formation d'un mélange intime Li_2O / Co, accroît la réversibilité du système et permet de conserver une capacité élevée.
- L'**augmentation de la réversibilité.** Plusieurs exemples (TiO_2 anatase, α-Fe_2O_3, V_2O_5) montrent que la faible taille de cristallite permet au solide d'accommoder plus efficacement les contraintes lors d'un mécanisme d'insertion-désinsertion.[8–10]
- L'**amélioration de la tenue en régime.** Les chemins plus courts de diffusion du lithium permettent aux électrodes nano- ou méso-structurées de supporter des régimes plus rapides que les composés massifs.[7,10,11]

1. La description du fonctionnement des batteries au lithium et des batteries Li-ion, ainsi que des termes s'y référant, est fournie en annexe.

– De **nouvelles réactivités.** Dans certains cas, l'insertion devient possible dans des nanoparticules (TiO_2 rutile) [12] ou des matériaux mésoporeux (β-MnO_2, pyrolusite),[13] alors qu'elle ne l'est pas dans le composé massif.

Le contrôle de la taille des domaines cristallins et de la texture des matériaux (surface spécifique, nature des faces exposées, taille, forme et distribution des pores, etc.) revêt une importance considérable pour la maîtrise de leurs propriétés. Dans le cas des nanoparticules, les études portent sur le contrôle de la morphologie et de la taille, en utilisant des techniques de croissance en solution qui sont les plus faciles à mettre en œuvre. Ainsi, les travaux précurseurs d'Egon Matijevic ont montré que la précipitation en milieu aqueux permet d'ajuster la forme et la taille de particules d'oxydes de métaux de transition en modifiant les conditions de croissance du solide (pH, température, concentration).[14] Une autre approche consiste à utiliser des patrons (« templates ») comme des microémulsions constituées de gouttelettes qui jouent le rôle de nanoréacteurs dans lesquels les particules sont confinées,[15] ou encore des surfactants qui s'adsorbent sélectivement et orientent la croissance.[16] Ces techniques utilisant des patrons et / ou des solvants organiques requièrent en général des procédés coûteux de purification et de recyclage, avec un impact environnemental important. Au contraire, la synthèse par précipitation dans l'eau s'inscrit dans une démarche de « chimie verte », particulièrement importante dans un contexte où les préoccupations environnementales occupent une place croissante. Depuis plusieurs années, l'équipe Nanomatériaux Inorganiques du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris applique cette méthode avec succès à l'élaboration de divers (oxyhydr)oxydes, comme les oxydes de fer, d'étain, de titane, et les oxyhydroxydes d'aluminium.[17–19]

D'un point de vue fondamental, la formation de certaines morphologies fait actuellement l'objet de travaux mettant en jeu des mécanismes de cristallisation « non classiques » qui font appel à des phénomènes d'agrégation.[20] Plus particulièrement, le mécanisme d'attachement orienté, qui consiste en l'agrégation de particules primaires, semble impliqué dans la croissance de nanoparticules variées.[21] Néanmoins, la compréhension de ce phénomène et de ses moteurs est encore limitée et ce processus semble complémentaire du mécanisme classique de nucléation-croissance admis depuis la fin des années 1920 et les travaux de La Mer.[22]

Parallèlement à l'étude des mécanismes de formation, l'attention de la communauté scientifique se porte sur l'élaboration d'objets de complexité croissante qui donne lieu au développement du biomimétisme [23] et à la synthèse d'objets nano-texturés pour diverses applications, en particulier pour la catalyse.[24] Les matériaux *hiérarchiques*, avec plusieurs échelles d'organisation et souvent formés de l'assemblage de nanoparticules,[25,26] soulèvent ainsi un intérêt croissant, en raison notamment de leur capacité à combiner les fonctions des différentes unités élémentaires. On peut ainsi citer les particules cœur-coquilles pour la

modification des propriétés optiques de quantum dots,[27] ou encore les assemblages oxydes-métaux pour la photocatalyse.[28] Ces matériaux présentent d'autre part des propriétés particulières issues de l'assemblage, parmi lesquelles les propriétés mécaniques de biomatériaux comme la nacre [29] et les propriétés optiques des cristaux photoniques.[30,31] L'élaboration de méthodes spécifiques est nécessaire pour contrôler ces assemblages et nécessite de travailler sur des composés « modèles » pour le développement de ces techniques.

Les (oxyhydr)oxydes de manganèse sont des candidats intéressants pour l'étude des processus de formation d'architectures hiérarchiques du fait de leur grande diversité structurale, avec une quinzaine d'allotropes connus. La richesse de la chimie du manganèse en solution laisse entrevoir la possibilité de développer des procédés variés pour la synthèse de ces différentes phases. En particulier, des réactions d'oxydo-réduction, peu développées à l'heure actuelle pour la précipitation de nanoparticules, peuvent être envisagées. Les études menées par différents groupes montrent que la structure et la morphologie des nanoparticules d'oxydes de manganèse peuvent être dans une certaine mesure contrôlées, malgré le peu de connaissances concernant les mécanismes de formation de ces composés. En outre, le comportement électrochimique vis-à-vis du lithium de ces phases à l'état massif est connu depuis quelques dizaines d'années. La grande variété structurale et morphologique des oxydes de manganèse représente donc une gamme de composés modèles pour l'étude de la nano-texturation et de son influence sur les propriétés des matériaux d'électrodes. Il est cependant important de noter que les composés étudiés dans ce travail ne sont pas lithiés. Ils ne peuvent donc pas être utilisés dans des batteries Li-ion, qui sont actuellement les dispositifs viables basés sur l'échange d'ions Li^+.

Ce travail de thèse est orienté en premier lieu vers l'élaboration *contrôlée* d'oxydes de manganèse nano-texturés. Son objectif principal est donc de mettre en évidence les mécanismes de formation et les facteurs expérimentaux clés pour le contrôle des caractéristiques structurales, morphologiques et hiérarchiques. La maîtrise des synthèses peut alors être mise à profit pour l'étude des propriétés électrochimiques des (oxyhydr)oxydes de manganèse au sein d'électrodes positives pour batteries au lithium. La partie suivante (deuxième partie) a pour rôle d'introduire les notions nécessaires à la compréhension des processus de précipitation. La troisième partie décrit plusieurs protocoles de synthèse pour l'obtention sélective de différents allotropes, afin de proposer des mécanismes de formation de différentes structures. La quatrième partie est orientée vers la compréhension des processus de croissance et leur application au contrôle de la taille des particules. La cinquième partie propose différentes approches pour l'élaboration d'architectures hiérarchiques par précipitation dans l'eau. Par ailleurs, chacune de ces parties nous permet de mettre en évidence l'influence des différents facteurs sur le comportement électrochimique. Celui-ci a été étudié au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, à Amiens.

Bibliographie

[1] Baudrin, E.; Sudant, G.; Cheng, W.; Dunn, B.; Tarascon, J.-M. *Synthesis and Electrochemical Properties of Nanotextured Materials. Proc. Electrochem. Soc.* **2003,** *20,* 335-346.

[2] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. Angew. Chem., Int. Ed.* **2008,** *47,* 2930-2946.

[3] Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature* **2001,** *414,* 359-367.

[4] Aricò, A. S.; Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Van Schalkwijk, W. *Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. Nat. Mater.* **2005,** *4,* 366-377.

[5] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. Nature* **2000,** *407,* 496-499.

[6] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Tarascon, J.-M. *Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li. J. Electrochem. Soc.* **2002,** *149,* A1212-1217.

[7] Taberna, P. L.; Mitra, S.; Poizot, P.; Simon, P.; Tarascon, J.-M. *High Rate Capabilities Fe_3O_4-based Cu Nano-architectured Electrodes for Lithium-Ion Battery Applications. Nat. Mater.* **2006,** *5,* 567-573.

[8] Sudant, G.; Baudrin, E.; Larcher, D.; Tarascon, J.-M. *Electrochemical Lithium Reactivity with Nanotextured anatase-type TiO_2. J. Mater. Chem.* **2005,** *15,* 1263-1269.

[9] Larcher, D.; Masquelier, C.; Bonnin, D.; Chabre, Y.; Masson, V.; Leriche, J.-B.; Tarascon, J.-M. *Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into α-Fe_2O_3. J. Electrochem. Soc.* **2003,** *150,* A133-139.

[10] Sudant, G.; Baudrin, E.; Dunn, B.; Tarascon, J.-M. *Synthesis and Electrochemical Properties of Vanadium Oxide Aerogels Prepared by a Freeze-Drying Process. J. Electrochem. Soc.* **2004,** *151,* A666-A671.

[11] Jiao, F.; Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Synthesis of Nanowire and Mesoporous Low-Temperature $LiCoO_2$ by a Post-Templating Reaction. Angew. Chem., Int. Ed.* **2005,** *44,* 6550-6553.

[12] Baudrin, E.; Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Structural Evolution During the Reaction of Li with Nano-Sized Rutile Type TiO_2 at Room Temperature. Electrochem. Comm.* **2007,** *9,* 337-342.

[13] Jiao, F.; Bruce, P. G. *Mesoporous Crystalline β-MnO_2: a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 657-660.

[14] Matijevic, E.; Scheiner, P. *Ferric Hydrous Oxide Sols: III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)-Chloride, -Nitrate, and -Perchlorate Solutions. J. Colloid Interf. Sci.* **1978,** *63,* 509-524.

[15] Pileni, M.-P. *The Role of Soft Colloidal Templates in Controlling the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals. Nat. Mater.* **2003,** *2,* 145-150.

[16] Garnweitner, G.; Niederberger, M. *Organic Chemistry in Inorganic Nanomaterials Synthesis. J. Mater. Chem.* **2008,** *18,* 1171-1182.

[17] Jolivet, J.-P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State.* Wiley: Chichester, **2000**.

[18] Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Iron Oxide Chemistry. From Molecular Cluster to Extended Solid Networks. Chem. Commun.* **2004,** 481-487.

[19] Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. *Size Tailoring of TiO_2 Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. J. Mater. Chem.* **2003,** *13,* 877-882.

[20] Niederberger, M.; Cölfen, H. *Oriented Attachment and Mesocrystals: Non-Classical Crystallization Mechanisms based on Nanoparticle Assembly. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006,** *8,* 3271-3287.

[21] Penn, R. L.; Banfield, J. F. *Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. Geochim. Cosmochim. Acta* **1999,** *63,* 1549-1557.

[22] La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. J. Am. Chem. Soc.* **1950,** *72,* 4847-4854.

[23] Fritz, M.; Belcher, A. M.; Radmacher, M.; Walters, D. A.; Hansma, P. K.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Mann, S. *Flat Pearls from Biofabrication of Organized Composites on Inorganic Substrates. Nature* **1994,** *371,* 49-51.

[24] Pauly, T. R.; Liu, Y.; Pinnavaia, T. J.; Billinge, S. J. L.; Rieker, T. P. *Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures. J. Am. Chem. Soc.* **1999,** *121,* 8835-8842.

[25] Manna, L.; Milliron, D. J.; Meisel, A.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Controlled Growth of Tetrapod-Branched Inorganic Nanocrystals. Nature* **2003,** *2,* 382-385.

[26] Antonietti, M.; Niederberger, M.; Smarsly, B. *Self-assembly in Inorganic and Hybrid Systems: Beyond the Molecular Scale. Dalton Trans.* **2008,** 18-24.

[27] Talapin, D. V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. *CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals. J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 18826-18831.

[28] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. *Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO_2 Core-Shell Composite Clusters under UV-Irradiation. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 3928-3934.

[29] Li, X.; Chang, W.-C.; Chao, Y. J.; Wang, R.; Chang, M. *Nanoscale Structural and Mechanical Characterization of a Natural Nanocomposite Material: The Shell of Red Abalone. Nano Lett.* **2004,** *4,* 613-617.

[30] Yablonovitch, E. *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. Phys. Rev. Lett.* **1987,** *58,* 2059-2062.

[31] John, S. *Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. Phys. Rev. Lett.* **1987,** *58,* 2486-2489.

Deuxième partie

Contexte

Chapitre 1

Les oxydes de manganèse : structures et comportement en tant que matériaux d'électrode

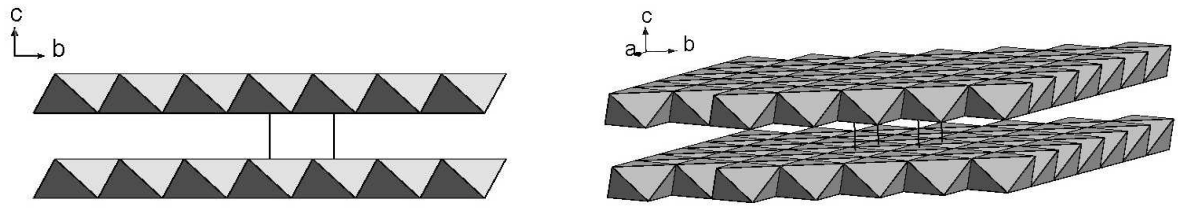
Une particularité des (oxyhydr)oxydes de manganèse est leur grande richesse cristallochimique, avec une quinzaine de structures différentes. Cette diversité provient essentiellement de la multiplicité des degrés d'oxydation disponibles à l'état solide : II, III et IV. L'objet de ce chapitre est la description succincte des différents allotropes qui sont étudiés dans ce manuscrit. Les composés non abordés dans l'étude expérimentale ne sont pas présentés. Citons ainsi la manganosite, MnO, avec une structure de type NaCl et la bixbyite, Mn_2O_3, parmi les bas degrés d'oxydation, ainsi que la todorokite (structure à tunnels 3×3) faisant partie de la famille importante des oxydes anisotropes « mono-dimensionnels » à valence mixte III-IV comme le cryptomélane (section 1.3.1). De plus, le spinelle $LiMn_2O_4$ n'est pas présenté, malgré ses propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes qui en font un concurrent aux cathodes à base de $LiCoO_2$ utilisées dans les dispositifs commerciaux.[1–3]

1.1 Bas degrés d'oxydation (II, III et II-III)

Hormis, MnO, seule la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ contient uniquement du manganèse au degré d'oxydation II. Les autre composés de bas degré d'oxydation (mixte II-III ou III) contiennent des ions Mn^{3+} (d^4) présentant un effet Jahn-Teller qui déforme les octaèdres $Mn^{III}O_6$.

1.1.1 Pyrochroïte $Mn(OH)_2$

Le dihydroxyde du manganèse (II), $Mn(OH)_2$ ou pyrochroïte, possède comme de nombreux dihydroxydes métalliques divalents une structure de type brucite, constituée de feuillets d'octaèdres MnO_6 (figure 1.1) empilés à l'identique dans la direction perpendiculaire aux



système	trigonal
groupe d'espace	P -3 m 1
a (Å)	3,322(2)
c (Å)	4,734(2)
Mn^{2+}	1a (0;0;0)
O^{2-}	2d ($\frac{1}{3}$;$\frac{2}{3}$;0,231(3))
d(Mn-O) (Å)	2,21 (×6)

FIG. 1.1 – *Structure de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$. L'emplacement des protons dans l'espace inter-feuillets n'est pas décrit.[4]*

feuillets.[4] La symétrie est trigonale, avec une distance Mn-Mn inter-feuillets égale au paramètre $\boldsymbol{c}$ = 4,73 Å. La pyrochroïte est extrêmement sensible à l'air et rapidement oxydée en hausmannite Mn_3O_4. L'ensemble des synthèses menées dans cette étude et faisant intervenir le dihydroxyde sont donc conduites sous bullage d'azote. De plus, sa réactivité importante rend cette phase inadaptée à l'étude des propriétés électrochimiques.

1.1.2 Hausmannite Mn_3O_4

système	quadratique
groupe d'espace	I 4_1/a m d
a (Å)	5,762
c (Å)	9,439
Mn^{2+} (T_d)	4a (0;0;0)
Mn^{3+} (O_h)	8d ($\frac{1}{2}$;$\frac{1}{4}$;$\frac{1}{8}$)
O^{2-}	16h (0;$\frac{1}{4}$;$\frac{3}{8}$)
d(Mn_{T_d}-O) (Å)	1,86 (×4)
d(Mn_{O_h}-O) (Å)	2,04 (×4)
	2,36 (×2)

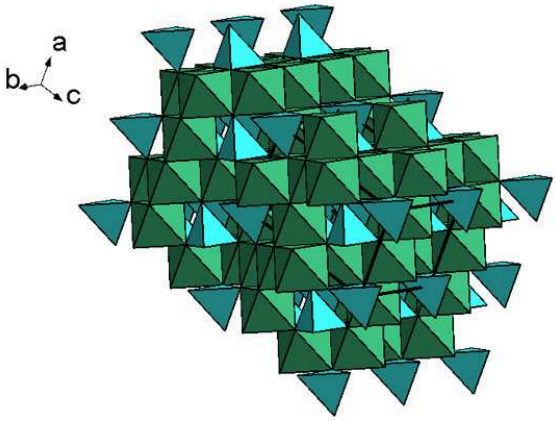
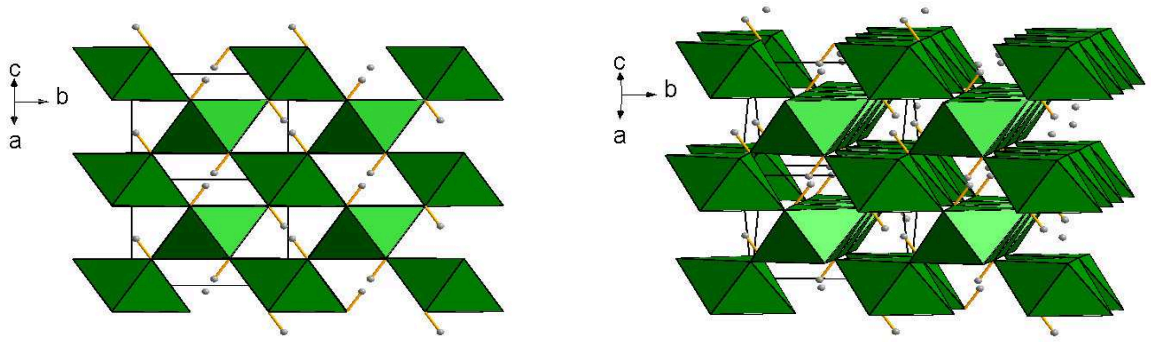


FIG. 1.2 – *Structure de l'hausmannite Mn_3O_4.[5]*

L'hausmannite Mn_3O_4 a une structure de type spinelle directe (figure 1.2).[5] Les ions Mn^{3+} occupent les sites octaédriques de la structure spinelle tandis que les ions Mn^{2+} occupent les sites tétraédriques. L'effet Jahn-Teller dû aux ions Mn^{3+} (66 % des ions manganèse) provoque une déformation de la symétrie cubique vers la symétrie quadratique. La valence mixte de ce composé le rend particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines du magnétisme [6] et de la catalyse. En particulier, l'hausmannite possède une activité catalytique importante pour la décomposition des oxydes d'azote.[7]

Thackeray et ses collaborateurs ont étudié les propriétés au sein d'électrodes pour batteries au lithium et ont montré que le sous-réseau $[Mn_2]_{O_h}O_4$ du spinelle est conservé jusqu'à un taux d'insertion de 1 Li pour 3 Mn.[8,9] A notre connaissance, aucune étude n'a été menée pour des taux d'insertion plus élevés.

1.1.3 Manganite γ-MnOOH



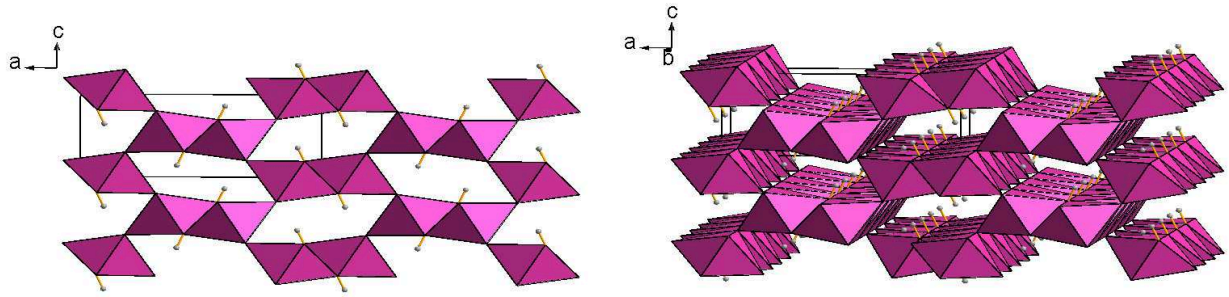
système	monoclinique
groupe d'espace	P 1 2_1/c 1
a (Å)	5,304(1)
b (Å)	5,277(1)
c (Å)	5,304(1)
β (^{o})	114,38(2)
Mn^{3+}	4e (0,76316(3);0,01033(3);0,75464(2))
O^{2-} (1)	4e (0,3749(1);0,1238(1);0,6279(2))
O^{2-} (2)	4e (0,8752(1);0,1256(1);0,1206(2))
H^+	4e (0,284(4);0,027(5);0,725(4))
d(Mn-O) (Å)	1,88-1,98 (×4)
d(Mn-O) (Å)	2,21-2,34 (×2)

FIG. 1.3 – *Structure de la manganite γ-MnOOH.[10]*

La manganite γ-MnOOH possède une structure anisotrope, de type rutile et constituée de chaînes simples d'octaèdres partageant des arêtes (figure 1.3).[10] Les chaînes sont parallèles les unes aux autres, orientées dans la direction [101] et liées par les sommets des octaèdres. L'effet Jahn-Teller des ions Mn^{3+} provoque une élongation des octaèdres perpendiculairement à la direction [101] des chaînes. La manganite synthétisée à l'échelle nanométrique possède une activité catalytique importante dans le cadre de la réduction du dioxygène au sein de dispositifs Li-air.[11] Les propriétés d'insertion de ce composé n'ont pas été étudiées.

1.1.4 Groutite α-MnOOH

La groutite α-MnOOH possède elle aussi une structure anisotrope, mais avec des doubles chaînes d'octaèdres (figure 1.4).[10,12] La symétrie est orthorhombique et l'axe des chaînes est confondu avec l'axe ***b***. L'effet Jahn-Teller provoque une élongation des octaèdres dans la direction ***a***. Cette structure est métastable et à l'heure actuelle, aucun protocole de synthèse ne permet à notre connaissance d'obtenir la groutite pure.



système	orthorhombique
groupe d'espace	P n m a
a (Å)	10,667(1)
b (Å)	2,871(1)
c (Å)	4,554(1)
Mn^{3+}	4c (0,14014(1); $\frac{1}{4}$;0,94986(3))
O^{2-} (1)	4c (0,81348(7);$\frac{1}{4}$;0,2989(2))
O^{2-} (2)	4c (0,92983(7);$\frac{1}{4}$;0,8053(2))
H^{+}	4c (-0,099(3);$\frac{1}{4}$;0,641(8))
d(Mn-O) (Å)	1,89-1,96 (×4)
d(Mn-O) (Å)	2,17-2,34 (×2)

FIG. 1.4 – *Structure de la groutite α-MnOOH.[10]*

1.1.5 Feitknechtite β-MnOOH

L'apparition d'un pic intense à 4,6 Å en DRX lors de l'oxydation de la pyrochroïte (section 1.1.1) à l'air a été attribuée à la formation d'une phase β-MnOOH dont le minéral est nommé feitknechtite.[13,14] L'observation de cette phase au sein de systèmes synthétiques comme intermédiaire réactionnel entre différentes structures lamellaires (transformation de la pyrochroïte en birnessite (section 1.3.2)) a conduit la communauté à admettre que la feitknechtite est elle aussi un composé lamellaire.[15,16] Les difficultés d'obtention de ce composé pur et bien cristallisé ont limité les études structurales et à notre connaissance, aucune résolution de la structure n'a été rapportée. Bricker a obtenu un mélange de hausmannite et de feitknechtite et a proposé pour cette dernière une maille dérivée de celle de la pyrochroïte, avec une symétrie quadratique ($\boldsymbol{a}$ = 8,6 Å et $\boldsymbol{c}$ = 9,3 Å (espace Mn-Mn inter-feuillets de 4,7 Å), fiche JCPDS 18-0804).[14] Cette maille ne permet pas d'expliquer l'ensemble des réflexions observées en DRX. Plus récemment, Mandernack *et al.* ont obtenu par voie bactérienne un mélange contenant la feitknechtite comme phase majoritaire, avec un diagramme de DRX exploitable et présentant des pics fins.[17] Néanmoins, aucune maille n'a été proposée. Nous rapportons dans la partie IV, chapitre 4, une étude structurale de cette phase obtenue par précipitation en milieu aqueux.

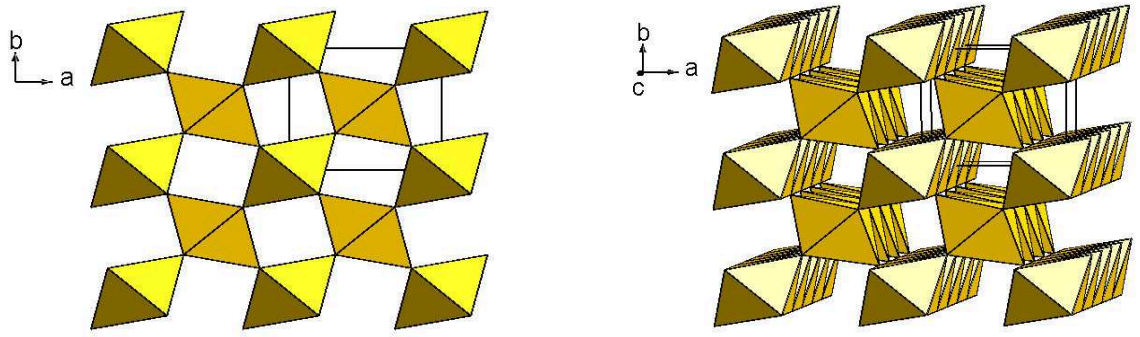
1.2 Degré d'oxydation IV

Les dioxydes de manganèse sont isostructuraux des oxyhydroxydes de degré III. Le manganèse (IV) (d^3) ne présente pas d'effet Jahn-Teller, les structures sont donc généralement de plus haute symétrie. Leur potentiel plus élevé en fait des composés plus attrayants pour l'élaboration d'électrodes positives.

1.2.1 Pyrolusite β-MnO_2

La pyrolusite β-MnO_2 est la phase thermodynamiquement stable des dioxydes de manganèse. Elle est isotype de la manganite (figure 1.5).[18] L'absence d'effet Jahn-Teller conduit à une symétrie quadratique. L'axe $\boldsymbol{c}$ est parallèle à la direction des chaînes d'octaèdres.

La capacité en première décharge pour le composé massif est très faible (0,25 Li / Mn).[19] Le comportement lors de la lithiation chimique a été étudié en détail. Les sites octaédriques interstitiels à disposition des ions Li^+ sont situés entre les chaînes et partagent des faces avec les octaèdres MnO_6. Les fortes répulsions électrostatiques mises en jeu lors de la lithiation sont ainsi à l'origine d'une transformation structurale irréversible vers une structure spinelle de type $LiMn_2O_4$, qui pourrait expliquer la faible capacité du matériau lors de l'insertion électrochimique.[19,20] Des études récentes sur l'insertion-désinsertion portant sur des architectures nano- ou méso-texturées montrent que le comportement de cette phase peut être



système	quadratique
groupe d'espace	P 4_2/m n m
a (Å)	4,3983(3)
c (Å)	2,8730(3)
Mn^{4+}	2a (0;0;0)
O^{2-}	4f (0,30515(11);0,30515(11);0)
d(Mn-O) (Å)	1,88 (×4)
d(Mn-O) (Å)	1,90 (×2)

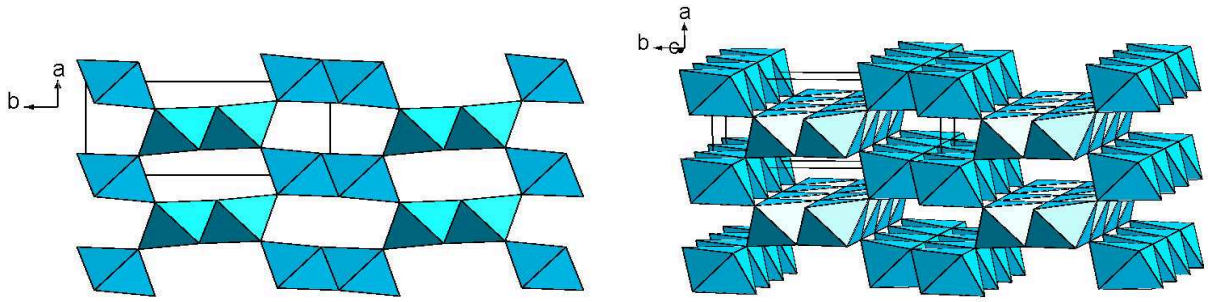
FIG. 1.5 – *Structure de la pyrolusite β-MnO_2.[18]*

modifié de façon importante par l'organisation du matériau.[21–23] En particulier, la réversibilité du système est fortement améliorée par une diminution de la taille des particules ou l'utilisation de composés mésoporeux. Dans ce dernier cas, l'évolution structurale est modifiée et la faible épaisseur des murs cristallins ($\sim$ 7 nm) facilite la réorganisation du solide au cours de la décharge-charge et empêche la transformation vers la structure spinelle. [23]

1.2.2 Ramsdellite R-MnO_2 et système γ-MnO_2

La ramsdellite R-MnO_2 est isostructurale de la groutite (figure 1.6).[24,25] Elle est plus appropriée que la pyrolusite à l'état massif pour l'insertion du lithium en raison de la taille plus importante des cavités. La lithiation chimique dans des conditions douces permet ainsi de préserver la structure jusqu'à la composition $Li_{0,9}$-R-MnO_2 malgré une forte distorsion de la maille.[19] Néanmoins, l'insertion électrochimique s'accompagne de la formation irréversible du spinelle $LiMn_2O_4$ comme dans le cas de la pyrolusite.

De façon générale, la ramsdellite est rarement ordonnée à longue distance. Deux types de défauts sont couramment observés : des inter-croissances pyrolusite-ramsdellite (défauts de type *De Wolff*) et des micro-maclages.[26,27] Les solides synthétiques affiliés à la ramsdellite sont rassemblés sous le terme γ-MnO_2. Le cas particulier d'un faible taux d'inter-croissances



système	orthorhombique
groupe d'espace	P b n m
a (Å)	4,453
b (Å)	9,323
c (Å)	2,848
Mn^{4+}	4c (0,013;0,120;$\frac{1}{4}$)
O^{2-} (1)	4c (0,231;0,036;$\frac{3}{4}$)
O^{2-} (2)	4c (0,293;0,284;$\frac{1}{4}$)
d(Mn-O) (Å)	1,82 (×1)
d(Mn-O) (Å)	1,90 (×2)
d(Mn-O) (Å)	1,94 (×2)
d(Mn-O) (Å)	1,97 (×1)

FIG. 1.6 – *Structure de la ramsdellite, R-MnO_2.[25]*

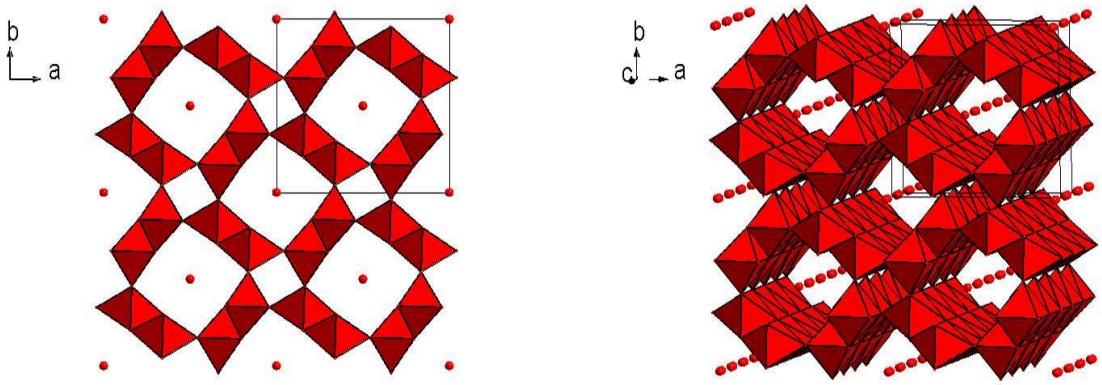
et d'une concentration élevée de micro-maclages conduit à la structure ϵ-MnO_2, dont la symétrie hexagonale résulte d'un ordre selon l'axe $\boldsymbol{a}$ et d'un désordre total dans le plan$(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$ pour le sous-réseau cationique. Le cyclage d'électrodes à base de γ-MnO_2 conduit progressivement à la formation irréversible de la structure spinelle.

1.3 Degré d'oxydation mixte III-IV

Les composés à valence mixte III-IV présentent une grande variété structurale avec pour point commun la faible densité des structures (dans ce manuscrit, nous les désignons parfois par « structures ouvertes ») et deux classes de matériaux : les composés anisotropes possédant une direction privilégiée et les composés bi-dimensionnels.[28] Nous ne présentons ici qu'un seul représentant de chaque classe.

1.3.1 Cryptomélane « α-MnO_2 »

La structure cryptomélane, de type hollandite, est quadratique et constituée de doubles chaînes d'octaèdres partageant des arêtes. Ces chaînes sont liées par le sommet des octaèdres (figure 1.7).[29] Les cavités, ou « tunnels » 2×2, ainsi formées ont une section carrée de coté 4,6 Å. Des tunnels 1×1, similaires à ceux de la pyrolusite, sont aussi présents. Le réseau d'octaèdres MnO_6 contient des ions Mn^{4+} et des ions Mn^{3+} en plus petite quantité. La charge négative résultant de la non-stœchiométrie est compensée par des espèces intercalées dans les tunnels. On observe en général différents types de cations au centre (position $(0;0;\sim \frac{1}{2})$) et des molécules d'eau (l'oxygène est alors au centre des cavités). Les ions alcalins, en particulier le potassium, sont les plus courants.[31,32] L'ion ammonium [32] et le composé Li_2O [33–35] ont aussi été répertoriés avec respectivement l'atome d'azote ou l'ion O^{2-} au centre des tunnels. Plusieurs protocoles pour l'élaboration de cette structure en absence de cations autres que H_3O^+ ont été développés. [30,36–39] La nature du cation contenu dans les tunnels



système	quadratique
groupe d'espace	I 4/m
a (Å)	9,777
b (Å)	2,855
$Mn^{4+\ /\ 3+}$	8h (0,347;0,168;0)
O^{2-} (1)	8h (0,155;0,203;0)
O^{2-} (2)	8h (0,542;0,163;0)
O^{2-} (3) ou X^+	4e (0;0;0,590)
d(Mn-O) (Å)	1,89-1,90 (×3)
d(Mn-O) (Å)	1,91 (×3)

FIG. 1.7 – *Structure du cryptomélane. Les positions $(0;0;\sim \frac{1}{2})$ peuvent être occupées par l'oxygène des espèces H_2O, H_3O^+, par des ions alcalins ou par l'azote de NH_4^+.[29,30]*

influe légèrement sur les paramètres de maille [30,32] et peut aussi abaisser la symétrie de la structure.[40]

De façon précise, le terme « cryptomélane » désigne la structure contenant des ions potassium, tandis que le terme « hollandite » fait référence au minéral contenant à la fois des ions K^+, Na^+ et Ba^{2+}. Pour la simplicité de la discussion, l'ensemble des structures possédant le même arrangement d'octaèdres MnO_6 sera nommé par la suite « cryptomélane » ou « TMO-2 » (*Tunneled Manganese Oxide* avec une section 2×2 octaèdres). Le terme « α-MnO_2 » est aussi utilisé.

La structure peu dense à valence mixte du cryptomélane, pouvant être le lieu d'échanges ioniques, est à l'origine d'un grand nombre d'applications potentielles dans des domaines variés comme la catalyse,[41,42] la séparation d'espèces en solution (le terme « OMS » (*Octahedral Molecular Sieves*) est parfois rencontré),[43] les capteurs d'ions [44] et le stockage de l'énergie.[35,44]

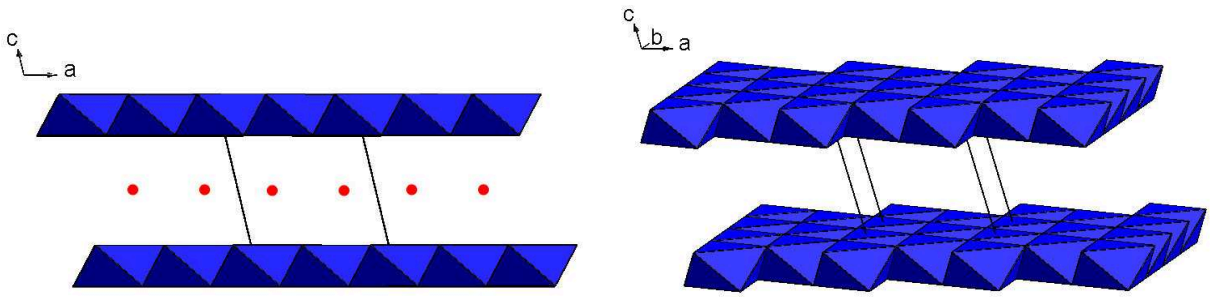
Le comportement en insertion de lithium du composé contenant des ions alcalins (K^+, Rb^+) ou ammonium a été étudié pour la première fois par Ohzuku *et al.*[31] La première décharge entre 3,5 et 2,0 V conduit à une capacité d'environ 200 mAh.g^{-1} ($\sim$ 0,7 Li / Mn). Une étude DRX *ex-situ* a permis de conclure à une réaction topotactique avec une dilatation de la maille quadratique dans les deux directions équivalentes et perpendiculaires à l'axe $\boldsymbol{c}$ (axe des tunnels). Cette augmentation de volume semble essentiellement due à l'augmentation de la taille des cations manganèse accompagnant la réduction $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ alors que les ions lithium sont insérés préférentiellement dans les tunnels 2×2. Aucune indication sur la cyclabilité et la texture du matériau n'a été rapportée. Plus récemment, Kumagai *et al.* ont montré qu'un composé à surface spécifique importante (83 m^2.g^{-1}) possède une capacité initiale plus élevée (250 mAh.g^{-1} en régime $C/7$), chutant néanmoins rapidement (150 mAh.g^{-1} après 25 cycles).[45] L'insertion des ions Li^+ dans les tunnels 1×1 a été envisagée pour expliquer la décharge en deux étapes à 2,6 et 2,3 V.[45] La possibilité de synthétiser le cryptomélane en absence de gros cations dans les tunnels pouvant limiter la migration du lithium est à l'origine d'un grand nombre d'études sur ces composés.[33,35–37,46] Malgré une capacité initiale accrue, attribuée à la diffusion facilitée de Li^+, la perte en capacité est importante (30 % après la deuxième décharge). Des études de diffraction des neutrons et des rayons X menées sur des échantillons obtenus par lithiation chimique indiquent que l'espèce Li_2O est présente dans les tunnels.[33,35] La perte de capacité au cours de la lithiation électrochimique est attribuée à l'insertion irréversible des ions Li^+ pour former des espèces qui jouent dans les tunnels le rôle des cations alcalins décrits précédemment.

1.3.2 Birnessite « δ-MnO_2 »

La birnessite, parfois notée « LMO » (*Lamellar Manganese Oxide*) ou δ-MnO_2, est un composé lamellaire constitué de feuillets d'octaèdres MnO_6 (figure 1.8). La non-stœchiométrie

au sein des feuillets (lacunes de Mn^{4+}, substitutions de Mn^{4+} par Mn^{3+}) conduit à une charge négative qui est compensée par l'intercalation de cations comme des alcalins (K^+, Na^+ ou Li^+),[47,48] des alcalino-terreux (Mg^{2+}) [47] ou des ammoniums (NH_4^+, ammoniums primaires, secondaires, tertiaires ou quaternaires).[49] Les interactions attractives entre les feuillets sont de type Van der Waals, ionique (par l'intermédiaire du cation intercalé) et liaison hydrogène (par l'intermédiaire des molécules d'eau inter-lamellaires). Il est possible de les modifier afin d'obtenir une délamination complète du matériau.[50–52] La birnessite obtenue par précipitation ou voie sol-gel possède en général une densité de défauts importante et les diagrammes de DRX ne donnent accès qu'à la distance inter-lamellaire. Des études par DRX et EXAFS ont montré que la nature des défauts, leur organisation et le mode d'empilement des feuillets dépendent des conditions de synthèse.[53–56] L'ensemble des données de DRX, diffraction électronique et HRTEM pour la birnessite décrite dans ce manuscrit peut être interprété en utilisant la structure monoclinique rapportée par Post *et al.*[47]

Les propriétés d'échange ionique de ces composés lamellaires sont à l'origine d'un grand nombre d'études sur leur intégration au sein de capteurs [35,48] ou en tant que matériaux d'insertion pour batterie au lithium.[57,58] Bach *et al.* ont montré que la structure lamellaire



système	monoclinique
groupe d'espace	C 1 2/m 1
a (Å)	5,149
b (Å)	2,843
c (Å)	7,176
β (^{o})	100,76
$Mn^{4+\ /\ 3+}$	2a (0;0;0)
$O^{2-}_{intra-feuillet}$	4i (0,365;0;0,1360)

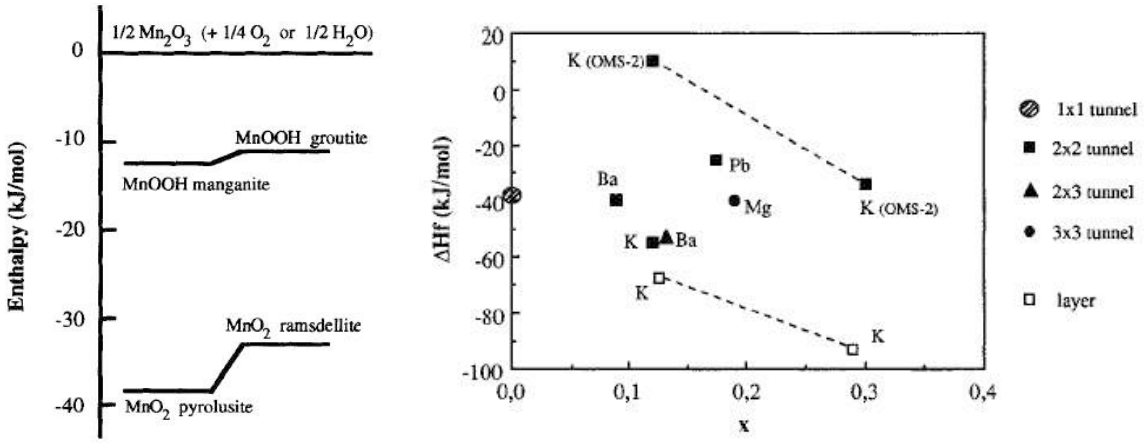
FIG. 1.8 – *Structure de la birnessite (K-LMO).[47] L'espace inter-feuillets est occupé par des molécules d'eau (position ($\sim \frac{1}{2}; 0; \sim \frac{1}{2}$) pour l'oxygène), des ions $Mn^{4+\ /\ 3+}$, des ions alcalins ou différentes espèces organiques.*

de la birnessite obtenue par voie sol-gel est conservée au cours de l'insertion-désinsertion avec une capacité initiale de 175 mAh.g^{-1} chutant après 50 cycles à 150 mAh.g^{-1} (0,5 Li / Mn).[57] Des études de DRX *ex-situ* indiquent que l'insertion du lithium s'accompagne tout d'abord d'une forte diminution de l'espacement entre les feuillets, passant de 7,3 à 6,7 Å pour $x = 0{,}3$. L'insertion jusqu'à $x = 0{,}7$ ne provoque pas de modification notable de la distance inter-lamellaire. Si la bonne réversibilité du système a été attribuée à la couche d'eau dans l'espace inter-feuillets qui confère à la structure une « élasticité », ancune étude de la morphologie et de la texture des matériaux testés n'a été rapportée.

1.4 Ebauche de classement énergétique

Navrotsky *et al.* ont ébauché un classement énergétique des différentes phases à l'aide de titrages calorimétriques (figure 1.9).[59–61] A 298 K, l'énergie des structures denses anisotropes de degré d'oxydation III (manganite, groutite) ou IV (pyrolusite, γ-MnO_2) dépend peu de la densité de la structure (figure 1.9(a)).[59] Par exemple, le composé γ-MnO_2 est plus haut en énergie que la pyrolusite de seulement 5 kJ.mol^{-1}. D'autre part, l'énergie de formation des structures peu denses à valence mixte cryptomélane et birnessite diminue avec une augmentation de la teneur en cation (ici K^+) (figure 1.9(b)).[60] Le composé lamellaire est plus stable que la pyrolusite et le cryptomélane. L'énergie des phases à valence mixte semble indépendante du degré d'oxydation moyen.

Deux points sont à souligner : d'une part, les écarts énergétiques relativement faibles entre les différentes structures, bien que dépendants de la température, semblent indiquer que des



(a) (b)

FIG. 1.9 – *Classement énergétique à l'aide de l'enthalpie de formation de quelques phases denses (a) et des structures birnessite, cryptomélane (OMS, tunnel 2×2) et pyrolusite (tunnel 1×1) (b).[59,60] Le solide de référence est la bixbyite Mn_2O_3*

structures métastables comme par exemple γ-MnO_2 peuvent être obtenues, à condition de contrôler le déroulement cinétique des réactions. D'autre part, ce classement énergétique est à utiliser avec précaution, en particulier pour les structures peu denses. En effet, la nature et la concentration du contre-cation ainsi que le taux d'hydratation peuvent modifier de façon importante l'énergie des différentes phases. De même, la stabilité des systèmes peut être modifiée par la diminution de la taille des particules. Nous montrons dans la partie III que l'ordre énergétique pyrolusite / cryptomélane / birnessite est vraisemblablement différent de celui proposé par Navrotsky *et al.* et dépend de la composition des phases et donc des conditions de synthèse.

1.5 Conclusion

Cette présentation des différentes structures des oxydes de manganèse, bien que sélective (il existe en réalité une quinzaine de phases différentes),[28] montre la richesse du système Mn-O. L'accès à des structures denses ou « ouvertes », tri- (hausmannite), bi-dimensionnelles (pyrochroïte, feitknechtite, birnessite) ou possédant un axe préférentiel (manganite, groutite, pyrolusite, γ-MnO_2,cryptomélane), contenant des ions Mn^{2+}, Mn^{3+} et / ou Mn^{4+}, permet de comparer l'influence de la densité, de la dimensionalité et du degré d'oxydation sur les propriétés (voir le tableau récapitulatif page 2). Le choix du système Mn-O plutôt que Li-Mn-O dont les représentants ($LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$) ont des propriétés électrochimiques plus performantes, et qui peuvent être incorporés dans des dispositifs Li-ion, reflète un des objectifs de ce travail de thèse : le but n'est pas de développer des composés susceptibles de concurrencer les matériaux d'électrodes actuels, mais plutôt de mettre en évidence l'influence de la nano-texturation sur des solides dont le comportement à l'état massif est bien connu.

Chapitre 2

Précipitation des ions en solution aqueuse

L'ensemble des matériaux présentés dans ce manuscrit est élaboré à l'aide de procédés en milieu aqueux, faisant appel au processus de précipitation à partir de précurseurs hydrosolubles. Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le comportement des ions métalliques en solution aqueuse et les réactions mises en jeu lors de la précipitation. Le modèle classique de La Mer pour la germination-croissance de nanoparticules est ensuite détaillé, avant de donner un bref aperçu de la nature des interactions inter-particulaires au sein d'une suspension colloïdale.

2.1 Réactivité des ions en solution aqueuse

2.1.1 Nature des complexes et condensation inorganique

Les complexes aquo de cations métalliques $[M(OH_2)_6]^{z+}$ possèdent des propriétés acido-basiques en raison de l'effet σ donneur du ligand OH_2 qui diminue la densité électronique le long de la liaison O-H. Cette liaison est d'autant plus polarisée, donc le groupement OH_2 d'autant plus acide, que le cation métallique est polarisant (faible rayon et charge élevée). On observe alors la prédominance de différents groupes acido-basiques selon le pH et la charge du cation (figure 2.1) :

$$[\text{M-OH}_2]^{z+} \rightleftharpoons [\text{M-OH}]^{(z-1)+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{M-O}]^{(z-2)+} + 2\ \text{H}^+$$

De façon analogue à la polymérisation organique, les complexes hydroxylés donnent lieu à des réactions de condensation. La nucléophilie des ligands hydroxo-oxo est à l'origine de la condensation sur les centres métalliques électrophiles. Des ponts oxygénés sont ainsi formés entre les cations au cours de ces réactions de substitution nucléophile. Deux types de réaction peuvent avoir lieu selon la nature de la sphère de coordination du complexe :[62]

1. L'olation décrit la condensation entre complexes aquo-hydroxo. Il y a alors formation

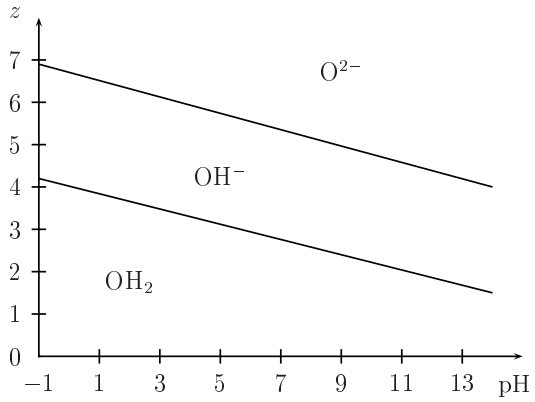


FIG. 2.1 – *Nature du ligand au sein des complexes hydratés de cations métalliques en fonction de la charge formelle z du cation et du pH du milieu.[62]*

d'un pont hydroxo.

$$\text{M-OH} + \text{M-OH}_2 \longrightarrow \text{M-OH-M} + \text{H}_2\text{O}$$

2. L'oxolation décrit la condensation entre complexes hydroxo-oxo. Il y a alors formation d'un pont oxo.

$$\text{M-OH} + \text{M-OH} \longrightarrow \text{M-OH-M-OH} \longrightarrow \text{M-O-M-OH}_2 \longrightarrow \text{M-O-M} + \text{H}_2\text{O}$$

Comme dans le cas de la polymérisation organique, ces réactions peuvent être catalysées en milieu acide ou basique.

La réaction entre complexes chargés se limite à la formation de polycations. La condensation infinie conduisant au solide n'est observée que dans le cas des complexes de charge nulle.

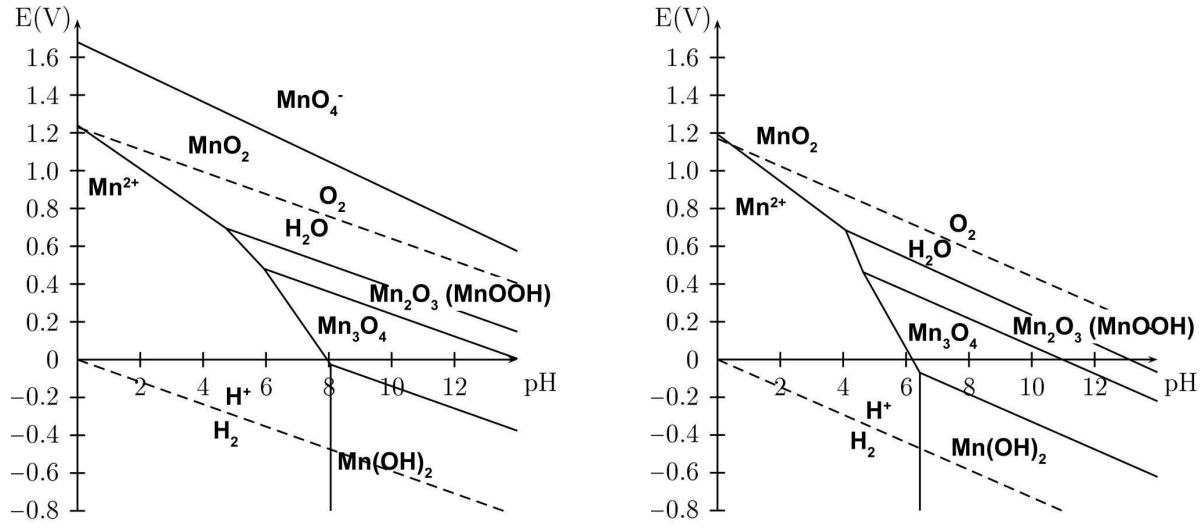
2.1.2 Réactivité des ions du manganèse en solution aqueuse

Seuls deux composés solubles et stables en solution aqueuse peuvent être obtenus en absence de complexants autres que les molécules d'eau. La figure 2.1 montre que l'ion Mn^{2+} peu polarisant est sous forme du complexe aquo $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ en solution à pH < 8. Des groupes hydroxo apparaissent en milieu plus basique. Le complexe de charge nulle n'est obtenu que pour un pH supérieur à 8 et s'accompagne de la précipitation du dihydroxyde correspondant $Mn(OH)_2$. Le cas du permanganate est particulier en raison du caractère fortement polarisant du manganèse (VII). La complexation des molécules d'eau s'accompagne d'une délocalisation importante de la densité électronique de la molécule H_2O vers le cation métallique et d'une forte polarisation des liaisons O-H des ligands aquo. Il en résulte la déprotonation des ligands, qu'ils soient aquo ou hydroxo, et la formation d'un complexe tétraoxo : le permanganate, qui est donc une base très faible, associée à l'acide permanganique, acide fort.

Le diagramme de Pourbaix du manganèse rend compte de ces différents comportements

(figures 2.2) : alors que l'ion permanganate est présent sur toute l'échelle acido-basique, l'ion Mn^{2+} n'est obtenu qu'en milieu acide. Les oxydes de degré d'oxydation élevé sont les seuls présents en milieu acide. Les conditions basiques donnent accès à une large gamme de degrés d'oxydation entre II et IV. Une augmentation de température engendre quelques modifications. En particulier, les solides de bas degré d'oxydation sont stables en milieu plus acide (pour pH $\geq$ 6,5). De plus, l'élévation de température provoque un léger rétrécissement du domaine de stabilité de l'eau qui est alors susceptible de réduire les dioxydes de manganèse en milieu très acide (pH $\leq$ 0,5). Le diagramme à 25 ^{o}C indique que les solutions aqueuses de permanganate sont métastables. C'est aussi le cas à 95 ^{o}C.

Bien que la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ soit instable à l'air et oxydée en hausmannite Mn_3O_4 par le dioxygène, de façon générale l'accès aux différentes espèces solides ne peut pas avoir lieu par simple modification de l'acidité du milieu réactionnel. L'échelle rédox doit donc être utilisée. Trois voies de synthèse sont alors envisageables : la réduction de MnO_4^-, l'oxydation de Mn^{2+} (ou $Mn(OH)_2$) et la médiamutation MnO_4^- / Mn^{2+} (ou MnO_4^- / $Mn(OH)_2$).



(a) 25 ^{o}C.

(b) 95 ^{o}C.

FIG. 2.2 – *Diagrammes de Pourbaix à 25 et 95 ^{o}C pour le manganèse avec $[Mn]_{soluble}$ = 0,16 $mol.L^{-1}$. L'ion MnO_4^{2-} a été retiré sur les deux diagrammes pour plus de clarté et l'ion MnO_4^- n'est pas représenté à 95 ^{o}C, faute de données thermodynamiques accessibles. Les données utilisées pour les tracés (enthalpies libres et enthalpies de formation) sont tirées de la référence [63].*

2.2 Modèle de La Mer pour la précipitation par nucléation homogène

Le modèle de La Mer est généralement utilisé pour décrire la précipitation par nucléation homogène en milieu aqueux.[64] Quatre étapes sont distinguées (figure 2.3) :

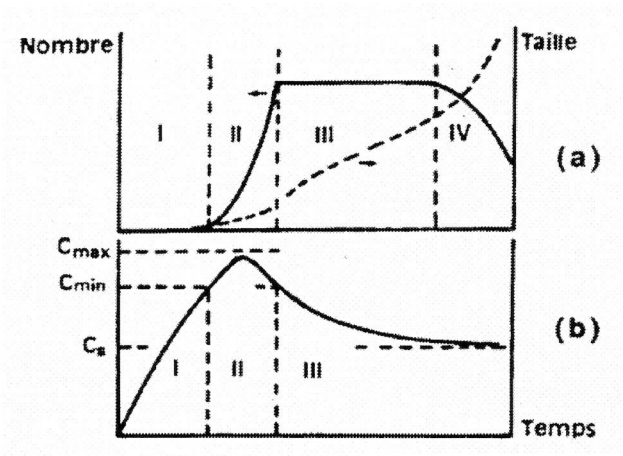


FIG. 2.3 – *Profils décrivant le nombre de particules et leur taille (a) ainsi que la concentration en précurseurs de charge nulle en solution (b) dans le cadre du modèle de La Mer.[64] c_s : solubilité du composé, c_{min} : concentration critique pour la formation des germes et c_{max} : concentration maximale en précurseurs.[62]*

1. Le précurseur de charge nulle est formé lors de la première étape, dite d'induction (zone **I**).
2. La seconde étape est la germination et correspond à la formation de petites entités par condensation entre les précurseurs de charge nulle (zone **II**). Ces germes apparaissent lorsque la concentration dépasse une valeur critique c_{min} supérieure à la solubilité du composé. La solution est alors en sursaturation et la formation brutale des germes s'accompagne d'une diminution de la concentration en précurseur.
3. La croissance des germes lors de la troisième étape est classiquement décrite par l'incorporation de précurseurs par olation et oxolation à la surface des germes (zone **III**). La concentration en précurseur tend vers la valeur de la solubilité. D'autres processus de croissance, notamment par agrégation, ont été mis en évidence depuis quelques années et sont décrits dans le chapitre 1 de la partie IV portant sur le contrôle morphologique.
4. La quatrième étape (zone **IV**) est généralement nommée « vieillissement » et peut faire intervenir différents processus, décrits en partie IV, section 1.2.

2.3 Stabilité colloïdale : le modèle $DLVO$

Dans le cas des particules non chargées, les interactions inter-particulaires sont essentiellement de type sphère dure ou interactions de Born et Van der Waals (le profil énergétique est alors généralement décrit par un potentiel de type Lennard-Jones). Les oxydes métalliques possèdent des oxygènes à la surface des particules dont la frustration de coordinence est à l'origine des propriétés électrostatiques des surfaces. On introduit donc une composante supplémentaire d'interaction électrostatique.

L'existence d'une double couche électrostatique à l'interface chargée, due à un excès local de charge, engendre des forces électrostatiques dont le potentiel varie selon la relation suivante :

$$V \sim \epsilon a \psi_o^2 e^{-\kappa r}$$

où ϵ est la permittivité du milieu, a le rayon des particules, ψ_o le potentiel électrostatique et κ^{-1} la longueur de Debye caractéristique de la portée des interactions électrostatiques. Dans le cas où la particule est en présence d'un sel monovalent de valence z et de concentration moléculaire n_o :

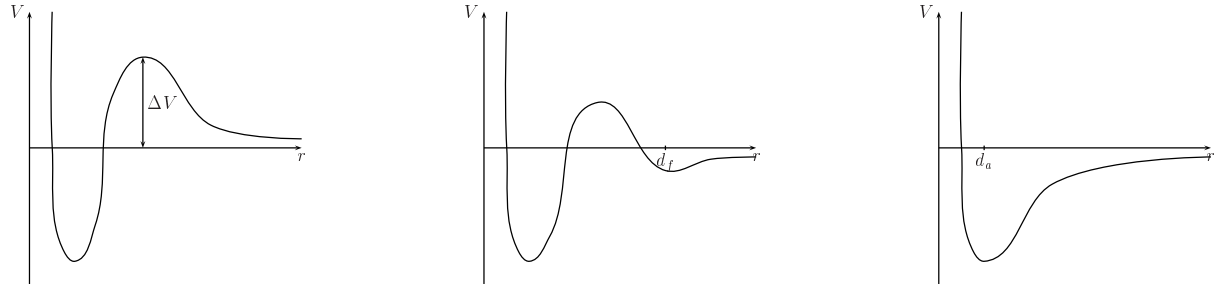
$$\kappa^2 = \frac{2 n_o z^2 e^2}{\epsilon_o k T}$$

Les ions écrantent les charges donc diminuent la portée des interactions électrostatiques, ce qui se traduit par une diminution de κ^{-1} : $\sim \mu$m dans l'eau pure, $\sim$ 10 nm pour $z = 1$ et une concentration en sel de 10^{-3} mol.L^{-1}.

Le bilan des interactions de Van der Waals (attractives, longue portée), de Born (répulsive, traduit la non-pénétration des nuages électroniques des atomes, très courte portée) et des interactions électrostatiques issues de la double couche électrostatique (répulsives, longue portée) conduit à la théorie $DLVO$ (Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek) dans le cadre de l'interaction entre deux surfaces chargées.[65–67] Trois cas sont distingués selon les ordres de grandeur des interactions de Van der Waals et des interactions électrostatiques (figure 2.4) :

- $\Delta V >> kT$. Les forces électrostatiques l'emportent pour Ψ_o important et $\kappa^{-1} >> a$ (figure 2.4(a)). Il existe une forte barrière énergétique à l'approche des particules : la suspension est métastable.
- $\Delta V \sim kT$. Les interactions de Van der Waals sont du même ordre de grandeur que les interactions electrostatiques (figure 2.4(b)). On observe une forte barrière énergétique avec un minimum secondaire, caractéristique du phénomène de floculation. Les particules sont facilement redispersables et le phénomène est réversible.
- $\Delta V << kT$. Les interactions de Van der Waals sont prédominantes pour une surface faiblement chargée et une longueur de Debye faible (figure 2.4(c)). L'état stable correspond à l'agrégation avec un puits de potentiel profond, le phénomène est irréversible.

Des deux types d'interactions cités, les interactions électrostatiques sont les plus facilement



(a) $\Delta V >> kT$ (b) $\Delta V \sim kT$ (c) $\Delta V << kT$

FIG. 2.4 – *Profils énergétiques obtenus dans le cadre de la théorie DLVO. (a) stabilisation ; (b) floculation réversible ; (c) agrégation.*

ajustables. En particulier, la modification de la charge de surface (liée à Ψ_o) *via* le pH [1] et celle de la longueur de Debye *via* la force ionique permet d'ajuster la stabilité de la suspension colloïdale, ou du moins de modifier l'intensité des interactions inter-particulaires.

2.4 Conclusion

Le potentiel électrochimique élevé des composés de type MnO_2 (figure 2.2), et donc leur fort pouvoir oxydant sont à l'origine du faible nombre de synthèses d'oxydes de manganèse à haut degré d'oxydation dans des milieux organiques, généralement fortement réducteurs. Les procédés en milieu aqueux sont donc particulièrement adaptés à la chimie du manganèse. Au cours des trois parties suivantes, nous montrerons la pertinence de cette approche, tout d'abord pour l'élaboration d'une grande variété de phases pures aux propriétés électrochimiques distinctes. Le contrôle morphologique et de taille nous permettra ensuite de mettre l'accent sur les propriétés électrostatiques de surface et leur influence sur la taille finale des particules. Enfin, l'élaboration d'architectures « complexes » par différents procédés sera présentée. Sur ces deux derniers points, un grand nombre d'études montre que l'ajout de surfactants, polymères ou complexants peut modifier la forme des particules, diminuer la taille et favoriser la dispersion par stabilisation des surfaces (effet thermodynamique) ou par introduction de différents potentiels d'interactions (effets cinétiques : interactions stériques ou électrostatiques par exemple). Nous montrerons dans les deux dernières parties qu'un contrôle efficace de la forme, de la taille et de l'organisation est possible en absence d'additif.

1. La charge de surface peut être évaluée expérimentalement par dosage acido-basique ou théoriquement en prenant en compte la « valence effective » de liaison dans le cadre du modèle de Brown et Altermatt.[68] La mesure du potentiel ζ renseigne aussi sur la valeur du point iso-électrique (charge globale nulle pour la particule). Ces trois approches sont détaillées en annexe, chapitre 1.

Bibliographie

[1] Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature* **2001,** *414,* 359-367.

[2] Bruce, P. G.; Armstrong, A. R.; Gitzendanner, R. L. *New Intercalation Coumpounds for Lithium Batteries: Layered* $LiMnO_2$. *J. Mater. Chem.* **1999,** *9,* 193-198.

[3] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. Angew. Chem., Int. Ed.* **2008,** *47,* 2930-2946.

[4] Norlund Christensen, A. *A Single Crystal X-Ray Diffraction Study of* $Mn(OH)_2$. *Acta Chem. Scand.* **1965,** *19,* 1765-1766.

[5] Aminoff, G. *Ueber die Kristallstruktur von Hausmannit (Mn* Mn_2O_4*). Zeit. Krist.* **1926,** *64,*.

[6] Winkler, E.; Zysler, R. D.; Fiorani, D. *Surface and Magnetic Interaction Effects in* Mn_3O_4 *Nanoparticles. Phys. Rev. B* **2004,** *70,* 174406-5.

[7] Yamashita, T.; Vannice, A. *NO Decomposition over* Mn_2O_3 *and* Mn_3O_4. *J. Catal.* **1996,** *163,* 158-168.

[8] Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Lithium Insertion Into Manganese Spinels. Mat. Res. Bull.* **1983,** *18,* 461-472.

[9] Goodenough, J. B.; Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G. *Lithium Insertion / Extraction reactions with Manganese Oxides. Revue de Chimie Minérale* **1984,** *21,* 435-455.

[10] Kohler, T.; Armbruster, T.; Libowitzky, E. *Hydrogen Bonding and Jahn-Teller Distortion in Groutite,* α*-MnOOH, and Manganite,* γ*-MnOOH, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. J. Solid State Chem.* **1997,** *133,* 486-500.

[11] Crisostomo, V. M. B.; Ngala, J. K.; Alia, S.; Dobley, A.; Morein, C.; Chen, C.-H.; Shen, X.; Suib, S. L. *New Synthetic Route, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Nanosized Manganite. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 1832-1839.

[12] Glasser, L. S. D.; Ingram, L. *Refinements of the Crystal Structure of Groutite,* α*-MnOOH. Acta Cryst.* **1968,** *B24,* 1233-1236.

[13] Feitknecht, W.; Marti, W. *Uber die Oxidation von Mangan (II) Hydroxide mit Molekularem Sauerstoff. Uber Manganite und Ktinstlichen Braunstein. Helv. Chim. Acta* **1945,** *28,* 129-148.

[14] Bricker, O. *Some Stability Relations in the System Mn-*O_2H_2O *at 25* ^oC *and One Atmosphere Total Pressure. Am. Miner.* **1965,** *50,* 1296-1354.

[15] Luo, J.; Huang, A.; Park, S. H.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L. *Crystallization of Sodium-Birnessite and Accompanied Phase Transformation. Chem. Mater.* **1998,** *10,* 1561-1568.

[16] Luo, J.; Zhang, Q.; Suib, S. L. *Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite. Inorg. Chem.* **2000,** *39,* 741-747.

[17] Mandernack, K. W.; Post, J. E.; Tebo, B. M. *Manganese Mineral Formation by Bacterial Spores of the Marine Bacillus, Strain SG-1: Evidence for the Direct Oxidation of Mn(II) to Mn(IV). Geochim. Cosmochim. Acta* **1995,** *59,* 4393-4408.

[18] Baur, W. H. *Rutile-type Compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2. Acta Cryst. B* **1976,** *32,* 220-2204.

[19] Thackeray, M. M. *Manganese Oxides for Lithium Batteries. Prog. Solid State Chem.* **1997,** *25,* 1.

[20] David, W. I. F.; Thackeray, M. M.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Lithium Insertion into β-MnO_2 and the Rutile-Spinel Transformation. Mat. Res. Bull.* **1984,** *19,* 99-106.

[21] Tang, W.; Yang, X.; Liu, Z.; Ooi, K. *Preparation of β-MnO_2 Nanocrystal/Acetylene Black Composites for Lithium Batteries. J. Mater. Chem.* **2003,** *13,* 2989-2995.

[22] Luo, J.-Y.; Zhang, J.-J.; Xia, Y.-Y. *Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous β-MnO_2. Chem. Mater.* **2006,** *18,* 5618-5623.

[23] Jiao, F.; Bruce, P. G. *Mesoporous Crystalline β-MnO_2: a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 657-660.

[24] Fong, C.; Kennedy, B. J.; Elcombe, M. M. *A Powder Neutron Diffraction Study of λ and γ Manganese Dioxide and of $LiMn_2O_4$. Zeit. Krist.* **1994,** *209,* 941-945.

[25] Hill, L. I.; Verbaere, A. *On the Structural Defects in Synthetic γ-MnO_2s. J. Solid State Chem.* **2004,** *177,* 4706-4723.

[26] De Wolff, P. M. *Interpretation of Some γ-MnO_2 Diffraction Patterns. Acta Cryst.* **1959,** *12,* 341.

[27] Chabre, Y.; Pannetier, J. *Structural and Electrochemical Properties of the Proton/γ-MnO_2 System. Prog. Solid State Chem.* **1995,** *23,* 1-130.

[28] Post, J. E. *Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999,** *96,* 3447-3454.

[29] Byström, A.; Byström, A. M. *The Crystal Structure of Hollandite, the Related Manganese Oxide Minerals, and α-MnO_2. Acta Cryst.* **1950,** *3,* 146-154.

[30] Kijima, N.; Ikeda, T.; Oikawa, K.; Izumi, F.; Yoshimura, Y. *Crystal Structure of an Open-Tunnel Oxide α-MnO_2 Analyzed by Rietveld Refinements and MEM-Based Pattern Fitting. J. Solid State Chem.* **2004,** *177,* 1258-1267.

[31] Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Sawai, K.; Hirai, T. *Topotactic Reduction of α-Manganese Dioxide in Non-aqueous Lithium Cells. J. Electrochem. Soc.* **1991,** *138,* 360-365.

[32] Liu, J.; Makwana, V.; Cai, J.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Effects of Alkali Metal and Ammonium Cation Templates on Nanofibrous Cryptomelane-type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2). J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 9185-9194.

[33] Johnson, C. S.; Dees, D. W.; Mansuetto, M. F.; Thackeray, M. M.; Vissers, D. R.; Argyriou, D.; Loong, C.-K.; Christensen, L. *Structural and Electrochemical Studies of α-Manganese Dioxide (α-MnO_2). J. Power Sources: Proc. of the Eighth Int. Meeting on Lithium Batteries* **1997,** *68,* 570-577.

[34] Johnson, C. S.; Thackeray, M. M. *Ammonia- and Lithia-Doped Manganese Dioxide for 3 V Lithium Batteries. J. Power Sources* **2001,** *97-98,* 437-442.

[35] Kijima, N.; Takahashi, Y.; Akimoto, J.; Awaka, J. *Lithium Ion Insertion and Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Dioxide Free from any Stabilizing Cations in its Tunnel Cavity. J. Solid State Chem.* **2005,** *178,* 2741-2750.

[36] Rossouw, M. H.; Liles, D. C.; Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Hull, S. *α-Manganese Dioxide for Lithium Batteries: a Structural and Electrochemical Study. Mater. Res. Bull.* **1992,** *27,* 221-230.

[37] Feng, Q.; Miyai, Y.; Kanoh, H.; Ooi, K. *Lithium(1+) Extraction / Insertion with Spinel-Type Lithium Manganese Oxides. Characterization of Redox-Type and Ion-Exchange-Type Sites. Langmuir* **1992,** *8,* 1861.

[38] Dai, J.; Li, S. F. Y.; Siow, K. S.; Gao, Z. *Synthesis and Characterization of the Hollandite-Type MnO_2 as a Cathode Material in Lithium Batteries. Electrochim. Acta* **2000,** *45,* 2211-2217.

[39] Kijima, N.; Yasuda, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y. *Preparation and Characterization of Open Tunnel Oxide α-MnO_2 Precipitated by Ozone Oxidation. J. Solid State Chem.* **2001,** *159,* 94-102.

[40] Post, J. E.; Von Dreele, R. B.; Buseck, P. R. *Symmetry and Cation Displacements in Hollandites: Structure Refinements of Hollandite, Cryptomelane and Priderite. Acta Cryst.* **1982,** *B38,* 1056-1065.

[41] Ding, Y.-S.; Shen, X.-F.; Sithambaram, S.; Gomez, S.; Kumar, R.; Crisostomo, V. M. B.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 5382-5389.

[42] Jothiramalingam, R.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K. *Preparation, Characterization and Catalytic Properties of Cerium Incorporated Porous Manganese Oxide OMS-2 Catalysts. Catal. Comm.* **2005,** *6,* 41-45.

[43] Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K. *Alkali Metal Ions Insertion/Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase. Chem. Mater.* **1995,** *7,* 148-153.

[44] Sauvage, F.; Baudrin, E.; Tarascon, J.-M. *Study of the Potentiometric Response towards Sodium Ions of $Na_{0.44-x}MnO_2$ for the Development of Selective Sodium Ion Sensors. Sensors Actuators B: Chemical* **2007,** *120,* 638-644.

[45] Kumagai, N.; Sasaki, T.; Oshitari, S.; Komaba, S. *Characterization and Lithium Insertion Characteristics of Hollandite-type $K_y(Mn_{1-x}M_x)O_2$ for Rechargeable Lithium Battery Electrodes. J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2006,** *9,* 175-180.

[46] Shao-Horn, Y.; Hackney, S. A.; Johnson, C. S.; Thackeray, M. M. *Microstructural Features of α-MnO_2 Eletrodes for Lithium Batteries. J. Electrochem. Soc.* **1998,** *145,* 582-589.

[47] Post, J. E.; Veblen, D. R. *Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. Am. Miner.* **1990,** *75,* 477-489.

[48] Prieto, O.; Arco, M. D.; Rives, V. *Characterisation of K, Na, and Li Birnessites Prepared by Oxidation with H_2O_2 in a Basic Medium. Ion Exchange Properties and Study of the Calcined Products. J. Mater. Sci.* **2003,** *38,* 2815-2824.

[49] Luo, J.; Suib, S. L. *Formation and Transformation of Mesoporous and Layered Manganese Oxides in the Presence of Long-Chain Ammonium Hydroxides. Chem. Commun.* **1997,** *11,* 1031-1032.

[50] Liu, Z.-h.; Ooi, K.; Kanoh, H.; Tang, W.-p.; Tomida, T. *Swelling and Delamination Behaviors of Birnessite-Type Manganese Oxide by Intercalation of Tetraalkylammonium Ions. Langmuir* **2000,** *16,* 4154-4164.

[51] Omomo, Y.; Sasaki, T.; Wang, L. Z.; Watanabe, M. *Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 3568-3575.

[52] Liu, Z.; Ma, R.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *Synthesis and Delamination of Layered Manganese Oxide Nanobelts. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 6504-6512.

[53] Chen, R.; Zavalij, P.; Whittingham, M. S. *Hydrothermal Synthesis and Characterization of $K_xMnO_2.yH_2O$. Chem. Mater.* **1996,** *8,* 1275-1280.

[54] 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 ^oC Experiment. Chem. Mater.* **2003,** *15,* 4666-4678.

[55] Gaillot, A.-C.; Lanson, B.; Drits, V. A. *Structure of Birnessite Obtained from Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 2959-2975.

[56] Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Lanson, B. *Structure of the Synthetic K-Rich Phyllomanganate Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$: Substructures of K-rich Birnessite from 1000 ^oC Experiment. Microporous Mesoporous Mater.* **2007,** *98,* 267-282.

[57] Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N.; Messina, R. *Birnessite Manganese Dioxide Synthesized via a Sol-Gel Process: a New Rechargeable Cathodic Material for Lithium Batteries. Electrochim. Acta* **1991,** *36,* 1595-1603.

[58] Komaba, S.; Sasaki, T.; Kumagai, N. *Preparation and Electrochemical Performance of Composite Oxide of Alpha Manganese Dioxide and Li-Mn-O Spinel. Electrochim. Acta* **2005,** *50,* 2297-2305.

[59] Fritsch, S.; Post, J. E.; Navrotsky, A. *Energetics of Low-temperature Polymorphs of Manganese Dioxide and Oxyhydroxide. Geochim. Cosmochim. Acta* **1997,** *61,* 2613-2616.

[60] Fritsch, S.; Post, J. E.; Suib, S. L.; Navrotsky, A. *Thermochemistry of Framework and Layer Manganese Dioxide Related Phases. Chem. Mater.* **1998,** *10,* 474-479.

[61] Laberty, C.; Suib, S. L.; Navrotsky, A. *Effect of Framework and Layer Substitution in Manganese Dioxide Related Phases on the Energetics. Chem. Mater.* **2000,** *12,* 1660-1665.

[62] Jolivet, J.-P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State.* Wiley: Chichester, **2000**.

[63] Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H. *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC press: Boca Raton, 64th ed.; **1983**.

[64] La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. J. Am. Chem. Soc.* **1950,** *72,* 4847-4854.

[65] Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes. Acta Physicochim. URSS* **1941,** *14,* 633-662.

[66] Vervey, E. J.; Overbeek, J.-T. G. *Theory of The Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier: Amsterdam, **1948**.

[67] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press: London, 2nd edition ed.; **1992**.

[68] Brown, I. D.; Altermatt, D. *Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. Acta Cryst.* **1985,** *B41,* 244.

Troisième partie

Contrôle structural

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Voies de synthèse

1.1.1 Hausmannite, Mn_3O_4

L'hausmannite fait l'objet d'un grand nombre de travaux en raison de ses applications potentielles dans le domaine de la catalyse et de ses propriétés magnétiques. Hormis différents protocoles de synthèse par évaporation-condensation [1,2] et traitement thermique ou hydrothermal d'un précurseur solide,[3–8] la majorité des travaux rapportés porte sur les réactions rédox en solution à partir de Mn^{VII}, Mn^{II} ou par hydrolyse d'un cluster (complexe polynucléaire) Mn^{IV}-Mn^{III}.[9]

Le domaine de stabilité de Mn_3O_4 dans le diagramme potentiel-pH du manganèse montre que cette phase peut être obtenue facilement à partir d'un précurseur de manganèse (II) (Mn^{2+} ou $Mn(OH)_2$). On peut ainsi recenser un grand nombre de synthèses faisant appel à l'oxydation de Mn^{II}.[2,10–19] Parmi celles-ci, la plupart sont menées sans ajout d'oxydant, traduisant ainsi la forte propension de $Mn(OH)_2$ à réagir avec l'oxygène dissout.[2,10–18] Les rares protocoles décrits pour l'obtention d'hausmannite par réduction du permanganate impliquent la présence de composés organiques (surfactants ou solvants) fortement réducteurs.[11–15,18]

Contrairement aux autres oxydes de manganèse à valence plus élevée et en raison de son faible pouvoir oxydant, l'hausmannite peut être obtenue en utilisant un solvant organique comme l'alcool benzylique ou différentes amines à longues chaînes.[11,12,15,18,20,21]

1.1.2 Manganite, γ-MnOOH

En raison de son domaine d'application beaucoup plus restreint que celui de l'hausmannite, peu de protocoles de synthèse ont été développés pour la manganite. Comme précédemment, quelques travaux ont porté sur le traitement thermique de différents précurseurs solides,[8,22] la synthèse en milieu organique [23] et l'hydrolyse d'un cluster.[7]

En raison de sa place intermédiaire dans le diagramme potentiel-pH, les synthèses par réduction du permanganate ont été davantage développées,[24–27] parallèlement à l'oxydation de Mn^{II}.[28,29] A notre connaissance, aucune étude n'a rapporté la synthèse de la phase pure groutite.

1.1.3 Pyrolusite, β-MnO_2

Les similitudes importantes entre les structures manganite et pyrolusite permettent de former la structure β-MnO_2 à partir de γ-MnOOH par calcination et transformation topotactique. Le traitement par voie solide de particules de manganite préalablement formées est donc une méthode courante pour l'obtention de la pyrolusite.[7,8,23–25,28,29]

En raison de leur degré d'oxydation élevé et de leur fort pouvoir oxydant, les phases β-MnO_2 et γ-MnO_2 n'ont pas été synthétisées en solvant organique et l'ensemble des études rapporte la formation de ces phases dans l'eau, en absence de composés organiques. Le traitement hydrothermal d'un précurseur solide [30] et l'électrolyse en conditions hydrothermales ont ainsi été explorées.[31] Parallèlement, la précipitation de la pyrolusite en milieu aqueux a été étudiée *via* l'oxydation de Mn^{2+} par un oxydant puissant comme le persulfate [32–40] ou *via* la réaction de médiamutation.[40]

1.1.4 γ-MnO_2

Peu de travaux ont porté sur l'élaboration de la phase γ-MnO_2 en raison du caractère défectueux de la structure. En effet, la synthèse de la ramsdellite exempte de défauts n'a pas été rapportée et les composés obtenus, rassemblés sous le terme « γ-MnO_2 », comportent généralement des défauts de micro-maclage et d'inter-croissance de pyrolusite.

En raison du caractère métastable de cette phase, le traitement thermique d'un précurseur solide n'a pas permis d'obtenir la structure γ-MnO_2. Comme pour la pyrolusite, le traitement hydrothermal d'un précurseur lamellaire [30] et l'électrolyse de Mn^{2+} ont été étudiés.[31] Les rares exemples de précipitation en milieu aqueux font intervenir la décomposition d'un cluster,[41] l'oxydation de Mn^{II} [32,40] et la médiamutation.[42]

1.1.5 Cryptomélane, α-MnO_2

Bien que les phases de degré d'oxydation mixte III-IV cryptomélane et birnessite ne soient pas répertoriées sur le diagramme potentiel-pH, la proportion importante de Mn^{IV} ($\sim$ 75 %) permet de les placer en première approximation dans le domaine « MnO_2 ». On remarque ainsi que de nombreuses voies de précipitation pour l'obtention des structures de type cryptomélane sont accessibles, parmi lesquelles l'oxydation de Mn^{2+},[32,33,36,39,40,43–49] la réduction de MnO_4^- [50–55] et la médiamutation.[40,51,56–61] De plus, la synthèse par électrolyse en conditions hydrothermales a été rapportée.[31]

Le traitement thermique d'un précurseur solide par voies sèche [56,62] ou hydrothermale [63–65] a aussi été exploré, ainsi que la synthèse en sel fondu.[66] En raison du degré d'oxydation élevé, les synthèses en milieu organique sont plus rares que dans les cas précédents et peuvent faire intervenir des milieux liquides ioniques.[51,67]

1.1.6 Birnessite, δ-MnO_2

Comme dans le cas du cryptomélane, la formation de la phase lamellaire a été essentiellement étudiée par l'intermédiaire des réactions de précipitation en milieu aqueux [68–71] ou *via* le procédé sol-gel.[72,73] De nombreux protocoles ont été élaborés comme l'oxydation de Mn^{II},[74] la réduction du permanganate [72,73,75] et la médiamutation.[68]

1.2 Précipitation des (oxyhydr)oxydes de manganèse

L'étude des références bibliographiques citées dans la section précédente permet d'extraire quelques points remarquables pour l'obtention de phases pures par précipitation :

1. Les composés de bas degré d'oxydation, au potentiel rédox faible, peuvent être obtenus en présence de réducteurs puissants et / ou de composés organiques, lesquels peuvent jouer à la fois le rôle de réducteur, de solvant et de surfactant.[11,12,15,18,20,21,23]
2. Les composés de degré d'oxydation élevé sont obtenus en conditions fortement oxydantes.[32–40,43–49,74]
3. Un fait plus surprenant est l'occurrence importante des synthèses de cryptomélane en milieu acide,[40,43–45,52,53,55,57,59,76] contrairement à la birnessite obtenue en général en milieu basique.[70,71,74] A notre connaissance, cette apparente sélection de phase selon l'acidité du milieu n'a pas été expliquée.
4. Luo *et al.* ont tracé une ébauche de diagramme de spéciation dans le cas de la réaction de médiamutation à température ambiante.[71] Ils ont ainsi montré que la phase lamellaire birnessite est préférentiellement formée en milieu fortement basique ($[OH^-] \sim 1$ mol.L^{-1}) avec un rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ élevé ($> 0{,}5$), alors qu'un mélange des phases birnessite, feitknechtite et hausmannite est obtenu en milieu fortement basique mais pour un rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ plus faible ($\sim 0{,}2$). Quel que soit le rapport en réactifs, un milieu acide conduit à un composé peu ordonné.
5. De façon moins surprenante, Wang et Li ont montré qu'une élévation de la température lors du traitement thermique de la suspension oriente la réaction vers la formation de la phase thermodynamique pyrolusite β-MnO_2, au détriment de la phase métastable γ-MnO_2.[40]
6. La concentration et la nature du contre-cation semblent elles aussi influer sur le déroulement des réactions et l'obtention de phases anisotropes plus ou moins denses.[40,42,54]

1.3 Conclusion

Malgré la variété des synthèses des différentes phases, il est remarquable de constater que peu de travaux ont porté sur la rationalisation des conditions d'obtention, en particulier sur l'orientation de la sélectivité des synthèses *via* l'acidité du milieu. Ainsi, dans le cas de la médiamutation, aucune étude ne permet d'expliquer les effets respectifs de l'acidité et de la proportion en réactifs. D'autre part, plusieurs travaux dont ceux présentés dans les chapitres suivants montrent que la phase lamellaire peut être obtenue en milieu initial acide, contrairement à l'idée communément admise.[77,78] De plus, les protocoles décrits pour l'obtention sélective de plusieurs phases par simple ajustement des paramètres de synthèse se limitent en général à seulement deux phases, plus exceptionnellement trois ou quatre.[40,76] Enfin, les exemples d'utilisation de précurseurs solubles Mn^{III} ou Mn^{IV} sont très rares,[7,9,41] en dépit des avantages que pourrait apporter cette voie pour le contrôle des processus de nucléation et de croissance.

Dans les chapitres suivants, nous traitons de trois voies de synthèse : la médiamutation, l'oxydation et la réduction. L'objet du chapitre 2 est le tracé de diagrammes de spéciation détaillés dans le cas de la médiamutation, afin de décrire précisément les conditions d'obtention de cinq phases pures. Le chapitre 3 a pour objectif la caractérisation des composés à structures peu denses cryptomélane et birnessite afin d'apporter quelques éléments de réponse pour la sélectivité de la synthèse par médiamutation. Celle-ci est ensuite discutée et rationalisée dans le chapitre 4. Les chapitres 5 et 6 traitent respectivement de quelques réactions d'oxydation et de réduction. Le chapitre 7 traite du comportement électrochimique des différentes phases. Enfin, le chapitre 8 permet de faire le lien entre les différentes voies abordées.

Chapitre 2

Contrôle structural par médiamutation

La réaction de médiamutation entre MnO_4^- et Mn^{2+} est particulièrement intéressante pour l'élaboration d'oxydes de manganèse car elle permet d'éviter l'incorporation d'espèces étrangères issues des agents oxydants ou réducteurs. Nous démontrons dans ce chapitre la possibilité d'un contrôle précis de la structure finale de l'(oxyhydr)oxyde de manganèse et l'obtention de 5 phases pures différentes. L'influence de nombreux paramètres, en particulier l'acidité, la stœchiométrie, la nature du contre-cation, la température et la durée d'évolution en suspension, y est décrite, de façon à tracer des diagrammes de spéciation résumant les conditions de synthèse sélective des (oxyhydr)oxydes.[1]

2.1 Protocole expérimental

Le protocole de synthèse s'appuie sur l'équation 2.1 avec une concentration totale en manganèse de 0,20 mol.L^{-1}.

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 2\ H_2O \longrightarrow 5\ MnO_2 + 4\ H^+ \tag{2.1}$$

Afin d'étudier l'influence du contre-cation sur la structure du composé final, les sels $KMnO_4$ et $NaMnO_4$ (Aldrich) sont utilisés. Les solutions d'acide permanganique et de permanganate de lithium sont obtenues par échange H^+ / Li^+ ou K^+ / Li^+ sur une résine cationique préalablement conditionnée. Différentes proportions en réactifs sont utilisées (tableau 2.1). La stœchiométrie pour la réaction 2.1 correspond à $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$. Le rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ correspond à la stœchiométrie pour l'obtention du degré d'oxydation III en accord avec l'équation 2.2.

$$1\ MnO_4^- + 4\ Mn(OH)_2 + H^+ \longrightarrow 5\ MnOOH + 2\ H_2O \tag{2.2}$$

Les solutions sont préalablement saturées d'azote par bullage, de façon à éliminer l'oxygène dissout. En effet, celui-ci oxyde rapidement la pyrochroïte (la suspension blanche vire alors au

1. Ce chapitre et le chapitre 4 font l'objet d'un article en référence [79].

$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$	quantité de Mn^{VII} (mmol)	volume de la solution de Mn^{VII} (mL)	quantité de Mn^{II} (mmol)	volume de la solution de Mn^{II} (mL)
$\frac{2}{3}$	20	150	30	75
$\frac{20}{3}$	43	200	7	30
$\frac{2}{30}$	3	25	47	110
$\frac{1}{4}$	10	100	40	100

TAB. 2.1 – *Proportions en réactifs et conditions de synthèse pour la réaction de médiamutation.*

rouge, caractéristique de l'hausmannite) et peut entrer en concurrence avec les autres espèces oxydantes. Dans un souci de comparaison, les synthèses par réduction de permanganate (chapitre 6) sont aussi effectuées sous bullage d'azote, bien que l'oxygène ne réagisse pas *a priori* avec les oxydes de degré d'oxydation supérieur à II. Les précurseurs sont dissous dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique H_2SO_4 ou de potasse KOH au même pH. Deux procédures sont utilisées : la méthode **A** consiste à fixer le pH avant le mélange des réactifs. La méthode **B** permet, quant à elle, d'ajuster le pH pendant toute la durée de l'ajout des réactifs.

Méthode A. Après saturation des solutions par bullage d'azote durant 30 min, la solution de permanganate est ajoutée à la solution de sulfate de manganèse sous agitation vigoureuse et bullage d'azote. La vitesse d'ajout est de 1.25 $mL.s^{-1}$ et le mélange est terminé après 2 min. Le volume est alors ajusté à 250 mL avec de l'eau dé-ionisée. Selon les conditions initiales d'acidité, le pH peut varier fortement au cours du mélange des réactifs. Dans ce cas, la méthode **B** peut être utilisée afin d'étudier l'influence du pH sur le processus d'évolution en suspension.

Méthode B. La méthode **B** diffère de la méthode **A** en ce sens qu'elle permet de maintenir un pH stationnaire au cours de l'ajout des réactifs. La valeur du pH est ainsi ajustée de façon dynamique à l'aide d'une burette automatique Metrohm 808 Titrando remplie d'une solution aqueuse de KOH à 2 $mol.L^{-1}$. L'ajout des réactifs doit être plus lent que pour la méthode **A** pour compenser l'inertie du titrateur. La durée du mélange des réactifs est d'environ 45 minutes pour le rapport $\frac{2}{3}$.

Pour les deux procédures, les suspensions sont conservées à 25 ^oC ou placées à l'étuve à 60 ou 95 ^oC pendant 7 jours et agitées une fois par jour. Des prélèvements sont effectués à différents temps sur une durée d'un mois et centrifugés. Les poudres sont lavées 4 fois à l'eau déionisée et séchées sous flux d'azote à température ambiante. La réaction est quantitative.

Préalablement au mélange des réactifs, l'alcalinisation de la solution initiale de sulfate de manganèse à un pH supérieur à 8 provoque la précipitation du solide blanc pyrochroïte

$Mn(OH)_2$. Il convient donc de différencier deux conditions acido-basiques initiales : la synthèse en milieu initial basique (pH ≥ 8), pour laquelle le précurseur de manganèse (II) est la pyrochroïte, et la synthèse en milieu initial acide, pour laquelle le précurseur est l'ion Mn^{2+}.

2.2 Diagrammes de spéciation

L'identification par DRX, TEM et SAED des différentes phases conduit aux diagrammes de spéciation décrits figure 2.1, avec pour abscisse le pH du milieu d'évolution (pH du sur-

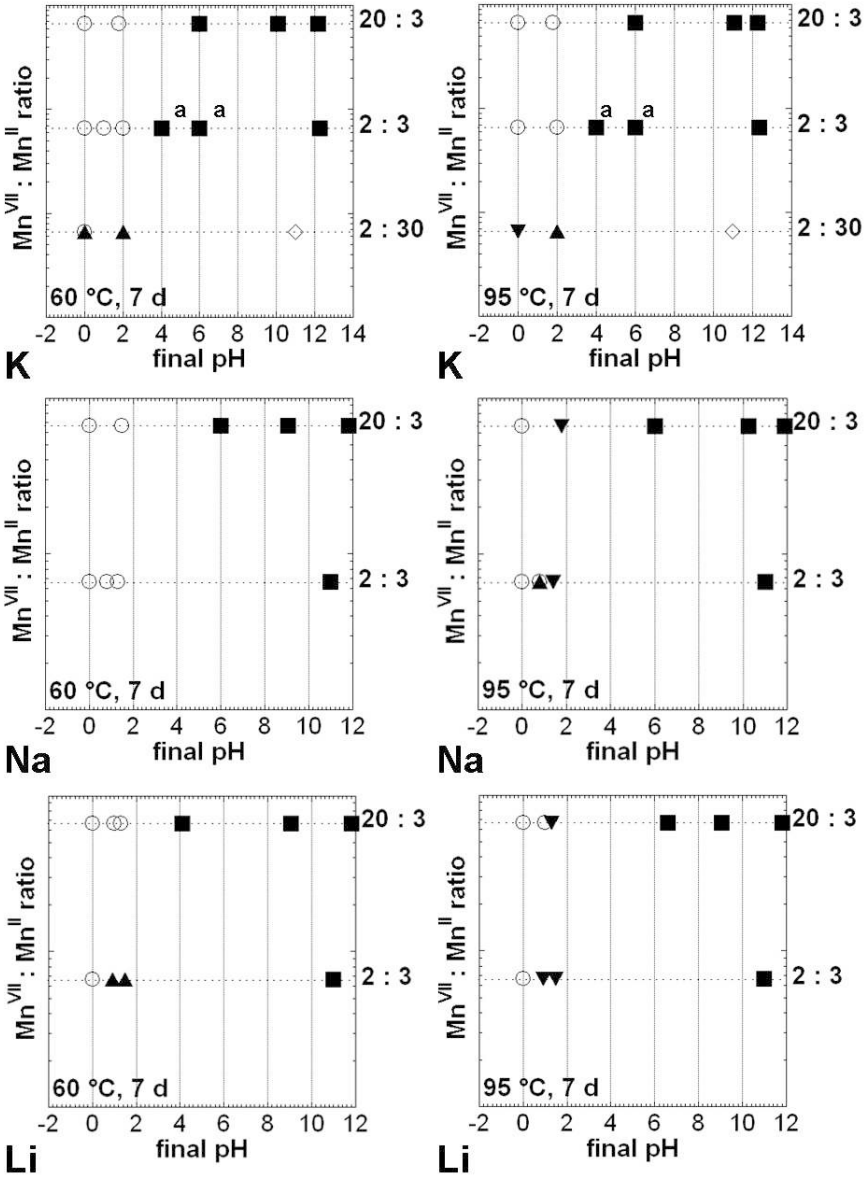


FIG. 2.1 – *Diagrammes de spéciation décrivant la dépendance structurale en fonction du pH final, du contre-cation potassium, lithium ou sodium et de la température après évolution pendant 7 jours. La signification des symboles est donnée sur la fiche insert.*

nageant lors du prélèvement) et pour ordonnée le rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$. En résumé, lorsque la réaction est conduite à pH > 8, les ions Mn^{2+} sont engagés dans la pyrochroïte $Mn(OH)_2$. Avec une proportion importante de MnO_4^- ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ et $= \frac{2}{3}$), l'oxydation est rapide et conduit à la birnessite δ-MnO_2 dont la parenté structurale avec la pyrochroïte est évidente. Quand le taux de permanganate diminue ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$), l'oxydation s'arrête au degré d'oxydation III avec formation de la manganite γ-MnOOH et de la groutite α-MnOOH. En large excès de réducteur ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$), l'oxydation mène à la phase mixte hausmannite Mn_3O_4. En milieu acide, la réaction de médiamutation conduit au cryptomélane α-MnO_2, à la pyrolusite β-MnO_2 ou au composé γ-MnO_2. L'influence des différents paramètres et la construction des diagrammes sont détaillées dans la suite.

2.3 Milieu initial basique (pH $\geq$ 8)

2.3.1 Rapports $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ et $\frac{2}{3}$

Les diagrammes de DRX sur poudre indiquent que la birnessite δ-MnO_2 est obtenue immédiatement après ajout de l'oxydant à la suspension de pyrochroïte $Mn(OH)_2$ (figure 2.2). La proportion initiale en oxydant ainsi que le contre-cation ont une influence sur la largeur à mi-hauteur des pics (00l) : la taille apparente de cristallite semble plus importante pour le cation potassium et un excès d'oxydant. Les clichés de microscopie en balayage (FESEM) et en transmission (TEM) (figure 2.3) indiquent que la birnessite est obtenue sous forme de plaquettes, avec un diamètre de l'ordre de 300 nm et une épaisseur d'environ 15 nm. La microscopie en transmission à haute résolution (HRTEM) montre que la face basale des plaquettes est le plan (001) contenant les feuillets d'octaèdres. La largeur importante des pics (00l) est due à la fois à la faible épaisseur des particules et aux contraintes importantes, mises

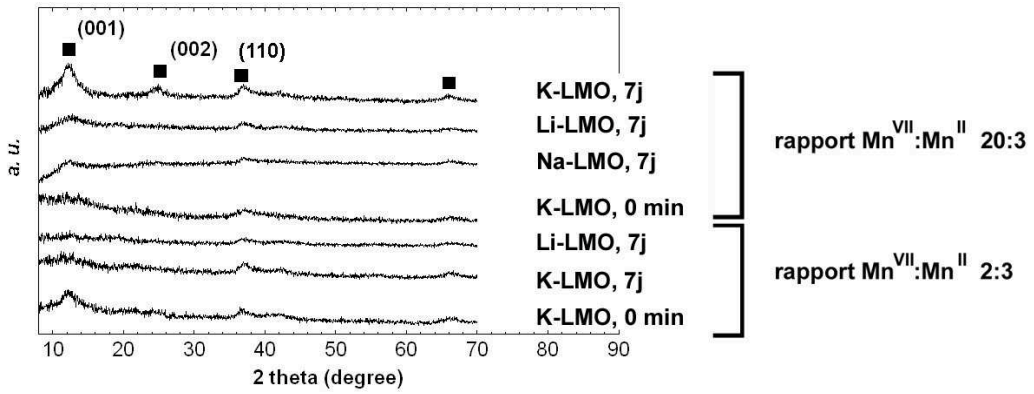


FIG. 2.2 – *Diagrammes de DRX d'échantillons de birnessite obtenus par médiamutation en milieu initial basique (pH 11, $pH_f = 12$) en utilisant différents contre-cations alcalins (K^+, Na^+ ou Li^+) et différentes proportions initiales en oxydant. La signification des symboles est donnée sur la fiche insert pour l'ensemble du manuscrit.*

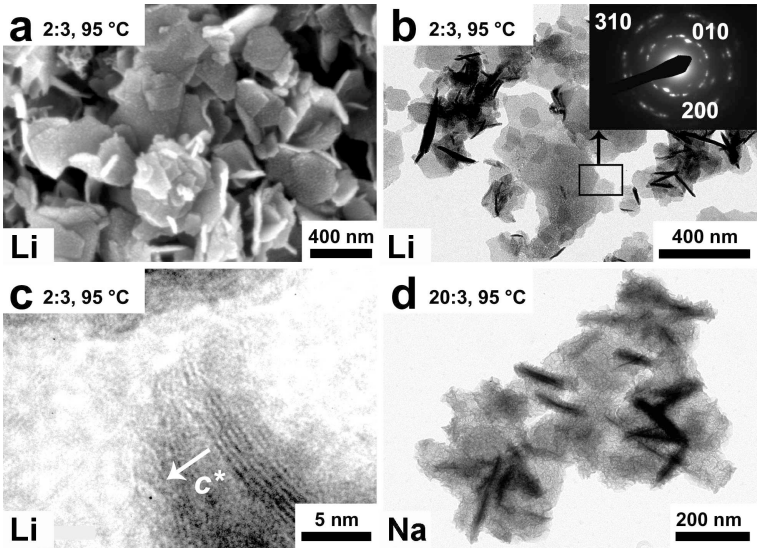


FIG. 2.3 – *Clichés FESEM, TEM, HRTEM et SAED (axe de zone [001]) d'échantillons de birnessite obtenus par médiamutation en milieu initial basique (pH 11, $pH_f = 12$) après évolution pendant 7 jours à 95 °C, en utilisant différents contre-cation alcalins (Na^+ ou Li^+) et différentes proportions initiales en oxydant.*

en évidence par les clichés de haute résolution montrant des franges de réseaux incurvées.

2.3.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$

Les diagrammes de DRX montrent que la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ réagit totalement malgré un défaut initial en oxydant (figure 2.4) et que la phase hausmannite Mn_3O_4 apparait immédiatement après le mélange des réactifs. L'hausmannite est obtenue pure après un jour d'évolution à 95 °C avec une taille de cristallite évaluée à 22 nm d'après la formule

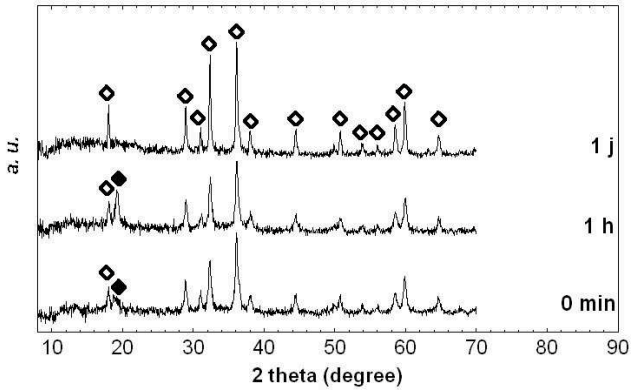


FIG. 2.4 – *Diagrammes de DRX d'échantillons de hausmannite obtenus par médiamutation en milieu initial basique (pH 11, $pH_f = 12$) en présence d'un excès de réducteur ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$) et à différents temps d'évolution en suspension. ◆ : feitknechtite. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*

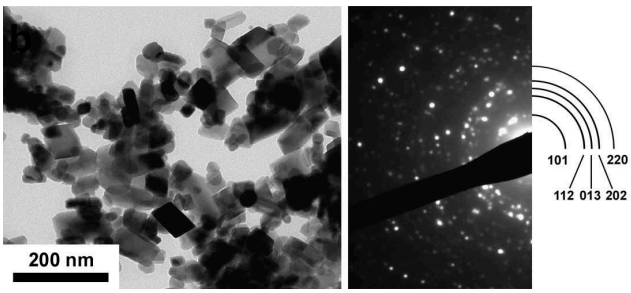


FIG. 2.5 – *Clichés TEM et SAED obtenus après 1 jour d'évolution à 95 ^oC, par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$) en milieu initial basique (pH 11, $pH_f = 12$). Indexation du diagramme des particules isotropes selon la maille de l'hausmannite.*

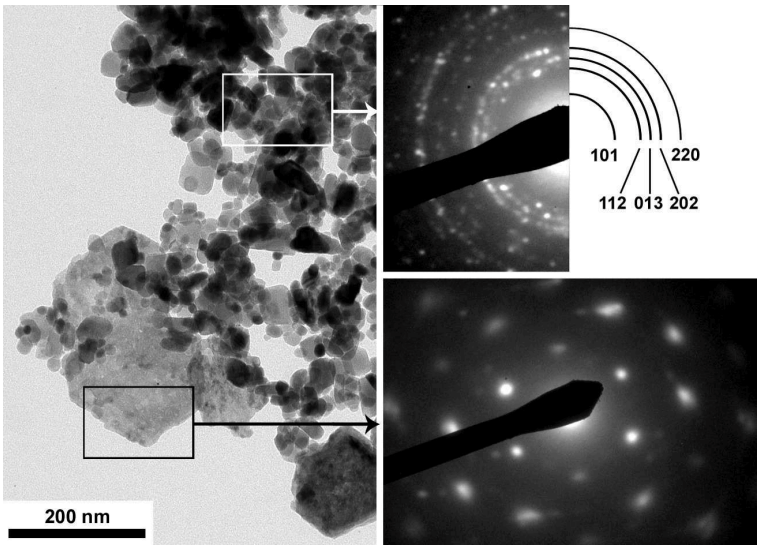
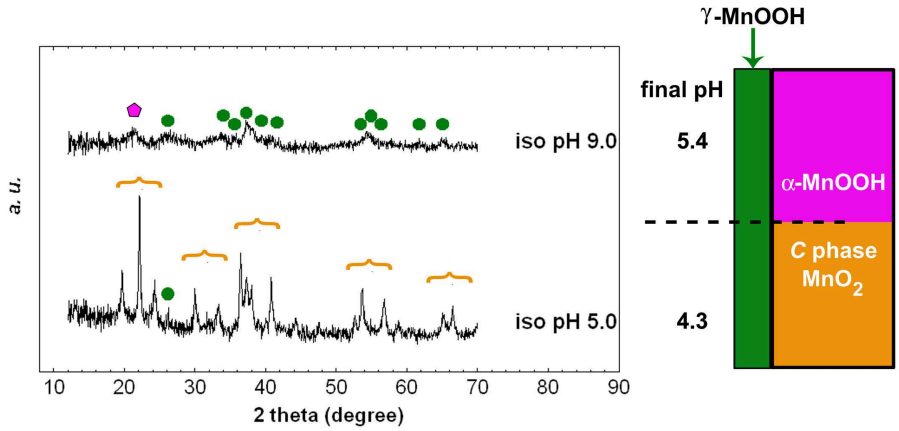


FIG. 2.6 – *Clichés TEM et SAED obtenus immédiatement après mélange des réactifs lors de la médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$) en milieu initial basique (pH 11, $pH_f = 12$). Indexation du diagramme des particules isotropes selon la maille de l'hausmannite.*

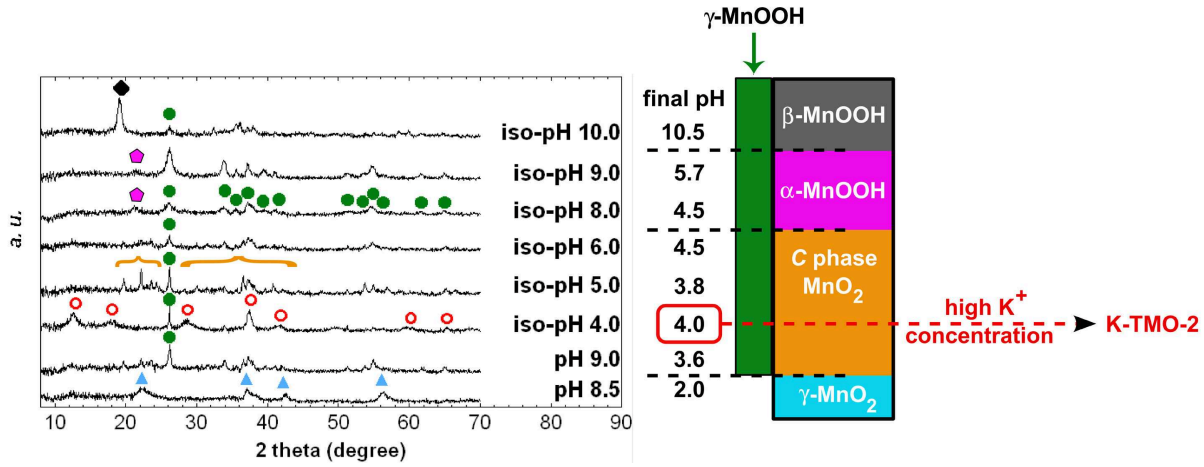
de Scherrer. Des nanoparticules rhomboédriques sont observées (figure 2.5), d'un diamètre de 30 nm en accord avec la DRX. Le cliché de diffraction électronique (SAED) confirme que l'hausmannite est pure. Après une courte durée d'évolution, un pic caractéristique de la feitknechtite est observé à 19,2 $^o(2\theta)$. Le solide obtenu juste après mélange des réactifs (figure 2.6) est constitué principalement de particules d'hausmannite mais aussi de quelques plaquettes hexagonales, qui pourraient être associées à la feitknechtite.

2.3.3 Rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{1}{4}$

Les diagrammes de DRX indiquent qu'à 60 ^{o}C, après 1 jour d'évolution, un mélange manganite / groutite est obtenu (figure 2.7(a)). Aucun changement de phase n'est observé après une semaine d'évolution en suspension. L'addition de potasse selon la méthode **B** pendant l'ajout d'oxydant n'est pas suffisante pour fixer la valeur du pH, qui est de l'ordre de 5 après un jour, quelle que soit la méthode utilisée. Lorsque le pH atteint une valeur de



(a) 60 °C.



(b) 95 °C.

FIG. 2.7 – *Diagrammes DRX de composés obtenus par médiamutation* ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$) *après 1 jour d'évolution à 60 °C (a) ou 95 °C (b) et diagrammes de prédominance correspondants. Le terme « iso » correspond à l'ajustement du pH pendant toute la durée de l'ajout des réactifs (méthode* ***B****). Afin d'évaluer l'influence de la concentration en potassium, une synthèse a été effectuée à 95 °C en présence de* K_2SO_4 *(0,17 mol.L*$^{-1}$*). La phase C (accolades oranges) est un composé de degré d'oxydation IV étudié en partie V, chapitre 5.*

4,3, un autre composé est obtenu, de couleur noire, dont le diagramme de DRX est proche de ceux des composés γ-MnO_2, avec des pics supplémentaires qui n'ont pas pu être indexés selon la structure des (oxyhydr)oxydes de manganèse « usuels ». Lors de l'évolution à 95 °C, un classement en fonction du pH final permet de distinguer différentes zones de prédominance (figure 2.7(b)). A $pH_f > 4{,}5$, des mélanges de composés de degré d'oxydation III sont obtenus : manganite / feitknechtite (β-MnOOH) en milieu fortement basique, manganite / groutite pour pH_f compris entre 4,5 et 10. Les mélanges manganite / groutite sont

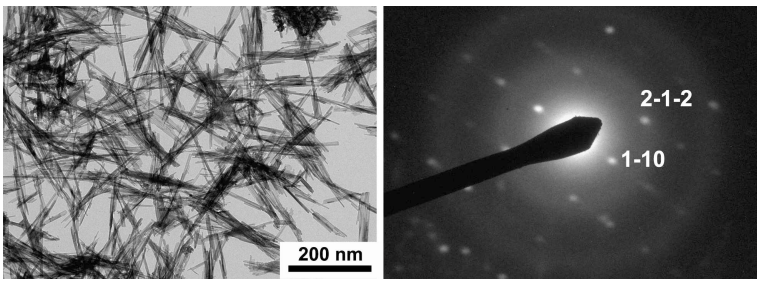


FIG. 2.8 – *Clichés TEM et SAED (axe de zone [221] pour la manganite) d'un échantillon obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$) après 1 jour d'évolution à 60 ^{o}C, pH initial 9,0 ($pH_f = 5{,}0$).*

obtenus sous forme de baguettes nanométriques (figure 2.8). Le composé γ-MnO_2 est formé en milieu fortement acide ($pH_f \sim 2$). Pour pH_f compris entre 3,6 et 4,5, la manganite est obtenue en présence d'une autre phase, dont le diagramme, proche de celui des composés γ-MnO_2, présente des similitudes avec celui observé dans la même gamme de pH à 60 ^{o}C. Ce composé particulier est étudié en partie V, chapitre 5. L'ajout de sulfate de potassium ($\frac{K}{Mn} = 0{,}28$) conduit au cryptomélane.

2.4 Milieu initial acide (pH < 8)

Un solide noir précipite immédiatement après le mélange des réactifs. Les diagrammes de DRX indiquent que la structure peu ordonnée du précipité initial est identique quel que soit le pH (figure 2.9).

2.4.1 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$

Le composé initial évolue différemment selon le pH. On peut distinguer trois comportements (figure 2.9).

Pour un pH initial compris entre 0 ($[H_2SO_4]$= 1 mol.L^{-1}) et 1,0 (figure 2.9a), l'acidité varie peu au cours de l'évolution. La phase de type cryptomélane α-MnO_2 est obtenue dans toutes les conditions. Les clichés TEM montrent que l'ensemble des échantillons de cryptomélane est obtenu sous forme de baguettes nanométriques, de 30 nm de diamètre et de 500 nm de longueur (figure 2.10).

Pour un pH initial 1,3 (figure 2.9b), le pH final pH_f est de 1,0. L'évolution à 60 ^{o}C entraîne à nouveau l'obtention de la phase de type cryptomélane. L'évolution à 95 ^{o}C conduit quant à elle à des modifications structurales dans le cas des ions Li^+ et Na^+, pour lesquels la phase pyrolusite β-MnO_2 est formée. Le cryptomélane est encore une fois obtenu sous forme de baguettes nanométriques (figure 2.11). Les baguettes de pyrolusite sont plus grosses et plus courtes, avec un diamètre de 100 nm et une longueur de 500 nm. La diffraction électronique permet d'identifier l'axe des baguettes à l'axe ***c*** des chaînes d'octaèdres dans la

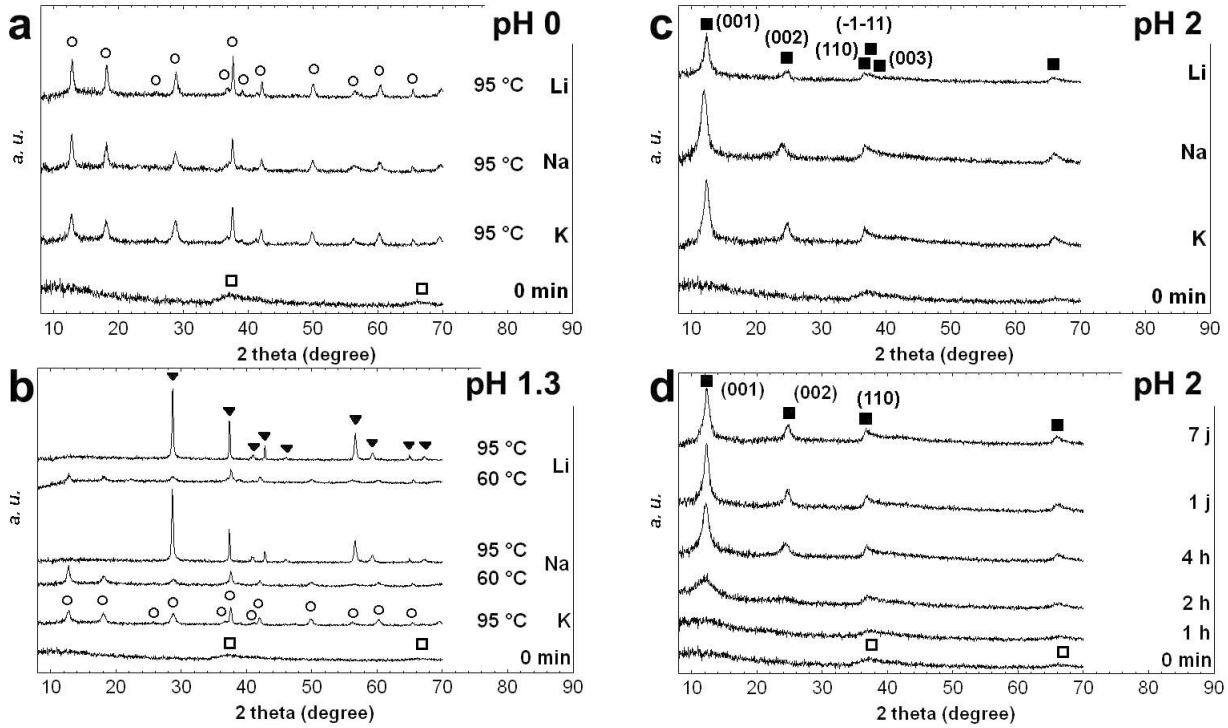


FIG. 2.9 – *Diagrammes de DRX d'échantillons obtenus par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$) en milieu initial acide, en utilisant les contre-cations alcalins K^+, Na^+ ou Li^+ et différents pH initiaux : pH 0 ($[H_2SO_4] = 1{,}0$ mol.L^{-1}) (a) ; pH initial 1,3 ($pH_f = 1{,}0$) (b) et pH initial 2,0 ($pH_f = 11$) (c) après évolution pendant 7 jours. Influence de la durée d'évolution à 95 °C pour K^+ et pH initial 2,0 (d). □ : composé initial. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*

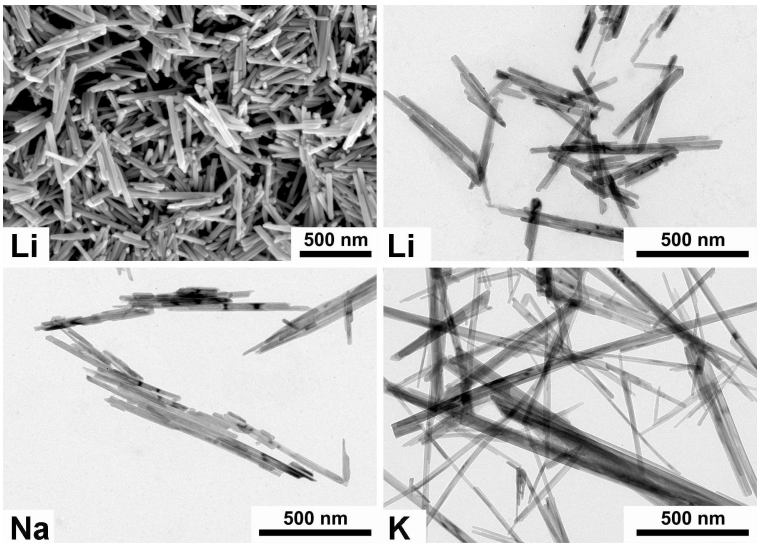


FIG. 2.10 – *Clichés FESEM et TEM d'échantillons de cryptomélane obtenus par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$) en milieu initial H_2SO_4 1,0 mol.L^{-1}, après évolution pendant 7 jours à 95 °C, en utilisant différents contre-cations alcalins (K^+, Na^+ ou Li^+).*

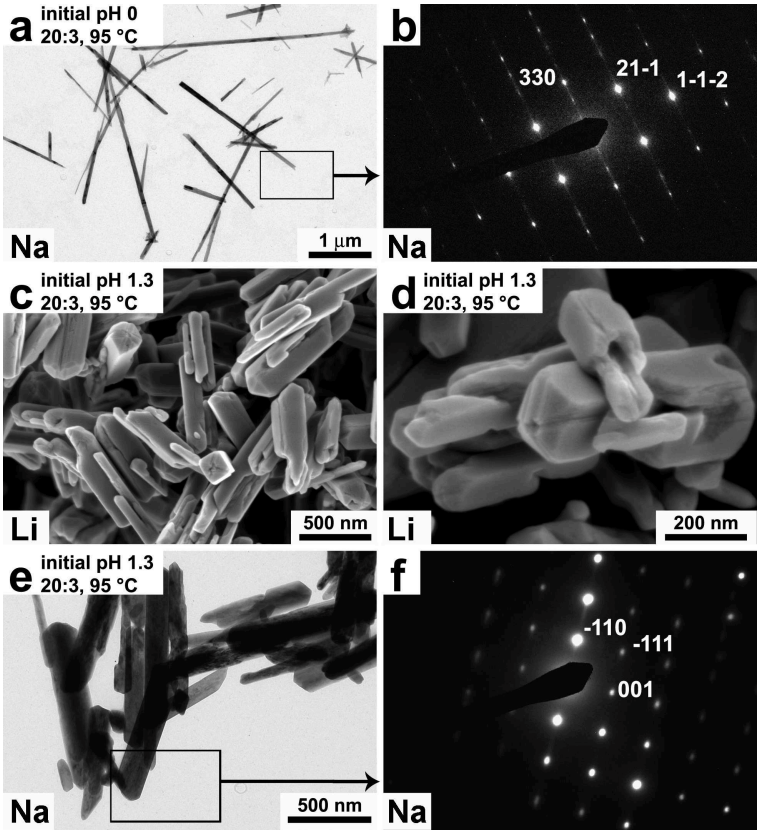


FIG. 2.11 – *Clichés FESEM, TEM et SAED d'échantillons de cryptomélane (a-b) et de pyrolusite (c-f) obtenus par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$) à pH initial 1,3 ($pH_f = 1{,}0$), après évolution pendant 7 jours à 95 °C, en utilisant différents contre-cation alcalins (Na^+ ou Li^+).*

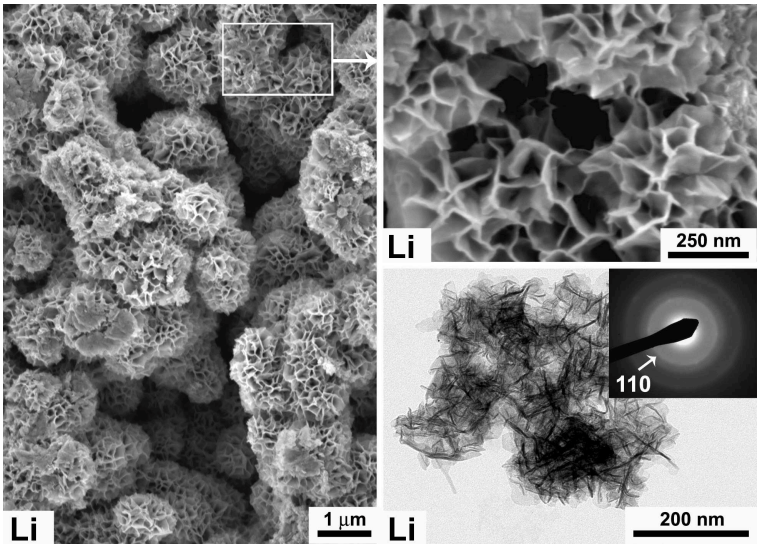


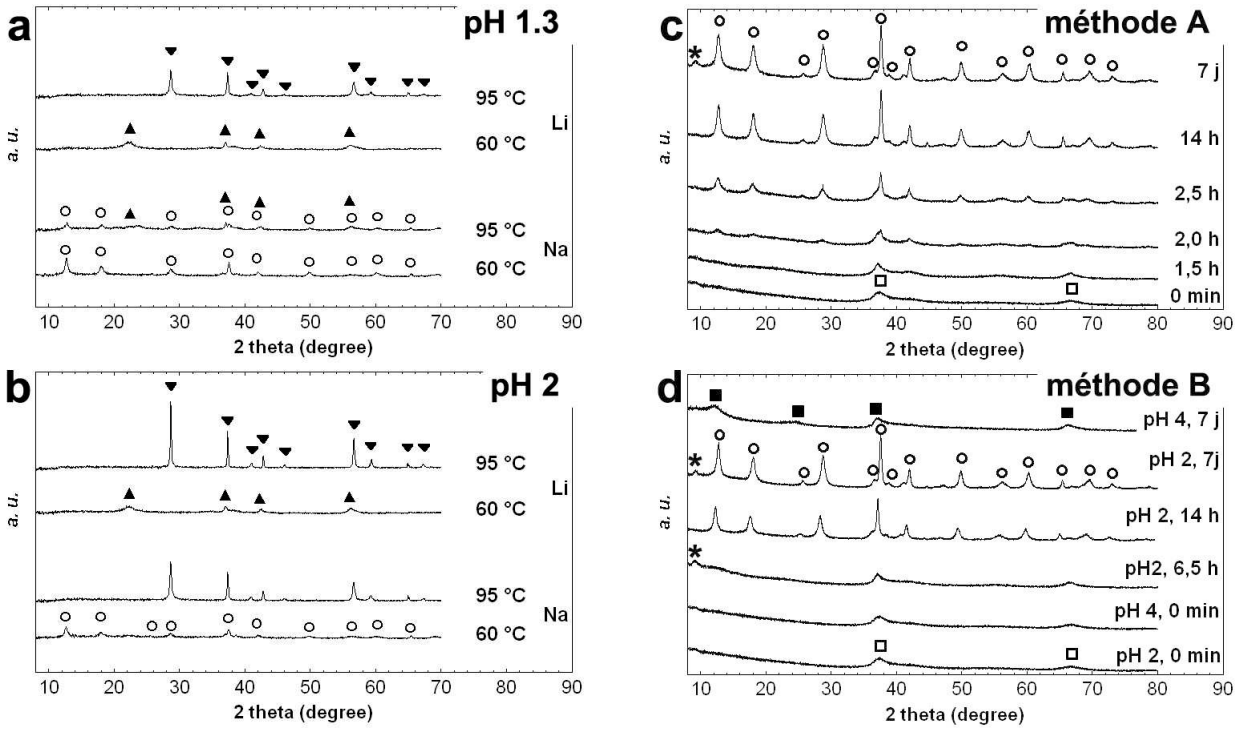
FIG. 2.12 – *Clichés FESEM, TEM et SAED de particules « spongieuses » de birnessite au lithium obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$) à pH initial 2,0 ($pH_f = 11$), après évolution pendant 7 jours à 95 °C.*

structure quadratique. De façon étonnante, les clichés FESEM montrent que les baguettes de pyrolusite sont creuses, avec un tunnel longitudinal vide. Shen *et al.* ont observé des morphologies similaires.[80]

Pour un pH initial 2,0 (figures 2.9c et 2.9d), la phase birnessite est obtenue pour toutes les conditions d'évolution. Le pH augmente fortement pendant l'évolution et atteint une valeur $pH_f \sim 12$. La taille apparente de cristallite évaluée en utilisant le pic (001) est supérieure à celle observée dans le cas de la synthèse à pH 11 (figure 2.2). Les clichés FESEM (figure 2.12) montrent que la morphologie diffère fortement de celle des particules obtenues en milieu initial basique, avec des particules micrométriques et sphériques, présentant une texture « spongieuse ».

2.4.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$

En milieu fortement acide (pH < 1,0) le comportement est similaire à celui observé avec un rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ et la phase cryptomélane est obtenue indépendamment des conditions. Néanmoins, l'évolution est différente pour un pH initial de 1,3 ($pH_f = 1{,}0$) d'une



(a) Influence du pH et du contre-cation.

(b) Dépendance temporelle.

FIG. 2.13 – *Diagrammes de DRX d'échantillons obtenus par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$) en milieu initial acide en utilisant différents contre-cations alcalins (K^+, Na^+ ou Li^+) pour différents pH initiaux, avec ajustement du pH initial (méthode **A**) ou fixation d'un pH stationnaire (méthode **B**). ⋆ indique un pic attribué au porte-échantillon.*

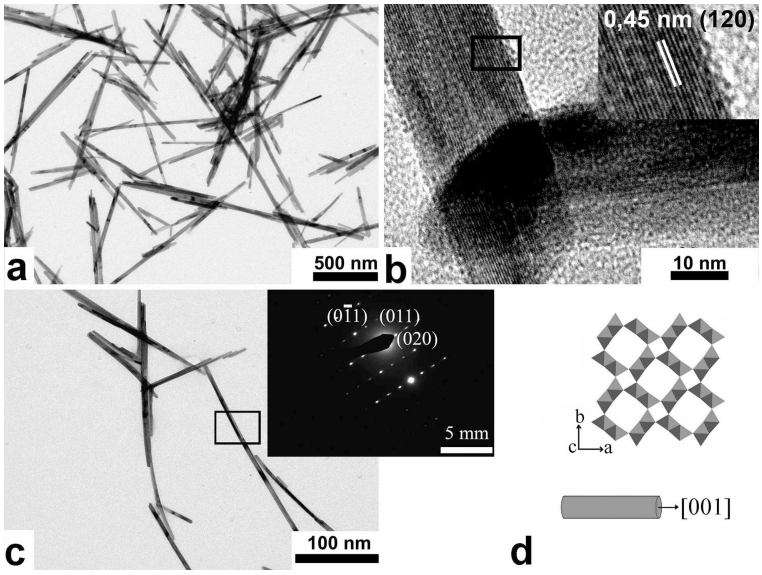


FIG. 2.14 – *Clichés TEM, HRTEM et SAED (axe de zone [100]) d'un échantillon de cryptomélane au potassium obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$) à pH initial 2,0 ($pH_f = 1{,}5$), après évolution pendant 7 jours à 95 ^oC.*

part (figure 2.13a), ou compris entre 2,0 et 6,0 ($1{,}5 \leq pH_f \leq 2{,}0$) d'autre part (figure 2.13b et c). L'utilisation du cation potassium conduit dans tous les cas à l'obtention de cryptomélane.

Au contraire, l'utilisation des cations lithium et sodium s'accompagne de modifications structurales : si le cation Na^+ entraîne une nouvelle fois la formation de cryptomélane à basse température, l'utilisation de Li^+ conduit à la structure plus dense γ-MnO_2 à 60 ^{o}C. L'évolution à plus haute température (95 ^{o}C) s'accompagne pour les deux ions Na^+ et Li^+ de la formation de pyrolusite β-MnO_2. L'obtention d'un mélange de phases cryptomélane / γ-MnO_2 à pH initial 1,3 ($pH_f = 1{,}0$) en présence d'ions sodium, après évolution à 95 ^{o}C, montre que malgré la température élevée, l'ion Na^+ favorise l'obtention de la phase cryptomélane en comparaison avec l'ion Li^+. Une nouvelle fois, la phase cryptomélane est issue de la transformation du composé initial peu ordonné (figure 2.13c). Cette transformation peut être modifiée dans le cas du potassium en ajustant le pH pendant le mélange des réactifs, ce qui permet d'éviter une augmentation brutale de l'acidité (figure 2.13d et points a sur les diagrammes figure 2.1). La phase cryptomélane n'est obtenue que pour un pH d'évolution inférieur à 2. Au contraire, pour un milieu d'évolution peu acide, avec un pH compris entre 4 et 6, la phase birnessite est formée. Les échantillons de cryptomélane sont une nouvelle fois obtenus sous forme de baguettes nanométriques (figure 2.14). La diffraction électronique et les clichés HRTEM indiquent que l'axe des baguettes coincide avec la direction des chaînes d'octaèdres, comme dans le cas de la pyrolusite.

2.4.3 Rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$

Pour un excès de réducteur, la nature du cation n'a pas d'influence sur l'évolution du précipité initial. L'acidité semble au contraire influer sur la phase obtenue (figure 2.15).

Pour un pH initial $\geq$ 1,0 ($\mathrm{pH}_f \leq$ 2,0) et indépendamment de la température, la phase γ-MnO_2 est formée après un jour d'évolution. La température ainsi que l'acidité jouent un rôle prépondérant au cours de l'évolution à des temps plus long. En effet, si une température

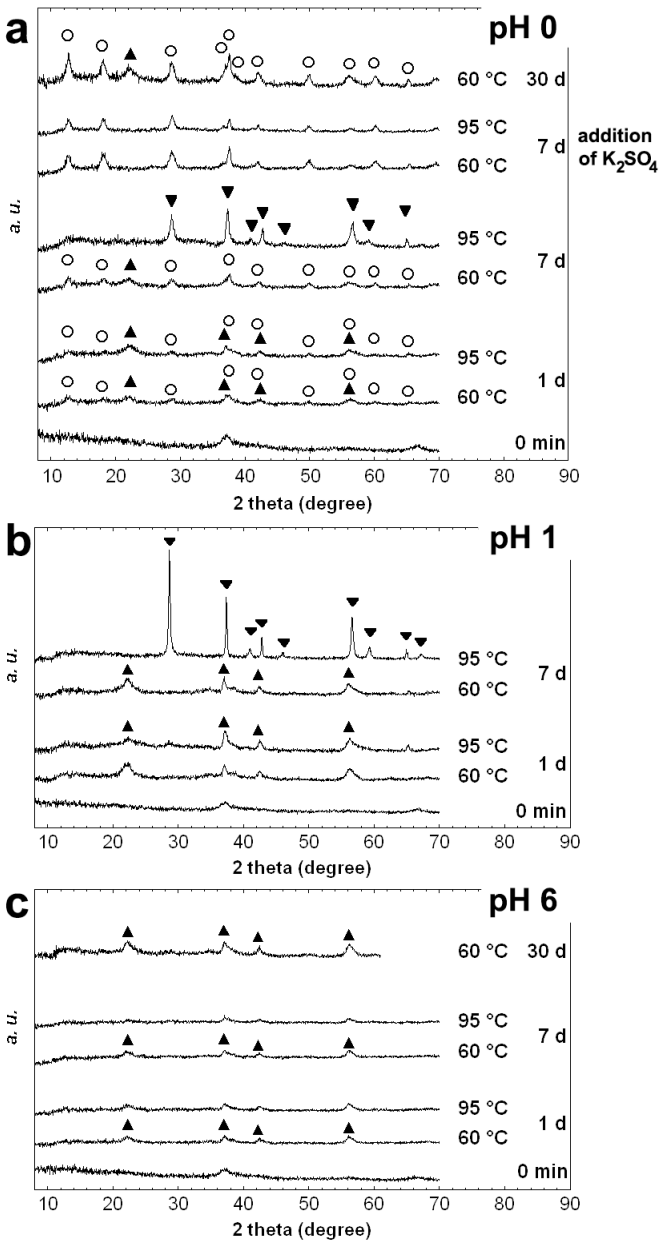


FIG. 2.15 – *Diagrammes de DRX d'échantillons obtenus par médiamutation en milieu initial acide pour un rapport initial* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, *différents pH initiaux et durées d'évolution. Pour évaluer l'influence de la concentration en ions* K^+, *une synthèse a été effectuée en milieu* H_2SO_4 *1,0 mol.*L^{-1}, *avec ajout de* K_2SO_4 *à 0,17 mol.*L^{-1} ($\frac{K}{Mn} = 1{,}8$).

de 60 ^{o}C permet de conserver la structure γ-MnO_2, le traitement à 95 ^{o}C provoque la transformation vers la phase pyrolusite β-MnO_2 (figure 2.15b). L'évolution $\gamma \rightarrow \beta$ est d'autant plus rapide que le pH initial est bas (figure 2.15c). Dans le cas d'un milieu initial fortement acide (pH initial et $pH_f < 1{,}0$), un mélange cryptomélane / γ-MnO_2 est obtenu après un jour d'évolution (figure 2.15a). Une élévation de température provoque une nouvelle fois la disparition du mélange au profit de la phase pure pyrolusite. Enfin, l'ajout d'une quantité importante de sulfate de potassium ($\frac{K}{Mn} = 1{,}8$) conduit à l'obtention de la phase pure cryptomélane, indiquant une stabilisation de α-MnO_2 par les ions K^+. Le cliché FESEM figure 2.16a montre qu'après évolution à 60 ^{o}C pendant un mois, la phase γ-MnO_2 est obtenue sous forme de baguettes nanométriques. Des prélèvements après un jour d'évolution indiquent une morphologie différente (figure 2.16b), avec des nanoparticules oblongues, de diamètre 20 nm et longueur 40 nm, ainsi que quelques baguettes. Les clichés de diffraction des deux types de particules peuvent être indexés selon la même structure γ-MnO_2. L'évolution à 60 ^{o}C pendant 7 jours pour un pH initial 6,0 ($pH_f = 2{,}0$) ne provoque pas de modification de la morphologie (figure 2.16c). Au contraire, un milieu plus acide permet d'accroître l'anisotropie avec la formation de baguettes pour un pH initial 1,0 (figure 2.16d). Le traitement à 95 ^{o}C pour pH initial 6,0 conduit à des baguettes avec préservation de la structure

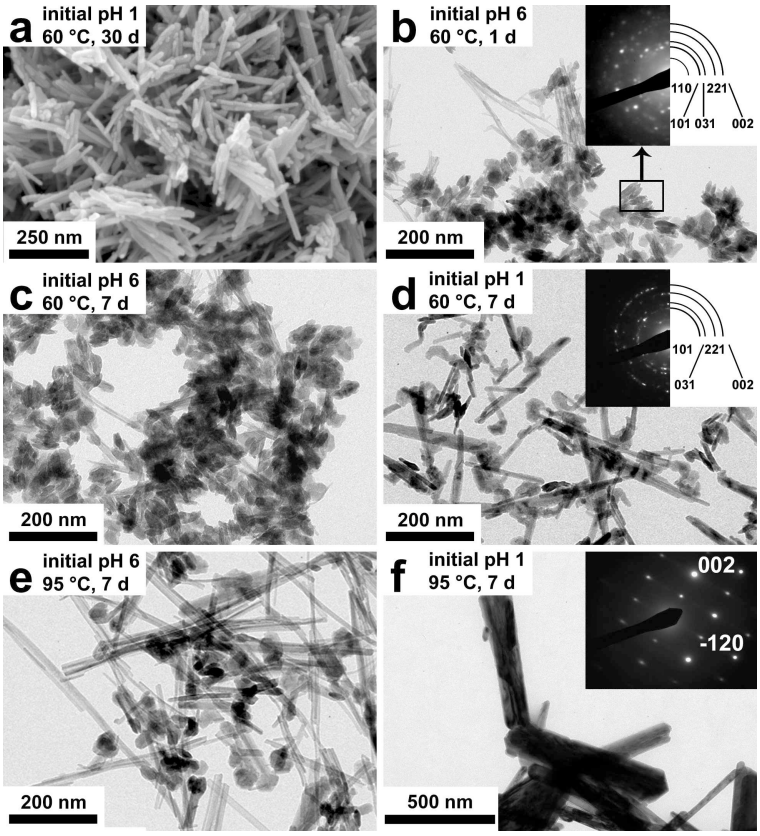


FIG. 2.16 – *Clichés FESEM, TEM et SAED d'échantillons obtenus par médiamutation en milieu initial acide pour un rapport initial* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, *différents pH initiaux et durées d'évolution.*

γ-MnO_2 (figure 2.16e). Une nouvelle fois, un milieu plus acide favorise la transformation vers la pyrolusite (figure 2.16f).

2.5 Nature du composé initial

Le composé obtenu initialement est faiblement ordonné quelles que soient les conditions de réaction. Néanmoins, le diagramme de DRX présente certaines similitudes avec celui de la phase lamellaire birnessite (figure 2.9d). En particulier, l'ensemble des réflexions obtenues pour le composé initial est observé sur le diagramme de la birnessite et correspond dans ce cas à une organisation des ions à l'intérieur de chaque feuillet d'octaèdres. Au contraire, les réflexions de la birnessite absentes pour le composé initial ont pour indice (00l) et traduisent l'ordonnancement des feuillets. Le composé initial pourrait donc être constitué de feuillets d'octaèdres, qui sont cependant désordonnés les uns par rapport aux autres. Cette conclusion serait en accord avec les données de microscopie électronique et l'obtention de boules à l'aspect « papier froissé » , d'un diamètre d'environ 200 nm (figure 2.17). Cette morphologie est proche de celle des particules de birnessite et caractéristique d'une structure lamellaire, évoquant une similitude structurale entre les deux composés. De plus, l'analyse élémentaire indique une faible proportion de contre-cation ($\frac{X}{Mn} \sim 0{,}003$), indépendamment de X^+, de l'acidité et de la proportion initiale en réactifs. Le dosage du degré d'oxydation moyen du manganèse fournit une valeur de 3,9, qui est en accord avec le taux de cation X^+ en considérant l'erreur expérimentale sur la méthode de titrage. Le faible taux de contre-cation et le degré d'oxydation élevé du manganèse indiquent que le produit initial peut être assimilé à un composé de formule brute MnO_2.

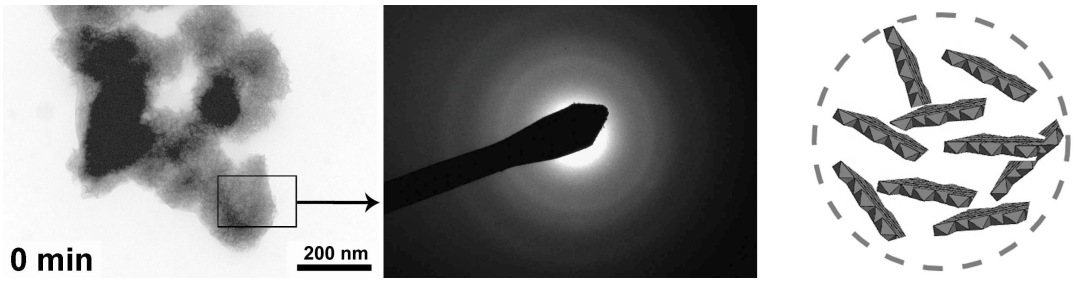


FIG. 2.17 – *Clichés TEM, SAED et schéma de la structure supposée du composé initial obtenu par médiamutation en milieu initial acide.*

2.6 Evolution du pH lors des synthèses

2.6.1 Rapports $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{20}{3}$ et $\frac{2}{3}$

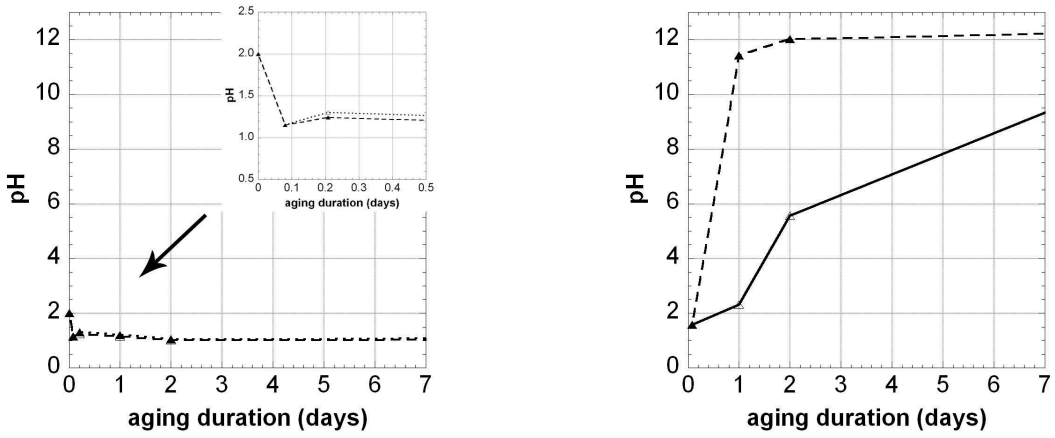
Des variations importantes de pH sont observées au cours des synthèses. Tout d'abord, lors du mélange des réactifs en milieu initial acide, la précipitation s'accompagne d'une forte acidification (figure 2.18(a)), en accord avec la réaction de médiamutation 2.1 :

$$2\ \mathrm{MnO_4^-} + 3\ \mathrm{Mn^{2+}} + 2\ \mathrm{H_2O} \longrightarrow 5\ \mathrm{MnO_2} + 4\ \mathrm{H^+} \tag{2.1}$$

D'autre part, l'évolution en suspension se traduit elle aussi par une variation d'acidité, en particulier en présence d'un excès d'oxydant ($\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{20}{3}$) pour lequel on observe une forte élévation de pH (figure 2.18(b)). De plus, une consommation plus élevée de permanganate (70 % de la quantité initiale) est alors observée par rapport à la valeur attendue (18 %) d'après la quantité de réactif limitant $\mathrm{Mn^{2+}}$ pour l'équation 2.1. Ceci indique qu'une seconde réaction consommant du permanganate et des protons a lieu. En effet, les solutions aqueuses de permanganate sont métastables et $\mathrm{MnO_4^-}$ se décompose lentement par oxydation de l'eau selon la réaction 2.3.

$$4\ \mathrm{MnO_4^-} + 4\ \mathrm{H^+} \longrightarrow 4\ \mathrm{MnO_2} + 3\ \mathrm{O_2} + 2\ \mathrm{H_2O} \tag{2.3}$$

Comme décrit précédemment, en particulier en milieu initial acide, le même composé initial faiblement ordonné conduit à différentes structures. Plutôt que de considérer les conditions initiales, il est plus pertinent de s'intéresser aux conditions d'évolution, en particulier au pH d'évolution. C'est pourquoi les diagrammes de spéciation figure 2.1 page 53 sont tracés en



(a) $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{3}$.

(b) $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{20}{3}$.

FIG. 2.18 – *Evolution du pH du milieu d'évolution à 95 °C, dans le cas de la synthèse par médiamutation pour un pH initial 2,0, évolution à 60 °C (−−) ou 95 °C (——) :* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ *(a) ;* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *(b).*

utilisant le pH stationnaire, assimilé au pH du surnageant après 7 jours d'évolution. De façon à ne décrire que l'obtention des phases pures, le rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ n'est pas reporté sur ces diagrammes.

2.6.2 Rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$

Pour un rapport initial en réactifs $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, une légère alcalinisation du milieu est observée lors de la synthèse à pH initial 10 (pH 10,5 après un jour d'évolution), en accord avec l'équation 2.2.

$$MnO_4^- + 4\ Mn(OH)_2 + H^+ \longrightarrow 5\ MnOOH + 2\ H_2O \tag{2.2}$$

De façon surprenante, les synthèses à pH initial 9,0 s'accompagnent d'une forte diminution du pH lors du mélange des réactifs, jusqu'à une valeur d'environ 5. Il est possible d'expliquer ce comportement à l'aide de l'équilibre de solubilité de la pyrochroïte. La constante de solubilité K_S ($2 \cdot 10^{-13}$) permet de calculer la concentration en ions Mn^{2+} en fonction du pH. $[Mn^{2+}]$ atteint les valeurs 2.10^{-5} et 2.10^{-3} mol.L^{-1} à pH 10 et pH 9,0 respectivement. L'équation de précipitation 2.4 montre qu'une chute non négligeable du pH est attendue (pH$\sim$ 5 et $\sim$ 3 respectivement pour les pH initiaux 10 et 9,0).

$$MnO_4^- + 4\ Mn^{2+} + 6\ H_2O \longrightarrow 5\ MnOOH + 7\ H^+ \tag{2.4}$$

La diminution du pH est en accord avec les résultats expérimentaux, mais la chute moins importante qu'attendue est due à une compétition entre les réactions simultanées 2.2 et 2.1 ou 2.4, qui déplacent l'équilibre de solubilité de la pyrochroïte et modifient la concentration en ions Mn^{2+}. L'ajustement du pH au cours du mélange des réactifs n'est pas suffisant pour compenser totalement l'acidification du milieu qui continue lors des deux premières heures de traitement en température, en raison de l'évolution lente du système.

2.7 Conclusion

La figure 2.1 permet de distinguer clairement des zones de spéciation pour différentes phases. Ces diagrammes peuvent donc être utilisés comme des outils afin d'obtenir sélectivement différents allotropes. En particulier, la sélectivité de la synthèse semble fortement dépendante de l'acidité du milieu pour les structures peu denses comme la birnessite et le cryptomélane. En raison de l'hydratation et du caractère non-stœchiométrique de ces phases, une étude détaillée de la composition du solide est nécessaire afin d'expliquer certains des comportements décrits sur les diagrammes.

Chapitre 3

Composition des phases à structures peu denses

Dans le cadre de l'étude du comportement électrochimique des phases à valence mixte et structures peu denses birnessite et cryptomélane, la détermination précise du degré d'oxydation moyen du manganèse, du taux de contre-cation et de la quantité d'eau située entre les feuillets ou dans les tunnels est particulièrement importante. De plus, le chapitre précédent montre que la nature du contre-cation et l'acidité ont une influence forte sur la sélectivité de la réaction de médiamutation. Des titrages calorimétriques en sel fondu de différents oxydes de manganèse effectués par Navrotsky *et al.* montrent que la stabilité des phases à valence mixte peut dépendre de la nature et de la concentration du contre-cation.[81–83] L'étude de l'influence des conditions de synthèse sur la composition de ces deux phases peut alors renseigner sur la variation de stabilité des structures et donc fournir des indications concernant le rôle des paramètres expérimentaux dans la sélectivité de la synthèse.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sous flux d'air permet de distinguer l'influence des différents contre-cations alcalins sur le comportement thermique et au final leur rôle dans la stabilisation des composés. Le couplage entre l'ATG et l'analyse des gaz émanants à l'aide de la spectrométrie de masse (ATG-MS) donne alors accès à différentes informations structurales. Dans le cas des composés hydratés tels que la birnessite et le cryptomélane, il est possible de caractériser l'influence du cation situé dans l'espace inter-feuillets ou dans les tunnels sur le comportement des molécules d'eau au sein de la structure.

3.1 Structures lamellaires birnessite, δ-MnO_2

De façon à étudier le rôle de la morphologie des particules sur le comportement thermique, la phase lamellaire birnessite est étudiée sous forme de feuillets obtenus à pH initial 11 et $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ ou de boules « spongieuses » obtenues à pH initial 2,0 et $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$.[1]

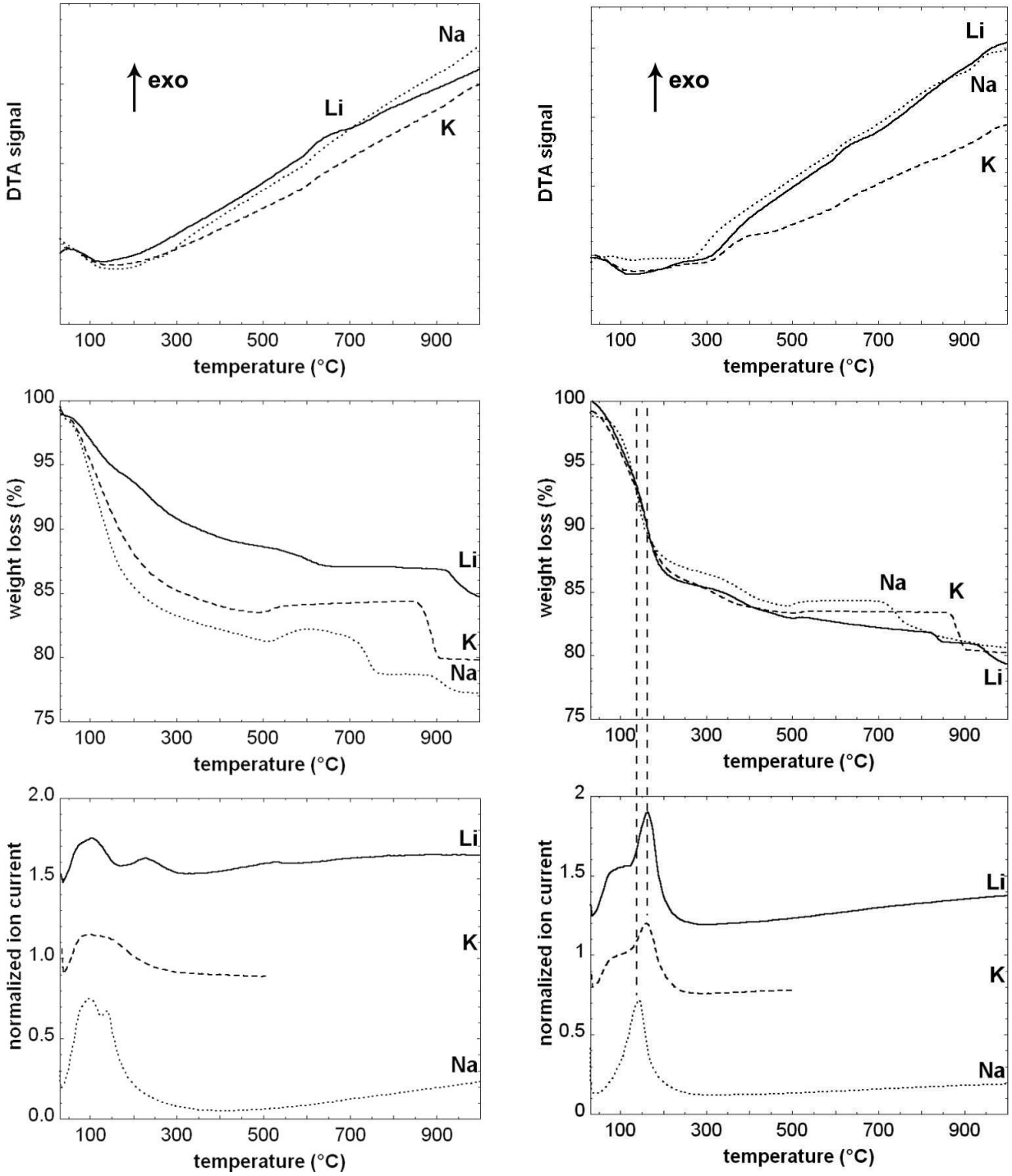
3.1.1 Comportement thermique

Echantillons obtenus en milieu initial basique

Les échantillons plaquettaires de birnessite au lithium, sodium ou potassium présentent dans tous les cas une forte perte de masse associée à une réaction endothermique jusqu'à une température de 500 ^{o}C (figure 3.1(a)). Cette chute est attribuée à la perte d'eau selon deux processus distincts mis en évidence par deux pics en ATG-MS. Dans les trois cas, le pic à basse température est situé à 100 ^{o}C et correspond à l'eau physisorbée. La position du deuxième pic est au contraire dépendante du contre-cation, avec une température de 225, 145 et 130 ^{o}C pour respectivement Li^+, K^+ et Na^+. Une troisième perte en eau à 525 ^{o}C est observée dans le cas du lithium. Celle-ci est associée à une réaction exothermique accompagnée d'une perte de masse, contrairement aux autres échantillons qui présentent à 500 ^{o}C une prise de masse. De façon générale, la perte de masse entre 25 et 500 ^{o}C est utilisée pour déterminer le taux d'hydratation $\frac{H_2O}{Mn}$ des échantillons.

La caractérisation par DRX des échantillons calcinés à 1000 ^{o}C montre que les trois échantillons conduisent à la phase hausmannite Mn_3O_4 et à d'autres composés dépendants de la nature du contre-cation : spinelle $LiMn_2O_4$, composés K-cryptomélane et K-birnessite ou $Na_{0,44}MnO_2$. Dans le cas de la phase au potassium, la prise de masse associée à une réaction endothermique à 500 ^{o}C est due à une transformation partielle vers la structure de type cryptomélane par oxydation d'une partie des ions Mn^{3+}. La formation de cette phase et la conservation partielle de la structure lamellaire à 1000 ^{o}C, déjà observées par Prieto *et al.*,[74] montrent que l'ion potassium stabilise fortement les structures peu denses. Au contraire, le départ à basse température de l'eau d'intercalation pour le sodium montre que la structure lamellaire est moins stable en présence de Na^+. Le cas du lithium est particulier car la valeur faible du rayon ionique de Li^+ permet l'obtention d'une structure spinelle $LiMn_2O_4$ à 300 ^{o}C lors d'une perte importante en eau.

1. Ces particules ont été présentées dans le chapitre précédent pages 55 et 60. La texture et la morphologie des différentes particules de birnessite sont étudiées de façon précise en partie V, chapitre 2 page 179.



(a) Plaquettes.

(b) Boules.

FIG. 3.1 – *Analyses thermo-gravimétriques et signaux correspondant à l'eau éliminée enregistrés par spectrométrie de masse pour différents échantillons de birnessite au lithium, sodium ou potassium obtenus par médiamutation après évolution à 95 °C pendant 7 jours : plaquettes pour pH initial 11,* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ *(a) ; boules à texture « spongieuse » pour pH initial 2,0,* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *(b).*

Echantillons obtenus en milieu initial acide

L'étude ATG-MS des composés obtenus en milieu initial acide montre que l'eau se comporte différemment au sein du composé initial peu ordonné (figure 3.2) et de l'échantillon de birnessite obtenu après sept jours d'évolution (figure 3.1(b)). Le solide précurseur ne présente qu'un seul départ d'eau, avec un pic enregistré en spectrométrie de masse à 110 ^{o}C. La birnessite au potassium présente deux comportements distincts avec un premier pic large à 100 ^{o}C et un deuxième plus fin à 160 ^{o}C. Pour les deux composés, le premier pic à environ 100 ^{o}C est similaire à celui observé pour les échantillons obtenus en milieu basique. La température à laquelle a lieu le premier départ d'eau est indépendante de la morphologie et du contre-cation, ce qui confirme son attribution à l'eau physisorbée.

Le deuxième pic, dont la position dépend du contre-cation et des conditions de synthèse, est attribué à l'eau structurale située entre les feuillets d'octaèdres. Sa position n'est pas modifiée avec les ions K^+ et Li^+. Les deux morphologies de birnessite au potassium présentent un deuxième départ d'eau à la même température, avec cependant une proportion plus im-

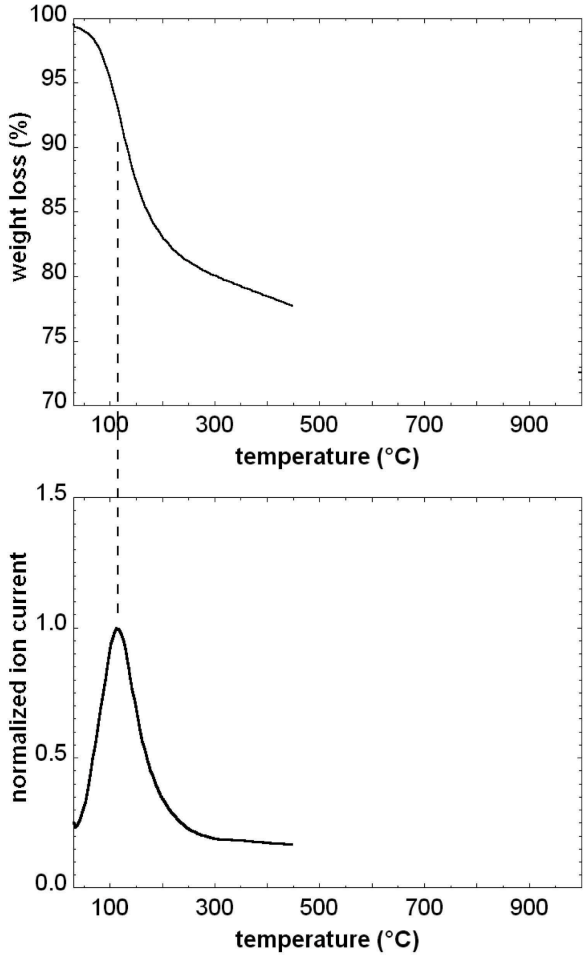


FIG. 3.2 – *Thermogramme et signal correspondant à l'eau éliminée enregistré par spectrométrie de masse pour le composé peu ordonné obtenu en milieu initial acide.*

portante d'eau structurale pour le composé obtenu en milieu basique (différence d'aire des pics). Ce résultat peut être expliqué par la plus faible surface spécifique de l'échantillon issu d'un milieu initial acide (15 $m^2.g^{-1}$ contre 110 $m^2.g^{-1}$ en milieu initial basique).[2] L'échantillon au sodium obtenu en milieu acide présente un seul pic large à 140 ^oC qui peut être dû à la superposition d'un pic à 110 ^oC pour l'eau adsorbée et d'un pic intense à 140 ^oC pour l'eau structurale. On obtient alors une nouvelle fois des caractéristiques similaires à celles de l'échantillon sous forme de plaquettes, avec un départ d'eau structurale à plus basse température que pour les autres cations alcalins. Les échantillons au lithium pour des milieux initiaux acide et basique présentent des départs d'eau structurale à respectivement 160 et 230 ^oC. Cette variation importante qui n'est pas encore expliquée pourrait être due aux morphologies fortement différentes des particules et au pouvoir polarisant élevé de l'ion Li^+ qui peut modifier l'organisation des molécules d'eau dans l'espace inter-feuillets.

3.1.2 Teneur en contre-cation et degré d'oxydation moyen du manganèse

La moyenne du degré d'oxydation (AOS) de 3,66 confirme que le composé lamellaire possède une valence mixte (III-IV) (tableau 3.1). Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus selon d'autres protocoles de synthèse impliquant le procédé sol-gel [72,73] ou la voie solide.[84] Aucune variation significative de l'AOS n'est observée selon les conditions de synthèse. Le rapport $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{Mn}}$ évalué par analyse élémentaire est d'environ 0,17 en accord avec l'analyse EDX effectuée lors d'observations FESEM. La teneur en potassium est plus faible que les valeurs précédemment rapportées pour les synthèses par voie sol-gel ou précipitation en milieu aqueux, qui sont en général comprises entre 0,2 et 0,3.[72–74] Deux causes peuvent être à l'origine de cet écart : tout d'abord, la médiamutation en milieu basique implique la formation initiale du dihydroxyde lamellaire $Mn(OH)_2$, contrairement à la voie sol-gel.[72,73] La diffusion du contre-cation entre les feuillets préalablement formés et empilés est alors plus lente que la diffusion des cations au sein d'un gel. D'autre part, le rapport initial en solution $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{Mn}}$ est de l'ordre de 1, contrairement aux études citées précédemment pour la synthèse par précipitation qui impliquent une plus forte concentration initiale en potassium ($\frac{K}{Mn} \sim 3$),[74] conduisant à l'intercalation d'une grande quantité de contre-cations. La teneur en ions potassium dans le composé final ne permet pas d'expliquer la faible valeur de l'AOS. Celle-ci est donc en partie due à différents défauts structuraux, comme des ions Mn^{3+} en substitution des ions Mn^{4+}, dont la charge résultante peut être compensée par la présence de groupes hydroxyle en remplacement de ponts oxo.[84–87] Des résultats similaires sont obtenus lors de l'utilisation des contre-ions alcalins Li^+ et Na^+ (tableau 3.2).

2. Une étude détaillée de la texture des échantillons de birnessite est fournie en partie V, section 2.1.1, page 180.

$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ initial	pH initial	T (^{o}C)	durée d'évolution (jours)	AOS	$\frac{K}{Mn}$ (mol.)	$\frac{H_2O}{Mn}$
$\frac{2}{3}$	11	60	7	3,53	0,15	-
$\frac{2}{3}$	11	95	7	3,64	0,15	0,95
$\frac{20}{3}$	11	60	7	3,76	0,17	-
$\frac{20}{3}$	11	95	7	3,59	0,17	0,98
$\frac{20}{3}$	2	60	7	3,74	0,19	-
$\frac{20}{3}$	2	95	7	3,68	0,19	0,97

TAB. 3.1 – *Conditions d'obtention, degré d'oxydation moyen (AOS), teneur en contre-cation et en eau de différents échantillons de birnessite au potassium obtenus par médiamutation.*

cation alcalin	$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ initial [3]	pH initial	T (^{o}C)	durée d'évolution (jours)	AOS	$\frac{X}{Mn}$ (mol.)	$\frac{H_2O}{Mn}$
K^+	-	-	95	7	3,64	0,17	0,97
Li^+	-	-	95	7	3,69	0,33	0,59
Na^+	-	-	95	7	3,86	0,21	1,10

TAB. 3.2 – *Conditions d'obtention, degré d'oxydation moyen (AOS), teneur en contre-cation et en eau de différents échantillons de birnessite obtenus par médiamutation.*

3.2 Structures de type cryptomélane, α-MnO_2

La phase cryptomélane est étudiée sous forme de baguettes. Le comportement thermique des différents composés d'intercalation a été étudié précisément par Liu *et al.*[54] Nous nous contentons donc de rappeler tout d'abord le comportement des différents échantillons. L'influence des conditions de synthèse sur la composition est ensuite étudiée.

3.2.1 Comportement thermique

Les échantillons de cryptomélane au lithium, sodium et potassium synthétisés en milieu H_2SO_4 1 mol.L^{-1} présentent une perte de masse importante associée à une réaction endothermique à environ 500 ^{o}C pour Li^+ et Na^+ et 600 ^{o}C pour K^+. Un mélange de bixbyite et

3. Le tableau 3.1 indique que le pH et le rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ lors de la synthèse des composés lamellaires au potassium ont peu d'influence sur l'AOS et les teneurs en contre-cation et en eau. Un comportement similaire est observé pour les composés au sodium et lithium, nous nous contentons donc de fournir une moyenne sur l'ensemble des conditions de synthèse.

d'hausmannite est obtenu pour les ions lithium et sodium à 700 ^{o}C alors que la phase pure hausmannite est formée au-delà de 900 ^{o}C. L'absence de phases contenant ces ions alcalins au cours du traitement thermique indique qu'ils sont présents en très faible quantité au sein du matériau initial. Au contraire, la phase au potassium subit un premier changement de phase endothermique à 600 ^{o}C. Le mélange obtenu à l'issue du chauffage à 1000 ^{o}C est constitué de birnessite et de hausmannite. On observe ainsi que l'ion potassium stabilise plus efficacement les structures peu denses par rapport aux ions alcalins plus petits Li^+ et Na^+, en accord avec les résultats obtenus pour la birnessite.

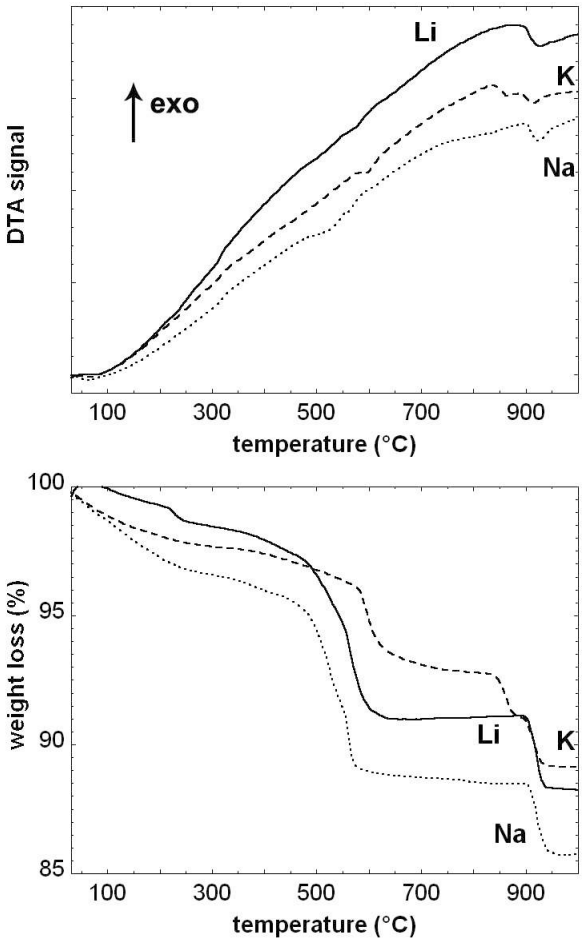


FIG. 3.3 – *Analyses thermo-gravimétriques et signaux correspondant à l'eau éliminée enregistrés par spectrométrie de masse pour différents échantillons de cryptomélane au lithium, sodium ou potassium obtenus par médiamutation après évolution à 95 ^{o}C pendant 7 jours (concentration initiale* $[H_2SO_4] = 1\ mol.L^{-1}$, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$*).*

3.2.2 Teneur en contre-cation et degré d'oxydation moyen du manganèse

L'*AOS* est plus élevé pour la phase cryptomélane que pour la phase lamellaire birnessite, en accord avec la prise de masse associée à une oxydation lors de la transformation de la birnessite vers la phase cryptomélane à 500 ^{o}C. De plus, le taux $\frac{X}{Mn}$ dépend de la nature du contre-cation : l'ion potassium est présent en grandes quantités dans les tunnels, au contraire des ions Li^+ et Na^+ (tableau 3.3). L'acidité du milieu de synthèse a un effet sur le degré d'oxydation moyen qui est plus faible en conditions très acides (H_2SO_4]= 1 mol.L^{-1}). De façon à conserver l'électroneutralité du système, une augmentation du taux de cations alcalins pourrait être envisagée. Néanmoins, une telle modification de la composition n'est pas observée. D'autre part, Dai *et al.* ont pu isoler par traitement en milieu fortement acide la phase cryptomélane ne contenant que des ions H_3O^+.[43] D'autres études menées actuellement au laboratoire, en complément de ce travail de thèse, sur la thermo-hydrolyse de complexes Mn^{III} et Mn^{IV} jouant le rôle de précurseur stables hydrosolubles, montrent qu'en conditions très acides ([H_2SO_4] compris entre 3 et 6 mol.L^{-1}) et malgré la présence de potassium ou de sodium, la structure cryptomélane est obtenue et dépourvue de cations alcalins dans les tunnels. Au final, il est probable que les protons rentrent en compétition avec les ions alcalins et s'intercalent au sein des tunnels, ce qui pourrait expliquer la diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse en milieu très acide.

L'évolution à haute température entraîne elle aussi une diminution du degré d'oxydation : par exemple, l'échantillon de cryptomélane au lithium obtenu à 60 ^{o}C à un *AOS* de 3,88 contre 3,80 à 95 ^{o}C. Ceci est corrélé avec le diagramme E-pH du manganèse qui montre qu'à 95 ^{o}C et en milieu très acide, l'eau est susceptible de réduire le manganèse tétravalent.

structure	$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ initial	pH initial	T (^{o}C)	durée d'évolution (jours)	*AOS*	$\frac{X}{Mn}$ (mol.)
K-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	0	95	7	3,73	0,12
Li-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	0	95	7	3,80	$<$ 0,01
Na-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	0	95	7	3,85	0,02
K-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	1	95	7	3,76	-
Li-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	1	95	7	3,88	-
Na-cryptomélane	$\frac{20}{3}$	1	95	7	-	-

TAB. 3.3 – *Conditions d'obtention, degré d'oxydation moyen (AOS), teneur en contre-cation et en eau de différents échantillons de cryptomélane obtenus par médiamutation.*

3.3 Conclusion

Les deux structures étudiées, birnessite δ-MnO_2 lamellaire et cryptomélane α-MnO_2 ont une stabilité dépendant de la nature du contre-cation intercalé. En particulier, l'ion potassium stabilise efficacement les deux phases et il est présent en grandes quantités au sein des structures. Son effet stabilisant pour la structure cryptomélane est en général attribué à la valeur de son rayon ionique qui est proche du diamètre des cavités. L'influence du contre-cation est néanmoins limitée pour les composés lamellaires hydratés qui sont capables d'accommoder plus facilement une variation de la taille du cation par exemple *via* une modification de l'espace inter-feuillets. Au contraire, la structure cryptomélane ne peut pas faire intervenir cet effet et les ions lithium et sodium sont trop petits pour stabiliser efficacement la structure. L'influence de l'acidité du milieu de synthèse sur la composition est mise en évidence. Pour l'expliquer, nous proposons l'hypothèse que les protons rentrent en jeu dans la compensation de charge. Plusieurs questions demanderaient néanmoins un approfondissement. En particulier, l'influence de la sphère d'hydratation des cations alcalins n'a pas été abordée. Dans le chapitre suivant, nous mettons à profit les conclusions de l'étude sur la composition de la phase cryptomélane pour expliquer différents comportements observés sur les diagrammes de spéciation décrits dans le chapitre 2.

Chapitre 4

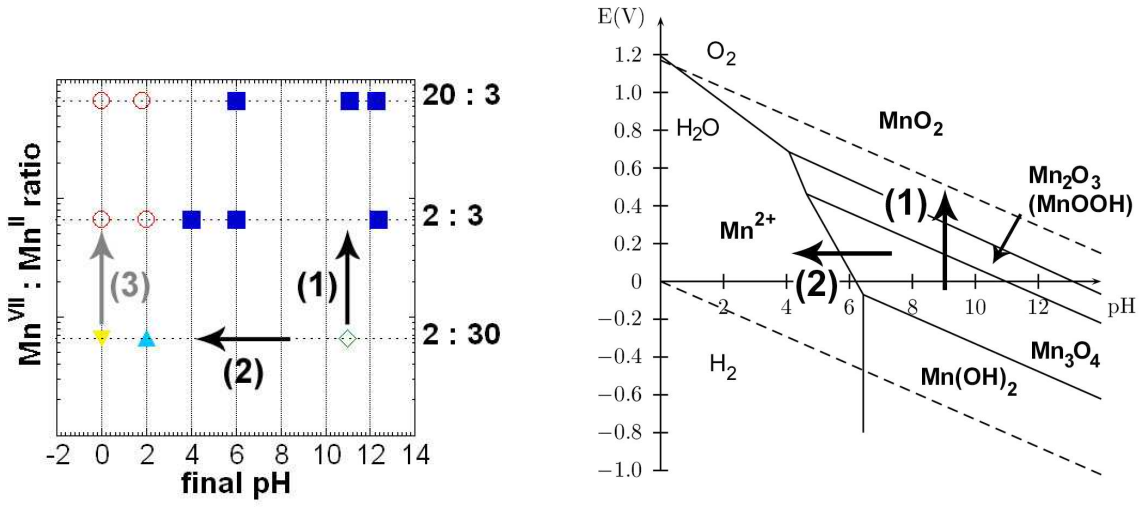
Interprétation des diagrammes de spéciation pour la médiamutation

Alors que les diagrammes de spéciation décrits page 53 peuvent être utilisés afin d'obtenir sélectivement un des allotropes d'(oxyhydr)oxydes de manganèse, leur interprétation n'a pas encore été fournie. L'étude de la composition des phases de type cryptomélane en fonction des conditions de synthèse a permis d'aborder la différence de comportement entre les contre-cations alcalins et les protons. Il est alors possible de rationaliser l'influence des différents paramètres sur la sélectivité de la synthèse et d'expliquer certains des comportements observés sur les diagrammes de spéciation. La section 4.1 dresse ainsi un parallèle entre la variation du degré d'oxydation et les données thermodynamiques décrites par le diagramme de Pourbaix. Les sections 4.2 et 4.3 traitent de l'influence respective du contre-cation et des protons sur la structure et le degré d'oxydation. Enfin, la section 4.4 décrit l'influence de la température et de la durée d'évolution sur la nature des phases obtenues.

4.1 Influence des conditions oxydo-réductrices et acido-basiques sur le degré d'oxydation : lien avec le diagramme E-pH

Un diagramme de spéciation représentatif et le diagramme de Pourbaix sont rappelés figure 4.1. L'influence du contre-cation n'étant pas discutée ici, l'exemple de l'ion potassium à 95 ^{o}C est utilisé.

La synthèse à pH initial 11 conduit à pH$_f$ de l'ordre de 12. Le milieu d'évolution est donc fortement basique. La pyrochroïte est obtenue avant l'ajout de l'oxydant. Après addition du permanganate, le degré d'oxydation moyen (AOS) augmente et la phase Mn_3O_4 est obtenue. Néanmoins, le rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$ est trop faible pour expliquer l'obtention de l'hausmannite pure et l'oxygène dissous semble être à l'origine de l'oxydation vers l'AOS



(a) (b)

FIG. 4.1 – *Diagramme de spéciation pour le contre-cation K^+ et l'évolution à 95 ^oC pendant 7 jours (a). Diagramme de Pourbaix à 95 ^oC (b). Les ions MnO_4^- et MnO_4^{2-} ont été retirés pour plus de clarté. La signification des symboles est donnée sur la fiche insert.*

2,66. L'apparition temporaire de la feitknechtite, de degré d'oxydation III, est liée à la similitude structurale entre les deux composés lamellaires $Mn(OH)_2$ et β-MnOOH : l'oxydation par une transformation topotactique entre les deux composés lamellaires est plus rapide que la transformation $Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_3O_4$. Le passage par cette phase de degré d'oxydation « élevé » implique une hétérogénéité du système à temps court, avec la présence simultanée de feitknechite (*AOS* III), de hausmannite (*AOS* II / III) et de pyrochroïte (*AOS* II). Il est possible d'envisager un état intermédiaire avec un solide issu de l'oxydation partielle de la pyrochroïte, de degré d'oxydation mixte II-III, similaire à la rouille verte pour les (oxyhydr)oxydes de fer.[88] Ce composé métastable se décomposerait rapidement en hausmannite et en feitknechtite. En augmentant la proportion en oxydant (rapports $\frac{1}{4}$ et $\frac{2}{3}$), le point représentatif du système sur le diagramme de Pourbaix se déplace verticalement vers les potentiels élevés (flèche (1)). Des composés de degré d'oxydation III sont obtenus pour $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ (non présentés sur le diagramme). Pour une proportion plus importante en oxydant (rapport $\frac{2}{3}$), le degré d'oxydation augmente et une phase d'*AOS* mixte III / IV est obtenue. L'apparition de la birnessite immédiatement après le mélange des réactifs s'explique à nouveau par une transformation topotactique du dihydroxyde lamellaire pyrochroïte vers l'oxyde mixte lamellaire binessite par intercalation du contre-cation entre les feuillets.

D'un point de vue thermodynamique et en conditions faiblement oxydantes, un milieu basique est nécessaire à l'obtention de phases aux degrés d'oxydation intermédiaires entre II et IV. Dans le cas d'un milieu acide (pH < 8) et en omettant la présence de contre-ions alcalins susceptibles de modifier l'ordre énergétique des différentes phases, le diagramme

de Pourbaix indique que les seuls solides pouvant être obtenus ont un degré d'oxydation IV (flèche (2)), en accord avec les résultats issus du rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$. Le titrage des ions en solution après un jour d'évolution montre que la totalité des ions Mn^{2+} a réagi, malgré le large excès initial de réducteur. Ce résultat surprenant, déjà observé par Tu *et al.*,[89] peut être lié à la présence de particules dès la fin de l'ajout. En effet, l'étude de l'adsorption d'ions Fe^{2+} sur des particules de gœthite a démontré la formation d'un complexe à sphère interne lors de l'adsorption.[90] Dans ce cas, le couple rédox à considérer est $Fe^{3+} \equiv surface_{\alpha-FeOOH}$ / $Fe^{2+} \equiv surface_{\alpha-FeOOH}$. L'oxydant de ce couple correspond à l'incorporation de l'ion Fe^{3+} dans la structure d'un oxyde de Fe^{III}. L'oxydant est donc fortement stabilisé par rapport au réducteur, ce qui entraîne une diminution du potentiel d'oxydo-réduction du couple adsorbé, favorisant la réaction du réducteur Fe^{2+} avec divers oxydants, y compris l'oxygène dissous et l'eau. Un phénomène similaire pourrait avoir lieu dans le cas de l'ion Mn^{2+} en présence de particules de MnO_2. Le cas $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{1}{4}$ est en accord avec les conclusions précédentes : en milieu basique, la feitknechtite β-MnOOH de structure lamellaire est formée par une transformation topotactique à partir de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$. En milieu fortement acide, le composé γ-MnO_2 est obtenu.

4.2 Rôle du contre-cation sur la transformation pyrolusite β-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2

4.2.1 Concentration du contre-cation

Le manque de données thermodynamiques concernant les phases de degré d'oxydation mixte III / IV ne permet pas de dresser un diagramme de Pourbaix incluant le cryptomélane et la birnessite. La transition β-$MnO_2 \rightarrow \alpha$-MnO_2 est observée sur les diagrammes de spéciation en milieu acide lors de l'élévation de la proportion en permanganate (flèche (3) figure4.1a). Celle-ci s'accompagne donc d'une diminution de l'AOS qui ne peut pas être expliquée par une augmentation de la concentration en oxydant. L'augmentation du rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}}$ entraîne non seulement une augmentation de la concentration en permanganate, mais aussi une augmentation de la fraction $\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{Mn}}$ en solution, qui varie de 0,07 à 0,40 pour les rapports $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$ et $\frac{2}{3}$ respectivement. De plus, l'introduction d'ions K^+ à une concentration élevée (0,34 mol.L^{-1}) sous forme de sulfate de potassium pour un rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$ conduit à nouveau à la phase cryptomélane.[1] Navrotski *et al.* ont montré que la stabilité des structures de type cryptomélane et bi-dimensionnelles (birnessite) diminue avec le taux $\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{Mn}}$ au sein du solide.[81–83] Au final, la concentration initiale du contre-cation en solution pour $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$ est trop faible pour atteindre la fraction $\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{Mn}} = 0{,}13$ observée expérimentalement pour le cryptomélane. Cette phase est donc fortement déstabilisée et le solide évolue vers les

1. Voir page 63.

structures denses γ-MnO_2 et β-MnO_2.

4.2.2 Nature du contre-cation

En milieu faiblement acide ($pH_f \geq 1{,}0$ page 53), la structure cryptomélane est déstabilisée en présence de cations Li^+ et Na^+, au profit des structures plus denses γ- et β-MnO_2. Ce résultat est en accord avec des études antérieures du groupe de Suib, montrant que les variétés cryptomélane au lithium et sodium ont une stabilité thermique plus faible que la variété au potassium.[54] Ceci pourrait être dû à la variation du rayon ionique de l'ion X^+ ainsi qu'au degré d'hydratation. De plus, l'impossibilité d'obtenir la phase au lithium en milieu peu acide, dans des conditions où la phase au sodium peut être synthétisée, conduit à l'ordre suivant pour la stabilité de la structure cryptomélane : $Li^+ < Na^+ < K^+$, en accord avec les mesures d'ATG décrites dans le chapitre précédent. Des cations autres qu'alcalins peuvent être envisagés. En particulier, la synthèse en utilisant l'acide $HMnO_4$ en présence de cations ammonium conduit à la structure cryptomélane, contenant l'ion NH_4^+ dans les tunnels.[2]

4.3 Rôle des protons

4.3.1 Transformation pyrolusite β-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2

En présence d'ions Li^+ et Na^+, les synthèses à haute température en milieux fortement ($pH_f \sim 0$) et « faiblement » ($pH_f \sim 1$) acides conduisent respectivement aux structures cryptomélane et pyrolusite (page 53). De plus, le chapitre précédent montre que le degré d'oxydation moyen dans le cryptomélane varie en fonction de l'acidité du milieu. Ce résultat traduit une modification de la nature des compensateurs de charge qui sont essentiellement, en milieu fortement acide, des protons. Il est donc possible que la proportion et la nature des compensateurs de charge modifient l'ordre énergétique entre les structures cryptomélane et pyrolusite. De façon plus précise, un milieu fortement acide conduit à une forte quantité de protons au sein de la structure cryptomélane et à une stabilisation importante de la structure peu dense. Cette conclusion est corroborée par Feng *et al.* qui ont montré que lors de la précipitation de cryptomélane par médiamutation en utilisant $LiMnO_4$, la structure γ-MnO_2 est obtenue à $[H_2SO_4] \leq 1$ mol.L^{-1} tandis que la structure cryptomélane est formée pour $[H_2SO_4] \geq 8$ mol.L^{-1}.[60]

2. Comme pour $LiMnO_4$, $HMnO_4$ est obtenu par échange K^+ / H^+ sur une résine cationique préalablement conditionnée.

4.3.2 Spéciation birnessite δ-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2

Les diagrammes de spéciation montrent que la proportion initiale en réactifs n'a pas d'influence sur les structures peu denses à valence mixte III / IV. Au contraire, l'acidité du milieu de croissance est un paramètre déterminant pour le contrôle structural.

La phase birnessite est obtenue après évolution en milieu fortement basique, dans un domaine de pH (~ 10) où les espèces du manganèse (II), (III) et (IV) sont très peu solubles. Lors de la synthèse en milieu initial basique, l'hydroxyde lamellaire pyrochroïte $Mn(OH)_2$ initialement formé évolue vers la birnessite de structure lamellaire voisine, par une légère réorganisation du système et l'intercalation de cations entre les feuillets. L'absence d'espèces fortement solubles conduit à une transformation topotactique à l'état solide. Au contraire, un milieu acide ($pH_f \leq 2$) favorise la solubilisation des espèces du manganèse[3] et la réorganisation du composé initial peu ordonné par dissolution-cristallisation. Il est à noter que ce processus s'accompagne de la formation de la phase la plus stable. Dans ce cas, ces résultats tendent à montrer que la structure de type cryptomélane est plus stable que la structure lamellaire de la birnessite. Ceci semble en contradiction avec les résultats obtenus par Navrotski *et al.*[81–83] Néanmoins, les énergies de formation des deux structures sont très voisines et les auteurs indiquent que l'ordre énergétique de ces phases hydratées peut dépendre fortement du taux d'hydratation et du mode de compensation de la charge négative du réseau manganèse-oxygène. De la même façon, le cas $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ illustre le rôle de l'acidité pour les oxyhydroxydes de degré d'oxydation III, malgré l'obtention de mélanges : la structure lamellaire feitknechtite β-MnOOH est obtenue par transformation *in situ* de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ en milieu basique. Un milieu plus acide favorise la dissolution-cristallisation et la ré-organisation vers les phases anisotropes groutite α-MnOOH et manganite γ-MnOOH.

4.4 Rôle de la température et de la durée d'évolution

4.4.1 Transformation cryptomélane α-MnO_2 = pyrolusite β-MnO_2

Dans des conditions où la phase cryptomélane est peu stable (milieu peu acide ($pH_f \sim 1$) avec une faible concentration en protons et des cations alcalins petits comme Li^+ et Na^+), la pyrolusite β-MnO_2 est la variété stable des oxydes de manganèse de degré d'oxydation élévé. L'augmentation de température place le système sous contrôle thermodynamique et conduit à la transformation du cryptomélane au lithium et sodium vers la pyrolusite.

3. Pour $[H_2SO_4] \geq 1$ mol.L^{-1}, une coloration rouge sanguine du surnageant traduit la formation d'un complexe soluble de manganèse (III).

4.4.2 Transformation γ-MnO_2 = pyrolusite β-MnO_2

Comme dans le cas précédent, la formation sélective des phases γ et β dépend du type de contrôle. A temps court et basse température, sous contrôle cinétique, la phase métastable γ-MnO_2 est formée. L'élévation de T et l'allongement de la durée de la réaction place le système sous contrôle thermodynamique et conduit à la phase β-MnO_2. Une diminution du pH semble accélérer la transformation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$), indiquant que la réaction est plus rapide dans des conditions où les espèces du manganèse sont solubles. Ceci semble indiquer un processus de dissolution-cristallisation lors de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$.

4.5 Conclusion

Au final, on remarque que six paramètres rentrent en jeu pour le contrôle précis de la structure des composés : les conditions oxydo-réductrices, acido-basiques, la nature et la concentration du contre-cation, la durée d'évolution et la température. L'influence des conditions oxydo-réductrices peut être expliquée à l'aide d'arguments thermodynamiques avec un parallèle entre les diagrammes de spéciation et le diagramme E-pH. De même, l'influence du contre-cation et des protons a été expliquée par des considérations thermodynamiques, en faisant appel aux différences de comportement thermique et de composition observées dans le chapitre précédent entre les différents échantillons de cryptomélane. En parallèle, les notions de contrôle cinétique et thermodynamique ont été utilisées pour expliquer le rôle de la température et de la durée d'évolution.

Chapitre 5

Contrôle structural par oxydation

La réaction de médiamutation conduit immédiatement après ajout des réactifs en milieu acide à la précipitation d'un composé peu ordonné. En raison de la vitesse élevée de cette réaction, le contrôle de la précipitation et plus particulièrement de la nucléation est délicat à mettre en œuvre. C'est pour cette raison que l'ensemble de l'étude menée sur la réaction de médiamutation a été concentré sur les conditions d'évolution du composé initial. De façon à ralentir cette première étape de précipitation et peut-être d'accéder à un meilleur contrôle de l'ensemble du processus, l'utilisation d'un oxydant puissant mais dont les réactions sont en général lentes semble appropriée. Le couple rédox $S_2O_8^{2-}$ / SO_4^{2-} est connu pour être un couple lent. Son potentiel rédox élevé (E^o = 1,96 V) est en faveur de l'obtention de phases aux degrés d'oxydation IV ou III-IV pour les oxydes de manganèse. L'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ a déjà été utilisé par d'autres groupes en tant qu'oxydant. Ainsi, Wang et Li ont pu obtenir par voie hydrothermale les phases γ-MnO_2 et pyrolusite β-MnO_2 en modifiant la température d'évolution lors de la réaction $S_2O_8^{2-}$ / Mn^{2+}.[39,40] Plus récemment, Li *et al.* ont obtenu les phases pyrolusite et cryptomélane sous forme de particules creuses en oursins, en catalysant la même réaction à l'aide d'ions Ag^+.[33,46] Néanmoins, la connaissance du système persulfate / Mn^{II} reste limitée. En particulier, l'ensemble des travaux cités précédemment a été mené en conditions acides et les milieux basiques n'ont pas été explorés. De plus, comme dans le cas de la médiamutation, les conditions d'évolution sont en général très peu étudiées, ce qui ne permet pas de distinguer l'obtention des différentes phases.

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse de différents oxydes de manganèse par oxydation du manganèse (II) à l'aide du persulfate en absence de catalyseur. Comme dans le cas de la médiamutation, nous portons une attention particulière aux conditions d'évolution du solide en suspension et rationalisons les conditions d'obtention des différentes phases.

5.1 Protocole expérimental

Nous avons effectué plusieurs manipulations afin d'explorer l'ensemble de la gamme de pH. Le protocole de synthèse est basé sur une concentration totale en manganèse de 0,10 mol.L^{-1} et sur la réaction suivante :

$$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2\ SO_4^{2-} + 4\ H^+ \tag{5.1}$$

Les quantités utilisées correspondent à la stœchiométrie pour la réaction 5.1, soit un rapport $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{2}$. Le protocole utilisé est assimilable à la méthode **B** lors de la synthèse par médiamutation, et correspond à l'ajustement du pH au cours du mélange des réactifs.

4,0 g de $MnSO_4$, H_2O (25 mmol, Aldrich) et 11,26 g de $K_2S_2O_8$ (25 mmol, Aldrich) sont dissous dans respectivement 50 mL et 150 mL de solutions aqueuses d'acide sulfurique H_2SO_4 ou de potasse KOH au même pH. Après saturation des solutions par bullage d'azote durant 30 min, la solution de permanganate est ajoutée à la solution de sulfate de manganèse sous agitation vigoureuse et bullage d'azote. La valeur du pH est ajustée de façon dynamique à l'aide d'une burette automatique Metrohm 808 Titrando remplie d'une solution aqueuse de KOH à 2 mol.L^{-1}. La durée du mélange des réactifs est d'environ 30 minutes. Le volume est finalement ajusté à 250 mL avec de l'eau dé-ionisée.

Pour les deux procédures, les suspensions sont conservées à 25 ^{o}C ou placées à l'étuve à 60 ou 95 ^{o}C pendant 7 jours et agitées une fois par jour. Contrairement au cas de la médiamutation par la méthode **B**, la valeur du pH varie de façon importante au cours du traitement en température, en particulier pour un pH initial basique. Nous avons donc effectué des synthèses en ajustant le pH pendant les 7 jours d'évolution. Des prélèvements sont effectués à différents temps sur une durée d'une semaine et centrifugés. Les poudres sont lavées 4 fois à l'eau dé-ionisée et séchées sous flux d'azote à température ambiante. La réaction est quantitative.

5.2 Résultats

Comme dans le cas de la médiamutation, l'utilisation du manganèse (II) conduit à une différenciation des processus de précipitation selon le pH initial : en milieu basique, le précurseur de manganèse est le composé lamellaire $Mn(OH)_2$. En milieu acide, il s'agit du complexe aquo $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$.

5.2.1 Milieu initial basique (pH $\geq$ 8)

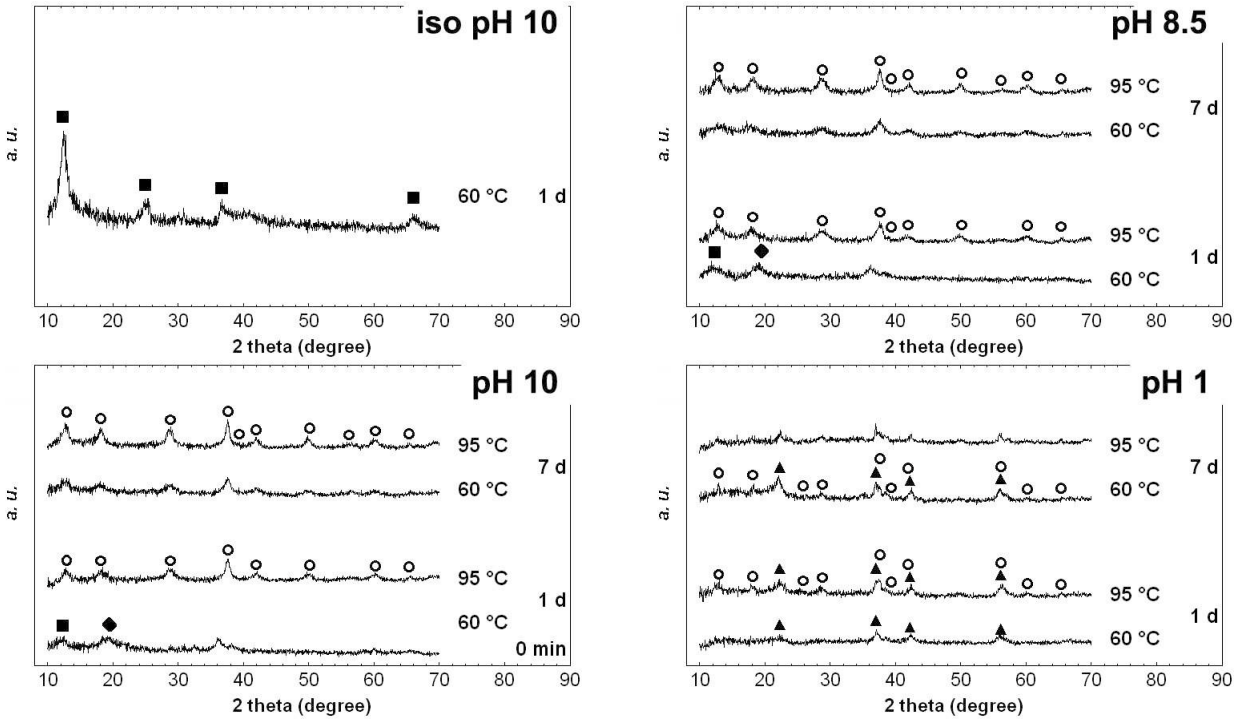
L'ajout de la solution de persulfate à la dispersion de $Mn(OH)_2$ s'accompagne d'une oxydation rapide mise en évidence par le virage immédiat de la suspension du blanc au

noir. L'ajout de potasse est nécessaire pour compenser la diminution du pH, en accord avec l'équation 5.2.

$$Mn(OH)_2 + S_2O_8^{2-} + 2\ OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H_2O \tag{5.2}$$

Contrairement au cas de la médiamutation et malgré l'ajout de base pendant toute la durée d'addition de l'oxydant, le pH diminue progressivement au cours du traitement en température, en raison d'une réaction plus lente que la réaction Mn^{VII} / Mn^{II}. Afin d'explorer véritablement l'influence du pH du milieu d'évolution, une synthèse a été effectuée en ajustant le pH à une valeur de 10 pendant la durée totale d'évolution (il n'y plus de variation notable du pH après les trois premiers jours de contrôle). Ce protocole est ainsi désigné comme « iso-pH 10 ». Dans ce dernier cas, le chauffage conduit à la phase lamellaire birnessite (figure 5.1(a)).

Lorsque l'acidité n'est pas contrôlée pendant l'évolution à 60 ou 95 ^{o}C, le pH atteint une valeur stable après 1 jour de respectivement 2,0 et 1,7 pour des valeurs initiales de 10 et 8,5. Après un jour d'évolution, le traitement à 60 ^{o}C conduit à un solide dont les pics larges à 12,2 à 19,1 $^o(2\theta)$ sur les diagrammes de DRX sont associés respectivement à la birnessite



(a) Milieu initial basique.

(b) Milieu initial acide.

FIG. 5.1 – *Diagrammes de DRX décrivant l'évolution structurale lors de la synthèse par oxydation de Mn^{II} par du persulfate à différents pH initiaux et températures d'évolution. ◆ : feitknechtite. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*

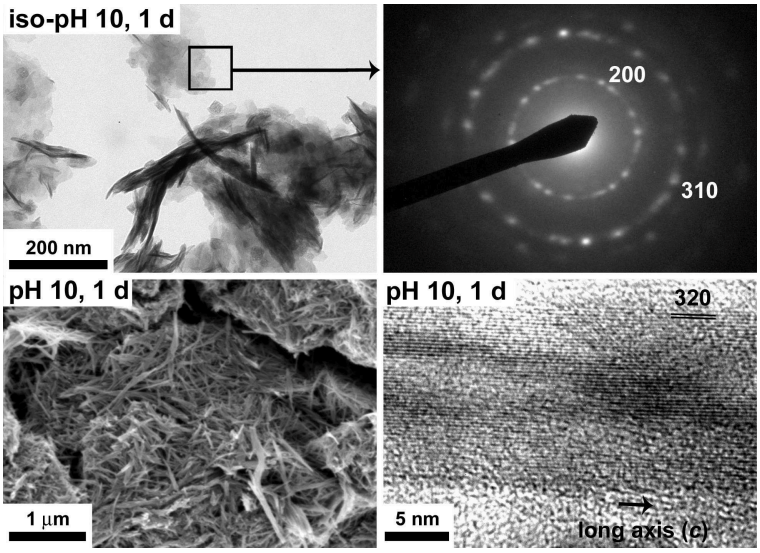


FIG. 5.2 – *Clichés TEM, HRTEM et diagrammes SAED de particules obtenues par oxydation de Mn^{2+} par $K_2S_2O_8$, après évolution pendant 1 jour à 95 ^oC : feuillets de birnessite pour pH ajusté à 10 pendant le traitement en température et baguettes de cryptomélane pour pH ajusté à 10 seulement pendant l'ajout des réactifs ($pH_f = 2{,}0$).*

et à la feitknechtite. La phase cryptomélane est obtenue pure à 95 ^{o}C. L'évolution pendant 7 ou 23 jours conduit au cryptomélane pur quelle que soit la température. La microscopie électronique en transmission montre que les morphologies sont similaires au cas de la synthèse par médiamutation (figure 5.2) : la birnessite est obtenue sous forme de plaquettes et les échantillons de cryptomélane sont constitués de fines baguettes.

5.2.2 Milieu initial acide (pH < 8)

L'oxydation du complexe aquo de manganèse (II) est plus lente, avec la formation d'un précipité noir après 1 h de traitement à 60 ^{o}C. Comme dans le cas du milieu initial basique, le pH diminue fortement lors de l'évolution du système pour atteindre une valeur d'environ 1,0 quel que soit le pH initial. L'évolution pendant 1 ou 7 jours conduit à un mélange γ-MnO_2 / cryptomélane (figure 5.1(b), pH 1.0).

5.3 Discussion

5.3.1 Influence des conditions oxydo-réductrices et acido-basiques : lien avec le diagramme E-pH

Comme dans le cas de la médiamutation, des conditions d'évolution basiques conduisent à l'oxydation de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ vers la birnessite par une transformation topotactique, assurée par la faible solubilité des espèces du manganèse (flèche (2) figure 4.1 page 80).

5.3.2 Rôle de la concentration en contre-cation sur la transformation γ-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2

Dans le cas de l'ajustement du pH à 10 lors de l'ajout des réactifs (pH_f = 2,0), la phase cryptomélane est obtenue pure, alors qu'un mélange cryptomélane / γ-MnO_2 est formé en milieu plus acide. Le chapitre précédent a permis de montrer que la diminution du pH favorise l'obtention de la structure peu dense. L'apparition de la structure dense γ n'est donc pas due à la variation d'acidité entre les deux conditions de synthèse, mais plutôt à la concentration en cation. En effet, la quantité d'hydroxyde de potassium ajoutée au cours du mélange pour l'ajustement de pH conduit à une différence importante en concentration [K^+] lors des synthèses, avec respectivement 0,2 et 0,4 mol.L^{-1} à pH 1 et pH 10 . Comme dans le cas de la médiamutation, la structure cryptomélane est stabilisée pour des concentrations importantes en potassium.

5.3.3 Rôle de la température et de la durée d'évolution

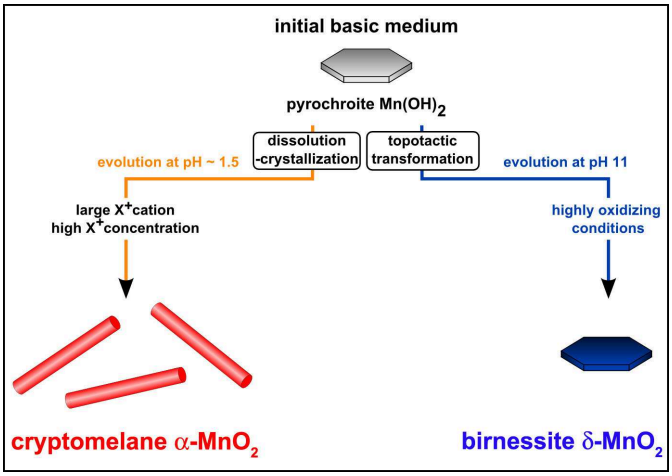
Transformation γ-MnO_2 = cryptomélane α-MnO_2

L'oxydation en milieu acide (pH 1) montre qu'un composé γ-MnO_2 obtenu à temps court et basse température évolue vers la phase cryptomélane α-MnO_2 à temps plus long. Ce résultat indique qu'une phase dense métastable peut conduire à une phase peu dense. Cette transformation n'est pas observée pour la médiamutation. Néanmoins, la concentration maximale en ions K^+ lors de la médiamutation est de 0,17 mol.L^{-1}. Dans le cas de l'oxydation, elle est plus élevée et atteint une valeur de 0,22 mol.L^{-1}. En considérant que la stabilité de la structure cryptomélane dépend de la concentration en cation, il est possible d'envisager que le cryptomélane est plus stable que la structure γ en présence d'une grande quantité de K^+. Comme pour les évolutions décrites précédemment, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ a lieu par un processus de dissolution-cristallisation.

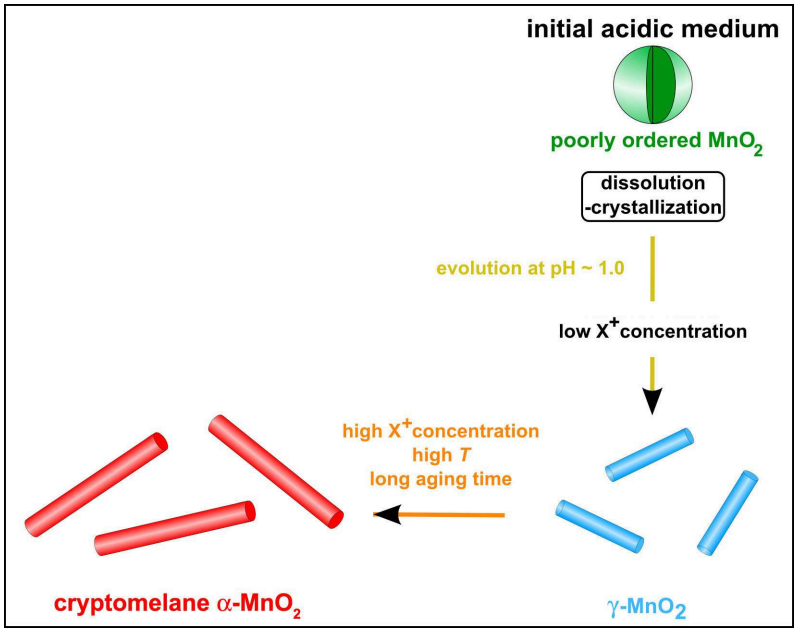
5.4 Conclusion

Au final, la spéciation observée pour l'oxydation de Mn^{II} par le persulfate est similaire à celle décrite pour la réaction de médiamutation. Le rôle des conditions d'évolution est encore mis en évidence, en particulier l'influence du contre-cation et de l'acidité (figure 5.3). Bien que la vitesse de la précipitation soit fortement ralentie par rapport à la médiamutation, le contrôle structural n'en est pas affecté. Néanmoins, nous montrons dans la partie V, chapitre 3, que la modification du déroulement cinétique de la réaction dans le cas de l'oxydation a un impact fort sur la morphologie des particules. Des synthèses en utilisant comme oxydant

le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ont été effectuées au cours du stage de master 2 de Auriane Duchose en 2005 qui a précédé ce travail de thèse. Cet oxydant permet de s'affranchir de cations différents de Mn^{2+}. Bien que des études complémentaires aient été menées au cours de la thèse, nous ne présentons pas ces résultats car le contrôle de la précipitation est difficile, avec en particulier une réaction d'oxydation de Mn^{2+} qui est très exothermique.



(a) Milieu initial basique.



(b) Milieu initial acide.

FIG. 5.3 – *Schémas décrivant les paramètres clés pour le contrôle structural et morphologique entre les différentes phases pour la synthèse par oxydation à partir d'un milieu initial basique (a) ou acide (b).*

Chapitre 6

Contrôle structural par réduction

Les systèmes étudiés dans les chapitres précédents ne permettent pas la synthèse sélective de composés de bas degré d'oxydation. En particulier, la réaction de médiamutation dans des proportions stœchiométriques pour l'obtention d'un (oxyhydr)oxyde de degré d'oxydation III conduit en général à un mélange de manganite et de groutite. Nous développons dans ce chapitre une synthèse sélective de birnessite au potassium δ-MnO_2, de manganite γ-MnOOH et de hausmannite Mn_3O_4 par réduction du permanganate, en utilisant comme agents réducteurs différentes espèces soufrées : les ions sulfite SO_3^{2-} ou thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Les nombreux degrés d'oxydation accessibles du soufre permettent d'envisager des réactions variées et contrôlables à l'aide d'un ajustement précis des conditions de synthèse, en particulier la nature du réducteur, la proportion en réactifs et la température.

6.1 Protocole expérimental

Les nombreux degrés d'oxydation accessibles pour les espèces soufrées rendent hasardeuse la prédiction des réactions mises en jeu. Celles-ci seront discutées dans la section 6.3. Le protocole de synthèse est basé sur une concentration totale en manganèse de 0,10 mol.L^{-1}.

6.1.1 Réduction par les ions sulfite

Un excès de réducteur est utilisé ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$). 4,0 g de $KMnO_4$ (25 mmol, Aldrich) et 14,2 g de K_2SO_3 (150 mmol, Aldrich) sont dissous respectivement dans 150 mL et 80 mL d'une solution aqueuse de potasse KOH à pH 11. Les synthèses sont effectuées uniquement en milieu basique de façon à obtenir des composés de bas degré d'oxydation. Le remplacement de l'ion potassium par le sodium ne provoque pas de modification de l'évolution du système. Après saturation des solutions par de l'azote durant 30 min, la solution de sulfite est ajoutée à la solution de permanganate sous agitation vigoureuse et bullage d'azote.

6.1.2 Réduction par les ions thiosulfate

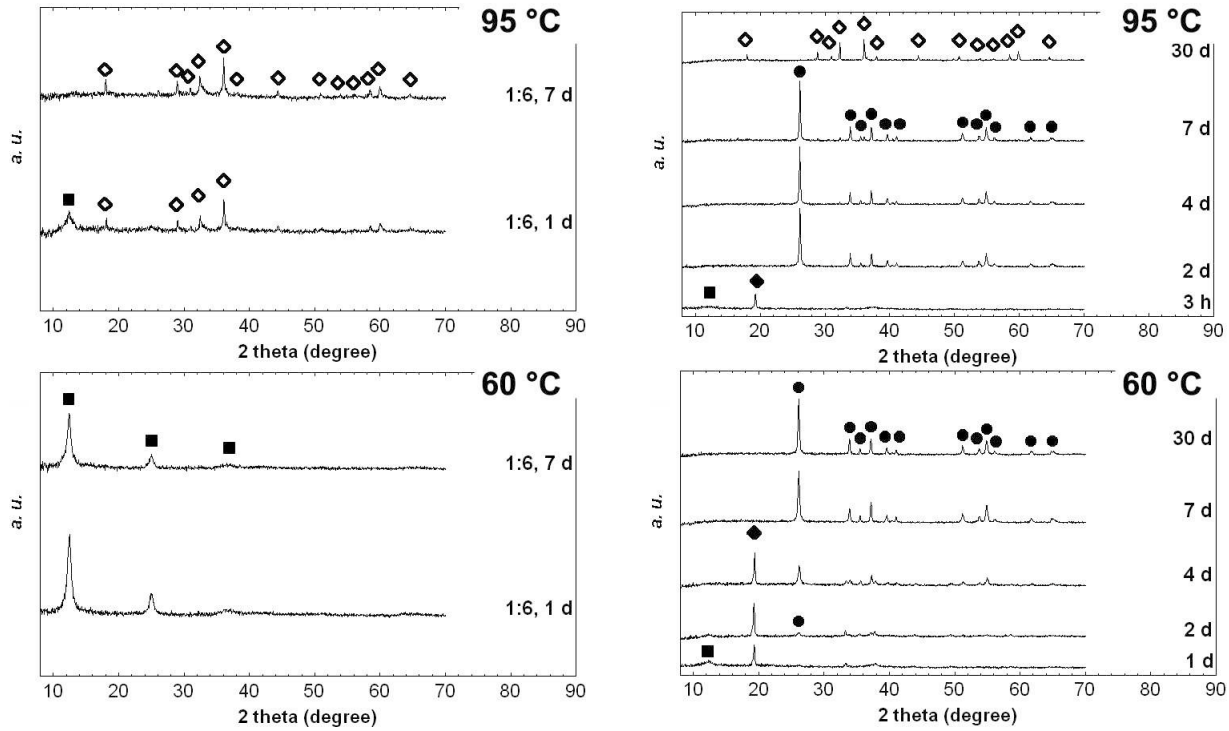
Un excès de réducteur est utilisé ($\frac{\mathrm{Mn}}{\mathrm{S}} = \frac{1}{6}$). 4,0 g de $KMnO_4$ (25 mmol, Aldrich) et 14,3 g de $K_2S_2O_3$ (75 mmol, Aldrich) sont dissous dans respectivement 225 mL et 20 mL d'une solution aqueuse de potasse KOH à pH 11. Le protocole est identique au cas précédent.

Dans tous les cas, les suspensions sont conservées à 25 ^{o}C ou placées à l'étuve à 60 ou 95 ^{o}C pendant 30 jours et agitées une fois par jour. Des prélèvements sont effectués à différents temps sur une durée d'une semaine et centrifugés. Les poudres sont lavées 4 fois à l'eau dé-ionisée et séchées sous flux d'azote à température ambiante. La réaction est quantitative.

6.2 Résultats

6.2.1 Réduction par les ions sulfite

La réduction du permanganate par les ions sulfite provoque la précipitation immédiate d'un solide noir. L'évolution de ce composé en suspension conduit à la formation de birnessite



(a) Réduction par les ions sulfite.

(b) Réduction par les ions thiosulfate.

FIG. 6.1 – *Diagrammes de DRX décrivant la dépendance structurale en fonction de la durée d'évolution et de la température lors de la synthèse par réduction du permanganate par les ions sulfite ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$) (a) ou les ions thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$) (b). ◆ : feitknechtite. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*

à 60 ^{o}C et de hausmannite à 95 ^{o}C (figure 6.1(a)). La birnessite est aussi observée à 95 ^{o}C après un temps court d'évolution. Le pH du milieu d'évolution est d'environ 10.

6.2.2 Réduction par les ions thiosulfate

Lors de l'ajout de la solution de thiosulfate à la solution de permanganate, un précipité noir apparaît. Son diagramme de DRX (non présenté) indique que le composé initial est identique à celui obtenu dans le cas de la synthèse par médiamutation.[1] Des pics caractéristiques de la manganite apparaissent après 2 jours d'évolution en suspension à 60 ^{o}C (figure 6.1(b)). On observe aussi à temps court la présence du pic (001) de la birnessite et d'un pic associé à la feitknechtite à 19,2 $^o(2\theta)$ (4,62 Å), qui disparaît après évolution en suspension. La phase manganite γ-MnOOH est obtenue pure après 7 jours. Le traitement à 95 ^{o}C permet d'accélérer la transformation du composé initial en manganite, avec l'apparition temporaire de la feitknechtite à des temps plus courts ($\sim$ 3 h). De plus, l'évolution à 95 ^{o}C pendant une durée plus longue (30 jours) permet de poursuivre la réduction et conduit à l'obtention de la phase hausmannite Mn_3O_4 pure.

L'hausmannite est obtenue sous forme de grosses particules facettées, de diamètre 500 nm (figure 6.2). Les particules de manganite sont des baguettes, dont l'axe est identifié à l'axe [101] des chaînes d'octaèdres (figures 6.3 et 6.4).

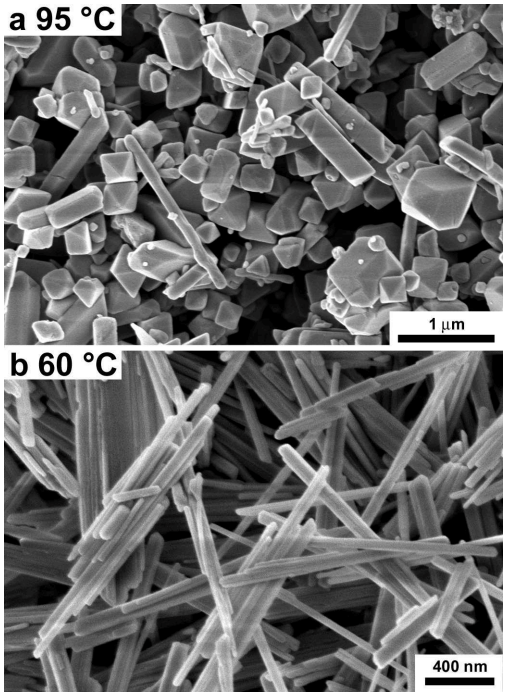


FIG. 6.2 – *Clichés FESEM d'échantillons de hausmannite (a) et de manganite (b) obtenus après réduction du permanganate par les ions thiosulfate et évolution pendant 7 jours à 95 ou 60 ^{o}C.*

1. L'étude de ce composé est présentée en section 2.5, page 65.

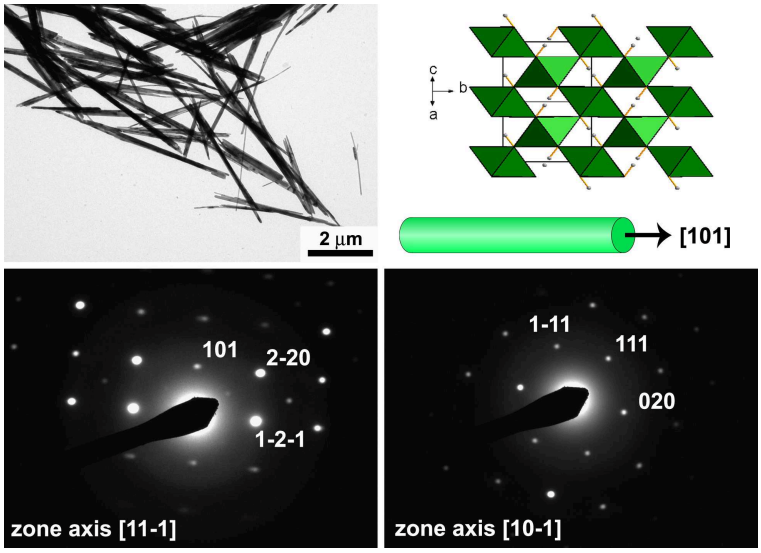


FIG. 6.3 – *Clichés TEM et diagrammes SAED d'un échantillon de manganite obtenu après réduction par les ions thiosulfate et évolution pendant 7 jours à 60 °C.*

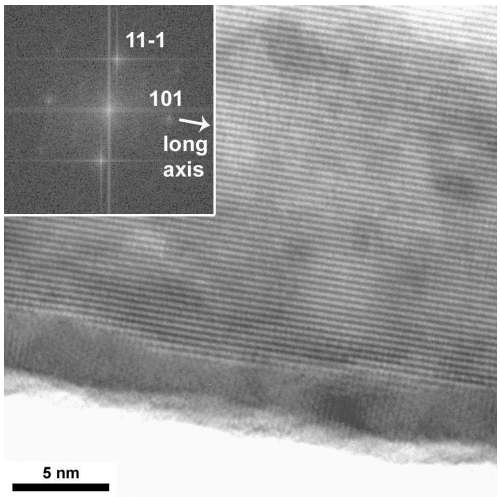


FIG. 6.4 – *Cliché HRTEM et transformée de Fourier correspondante d'une particule de manganite obtenue après réduction du permanganate par les ions thiosulfate et évolution pendant 7 jours à 60 °C.*

6.3 Discussion : réactions mises en jeu

Le composé initial étant identique quelle que soit la voie de synthèse, nous le traiterons comme un composé de type MnO_2. De la même façon, dans un souci de simplicité, la birnessite sera désignée dans les équations sous le terme générique « MnO_2 ». Enfin, les diagrammes potentiel-pH du manganèse décrits page 37 montrent qu'une variation de température n'entraîne pas de modification importante des propriétés oxydo-réductrices du système. En étendant ce raisonnement aux espèces soufrées, nous nous contenterons des diagrammes de Pourbaix à 25 °C.

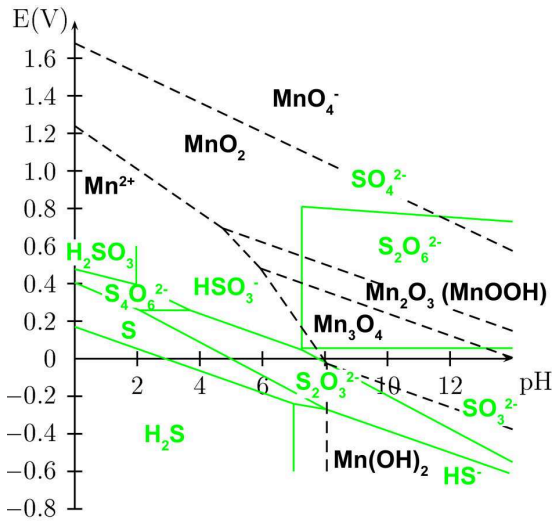


FIG. 6.5 – *Diagrammes de Pourbaix simplifiés à 25 ^oC pour le manganèse et le soufre.[91] $E^o(S_2O_8^{2-}\ /\ SO_4^{2-})$ = 1,96 V. La courbe n'est pas présentée sur le diagramme E-pH pour plus de clarté.*

6.3.1 Utilisation des ions sulfite

Le soufre des ions sulfite est au degré d'oxydation IV. Les espèces soufrées de degré d'oxydation supérieur sont l'ion dithionate $S_2O_6^{2-}$ (V), l'ion sulfate SO_4^{2-} et l'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ (VI) (figure 6.5). En milieu basique, la superposition des diagrammes de Pourbaix indique que la birnessite est issue de l'oxydation des sulfites en $S_2O_6^{2-}$ suivant l'équation 6.1. La réduction de la birnessite en hausmannite selon l'équation 6.2 n'a pas lieu à 60 ^oC et semble bloquée cinétiquement à basse température.

$$2\ MnO_4^- + 6\ SO_3^{2-} + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ MnO_2 + 3\ S_2O_6^{2-} + 8\ OH^- \tag{6.1}$$

$$3\ MnO_2 + 4\ SO_3^{2-} + 2\ H_2O \longrightarrow Mn_3O_4 + 4\ S_2O_6^{2-} + 4\ OH^- \tag{6.2}$$

Les espèces du manganèse (II), (III) et (IV) sont peu solubles dans le milieu d'évolution basique. Le précipité initial évolue donc selon une transformation à l'état solide, avec une réorganisation minime de la structure. En particulier, il y a réorganisation des feuillets désordonnés et formation du composé lamellaire birnessite.

6.3.2 Utilisation des ions thiosulfate

L'ajout de la solution de thiosulfate entraîne tout d'abord une diminution du pH jusqu'à une valeur d'environ 7. La poursuite de l'ajout de réducteur s'accompagne alors d'une réaugmentation du pH qui atteint une valeur d'environ 10. La première étape d'acidification

est en accord avec l'équation 6.3.

$$2\ MnO_4^- + \frac{3}{2}\ S_2O_3^{2-} + OH^- \longrightarrow 3\ SO_3^{2-} + 2\ MnO_2 + \frac{1}{2}\ H_2O \tag{6.3}$$

Les ions sulfite sont aussi susceptibles de réagir avec le permanganate, selon l'équation 6.1. Néanmoins, la réaction 6.3 est thermodynamiquement favorisée. L'ajout de la solution de réducteur étant rapide, les ions permanganate sont toujours en présence d'ions thiosulfate qui réagissent avant les ions sulfite. Au final, on peut considérer que seule la réaction 6.3 est observée au cours de l'ajout. L'équivalence de la réaction 6.3 correspond à un rapport $\frac{Mn}{S} = \frac{2}{3}$. Elle est donc atteinte avant l'ajout de la totalité du réducteur et repérée par la perte totale de la coloration violette caractéristique du permanganate en solution aqueuse. L'élévation de pH au cours de la poursuite de l'ajout peut être attribuée au fait que l'on ajoute une solution de pH 11 à une solution de pH 7. La suspension obtenue en fin d'ajout et avant traitement thermique est constituée du composé peu cristallisé MnO_2, d'ions sulfite et de l'excès de thiosulfate.

A 60 ^{o}C, les ions thiosulfate en excès sont susceptibles de réduire le composé initial, selon l'équation 6.4.

$$2\ MnO_2 + \frac{1}{2}\ S_2O_3^{2-} + OH^- + \frac{1}{2}\ H_2O \longrightarrow 2\ MnOOH + SO_3^{2-} \tag{6.4}$$

Cette réaction hétérogène est plus lente que les réactions homogènes décrites ci-dessus. Le composé initial MnO_2 peut donc évoluer parallèlement à la réaction 6.4, en suivant le mécanisme réactionnel observé dans le cas de la réduction par les ions sulfite, avec la formation de birnessite à des temps d'évolution intermédiaires (1 jour). Le bilan des réactions 6.3 et 6.4 est décrit par la réaction 6.5. Le thiosulfate est donc toujours en excès pour le rapport initial $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$.[2]

$$MnO_4^- + S_2O_3^{2-} + OH^- \longrightarrow MnOOH + 2\ SO_3^{2-} \tag{6.5}$$

Pour des raisons cinétiques, le système s'arrête à cette étape à 60 ^{o}C. A 95 ^{o}C, plusieurs espèces réductrices sont mises en jeu : d'une part les ions thiosulfate en excès, d'autre part les ions sulfite formés lors du mélange à température ambiante. La réduction du composé Mn^{III} a alors lieu selon les équations 6.6 et 6.7.

$$MnOOH + \frac{1}{12}\ S_2O_3^{2-} + \frac{1}{6}\ OH^- \longrightarrow \frac{1}{3}\ Mn_3O_4 + \frac{1}{6}\ SO_3^{2-} + \frac{7}{12}\ H_2O \tag{6.6}$$

$$6\ MnOOH + 2\ SO_3^{2-} \longrightarrow 2\ Mn_3O_4 + S_2O_6^{2-} + 2\ OH^- + 2\ H_2O \tag{6.7}$$

On peut aussi envisager qu'à haute température les réductions du composé initial et du com-

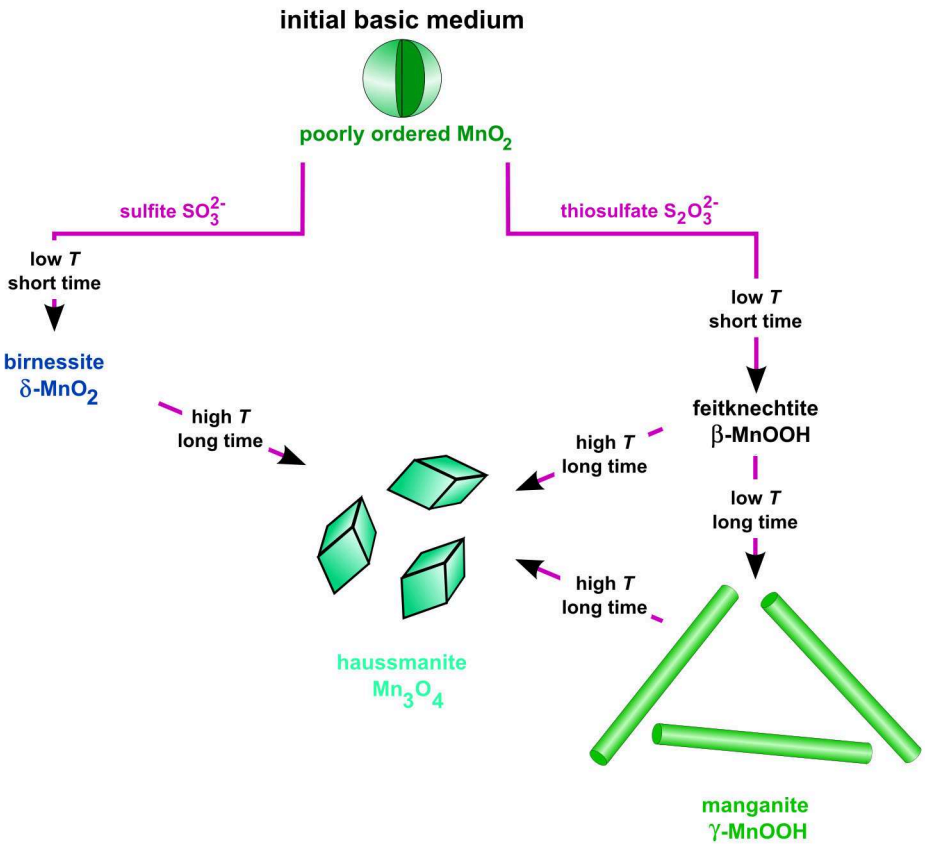
2. D'autres proportions en réactifs ont été étudiées. Pour des rapports tels que le thiosulfate n'est plus en excès, des mélanges de phases sont obtenus.

posé de degré d'oxydation III sont parallèles. Dans ce cas, il faut considérer les équations 6.6, 6.7, 6.8 et 6.2.

$$9\ MnO_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3\ Mn_3O_4 + 2\ S_2O_6^{2-} \tag{6.8}$$

6.4 Conclusion

Au final, la variété des espèces soufrées conduit à des réactions d'oxydo-réduction complexes. L'utilisation de différentes espèces réductrices initiales permet de contrôler la nature des phases obtenues (figure 6.6). Le deuxième paramètre expérimental important est la température. En effet, les vitesses différentes des réactions hétérogènes permettent de contrôler précisément l'évolution sur le chemin réactionnel à l'aide de variations de température. La synthèse sélective de composés de bas degré d'oxydation est ainsi possible.



Milieu initial acide.

FIG. 6.6 – *Schémas décrivant les paramètres clés pour le contrôle structural et morphologique entre les différentes phases pour la synthèse par réduction à partir d'un milieu initial basique.*

Chapitre 7

Comportement électrochimique des différentes phases

Les chapitres précédents ont montré l'efficacité de la chimie aqueuse pour le contrôle de la structure des oxydes de manganèse. Les différentes voies de synthèse donnent donc accès à une grande variété structurale qui peut être mise à profit pour les études électrochimiques. L'objet de ce chapitre est la description du comportement des différentes phases au sein d'électrodes composites nanoparticules / carbone. La discussion est ainsi orientée vers la comparaison des structures. Les considérations morphologiques et texturales sont donc abordées très succinctement ici et seront détaillées dans les parties suivantes pour les structures pyrolusite, cryptomélane et birnessite.

7.1 Hausmannite, Mn_3O_4

La courbe potentiel-composition, figure 7.1, montre que les grosses particules de hausmannite ($\oslash$ 500 nm) obtenues par réduction [1] présentent un comportement complexe en première décharge. Goodenough *et al.* ont montré que pour x $<$ 1, la structure de type spinelle $A[Mn_2]O_4$ est préservée.[92] Les ions Li^+ sont insérés dans les sites octaédriques interstitiels, tandis que les ions Mn^{2+} initialement en sites tétraédriques sont déplacés vers les sites octaédriques interstitiels, de façon à minimiser les répulsions électrostatiques Li^+ / Mn^{2+} dans la structure $LiMn_3O_4$. La diminution de la proportion en ions Mn^{3+} lors de l'insertion de Li^+ annule l'effet Jahn-Teller coopératif et provoque l'évolution d'une symétrie quadratique vers une symétrie cubique. A notre connaissance, le déroulement de l'insertion pour $1 \leq x \leq 2$ n'a pas été étudié. Le plateau pour $x \geq 2$ à environ 0,4 V traduit une réaction biphasique et la valeur maximale de x, proche de 8, indique que le manganèse est réduit à l'état métallique,

1. La caractérisation des particules de hausmannite est détaillée page 93.

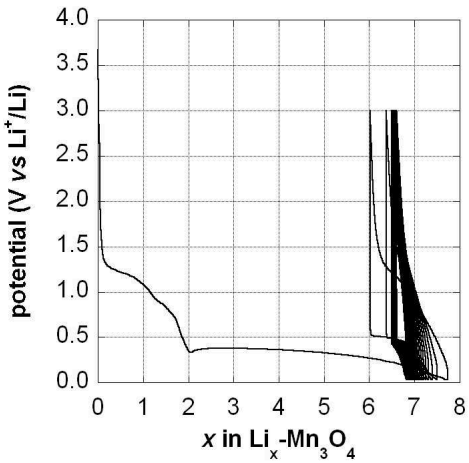


FIG. 7.1 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (régime $C/10$) pour l'hausmannite obtenue après réduction par les ions thiosulfate, $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, 95 ^oC, 30 jours.*

en accord avec un mécanisme de conversion :[93]

$$Mn_3O_4 + 8\ Li^+ + 8\ e^- \longrightarrow 3\ Mn^0 + 4\ Li_2O \tag{7.1}$$

La réversibilité extrêmement faible au cyclage a été observée pour d'autres composés et peut être attribuée à la grande taille des particules.[94] En effet, bien que le mécanisme de conversion s'accompagne de la formation *in-situ* de nanoparticules métalliques, le diamètre important des particules initiales augmente les distances de diffusion des ions Li^+ entre l'électrolyte et les nanoparticules métalliques au sein de la matrice Li_2O.

7.2 Manganite, γ-MnOOH

La réactivité vis-à-vis du lithium de la manganite γ-MnOOH obtenue par réduction [2] (figure 7.2) à été testée entre 4,5 et 2,0 V puis entre 5,0 et 2,0 V. De façon à remplacer les protons par les ions lithium, le cyclage a été initié par une étape de charge. La capacité obtenue, extrêmement faible, indique que la manganite est inerte en tant que matériau d'électrode.

7.3 Pyrolusite, β-MnO_2

La première décharge pour l'électrode à base de particules de pyrolusite obtenues par médiamutation [3] est accompagnée d'un plateau à environ 2,7 V (figure 7.3). Ce comportement, caractéristique de la pyrolusite, traduit une réaction biphasique lors de la transforma-

2. La caractérisation des particules de manganite est détaillée page 93.
3. La caractérisation des particules de pyrolusite est détaillée page 63.

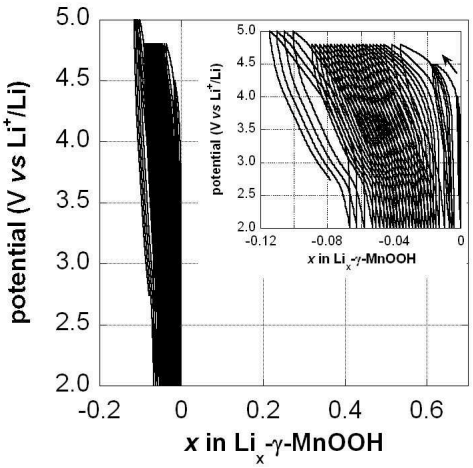


FIG. 7.2 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (régime $C/10$) pour la manganite obtenue après réduction par les ions thiosulfate, $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, 60 °C, 7 jours.*

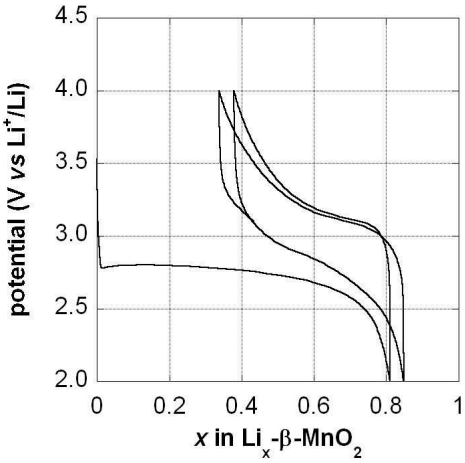


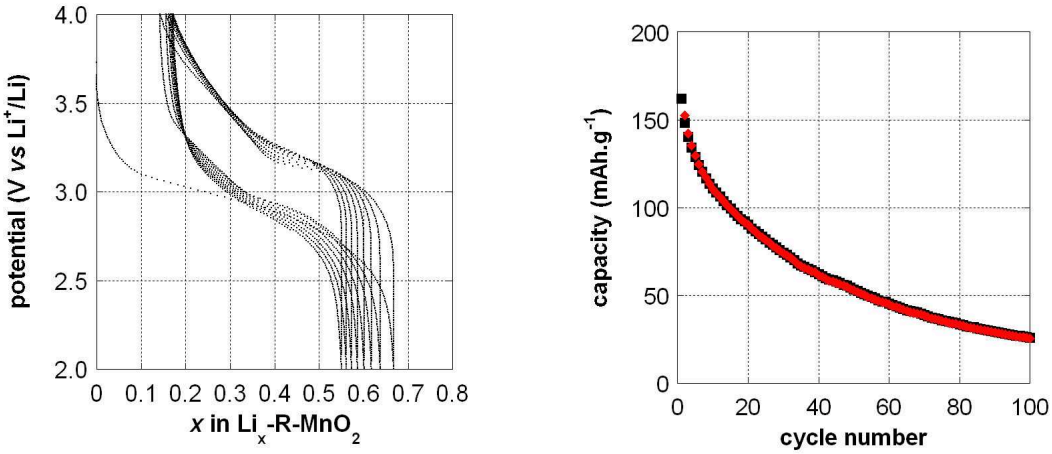
FIG. 7.3 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (régime $C/10$) pour la pyrolusite obtenue par médiamutation, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, pH initial 1,0, 95 °C, 7 jours.*

tion irréversible de la structure β-MnO_2 vers une structure spinelle $Li_xMn_2O_4$. L'insertion-désinsertion de 0,4 Li^+ par unité formulaire lors des deux cycles suivants indique une réversibilité améliorée par rapport au composé massif, qui pourrait être due à la taille « relativement » faible ($\oslash \sim 100$ nm) des particules initiales de pyrolusite, en comparaison au composé massif.[95,96]

7.4 γ-MnO_2

La capacité en première décharge jusqu'à 2,0 V pour γ-MnO_2 correspond à $x \sim 0{,}65$ (figure 7.4).[4] Environ 0,40 Li^+ par unité formulaire est inséré réversiblement lors des cinq premiers cycles, donnant une capacité d'environ 120 $mAh.g^{-1}$. Néanmoins, l'étude sur une

4. La caractérisation des particules de γ-MnO_2 est détaillée page 63.



(a) (b)

FIG. 7.4 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (a) et tenue en cyclage (b) (régime $C/10$) pour la phase γ-MnO_2 obtenue par médiamutation, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, pH initial 6,0, 60 °C, 30 jours : décharge (rouge) et charge (noir).*

centaine de cycles indique une chute importante et continue de la capacité. En raison du caractère défectueux de la structure γ-MnO_2, le comportement structural de cette phase n'est pas étudié ici. L'étude de la lithiation chimique d'une phase à faible taux de défauts indique que la structure ramsdellite est préservée pour un taux x compris entre 0,5 et 0,9 dans Li_x-R-MnO_2 selon les conditions réactionnelles.[95] On observe ensuite une transformation vers la structure spinelle de type $LiMn_2O_4$.

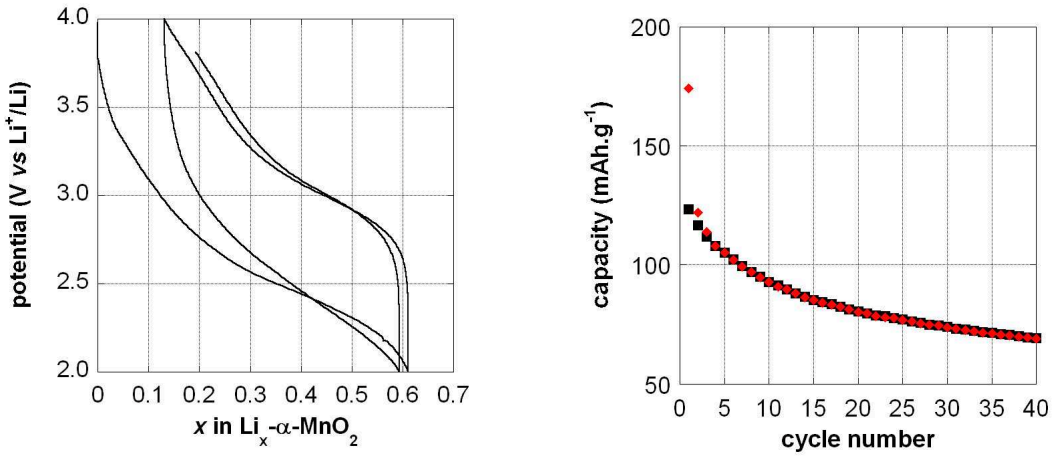
7.5 Cryptomélane, α-MnO_2

7.5.1 Etude en mode galvanostatique

Lors du cyclage entre 4,0 et 2,0 V d'une électrode à base de cryptomélane obtenue par médiamutation, la polarisation est d'environ 0,6 V (figure 7.5), plus élevée que pour les échantillons précédents. La capacité en première décharge de 180 mAh.g^{-1} (0,6 Li) est proche de celle observée par différents groupes pour des échantillons massifs de cryptomélane au potassium.[97] Une chute importante est observée lors du cyclage. Néanmoins, la capacité semble plus stable que pour les autres structures « mono-dimensionnelles ».

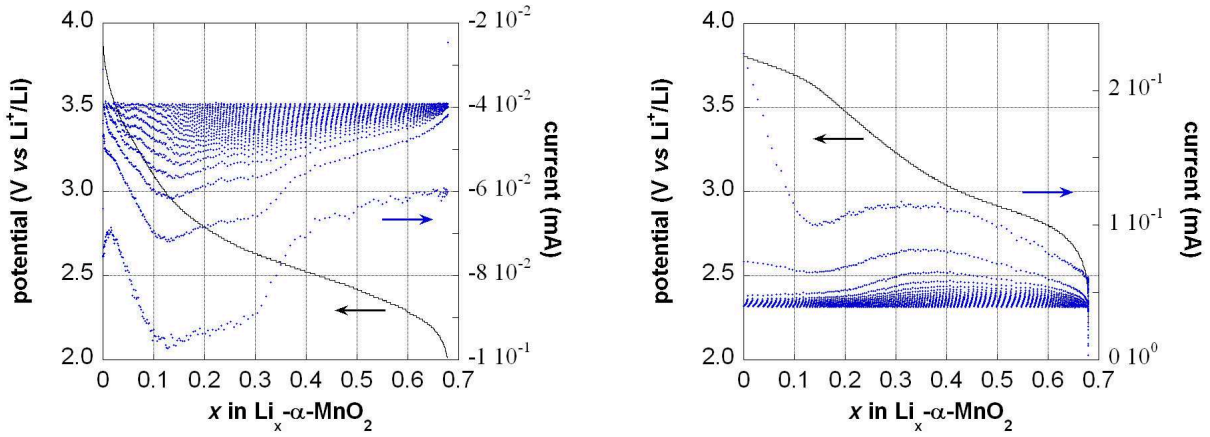
7.5.2 Etude en mode PITT

L'absence de plateau sur les courbes composition-potentiel décrites précédemment semble indiquer une transformation de type solution-solide lors de l'insertion-désinsertion. De façon à déterminer précisément la nature de la réaction électrochimique au cours du premier cycle



(a) (b)

FIG. 7.5 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (a) et tenue en cyclage (b) (régime $C/10$) pour le cryptomélane obtenu par médiamutation, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, pH initial 2,0, 95 °C, 7 jours ; tenue en cyclage (b) pour $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$, pH initial 0,6, 95 °C, 7 jours.*



(a) première décharge. (b) première charge.

FIG. 7.6 – *Courbes de titration potentiostatique des premières décharge et charge (régime $C/100$, $\Delta E = 10$ mV) pour le cryptomélane obtenu par médiamutation, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, pH initial 2,0, 95 °C, 7 jours.*

de charge / décharge, la méthode de titrage potentiostatique a été appliquée à une électrode composite cryptomélane / carbone. (figure 7.6). Une décroissance diffusionnelle du courant vers une valeur limite de 0 mA à chaque palier de potentiel indique que la transformation est effectivement de type solution-solide. Ce résultat contraste avec ceux décrits par Thackeray, supposant que l'insertion a lieu en deux étapes lors de la première décharge : la première à potentiel élevé ($\sim$ 3 V) correspondant à une réaction topotactique et la deuxième ($\sim$ 2,5 V)

correspondant à une transformation biphasique.[95] Au contraire, comme pour notre étude, Ohzuku *et al.* ont décrit une transformation topotactique lors de l'insertion électrochimique pour des échantillons massifs de cryptomélane contenant des ions K^+, Rb^+ ou NH_4^+.[97]

7.5.3 DRX *in situ*

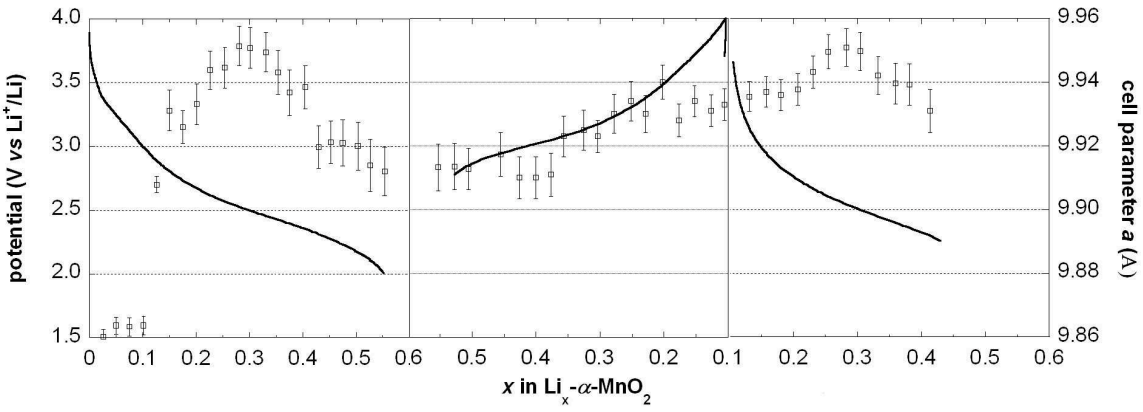
La diffraction *in situ* des rayons X au cours de l'insertion-désinsertion renseigne sur la nature de la transformation. Le déplacement continu des pics du cryptomélane confirme que la transition est de type solution-solide. Au cours du cyclage, tous les pics peuvent être indexés selon la maille quadratique de la phase cryptomélane, indiquant que la transformation est topotactique avec préservation de la structure mono-dimensionnelle. Néanmoins, la diminution de l'intensité des pics lors de la première décharge montre que la taille de cristallite diminue lors de l'insertion. Cette évolution est réversible, avec l'augmentation du rapport signal / bruit et l'affinement des pics lors de la charge suivante. La variation des paramètres et du volume de maille n'est pas monotone (figure 7.7). On peut ainsi distinguer 3 zones en première décharge :

1. Pour $\mathbf{x \leq 0{,}1}$, l'augmentation du volume de maille est essentiellement due à l'augmentation du paramètre c, tandis que le paramètre a varie très peu. Cette première zone correspond à un événement sur la courbe potentiométrique à 3,3 V. Cet épaulement n'est pas observé de façon systématique d'un échantillon à l'autre (voir figure 7.5).
2. A $\mathbf{x \simeq 0{,}1}$, le paramètre a augmente brutalement. Le paramètre c augmente continument, tandis que a atteint un maximum à 0,3, avec une variation relative de 0,9 %. La dilatation de la maille à $x = 0{,}3$ est de 2,5 %.
3. La troisième zone, pour $\mathbf{x \geq 0{,}3}$, correspond à une diminution du paramètre a et du volume de maille. Néanmoins, pour $x = 0{,}6$, la maille est dilatée de 1,4 % par rapport au volume initial.

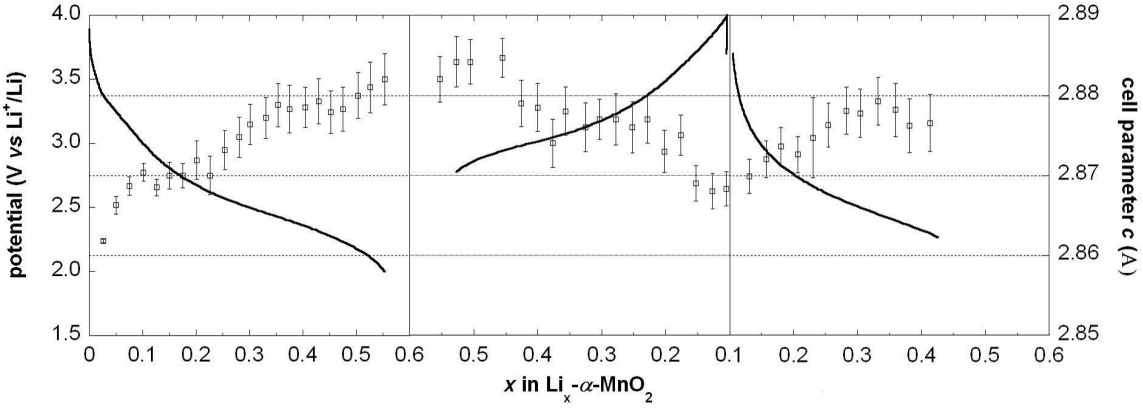
Les deux dernières zones décrites correspondent à des processus réversibles lors de la charge et de la deuxième décharge. Au contraire, la première zone n'est pas observée lors des cycles successifs.

L'apparition non systématique de la zone 1 rend délicate son interprétation. Comme cela sera décrit plus loin, l'échantillon étudié, synthétisé à pH initial 6,0, donc en milieu peu acide (pH d'évolution 1,3), présente un rapport (diamètre évalué par TEM) / (diamètre de cristallite) ($\frac{\varnothing_{TEM}}{\varnothing_{DRX}}$) élevé, indiquant un taux de défauts important.[5] La zone 1 n'est pas observée pour des échantillons à taux de cations ($\frac{K}{Mn}$) et taux d'hydratation ($\frac{H_2O}{Mn}$) comparables et présentant des tailles de particules plus petites ou un nombre moins important de défauts

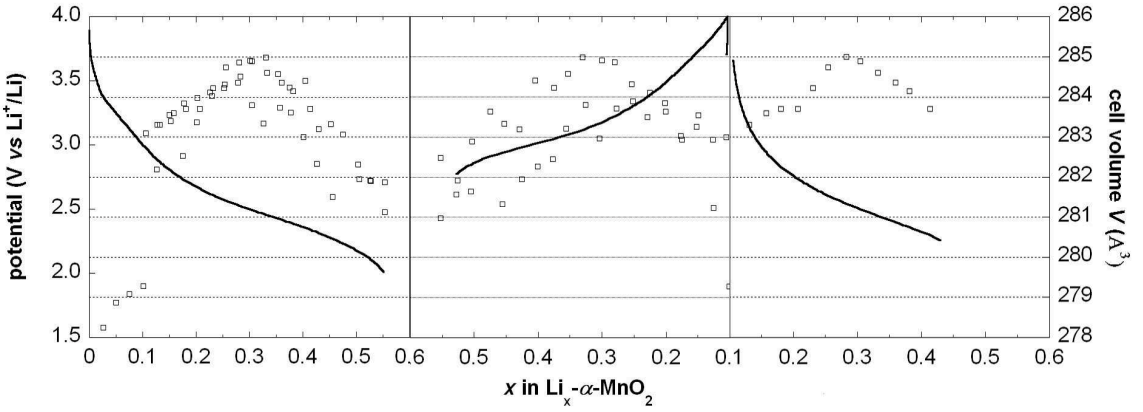
5. La proportion de défauts est liée au mécanisme de croissance par attachement orienté et aux conditions de croissance. Ceux-ci sont étudiés en détail partie IV, chapitre 2, page 137.



(a) Paramètre a perpendiculaire aux tunnels.



(b) Paramètre c parallèle aux tunnels.



(c) Volume de la maille quadratique.

FIG. 7.7 – *Etude DRX in situ (régime $C/100$, première décharge, première charge, deuxième décharge) pour un échantillon de cryptomélane obtenu par médiamutation, $\frac{Mn}{S} = \frac{2}{3}$, pH initial 6,0, 95 ^oC, 7 jours : $AOS = 3{,}78$, $\frac{K}{Mn} = 0{,}12$, $\frac{H_2O}{Mn} = 0{,}27$.*

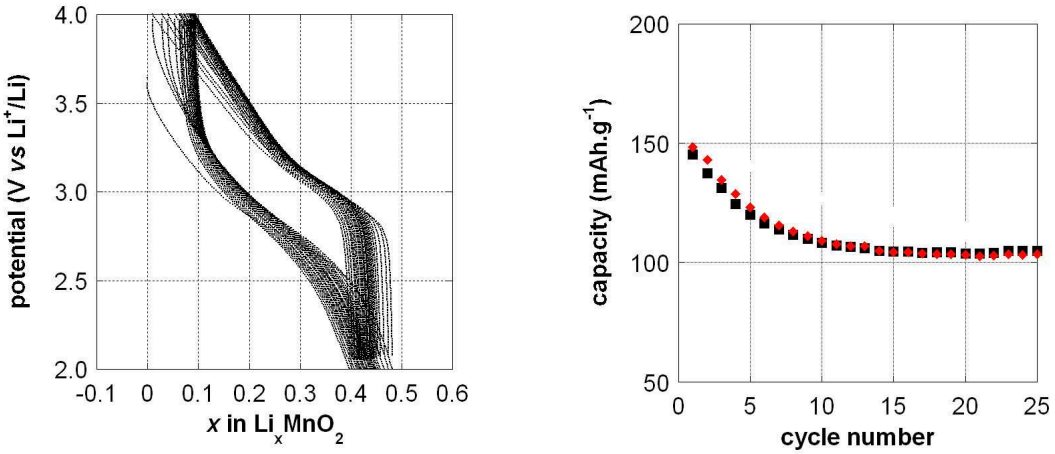
(milieu d'évolution plus acide). Il est donc possible que la présence de la zone 1 soit liée à une quantité importante de défauts.

L'insertion du lithium lors d'une transition de type solution-solide s'accompagne généralement d'une dilatation de la maille, en accord avec le comportement observé dans la zone 2.

Dans le cas général des oxydes de manganèse et de leurs dérivés lithiés, les changements structuraux observés au cours de la lithiation / délithiation électrochimique ou chimique sont issus de l'effet Jahn-Teller pour les ions Mn^{3+}. Plusieurs études précédentes rapportent ainsi qu'un effet Jahn-Teller coopératif est observé lorsque la proportion en manganèse (III) est supérieure à 50 %. Ce phénomène peut être à l'origine d'une modification de la symétrie de la structure. En particulier dans les systèmes spinelle Li-Mn-O à température ambiante, Mn_3O_4 ($AOS = 2{,}66$) a une symétrie quadratique ($\frac{c}{a} = 1{,}16$) tandis que $LiMn_3O_4$ ($AOS = 2{,}33$) se rapproche d'une symétrie cubique ($\frac{c}{a} = 1{,}05$).[92,95] Le degré d'oxydation moyen du manganèse dans le composé étudié ici est de 3,78 et correspond à une composition $Mn^{3+}_{0,22}Mn^{4+}_{0,78}$. La composition intermédiaire $Mn^{3+}_{0,50}Mn^{4+}_{0,50}$, correspondant à un AOS de 3,50, est obtenue pour un taux d'insertion de $x = 0{,}28$, assimilable à 0,3 en prenant en compte l'erreur expérimentale pour la détermination de l'AOS. La frontière entre les zones 2 et 3 et la diminution de a et du volume de maille lors de l'insertion est donc observée lorsque la proportion en ions Mn^{3+} dépasse la valeur de 50 %. La variation non monotone du paramètre a peut donc être due à l'apparition d'un effet Jahn-Teller coopératif qui, dans le cas du cryptomélane, n'engendre pas de modification de la symétrie. Ces résultats contrastent avec ceux de Ohzuku *et al.* pour du cryptomélane massif avec des études de DRX *ex situ* qui montrent une augmentation monotone de a au cours de l'insertion, alors que c est constant.[97] La petite taille des particules décrites dans cette section ($\oslash = 26$ nm) pourrait être à l'origine de cette différence. Néanmoins, la nature exacte de la déformation, en particulier la distribution des ions Mn^{3+} et la raison pour laquelle une diminution du volume de maille est observée, ne sont pas encore comprises.

7.6 Birnessite, δ-MnO_2

Le cyclage entre 4,0 et 2,0 V pour la birnessite obtenue par médiamutation en milieu initial acide indique l'insertion réversible de 0,35 Li, soit une capacité stabilisée à 100 $mAh.g^{-1}$, plus faible que celle rapportée pour un échantillon obtenu par voie sol-gel.[98] Bach *et al.* ont expliqué la bonne réversibilité du système par le rôle « tampon » de la couche d'eau inter-lamellaire qui apporte une « élasticité » par l'intermédiaire d'une réorganisation réversible du réseau de liaisons hydrogène lors de l'insertion-désinsertion. Nous montrons dans la cinquième partie, chapitre 2, page 191, que la texture et l'organisation hiérarchique du matériau peuvent aussi avoir une influence importante sur le comportement électrochimique de la birnessite. L'interprétation du comportement électrochimique sera alors détaillée.



(a) (b)

FIG. 7.8 – *Courbe potentiel-composition en mode galvanostatique (a) et tenue en cyclage (b) (régime $C/10$) pour la birnessite obtenue par médiamutation, $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$, pH initial 2,0, 95 °C, 7 jours.*

7.7 Conclusion

Les phases de degrés d'oxydation IV ou III-IV présentent en première décharge une capacité d'environ 0,7 Li par manganèse, soit environ 200 mAh.g^{-1}. En prenant en compte la proportions d'ions Mn^{4+} pour chacune des phases, la totalité du manganèse (IV) n'est pas réduite en manganèse (III). Malgré la capacité initiale relativement élevée, une chute est observée au deuxième cycle et seulement 0,4 Li est inséré réversiblement lors des cycles suivants, soit une capacité d'environ 120 mAh.g^{-1}. Il est évident que ces matériaux ne font pas partie des plus performants pour d'éventuelles applications. Néanmoins, trois phases retiennent l'attention. Tout d'abord la structure pyrolusite, qui est connue à l'état massif pour être inerte vis-à-vis de l'insertion après le premier cycle, présente ici une réversibilité non négligeable sur le deuxième cycle, donnant la première indication qu'une diminution de la taille des particules d'oxydes de manganèse peut conduire à une amélioration des propriétés, dépendant du type structural. La deuxième phase d'intérêt est le cryptomélane, dont la capacité est relativement élevée, malgré la présence de gros cations dans les cavités qui pourraient limiter la diffusion des ions Li^+. D'autre part, cette structure présente la particularité d'accommoder l'effet Jahn-Teller sans modification irréversible de la structure. Enfin, la structure birnessite semble présenter une réversibilité importante. L'ensemble de ces structures et l'influence de la texture et de l'architecture sur leur comportement électrochimique seront étudiées dans les parties suivantes.

Chapitre 8

Conclusion

L'objectif de cette partie a tout d'abord résidé dans la description et la rationalisation des phénomènes permettant le contrôle de la structure des (oxyhydr)oxydes de manganèse. Les réactions de médiamutation et d'oxydation mettant en jeu le manganèse (II) doivent être traitées de façon particulière, car la distinction selon deux types de conditions initiales est intrinsèque à ces voies de synthèse : les conditions initiales acides (pH < 8) impliquent l'ion hexaaquo $[Mn(OH_2)_6]^{2+}$ alors que les conditions initiales basiques (pH ≥ 8) mettent en jeu le solide $Mn(OH)_2$. La réunion des résultats de la médiamutation et de l'oxydation permet d'établir des schémas décrivant les paramètres clés pour l'obtention des différentes phases, en fonction des conditions initiales et des conditions d'évolution :

1. Dans le cas des réactions en milieu initial basique (figure 8.1(a)), les conditions oxydo-réductrices permettent de contrôler le degré d'oxydation du composé final, en accord avec le diagramme de Pourbaix. Des conditions d'évolution fortement basiques (pH 11) limitent la solubilisation des espèces du manganèse et favorisent la transformation *in situ* de la pyrochroïte vers la birnessite. Ce processus préserve la forme plaquettaire des particules initiales. Lorsque la réaction s'accompagne d'une forte acidification, l'évolution favorise les phénomènes de dissolution-cristallisation et conduit à une forte reconstruction structurale et morphologique, jusqu'à l'obtention de baguettes de cryptomélane.
2. Dans le cas des réactions en milieu initial acide (figure 8.1(b)), le précipité initial est peu ordonné. Des conditions d'évolution basiques limitent la réorganisation du solide et conduisent à la birnessite. Pour des conditions d'évolution acides, la solubilité plus importante du manganèse favorise les phénomènes de dissolution-cristallisation et donc une forte réorganisation. Les conditions très acides stabilisent fortement la structure cryptomélane. Pour les conditions acido-basiques « intermédiaires » (pH d'évolution 1), d'autres paramètres rentrent en jeu. En particulier, l'influence importante du contre-cation sur la réorganisation du solide traduit encore une fois des processus de dissolution-cristallisation pour les transformations entre structures anisotropes

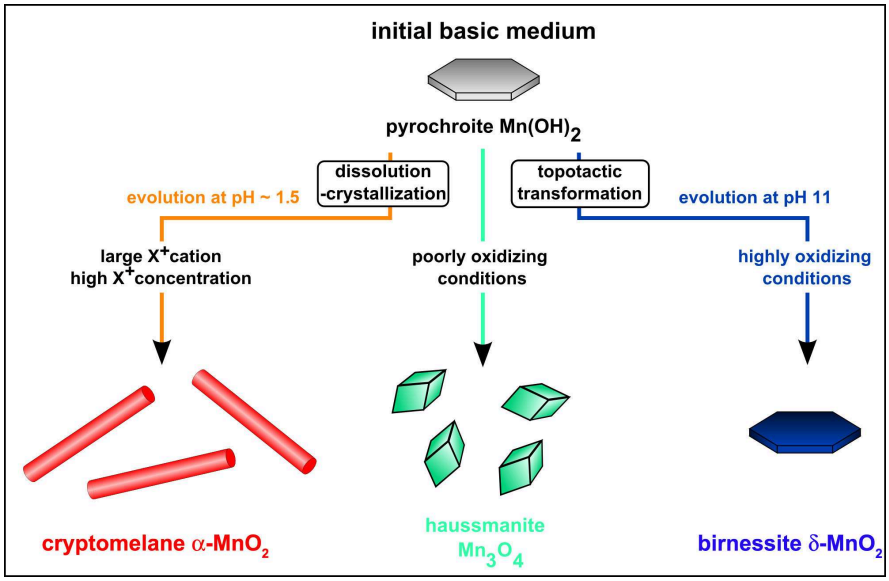
denses (γ et β) et peu denses (cryptomélane). Pour la transformation entre structures denses $\gamma \rightarrow \beta$, la forte augmentation de la taille des particules et l'accélération de la réaction par la diminution du pH semblent aussi indiquer un mécanisme de dissolution-cristallisation.

La réduction du permanganate par des réducteurs puissants conduit à des phases pures manganite et hausmannite. Il convient alors de remarquer qu'en accord avec le diagramme de Pourbaix, ces structures contenant les degrés d'oxydation II et III sont obtenues en milieu d'évolution basique. Le contrôle de la température d'évolution permet de bloquer ou d'activer cinétiquement les réactions de réduction.

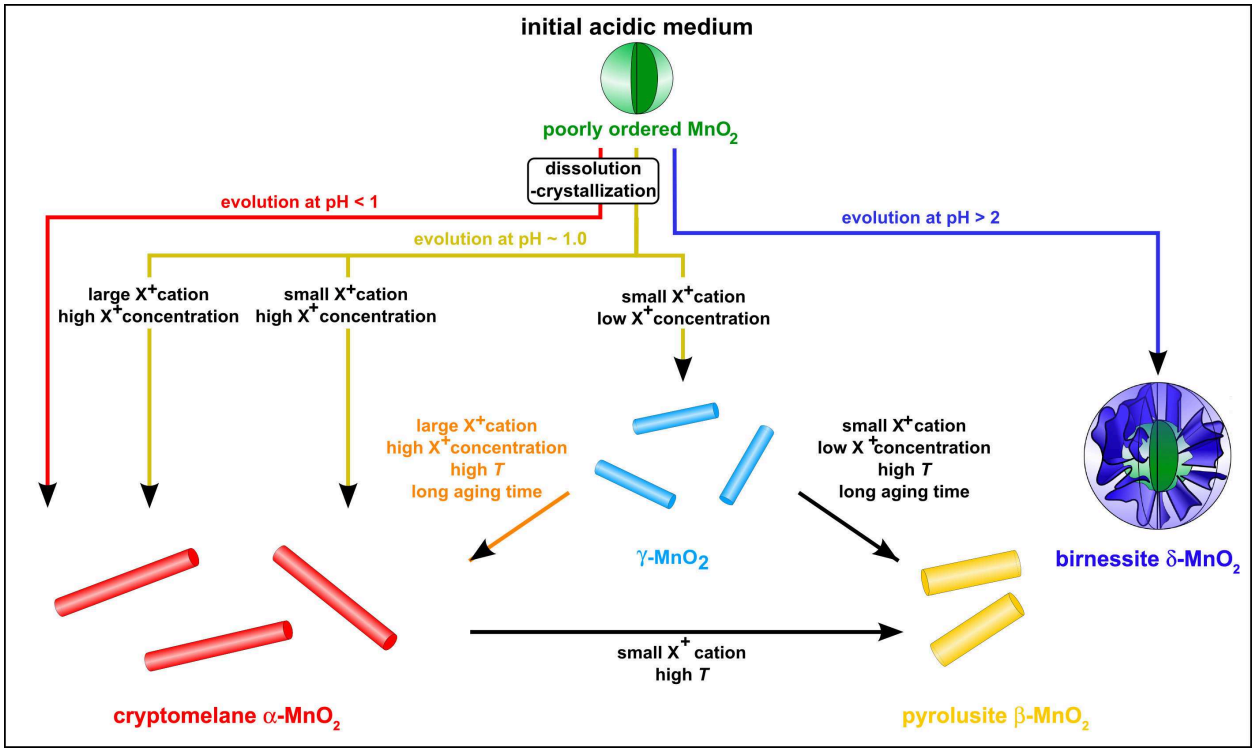
Le second objectif de cette partie a été la description et la comparaison des comportements électrochimiques des différentes phases en tant qu'électrodes positives pour batteries au lithium. Nous avons ainsi mis en évidence un large panel de phases aux comportements distincts, qu'il s'agisse de structures tri- (type spinelle Mn_3O_4), bi- (birnessite) ou « mono-dimensionnelles » (γ-, β-MnO_2 et cryptomélane). En particulier la taille des cavités des structures cryptomélane, γ-MnO_2 et pyrolusite a une influence forte sur la capacité du matériau à accommoder non seulement les répulsions électrostatiques entre ions Li^+ / Li^+ et Li^+ / $Mn^{3+/4+}$, mais aussi l'effet Jahn-Teller pour des taux de décharge importants.

Néanmoins, si du point de vue de l'élaboration du matériau certains mécanismes ont été élucidés, le contrôle de la taille et de la forme des particules n'a été abordé que succinctement. Par exemple, des particules de hausmannite et de manganite de différentes tailles ont été obtenues selon la voie de synthèse (médiamutation ou réduction),[1] tandis que les processus conduisant à des boules de birnessite à texture spongieuse n'ont pas été étudiés. Par ailleurs, le comportement électrochimique de la pyrolusite, avec une cyclabilité améliorée par rapport à la littérature, semble indiquer qu'une diminution de la taille des particules pourrait fortement modifier les propriétés du matériau. En définitive, l'étude précise des mécanismes de croissance, afin d'ajuster la taille des particules, est particulièrement importante pour le contrôle des propriétés et fait l'objet de la partie suivante.

1. Voir figures pages 56 et 93.



(a) Milieu initial basique.



(b) Milieu initial acide.

FIG. 8.1 – *Schémas décrivant les paramètres clés pour le contrôle structural et morphologique entre les différentes phases pour les synthèses par médiamutation et oxydation à partir d'un milieu initial basique (a) ou acide (b). Les flèches orange sont mises en évidence par la réaction d'oxydation étudiée au chapitre 5.*

Bibliographie

[1] Chang, Y. Q.; Yu, D. P.; Long, Y.; Xu, J.; Luo, X. H.; Ye, R. C. *Large-Scale Fabrication of Single-Crystalline Mn_3O_4 Nanowires via Vapor Phase Growth. J. Cryst. Growth* **2005,** *279,* 88-92.

[2] Na, C. W.; Han, D. S.; Kim, D. S.; Park, J.; Jeon, Y. T.; Lee, G.; Jung, M.-H. *Ferromagnetism of MnO and Mn_3O_4 nanowires. Appl. Phys. Lett.* **2005,** *87,* 142504-3.

[3] Liu, Y.; Liu, Z.; Wang, G. *Preparation of Mn_3O_4 Nanowires by Calcining the Precursor Powders Synthesized in a Novel Inverse Microemulsion. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2003,** *76,* 1117-1120.

[4] Wang, W.; Xu, C.; Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, C. *Preparation of Smooth Single-Crystal Mn_3O_4 Nanowires. Adv. Mater.* **2002,** *14,* 837-840.

[5] Ahmad, T.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. *Nanorods of Manganese Oxalate: a Single Source Precursor to Different Manganese Oxide Nanoparticles (MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4). J. Mater. Chem.* **2004,** *14,* 3406-3410.

[6] Shao, C.; Guan, H.; Liu, Y.; Li, X.; Yang, X. *Preparation of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanofibers via an Electrospinning Technique. J. Solid State Chem.* **2004,** *177,* 2628-2631.

[7] Folch, B.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guerin, C.; Reibel, C. *Synthesis of MnOOH Nanorods by Cluster Growth Route from $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_n]$ (R=CH_3, C_2H_5). Rational Conversion of MnOOH into Mn_3O_4 or MnO_2 Nanorods. J. Solid State Chem.* **2005,** *178,* 2368-2375.

[8] Du, G. H.; Yuan, Z. Y.; Van Tendeloo, G. *Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Manganese Oxide Nanowires. Appl. Phys. Lett.* **2005,** *86,* 063113-3.

[9] Folch, B.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guérin, C.; Mehdi, A.; Reyé, C. *Formation of Mn_3O_4 Nanoparticles from the Cluster $[Mn_{12}O_{12}(C_2H_5COO)_{16}(H_2O)_3]$ Anchored to Hybrid Mesoporous Silica. J. Mater. Chem.* **2004,** *14,* 2703-2711.

[10] Jiao, F.; Harrison, A.; Hill, A. H.; Bruce, P. G. *Mesoporous Mn_2O_3 and Mn_3O_4 with Crystalline Walls. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 4063-4066.

[11] Seo, W. S.; Jo, H. H.; Lee, K.; Kim, B.; Oh, S. J.; Park, J. T. *Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn_3O_4 and MnO Nanoparticles. Angew. Chem., Int. Ed.* **2004,** *43,* 1115-1117.

[12] Lei, S.; Tang, K.; Fang, Z.; Zheng, H. *Ultrasonic-Assisted Synthesis of Colloidal Mn_3O_4 Nanoparticles at Normal Temperature and Pressure. Cryst. Growth Des.* **2006,** *6,* 1757-1760.

[13] Yang, L.-X.; Zhu, Y.-J.; Tong, H.; Wang, W.-W.; Cheng, G.-F. *Low Temperature Synthesis of Mn_3O_4 Polyhedral Nanocrystals and Magnetic Study. J. Solid State Chem.* **2006,** *179,* 1225-1229.

[14] Pike, J.; Hanson, J.; Zhang, L.; Chan, S.-W. *Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite (Mn_3O_4). Chem. Mater.* **2007,** *19,* 5609-5616.

[15] Vázquez-Olmos, A.; Redon, R.; Rodriguez-Gattorno, G.; Esther Mata-Zamora, M.; Morales-Leal, F.; Fernandez-Osorio, A. L.; Saniger, J. M. *One-Step Synthesis of Mn_3O_4 Nanoparticles: Structural and Magnetic Study. J. Colloid Interf. Sci.* **2005,** *291,* 175-180.

[16] Ocaña, M. *Uniform Particles of Manganese Compounds Obtained by Forced Hydrolysis of Manganese(II) Acetate. Colloid Polymer Sci.* **2000,** *278,* 443-449.

[17] Wang, N.; Guo, L.; He, L.; Cao, X.; Chen, C.; Wang, R.; Yang, S. *Facile Synthesis of Monodisperse Mn_3O_4 Tetragonal Nanoparticles and Their Large-Scale Assembly into Highly Regular Walls by a Simple Solution Route. Small* **2007,** *3,* 606-610.

[18] Bilecka, I.; Djerdj, I.; Niederberger, M. *One-minute Synthesis of Crystalline Binary and Ternary Metal Oxide Nanoparticles. Chem. Commun.* **2008,** 886-888.

[19] Moon, J.; Awano, M.; Takagi, H.; Fujishiro, Y. *Synthesis of Nanocrystalline Manganese Oxide Powders: Influence of Hydrogen Peroxide on Particle Characteristics. J. Mater. Res.* **1999,** *14,* 4594-4601.

[20] Weixin, Z.; Cheng, W.; Xiaoming, Z.; Yi, X.; Yitai, Q. *Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Mn_3O_4 by a Solvothermal Method. Solid State Ionics* **1999,** *117,* 331-335.

[21] Djerdj, I.; Arcon, D.; Jaglicic, Z.; Niederberger, M. *Nonaqueous Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles, Structural Characterization, and Magnetic Properties. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 3614-3623.

[22] Rabiei, S.; Miser, D. E.; Lipscomb, J. A.; Saoud, K.; Gedevanishvili, S.; Rasouli, F. *Conversion of Hausmanite (Mn_3O_4) Particules to Nano-fibrous Manganite (MnOOH) at Ambient Conditions. J. Mater. Sci.* **2005,** *40,* 4995-4998.

[23] Zhang, Y. C.; Qiao, T.; Hu, X. Y.; Zhou, W. D. *Simple Hydrothermal Preparation of γ-MnOOH Nanowires and their Low-Temperature Thermal Conversion to β-MnO_2 Nanowires. J. Cryst. Growth* **2005,** *280,* 652-657.

[24] Zhang, Y.; Liu, Y.; Guo, F.; Hu, Y.; Liu, X.; Qian, Y. *Single-Crystal Growth of MnOOH and β-MnO_2 Microrods at Lower Temperatures. Solid State Commun.* **2005,** *134,* 523-527.

[25] Xi, G.; Peng, Y.; Zhu, Y.; Xu, L.; Zhang, W.; Yu, W.; Qian, Y. *Preparation of β-MnO_2 Nanorods through a γ-MnOOH Precursor Route. Mater. Res. Bull.* **2004,** *39,* 1641-1648.

[26] Crisostomo, V. M. B.; Ngala, J. K.; Alia, S.; Dobley, A.; Morein, C.; Chen, C.-H.; Shen, X.; Suib, S. L. *New Synthetic Route, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Nanosized Manganite. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 1832-1839.

[27] Sharma, P. K.; Whittingham, M. S. *The role of Tetraethyl Ammonium Hydroxide on the Phase Determination and Electrical Properties of γ-MnOOH Synthesized by Hydrothermal. Mater. Lett.* **2001,** *48,* 319-323.

[28] Zheng, D.; Yin, Z.; Zhang, W.; Tan, X.; Sun, S. *Novel Branched γ-MnOOH and β-MnO_2 Multipod Nanostructures. Cryst. Growth Des.* **2006,** *6,* 1733-1735.

[29] Sun, X.; Ma, C.; Wang, Y.; Li, H. *Preparation and Characterization of MnOOH and β-MnO_2 Whiskers. Inorg. Chem. Commun.* **2002,** *5,* 747-750.

[30] Zhang, L.; Liu, Z.-H.; Lv, H.; Tang, X.; Ooi, K. *Shape-Controllable Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured Manganese Oxides. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 8418-8423.

[31] Hill, L. I.; Verbaere, A.; Guyomard, D. *MnO_2 (α-, β, γ-) Compounds Prepared by Hydrothermal-Electrochemical Synthesis: Characterization, Morphology, and Lithium Insertion Behavior. J. Power Sources* **2003,** *119-121,* 226-231.

[32] Li, W.-N.; Yuan, J.; Shen, X.-F.; Gomez-Mower, S.; Xu, L.-P.; Sithambaram, S.; Aindow, M.; Suib, S. L. *Hydrothermal Synthesis of Structure- and Shape-Controlled Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials. Adv. Funct. Mater.* **2006,** *16,* 1247-1253.

[33] Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Xie, Y. *Rational Growth of Various α-MnO_2 Hierarchical Structures and β-MnO_2 Nanorods via a Homogeneous Catalytic Route. Cryst. Growth Des.* **2005,** *5,* 1953-1958.

[34] Cheng, F.; Zhao, J.; Song, W.; Li, C.; Ma, H.; Chen, J.; Shen, P. *Facile Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures of Novel Shapes and their Application in Bateries. Inorg. Chem.* **2006,** *45,* 2038-2044.

[35] Tang, B.; Wang, G.; Zhuo, L.; Ge, J. *Novel Dandelion-like β-Manganese Dioxide Microstructures and their Magnetic Properties. Nanotechnology* **2006,** *17,* 947-951.

[36] Li, W.-N.; Yuan, J.; Gomez-Mower, S.; Sithambaram, S.; Suib, S. L. *Synthesis of Single Crystal Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve (OMS) Nanostructures with Tunable Tunnels and Shapes. J. Phys. Chem. B* **2006,** *110,* 3066-3070.

[37] Jiao, F.; Bruce, P. G. *Mesoporous Crystalline β-MnO_2: a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 657-660.

[38] Luo, J.-Y.; Zhang, J.-J.; Xia, Y.-Y. *Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous β-MnO_2. Chem. Mater.* **2006,** *18,* 5618-5623.

[39] Wang, X.; Li, Y. *Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α- and β-MnO_2 Single Crystal Nanowires. J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124,* 2880-2881.

[40] Wang, X.; Li, Y. *Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods. Chem. - Eur. J.* **2003,** *9,* 300-306.

[41] Xiong, Y.; Xie, Y.; Li, Z.; Wu, C. *Growth of Well-Aligned γ-MnO_2 Monocrystalline Nanowires through a Coordination-Polymer-Precursor Route. Chem. - Eur. J.* **2003,** *9,* 1645-1651.

[42] Yuan, J.; Laubernds, K.; Zhang, Q.; Suib, S. L. *Self-Assembly of Microporous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Hexagonal Flakes into Mesoporous Hollow Nanospheres. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 4966-4967.

[43] Dai, J.; Li, S. F. Y.; Siow, K. S.; Gao, Z. *Synthesis and Characterization of the Hollandite-Type MnO_2 as a Cathode Material in Lithium Batteries. Electrochim. Acta* **2000,** *45,* 2211-2217.

[44] Kijima, N.; Ikeda, T.; Oikawa, K.; Izumi, F.; Yoshimura, Y. *Crystal Structure of an Open-Tunnel Oxide α-MnO_2 Analyzed by Rietveld Refinements and MEM-Based Pattern Fitting. J. Solid State Chem.* **2004,** *177,* 1258-1267.

[45] Kijima, N.; Takahashi, Y.; Akimoto, J.; Awaka, J. *Lithium Ion Insertion and Extraction Reactions with Hollandite-Type Manganese Dioxide Free from any Stabilizing Cations in its Tunnel Cavity. J. Solid State Chem.* **2005,** *178,* 2741-2750.

[46] Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Yang, Q.; Xie, Y. *One-Step Solution-Based Catalytic Route to Fabricate Novel α-MnO_2 Hierarchical Structures on a Large Scale. Chem. Commun.* **2005,** 918-920.

[47] Yuan, J.; Li, W.-N.; Gomez, S.; Suib, S. L. *Shape-Controlled Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 14184-14185.

[48] Song, X. C.; Zhao, Y.; Zheng, Y. F. *Synthesis of MnO_2 Nanostructures with Sea Urchin Shapes by a Sodium Dodecyl Sulfate-Assisted Hydrothermal Process. Cryst. Growth Des.* **2007,** *7,* 159-162.

[49] Chen, H.; Dong, X.; Shi, J.; Zhao, J.; Hua, Z.; Gao, J.; Ruan, M.; Yan, D. *Templated Synthesis of Hierarchically Porous Manganese Oxide with a Crystalline Nanorod Framework and its High Electrochemical Performance. J. Mater. Chem.* **2007,** *17,* 855-860.

[50] Villegas, J. C.; Garces, L. J.; Gomez, S.; Durand, J. P.; Suib, S. L. *Particle Size Control of Cryptomelane Nanomaterials by Use of H_2O_2 in Acidic Conditions. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 1910-1918.

[51] Yang, L.-X.; Zhu, Y.-J.; Wang, W.-W.; Tong, H.; Ruan, M.-L. *Synthesis and Formation of Nanoneedles and Nanorods of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Using Ionic Liquid. J. Phys. Chem. B* **2006,** *110,* 6609-6614.

[52] Chen, Y.; Liu, C.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Preparation of Single-Crystal α-MnO_2 Nanorods and Nanoneedles from Aqueous Solution. J. Alloys Compounds* **2005,** *397,* 282-285.

[53] Ching, S.; Roark, J. L.; Duan, N.; Suib, S. L. *Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. Chem. Mater.* **1997,** *9,* 750-754.

[54] Liu, J.; Makwana, V.; Cai, J.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Effects of Alkali Metal and Ammonium Cation Templates on Nanofibrous Cryptomelane-type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2). J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 9185-9194.

[55] Chen, X.; Li, X.; Jiang, Y.; Shi, C.; Li, X. *Rational Synthesis of α-MnO_2 and γ-Mn_2O_3 Nanowires with the Electrochemical Characterization of α-MnO_2 Nanowires for Supercapacitor. Solid State Comm.* **2005,** *136,* 94-96.

[56] Ding, Y.-S.; Shen, X.-F.; Sithambaram, S.; Gomez, S.; Kumar, R.; Crisostomo, V. M. B.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 5382-5389.

[57] De Guzman, R. N.; Shen, Y. F.; Neth, E. J.; Suib, S. L.; O'Young, C. L.; Levine, S.; Newsam, J. M. *Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure. Chem. Mater.* **1994,** *6,* 815-821.

[58] Wang, X.; Li, Y. *Rational Synthesis of α-MnO_2 Single-crystal Nanorods. Chem. Commun.* **2002,** *7,* 764-765.

[59] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Morphology Control of Cryptomelane Type MnO_2 Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanisms in Aqueous Medium. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 5410-5417.

[60] Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi, K.; Tani, M.; Nakacho, Y. *Synthesis of Hollandite Type Manganese Dioxide with H^+ Form for Lithium Rechargeable Battery. Electrochem. Soc. Lett.* **1994,** *141,* 135-136.

[61] Zheng, Y.; Cheng, Y.; Bao, F.; Wang, Y.; Qin, Y. *Multiple Branched α-MnO_2 Nanofibers: A Two-Step Epitaxial Growth. J. Cryst. Growth* **2006,** *286,* 156-161.

[62] Muraoka, Y.; Chiba, H.; Atou, T.; Kikuchi, M.; Hiraga, K.; Syono, Y.; Sugiyama, S.; Yamamoto, S.; Grenier, J.-C. *Preparation of α-MnO_2 with an Open Tunnel. J. Solid State Chem.* **1999,** *144,* 136-142.

[63] Malinger, K. A.; Ding, Y.-S.; Sithambaram, S.; Espinal, L.; Gomez, S.; Suib, S. L. *Microwave Frequency Effects on Synthesis of Cryptomelane-Type Manganese Oxide and Catalytic Activity of Cryptomelane Precursor. J. Catal.* **2006,** *239,* 290-298.

[64] Ching, S.; Driscoll, P. F.; Kieltyka, K. S.; Marvel, M. R.; Suib, S. L. *Synthesis of a New Hollandite-Type Manganese Oxide with Framework and Interstitial Cr(III). Chem. Commun.* **2001,** 2486-2487.

[65] Yue, G. H.; Yan, P. X.; Yan, D.; Qu, D. M.; Fan, X. Y.; Wang, M. X.; Shang, H. T. *Solvothermal Route Synthesis of Single-Crystalline α-MnO_2 Nanowires. J. Cryst. Growth* **2006,** *294,* 385-388.

[66] Yang, X.; Tang, W.; Feng, Q.; Ooi, K. *Single Crystal Growth of Birnessite- and Hollandite-Type Manganese Oxides by a Flux Method. Cryst. Growth Des.* **2003,** *3,* 409-415.

[67] Nyutu, E. K.; Chen, C.-H.; Sithambaram, S.; Crisostomo, V. M. B.; Suib, S. L. *Systematic Control of Particle Size in Rapid Open-Vessel Microwave Synthesis of K-OMS-2 Nanofibers. J. Phys. Chem. C* **2008,** *112,* 6786-6793.

[68] Subramanian, V.; Zhu, H.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wei, B. *Hydrothermal Synthesis and Pseudo-capacitance Properties of MnO_2 Nanostructures. J. Phys. Chem. B* **2005,** *109,* 20207-20214.

[69] Yang, D. S.; Wang, M. K. *Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. Chem. Mater.* **2001,** *13,* 2589-2594.

[70] Ma, Y.; Luo, J.; Suib, S. L. *Syntheses of Birnessites Using Alcohols as Reducing reagents: Effects of Synthesis Parameters on the Formation of Birnessites. Chem. Mater.* **1999,** *11,* 1972-1979.

[71] Luo, J.; Huang, A.; Park, S. H.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L. *Crystallization of Sodium-Birnessite and Accompanied Phase Transformation. Chem. Mater.* **1998,** *10,* 1561-1568.

[72] Ching, S.; Landigran, J. A.; Jorgensen, M. L.; Duan, N.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Sol-Gel Synthesis of Birnessite from $KMnO_4$ and Sugars. Chem. Mater.* **1995,** *7,* 1604-1606.

[73] Ching, S.; Petrovay, D. J.; Jorgensen, M. L.; Suib, S. L. *Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. Inorg. Chem.* **1997,** *36,* 883-890.

[74] Prieto, O.; Arco, M. D.; Rives, V. *Characterisation of K, Na, and Li Birnessites Prepared by Oxidation with H_2O_2 in a Basic Medium. Ion Exchange Properties and Study of the Calcined Products. J. Mater. Sci.* **2003,** *38,* 2815-2824.

[75] Brock, S. L.; Sanabria, M.; Suib, S. L.; Urban, V.; Thiyagarajan, P.; Potter, D. I. *Particle Size Control and Self-Assembly Processes in Novel Colloids of Nanocrystalline Manganese Oxide. J. Phys. Chem. B* **1999,** *103,* 7416-7428.

[76] Shen, Y. F.; Zerger, R. P.; De Guzman, R. N.; Suib, S. L.; McCurdy, L.; Potter, D. I.; O'Young, C. L. *Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves : Preparation, Characterization and Applications. Science* **1993,** *260,* 511-515.

[77] Yan, D.; Yan, P. X.; Yue, G. H.; Liu, J. Z.; Chang, J. B.; Yang, Q.; Qu, D. M.; Geng, Z. R.; Chen, J. T.; Zhang, G. A.; Zhuo, R. F. *Self-Assembled Flower-Like Hierarchical Spheres and Nanobelts of Manganese Oxide by Hydrothermal Method and Morphology Control of them. Chem. Phys. Lett.* **2007,** *440,* 134-138.

[78] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Nassif, N.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *A Core-Corona Hierarchical Manganese Oxide and its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism. Angew. Chem., Int. Ed.* **2008,** *47,* 6441-6444.

[79] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Structural and Morphological Control of Manganese Oxide Nanoparticles upon Soft Aqueous Precipitation through Mn^{2+} / MnO_4^- reaction. Soumis.*

[80] Shen, X.-F.; Ding, Y.-S.; Liu, J.; Cai, J.; Laubernds, K.; Zerger, R. P.; Vasiliev, A.; Aindow, M.; Suib, S. L. *Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials. Adv. Mater.* **2005,** *17,* 805-809.

[81] Fritsch, S.; Post, J. E.; Navrotsky, A. *Energetics of Low-temperature Polymorphs of Manganese Dioxide and Oxyhydroxide. Geochim. Cosmochim. Acta* **1997,** *61,* 2613-2616.

[82] Fritsch, S.; Post, J. E.; Suib, S. L.; Navrotsky, A. *Thermochemistry of Framework and Layer Manganese Dioxide Related Phases. Chem. Mater.* **1998,** *10,* 474-479.

[83] Laberty, C.; Suib, S. L.; Navrotsky, A. *Effect of Framework and Layer Substitution in Manganese Dioxide Related Phases on the Energetics. Chem. Mater.* **2000,** *12,* 1660-1665.

[84] Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Lanson, B. *Structure of the Synthetic K-Rich Phyllomanganate Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$: Substructures of K-rich Birnessite from 1000 ^oC Experiment. Microporous Mesoporous Mater.* **2007,** *98,* 267-282.

[85] Post, J. E.; Veblen, D. R. *Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. Am. Miner.* **1990,** *75,* 477-489.

[86] 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 ^oC Experiment. Chem. Mater.* **2003,** *15,* 4666-4678.

[87] Gaillot, A.-C.; Lanson, B.; Drits, V. A. *Structure of Birnessite Obtained from Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 2959-2975.

[88] Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Iron Oxide Chemistry. From Molecular Cluster to Extended Solid Networks. Chem. Commun.* **2004,** 481-487.

[89] Tu, S.; Racz, G. J.; Goh, T. B. *Transformations of Synthetic Birnessite as Affected by pH and Manganese Concentration. Clays Clay Miner.* **1994,** *42,* 321-330.

[90] Stumm, W.; Sulzberger, B. *The Cycling of Iron in Natural Environments: Considerations based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes. Geochim. Cosmochim. Acta* **1992,** *56,* 3233-3257.

[91] Pourbaix, M. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques.* Gauthier-Villars: Paris, 1963.

[92] Goodenough, J. B.; Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G. *Lithium Insertion / Extraction reactions with Manganese Oxides. Revue de Chimie Minérale* **1984,** *21,* 435-455.

[93] Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. Nature* **2000,** *407,* 496-499.

[94] Aricò, A. S.; Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Van Schalkwijk, W. *Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. Nat. Mater.* **2005,** *4,* 366-377.

[95] Thackeray, M. M. *Manganese Oxides for Lithium Batteries. Prog. Solid State Chem.* **1997,** *25,* 1.

[96] David, W. I. F.; Thackeray, M. M.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. *Lithium Insertion into β-MnO_2 and the Rutile-Spinel Transformation. Mat. Res. Bull.* **1984,** *19,* 99-106.

[97] Ohzuku, T.; Kitagawa, M.; Sawai, K.; Hirai, T. *Topotactic Reduction of α-Manganese Dioxide in Non-aqueous Lithium Cells. J. Electrochem. Soc.* **1991,** *138,* 360-365.

[98] Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N.; Messina, R. *Birnessite Manganese Dioxide Synthesized via a Sol-Gel Process: a New Rechargeable Cathodic Material for Lithium Batteries. Electrochim. Acta* **1991,** *36,* 1595-1603.

Quatrième partie

Contrôle morphologique

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Morphologies et tailles observées pour les différentes phases

1.1.1 Hausmannite, Mn_3O_4

Deux types de morphologies sont observées pour l'hausmannite. Tout d'abord, la structure de type spinelle déformée conduit en général à une morphologie isotrope. C'est le cas des synthèses par précipitation.[1–11] De façon générale, la taille des nanoparticules obtenues est comprise entre 5 et 30 nm selon les protocoles. Seo *et al.* et Lei *et al.* ont rapporté le contrôle de la taille des particules dans la gamme 5-15 nm, lors de synthèses en utilisant des amines à longues chaînes comme solvants qui permettent de limiter la croissance et de stabiliser efficacement les dispersions.[1,2] Parallèlement, Ocana et collaborateurs ont pu contrôler la taille des particules entre 15 et 30 nm en effectuant l'oxydation de $Mn(NO_3)_2$ par le peroxyde d'hydrogène dans l'eau.[4]

L'autre morphologie courante consiste en des baguettes de taille nanométrique qui peuvent être obtenues par des techniques d'évaporation-condensation,[12,13] par traitement thermique sous atmosphère inerte de particules mono-dimensionnelles d'un solide précurseur [14–17] ou encore par traitement hydrothermal de la bixbyite Mn_2O_3.[18] Il est à noter que l'utilisation de polymères comme le polyéthylène glycol permet aussi d'orienter fortement la croissance de façon à obtenir des baguettes.[19]

1.1.2 Manganite, γ-MnOOH

La manganite est toujours obtenue sous forme de particules mono-dimensionnelles en relation avec la structure du composé. Deux gammes de tailles sont répertoriées : les baguettes d'un diamètre de quelques centaines de nanomètres sont obtenues en utilisant des conditions hydrothermales qui favorisent la croissance.[17,20,21] Des particules de plus petit diamètre,

compris entre 25 et 30 nm, sont obtenues pour des synthèses à reflux du solvant.[22–24] Dans ce cas, les protocoles impliquent la présence de surfactants ou molécules organiques (bromure de cétyltriméthylammomium (CTAB), toluène ou sucrose) susceptibles non seulement de réduire le précurseur soluble MnO_4^-, mais aussi d'interagir avec la surface des particules. A notre connaissance, les plus petites particules obtenues consistent en des baguettes d'un diamètre de 25 nm, synthétisées en conditions solvothermales dans le toluène par réduction du permanganate.[23] On remarque ainsi que l'obtention de « nanoparticules » pour la phase manganite est délicate et qu'une croissance rapide est souvent à l'origine d'une grande taille des particules. Le groupe de Suib a récemment mis en évidence l'activité électrocatalytique accrue de petites particules de manganite (⊘ 30 nm) par rapport à des baguettes plus massives (⊘ 100 nm) au sein de batteries lithium-air.[24] Ces résultats montrent qu'une attention particulière doit être portée au contrôle de la taille des particules de manganite.

1.1.3 Pyrolusite, β-MnO_2

En raison de sa structure anisotrope, la pyrolusite est elle aussi obtenue sous forme de baguettes. Lors de synthèses en conditions hydrothermales, les particules ont un diamètre de quelques centaines de nanomètres.[25–28] Il est possible de diminuer la taille des particules (⊘ 50 nm) incorporées au sein d'architectures plus complexes comme par exemple des « oursins ».[29] Wang et Li ont rapporté la synthèse de petites baguettes (⊘ 30 nm) par la réaction de médiamutation.[28]

L'autre voie de synthèse couramment employée est la calcination de particules de manganite préalablement formées. En contrôlant le diamètre des particules initiales (25 nm), il est ainsi possible d'obtenir des particules de pyrolusite de même taille *via* une réaction topotactique.[23]

1.1.4 Cryptomélane, α-MnO_2

La phase cryptomélane est en général obtenue sous forme de baguettes orientées selon l'axe des tunnels 2×2. Le diamètre des particules est compris entre 10 et 50 nm à l'issue des synthèses par précipitation en milieu aqueux.[28,30–35] Quelques protocoles dans des milieux non aqueux comme les solvants liquides ioniques permettent de diminuer le diamètre des particules jusqu'à une valeur d'environ 5 nm.[36,37] La structure cryptomélane a donné lieu à un travail important sur le contrôle de la taille des particules pour des applications diverses. On peut notamment évoquer les travaux du groupe de Suib qui ont mis en évidence un contrôle du diamètre des particules entre 4 et 20 nm en modifiant la vitesse des étapes de nucléation,[37,38]. Ces deux types de protocoles seront détaillés dans le chapitre suivant.

1.2 Evolution en suspension : mûrissement d'Ostwald et attachement orienté

Le mûrissement d'Ostwald est en général utilisé pour décrire l'étape IV du diagramme de La Mer (page 38). Selon ce mécanisme, les particules les plus petites se dissolvent et les espèces en solution se recondensent à la surface des particules plus grosses. La force motrice du processus est la diminution de l'énergie de surface du système. On observe de plus un « lissage » des surfaces car les aspérités correspondent à des zones de courbure importante et donc d'énergie surfacique élevée.

Alors que le modèle du mûrissement d'Ostwald a été utilisé pendant de nombreuses années pour rendre compte des phénomènes de croissance dans les étapes III et IV du diagramme de La Mer, un nombre croissant d'études tend à montrer qu'un second processus peut être mis en jeu, particulièrement dans le cas de la croissance des nanoparticules. Penn et Banfield ont ainsi observé que des nanoparticules d'anatase et d'oxydes de fer peuvent coalescer d'une manière cohérente dans des conditions hydrothermales.[39–41] Ce phénomène, nommé *attachement orienté* de façon à le différencier de l'agrégation *aléatoire*, s'accompagne d'un alignement des réseaux cristallins des particules *primaires* et donc de la formation consécutive d'une particule mono-cristalline dite *secondaire*. Des études HRTEM de l'interface entre deux baguettes primaires mettent ainsi en évidence l'orientation des particules. De même, l'évaluation de la taille de cristallite par DRX permet en général d'évaluer la taille de la particule secondaire, prouvant ainsi la cohérence entre les réseaux de chaque particule. Pacholski *et al.* ont apporté une autre preuve de ce phénomène en remarquant lors d'études statistiques que le nombre de particules de ZnO ayant une longueur donnée présente des maxima avec une période égale au diamètre des particules primaires.[42]

Ce phénomène de croissance est souvent à l'origine de défauts structuraux au sein des nanoparticules, avec en particulier une fréquence élevée de macles et de fautes d'empilement selon l'état des surfaces.[39,43] Plusieurs études cinétiques expérimentales et théoriques ont montré que le processus d'attachement orienté à lieu à des échelles de temps courtes lors de la synthèse.[44–46] En particulier, il a été démontré que les mécanismes du mûrissement d'Ostwald et d'attachement orienté ne doivent pas être opposés, mais qu'en général l'attachement orienté est accompagné du mûrissement d'Ostwald. Ainsi, les cas d'observation de ce mécanisme « non classique » lors de la croissance des nanoparticules font intervenir une première étape impliquant l'attachement orienté et une seconde dominée par le mûrissement d'Ostwald, de façon à « lisser » la surface des particules secondaires à l'interface entre les particules primaires.[35,44]

Comme les phénomènes de croissance « classiques », ce processus peut être contrôlé par l'ajout de particules organiques dont l'adsorption spécifique sur une face des particules primaires permet de diriger l'agrégation.[40] Dans le cas extrême d'une interaction forte entre

la surface et le complexant, il est possible d'empêcher la coalescence des parties inorganiques et de rester au stade d'assemblage en conservant l'individualité des particules primaires. On obtient alors un *mésocristal*.[47–49]

Bien que ce processus de croissance soit observé de plus en plus couramment, le phénomène moteur pour l'agrégation et sa sélectivité orientationnelle n'est pas encore clairement identifié. D'un point de vue thermodynamique, la diminution de l'énergie interfaciale lors de l'agrégation est un argument généralement avancé. Dans ce cas, l'agrégation sur les faces de plus haute énergie est attendue. Il faut ici noter qu'il est communément admis que la vitesse élevée à laquelle a lieu l'attachement conduit a un état agrégé métastable, dans lequel les particules interagissant « faiblement » peuvent subir des rotations, de façon à obtenir l'orientation des deux particules qui permet de minimiser l'énergie interfaciale.[50,51] Le rôle du solvant est quant à lui souvent négligé, malgré le gain entropique important qui pourrait accompagner le processus. D'un point de vue cinétique et dans le cas des surfaces ionisées des oxydes, les interactions coulombiennes et la nucléophilie / électrophilie des groupes OH / M^{z+} serait à prendre en compte. L'attachement orienté a aussi été observé pour des composés semi-conducteurs comme PbSe, avec une liaison beaucoup moins polarisée que pour les oxydes.[52] Des interactions dipôle-dipôle ont alors été mises en jeu afin d'expliquer l'agrégation sélective sur certaines faces.

1.3 Conclusion

En conclusion, on peut remarquer que contrairement aux oxydes de fer ou de titane par exemple, les protocoles de synthèse donnant accès à des particules d'(oxyhydr)oxydes de manganèse dont une dimension est inférieure à 10 nm sont relativement rares. Ceci traduit les difficultés à contrôler les phénomènes de nucléation-croissance, à cause en particulier du manque d'attention porté à la transformation structurale et morphologique à partir d'un composé solide initial. Dans les chapitres suivants, nous développons l'étude des mécanismes de nucléation et croissance pour différentes phases selon des voies de synthèse variées. Le chapitre 2 permet ainsi de mettre en évidence l'influence de la vitesse des réactions de nucléation sur la taille des particules d'hausmannite et de manganite. Le chapitre 3 traite des mécanismes de croissance de la phase cryptomélane et apporte la démonstration d'un contrôle de taille *via* le mécanisme d'attachement orienté. Le chapitre 4 est dédié à l'étude de la structure, de la morphologie particulière et du mécanisme de croissance de particules de feitknechtite obtenues par réduction. La nucléation de la phase manganite à partir de la feitknechtite est ensuite abordée. Le chapitre 5 présente l'obtention de particules de pyrolusite de très petite taille en tirant profit des différentes voies de synthèse. Enfin, le chapitre 6 montre l'influence de la taille des particules et de la texture du matériau sur le comportement électrochimique.

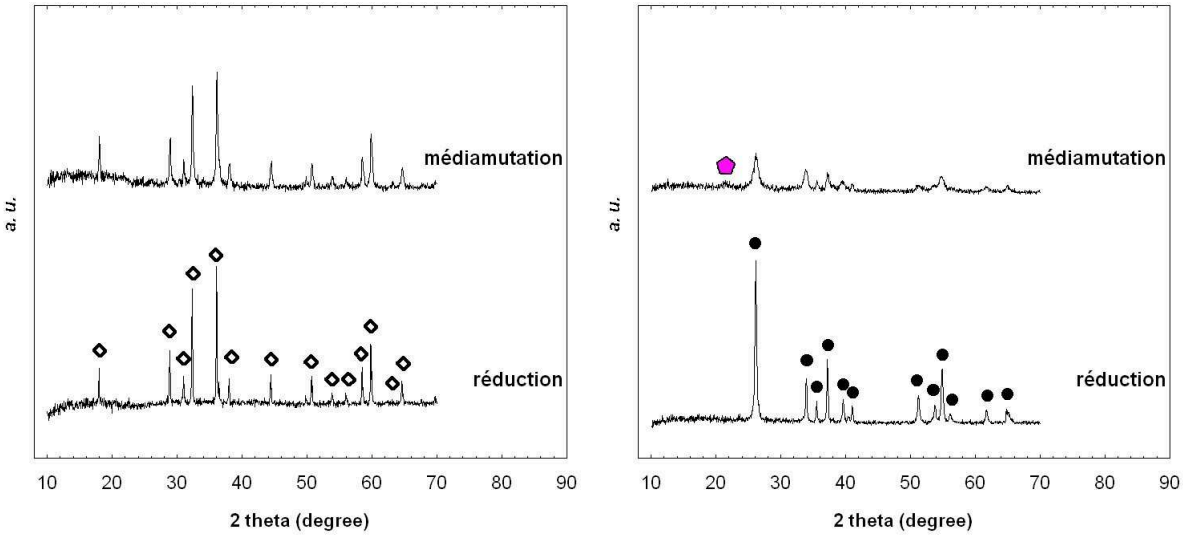
Chapitre 2

Conditions de nucléation et contrôle de taille : cas de l'hausmannite et de la manganite

La partie précédente a montré que différentes voies de synthèse peuvent conduire au même composé. La durée à partir de laquelle apparaissent des phases identiques peut être cependant très variable, passant de l'échelle de la minute à celle du mois selon le protocole utilisé. Nous montrons dans ce chapitre qu'il est possible de tirer profit du déroulement de ces réactions afin d'obtenir un contrôle sur le processus de nucléation et donc sur la taille finale des particules.

2.1 Hausmannite, Mn_3O_4

La différence de largeur des pics des diffractogrammes de DRX entre les particules de hausmannite obtenues de différentes façons semble indiquer une taille de cristallite plus petite pour l'échantillon synthétisé par médiamutation par rapport aux particules issues de la réduction (figure 2.1(a)). Les clichés FESEM confirment cette observation, avec un diamètre d'environ 30 nm pour la médiamutation et 500 nm pour la synthèse par réduction (figure 2.2(a)). L'échantillon issu de la réduction est particulièrement hétérogène pour ce qui est de la taille et de la forme des particules. La surface spécifique évaluée par la méthode BET (S_{BET}) est d'environ 50 $m^2.g^{-1}$ pour la médiamutation. En raison de la taille importante des particules obtenues par réduction, l'adsorption-désorption d'azote n'a pas été appliquée à cet échantillon.



(a) Hausmannite. (b) Manganite.

FIG. 2.1 – *Diagrammes de DRX de particules obtenues par médiamutation ou réduction par les ions thiosulfate : hausmannite ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, pH final 11, 1 jour d'évolution à 95 °C et $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, 30 jours d'évolution à 95 °C) (a), manganite ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH final 5, 1 jour d'évolution à 95 °C (aucune modification n'est observée entre 1 et 7 jours) et $\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, 7 jours d'évolution à 60 °C) (b).*

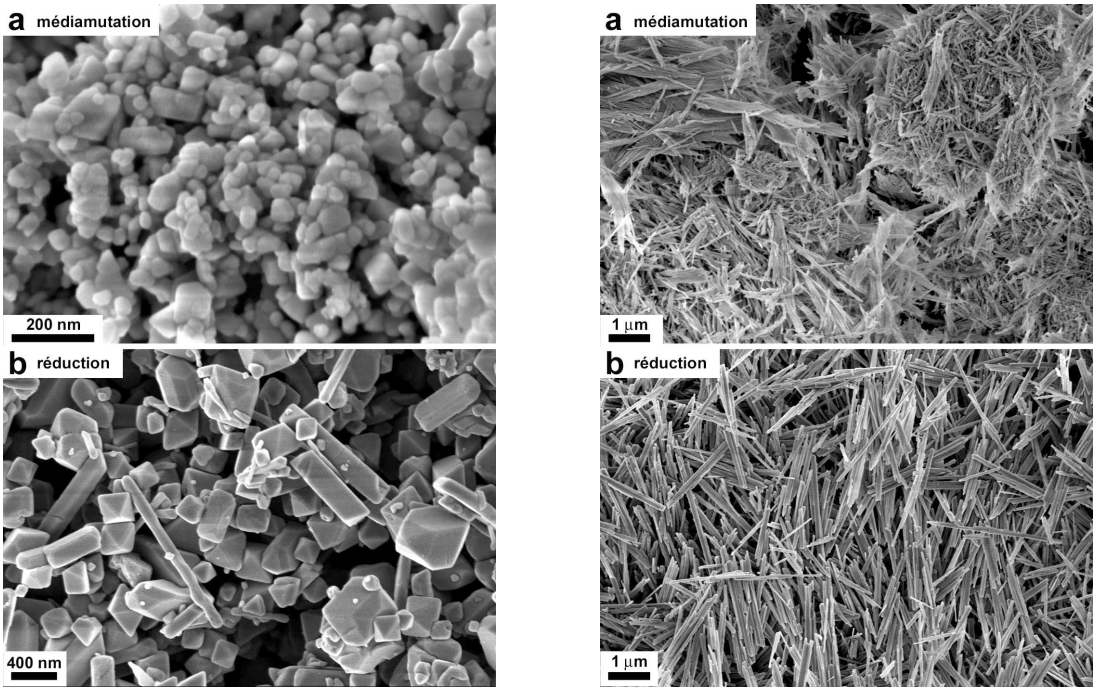
2.2 Manganite, γ-MnOOH

Des résultats similaires sont observés dans le cas de la phase manganite γ-MnOOH. La différence de largeur des pics observés en DRX montre que les cristallites sont beaucoup plus petits lors de la médiamutation (figure 2.1(b)). L'observation FESEM montre que leur diamètre est de 20 nm et la longueur comprise entre 0,1 et 1 μm, contrairement aux baguettes issues de la réduction par les ions thiosulfate, avec un diamètre de 50 nm et une longueur comprise entre 1 et 3 μm (figure 2.2(b)). La différence de surface spécifique est élevée, avec respectivement S_{BET}= 60 et 15 $m^2.g^{-1}$ pour la médiamutation et la réduction.

2.3 Discussion : rôle des réactions hétérogènes

Les résultats précédents montrent que les particules obtenues par médiamutation sont plus petites que celles obtenues par réduction. Les diagrammes de DRX et les observations en microscopie décrites dans la partie précédente indiquent que lors des synthèses par médiamutation, les phases hausmannite et manganite apparaissent après une courte durée d'évolution du solide en suspension.[1] La formation de l'hausmannite dans ce cas est immédiate et fait

1. Partie III, sections 2.3.2 page 55 et 2.3.3 page 56 : dans le cas d'un rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{30}$, la phase hausmannite apparaît dès le mélange des réactifs. L'évolution du solide au cours du temps n'a pas été détaillée pour le rapport $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ et la formation de la manganite, mais un suivi par DRX montre que la



(a) Hausmannite.

(b) Manganite.

FIG. 2.2 – *Clichés FESEM de particules obtenues par médiamutation ou réduction par les ions thiosulfate : hausmannite (a), manganite (b). Les conditions de synthèse sont celles décrites dans la figure précédente.*

intervenir en premier lieu la médiamutation entre les espèces MnO_4^- et $Mn(OH)_2$, probablement selon l'équation 2.1, en accord avec le diagramme E-pH (page 37).

$$2\ MnO_4^- + 9\ Mn(OH)_2 \longrightarrow 2\ MnO_2 + 3\ Mn_3O_4 + 2\ OH^- + 8\ H_2O \tag{2.1}$$

Au contraire, la réduction par les espèces soufrées est très lente.[2] Des réactions complexes sont mises en jeu, avec en particulier le déroulement suivant, mis en évidence page 96 :[3]

$$2\ MnO_4^- + \frac{3}{2}\ S_2O_3^{2-} + OH^- \longrightarrow 3\ SO_3^{2-} + 2\ MnO_2 + \frac{1}{2}\ H_2O \tag{2.2}$$

$$9\ MnO_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 3\ Mn_3O_4 + 2\ S_2O_6^{2-} \tag{2.3}$$

Il est possible d'expliquer la différence de vitesse pour la formation de l'hausmannite par médiamutation ou réduction. La médiamutation conduit dès la première étape de précipitation à la formation de Mn_3O_4, par une réaction très rapide en raison de la réactivité du

structure γ-MnOOH apparaît dès 4 h d'évolution à 60 °C ou 2 h d'évolution à 95 °C.

2. Partie III section 6.2.2 page 93 : obtention de la phase hausmannite après 30 j d'évolution à 95 °C, et apparition de la phase pure manganite après 2 j d'évolution à 60 °C ou 1 j à 95 °C.

3. Il s'agit ici d'une simplification du déroulement possible de la réaction de réduction. Celle-ci est décrite plus en détail partie III section 6.3.2 page 95.

précurseur solide $Mn(OH)_2$. Au contraire, lors de la réduction, l'hausmannite n'est formée que lors de la deuxième étape, par une réaction hétérogène beaucoup plus lente, impliquant un solide précurseur de type MnO_2, peu ordonné mais dont la transformation est ralentie dans les conditions d'évolution basiques, pour lesquelles la solubilité des espèces du manganèse est très faible.

Au final, l'hausmannite nuclée rapidement dans le cas de la médiamutation, au détriment de l'étape de croissance. On obtient ainsi des particules petites avec une distribution en taille étroite. Au contraire, la vitesse très lente des réactions de réduction défavorise l'étape de nucléation et conduit à des particules plus grosses et un échantillon plus hétérogène en taille et en forme. Un raisonnement similaire peut être appliqué à l'obtention des particules de manganite.

2.4 Conclusion

Le choix de la voie de synthèse est ici primordial afin d'ajuster la taille des particules. En particulier, le choix du système rédox et du solide précurseur permet de contrôler la cinétique dans le cas de réactions entre phases liquide et solide. Il est alors possible de dresser un parallèle avec le modèle de La Mer en phase homogène : un solide précurseur très réactif ($Mn(OH)_2$) provoque une nucléation rapide avec la formation d'un grand nombre de germes (équivalent à une zone **II** très courte et une sursaturation élevée dans le diagramme page 38) et conduit à un grand nombre de particules, limitant ainsi l'étape de croissance (zone **III**) et conduisant à des particules de petite taille. Au contraire, un solide métastable dont la transformation est lente (MnO_2 peu ordonné) ralentit la nucléation (allongement de la zone **II** avec une sursaturation faible) et favorise l'étape de croissance, avec la formation de grosses particules.

Chapitre 3

Auto-assemblage par attachement orienté : cas du cryptomélane et de la manganite

Les morphologies nanométriques mono-dimensionnelles font l'objet d'un intérêt considérable en raison d'une part de propriétés particulières dues à leur forte anisotropie (conduction électronique), d'autre part de la grande variété de systèmes dans lesquels elles peuvent être incorporées, comme par exemple les systèmes électroniques miniaturisés dans le cas des semi-conducteurs.[53,54] La facilité avec laquelle des morphologies anisotropes sont formées par l'intermédiaire du mécanisme d'attachement orienté rend ce processus particulièrement adapté pour l'élaboration de telles morphologies.[40,42,55,56] Malgré le grand nombre de travaux portant sur ce mécanisme, les exemples de contrôle de la taille et de la forme selon les paramètres de synthèse sont relativement rares.[52] De plus, jusqu'à maintenant, aucune étude n'a démontré la possibilité de maîtriser l'attachement et la taille résultante de particules mono-dimensionnelles.

La tendance des oxydes de manganèse à former des structures à une dimension est à l'origine d'un grand nombre d'études portant à la fois sur leur synthèse et leurs propriétés. Plus particulièrement, la phase cryptomélane est obtenue généralement sous forme de baguettes de taille nanométrique. Le groupe de Suib a rapporté le contrôle de la taille, plus particulièrement du diamètre des particules de cryptomélane. Il a ainsi été montré que la réduction du permanganate par le peroxyde d'hydrogène permet de faire varier le diamètre entre 6 et 20 nm en modifiant la proportion des différents réactifs.[38] Ce résultat a été expliqué par l'influence de la concentration en réducteur sur la vitesse de nucléation à partir du composé initial peu ordonné. Plus récemment, un procédé employant les ultra-sons a été développé de façon à contrôler le diamètre dans la gamme 4-20 nm selon le solvant utilisé et le temps d'exposition aux ondes ultrasonores.[37] Néanmoins, malgré l'importance de la compréhension de la phase de croissance pour un contrôle efficace de la taille des particules,

aucune étude approfondie des mécanismes de croissance n'a été menée.

Dans ce chapitre, nous démontrons que les dimensions des baguettes de cryptomélane de potassium obtenues par médiamutation ($\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{3}$)[1] sont ajustables à l'aide de paramètres expérimentaux précis. Nous montrons ensuite que la croissance des baguettes fait intervenir à la fois les mécanismes d'attachement orienté et de mûrissement d'Ostwald et nous explicitons le rôle des différents paramètres sur les deux processus de croissance. Nous démontrons ainsi pour la première fois que le mécanisme d'attachement orienté est contrôlable en milieu aqueux et en absence de surfactant, permettant alors d'ajuster facilement la taille des nanoparticules.[2]

3.1 Nucléation de la phase cryptomélane à partir du composé initial peu ordonné

Des prélèvements durant l'évolution du composé initial montrent que la phase cryptomélane apparaît après 2,5 h d'évolution à 95 ^{o}C. Les baguettes nucléent au contact des particules de composé initial (figure 3.1).

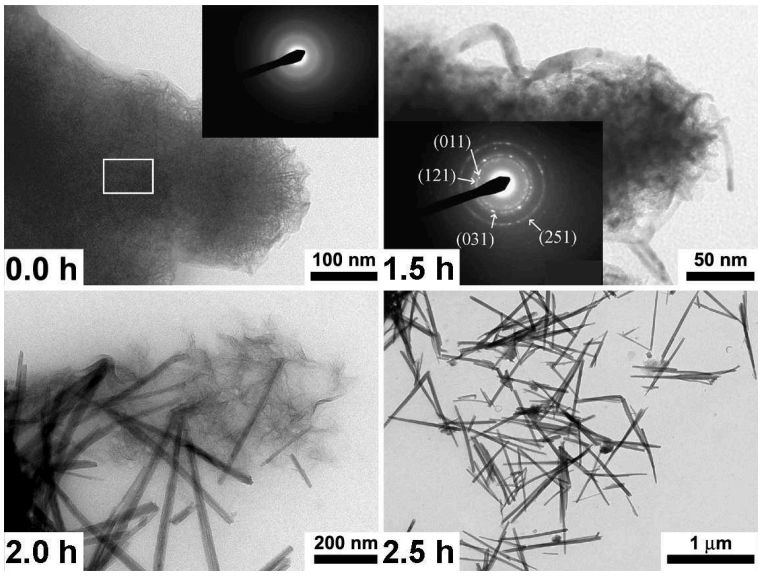


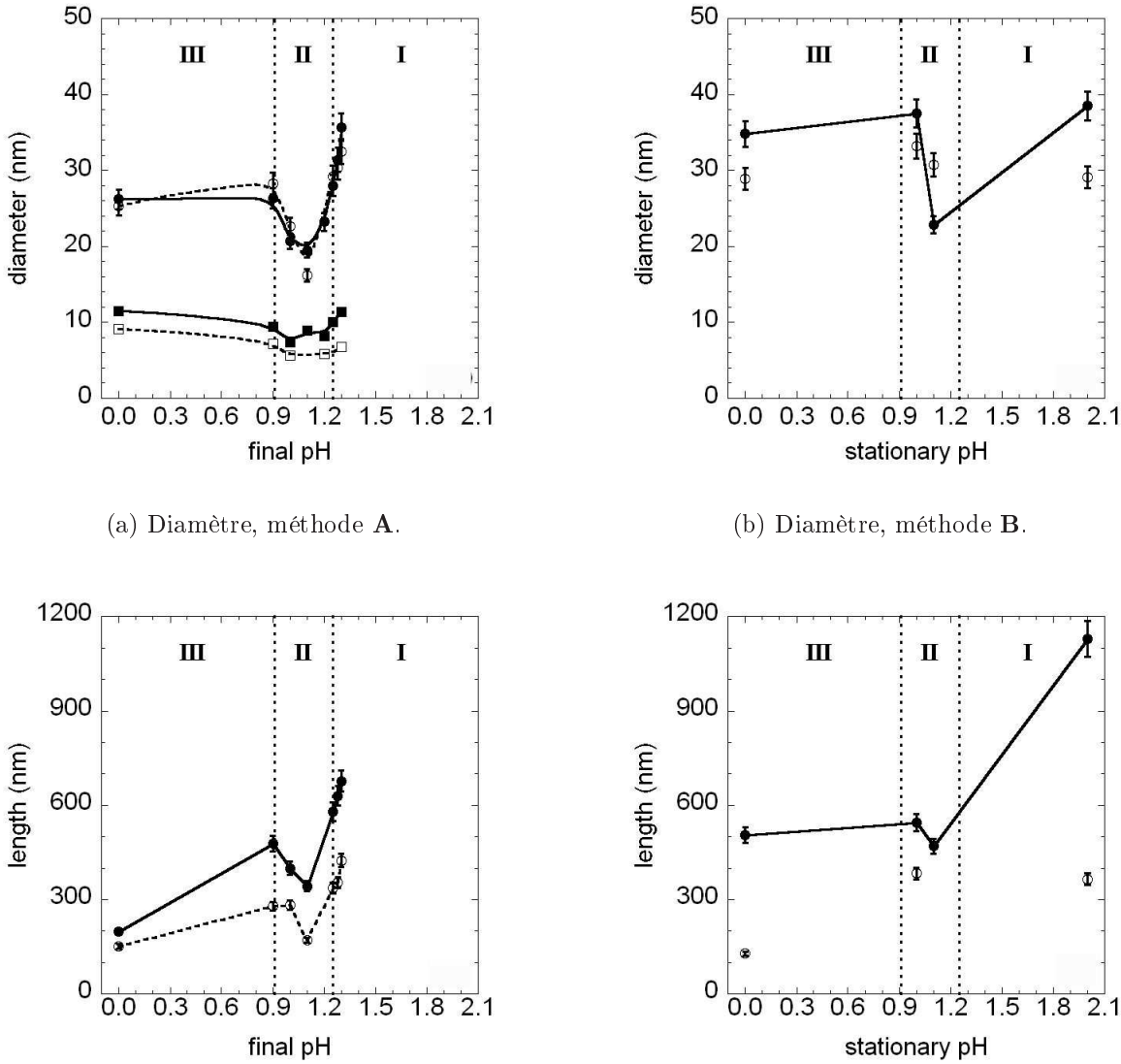
FIG. 3.1 – *Clichés TEM et SAED décrivant l'évolution temporelle lors de la transformation du composé initial vers les baguettes de cryptomélane obtenues par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, pH initial 1,3, $pH_f = 1{,}0$, évolution à 95 ^{o}C).*

2. Voir la partie III, page 51 pour le protocole expérimental et page 61 pour les conditions de synthèse.
2. Ce chapitre fait l'objet d'un article en référence [35].

3.2 Contrôle morphologique lors de la médiamutation pour le cryptomélane : résultats

3.2.1 Influence de l'acidité sur le diamètre et la longueur des particules

La section 2.6.1 de la partie III indique que le pH varie de façon importante au cours de l'évolution en suspension. Il faut donc considérer la valeur stabilisée du pH afin d'étudier les



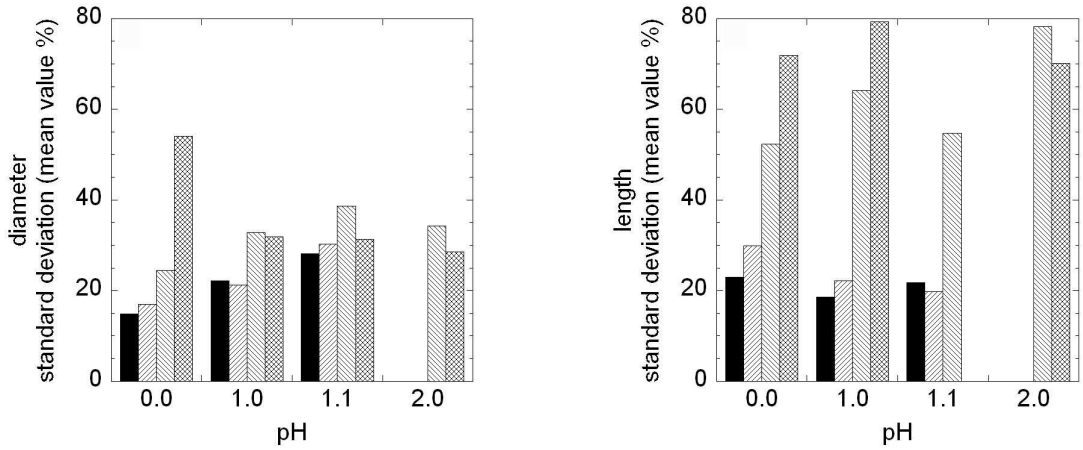
(a) Diamètre, méthode **A**.

(b) Diamètre, méthode **B**.

(c) Longueur, méthode **A**.

(d) Longueur, méthode **B**.

FIG. 3.2 – *Evolution du diamètre ((a); (b)) et de la longueur ((c); (d)) de baguettes nanométriques de cryptomélane en fonction du pH final après évolution pendant 7 jours. Méthode **A** : pH initial fixé ; méthode **B** : pH stationnaire lors de l'ajout des réactifs. Diamètre et longueur évalués par TEM à 95 °C (•) et 60 °C (○). Diamètre évalué par DRX à 95 °C (■) et 60 °C (□).*



(a) Diamètre.

(b) Longueur.

FIG. 3.3 – *Polydispersité évaluée par TEM d'échantillons de baguettes nanométriques de cryptomélane après évolution à 95 °C pendant 7 jours. Méthode **A**, pH initial fixé à 95 °C (■) et 60 °C (▨). Méthode **B**, pH stationnaire à 95 °C (▧) et 60 °C (⊠).*

phénomènes de croissance. C'est pourquoi l'ensemble des courbes présentées dans ce chapitre est tracé en fonction du pH final. Le diamètre apparent de cristallite évalué par application de la formule de Scherrer sur les diagrammes de DRX est d'environ 10 nm, quelles que soient les conditions de synthèse (figure 3.2(a)). Le diamètre évalué par microscopie variant entre 18 et 36 nm, l'écart entre les deux valeurs obtenues indique la présence de défauts dans une direction perpendiculaire à l'axe des baguettes. La distribution de taille évaluée par comptage de 200 particules en TEM est plus large pour la méthode **B** que pour la méthode **A**, indiquant une polydispersité plus importante dans le premier cas (figure 3.3) Celle-ci pourrait être due à des effets de force ionique et de concentration en ions potassium, qui sont ajoutés au cours du mélange des réactifs pour la méthode **B**. Aucune dépendance en température n'est observée pour le diamètre des particules (figure 3.2(a)). Pour les deux méthodes de synthèse, 3 domaines peuvent être distingués lorsque le pH diminue :

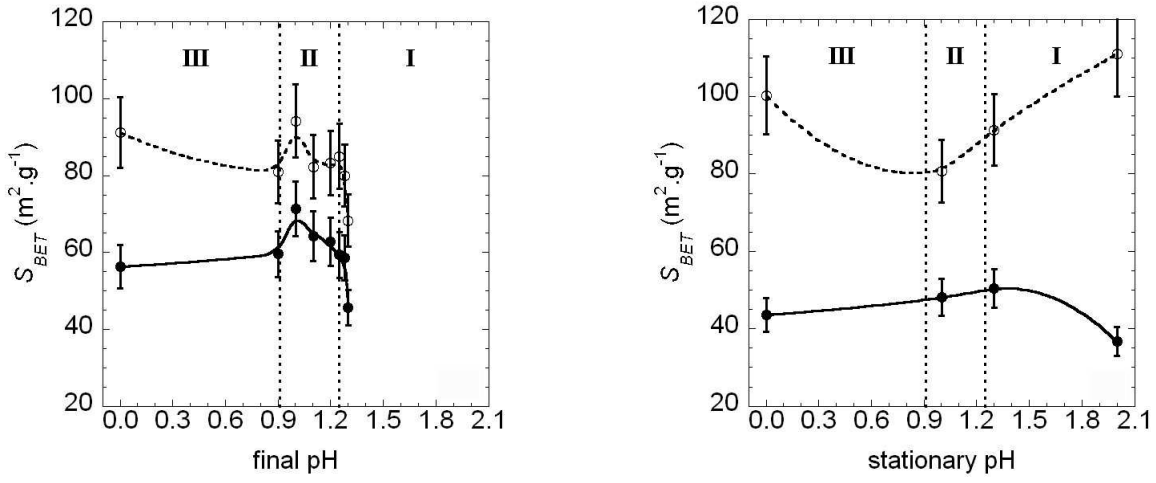
1. pH > 1,2 (**I**), correspondant à une diminution du diamètre et de la longueur.
2. 1,2 > pH > 0,9 (**II**), où les variations de diamètre sont plus importantes, avec l'apparition d'un minimum.
3. pH < 0,9 (**III**), où le diamètre varie peu.

La longueur se comporte de façon similaire au diamètre dans les domaines **I** et **II**, mais elle diminue dans le domaine **III**. De plus, la dépendance en température est plus forte pour la longueur.

3.2.2 Influence de l'acidité sur la texture

Les variations de taille des particules sont confirmées par les mesures de surface spécifique (S_{BET}, figure 3.4). A 95 ^{o}C pour les deux méthodes ainsi qu'à 60 ^{o}C pour la méthode **A**, S_{BET} présente un maximum dans le domaine **II**, à environ 70 et 50 m^2.g^{-1} à 95 ^{o}C pour les méthodes **A** et **B** et à 90 m^2.g^{-1} à 60 ^{o}C pour la méthode **A**. Ces observations confirment l'obtention de baguettes plus fines dans le domaine **II**. La surface spécifique est plus élevée à basse température, en accord avec la formation de baguettes plus courtes.

La valeur élevée de S_{BET} pour la méthode **B** à un pH stationnaire « 0,0 » ([H_2SO_4]= 1,0 mol.L^{-1}) pourrait être due à la polydispersité importante de l'échantillon et dans ce cas à la contribution prédominante des plus petites particules (15 nm de diamètre et 40 nm de longueur), malgré une moyenne plus élevée (30 nm de diamètre et 125 nm de longueur). En parallèle, l'échantillon obtenu à pH stationnaire 2,0 et 60 ^{o}C présente la surface la plus élevée, en relation avec les petites dimensions des particules (30 nm de diamètre et 400 nm de longueur), la polydispersité importante et la contribution prédominante des plus petites particules de la distribution de taille (20 nm de diamètre et 80 nm de longueur). On remarque que la combinaison des conditions de température et d'acidité du milieu de croissance permet un contrôle de la surface spécifique entre 35 et 120 m^2.g^{-1}, cette dernière valeur faisant partie des plus importantes repertoriées.



(a) Méthode **A**.

(b) Méthode **B**.

FIG. 3.4 – *Evolution de la surface d'échantillons de cryptomélane en fonction du pH final après 7 jours d'évolution : 95 ^{o}C (•) et 60 ^{o}C (○). Méthode **A** : pH initial fixé ; méthode **B**, pH stationnaire lors de l'ajout des réactifs.*

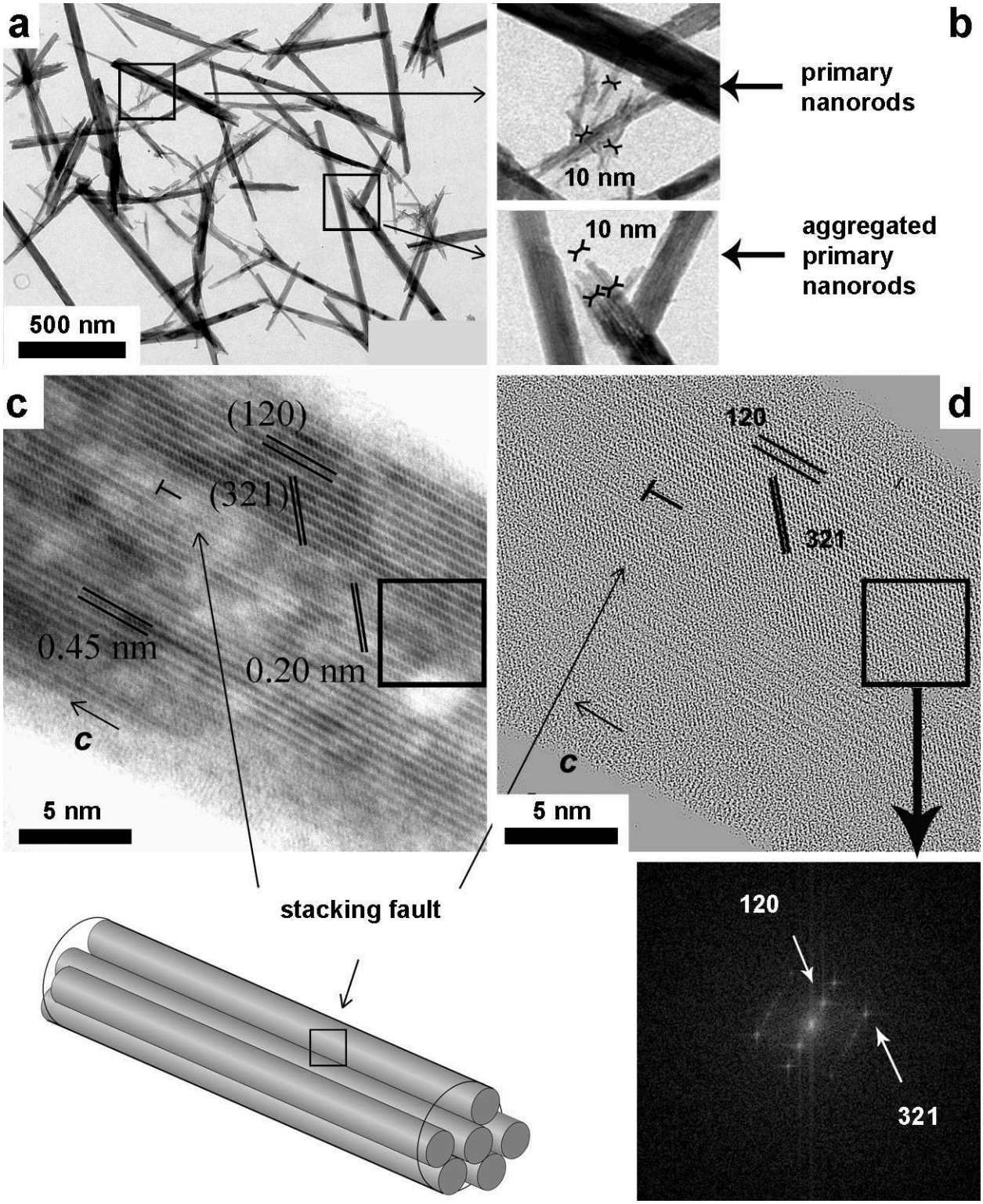


FIG. 3.5 – *Clichés TEM de baguettes nanométriques de cryptomélane en cours de croissance ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, pH stationnaire 2,0 après évolution à 60 °C pendant 7 jours) (a; b) ; cliché HRTEM, image filtrée par transformée de Fourier, et transformée de Fourier correspondante d'une baguette nanométrique de cryptomélane après évolution en suspension à 95 °C pendant 7 jours ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, $[H_2SO_4]$= 1,0 $mol.L^{-1}$) (c; d).*

3.2.3 Etude du mécanisme de croissance par microscopie

L'observation TEM des particules de cryptomélane obtenues à 60 ^{o}C montre qu'elles sont composées de plus petites baguettes d'un diamètre de 10 nm et agrégées latéralement (figure 3.5a et b). Cette organisation est en accord avec les données DRX et la taille de cristallite constante de 10 nm représentant le diamètre d'une baguette primaire. Des études en microscopie à haute résolution effectuées sur une particule secondaire, obtenue après traitement à 95 ^{o}C, montrent la frontière entre deux particules où une dislocation est observée (figure 3.5c et d). Il s'agit d'un défaut couramment observé dans le cas d'une croissance par agrégation.[39] Néanmoins, les franges de réseau parallèles à l'axe de la baguette et indexées selon les plans (120) sont parallèles l'une à l'autre sur chacune des baguettes primaires. De même, les franges transversales (321) sont continues d'un bord à l'autre de la baguette secondaire, et en particulier à la frontière entre les deux baguettes primaires, comme le montre l'analyse par transformée de Fourier. Le processus d'agrégation n'est donc pas aléatoire, mais procède par orientation des particules primaires et de leurs réseaux cristallins respectifs. Il s'agit donc d'un cas de croissance par le mécanisme d'attachement orienté, décrit par Banfield et Penn.[39] Il est à noter que ce mécanisme est peu dépendant de la température, et en accord avec l'indépendance du diamètre vis-à-vis de T. Des études HRTEM similaires sur différentes particules obtenues par médiamutation en milieu acide et excès d'oxydant, avec différents contre-cations alcalins, indiquent que le processus de croissance latérale par agrégation est général quelles que soient les conditions de synthèse (figure 3.6), avec des réseaux cristallins cohérents d'un bout à l'autre de la particule secondaire pour les ions potassium et lithium, en accord avec un mécanisme d'agrégation orientée.

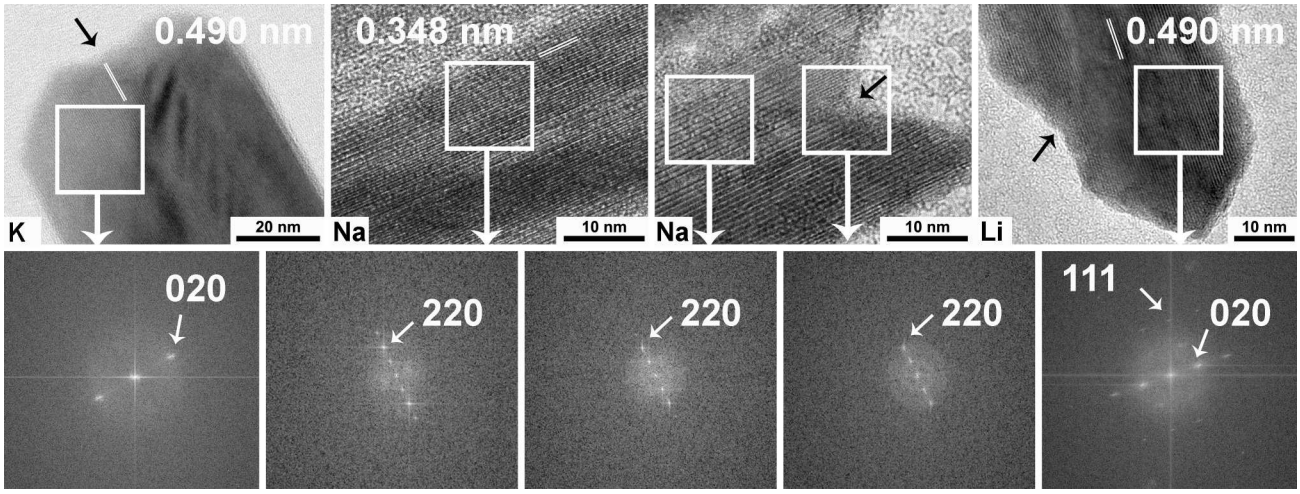


FIG. 3.6 – *Clichés HRTEM et FFT correspondantes de baguettes de cryptomélane obtenues pour différents contre-cations par médiamutation ($\frac{M^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$, $[H_2SO_4]$= 1,0 $mol.L^{-1}$, après 7 jours d'évolution à 95 ^{o}C). Les flèches noires indiquent la zone d'attachement.*

3.3 Contrôle morphologique et textural pour le cryptomélane : discussion

3.3.1 Mécanisme de nucléation

Suib *et al.* ont proposé un mécanisme de formation de la phase cryptomélane à partir du composé initial désordonné par migration d'octaèdres MnO_6.[32] Parallèlement, Wang et Li ont effectué des études sur la transformation par voie hydrothermale de la phase lamellaire birnessite vers le cryptomélane.[28] Ils ont ainsi suggéré un mécanisme de « roulage » des feuillets de birnessite, en passant par un intermédiaire nanotube. La présente étude ne permet pas de distinguer un tel mécanisme en raison de la structure désordonnée du composé initial. Il est probable que les feuillets désordonnés d'octaèdres se réarrangent de façon à former la structure en tunnels. Ce réarrangement peut avoir lieu *in situ* ou *via* la solution. Le fait qu'un milieu de croissance fortement acide (pH < 2) soit nécessaire à l'obtention de la phase cryptomélane plaide en faveur d'un mécanisme de dissolution-cristallisation dans des conditions où la solubilité des espèces du manganèse est élevée.[3] Récemment, Suib *et al.* ont montré par des mesures de DRX *in situ* en conditions hydrothermales que l'évolution de la birnessite vers la phase dense pyrolusite procède par connexion des feuillets dans les premiers instants de la réaction, conduisant à l'espèce intermédiaire γ-MnO_2.[57] Au cours du traitement hydrothermal, la structure s'effondre et évolue vers la phase β-MnO_2. Des études similaires pourraient fournir des informations précieuses pour véritablement comprendre le processus de transition de phase sur le système cryptomélane. En particulier, dans l'hypothèse d'une ré-organisation des plans d'octaèdres, le passage par un intermédiaire constitué de tunnels de sections 3×3 ou 2×3 octaèdres serait envisageable.

3.3.2 Contrôle de taille et de texture

Le rapport $\frac{\oslash_{TEM}}{\oslash_{DRX}}$ entre le diamètre mesuré par TEM et le diamètre apparent de cristallite donne une indication sur le nombre de particules primaires incorporées dans une particule secondaire et dans une direction perpendiculaire à l'axe de la baguette (figure 3.7). La valeur du rapport est élevée à 60 ^{o}C et indique que de nombreuses frontières entre particules primaires sont observées à basse température. $\frac{\oslash_{TEM}}{\oslash_{DRX}}$ est constant et égal à 2,5 à 95 ^{o}C, mais décroît par paliers de 5 à 3 à 60 ^{o}C, en accord avec les variations de diamètre. La diminution du pH dans le domaine **III** s'accompagne d'une diminution du rapport, qui atteint les valeurs 3,0 et 2,2 à respectivement 60 et 95 ^{o}C, bien que le diamètre évalué par TEM soit constant. Ce comportement surprenant est lié à l'augmentation du diamètre de cristallite observé par DRX et indique que les particules primaires mono-cristallines sont bien ordonnées.

Le Point Iso-Electrique (PIE) des baguettes de cryptomélane est évalué à 2,8 par mesures

3. Voir la partie précédente pages 53, 83 et 111.

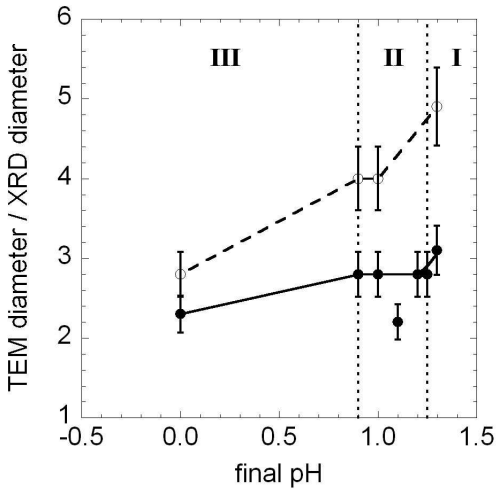


FIG. 3.7 – *Rapport $\frac{\varnothing_{TEM}}{\varnothing_{DRX}}$ du diamètre évalué par TEM des baguettes nanométriques de cryptomélane et du le diamètre de cristallite évalué par DRX : 95 °C (—) et 60 °C (- - -) .*

de potentiel ζ.[4] Cette valeur est en accord avec l'application du modèle MUSIC, qui montre que la charge positive des surfaces latérales augmente fortement pour un pH compris entre 1,0 et 1,5.[5] La charge est maximale pour un pH inférieur à 1,0. Il est alors possible d'expliquer les variations de diamètre en considérant la composante électrostatique des interactions interparticulaires dans le cadre du modèle DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey, Overbeek).[58–60] Dans un solvant donné, ce type d'interaction est gouverné par deux facteurs principaux : le potentiel électrostatique de surface et la longueur de Debye. Celle-ci est fortement dépendante de la force ionique du milieu de croissance : une force ionique élevée conduit à un écrantage des interactions électrostatiques et à une diminution de la longueur de Debye. La composante electrostatique est d'autant plus répulsive que le potentiel de surface, lié à la charge de surface, est important, et que la longueur de Debye est grande. On obtient alors deux effets antagonistes lors de la diminution du pH : la charge de surface augmente, alors que la force ionique importante écrante les répulsions électrostatiques. La prise en compte des protons formés par la réaction de médiamutation ainsi que de l'acidité initiale permet d'évaluer la force ionique à respectivement 0,13 ; 0,22 et 1,2 mol.L^{-1} aux pH finaux 1,3 ; 0,9 et 0. Il alors possible de proposer une explication pour la séparation en trois domaines des graphes figures 3.2 et 3.4 : le domaine **I**, à pH élevé, correspond à un milieu dans lequel les surfaces latérales sont peu chargées, avec des interactions electrostatiques trop faibles pour empêcher l'agrégation et donc un diamètre élevé. Le domaine **II**, à pH intermédiaire, est caractérisé par des surfaces fortement chargées positivement et des répulsions électrostatiques importantes, limitant l'agrégation et conduisant à une diminution du diamètre final. Le domaine **III** à pH faible correspond à des surfaces fortement chargées, mais la force ionique importante écrante

4. Voir page 243.
5. Le calcul détaillé est fourni en annexe 1.2.6 page 256.

les répulsions et facilite l'agrégation. Le diamètre augmente donc à nouveau. Les particules secondaires observées par TEM après évolution pendant 7 jours sont généralement monocristallines, sans présence évidente de défauts et d'une nature polycristalline. Ce résultat peut être expliqué par le mûrissement d'Ostwald qui conduit à une reconstruction et un lissage des surfaces aux frontières entre les particules primaires. Ce processus impliquant des phénomènes de dissolution a lieu à des échelles de temps plus grandes que le mécanisme d'attachement orienté, comme précédemment décrit expérimentalement par Huang *et al.* pour la croissance de nanoparticules de sulfure de zinc et théoriquement par Ribeiro *el al.*[44–46] De plus, la dissolution des espèces du manganèse est facilitée en milieu très acide et à haute température, conduisant alors rapidement à une ré-organisation des surfaces. Ceci explique la diminution du nombre de particules primaires apparentes par baguette secondaire, évalué par le rapport $\frac{\varnothing_{TEM}}{\varnothing_{DRX}}$, lorsque le pH diminue et que la température augmente.

Alors que la variation non monotone du diamètre évalué par TEM ne peut être expliquée que par un processus dirigé par des phénomènes d'agrégation, l'impact plus important de la température sur la croissance longitudinale et l'absence d'observations TEM d'agrégats dans le sens de la longueur des baguettes montrent que la croissance longitudinale a lieu selon un autre mécanisme. Plus précisément, l'augmentation de la longueur par une élévation de température correspond à des conditions fortement favorables à la solubilisation des espèces du manganèse, favorisant ainsi les phénomènes de dissolution-cristallisation. De plus, l'acidité a encore une fois deux effets antagonistes : d'une part, la diminution du pH favorise la dissolution du manganèse et la croissance en solution. D'autre part, la forte augmentation de la concentration en protons conduit à une augmentation de la quantité de H^+ chimisorbés, stabilisant ainsi les surfaces et limitant les processus de croissance.[61] La croissance longitudinale des baguettes selon l'axe $\boldsymbol{c}$ montre que les faces (001) sont les plus énergétiques. Le modèle MUSIC montre aussi que ce sont les faces susceptibles d'avoir la charge positive la

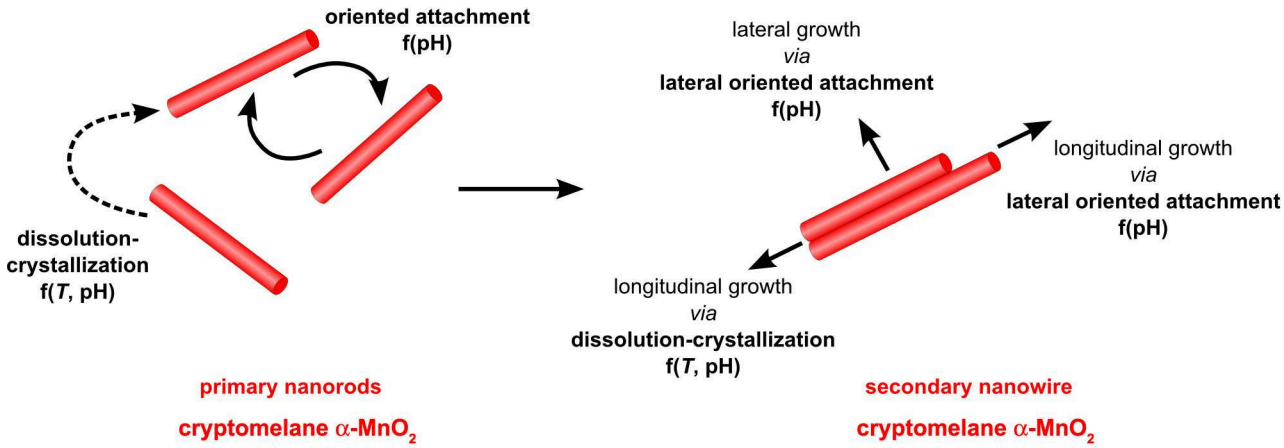


FIG. 3.8 – *Schéma décrivant les mécanismes de croissance de baguettes de cryptomélane ainsi que les paramètres expérimentaux influant sur les différents processus de croissance.*

plus élevée, pour pH < 1. Au final, la chimisorption des protons sur les extrémités stabilise les faces (001) et limite la croissance longitudinale conduisant à des particules plus courtes, en accord avec les mesures TEM. Le mûrissement d'Ostwald est donc le mécanisme prédominant pour la croissance longitudinale. Néanmoins, la diminution de la longueur dans le domaine **II** peut être liée au processus d'agrégation latérale. En effet, celle-ci a lieu de façon aléatoire et provoque une croissance longitudinale par agrégation des baguettes primaires « en biais » (figure 3.8). Il en résulte une diminution de la longueur dans le domaine **II** où l'agrégation est limitée. D'autres études rapportent des phénomène de croissance de baguettes par agrégation orientée de nanoparticules isotropes [62,63] ou attachement bout-à-bout de baguettes primaires,[64] mais aucun des deux mécanismes n'a été observé dans notre cas.

3.4 Mécanisme de croissance des particules de manganite par médiamutation

3.4.1 Croissance par attachement orienté : étude par microscopie électronique

L'observation TEM montre que les baguettes de manganite issues de la réaction de médiamutation sont formées par agrégation de baguettes primaires sur leurs faces latérales (figure 3.9), comme les particules de cryptomélane étudiées précédemment. Le diagramme SAED d'un assemblage de baguettes montre qu'elles sont agrégées de façon cohérente. La croissance des particules procède donc une nouvelle fois par attachement orienté latéral.

3.4.2 Contrôle du diamètre des particules de manganite : étude par DRX

Une variation importante du diamètre apparent des cristallites est mise en évidence par l'étude de la largeur du pic (-111) ($2\theta = 26{,}1\,^o$) observé en DRX (figure 3.10). Une diminution

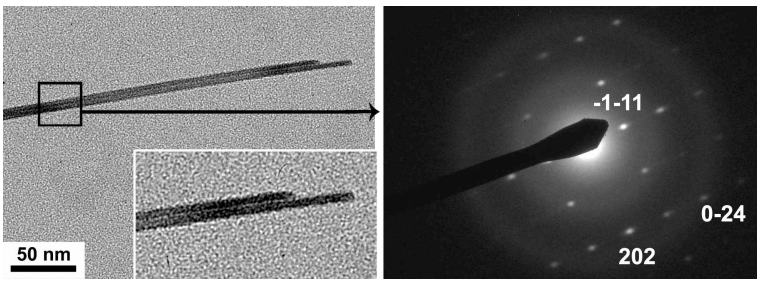


FIG. 3.9 – *Cliché TEM et diagramme SAED d'une baguette de manganite obtenue par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, iso-pH 9,0, $pH_f = 5{,}7$ après évolution pendant 4 h à 60 ^{o}C).*

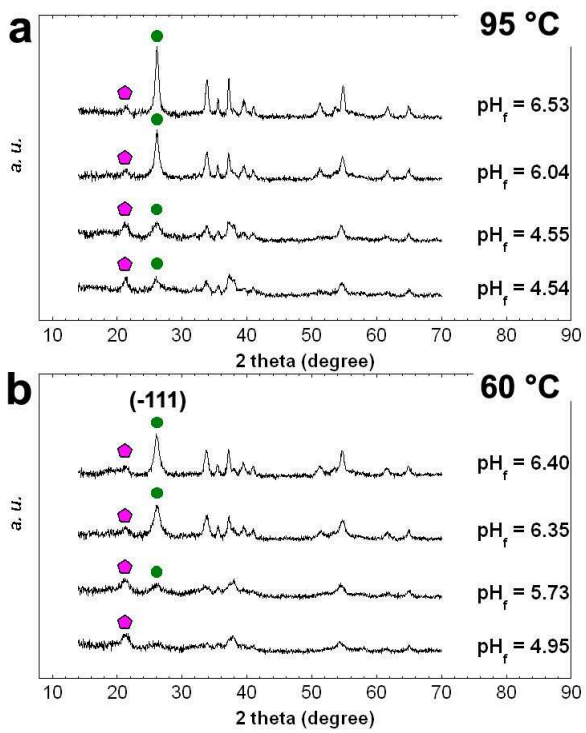


FIG. 3.10 – *Diagrammes de DRX montrant l'influence du pH final après évolution pendant 1 jour sur la largeur du pic (-111) de la manganite.*

du pH d'évolution conduit à une diminution de la taille des cristallites (figure 3.11). L'étude menée sur le cryptomélane indique que la diminution du pH favorise la réorganisation de surface et conduit donc à une augmentation de la taille de cristallite. Comme le phénomène inverse est observé pour la manganite, nous considérons que la variation du diamètre de cristallite est directement liée à la variation de diamètre des particules secondaires.

3.4.3 Discussion

L'évaluation des charges surfaciques par le modèle MUSIC montre que les faces (010), (10-1) et (-111) sont peu chargées dans les conditions d'évolution (figure 3.11).[6] Contrairement aux baguettes de cryptomélane, les répulsions électrostatiques entre faces latérales ne sont donc pas à l'origine de la limitation de l'agrégation pour les particules de manganite. Cependant, les particules les plus fines sont obtenues dans des conditions où les extrémités (101) sont fortement chargées. Parallèlement, l'observation des suspensions avant lavage montre que le milieu d'évolution est un gel. Le solide étant constitué de baguettes de taille nanométrique, cette viscosité importante peut provenir de l'enchevêtrement des particules qui conduit à des points de réticulation et à la formation d'un gel physique. Lors d'une augmentation de la charge des extrémités, les fortes répulsions électrostatiques inter-particulaires au sein du gel provoquent une diminution importante de la mobilité des particules (figure 3.12).

6. Le calcul détaillé des charges de surface pour la manganite est fourni en annexe 1.2.2 page 248.

L'alignement des baguettes primaires est donc fortement ralenti et l'agrégation est limitée. On observe alors une diminution du diamètre des particules secondaires. Au contraire, lorsque la concentration totale en manganèse est divisée par 10, la précipitation d'un floc est accompagnée d'une forte augmentation de taille (points encerclés figure 3.11). Dans ce cas la concentration en baguettes est trop faible pour conduire à un gel, les particules subissent moins de contraintes orientationnelles et l'alignement est facilité.

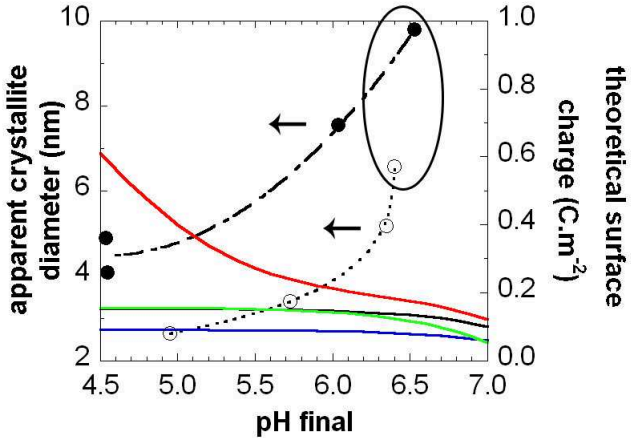


FIG. 3.11 – *Influence du pH final sur le diamètre apparent des cristallites de manganite (obtenu à partir de la réflexion (-111)) lors de la médiamutation à concentration totale en manganèse de 0,2 mol.L^{-1} après évolution pendant 1 jour à 95 °C (- —) ou 60 °C (- - -). Les points encerclés correspondent à une concentration totale en manganèse de 0,02 mol.L^{-1}. Les charges surfaciques évaluées par les modèles de Brown et Altermatt et MUSIC pour différentes faces des baguettes de manganite sont décrites : — (101) (extrémités des baguettes), — (010), — (10-1), — (11-1).*

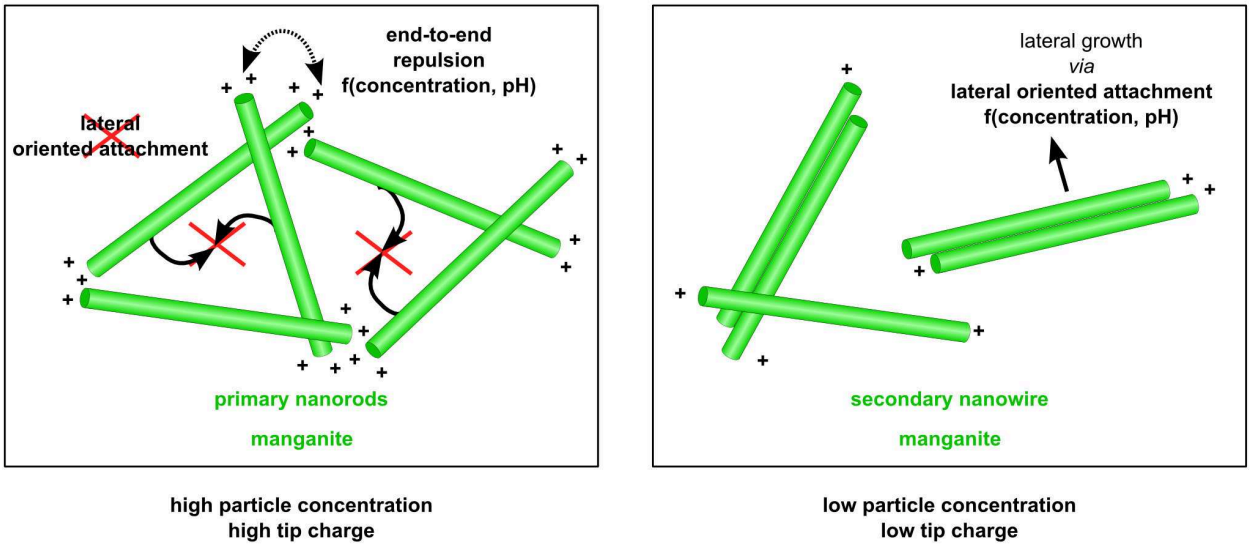


FIG. 3.12 – *Schéma décrivant le mécanisme de croissance de baguettes de manganite obtenues par médiamutation ainsi que les paramètres expérimentaux influant sur ce processus.*

3.5 Conclusion

En conclusion, nous avons étudié les processus de croissance pour des particules monodimensionnelles. Le mécanisme d'attachement orienté est ainsi observé pour deux types de structures cristallines, montrant que ce phénomène peut être généralisable à différentes structures. Le contrôle de la taille des particules est possible *via* l'attachement orienté par l'intermédiaire des conditions acido-basiques, en modifiant l'intensité des interactions électrostatiques entre les faces qui sont sujettes à l'agrégation. Une autre façon de contrôler l'agrégation est de limiter la mobilité des particules primaires, en particulier en utilisant des conditions qui correspondent à la formation d'un gel. Le contrôle de taille pour la manganite est mis à profit dans le chapitre 5 pour la synthèse de particules de pyrolusite de très petite taille. Le chapitre 6 met en évidence le rôle de la taille des particules sur le comportement électrochimique. En parallèle, nous démontrons dans le chapitre 5 de la partie V que l'attachement orienté peut être utilisé pour accéder à des morphologies plus complexes.

Chapitre 4

Structure, croissance de la feitknechtite et évolution vers la manganite

L'étude de la réduction du permanganate par le thiosulfate montre qu'il est possible d'obtenir sélectivement la manganite γ-MnOOH ou l'hausmannite Mn_3O_4 en ajustant la température au cours de l'évolution en suspension (partie III, chapitre 6, page 91). Dans tous les cas, la feitknechtite β-MnOOH est observée comme produit intermédiaire. Bien que ce composé ait déjà été mis en évidence comme intermédiaire réactionnel lors de la synthèse de composés lamellaires comme la birnessite ou plus généralement lors de l'oxydation de la pyrochroïte ([65,66] et partie III page 54), peu de données sont disponibles à son sujet. La maille cristalline proposée par Bricker (fiche JCPDS 18-0804) n'est pas en accord avec les réflexions observées en DRX.[67,68] Mandernack *et al.* ont rapporté un diagramme de DRX présentant une résolution meilleure que celle généralement observée,[68] mais aucune maille n'a été proposée. Il est communément admis que la feitknechtite β-MnOOH possède une structure lamellaire, isotype de la pyrochroïte ou de la birnessite, composée de manganèse au degré d'oxydation III et ne contenant aucun contre-cation dans l'espace inter-feuillets.[65,66] Aucune caractérisation du composé divisé à l'échelle nanométrique n'a été rapportée.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus au cours de l'étude structurale des échantillons de feitknechtite synthétisés par réduction du permanganate. La structure n'a pas pu être déterminée et les difficultés rencontrées sont discutées. Parallèlement, la morphologie des particules est caractérisée et nous proposons un mécanisme pour leur formation et la transformation en baguettes nanométriques de manganite γ-MnOOH.

4.1 Résultats

4.1.1 Composition des échantillons

L'analyse élémentaire indique la présence de manganèse, d'oxygène et, selon les échantillons, celle de potassium. Ceci est confirmé par l'analyse EDX effectuée lors d'observations

TEM qui montrent que la composition des échantillons est hétérogène, avec un rapport $\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{Mn}}$ variant entre 0 et 0,3 selon le fragment observé. Le degré d'oxydation moyen varie entre 3,0 et 3,5 selon le temps et la température d'évolution en suspension, avec une valeur plus élevée à temps court et basse température. Les diagrammes de DRX décrits page 92 indiquent la présence de birnessite. La présence de potassium et la valeur de l'AOS supérieure à 3 peuvent être expliquées par la présence d'un composé de degré d'oxydation élevé comme la birnessite ou le précipité initial qui n'a pas totalement réagi à temps court. Toutes les tentatives d'obtention de la feitknechtite pure ont échoué et le caractère hétérogène des échantillons ne permet pas de déterminer avec précision la stœchiométrie $\frac{\mathrm{O}}{\mathrm{Mn}}$.

4.1.2 Morphologie des particules de feitknechtite

Des observations FESEM indiquent deux types de morphologies à temps court d'évolution en suspension (figure 4.1). La manganite γ-MnOOH (déjà identifiée par diffraction électronique dans la partie III, chapitre 6), est obtenue sous forme de baguettes, tandis que les particules de feitknechtite sont de forme triangulaire, d'environ 400 nm de côté. Des assemblages de triangles sont aussi observés, avec des particules empilées ou en tête-à-tête.

La microscopie électronique en transmission montre que l'axe médian du triangle est rectiligne et caractéristique d'une macle, avec un angle au sommet de 32 ^{o} de part et d'autre de l'axe médian (figure 4.2). De plus, les côtés des triangles semblent constitués de baguettes agrégées, en accord avec les clichés FESEM.

4.1.3 DRX

Les diagrammes de DRX enregistrés pour différents échantillons caractérisent toujours un mélange de manganite γ-MnOOH et de feitknechtite β-MnOOH, en utilisant comme référence pour la feitknechtite le diagramme obtenu par Mandernack *et al.* (figures 4.3 et 4.4).[68] Plusieurs fluctuations sont observées selon les échantillons :

1. La proportion manganite / feitknechtite est variable, d'autant plus grande que la durée

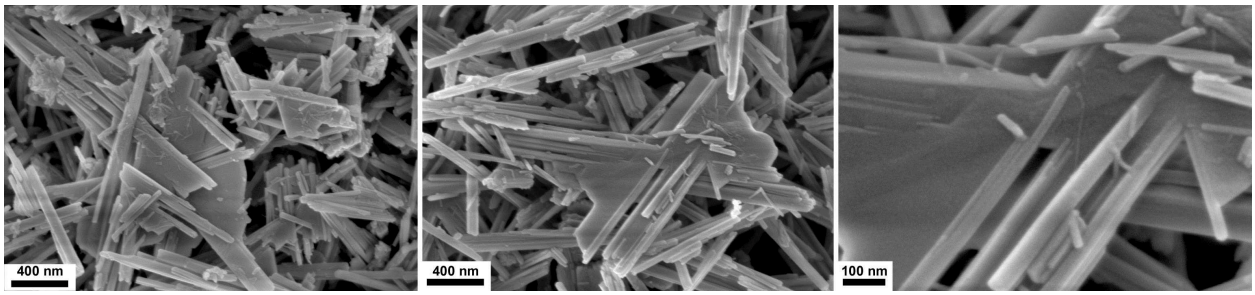


FIG. 4.1 – *Clichés FESEM de particules de feitknechtite β-MnOOH obtenues après réduction du permanganate par le thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, pH initial 11, après 4 j d'évolution à 60 ^{o}C).*

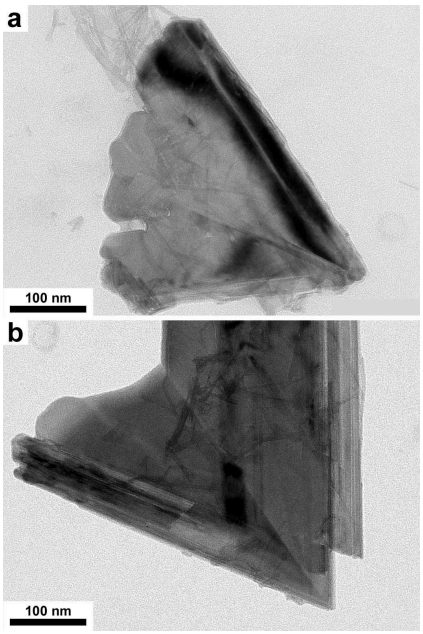


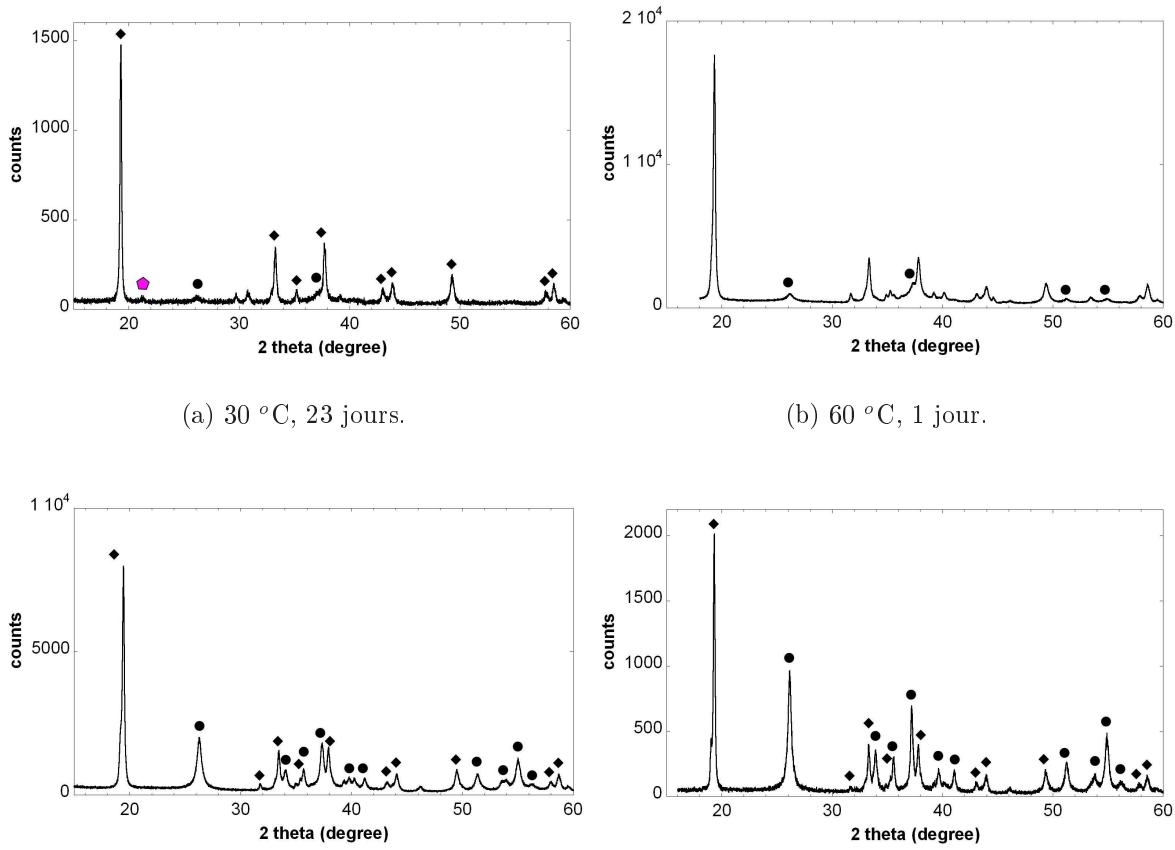
FIG. 4.2 – *Clichés TEM de particules de feitknechtite β-MnOOH obtenues après réduction du permanganate par le thiosulfate, ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, pH initial 11, après 4 j d'évolution à 60 ^{o}C).*

d'évolution est grande et la température élevée. Ce résultat montre que la feitknechtite est moins stable que la manganite. La groutite α-MnOOH (21,2 ^{o} (2θ)) et le composé initial peu ordonné (37 ^{o} (2θ)) sont parfois observés à basse température (30 ^{o}C).

2. Le pic le plus intense à 4,6 Å (19,2 ^{o}) est asymétrique et parfois dédoublé.

3. Des pics supplémentaires à 3,0 et 2,9 Å (respectivement 29,7 et 30,8 ^{o}) sont parfois observés.

Malgré l'étude de nombreuses conditions de synthèse, il n'a pas été possible de mettre en évidence une corrélation entre les points (2) et (3) et les paramètres expérimentaux. Le diagramme rapporté par Mandernack *et al.* ne présente pas les pics à 3,0 et 2,9 Å.[68] Les réflexions communes entre ce diagramme et les nôtres peuvent être indexées selon une maille monoclinique a = 5,63 Å, b = 2,89 Å, c = 4,84 Å et β = 108 ^{o}. On remarque que les paramètres a et b de cette maille sont similaires à ceux de la maille monoclinique de la birnessite δ-MnO_2 proposée par Post *et al.* (a = 5,15 Å, b = 2,84 Å, c = 7,17 Å, β = 100,8 ^{o}), avec le plan (a,b) contenant les feuillets d'octaèdres.[69] Le paramètre c est plus faible pour la feitknechtite et pourrait traduire un espacement plus faible de feuillets d'octaèdres (d_{001} = 4,6 Å pour la feitknechtite et 7,1 Å pour la birnessite au potassium). L'ensemble des réflexions observées dans notre étude ne peut pas être expliqué par la maille monoclinique (à 3,0 et 2,9 Å par exemple).



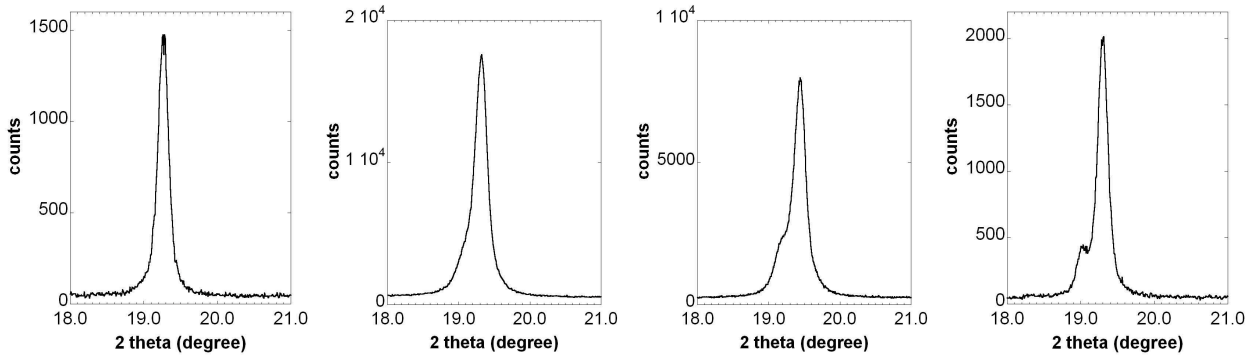
(a) 30 °C, 23 jours.

(b) 60 °C, 1 jour.

(c) 60 °C, 2 jours.

(d) 60 °C, 4 jours.

FIG. 4.3 – *Diagrammes de DRX sur poudre d'échantillons obtenus après réduction du permanganate par le thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, pH initial 11). ◆ : feitknechtite d'après le diagramme décrit par Mandernack et al.[68] ● : manganite. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*



(a) 30 °C, 23 jours.

(b) 60 °C, 1 jour.

(c) 60 °C, 2 jours.

(d) 60 °C, 4 jours.

FIG. 4.4 – *Agrandissements des diagrammes de DRX sur poudre de la figure précédente pour le pic le plus intense.*

4.1.4 Diffraction electronique

Le diagramme SAED d'une particule posée sur sa base, enregistré en sélectionnant une aire ne comprenant pas le plan de macle central, est de symétrie pseudo-hexagonale (figure 4.5). Des clichés similaires présentent parfois des réflexions supplémentaires (flèches blanches figure 4.5). La maille proposée d'après la diffraction des rayons X ne permet pas d'indexer l'ensemble des diagrammes SAED (figure 4.6) :

1. Des décalages angulaires importants sont observés (1 ^{o} sur le diagramme (a), figure 4.6).
2. Un grand nombre de réflexions non indexables est observé (flèches rouges sur le diagramme (a) figure 4.6).
3. Certaines distances mesurées ne peuvent pas être issues de la maille monoclinique envisagée (4,9 Å sur les diagrammes (c) et (d), figure 4.6).

Au final, les différents diagrammes SAED obtenus rendent compte de la complexité du système. La maille proposée initialement ne permet pas d'interpréter l'ensemble des données de microscopie électronique et l'étude structurale est actuellement poursuivie.

4.1.5 Evolution morphologique

Des observations TEM après 17 h d'évolution en suspension montrent l'apparition de fines baguettes d'environ 10 nm de diamètre, alors que le composé initial peu ordonné est encore présent (figure 4.7). Le diagramme SAED correspondant à un agrégat de baguettes ne peut pas être indexé de façon satisfaisante selon les structures de la groutite α-MnOOH et de la manganite γ-MnOOH. En l'absence de données structurales suffisantes pour la feitknechtite, il est impossible de l'identifier sans ambiguïté à la phase constituant les baguettes. Ces particules sont agrégées sur leurs faces latérales. Cette organisation est encore observable au

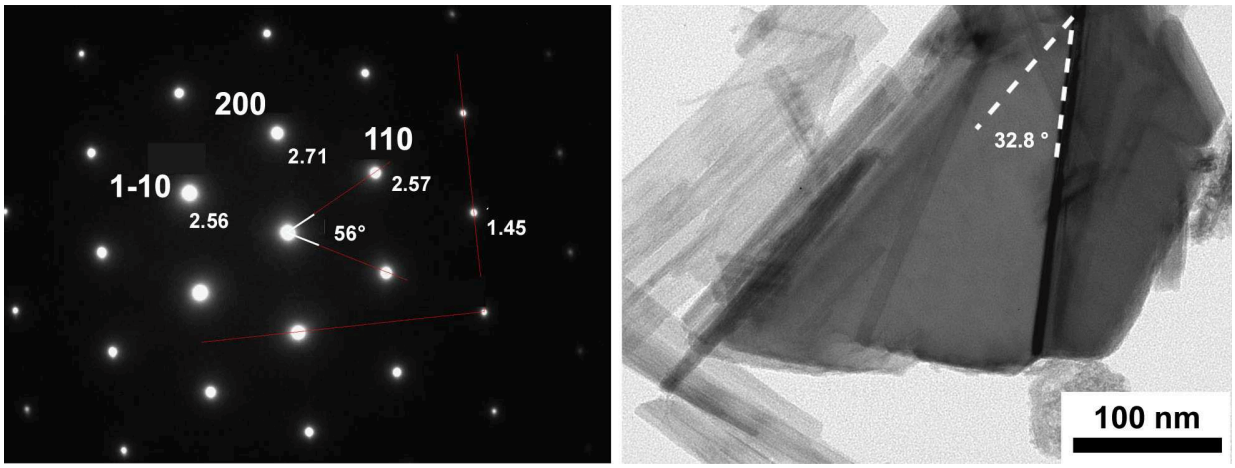


FIG. 4.5 – *Cliché TEM et diagramme SAED (indexation selon la maille monoclinique décrite dans le texte) de particules de feitknechtite obtenues après réduction du permanganate par le thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, pH initial 11, après 2 j d'évolution à 60 ^{o}C).*

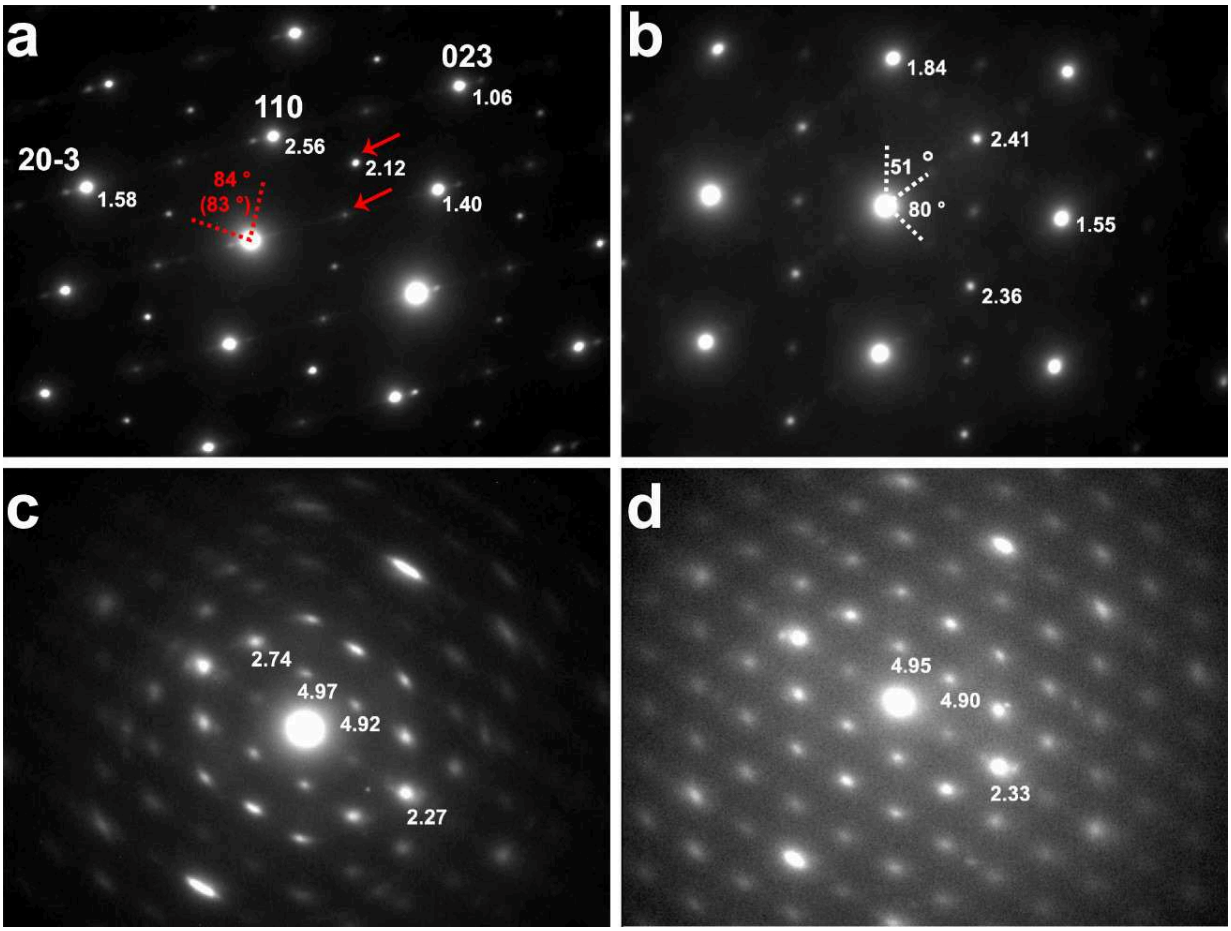


FIG. 4.6 – *Diagrammes SAED ne pouvant pas être indexés selon la maille monoclinique obtenues à partir des diagrammes de DRX. Le cliché (a) indique en blanc l'indexation hypothétique et en rouge les points non indexés et le décalage angulaire (angle théorique entre parenthèses).*

sein des triangles formés après 18 h, avec pour certaines particules la présence de striures parallèles aux côtés du triangle, de part et d'autre de l'axe de macle. L'observation attentive du centre de la particule montre que l'axe médian n'est pas rectiligne après un temps court d'évolution, confirmant ainsi l'agrégation de baguettes.

4.1.6 Nucléation des particules de manganite

La partie centrale des particules de feitknechtite obtenues après 2 jours (figures 4.5 et 4.7) ou 4 jours (figures 4.1 et 4.2) d'évolution à 60 ^{o}C ne présente pas de striure et n'indique pas d'organisation de baguettes. Certaines particules observées à 18 h ont un aspect similaire. Dans le cas des particules dont le centre est « lisse », les côtés sont constitués de baguettes, d'un diamètre de 50 nm, plus grosses que les petites particules observées après 17 h d'évolution. Ces baguettes latérales ont un diamètre identique aux baguettes de manganite obtenues après 7 jours d'évolution (figure 6.2 page 93). Leur croissance est initiée à partir des triangles (figure 4.1). Une synthèse pour une proportion en thiosulfate plus faible

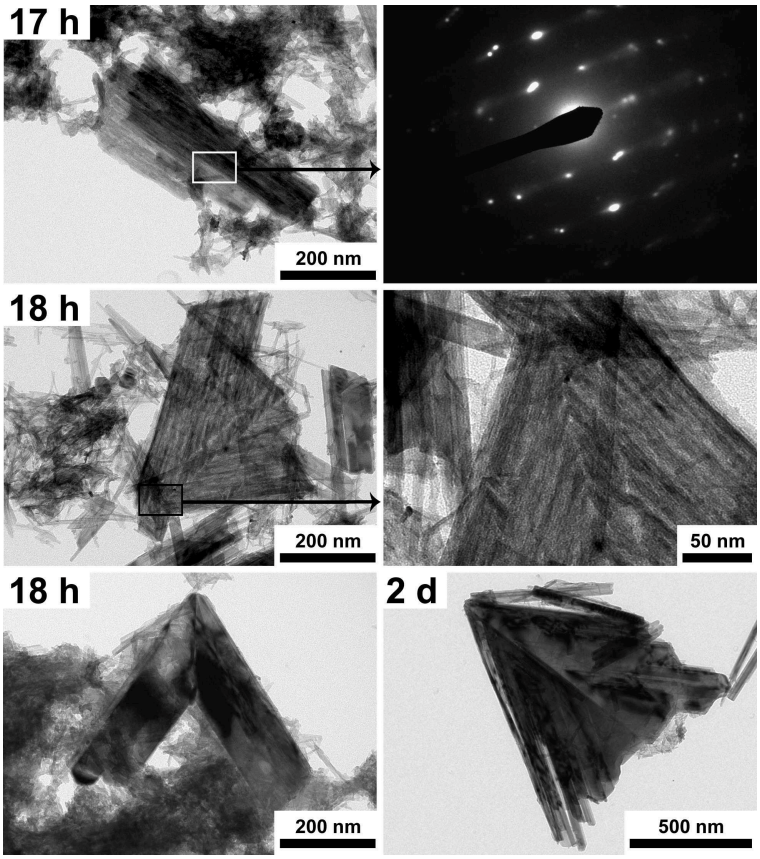


FIG. 4.7 – *Clichés TEM et diagrammes SAED de particules de feitknechtite posées sur leur base, obtenues après réduction du permanganate par le thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{6}$, pH initial 11), après différents temps d'évolution à 60 °C.*

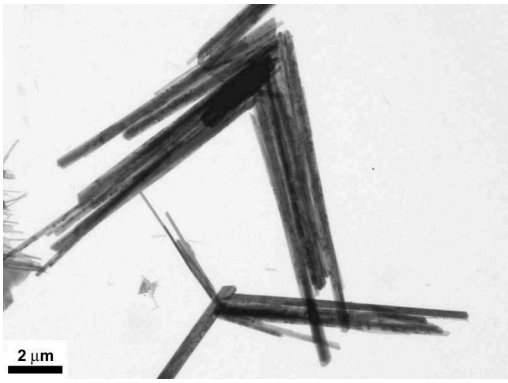


FIG. 4.8 – *Cliché TEM de particules obtenues après réduction du permanganate par le thiosulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{1}$, pH initial 11 après 14 j d'évolution à 60 °C).*

($\frac{\mathrm{Mn}}{\mathrm{S}} = \frac{1}{1}$) a été menée afin de ralentir l'évolution du système. Des agrégats de baguettes de manganite sont alors observés, correspondant à la fin de la transformation de la feitknechtite. Les baguettes sont agrégées sur leurs faces latérales et la forme des particules de feitknechtite est conservée par l'organisation des particules de manganite. Le centre des triangles a disparu (figure 4.8).

4.2 Discussion

4.2.1 Structure

Les résultats de DRX et de diffraction électronique montrent la complexité du système. L'impossibilité d'obtenir uniquement de la feitknechtite et de caractériser sans ambiguité sa composition, les fluctuations entre les diagrammes de DRX pour des échantillons différents, ainsi que les difficultés d'indexation des clichés SAED, n'ont pas permis d'interpréter les données de diffraction des rayons X et des électrons. De plus, les échantillons sont fragiles et se transforment rapidement sous l'impact d'un faisceau d'électrons à une tension d'accélération de 200 kV. Une étude HRTEM ne peut donc pas être réalisée. Quelques diagrammes SAED ont été enregistrés en effectuant des rotations (« tilts ») mais les mesures ne sont pas concluantes à l'heure actuelle. Au final, les analyses menées jusqu'à présents ne permettent pas de proposer une structure.

La feitknechtite est souvent observée sous forme de plaquettes micrométriques hexagonales.[68] [1] Cette morphologie est courante pour les composés lamellaires de type brucite. De plus, la feitknechtite est souvent obtenue au sein de systèmes synthétiques comme intermédiaire réactionnel entre différentes structures lamellaires (transformation de la pyrochroïte $Mn(OH)_2$ en birnessite δ-MnO_2).[65,66] Ces différents points ont poussé la communauté à considérer la feitknechtite comme un composé lamellaire. De ce point de vue, il est intéressant de faire un parallèle avec les études structurales de la birnessite par DRX sur poudre et diffraction électronique rapportées par Post *et al.* et par le groupe d'Alain Manceau : [69–72]

1. Post *et al.* rapportent l'existence de cristaux de birnessite maclés, avec une géométrie en « fer de lance », et présentant selon les observations TEM des striures semblables à celles observées sur les particules de feitknechtite.
2. La birnessite est déshydratée sous l'impact du faisceau d'électrons. La perte de l'eau inter-lamellaire se traduit par une diminution de l'espace inter-feuillets. Dans l'hypothèse où la feitknechtite est un oxyhydroxyde, une déshydratation peut aussi avoir lieu et provoquer une modification de la structure.
3. Post *et al.* décrivent pour la birnessite une structure de type chalcophanite, avec une maille monoclinique.[69] Les auteurs observent par diffraction électronique des réflexions supplémentaires qu'ils attribuent à une surstructure dans les feuillets d'octaèdres MnO_6. Galliot *et al.* rapportent eux aussi différents ordonnancements des lacunes et des ions Mn^{3+} dans les feuillets de birnessite, ainsi que la présence de cations manganèse entre les feuillets, selon les conditions de synthèse.[70–72] Dans le cas de la feitknechtite, les diagrammes SAED indiquent une plus grande complexité structurale.
4. Galliot *et al.* montrent que différents modes d'empilement des feuillets peuvent être observés pour la birnessite, conduisant, selon les cas, à une symétrie monoclinique ou

1. Cette morphologie a aussi été observée dans la partie III, figure 2.6, page 56.

trigonale.[70–72]

En raison des similitudes entre les deux systèmes, il serait intéressant d'étudier chacun des effets énumérés ci-dessus. De plus, l'enregistrement de diagrammes SAED sur différentes zones des cristaux maclés pourrait apporter des informations structurales. Enfin, il est aussi envisageable que le taux de Mn^{3+} au sein de la feitknechtite soit variable, avec une influence forte sur la structure du composé.

4.2.2 Croissance des particules de feitknechtite

Les particules en « fer de lance » sont issues de l'agrégation latérale de baguettes (figure 4.9). La transformation des triangles initiaux, comportant des striures, en cristal maclé à l'aspect « lisse » peut s'expliquer par le mûrissement d'Ostwald qui conduit à un lissage des frontières entre particules primaires, comme cela est observé dans le chapitre précédent pour les baguettes de cryptomélane α-MnO_2.

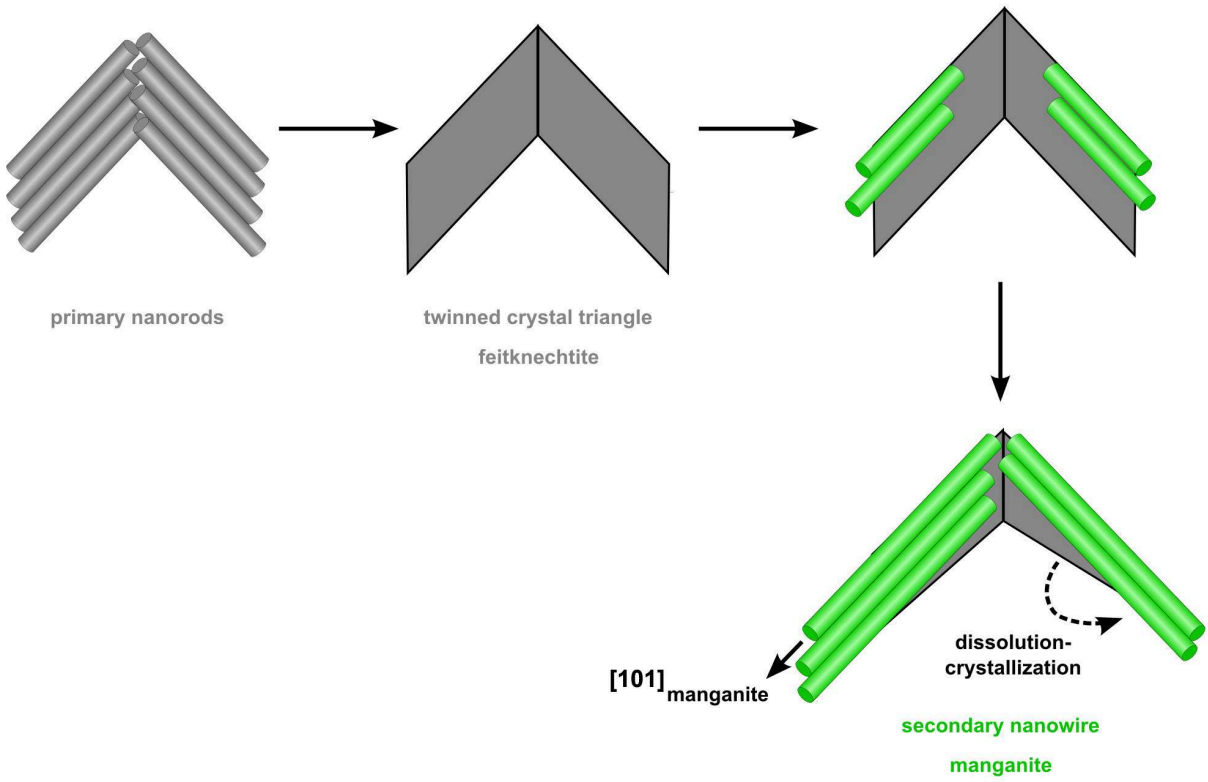


FIG. 4.9 – *Proposition de mécanisme pour la formation des particules de feitknechtite en « fer de lance » et leur transformation en baguettes de manganite.*

4.2.3 Nucléation des particules de manganite

Les particules de manganite γ-MnOOH nucléent sur les côtés des triangles de feitknechtite. La croissance des baguettes a lieu parallèlement aux côtés des particules en « fer de lance », suggérant une relation entre l'axe de croissance [101] des baguettes de manganite et la face des particules de feitknechtite. Après transformation, l'organisation en chevron des baguettes montre que la forme des « triangles » est conservée. La disparition du cœur des « triangles » au profit des baguettes indique un processus de dissolution-cristallisation pour la croissance de la manganite, plus stable que la feitknechtite (figure 4.9).

4.3 Conclusion

Les difficultés rencontrées n'ont pas permis d'élucider la structure de la feitkneichtite. Des études sont actuellement poursuivies. Les particules présentent une morphologie particulière en « triangle » et semblent être issues d'un processus d'agrégation. Un mécanisme pour le changement de phase de la feitknechtite vers la manganite a été proposé. La difficulté d'obtention et d'isolement de la feitknechtite rend compte de son caractère fortement métastable et de son rôle important comme intermédiaire réactionnel lors des différentes synthèses.

Chapitre 5

Contrôle morphologique selon la voie de synthèse : cas de la pyrolusite

La plupart des voies de synthèse de la pyrolusite par précipitation conduit à des baguettes micrométriques. Il est ainsi délicat de diminuer la taille des particules et les performances électrochimiques au sein des batteries au lithium restent limitées. Tang *et al.* ont pourtant récemment obtenu des particules de plus petite taille par décomposition thermique d'un mélange de nitrate de manganèse et de noir d'acétylène.[73] Les particules ainsi obtenues, d'un diamètre d'environ 30 nm, présentent une cyclabilité fortement améliorée. Plus récemment, Luo *et al.* et Jiao *et al.* ont décrit l'obtention de pyrolusite mésoporeuse, avec des murs cristallins d'une épaisseur de 10 nm et une surface spécifique de respectivement 80 et 130 $m^2.g^{-1}$.[74,75] La capacité et la tenue en cyclage de ces matériaux sont fortement améliorées par rapport au composé massif. Ces deux exemples montrent combien une diminution de la taille des particules, du moins de la taille de cristallite, et une augmentation de la surface spécifique sont importantes pour les performances électrochimiques de la structure pyrolusite.

Nous avons précédemment exposé les différentes voies d'obtention de particules de pyrolusite. Les travaux décrits jusqu'ici indiquent que la précipitation en milieu aqueux conduit à de grosses particules. L'autre voie souvent utilisée est la calcination de particules de manganite synthétisées au préalable. Les difficultés d'obtention de particules de manganite de petite taille ont cependant limité les progrès par cette dernière méthode. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre 3 que la médiamutation conduit à des particules de manganite dont le diamètre est ajustable jusqu'à une valeur de 10 nm. Cette synthèse ouvre donc la voie à l'obtention de particules de pyrolusite de très petite taille. Dans cette section, nous dressons un parallèle entre les deux méthodes que nous avons utilisées pour la synthèse de pyrolusite : la précipitation en milieu aqueux et la calcination de baguettes de manganite préalablement formées.

5.1 Précipitation

Les particules issues de la médiamutation sont obtenues en utilisant les contre-cations lithium ou sodium, un rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{20}{3}$ et un pH initial 1,3 ($\mathrm{pH}_f = 1{,}0$). Les suspensions sont traitées à 95 ^{o}C pendant 7 jours. Les observations TEM indiquent que les particules ont un diamètre de 100 nm (figure 5.1a). L'étude de l'évolution dans le temps des échantillons de pyrolusite est en cours afin d'expliquer la morphologie surprenante des baguettes décrites page 60, avec un tunnel creux au centre, d'un diamètre de 20 nm. De façon générale, comme cela a été expliqué dans la troisième partie, ces particules sont issues de baguettes de γ-$\mathrm{MnO_2}$ formées après un jour d'évolution. La taille importante des particules finales et l'accélération de la transformation en milieu très acide[1] semblent indiquer que la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ a lieu par un mécanisme de dissolution-cristallisation. L'évaluation de la surface spécifique de l'échantillon fourni une valeur $S_{BET} \sim 15$ m^2.g^{-1}.

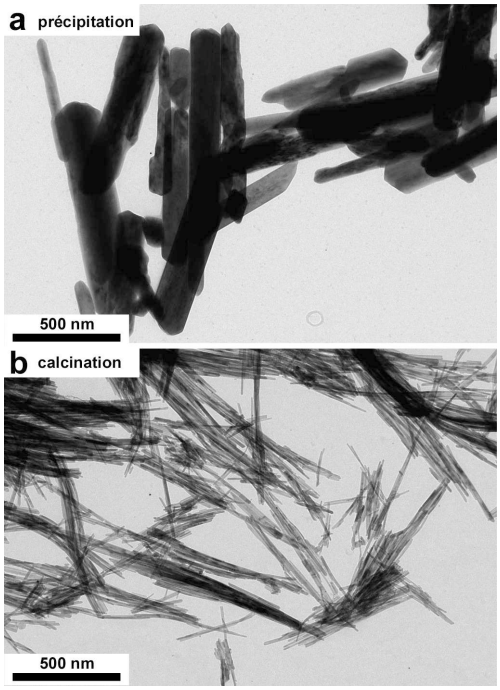


FIG. 5.1 – *Clichés TEM de deux échantillons de pyrolusite : pyrolusite obtenue par précipitation via la médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$, pH initial 1,3, $pH_f = 1{,}0$, contre-ion Li^+, après évolution pendant 7 jours à 95 ^{o}C) (a) ; pyrolusite obtenue après calcination à 250 ^{o}C sous air pendant 4 h d'un mélange initial manganite / groutite obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, iso-pH 9,0, $pH_f = 5{,}7$, après évolution pendant 4 h à 60 ^{o}C).*

1. L'influence de l'acidité est explicitement décrite pour le rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{2}{30}$, partie III section 2.4.3 page 63.

5.2 Voie sèche

La transformation manganite → pyrolusite est connue pour avoir lieu à une température relativement basse en raison des fortes similitudes entre les deux structures. La calcination est menée à 250 ^{o}C pendant 4 h. La pyrolusite est obtenue pure malgré la présence initiale de groutite qui semble elle aussi avoir évoluer vers la phase β (figure 5.2). La différence de largeur des pics (110) et (011) montre que les particules sont fortement anisotropes. L'application de la formule de Scherrer au pic (110) (2θ = 28,6 ^{o}) permet d'évaluer le diamètre de cristallite à 15 nm. La comparaison entre les diagrammes de DRX des deux échantillons de pyrolusite montre clairement que les particules issues de la calcination sont plus petites que celles obtenues par traitement dans l'eau.

L'observation TEM des particules après calcination confirme que la phase pyrolusite est obtenue (figures 5.1b et 5.3). Le comptage d'une centaine de particules par microscopie en

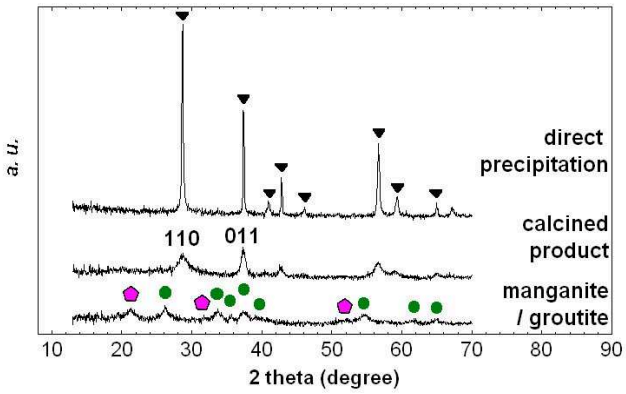


FIG. 5.2 – *Diagrammes de DRX de l'échantillon initial constitué d'un mélange manganite / groutite obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, iso-pH 9,0, pH_f = 5,7, après évolution pendant 4 h à 60 ^{o}C) ; de l'échantillon de pyrolusite obtenu après calcination à 250 ^{o}C sous air pendant 4 h. Pour comparaison, le diagramme de DRX d'un échantillon de pyrolusite obtenu par précipitation a été ajouté ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$, pH initial 1,3, pH_f = 1,0, contre-ion Li^+, après évolution pendant 7 jours à 95 ^{o}C).*

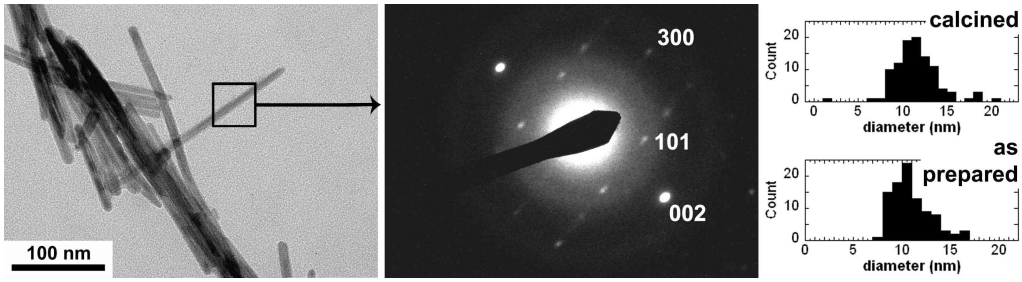


FIG. 5.3 – *Cliché TEM et diagramme SAED (axe de zone [010]) de particules de pyrolusite obtenues après calcination de fines baguettes de manganite et groutite. Distributions des diamètres des particules initiales (manganite / groutite) et des particules calcinées (pyrolusite).*

transmission donne un diamètre moyen de 10,9 nm pour les particules initiales et 11,5 nm pour les particules obtenues après calcination. La surface spécifique des échantillons avant et après calcination est de 100 $m^2.g^{-1}$. Au final, la taille des particules et les propriétés texturales du matériau sont conservées au cours de la calcination. Le bon accord entre le diamètre des particules et le diamètre de cristallite permet d'affirmer que les particules sont mono-cristallines, avec un diamètre d'environ 12 nm.

5.3 Conclusion

La connaissance des processus de cristallisation et de croissance par médiamutation a ouvert la voie à l'élaboration de très petites particules de pyrolusite β-MnO_2. Le diamètre de 12 nm et la surface spécifique de 100 $m^2.g^{-1}$ représentent le composé sous forme de nano-particules le plus divisé qui soit répertorié à l'heure actuelle pour la pyrolusite. L'utilisation de différentes voies de synthèse apporte ainsi la possibilité de mener des études détaillées sur l'influence de la texture sur le comportement électrochimique, qui sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Influence de la texture sur le comportement électrochimique vis-à-vis du lithium

Les chapitres précédents ont montré que la synthèse en milieu aqueux et à basse température fournit la possibilité de contrôler la taille des particules et la texture du matériau. Ce contrôle précis des caractéristiques morphologiques peut donc être mis à profit pour l'étude de l'influence de la texture sur les processus électrochimiques et les performances du matériau. Bien qu'une grande variété de phases ait été présentée dans cette partie, l'influence de la taille des particules de hausmannite et de manganite n'est pas abordée en raison des propriétés médiocres décrites dans la troisième partie. Au contraire, les structures cryptomélane et pyrolusite semblent particulièrement intéressantes. Tout d'abord, la structure cryptomélane est susceptible d'accueillir facilement les ions lithium au sein des grands tunnels et la diminution de taille des particules pourrait faciliter et accélérer l'insertion-désinsertion. Le travail présenté ici complète les travaux menés sur cette phase pour l'évolution structurale au cours de l'insertion.[1] La pyrolusite fait l'objet d'un regain d'intérêt à l'heure actuelle car plusieurs groupes ont montré que ses propriétés sont fortement modifiées à l'état divisé.[73–75] D'autre part, l'étude récente de nanoparticules de rutile, isostructurale de la pyrolusite, montre que la réactivité de ces phases vis-à-vis du lithium peut être profondément bouleversée pour les matériaux nano-texturés.[76]

6.1 Cryptomélane, α-MnO_2

Quatre échantillons de cryptomélane obtenus par médiamutation et aux surfaces spécifiques différentes ont été testés (tableau 6.1). La capacité initiale augmente fortement avec la surface spécifique du matériau, avec des valeurs initiales à respectivement 200 et 120 mAh.g^{-1}

1. Partie III, section 7.5 page 102.

$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$	pH initial	T (°C)	durée d'évolution (jours)	S_{BET}	AOS	$\frac{X}{Mn}$ (mol.)	$\frac{H_2O}{Mn}$ (mol.)
$\frac{2}{3}$	iso-pH 2,0	60	7	120	3,83	0,11	0,30
$\frac{2}{3}$	0	95	7	100	3,84	0,12	0,29
$\frac{2}{3}$	6,0	95	7	50	3,78	0,12	0,27
$\frac{20}{3}$	0,6	45	7	45	3,76	0,13	0,37

TAB. 6.1 – *Conditions d'obtention, surface spécifique, degré d'oxydation moyen (AOS), teneur en contre-cation et en eau de différents échantillons de cryptomélane obtenus par médiamutation et dont les propriétés électrochimiques sont étudiées dans ce chapitre.*

en régime $C/10$ pour les échantillons de surface 120 et 45 $m^2.g^{-1}$ (figure 6.1). La tenue en

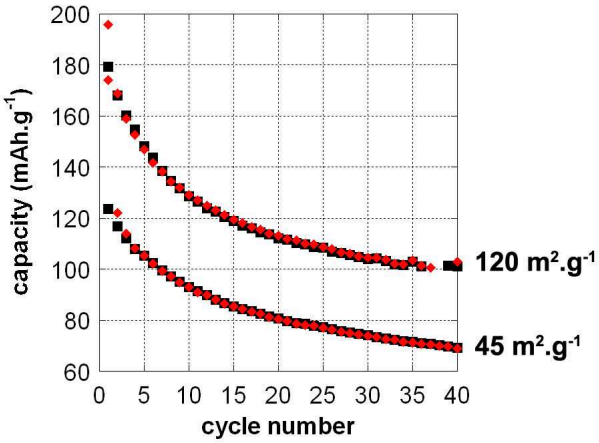
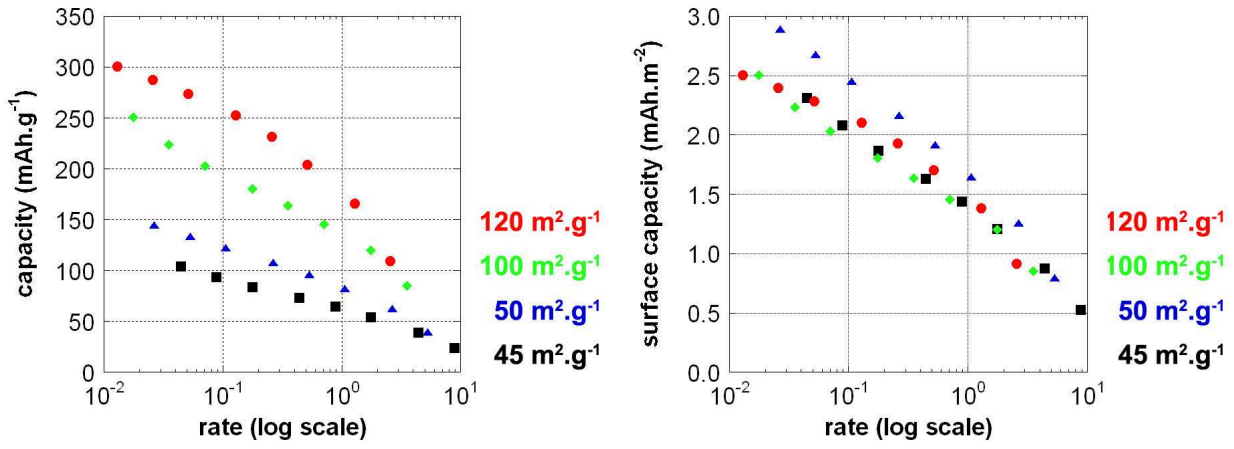


FIG. 6.1 – *Courbes de cyclage en régime $C/10$ pour deux échantillons de cryptomélane de surfaces spécifiques différentes.*

cyclage est toutefois faible, avec une diminution de 50 % de la capacité après 40 cycles pour les deux échantillons. La capacité pour l'échantillon à 120 $m^2.g^{-1}$atteint une valeur stable de 120 $mAh.g^{-1}$. La différence de capacité est conservée au cours du cyclage et indique que la cyclabilité n'est pas influencée par la taille des particules. Le gain en capacité pour les plus petites particules peut être attribué à la petite taille des cristallites qui permet au matériau d'accommoder plus facilement les contraintes au cours de l'insertion-désinsertion.

L'influence de la vitesse de cyclage sur la capacité a été étudiée pour différentes surfaces spécifiques (figure 6.2). En accord avec l'étude de la tenue en cyclage, les échantillons de surface spécifique plus élevée présentent une capacité plus importante (figure 6.2(a)). Le tracé des courbes représentant la capacité normalisée par rapport à la surface de l'échantillon (« capacité surfacique ») en fonction du régime permet de différencier deux zones distinctes (figure 6.2(b)) : en régime rapide ($> 5C$), toutes les courbes sont superposées. Ceci indique d'une part que seule une zone proche de la surface est affectée par l'insertion à des régimes



(a) Capacité massique.

(b) Capacité surfacique.

FIG. 6.2 – *Courbes de tenue en puissance pour des échantillons de cryptomélane de surfaces spécifiques différentes.*

rapides, d'autre part que la surface se comporte de façon identique quelle que soit la taille des particules. Les échantillons sont différenciés à des régimes plus lents ($< 5C$) : pour de grosses particules (S_{BET} 50 $m^2.g^{-1}$), l'insertion-désinsertion n'est plus localisée à la surface des particules, mais se propage au cœur. On observe donc un gain de capacité « surfacique ». Dans le cas des petites particules (S_{BET} 100 $m^2.g^{-1}$), les courts chemins de diffusion du lithium au sein du solide soumettent l'ensemble du matériau à l'insertion, même en régime rapide. Le gain de capacité « surfacique » en régime lent est donc plus faible que pour les grosses particules. Le comportement étonnant des plus grosses particules (S_{BET} 45 $m^2.g^{-1}$), avec une capacité plus faible que celle des autres échantillons en régime lent, pourrait être dû à la forte polydispersité de l'échantillon ou à la concentration importante de défauts en raison des conditions d'évolution peu acides, qui limitent les ré-organisations de surface par mûrissement d'Ostwald après attachement des particules primaires. Enfin, nos résultats sont en accord avec les données décrites par Kumagai *et al.* pour des particules de surface spécifique 80 $m^2.g^{-1}$, avec une capacité de 200 $mAh.g^{-1}$ en régime $C/30$ après 7 cycles.[77]

6.2 Pyrolusite, β-MnO_2

L'étude en régime $C/10$ de la tenue en cyclage indique que les particules de plus petite taille (S_{BET} 100 $m^2.g^{-1}$, diamètre 12 nm) présentent une cyclabilité améliorée par rapport aux particules d'un diamètre d'environ 100 nm (S_{BET} 15 $m^2.g^{-1}$) (figure 6.3). Ceci confirme l'observation faite en partie III, chapitre 7 page 101, pour la comparaison entre les particules de 100 nm et le composé massif. La capacité atteint une valeur stable de 120 $mAh.g^{-1}$, proche celle obtenue pour l'échantillon de cryptomélane à 120 $m^2.g^{-1}$. La pyrolusite étant

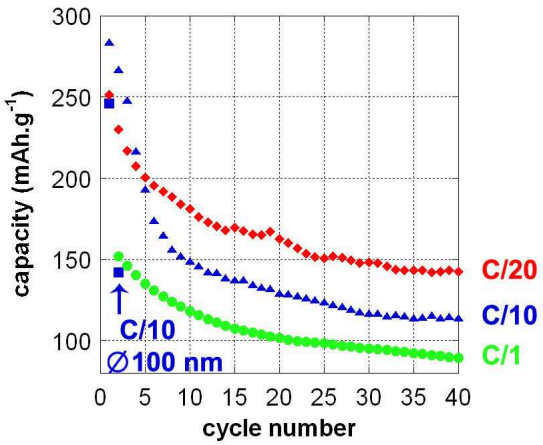
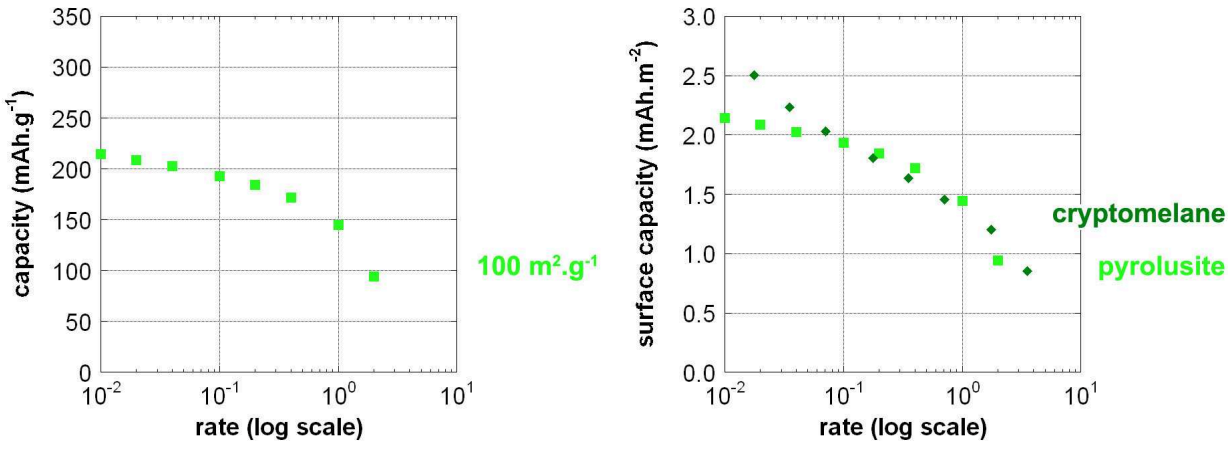


FIG. 6.3 – *Courbes de tenue en cyclage à différents régimes pour un échantillon de pyrolusite constitué de particules de taille nanométrique (100 $m^2.g^{-1}$). Les deux premiers points, correspondant à des particules de diamètre 100 nm, ont été reportés pour comparaison.*

connue à l'état massif pour être très peu réactive vis-à-vis du lithium, ce résultat indique que la diminution de la taille des particules conduit à des propriétés comparables à celles des oxydes de manganèse décrits généralement comme ayant la meilleure potentialité en tant que matériaux d'électrode positive (cryptomélane et birnessite). Ces conclusions sont confirmées par les études récentes de Tang *et al.* et Jiao et Bruce sur des particules de pyrolusite (diamètre 20 nm, S_{BET} = 70 $m^2.g^{-1}$) et sur un composé mésoporeux, (murs d'épaisseur 8 nm, S_{BET} = 130 $m^2.g^{-1}$).[73,75] Ces derniers ont ainsi obtenu en régime $C/20$ une capacité d'environ 200 $mAh.g^{-1}$ stable jusqu'à 50 cycles. Cette valeur très élevée a été attribuée d'une part à la migration des ions lithium facilitée par la faible épaisseur des murs et la structure mésoporeuse, d'autre part à un changement du mécanisme d'insertion qui semble ne plus être accompagné de la formation d'une phase spinelle. Des mesures de DRX *in situ* sont en cours afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications de la réactivité du matériau sous forme de nanoparticules.

Les courbes de tenue en puissance permettent de comparer les échantillons de cryptomélane et de pyrolusite de texture similaire (S_{BET} = 100 $m^2.g^{-1}$) (figure 6.4). On observe ainsi qu'à régime rapide, les deux échantillons possèdent une capacité identique. Ceci indique que les surfaces des deux composés se comportent de façon similaire. D'une part, les contraintes issues de l'insertion-désinsertion sont plus facilement accommodées dans une zone proche de la surface. D'autre part, des études préliminaires sur le comportement capacitif de ces matériaux menées au Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, Nantes, en collaboration avec Thierry Brousse, semblent indiquer que les différents allotropes se comportent de façon similaire en tant qu'électrodes pour supercondensateur. Il est donc possible qu'un processus capacitif peu dépendant de la structure rentre en jeu à régime rapide. A régime plus lent, le cryptomélane présente une capacité plus élevée que la pyrolusite. La diffusion du lithium a alors lieu en profondeur au sein du matériau et on observe, comme pour



(a) Capacité massique.

(b) Capacité surfacique.

FIG. 6.4 – *Courbes de tenue en puissance pour un échantillon de pyrolusite de surface spécifique 100 $m^2.g^{-1}$.*

le composé massif, que la structure cryptomélane est capable d'accommoder plus facilement les ions lithium.

6.3 Conclusion

En conclusion, pour les deux structures en « tunnels » étudiées, une augmentation de la surface spécifique et une diminution de la taille des particules conduisent à une augmentation de la capacité. Ce résultat n'est pas surprenant et s'explique aisément en prenant en compte la diminution des chemins de diffusion pour le lithium ainsi que l'accommodation des contraintes dans les zones proches de l'interface solide-électrolyte. Néanmoins, dans le cas du cryptomélane et malgré l'augmentation de capacité, les petites particules n'apportent pas d'amélioration notable de la tenue en puissance à des régimes rapides. Ceci pourrait être dû à la dispersion importante de la taille des pores dont les plus petits ne sont pas accessibles à régime rapide. A l'état divisé, la phase pyrolusite présente des performances similaires à celle du cryptomélane, illustrant ainsi une modification drastique des propriétés par rapport au composé massif. De façon surprenante, la tenue en puissance est légèrement meilleure que celle du cryptomélane. Des études de DRX *in situ* sont en cours afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications de la réactivité à l'état divisé.

Chapitre 7

Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que l'ajustement de certains paramètres comme la nature des réactifs, la température et l'acidité permet de contrôler la taille de nanoparticules de structures très diverses. Un point remarquable de cette étude est l'occurrence forte des mécanismes de croissance par agrégation. En particulier, le chapitre 3 représente la première démonstration d'un mécanisme d'attachement orienté *latéral* pour la croissance de particules mono-dimensionnelles. La tendance importante des oxydes de manganèse aux phénomènes d'agrégation peut s'expliquer par la solubilité faible des espèces Mn^{III} et Mn^{IV} dans des conditions « peu » acides (pH $>$ 1). La croissance par dissolution-cristallisation est alors relativement lente, le mûrissement d'Ostwald est ralenti au profit de l'agrégation qui a lieu à des échelles de temps plus courtes.

Une observation étonnante pour le mécanisme d'attachement orienté est que contrairement à d'autres systèmes répertoriés, l'agrégation n'a pas lieu sur les faces les plus énergétiques (à savoir les extrémités dans le cas de baguettes). Deux raisons peuvent être avancées. Tout d'abord, bien que leur énergie surfacique soit faible, la grande surface développée par les faces latérales peut conduire à une énergie élevée par rapport à celle des extrémités, et à un gain énergétique plus important lors de l'agrégation latérale par rapport à un attachement bout-à-bout. La deuxième cause est d'ordre cinétique et a été utilisée pour expliquer le contrôle de taille. Les arguments développés dans le chapitre 2 pour le contrôle de l'agrégation des particules font appel aux interactions électrostatiques et à la mobilité des particules primaires lorsqu'elles se rapprochent l'une de l'autre. Il est donc possible de décrire le processus d'attachement orienté comme une réaction sous contrôle cinétique, avec pour étape cinétiquement déterminante l'approche des particules. On peut alors considérer que l'agrégation sur les faces latérales est plus rapide que sur les extrémités car les répulsions électrostatiques y sont moins importantes et que la probabilité de rencontre sur ces faces est plus élevée. La deuxième étape du mécanisme est la formation d'un « complexe » dans lequel les particules primaires possèdent suffisamment de mobilité pour se réarranger l'une par rapport à l'autre, afin d'atteindre la configuration requise pour que les réactions d'olation-oxolation en surface

aient lieu.

La compréhension de ces phénomènes donne accès à toute une gamme de taille et de texture utile pour le contrôle et la compréhension des phénomènes électrochimiques. D'une façon générale, nous avons montré qu'une diminution de la taille de cristallite et qu'une augmentation de la surface électrode / électrolyte conduit à une capacité plus importante que pour les composés massifs. Les propriétés en régimes rapides sont cependant décevantes et mettent en évidence l'importance de l'interface solide / électrolyte pour contrôler non seulement les phénomènes de dissolution des nanoparticules, mais aussi le flux d'ions lithium entre l'électrolyte et le matériau. Le contrôle de l'architecture de l'électrode est donc primordial. La partie suivante traite de l'élaboration de matériaux aux caractéristiques morphologiques et structurales complexes, rassemblés sous le terme de matériaux « hiérarchiques ». En particulier, les processus de croissance mis en évidence ici sont explorés de façon différente, afin par exemple d'expliquer la formation de particules comme les sphères à textures « spongieuses » observées dans la partie III.

Bibliographie

[1] Seo, W. S.; Jo, H. H.; Lee, K.; Kim, B.; Oh, S. J.; Park, J. T. *Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn_3O_4 and MnO Nanoparticles. Angew. Chem., Int. Ed.* **2004,** *43,* 1115-1117.

[2] Lei, S.; Tang, K.; Fang, Z.; Zheng, H. *Ultrasonic-Assisted Synthesis of Colloidal Mn_3O_4 Nanoparticles at Normal Temperature and Pressure. Cryst. Growth Des.* **2006,** *6,* 1757-1760.

[3] Moon, J.; Awano, M.; Takagi, H.; Fujishiro, Y. *Synthesis of Nanocrystalline Manganese Oxide Powders: Influence of Hydrogen Peroxide on Particle Characteristics. J. Mater. Res.* **1999,** *14,* 4594-4601.

[4] Ocaña, M. *Uniform Particles of Manganese Compounds Obtained by Forced Hydrolysis of Manganese(II) Acetate. Colloid Polymer Sci.* **2000,** *278,* 443-449.

[5] Yang, L.-X.; Zhu, Y.-J.; Tong, H.; Wang, W.-W.; Cheng, G.-F. *Low Temperature Synthesis of Mn_3O_4 Polyhedral Nanocrystals and Magnetic Study. J. Solid State Chem.* **2006,** *179,* 1225-1229.

[6] Pike, J.; Hanson, J.; Zhang, L.; Chan, S.-W. *Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite (Mn_3O_4). Chem. Mater.* **2007,** *19,* 5609-5616.

[7] Gibot, P.; Laffont, L. *Hydrophilic and Hydrophobic Nano-Sized Mn_3O_4 particles. J. Solid State Chem.* **2006,** *180,* 695-701.

[8] Weixin, Z.; Cheng, W.; Xiaoming, Z.; Yi, X.; Yitai, Q. *Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Mn_3O_4 by a Solvothermal Method. Solid State Ionics* **1999,** *117,* 331-335.

[9] Djerdj, I.; Arcon, D.; Jaglicic, Z.; Niederberger, M. *Nonaqueous Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles, Structural Characterization, and Magnetic Properties. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 3614-3623.

[10] Bilecka, I.; Djerdj, I.; Niederberger, M. *One-minute Synthesis of Crystalline Binary and Ternary Metal Oxide Nanoparticles. Chem. Commun.* **2008,** 886-888.

[11] Wang, N.; Guo, L.; He, L.; Cao, X.; Chen, C.; Wang, R.; Yang, S. *Facile Synthesis of Monodisperse Mn_3O_4 Tetragonal Nanoparticles and Their Large-Scale Assembly into Highly Regular Walls by a Simple Solution Route. Small* **2007,** *3,* 606-610.

[12] Chang, Y. Q.; Yu, D. P.; Long, Y.; Xu, J.; Luo, X. H.; Ye, R. C. *Large-Scale Fabrication of Single-Crystalline Mn_3O_4 Nanowires via Vapor Phase Growth. J. Cryst. Growth* **2005,** *279,* 88-92.

[13] Na, C. W.; Han, D. S.; Kim, D. S.; Park, J.; Jeon, Y. T.; Lee, G.; Jung, M.-H. *Ferromagnetism of MnO and Mn_3O_4 nanowires. Appl. Phys. Lett.* **2005,** *87,* 142504-3.

[14] Liu, Y.; Liu, Z.; Wang, G. *Preparation of Mn_3O_4 Nanowires by Calcining the Precursor Powders Synthesized in a Novel Inverse Microemulsion. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2003,** *76,* 1117-1120.

[15] Wang, W.; Xu, C.; Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, C. *Preparation of Smooth Single-Crystal Mn_3O_4 Nanowires. Adv. Mater.* **2002,** *14,* 837-840.

[16] Ahmad, T.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. *Nanorods of Manganese Oxalate: a Single Source Precursor to Different Manganese Oxide Nanoparticles (MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4). J. Mater. Chem.* **2004,** *14,* 3406-3410.

[17] Folch, B.; Larionova, J.; Guari, Y.; Guerin, C.; Reibel, C. *Synthesis of MnOOH Nanorods by Cluster Growth Route from [$Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_n$] (R=$CH_3$, C_2H_5). Rational Conversion of MnOOH into Mn_3O_4 or MnO_2 Nanorods. J. Solid State Chem.* **2005,** *178,* 2368-2375.

[18] Du, G. H.; Yuan, Z. Y.; Van Tendeloo, G. *Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Manganese Oxide Nanowires. Appl. Phys. Lett.* **2005,** *86,* 063113-3.

[19] Du, J.; Gao, Y.; Chai, L.; Zou, G.; Li, Y.; Qian, Y. *Hausmannite Mn_3O_4 Nanorods: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties. Nanotechnology* **2006,** *17,* 4923-4928.

[20] Zhang, Y.; Liu, Y.; Guo, F.; Hu, Y.; Liu, X.; Qian, Y. *Single-Crystal Growth of MnOOH and β-MnO_2 Microrods at Lower Temperatures. Solid State Commun.* **2005,** *134,* 523-527.

[21] Xi, G.; Peng, Y.; Zhu, Y.; Xu, L.; Zhang, W.; Yu, W.; Qian, Y. *Preparation of β-MnO_2 Nanorods through a γ-MnOOH Precursor Route. Mater. Res. Bull.* **2004,** *39,* 1641-1648.

[22] Sun, X.; Ma, C.; Wang, Y.; Li, H. *Preparation and Characterization of MnOOH and β-MnO_2 Whiskers. Inorg. Chem. Commun.* **2002,** *5,* 747-750.

[23] Zhang, Y. C.; Qiao, T.; Hu, X. Y.; Zhou, W. D. *Simple Hydrothermal Preparation of γ-MnOOH Nanowires and their Low-Temperature Thermal Conversion to β-MnO_2 Nanowires. J. Cryst. Growth* **2005,** *280,* 652-657.

[24] Crisostomo, V. M. B.; Ngala, J. K.; Alia, S.; Dobley, A.; Morein, C.; Chen, C.-H.; Shen, X.; Suib, S. L. *New Synthetic Route, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Nanosized Manganite. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 1832-1839.

[25] Cheng, F.; Zhao, J.; Song, W.; Li, C.; Ma, H.; Chen, J.; Shen, P. *Facile Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures of Novel Shapes and their Application in Bateries. Inorg. Chem.* **2006,** *45,* 2038-2044.

[26] Zhang, L.; Liu, Z.-H.; Lv, H.; Tang, X.; Ooi, K. *Shape-Controllable Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured Manganese Oxides. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 8418-8423.

[27] Li, W.-N.; Yuan, J.; Shen, X.-F.; Gomez-Mower, S.; Xu, L.-P.; Sithambaram, S.; Aindow, M.; Suib, S. L. *Hydrothermal Synthesis of Structure- and Shape-Controlled Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials. Adv. Funct. Mater.* **2006,** *16,* 1247-1253.

[28] Wang, X.; Li, Y. *Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods. Chem. - Eur. J.* **2003,** *9,* 300-306.

[29] Tang, B.; Wang, G.; Zhuo, L.; Ge, J. *Novel Dandelion-like β-Manganese Dioxide Microstructures and their Magnetic Properties. Nanotechnology* **2006,** *17,* 947-951.

[30] Chen, Y.; Liu, C.; Li, F.; Cheng, H.-M. *Preparation of Single-Crystal α-MnO_2 Nanorods and Nanoneedles from Aqueous Solution. J. Alloys Compounds* **2005,** *397,* 282-285.

[31] Malinger, K. A.; Ding, Y.-S.; Sithambaram, S.; Espinal, L.; Gomez, S.; Suib, S. L. *Microwave Frequency Effects on Synthesis of Cryptomelane-Type Manganese Oxide and Catalytic Activity of Cryptomelane Precursor. J. Catal.* **2006,** *239,* 290-298.

[32] Liu, J.; Makwana, V.; Cai, J.; Suib, S. L.; Aindow, M. *Effects of Alkali Metal and Ammonium Cation Templates on Nanofibrous Cryptomelane-type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves (OMS-2). J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 9185-9194.

[33] Wang, X.; Li, Y. *Rational Synthesis of α-MnO_2 Single-crystal Nanorods. Chem. Commun.* **2002,** *7,* 764-765.

[34] Wang, X.; Li, Y. *Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α- and β-MnO_2 Single Crystal Nanowires. J. Am. Chem. Soc.* **2002,** *124,* 2880-2881.

[35] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Morphology Control of Cryptomelane Type MnO_2 Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanisms in Aqueous Medium. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 5410-5417.

[36] Yang, L.-X.; Zhu, Y.-J.; Wang, W.-W.; Tong, H.; Ruan, M.-L. *Synthesis and Formation of Nanoneedles and Nanorods of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Using Ionic Liquid. J. Phys. Chem. B* **2006,** *110,* 6609-6614.

[37] Nyutu, E. K.; Chen, C.-H.; Sithambaram, S.; Crisostomo, V. M. B.; Suib, S. L. *Systematic Control of Particle Size in Rapid Open-Vessel Microwave Synthesis of K-OMS-2 Nanofibers. J. Phys. Chem. C* **2008,** *112,* 6786-6793.

[38] Villegas, J. C.; Garces, L. J.; Gomez, S.; Durand, J. P.; Suib, S. L. *Particle Size Control of Cryptomelane Nanomaterials by Use of H_2O_2 in Acidic Conditions. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 1910-1918.

[39] Penn, L. R.; Banfield, J. F. *Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. Science* **1998,** *281,* 969-971.

[40] Penn, R. L.; Banfield, J. F. *Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. Geochim. Cosmochim. Acta* **1999,** *63,* 1549-1557.

[41] Banfield, J. F.; Welch, A. S.; Zhang, H.; Thomsen Ebert, T.; Penn, L. R. *Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products. Science* **2000,** *289,* 751-754.

[42] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. Angew. Chem., Int. Ed.* **2002,** *41,* 1188-1191.

[43] Huang, F.; Zhang, H.; Banfield, J. F. *The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 10470-10475.

[44] Huang, F.; Zhang, H.; Banfield, J. F. *Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. Nano Lett.* **2003,** *3,* 373-378.

[45] Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. *A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism. ChemPhysChem* **2005,** *6,* 690-696.

[46] Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. *Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: A "Polymerization" Approach. ChemPhysChem* **2006,** *7,* 664-670.

[47] Cölfen, H.; Antonietti, M. *Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment. Angew. Chem., Int. Ed.* **2005,** *44,* 5576-5591.

[48] Niederberger, M.; Cölfen, H. *Oriented Attachment and Mesocrystals: Non-Classical Crystallization Mechanisms based on Nanoparticle Assembly. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006,** *8,* 3271-3287.

[49] Polleux, J.; Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *Template-Free Synthesis and Assembly of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires and their Gas-Sensing Properties. Angew. Chem., Int. Ed.* **2006,** *45,* 261-265.

[50] Penn, R. L. *Kinetics of Oriented Aggregation. J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 12707-12712.

[51] Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E. R. *Tailoring of Heterostructures in a SnO_2/TiO_2 System by the Oriented Attachment Mechanism. Appl. Phys. Lett.* **2007,** *91,* 103105-3.

[52] Cho, K.-S.; Talapin, D. V.; Gaschler, W.; Murray, C. B. *Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 7140-7147.

[53] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chem. Rev.* **2005,** *105,* 1025-1102.

[54] Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. *One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. Adv. Mater.* **2003,** *15,* 353-389.

[55] Polleux, J.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *Ligand-Directed Assembly of Preformed Titania Nanocrystals into Highly Anisotropic Nanostructures. Adv. Mater.* **2004,** *16,* 436.

[56] Halder, A.; Ravishankar, N. *Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. Adv Mater.* **2007,** *19,* 1854-1858.

[57] Shen, X.-F.; Ding, Y.-S.; Hanson, J. C.; Aindow, M.; Suib, S. L. *In situ Synthesis of Mixed-Valent Manganese Oxide Nanocrystals: An In situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study. J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128,* 4570-4571.

[58] Derjaguin, B. V.; Landau, L. *Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes. Acta Physicochim. URSS* **1941,** *14,* 633-662.

[59] Vervey, E. J.; Overbeek, J.-T. G. *Theory of The Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier: Amsterdam, **1948**.

[60] Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces.* Academic Press: London, 2nd edition ed.; **1992**.

[61] Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. *Size Tailoring of TiO_2 Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. J. Mater. Chem.* **2003,** *13,* 877-882.

[62] Adachi, M.; Murata, Y.; Takao, J.; Jiu, J.; Sakamoto, M.; Wang, F. *Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO_2 Nanowires Made by the "Oriented Attachment" Mechanism. J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 14943-14949.

[63] Penn, R. L.; Erbs, J. J.; Gulliver, D. M. *Controlled Growth of α-FeOOH Nanorods by Exploiting-Oriented Aggregation. J. Cryst. Growth* **2006,** *293,* 1-4.

[64] Dessombz, A.; Chiche, D.; Davidson, P.; Panine, P.; Chaneac, C.; Jolivet, J.-P. *Design of Liquid-Crystalline Aqueous Suspensions of Rutile Nanorods: Evidence of Anisotropic Photocatalytic Properties. J. Am. Chem. Soc.* **2007,** 5904-5909.

[65] Luo, J.; Huang, A.; Park, S. H.; Suib, S. L.; O'Young, C.-L. *Crystallization of Sodium-Birnessite and Accompanied Phase Transformation. Chem. Mater.* **1998,** *10,* 1561-1568.

[66] Luo, J.; Zhang, Q.; Suib, S. L. *Mechanistic and Kinetic Studies of Crystallization of Birnessite. Inorg. Chem.* **2000,** *39,* 741-747.

[67] Bricker, O. *Some Stability Relations in the System Mn-O_2H_2O at 25 ^oC and One Atmosphere Total Pressure. Am. Miner.* **1965,** *50,* 1296-1354.

[68] Mandernack, K. W.; Post, J. E.; Tebo, B. M. *Manganese Mineral Formation by Bacterial Spores of the Marine Bacillus, Strain SG-1: Evidence for the Direct Oxidation of Mn(II) to Mn(IV). Geochim. Cosmochim. Acta* **1995,** *59,* 4393-4408.

[69] Post, J. E.; Veblen, D. R. *Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. Am. Miner.* **1990,** *75,* 477-489.

[70] 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 ^oC Experiment. Chem. Mater.* **2003,** *15,* 4666-4678.

[71] Gaillot, A.-C.; Lanson, B.; Drits, V. A. *Structure of Birnessite Obtained from Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature. Chem. Mater.* **2005,** *17,* 2959-2975.

[72] Gaillot, A.-C.; Drits, V. A.; Manceau, A.; Lanson, B. *Structure of the Synthetic K-Rich Phyllomanganate Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of $KMnO_4$: Substructures of K-rich Birnessite from 1000 ^oC Experiment. Microporous Mesoporous Mater.* **2007,** *98,* 267-282.

[73] Tang, W.; Yang, X.; Liu, Z.; Ooi, K. *Preparation of β-MnO_2 Nanocrystal/Acetylene Black Composites for Lithium Batteries. J. Mater. Chem.* **2003,** *13,* 2989-2995.

[74] Luo, J.-Y.; Zhang, J.-J.; Xia, Y.-Y. *Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous β-MnO_2. Chem. Mater.* **2006,** *18,* 5618-5623.

[75] Jiao, F.; Bruce, P. G. *Mesoporous Crystalline β-MnO_2: a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 657-660.

[76] Baudrin, E.; Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Structural Evolution During the Reaction of Li with Nano-Sized Rutile Type TiO_2 at Room Temperature. Electrochem. Comm.* **2007,** *9,* 337-342.

[77] Kumagai, N.; Sasaki, T.; Oshitari, S.; Komaba, S. *Characterization and Lithium Insertion Characteristics of Hollandite-type $K_y(Mn_{1-x}M_x)O_2$ for Rechargeable Lithium Battery Electrodes. J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2006,** *9,* 175-180.

Cinquième partie

Elaboration d'architectures hiérarchiques

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Architectures hiérarchiques

Si le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules est un thème particulièrement développé depuis quelques dizaines d'années comme cela a été montré dans la partie précédente, l'élaboration d'architectures complexes est une problématique plus récente. En général, ces morphologies particulières sont rassemblées sous le terme « hiérarchie », que nous abordons ici dans son acception large : par objet hiérarchique, nous entendons un *objet constitué de plusieurs unités élémentaires de dimensions nanométriques et assemblées de façon ordonnée, conduisant à une morphologie globale différente de celle des unités constitutives.*

L'engouement que soulèvent ces systèmes réside essentiellement dans leurs propriétés particulières. D'une part, il est possible de combiner les fonctions des différentes unités. D'autre part, l'organisation au sein du matériau peut conduire à une modification considérable des propriétés de chaque composante. En particulier, plusieurs groupes ont montré que les propriétés magnétiques, électrochimiques [1,2] et optiques [3,4] dépendent fortement de l'organisation du matériau et plus généralement de la nature de l'assemblage entre les différentes unités nanométriques. De nombreux composés ont ainsi été abordés dans le cadre de l'élaboration d'architectures hiérarchiques, parmi lesquels les oxydes,[5,6] métaux,[7,8] chalcogénures,[3,9] sulfures [10] ou carbonates.[11,12]

1.2 Méthodes d'élaboration

Certaines méthodes ont déjà été appliquées avec succès pour la fabrication de ces matériaux et impliquent des techniques « physiques », à l'image du procédé vapeur-liquide-solide.[13] La synthèse en solution d'architectures hiérarchiques représente une voie d'intérêt considérable car elle permet d'une part de diminuer fortement le coût de production et d'améliorer la viabilité des systèmes, d'autre part d'accéder à des unités élémentaires de pe-

tite taille et d'une grande diversité structurale et morphologique. Durant les cinq dernières années, de nombreuses voies ont été explorées, nous classons les principales dans 5 catégories selon les processus mis en jeu :

1. Différentes techniques de « **post-assemblage** » ont été mises en œuvre afin d'organiser des nanoparticules formées au préalable. Par exemple, l'évaporation d'une suspension colloïdale peut conduire à différents modes d'empilement au sein de réseaux binaires selon la morphologie des nanoparticules.[4,14] Une méthode particulièrement efficace pour la formation de réseaux nanoparticulaires étendus est la technique Langmuir-Blodgett qui consiste en la formation d'une monocouche à la surface d'un liquide, dont l'organisation est régie en particulier par la pression appliquée perpendiculairement à la surface du film.[15–17]
2. Les **patrons** (« templates ») sacrificiels donnent accès à une grande variété d'architectures selon la forme et la nature du modèle mis en œuvre après condensation des précurseurs inorganiques à sa surface. Des patrons inorganiques comme des matrices silicées mésoporeuses ont ainsi été utilisés afin d'élaborer des composés mésoporeux par réplique.[18–20] Une autre application courante de ces techniques est l'utilisation de colloïdes inorganiques ou polymères, permettant l'élaboration de particules creuses variées après élimination du modèle qui oriente la forme de la particule finale.[21] Des micelles de composés organiques ou des microémulsions peuvent aussi jouer le rôle de modèles pour l'élaboration de particules.[22,23] Les inconvénients principaux de ces techniques sont qu'elles nécessitent une étape supplémentaire d'élimination du patron après la formation du composé d'intérêt, tout en requérant un accès facile au patron initial.
3. Le processus de **nucléation hétérogène** permet un très bon contrôle de la morphologie finale des particules. Murphy *et al.* ont montré que l'introduction de germes lors de la synthèse de nanoparticules métalliques conduit à diverses morphologies et tailles selon les conditions de croissance.[24] Ces processus peuvent être mis en œuvre afin d'élaborer des architectures plus complexes. En particulier, l'ajustement précis de la nature des faces exposées sur le germe peut diriger les phénomènes de croissance lors de la nucléation hétérogène selon des relations épitaxiales [25] ou hétéro-épitaxiales,[3,8,26] conduisant non seulement à des morphologies particulières mais aussi à des matériaux composites avec l'incorporation de différentes structures et compositions au sein d'une même particule. Comme lors de l'utilisation de patrons, le contrôle de la morphologie et de la structure *via* les phénomènes de nucléation hétérogène requiert un ajustement précis de la taille et de la forme du germe.
4. Le **post-traitement** de particules préalablement formées donne accès à différents types d'organisation lorsque les réactions sont localisées. Tout d'abord, la réactivité de surface importante des nanoparticules peut être mise à profit afin de limiter par exemple

les traitements oxydants en surface. Cette approche conduit alors à la formation de particules cœur-couronne de diverses structures.[20,27] Un deuxième exemple de modification fait intervenir les réactions d'échange cationique.[10,28,29] En particulier, ces processus ont été appliquées avec succès à la modification de nanoparticules de sulfures métalliques.[10,29] La localisation des réactions aux zones comportant des contraintes importantes permet d'ajuster précisément la répartition des zones d'échange et donc l'organisation au sein du matériau *via* le contrôle de la densité de défauts.[10,29]

5. Les phénomènes rassemblés sous le terme d'« **auto-assemblage** » font appel à différents types de mécanisme. Ainsi, les phénomènes d'agrégation peuvent conduire à la formation d'architectures hiérarchiques selon les conditions de synthèse (acido-basicité, force ionique, contre-ion, substrat, température, etc...).[30] Dans ce cas, le mécanisme d'agrégation orientée revêt une importance particulière lorsqu'il est possible d'ajuster la proportion des phases réactives et ainsi de diriger l'agrégation pour obtenir par exemple des particules non-isotropes.[12,31–33] D'autre part, que la cristallisation ait lieu par attachement orienté ou par dissolution-cristallisation, il est possible de diriger la croissance à l'aide de différents composés organiques. Plusieurs exemples montrent que ces agents complexants stabilisent des faces spécifiques par adsorption sélective et favorisent ainsi la croissance de ces faces pour l'obtention de particules fortement anisotropes.[5,7,11,34,35]

De façon générale, les quatre premiers points cités précédemment nécessitent une étape préalable consistant à synthétiser les particules qui jouent le rôle d'unités élementaires. Elles impliquent donc des procédés plus complexes mais possèdent l'avantage de permettre un contrôle précis des « briques » élémentaires. En particulier, l'assemblage de super-réseaux dépourvus de défauts nécessite des échantillons de nanoparticules particulièrement monodisperses.[4,14] Ce pré-requis est plus difficile à réaliser dans le cas des processus d'auto-assemblage pour lesquels la formation des unités constitutives et leur organisation peuvent avoir lieu de façon simultanée. Afin d'obtenir des systèmes organisés à l'échelle supra-particulaire *via* les méthodes d'auto-assemblage, il est donc nécessaire de décorréler les étapes de formation et d'organisation des particules initiales. De plus une majorité des processus décrits ci-dessus fait intervenir des solvants organiques ou différents agents directeurs (« templates »), en particulier pour les phénomènes d'auto-assemblage. Ces procédés nécessitent donc des étapes coûteuses de purification. Au contraire, parmi les synthèses développées, peu d'entre elles font appel au solvant aqueux en absence de complexant. Nous avons montré dans la partie précédente qu'un contrôle précis des propriétés électrostatiques de surface permet de contrôler les phénomènes d'auto-assemblage et donc la taille finale des nanoparticules. On peut donc envisager l'élaboration de systèmes plus complexes *via* ces mécanismes et en l'absence d'agents « directeurs », en considérant avec attention les propriétés surfaciques, la structure et la nature des défauts au sein des nanoparticules en tant qu'unités élementaires de l'assemblage.

D'un point de vue fondamental, les oxydes de manganèse représentent donc une gamme de composés particulièrement intéressante pour l'élaboration d'architectures hiérarchiques en raison de leur grande diversité structurale et morphologique. Diverses organisations ont ainsi été obtenues, parmi lesquelles des particules cœur-couronne (hausmannite / bixbyite),[27,36] des particules creuses (birnessite, γ-MnO_2, bixbyite),[21,37–41] des sphères à texture « spongieuse » (birnessite),[38,42,43] des oursins (cryptomélane, pyrolusite, γ-MnO_2),[22,41,44–50] des multipods (pyrolusite, manganite, manganosite),[31,51–53], des composés mésoporeux [18–20,54] et d'autres architectures « exotiques ».[6,55–57] De façon générale les voies d'obtention de ces différentes morphologies peuvent être classées selon les catégories décrites précédemment :

2 L'utilisation de **patrons** solides sacrificiels pour l'élaboration de particules creuses,[21, 37] ou de composés mésoporeux.[18–20,54]

3 Les phénomènes d'**ensemencement**, mis en évidence lors de la synthèse d'objets issus d'une croissance concentrique, en particulier dans le cas d'oursins [22,41,44–50] d'étoiles [6] ou de « croix ».[52] Malgré les nombreux exemples d'architectures pouvant être rapportés à ce mécanisme, le germe initial formé au cours de la réaction est en général difficile à observer.

4 Le **post-traitement** en surface de nanoparticules pour l'élaboration de particules cœur-couronne.[20,27]

5 Les phénomènes d'**assemblages**. Ceux-ci peuvent avoir lieu par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques,[21,39,43] par attachement orienté [31,48,53] ou être promus à l'aide de molécules organiques,[53,57] de polymères [21,58] ou de surfactants.[22] Les autres méthodes appartenant à cette catégorie relèvent de l'orientation de la croissance par un polymère.[52,55]

1.3 Conclusion

L'objet de la partie présentée dans les pages suivantes est d'aborder différentes voies pour l'élaboration d'architectures hiérarchiques. La première illustration de ce concept a été présentée dans la partie précédente, chapitre 4, avec la proposition du mécanisme de croissance des triangles de feitknechtite par agrégation de baguettes primaires. Nous présentons dans les chapitres suivants trois approches représentant des avancées significatives dans le cadre de l'élaboration de telles architectures. Les deuxième et troisième chapitres démontrent la possibilité d'un contrôle de la morphologie de particules cœur-couronne et de la structure au sein de l'architecture en utilisant un protocole simple n'impliquant qu'une seule étape et faisant appel aux phénomènes de nucléation hétérogène. Le quatrième chapitre illustre le concept d'hétéroépitaxie en solution et fournit une démonstration du déroulement de ce mécanisme sur une surface étendue. Enfin, le cinquième chapitre étend la notion d'atta-

chement orienté à l'auto-assemblage hétérogène, la transformation structurale induite par l'assemblage et l'élaboration d'architectures complexes.

Chapitre 2

Contrôle morphologique et textural pour la birnessite δ-MnO_2 : ensemencement *in situ*

Un type d'architecture faisant à l'heure actuelle l'objet d'un grand nombre de travaux correspond aux matériaux désignés par le terme *« cœur-coquille »*, qui possèdent des propriétés spécifiques fortement dépendantes de la nature et de la forme du cœur et de la coquille. De telles architectures ont un potentiel important dans des domaines variés comme l'imagerie, l'optique et les capteurs.[59–67] Malgré les propriétés variées qui pourraient être obtenues à l'aide de composantes inorganique-inorganique, en particulier oxyde-oxyde, les voies de synthèse en solution de ce type de matériau sont beaucoup moins fréquentes que pour les particules hybrides inorganique-organique ou organique-inorganique.[8,46,63,68–73] Un exemple typique d'architectures totalement inorganiques est l'encapsulation de nanoparticules métalliques ou oxydes dans une coque de silice.[63] La synthèse fait intervenir un processus en deux étapes : les particules constituant le cœur sont tout d'abord formées puis une solution de précurseur silicique est ajoutée à la dispersion. La condensation du précurseur autour des particules initiales conduit alors à l'enrobage du cœur.[63] Cette voie de synthèse, si elle permet un très bon contrôle de la structure et de la morphologie du cœur, implique une étape de purification de la dispersion intermédiaire, avant la croissance de la coquille. De telles procédures sont donc délicates à réaliser. Les méthodes de synthèse en une seule étape d'architectures cœur-coquille permettent de s'affranchir des étapes intermédiaires, mais elles sont rares parce qu'elles nécessitent une décorrélation cinétique des réactions de formation du cœur et de la coquille.[46,68–73] De plus, aucune des voies de synthèse préalablement citées ne démontre la possibilité de contrôler facilement la texture du matériau et la forme des particules.

Nous présentons dans ce chapitre une procédure en une seule étape pour l'élaboration d'architectures cœur-coquille à base d'oxydes de manganèse. La coquille est constituée de

birnessite et le cœur peut être un composé peu ordonné ou de la birnessite, selon les conditions de synthèse. Le mécanisme de formation implique deux réactions de vitesses différentes. Les paramètres clés pour le contrôle des deux réactions sont identifiés et nous montrons que l'ajustement des conditions de synthèse permet un contrôle précis de la taille et de la morphologie des particules, ainsi que de la texture du matériau.[1]

2.1 Contrôle morphologique et textural : résultats

La procédure de synthèse fait appel à la médiamutation.[2] Les paramètres de synthèse ajustables sont le pH initial, la proportion en réactifs, la température et la durée d'évolution en suspension. Les différents échantillons étudiés dans ce chapitre sont repertoriés dans le tableau 2.1.

nom	$\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}}$ initial	pH initial	T (^{o}C)	durée d'évolution (jours)	AOS	$\frac{K}{Mn}$	morphologie	dimensions (nm)
S60	$\frac{2}{3}$	11	60	7	3,53	0,15	feuillets	10 * 300
S95	$\frac{2}{3}$	11	95	7	3,64	0,15	feuillets	10 * 300
E60	$\frac{20}{3}$	11	60	7	3,76	0,17	feuillets	20 * 300
E95	$\frac{20}{3}$	11	95	7	3,59	0,17	plaquettes cœur-coquille	30 * 300
A60	$\frac{20}{3}$	2	60	7	3,74	0,19	boules cœur-coquille	400 ∅
A95	$\frac{20}{3}$	2	95	7	3,68	0,19	boules cœur-coquille	400 ∅

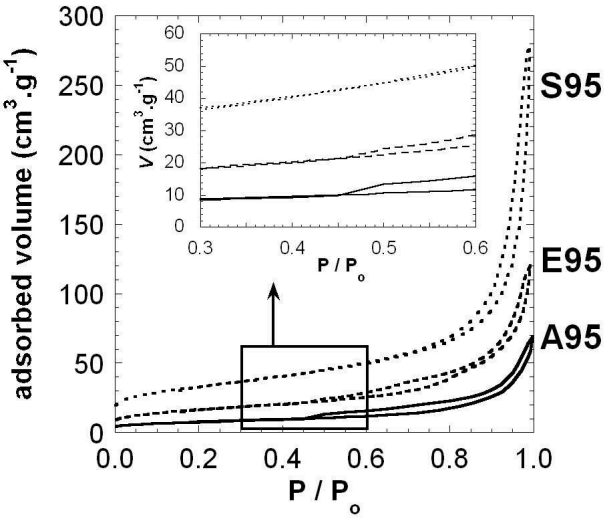
TAB. 2.1 – *Description des conditions d'obtention, du degré d'oxydation moyen (AOS), de la teneur en potassium et de la morphologie des différents échantillons de birnessite obtenus par voie de médiamutation et décrits dans ce chapitre.*

2.1.1 Contrôle textural

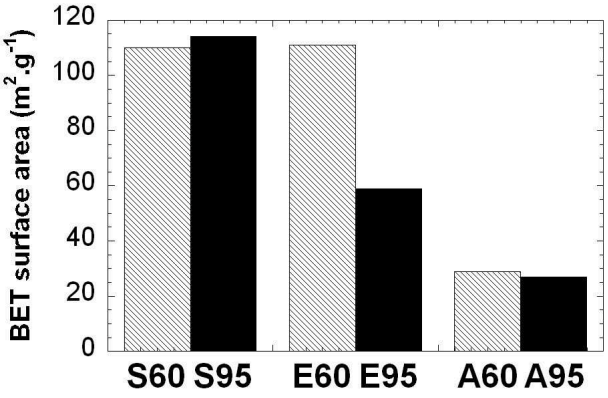
Les isothermes d'adsorption d'azote montrent que les différents échantillons ont des propriétés texturales fortement dépendantes des conditions de synthèse. Tous les échantillons présentent des isothermes de type II (figure 2.1(a)).[76] Le volume adsorbé à $\frac{P}{P_o} = 1$ est élevé pour l'échantillon **S95**, en accord avec la surface S_{BET} d'environ 110 m^2.g^{-1} (figure 2.1(b)).

1. Ce chapitre fait l'objet de deux articles en référence [74,75].
2. Le protocole de synthèse a été détaillé partie III, section 2.1 page 51. L'évolution structurale au cours du traitement en température des suspensions est décrit page 54 pour les échantillons **S** et **E**, page 61 pour les échantillons **A**.

Au contraire, l'échantillon **A95** présente une surface spécifique très faible de 15 $m^2.g^{-1}$. De façon générale, S_{BET} des échantillons synthétisés à pH initial basique (échantillons **S** et **E**) est plus élevée que celle des échantillons **A** obtenus à pH initial acide. Une analyse par α-plot des isothermes d'adsorption indique que l'ensemble des échantillons possède des pores en forme de fentes.[77,78] De plus, la chute brutale du volume adsorbé à $\frac{P}{P_o} \sim 0{,}47$ au cours de la désorption pour l'échantillon **A95** semble indiquer que les pores sont moins accessibles que dans le cas de l'échantillon **S95** obtenu avec un milieu initial basique.[76] Un phénomène



(a)



(b)

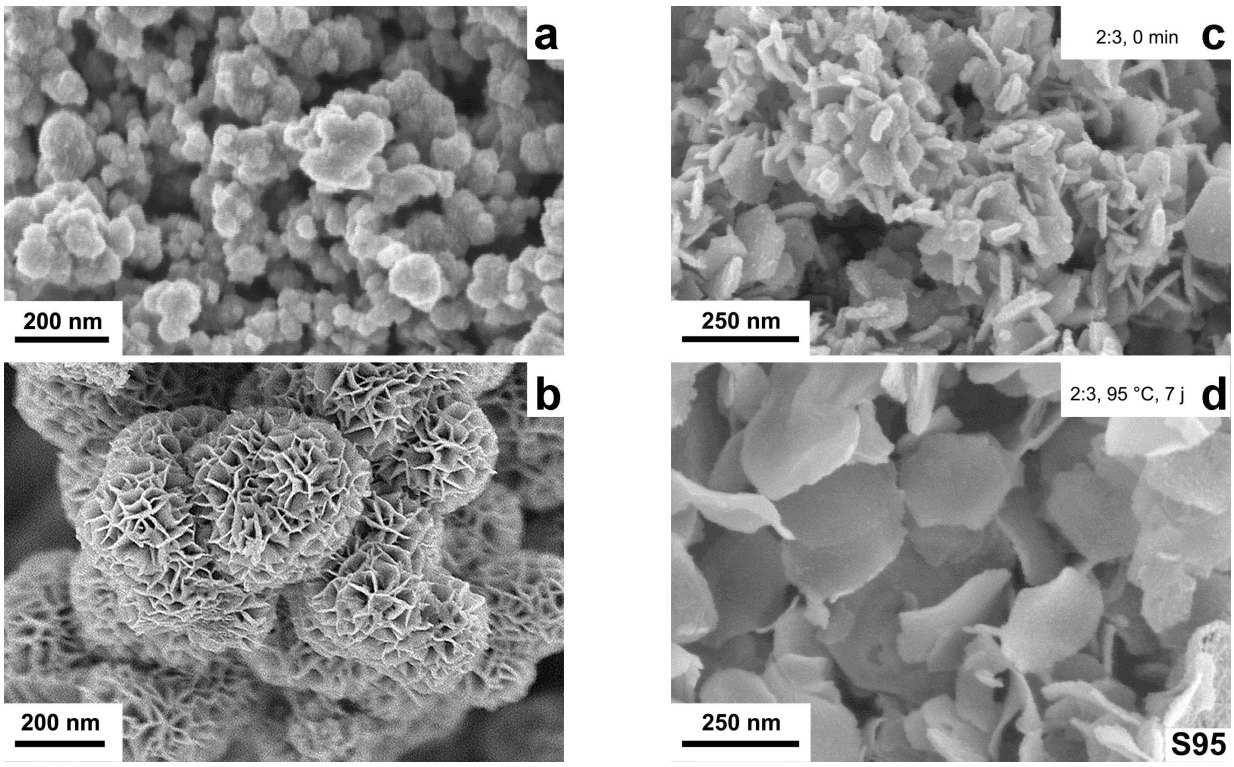
FIG. 2.1 – *Propriétés texturales de différents échantillons de birnessite obtenus par médiamutation avec l'ion potassium après évolution pendant 7 jours à 95 °C. Isothermes d'adsorption pour les échantillons obtenus à pH initial 11 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ *(échantillon **S95**) ; pH initial 11 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *(échantillon **E95**) ; pH initial 2,0 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *(échantillon **A95**) (a). Surfaces spécifiques des échantillons correspondants obtenus à 60 ou 95 °C (b).*

similaire, mais d'amplitude moins importante, est observé pour l'échantillon **E95**. Celui-ci présente une surface spécifique (60 $m^2.g^{-1}$) intermédiaire entre les échantillons **A95** et **S95** et présente au final des propriétés texturales intermédiaires entre les deux échantillons, en termes de surface spécifique, forme et accessibilité des pores. L'évolution à 60 ^{o}C pour les échantillons « extrêmes » **A95** et **S95** n'entraîne pas de modification de S_{BET}, contrairement à l'échantillon **E60**, dont les propriétés texturales (110 $m^2.g^{-1}$) se rapprochent de celles des échantillons **S** obtenus en stœchiométrie de réactifs.

2.1.2 Contrôle morphologique

SEM

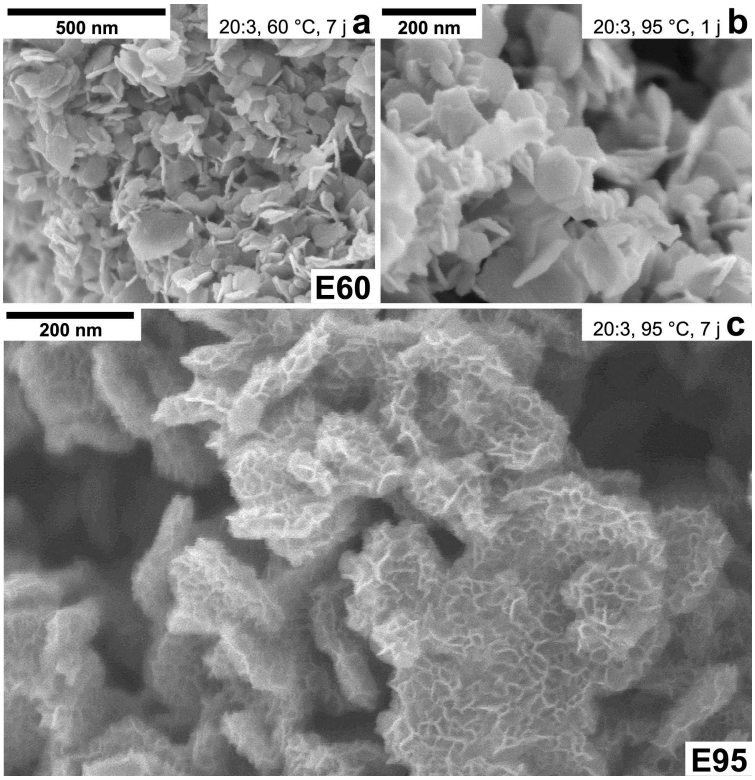
Les observations FESEM montrent que les morphologies obtenues diffèrent selon les conditions de synthèse. Immédiatement après le mélange des précurseurs, la synthèse à pH initial 2,0 conduit à la formation de particules isotropes du composé initial peu ordonné,



Milieu initial acide, excès d'oxydant.

Milieu initial basique, stœchiométrie.

FIG. 2.2 – *Clichés FESEM d'échantillons de birnessite. Synthèse à pH initial 2,0 avec* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *: composé initial (a) et après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C (morphologie proche de* ***A95****) (b). Synthèse à pH initial 11 avec* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$ *: composé initial (c) et après évolution pendant 7 jours à 95 ^{o}C (échantillon* ***S95****) (d).*



Milieu initial basique, excès d'oxydant.

FIG. 2.3 – *Clichés FESEM d'échantillons de birnessite obtenus par médiamutation, pH initial 11 avec* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *: évolution pendant 7 jours à 60 °C (a, échantillon* ***E60****), évolution pendant 1 jour à 95 °C (b), évolution pendant 7 jours à 95 °C (c, échantillon* ***E95****).*

d'environ 100 nm de diamètre (figure 2.2(a)).[3] Au contraire, la birnessite précipitée immédiatement lors du mélange des réactifs en milieu basique est obtenue sous forme de feuillets d'environ 300 nm de diamètre et 10 nm d'épaisseur (figure 2.2(b)). Après traitement en température, pour un milieu initial acide (échantillons **A**), le diamètre des particules isotropes augmente pour atteindre une valeur d'environ 400 nm. Le matériau est texturé avec une architecture « spongieuse »[4] constituée de feuillets plissés et orientés radialement, de 10 nm d'épaisseur, en accord avec l'épaisseur de cristallite évaluée par l'application de la formule de Scherrer au pic (001) ($2\theta = 12{,}5$ °) du diagramme de DRX.[5] L'analyse EDX confirme que dans le cas de la synthèse en milieu initial acide, l'échantillon final de birnessite (**A95**) contient une plus grande quantité de potassium que le composé initial. Parallèlement, les particules obtenues par synthèse en milieu initial basique conservent une forme plaquettaire (figure 2.3(a)). Cependant, les feuillets de l'échantillon **E95** ont une épaisseur de 30 nm, plus importante que celle des particules initiales. Ces particules sont constituées de feuillets

3. Le composé initial est étudié en détail page 65.
4. Cette morphologie a été brièvement présentée en partie III, section 2.4.1, page 61.
5. Le diagramme de DRX de l'échantillon **A95** est fourni dans la partie III, section 2.4.1, page 59.

plissés similaires à ceux observés pour l'échantillon **A95**, et orientés perpendiculairement à la base des plaquettes.

TEM

L'observation TEM des particules du composé initial peu ordonné obtenu en milieu initial acide révèle la morphologie en « papier froissé », décrite précédemment (figure 2.4a).[6] Après un jour d'évolution à 95 ^{o}C, le cliché SAED (figure 2.4d) présente des distances caractéristiques de la birnessite, en accord avec la diffraction des rayons X. L'étude TEM d'une coupe ultra-fine d'un échantillon de particules isotropes texturées révèle une architecture cœur-couronne, avec un cœur dense de diamètre 200 nm et une couronne d'épaisseur 100 nm, d'aspect typique d'un composé lamellaire (figure 2.5). La microscopie à haute résolution ne permet pas de distinguer des franges de réseau dans le cœur qui semble peu cristallisé. Cette observation est confirmée par diffraction électronique et montre que le cœur conserve la nature du composé initial. Au contraire, le cliché HRTEM indique que la couronne est constituée de birnessite avec l'observation de franges (001), montrant que les feuillets d'octaèdres sont orientés radialement. La distance inter-frange de 0,61 nm est inférieure à celle obtenue par DRX et indique une déshydratation partielle sous l'impact du faisceau d'électrons. [79]

Les clichés TEM, HRTEM et SAED confirment que les synthèses en milieu initial basique conduisent dès le mélange des réactifs à des plaquettes de birnessite de faces basales (001), en relation avec la structure lamellaire de la birnessite (figures 2.6a-b et 2.7a-b). La morphologie bi-dimensionnelle est conservée lors du traitement en température pour les échantillons

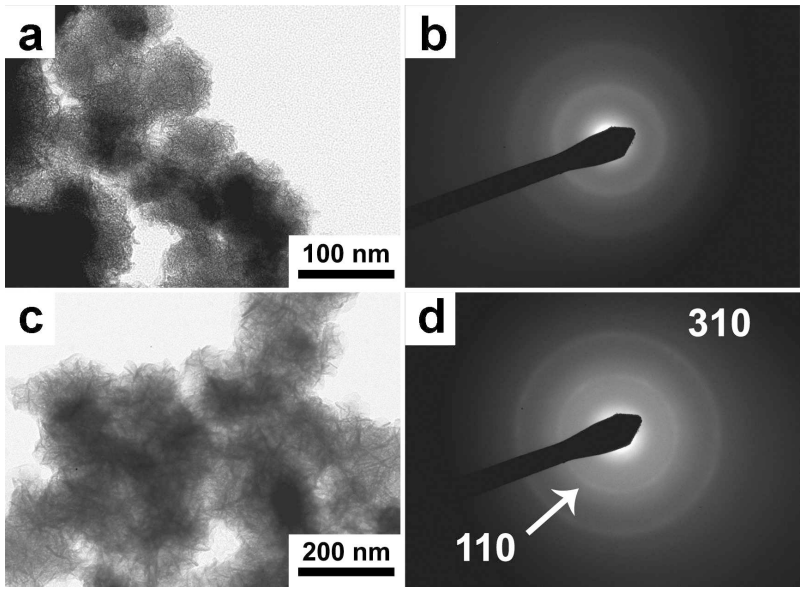


FIG. 2.4 – *Clichés TEM et SAED du composé initial (a, b) et de particules isotropes de birnessite (c, d) obtenus à pH initial 2,0 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$.

6. Partie III, section 2.5 page 65.

S60, **S95** et **E60**. Les clichés HRTEM montrent des franges de réseau courbes et indiquent la présence de contraintes et de défauts. L'échantillon **E95** présente une morphologie particulière et l'examen attentif des clichés montre que les particules présentent une architecture cœur-couronne, proche de celle observée pour les particules isotropes de l'échantillon **A95**. La couronne est une nouvelle fois constituée de murs d'épaisseur 10 nm formés par des feuillets de birnessite orientés perpendiculairement à la base des plaquettes, en accord les clichés FESEM. Au contraire, le cœur diffère fortement de celui observé sur les particules isotropes et consiste en une plaquette de birnessite comme l'indiquent les franges de réseau (001) parallèles (figure 2.8d).

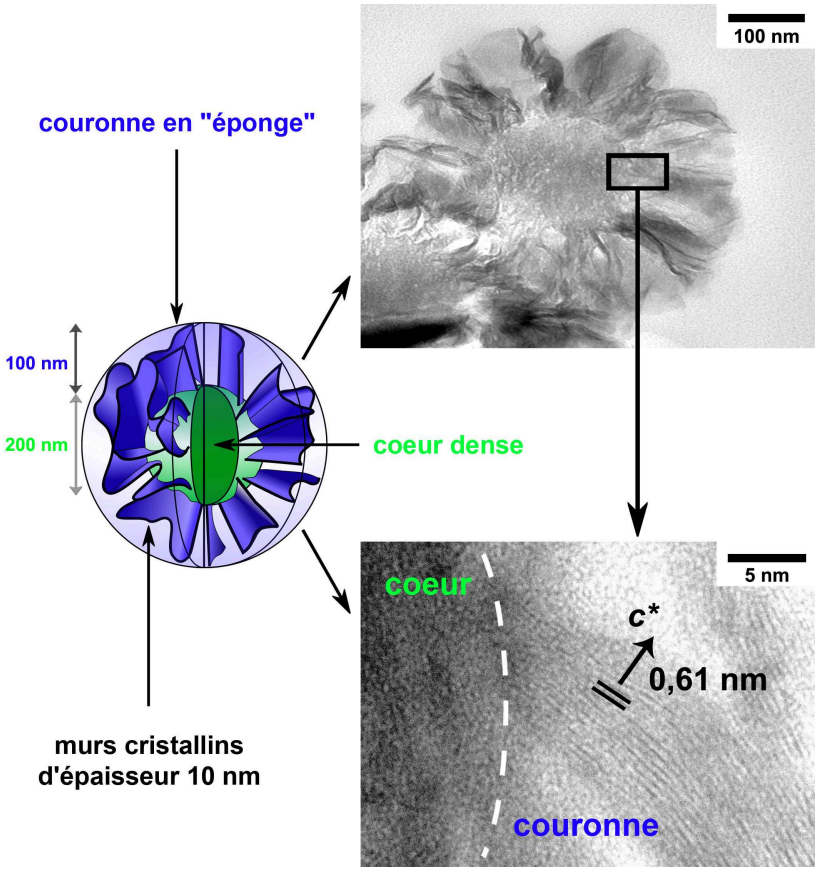


FIG. 2.5 – *Clichés TEM et HRTEM d'une section ultra-fine d'une particule de birnessite obtenue à pH initial 2,0 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *(échantillon* ***A95****), mettant en évidence une architecture cœur-couronne.*

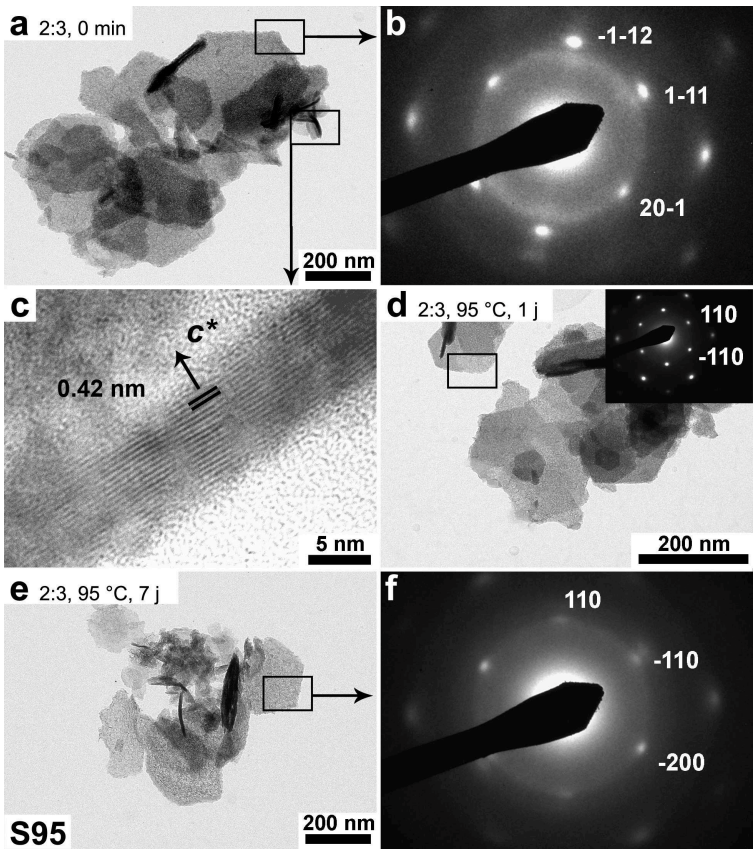


FIG. 2.6 – *Clichés de plaquettes de birnessite synthétisées à pH initial 11 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$. *Particules obtenues immédiatement après mélange des réactifs : clichés TEM (a), SAED (axe de zone [132]) (b) et HRTEM d'une particule posée sur la tranche d'un échantillon préparé par coupe ultra-fine (c). Particules obtenues après évolution à 95 °C pendant 1 jour (d) ou 7 jours (échantillon* ***S95****) (e, f, axe de zone [001]).*

2.2 Contrôle morphologique et textural : discussion

Le mécanismes de croissance des particules cœur-coquille peut être divisé en deux étapes : l'ensemencement *in situ*, puis une deuxième phase de croissance par nucléation hétérogène.

2.2.1 Formation des particules initiales

Particules isotropes en milieu initial acide

Dans le cas d'un milieu initial acide et comme décrit précédemment, [7] la réaction de médiamutation 2.1 entre les deux précurseurs initialement présents en solution est trop rapide pour permettre l'orientation des feuillets d'octaèdres les uns par rapport aux autres. On obtient ainsi un composé de type MnO_2 peu ordonné sous forme de particules isotropes

7. Partie III, section 2.5, page 65.

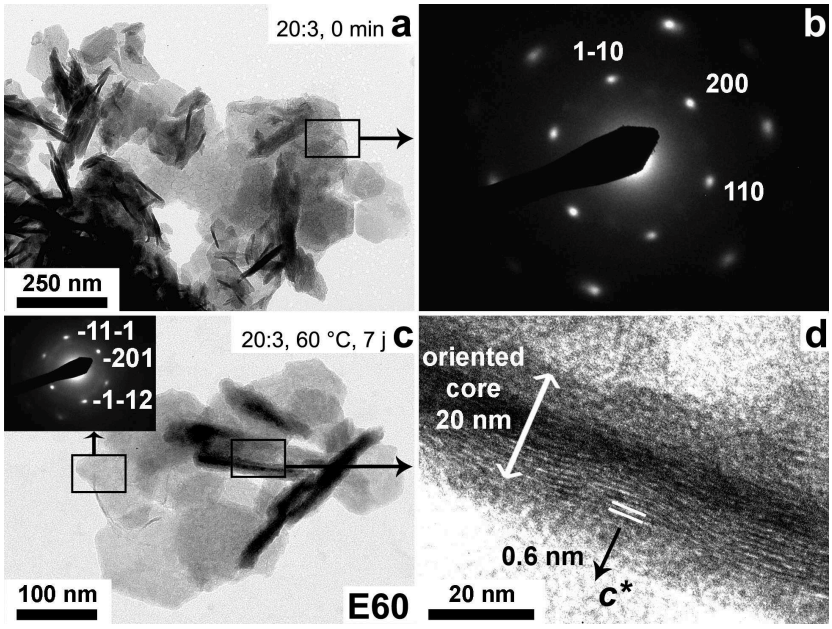


FIG. 2.7 – *Clichés de plaquettes de birnessite synthétisées à pH initial 11 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$. *Particules obtenues immédiatement après mélange des réactifs : clichés TEM (a), SAED (axe de zone [001]) (b). Particules obtenues après évolution à 60 °C pendant 7 jours (échantillon* ***E60****) (c, d, axe de zone [132]).*

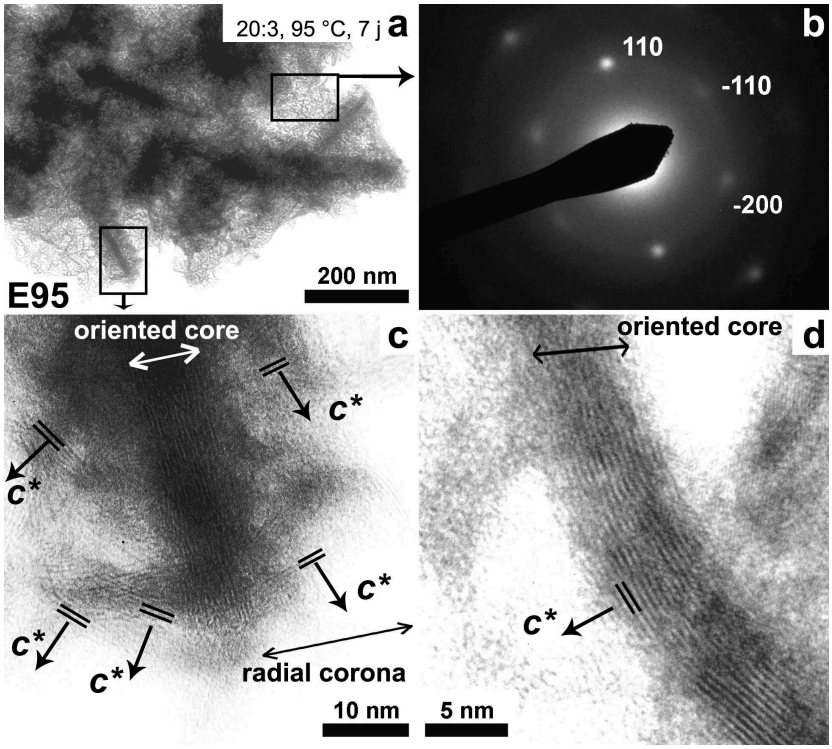


FIG. 2.8 – *Clichés de plaquettes de birnessite obtenues à pH initial 11 et* $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{20}{3}$ *après évolution à 95 °C pendant 7 jours (échantillon* ***E95****) : clichés TEM (a, c), SAED (axe de zone [001]) (b) ; cliché HRTEM d'une particule posée sur la tranche d'un échantillon préparé par coupe ultra-fine (d).*

(étape **a** de la figure 2.9).

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 2\ H_2O \longrightarrow 5\ MnO_{2\ (s)} + 4\ H^+ \tag{2.1}$$

Plaquettes de birnessite en milieu initial basique

L'oxydation du composé initial $Mn(OH)_2$ vers la phase birnessite selon l'équation 2.2 a lieu par une transformation topotactique, en raison des similitudes entre les deux structures lamellaires et du milieu fortement basique qui limite les phénomènes de dissolution du dihydroxyde.

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn(OH)_2 \longrightarrow 5\ MnO_{2\ (s)} + 2\ OH^- \tag{2.2}$$

Cette transformation s'accompagne de l'incorporation de cations potassium entre les feuillets et d'une conservation de la morphologie bi-dimensionnelle. De façon surprenante, les particules de birnessite obtenues immédiatement après ajout de l'oxydant présentent des franges (001) très alignées. Ceci indique que la réduction rapide du permanganate à la surface des particules de $Mn(OH)_2$ s'accompagne d'une croissance épitaxiale sur les faces basales des plaquettes (étape **a** de la figure 2.9).

Que le milieu initial soit acide ou basique, on obtient à l'issue de cette étape de nucléation un composé de degré d'oxydation élevé (composé peu ordonné pour un milieu acide, birnessite pour un milieu basique). Dans les deux cas, la réaction est rapide, comme en témoigne le changement de couleur de la suspension, qui vire immédiatement au noir. La forme des germes ainsi constitués est à l'origine de la différence de forme des particules finales de birnessite. Afin de jouer le rôle de cœur dans les architectures cœur-couronne après l'évolution en suspension, les particules initialement formées doivent préserver leur intégrité. De ce point de vue, l'évolution en milieu basique est particulièrement importante puisqu'elle permet d'éviter la solubilisation des germes.

2.2.2 Mécanisme de seconde croissance par ensemencement

On remarque que les particules cœur-couronne sont obtenues en présence d'un excès d'oxydant par rapport à la réaction de médiamutation 2.1. La forte consommation en permanganate ainsi que l'alcalinisation du milieu montrent qu'une seconde réaction impliquant le permanganate intervient lors de l'évolution du système.[8] En effet, l'élevation de température accélère la décomposition des solutions aqueuses métastables de permanganate, par

8. Nous nous contenterons ici de rappeler que la forte consommation en permanganate et en protons a été décrite et étudiée plus en détail dans le cas d'un excès d'oxydant en milieu initial acide partie III, section 2.6.1, page 66. Un résultat similaire est observé pour la concentration en permanganate dans le cas d'un excès d'oxydant en milieu initial basique (échantillon **E95**).

oxydation de l'eau et précipitation d'un composé à degré d'oxydation élevé, selon l'équation 2.3. Ainsi, lors de l'évolution du système, les particules formées lors de la première étape de nucléation jouent le rôle de germes pour la décomposition du permanganate, qui est plus lente que la réaction de médiamutation. On observe alors la précipitation de murs cristallisés en raison du caractère bi-dimensionnel de la structure de la birnessite (étape **b** de la figure 2.9).

$$4\ MnO_4^- + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ MnO_2 + 3\ O_2 + 4\ OH^- \tag{2.3}$$

Des morphologies « spongieuses » similaires à celle des particules isotropes obtenues dans cette étude ont déjà été observées sur la birnessite et d'autres (oxyhydr)oxydes lamellaires comme $Ni(OH)_2$.[42,43,80] Les procédures utilisées impliquent la décomposition d'un précurseur unique ($KMnO_4$ ou un complexe cyclen-manganèse). La précipitation n'implique donc qu'une seule réaction et ne peut pas conduire à une architecture cœur-couronne.

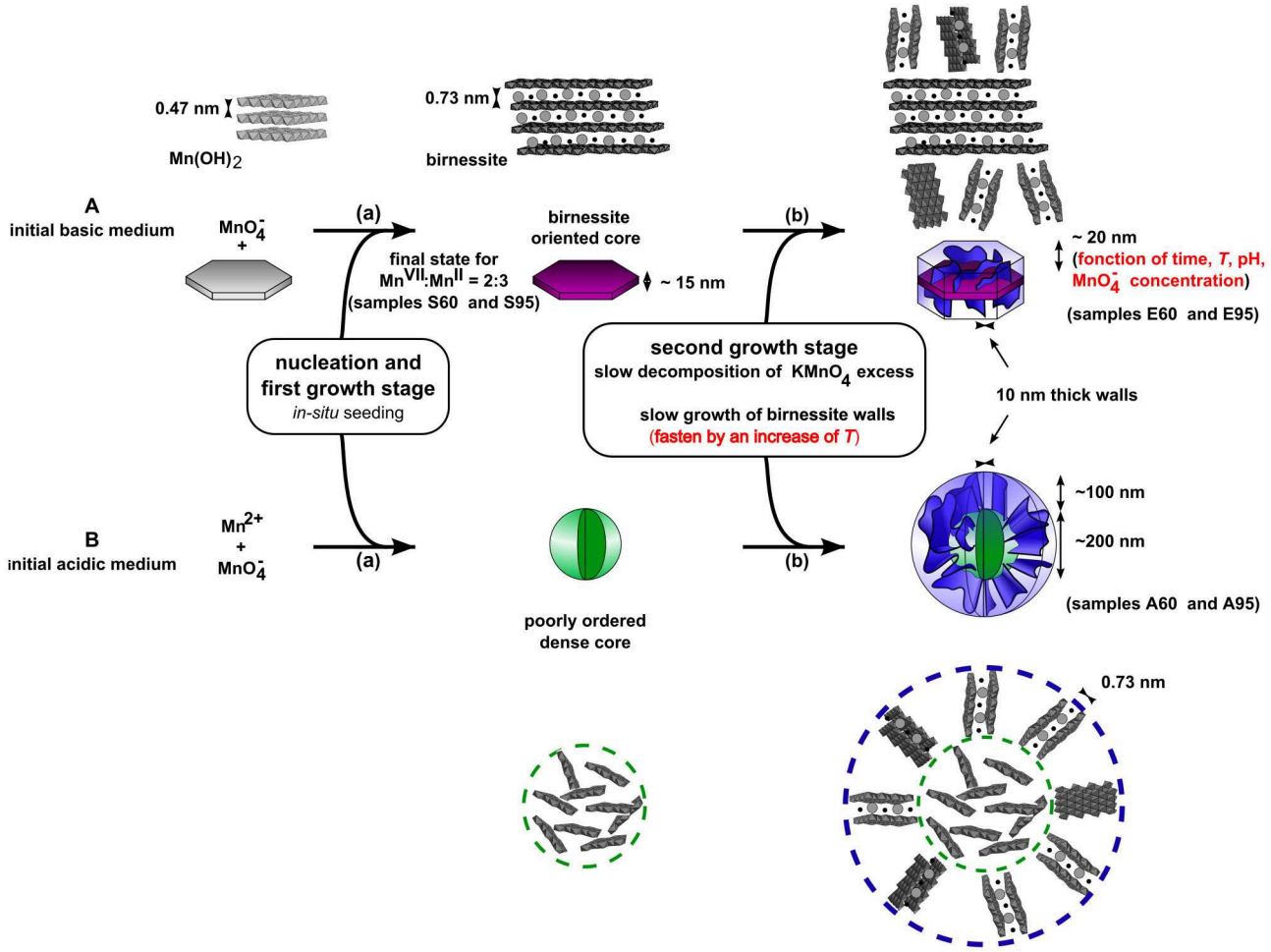


FIG. 2.9 – *Schéma décrivant le mécanisme de croissance de particules de birnessite par ensemencement* in-situ *ainsi que les paramètres expérimentaux influant sur la texture du matériau.*

Néanmoins, la méthode « one-pot » développée ici peut s'appliquer à différents systèmes précédemment rapportés et permettant de décorréler le déroulement cinétique de plusieurs réactions de précipitation. Ainsi, des particules oxyde-oxyde et métal-oxyde ont été obtenues à l'aide d'une première étape de précipitation catalysée et permettant de former rapidement le cœur.[47,70] Parallèlement, le groupe de Liz-Marzán a décrit l'obtention de particules Ag-TiO_2 par le mélange en une seule étape d'ions Ag^+ et d'un précurseur de titane (IV), en conditions réductrices et en présence d'un complexant fort de Ti^{IV}.[72] Le cœur Ag se forme rapidement, tandis que la complexation ralentit fortement la précipitation de l'oxyde de titane, qui conduit par nucléation hétérogène à une architecture cœur-couronne.

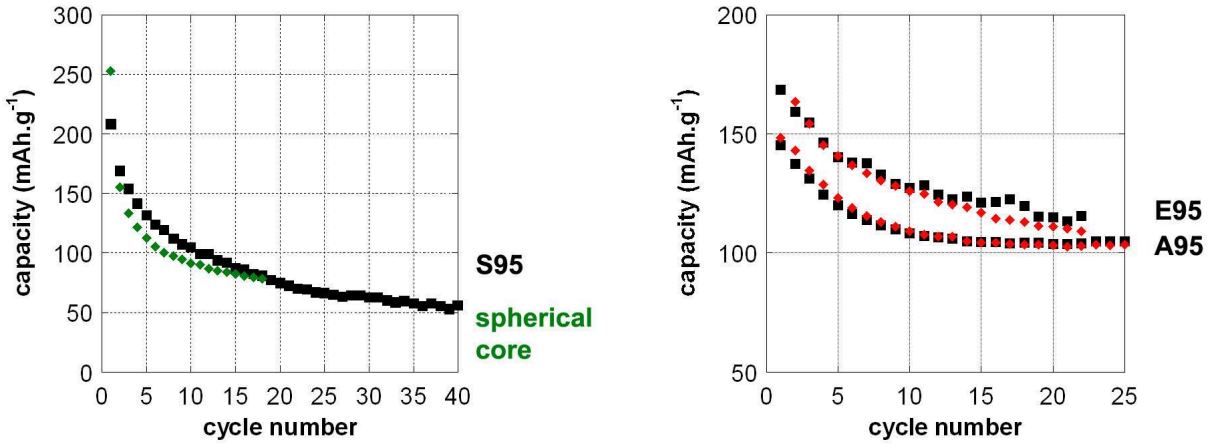
L'élaboration de plaquettes cœur-couronne montre que ce processus est généralisable à des morphologies non isotropes, alors que la variation des conditions opératoires démontre la possibilité d'influer sur les processus de précipitation afin d'obtenir un contrôle effectif des propriétés texturales du matériau (figure 2.9). On observe ainsi que lors de la synthèse en proportions stœchiométriques ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$), la totalité du permanganate est consommée lors de la première étape. La réaction 2.3 n'a donc pas lieu et les particules obtenues sont similaires aux plaquettes initiales (échantillon **S95**). De même, un traitement thermique de durée plus courte (1 jour) permet de limiter la formation de la couronne. De la même façon, une diminution de température ralentit la réaction 2.3 et la croissance de la couronne (échantillon **E60**). La surface spécifique élevée est alors liée à la faible épaisseur des particules. Au contraire, un excès d'oxydant et une température élevée facilitent la formation de la couronne (échantillon **E95**), avec des pores moins accessibles en raison de l'épaisseur importante des particules. Enfin, la forte croissance de la couronne dans le cas des particules isotropes obtenues à pH initial 2,0 (échantillons **A95** et **A60**), par rapport aux plaquettes et quelle que soit la température, est due à la différence de pH du milieu d'évolution. En effet, la réaction 2.3 est accélérée par une concentration élevée en proton. La couronne épaisse rend les pores peu accessibles et conduit à une faible surface spécifique. Au final, la concentration en permanganate, la durée d'évolution, la température et l'acidité permettent d'ajuster précisément la texture du matériau, tandis que l'acidité initiale est le paramètre clé pour le contrôle de la forme des particules.

2.3 Influence de la texture sur le comportement électrochimique

La cyclabilité du matériau (régime $C/20$) sous forme de plaquettes fines (**S95**) est faible, avec l'insertion initiale d'environ 0,8 Li / Mn et une capacité qui chute à 50 $mAh.g^{-1}$ (0,2 Li / Mn) après quelques dizaines de cycle (figure 2.10(a)). La courbe de cyclage pour les particules sphériques initiales constituant le cœur des boules montre qu'une capacité élevée est obtenue en première charge, mais que la chute est importante avec une capacité identique

à celle des plaquettes après 20 cycles.

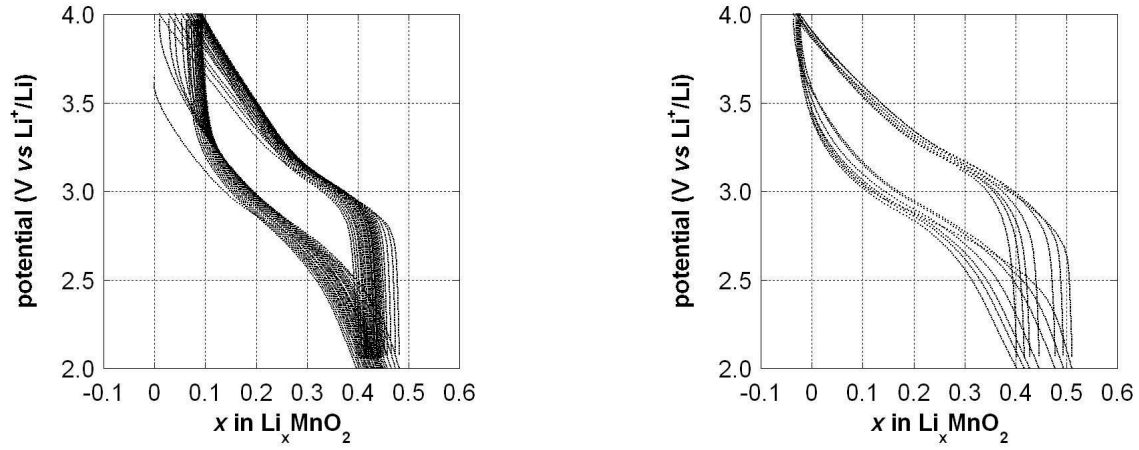
L'échantillon **A95** sous forme de boules cœur-couronne possède une meilleure tenue et une capacité élevée, stabilisée à 100 mAh.g^{-1} (0,4 Li / Mn) pour un régime $C/10$ plus rapide que celui décrit précédemment (figure 2.10(b)). La comparaison entre les particules cœur-couronne en forme de boules ou de plaquettes (figure 2.10(b)) montre que les plaquettes ont une capacité initiale plus élevée (170 contre 150 mAh.g^{-1} pour les boules). Cependant, les deux échantillons tendent vers le même comportement au cours du cyclage. Les courbes 2.11



(a) Régime $C/20$.

(b) Régime $C/10$.

FIG. 2.10 – *Courbes de tenue en cyclage en régime $C/20$ pour les particules assimilables au cœur des particules cœur-couronne (a) et en régime $C/10$ pour les particules cœur-couronne **A95** et **E95** (b).*



(a) **A95**.

(b) **E95**.

FIG. 2.11 – *Courbes de cyclage en régime $C/10$ pour les échantillons constitués de particules cœur-couronne en forme de boules (a) ou de plaquettes (b).*

indiquent que la polarisation d'environ 0,5 V n'est pas affectée par la texture des particules cœur-couronne.

L'étude en DRX *in situ* (courbes non présentées) de l'échantillon **A95** permet de suivre l'évolution du pic (001) et donc la variation de l'espace inter-feuillets. Une perte irréversible du signal est observée au cours de l'insertion-désinsertion. En raison de la faible valeur du rapport signal / bruit pour les échantillons **E95** et **S95**, l'étude *in situ* n'a pas pu être réalisée. Néanmoins, la perte importante de la capacité pour les petites particules (plaquettes très fines et composé initial peu ordonné) et l'absence de ce phénomène pour les particules cœur-couronne peuvent être dues à la dissolution des particules dont les cristallites sont très petits et qui exposent une surface importante à l'électrolyte. Ce phénomène peut être facilité par un cyclage à des régimes lents ($C/20$). La stabilité importante de la capacité pour les échantillons **A95** et **E95** peut être due aux tailles importantes des particules et des cristallites, qui limitent la dissolution du composé. Dans ce cas, la perte de la réflexion (001) en DRX *in situ* est vraisemblablement due à une amorphisation de la couronne au cours de l'insertion. Le diamètre important (**A95**) ou l'épaisseur importante (**E95**) des particules empêchent la dissolution, malgré l'amorphisation. Des études en microscopie électronique des matériaux après cyclage sont en cours afin de confirmer ces hypothèses.

Ces résultats contrastent avec ceux de Bach *et al.* qui ont présenté une variation réversible de l'espace inter-feuillets et une bonne tenue de la capacité au cours de l'insertion-désinsertion dans de la birnessite obtenue par le procédé sol-gel.[81] Si l'absence d'étude de la texture du matériau rend délicate la comparaison, la finesse du pic (001) dans leurs travaux semble indiquer que l'objet de leur étude est obtenu à l'état massif. Ceci pourrait limiter la réactivité du matériau vis-à-vis de la dissolution et pourrait aussi limiter les phénomènes d'amorphisation.

2.4 Conclusion sur l'ensemencement *in situ*

En conclusion, nous avons mis au point une méthode simple de synthèse de particules cœur-coquille en une seule étape. Cette méthode de « chimie verte » à basse température et en milieu aqueux conduit à une production élevée (les réactions sont quantitatives, avec la formation d'environ 4 g de matériau pour un volume initial de 250 mL). Le mécanisme de formation des particules fait intervenir deux réactions de vitesses différentes. Pour qu'une organisation cœur-coquille ait lieu, la première réaction doit être rapide et produire des particules initiales suffisamment stables au cours de l'évolution en suspension pour jouer le rôle de cœur au sein de l'architecture : on peut alors parler d'ensemencement *in situ*. La seconde réaction de précipitation doit être plus lente, pour conduire à la croissance de la couronne par nucléation hétérogène sur les particules initiales. Il est possible d'obtenir un contrôle sur la forme des particules finales en modifiant les conditions initiales d'acidité pour la première réaction. L'épaisseur de la coquille est contrôlée en ajustant les conditions d'évolution en suspension pour la deuxième réaction, en particulier la proportion en réactifs,

la température, la durée du traitement en température et l'acidité du milieu d'évolution. Enfin, la forme des particules et l'épaisseur de la couronne régissent les propriétés texturales et électrochimiques du matériau.

Chapitre 3

Contrôle morphologique par oxydation : ensemencement *in situ* et composites cryptomélane-γ-MnO_2

Le chapitre précédent a mis en évidence l'importance de la vitesse des réactions pour le contrôle de la morphologie des particules. Dans le chapitre 5 de la partie III, nous avons mis au point un protocole de synthèse par oxydation lente de Mn^{II} par le persulfate. L'étude alors présentée n'a pas permis de mettre en évidence un effet significatif de la vitesse de réaction sur la structure du composé. Néanmoins, la morphologie des particules obtenues en milieu acide n'a pas été explicitée.

Les résultats présentés ici complètent le chapitre traitant de l'oxydation par le persulfate. Nous étudions en particulier les échantillons obtenus à pH initial 1,0.[1] Nous mettons ainsi en évidence le rôle de la vitesse de la réaction d'oxydation et montrons que le concept d'ensemencement *in situ* détaillé dans le chapitre précédent peut s'appliquer à une grande variété de structures.

3.1 Morphologie

3.1.1 FESEM

L'observation FESEM montre qu'après évolution à 60 ^{o}C pendant 1 jour, l'échantillon est obtenu sous forme de particules sphériques d'environ 3 μm de diamètre (figure 3.1). Les clichés à plus gros grandissement indiquent que les sphères sont des « pelotes » constituées de baguettes d'un diamètre d'environ 30 nm. Après évolution en suspension pendant 7 jours, les particules sont plus grosses et constituées de baguettes plus épaisses (diamètre 40 nm) qui donnent aux boules un aspect « hérissé ». Lors de l'évolution à 95 ^{o}C pendant 7 jours,

1. Le protocole expérimental est détaillé page 86.

la forme sphérique observée à temps court et basse température disparaît et des baguettes plus épaisses (100 nm de diamètre) et plus longues sont obtenues (figure 3.2). Ces particules semblent constituées par agrégation de fines baguettes.

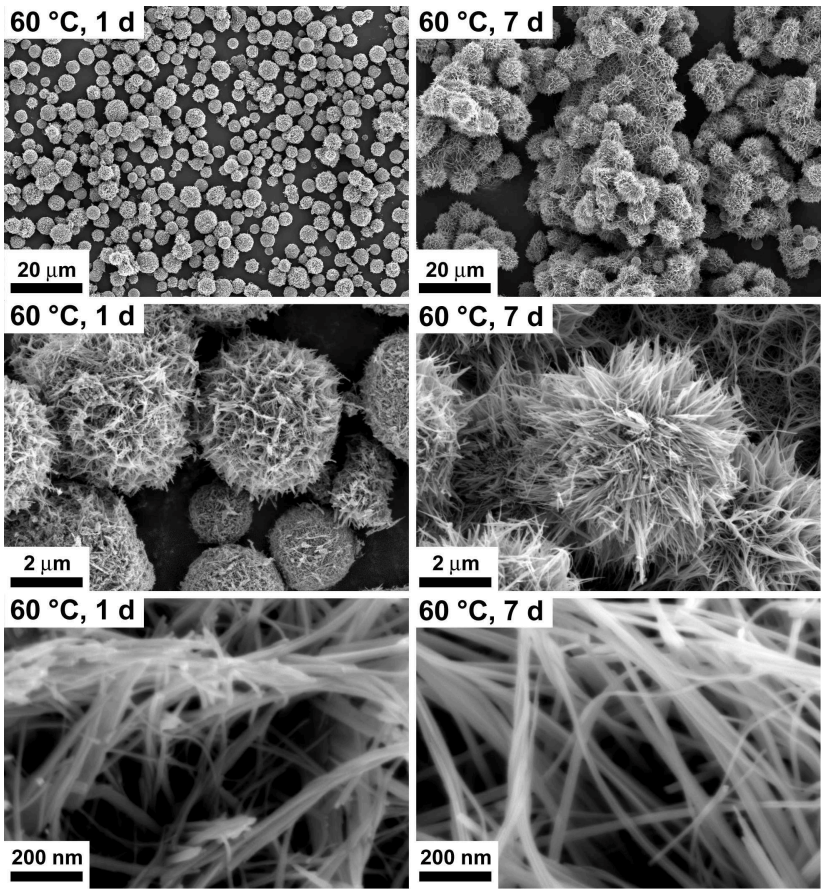


FIG. 3.1 – *Clichés FESEM d'échantillons obtenus après oxydation par le persulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{2}$, pH initial 1,0) et après évolution en suspension à 60 °C pendant 1 ou 7 jours.*

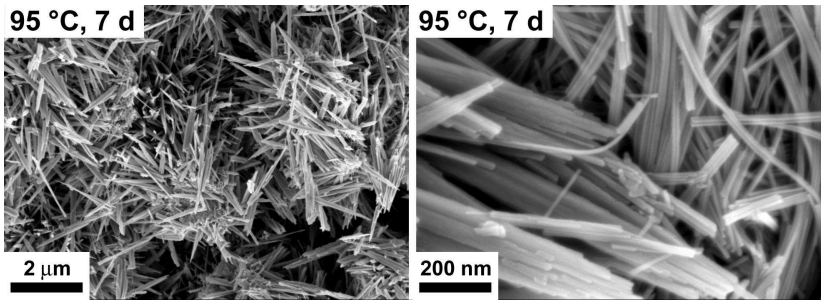


FIG. 3.2 – *Clichés FESEM de l'échantillon obtenu après oxydation par le persulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{2}$, pH initial 1,0) et après évolution en suspension à 95 °C pendant 7 jours.*

3.1.2 TEM : coupes ultra-fines

L'observation TEM de coupes ultra-fines des échantillons obtenus après évolution à 60 ^{o}C montre que les sphères sont remplies de particules oblongues, allongées dans la direction radiale (figure 3.3). Après évolution pendant 7 jours, une architecture cœur-couronne est obtenue, avec une coquille constituée de longues baguettes, fortement contrastées par rapport au cœur qui est identique à celui observé après 1 jour. L'étude HRTEM du centre des particules indique que les particules oblongues sont constituées de cristallites désordonnés (figure 3.4). Le cliché présenté est typique des composés γ-MnO_2. Le cliché SAED enregistré sur une baguette constituant la couronne peut être indexé selon la structure de la phase cryptomélane. La présence de γ-MnO_2 et de cryptomélane au sein du même échantillon est confirmée par DRX.[2] De même, l'étude attentive de l'échantillon obtenu après 1 jour permet de déceler des particules de cryptomélane, en faible quantité et toujours à l'extérieur des « pelotes ».

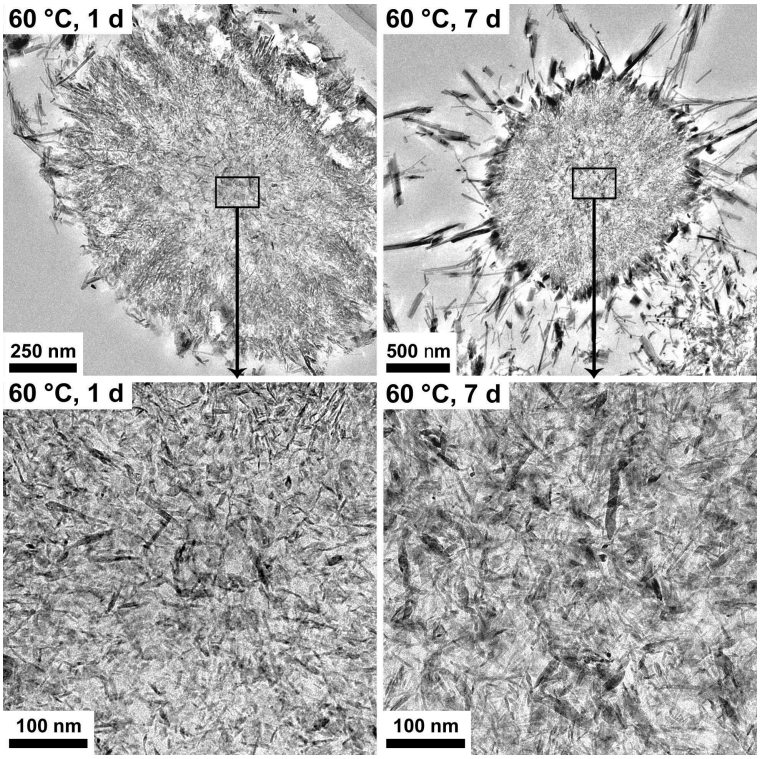


FIG. 3.3 – *Clichés TEM de coupes ultra-fines d'échantillons obtenus après oxydation par le persulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{2}$, pH initial 1,0) et après évolution en suspension à 60 ^{o}C pendant 1 ou 7 jours.*

2. Voir page 87.

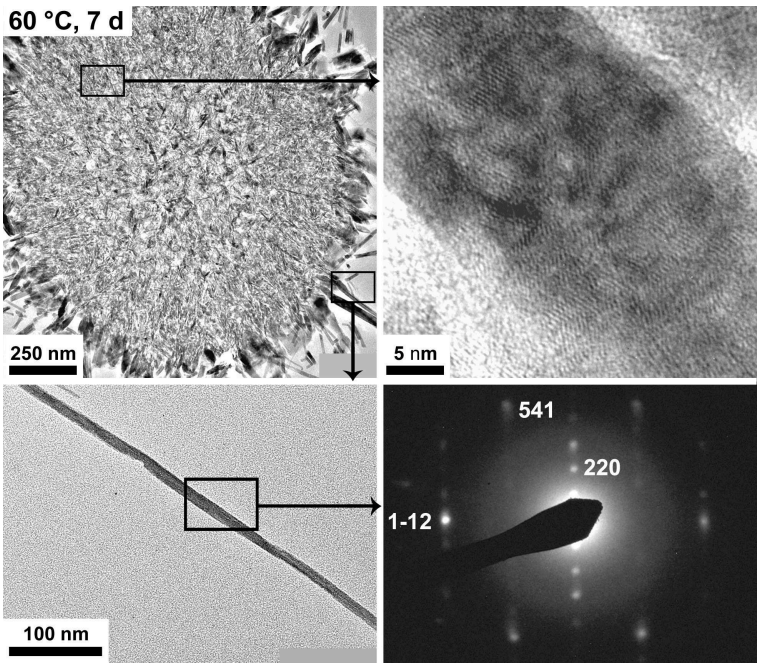


FIG. 3.4 – *Clichés TEM, HRTEM et SAED (axe de zone [-111]) de coupes ultra-fines de l'échantillon obtenu après oxydation par le persulfate ($\frac{Mn}{S} = \frac{1}{2}$, pH initial 1,0) et après évolution en suspension à 60 ^{o}C pendant 7 jours.*

3.2 Discussion

L'évolution à 60 ^{o}C provoque une augmentation du diamètre des « pelotes » et l'apparition de la couronne de cryptomélane tout en préservant le cœur de γ-MnO_2. La formation de la couronne est donc issue de la condensation de précurseurs solubles à la surface des particules initiales, par ensemencement *in situ*. Cette croissance fait intervenir une réaction lente (échelle de la journée), contrairement à la formation des particules initiales, qui apparaissent après quelques heures de traitement en température pour un pH initial égal à 1,0. L'évolution sur une longue durée (7 jours) et à haute température (95 ^{o}C) favorise la transformation γ-MnO_2 $\rightarrow$ cryptomélane.[3] A 95 ^{o}C, la croissance des particules de cryptomélane à la surface des sphères est donc accélérée. L'observation en DRX d'un pic attribuable à la structure γ-MnO_2 indique cependant que le cœur n'a pas complètement réagi.

On observe au final qu'une architecture cœur-couronne est obtenue. La formation de ces particules est liée à la réactivité lente entre le persulfate et l'ion Mn^{2+}. Le cœur apparaît après quelques heures, avec une structure γ-MnO_2 métastable obtenue en milieu fortement acide.[4] La phase cryptomélane est formée après une évolution plus longue et uniquement en surface. La lenteur de cette deuxième réaction pourrait être due à la diminution de la concentration en réactif lors de la première étape. Dans le cas d'un milieu initial basique,

3. Voir la discussion page 89.
4. Voir page 111.

l'oxydation est trop rapide pour permettre la formation d'un système cœur-couronne.[5]

3.3 Conclusion

En conclusion, nous avons montré que le mécanisme d'ensemencement *in situ* peut être étendu à une grande variété de structures. Les assemblages sphériques obtenues par oxydation sont constitués de particules mono-dimensionnelles, en relation avec la structure des composés. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de comprendre la raison pour laquelle ces baguettes sont orientées radialement. En particulier, un suivi en microscopie à temps très court permettrait peut-être d'observer les particules initiales.

5. Voir page 88.

Chapitre 4

Composites cryptomélane-birnessite : hétéroépitaxie en solution

L'élaboration de nanostructures hétérogènes, associant plusieurs types de matériau, est une thématique émergeante. Ces nanocomposites sont susceptibles de combiner les comportements de chacune des composantes.[82,83] L'assemblage au sein d'une même particule peut aussi conduire à une modification des propriétés optiques, magnétiques, électroniques, électrochimiques et catalytiques.[84–89]

De nombreux progrès ont été réalisés pour l'élaboration de ces architectures, essentiellement focalisés sur les particules hybrides bi-composants métal-métal,[82,90] chalcogénure-chalcogénure [10,84,91–93] et métal-chalcogénure.[83,92,94–96] Les études portant sur les oxydes sont plus rares, avec essentiellement les jonctions oxyde-métal et oxyde-chalcogénure.[90,94,97–101] Peu de travaux ont porté sur les nanocomposites oxyde-oxyde.[86,102–104]

La diversité des paramètres expérimentaux contrôlables fait de la synthèse en solution une voie adaptée à l'élaboration de telles architectures.[8,84] En particulier, les phénomènes de nucléation hétérogène en solution, s'ils sont contrôlés, permettent d'obtenir des hétérojonctions. Ce processus est déjà mis à profit pour l'élaboration de particules cœur-couronne.[63,64,74,88] Lorsqu'il est appliqué à la synthèse de particules asymétriques, il est possible d'obtenir des propriétés particulières. Par exemple, une composante métallique à la pointe d'une baguette nanométrique de semi-conducteur peut jouer le rôle d'« ancre » pour le greffage régiosélectif de particules organiques.[96,105] Néanmoins, un contrôle efficace de la nucléation hétérogène est actuellement délicat et représente toujours un défi. En particulier, l'adressage sélectif d'un site de nucléation sur la particule initiale est difficile à mettre en œuvre.[96,100] De plus, la distinction entre le cas général de la nucléation hétérogène et le cas particulier de l'hétéroépitaxie est généralement délicate.[100] Cette dernière a rarement été mise en évidence de façon non-équivoque [3,8,102], bien qu'elle puisse conduire non seulement à une orientation sélective de la croissance et donc à des morphologies anisotropes, mais aussi à des propriétés optiques et conductrices spécifiques.[8,26]

Jusqu'à maintenant, les synthèses en solution de nanocomposites ont été menées dans des solvants organiques, adaptés à l'élaboration de métaux, sulfures et séléniures car ils sont peu oxydants.[88,91,96,100] Ils peuvent aussi jouer le rôle de complexants de surface et d'agents directeurs de la croissance. Ces solvants ont néanmoins un impact environnemental important et requièrent des procédés complexes de purification et de recyclage. Il est donc important de développer des techniques peu polluantes et de faible coût, qui permettent néanmoins d'obtenir une grande diversité de morphologies et d'assemblages. De ce point de vue, l'eau semble le solvant adéquat, bien que très peu de procédés y aient été développés pour l'élaboration de nano-hétérostructures.[90,104]

Dans ce chapitre, nous montrons qu'un nanocomposite oxyde-oxyde peut être obtenu en milieu aqueux par nucléation hétérogène, en prenant l'exemple de deux structures différentes d'oxydes de manganèse. Une relation d'hétéroépitaxie est mise en évidence. Cette étude montre la possibilité d'obtenir une jonction orientée par hétéroépitaxie en solution, conduisant à la formation d'architectures fortement anisotropes. [1]

4.1 Protocole expérimental

Les particules initiales de cryptomélane sont synthétisées par médiamutation, avec $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{2}{3}$, contre-ion K^+, pH initial 2,0, traitement en suspension à 60 ^{o}C pendant 7 jours. Leur surface spécifique est évaluée par la méthode BET à 83 $m^2.g^{-1}$. Pour la croissance des particules composites, 0,17 g de particules de cryptomélane sont dispersées dans 35 mL d'eau à pH 2,0 (H_2SO_4) par traitement aux ultrasons pendant 15 minutes. 3,21 g de $KMnO_4$ sont dissous dans 105 mL d'eau à pH 2,0 puis la suspension de particules initiales est ajoutée à la solution de permanganate et le volume est ajusté à 150 mL avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à pH 2,0. La dispersion est mise sous agitation à 95 ^{o}C pendant 1 jour.

4.2 Caractérisation structurale et morphologique

4.2.1 DRX

Le diagramme de DRX sur poudre du composé obtenu après un jour d'évolution en suspension à 95 ^{o}C montre que la structure cryptomélane est conservée, et que la phase lamellaire birnessite apparaît (figure 4.1).

4.2.2 SEM

Les observations FESEM à faible grandissement montrent que les morphologies obtenues sont homogènes sur l'ensemble des échantillons (figure 4.2). Un grandissement plus

1. Ce chapitre fait l'objet d'un article en référence [106].

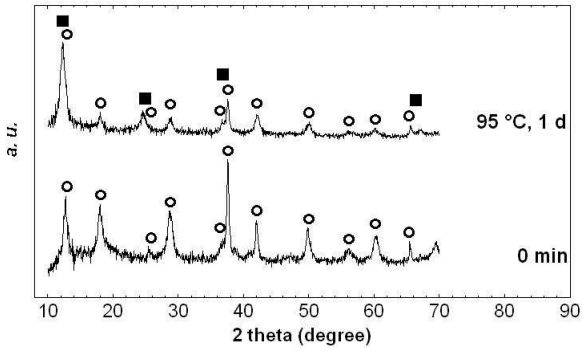


FIG. 4.1 – *Diagrammes de DRX de l'échantillon de cryptomélane initial et du composé obtenu après évolution en suspension à 95 °C pendant 1 jour dans une solution de permanganate de concentration initiale 0,16 mol.L^{-1}.*

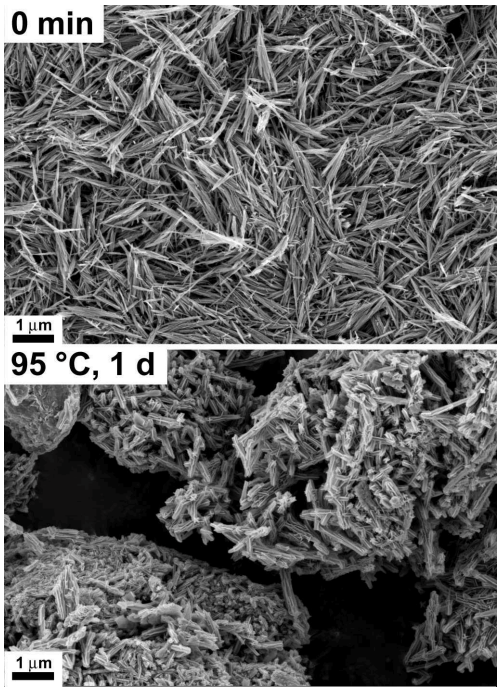


FIG. 4.2 – *Clichés FESEM à faible grandissement de l'échantillon de cryptomélane initial et du composé obtenu après évolution en suspension à 95 °C pendant 1 jour dans une solution de permanganate de concentration initiale 0,16 mol.L^{-1}.*

important indique que la phase initiale cryptomélane est constituée de baguettes de taille nanométrique, de diamètre 20 nm et de longueur variant entre 0,1 et 1,0 μm (figure 4.3). De façon surprenante, après un jour d'évolution, la morphologie mono-dimensionnelle est préservée, avec l'obtention d'« ailettes » constituées de quatre branches orientées dans deux directions perpendiculaires. Le diamètre du centre est de 20 nm.

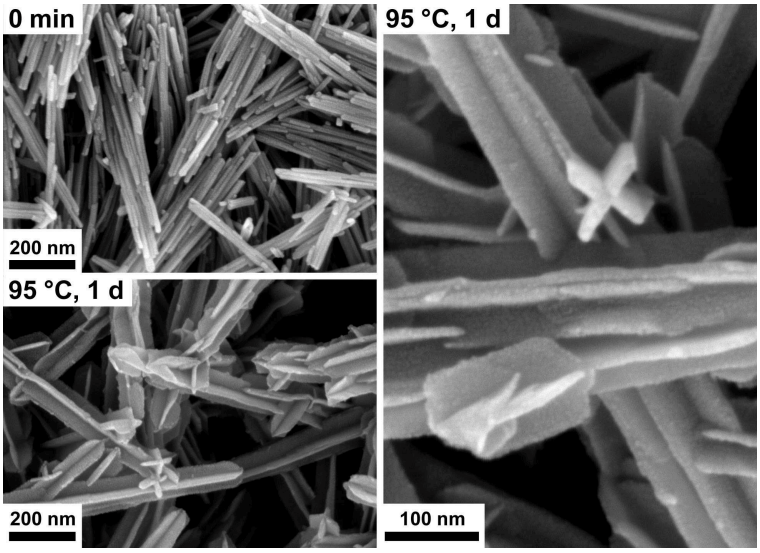


FIG. 4.3 – *Clichés FESEM de l'échantillon de cryptomélane initial et du composé obtenu après évolution en suspension à 95 ^oC pendant 1 jour dans une solution de permanganate de concentration initiale 0,16 mol.L^{-1}.*

4.2.3 TEM

L'étude TEM confirme la morphologie en « ailettes » (figure 4.4). Le cliché HRTEM obtenu sur la tranche d'une aile présente des franges de réseau alignées dans l'axe de la flèche, avec un espacement de 0,65 nm. Cette valeur ne correspond pas à la structure cryptomélane, mais a déjà été observée sur la phase birnessite, dont l'espace inter-feuillets se déshydrate plus ou moins partiellement sous l'impact du faisceau d'électrons.[79] La direction $\boldsymbol{c}^\star$ d'empilement des feuillets d'octaèdres est donc perpendiculaire aux ailes. Le diagramme de diffraction électronique d'une aile montre qu'elle est constituée de birnessite. Au final, les ailes des flèches sont constituées de la phase birnessite, les plans (001) des feuillets d'octaèdres étant parallèles à l'axe de la flèche.

L'étude HRTEM d'une coupe ultra-fine permet de distinguer la section des particules en forme de croix (figure 4.5). Une analyse par transformée de Fourier montre que le cœur des particules est constitué de cryptomélane. L'axe de zone $[001]_{cryptomélane}$ montre que l'axe des flèches coïncide avec l'axe $\boldsymbol{c}$ de la phase cryptomélane, en accord avec la symétrie quadratique et la morphologie des particules initiales. L'étude des ailes de la particule confirme les observations TEM avec la mise en évidence de plans (001) de la structure birnessite déshydratée, avec un axe de zone $[010]_{birnessite}$. L'analyse FFT de la zone de jonction entre le cœur et les ailes montre que les directions $[\text{-}110]^\star_{cryptomélane}$ et $[001]^\star_{birnessite}$ sont parallèles. Un écart de 10 ^{o} est observé entre les directions $[130]^\star_{cryptomélane}$ et $[\text{-}102]^\star_{birnessite}$.

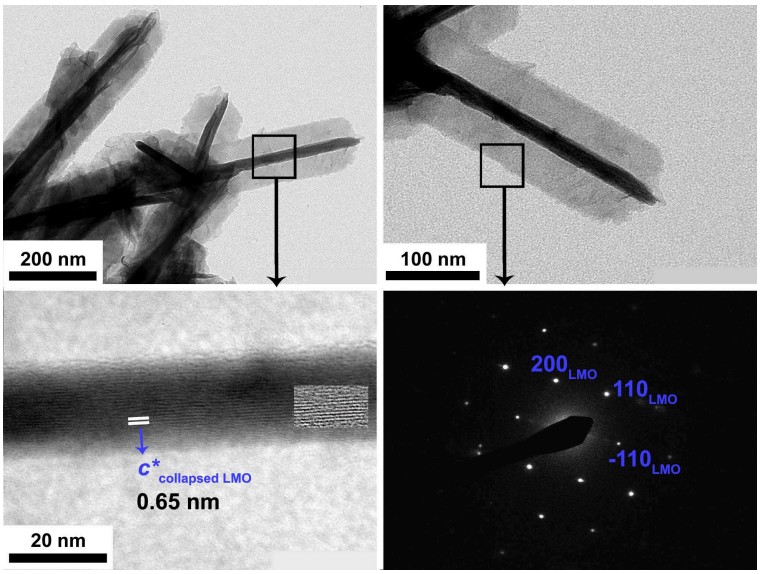


FIG. 4.4 – *Clichés MET, HRTEM (dont une zone a été filtrée par transformée de Fourier) et SAED (axe de zone $[001]_{birnessite}$) du composé obtenu après évolution en suspension à 95 °C pendant 1 jour dans une solution de permanganate de concentration initiale 0,16 mol.L^{-1}. LMO : birnessite*

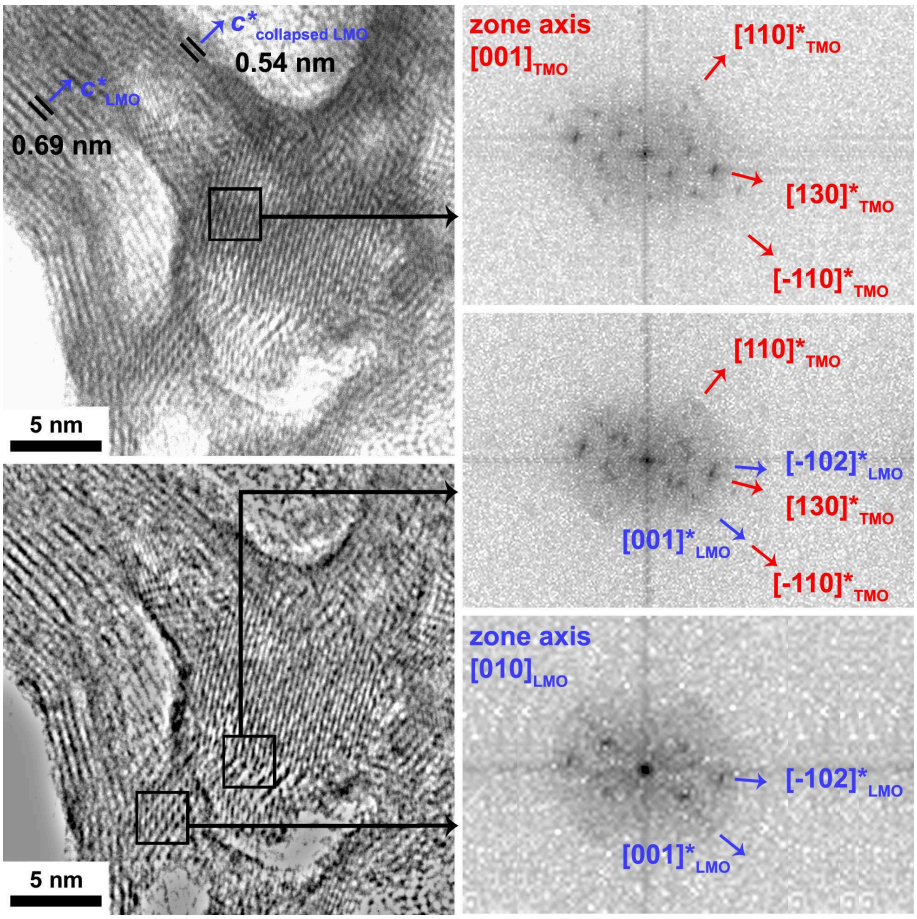


FIG. 4.5 – *Cliché HRTEM et FFT correspondantes pour la section d'une particule composite obtenue par coupe ultra-fine. TMO : cryptomelane. LMO : birnessite*

4.3 Discussion

L'angle de 90 ^{o} entre les deux directions des ailes montre que la nucléation de la phase birnessite sur les baguettes de cryptomélane n'est pas aléatoire. En absence de phénomène de nucléation hétérogène, la birnessite est en général obtenue sous forme de feuillets d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur et de quelques centaines de nanomètres de diamètre. La face basale des feuillets est alors constituée des plans (001). La croissance en suspension conduit à la diminution de la proportion des faces d'énergie élevée par rapport aux faces de plus basse énergie. Ceci indique dans le cas de la birnessite que les faces les plus énergétiques sont les faces latérales des feuillets. Lors de la cristallisation de la birnessite, le système évolue donc de façon à minimiser la proportion de ces faces. Ainsi, dans le cas du phénomène de nucléation hétérogène décrit ici, ce sont les faces latérales d'énergie élevée qui nucléent rapidement à la surface des baguettes de cryptomélane. Il en résulte une croissance préférentielle dans une direction perpendiculaire à l'axe des baguettes, de façon à maximiser la proportion de faces (001). Lorsqu'elle est possible d'un point de vue cristallographique, la croissance épitaxiale conduit à une minimisation de l'énergie du système en diminuant

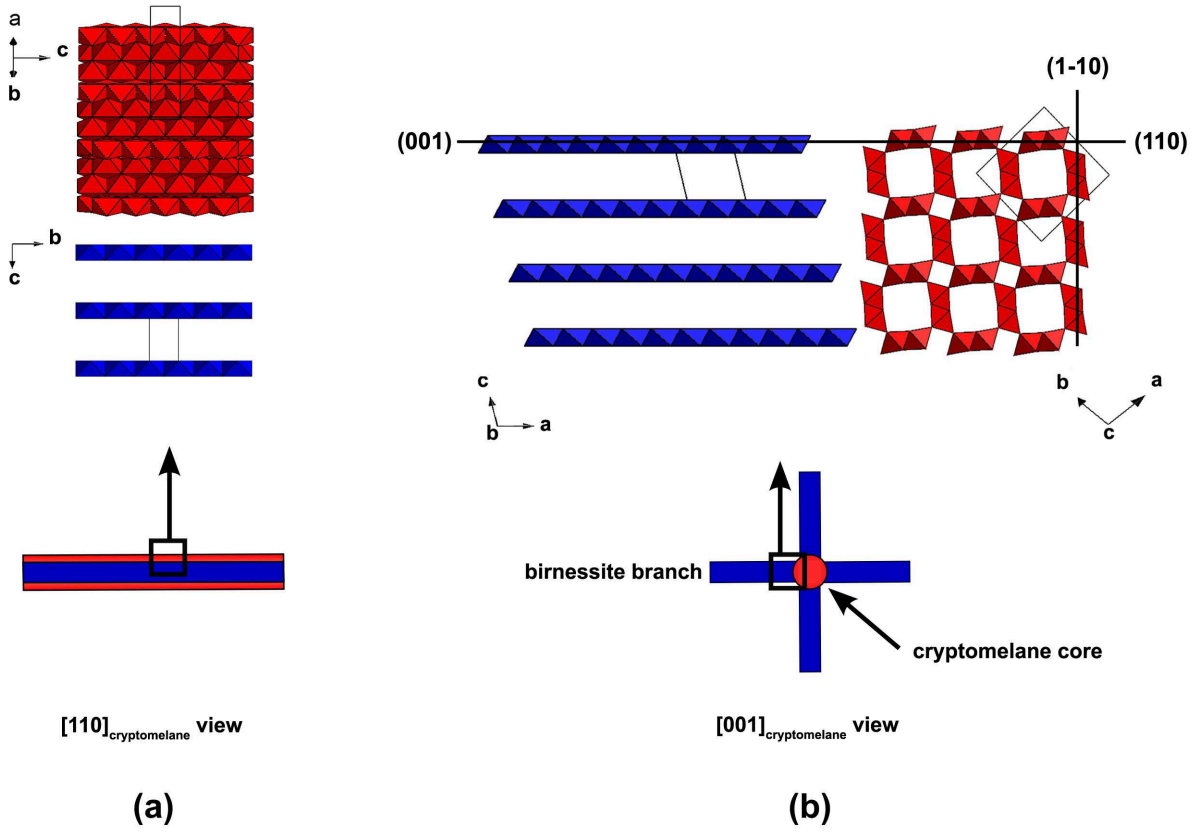


FIG. 4.6 – *Schéma représentant les relations épitaxiales lors de la nucléation de la phase birnessite sur une baguette de cryptomélane. Vues dans les directions [110] (a) et [001] (b) du cryptomélane.*

les contraintes aux interfaces solide / solide. L'étude des distances inter-planaires pour la structure cryptomélane montre que seuls les plans $\{110\}_{cryptomélane}$ de distance inter-planaire 0,69 nm, présentent un espacement similaire à celui du plan $(001)_{birnessite}$ de 0,70 nm. De la même façon, $d_{(010)\,birnessite} = 0{,}284$ nm est très proche de $d_{(001)\,cryptomélane} = 0{,}286$ nm. On obtient donc la relation épitaxiale suivante, en accord avec les observations SAED et HRTEM (figure 4.6) :

$$(001)_{birnessite} \;//\; (110)_{cryptomélane}\ (écart\ 1\ \%)$$

$$[010]_{birnessite} \;//\; [001]_{cryptomélane}$$

En raison de la symétrie quadratique, les directions $[110]^{\star}_{cryptomélane}$ et $[-110]^{\star}_{cryptomélane}$ sont équivalentes et perpendiculaires l'une à l'autre pour les baguettes initiales de cryptomélane. On obtient alors quatre sites de nucléation, orientés à 90 ^{o} l'un de l'autre.

L'observation des deux structures (vue $[001]_{cryptomélane}$, figure 4.6b) montre qu'à la zone d'épitaxie, un décalage angulaire de 11,6 ^{o} entre les plans $(-102)_{birnessite}$ ($d = 0{,}318$ nm) et $(130)_{cryptomélane}$ ($d = 0{,}309$ nm) est prédit théoriquement, en accord avec l'écart de 10 ^{o} mesuré sur le cliché HRTEM d'une section (figure 4.5).

4.4 Conclusion

En conclusion, un nanocomposite a été obtenu par une méthode simple en milieu aqueux. La relation épitaxiale mise en évidence entre les deux structures d'oxydes de manganèse est à l'origine de la nucléation sélective sur des faces spécifiques, qui conduit à une structure fortement anisotrope. Une particularité importante du processus est l'échelle à laquelle a lieu cette organisation, avec une interface de 10 nm sur environ 500 nm (longueur des baguettes initiales). A notre connaissance, il s'agit de la première étude montrant que l'hétéroépitaxie en solution donne accès à une très bonne organisation sur des distances qui dépassent la centaine de nanomètres. Nous montrons d'autre part qu'il est possible d'intégrer des structures « mono- » et bi-dimensionnelles au sein d'une même particule. Des études sont en cours pour appliquer ce procédé à d'autres structures. Enfin, le comportement électrochimique de cette nano-hétérostructure est actuellement étudié.

Chapitre 5

Composé dérivé de la ramsdellite : assemblage induit par attachement orienté hétérogène et contrôle des défauts

Certaines études indiquent que la réactivité des nanoparticules dépend non seulement de la structure cristalline et du rapport surface / volume élevé, mais aussi des défauts au sein de la structure. Le groupe d'Alivisatos a ainsi mis en évidence que les réactions d'échange cationique Cd^{2+} / Ag^{+} au sein de baguettes de CdS conduisent à la formation d'ilôts d'Ag_2S.[10,29] L'arrangement périodique de ces îlots au sein de la baguette est régi par la minimisation des contraintes dues à une différence trop importante entre les paramètres de maille du sulfure de cadmium et du sulfure d'argent. Cet exemple montre combien l'étude de la structure cristalline est cruciale pour comprendre la morphologie adoptée par les nanoparticules et leur organisation au sein de super-réseaux. En particulier, le contrôle de la répartition, de l'orientation et de la nature de défauts pourrait fournir de nouvelles voies d'élaboration de matériaux hiérarchiques complexes. Dans ce contexte, les processus de cristallisation dits « non-classiques » comme le mécanisme d'attachement orienté ou la formation de mésocristaux, sont prometteurs en raison de leur propension à former des défauts : macles [107] et dislocations.[108–110]

Différentes études montrent que l'attachement orienté de nanoparticules sphériques conduit souvent à la formation de baguettes de taille nanométrique.[107,111–113] Les morphologies fortement anisotropes générées par ce mécanisme sont particulièrement intéressantes pour l'élaboration de matériaux hiérarchiques. Le peu d'études visant à contrôler ce processus en solution fait appel à l'utilisation d'un ou plusieurs surfactants afin d'orienter l'assemblage vers des formes complexes.[31,33] Cho *et al.* ont ainsi montré combien le choix de l'agent directeur est crucial pour le contrôle de l'assemblage et de la forme finale de nanoparticules de

PbSe.[33] Aucune étude n'a montré jusqu'à maintenant la possibilité de diriger l'attachement orienté en l'absence de complexant. Nous avons vu (partie IV chapitre 3) que l'agrégation peut être contrôlée simplement en milieu aqueux, sans additif, de façon à modifier la taille de baguettes tout en conservant leur morphologie. Dès lors, il est envisageable qu'un contrôle de l'attachement orienté et des défauts résultants soit possibles pour élaborer des structures hiérarchiques.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse d'architectures coniques et hiérarchiques formées par auto-assemblage de baguettes primaires. Nous démontrons que l'obtention de ces assemblages n'est possible que grâce à la nature et à la répartition spécifique des défauts. Enfin, nous montrons que l'organisation a lieu selon un mécanisme d'attachement orienté hétérogène, pouvant être accompagné d'une transformation structurale induite par l'assemblage. [1]

5.1 Caractérisation structurale et morphologique

Le protocole de synthèse fait appel à la médiamutation et a été détaillé précédemment. Le rapport $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}}$ utilisé est $\frac{1}{4}$. L'ensemble des études menées ici traite du comportement du système après évolution à 95 ^{o}C. [2]

5.1.1 DRX et composition

Le composé formé après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C est un mélange de manganite γ-MnOOH et d'une structure de type γ-MnO_2 (figure 5.1). La structure γ-MnO_2 est reliée

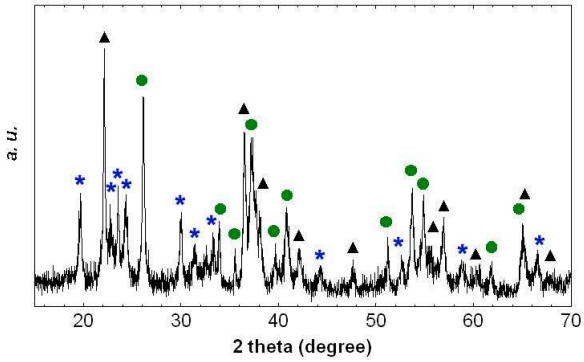


FIG. 5.1 – *Diagrammes de DRX du mélange obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$) après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C. $\star$: pics non indexables. La signification des autres symboles est donnée sur la fiche insert.*

1. Ce chapitre fait l'objet d'un article en référence [114].
2. La procédure est détaillée partie III, section 2.1 page 51. L'influence du pH sur la synthèse est étudiée page 56. Le chapitre présenté ici traite du composé noté C et observé page 57. Il est important de noter que le pH final pH_f est le paramètre clé pour l'obtention de cette phase et de cette morphologie, qui ne sont obtenues que pour pH_f compris entre 3,6 et 4,5.

à la structure ramsdellite, avec l'existence d'inter-croissances ramsdellite / pyrolusite et de micro-maclages.[115–117] Ces défauts provoquent en général l'élargissement et le décalage de certaines raies sur les diagrammes de DRX par rapport à une ramsdellite dépourvue de défauts, en particulier pour la réflexion (110) à 22,1 $^o(2\theta)$. Dans l'étude présente, l'observation d'un pic intense et fin rend compte d'un fort ordonnancement des plans (110). D'autre part, certaines réflexions du diagramme ne peuvent pas être indexées selon les structures habituelles des oxydes de manganèse. Une analyse EDX effectuée lors d'observations FESEM ne révèle que les éléments manganèse et oxygène.

5.1.2 Morphologie

Les clichés FESEM et TEM montrent que deux types de morphologies sont obtenus après un jour d'évolution à 95 ^{o}C (figure 5.2). Les baguettes de longueur comprise entre 400 nm et 2 μm sont identifiées par diffraction électronique à la phase manganite γ-MnOOH. Le deuxième type de particules consiste en des cônes creux, de hauteur 400 nm, de base hexagonale d'un diamètre d'environ 100 nm et pouvant s'imbriquer les uns dans les autres.

L'observation FESEM d'un échantillon obtenu après 4 heures d'évolution montre que les cônes sont formés de baguettes agrégées sur leur flanc avec une symétrie globale hexagonale (figure 5.3). L'étude TEM de coupes ultra-fines montre que les particules ne sont pas

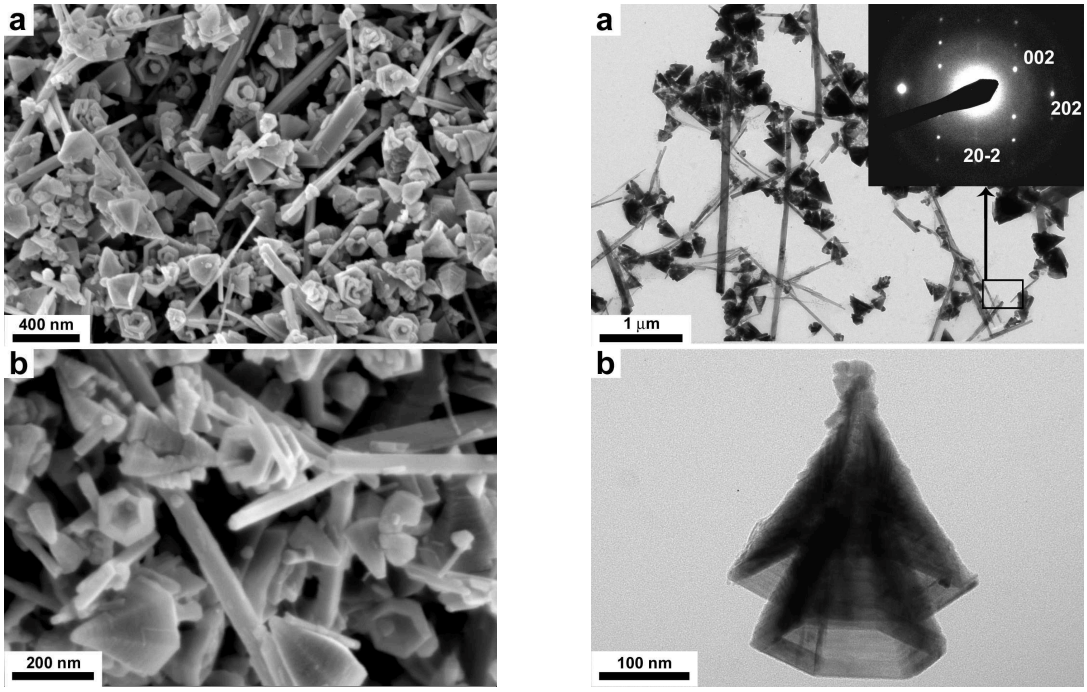


FIG. 5.2 – *Clichés FESEM, TEM et SAED (axe de zone [010] pour les baguettes de manganite γ-MnOOH) d'un échantillon obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, pH_f = 3,7) après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C.*

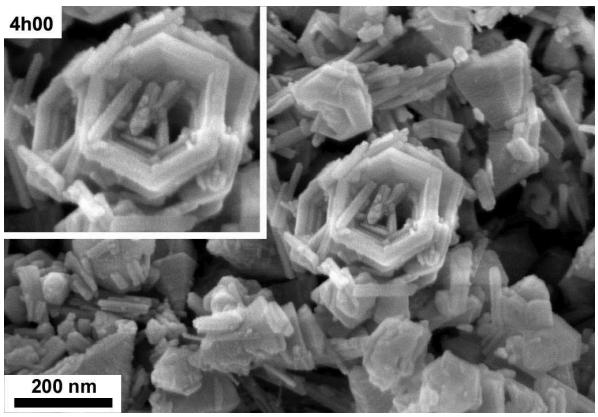


FIG. 5.3 – *Cliché FESEM d'un échantillon obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$) après évolution pendant 4 h à 95 ^{o}C.*

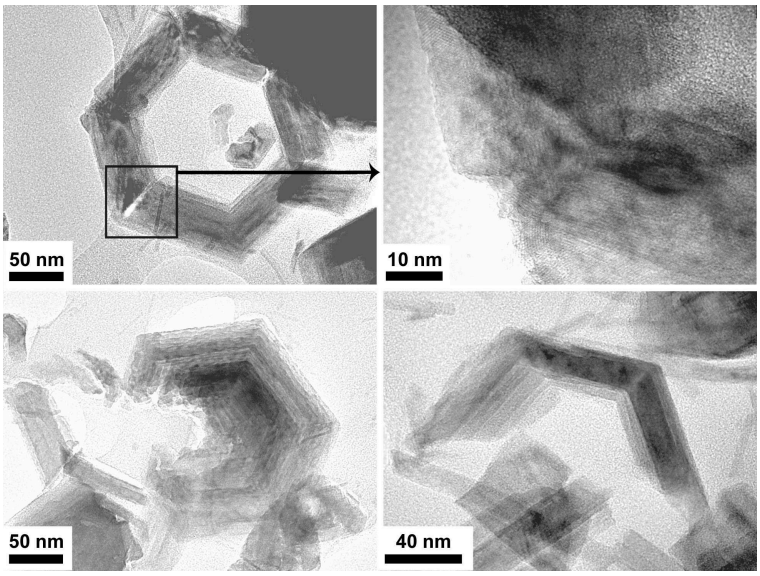


FIG. 5.4 – *Clichés TEM de coupes ultra-fines d'un échantillon obtenu par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$) après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C.*

facilement coupées, mais plutôt qu'elles se cassent (figure 5.4). L'observation des différents fragments confirme que la morphologie conique est issue de l'assemblage sur leur flan de baguettes nanométriques.

5.1.3 Caractérisation structurale SAED et HRTEM

Base d'un cône

L'observation attentive d'un cône posé sur sa base montre qu'elle ne forme pas un hexagone parfait et que l'angle en coin est de 117 ^{o} (figures 5.5a, c et e). Les réflexions les plus intenses du diagramme SAED de la base d'une face peuvent être indexées selon la maille orthorhombique de la ramsdellite, en axe de zone $\boldsymbol{a}$, qui correspond à l'axe du cône. L'axe $\boldsymbol{b}^\star$

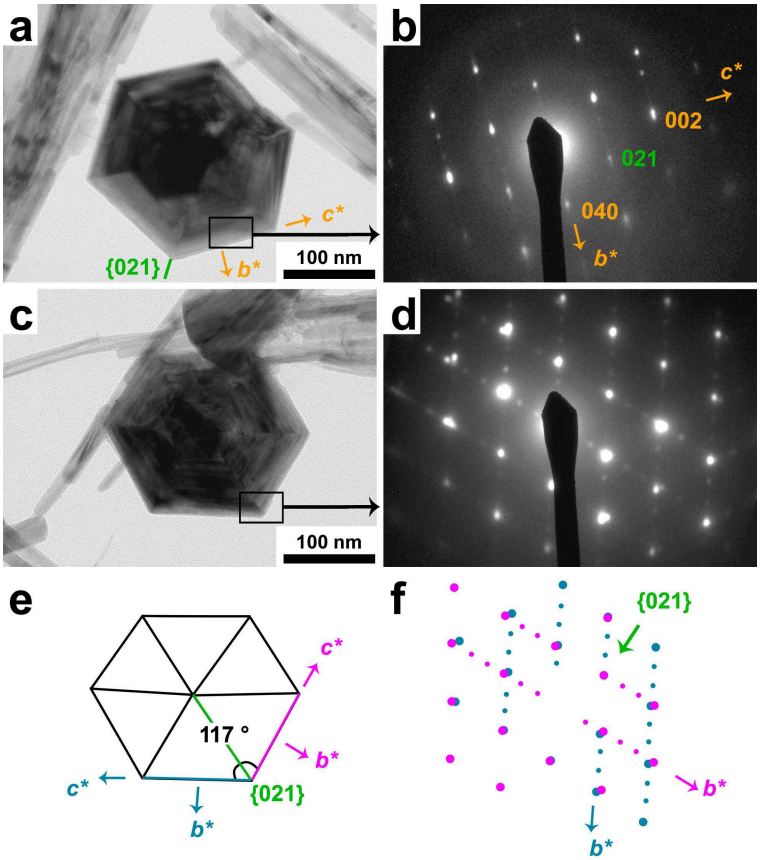


FIG. 5.5 – *Clichés TEM et étude SAED (indexation selon la structure de la ramsdellite, axe de zone* ***a****) de cones posés sur leur base, obtenus par médiamutation ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$) après évolution pendant 1 jour à 95 ^{o}C. Les directions* **a** *et* $\mathbf{a}^\star$, **b** *et* $\mathbf{b}^\star$, **c** *et* $\mathbf{c}^\star$, *sont confondues dans la symétrie orthorhombique.*

est perpendiculaire à la face du pseudo-hexagone (figure 5.5b). On observe l'apparition d'une surstructure selon $\boldsymbol{b}^\star$. Le diagramme SAED enregistré sur une des pointes de l'« hexagone » montre la superposition de deux diagrammes identiques, appartenant aux deux faces adjacentes (figures 5.5c-f). L'angle de rotation entre les deux diagrammes est de 117 ^{o}, égal à celui observé dans l'espace direct entre les deux faces. On remarque au final que l'axe $\boldsymbol{c}$ de la ramsdellite est parallèle aux faces et à la base du pseudo-hexagone. De même, la symétrie entre les deux diagrammes de diffraction superposés indique que l'arête du cône est une macle {021}.

Face d'un cône

L'étude d'un assemblage de cônes imbriqués, posés sur leur face, montre qu'ils possèdent la même orientation axiale (figure 5.6). L'axe des cônes coïncide avec l'axe $\boldsymbol{a}$ de la ramsdellite, en accord avec l'axe de zone des clichés de diffraction décrits précédemment (figure 5.5). De même, l'axe de zone $\boldsymbol{b}$ (figure 5.6) est en accord avec les résultats obtenus dans le cas des cônes posés sur la base. Plusieurs réflexions du cliché de diffraction ne pouvant pas être indexées

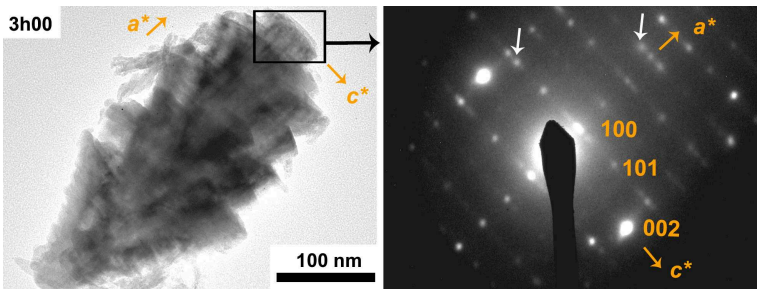


FIG. 5.6 – *Clichés TEM et étude SAED (indexation selon la structure de la ramsdellite, axe de zone* ***b****) de cones posés sur une face latérale. Les flèches blanches indiquent des réflexions non-indexables selon le même axe de zone.*

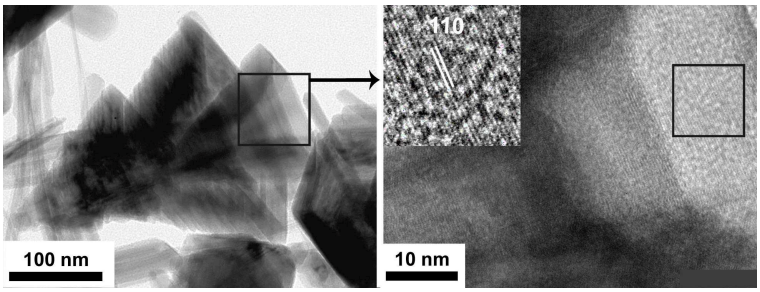


FIG. 5.7 – *Clichés HRTEM et filtrés par transformée de Fourier de cônes posés sur une face latérale.*

selon le même axe de zone (flèches blanches) sont liées aux orientations des différentes faces ou à la surstructure observée figure 5.5.

Les observations HRTEM indiquent des franges de réseau parallèles sur toute la hauteur d'un cône (figure 5.7), avec un espacement de 0,405 nm correspondant au pic à 22,1 ^{o} (2θ) du diagramme de DRX, associé aux plans (110) de la ramsdellite. Le parallélisme sur une grande distance des plans (110) mis en évidence par HRTEM et par la faible largeur de raie en DRX montre une croissance selon la direction préférentielle [110]*.

5.1.4 Structure et morphologie

Selon les conditions de synthèse du matériau, les défauts présents dans la structure γ-MnO_2 sont susceptibles de s'organiser, conduisant à des surstructures diverses ou à des structures liées à la ramsdellite.[117,118] En particulier, la phase hexagonale ϵ-MnO_2 est décrite comme un cas particulier de γ-MnO_2, avec une maille élementaire de type NiAs où les cations Mn^{4+} occupent 50 % des sites octaédriques du sous-réseau de type hexagonal compact de l'oxygène. Un ordre parfait selon l'axe $\boldsymbol{a}$ de la ramsdellite et un désordre total dans le plan ($\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$) pour le sous-réseau cationique résultent en un axe C_6 parallèle à l'axe $\boldsymbol{a}$. L'ordonnancement des cations dans le plan ($\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$) peut conduire dans certains cas à des surstructures variées.[118] Le diagramme de DRX du composé obtenu dans l'étude décrite ici présente des réflexions intenses pouvant être indexées selon la structure « primaire » de

la ramsdellite. Afin d'expliquer les autres réflexions, il pourrait être nécessaire de prendre en compte à la fois des défauts ordonnés (en particulier des inter-croissances ramsdellite / pyrolusite) et des macles (figure 5.8). Néanmoins, la structure γ-MnO_2 est généralement traitée comme une déformation de la structure ramsdellite et l'étude décrite ci-dessous est appliquée à ce composé modèle.

La microscopie électronique et la DRX montrent que les particules coniques dérivent de baguettes de γ-MnO_2 agrégées sur leur face latérale (110). L'axe longitudinal des baguettes est l'axe $\boldsymbol{c}$, en accord avec l'axe « privilégié » de la structure du composé modèle ramsdellite (figure 5.9). Les arêtes des cônes sont constituées de macles {021}, couramment rapportées lors d'études des micro-maclages dans les structures γ-MnO_2.[117] La formation préférentielle de ces macles et leur angle de 58,6 ^{o} avec l'axe $\boldsymbol{c}$ sont à l'origine de la forme des cônes. Une légère déformation de la base hexagonale permet de conserver une continuité du réseau

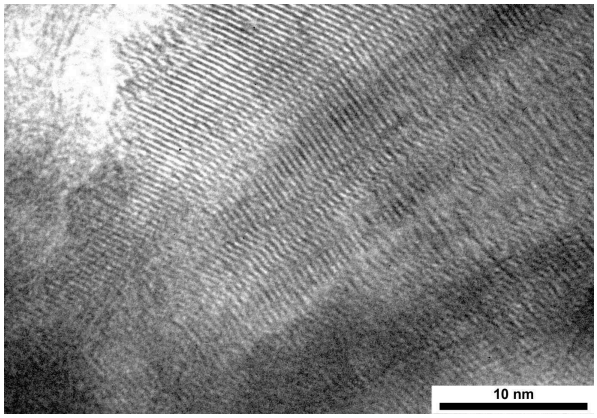


FIG. 5.8 – *Cliché HRTEM d'un cône posé sur une face et présentant des défauts.*

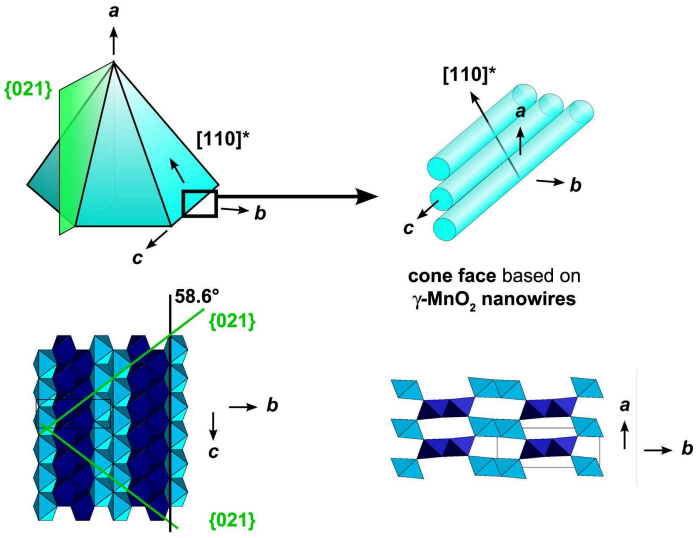


FIG. 5.9 – *Schéma décrivant l'assemblage de baguettes de γ-MnO_2 conduisant aux cônes, ainsi que la structure modèle de la ramsdellite.*

cristallin sur l'ensemble de la particule. On observe ainsi que la formation des macles et leur orientation à environ 60 ^{o} l'une de l'autre sont nécessaires à la formation des particules coniques.

5.2 Evolution en suspension

5.2.1 Evolution structurale en suspension : étude DRX

Les diagrammes de DRX d'échantillons prélevés à différents temps lors de l'évolution en suspension indiquent la formation de la phase constituant les cônes dès 1h40, avec l'apparition d'un pic fin à 22,1 $^o(2\theta)$ (figure 5.10). Les pics émergeant à 21,2 et 38,0 ^{o} montrent que la phase groutite α-MnOOH est formée simultanément. Les pics caractéristiques de la manganite apparaissent ensuite après 2h40 d'évolution.

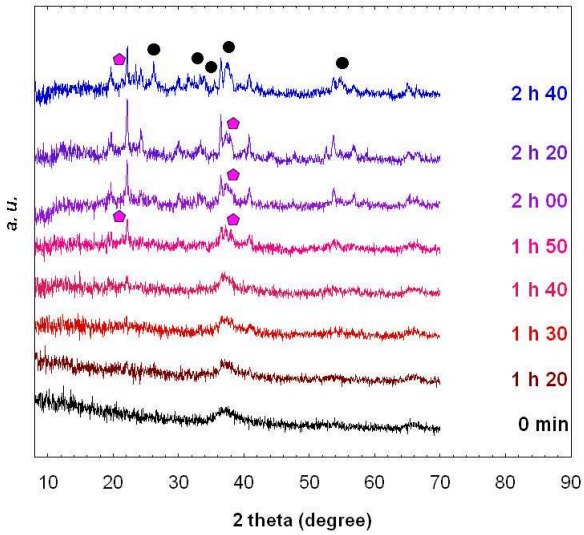


FIG. 5.10 – *Diagrammes de DRX décrivant l'évolution en suspension à 95 ^oC vers les cônes ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$).*

5.2.2 Evolution morphologique en suspension : étude TEM

Le solide obtenu immédiatement après mélange des réactifs à pH initial 9,0 est constitué de plaquettes hexagonales et de baguettes nanométriques (figure 5.11), dont les clichés SAED respectifs sont indexés selon les structures de la birnessite δ-MnO_2 et de la groutite α-MnOOH. Les plaquettes se morcèlent au cours de l'évolution (figure 5.12, 1h20) pour finalement disparaître (3h00). Au contraire, la phase groutite est toujours présente après 2 h d'évolution. Les cônes apparaissent dès 1h30 en accord avec l'apparition du pic à 22,1 $^o(2\theta)$ sur les diagrammes de DRX, avec une particule centrale allongée dans le sens de l'axe du cône, et non-creuse (mise en évidence par des flèches noires figure 5.12, 1h30). La périphérie

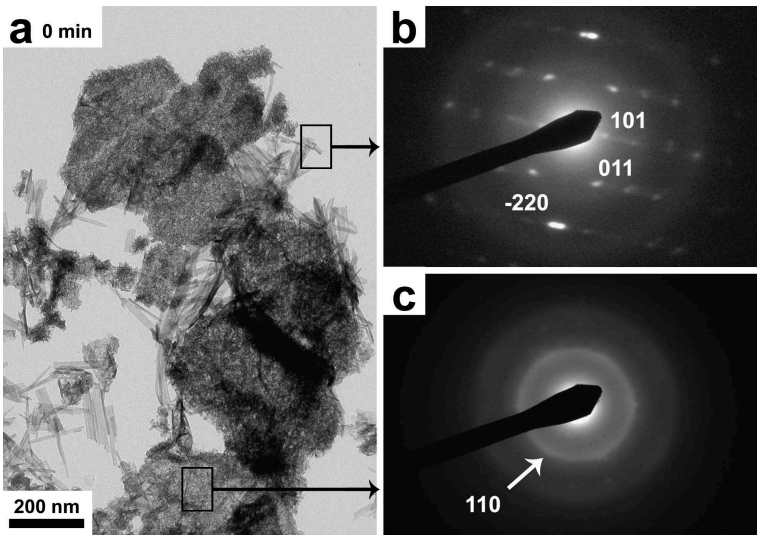


FIG. 5.11 – *Clichés TEM et SAED (groutite (b) et birnessite (c)) du précipité initial, ($\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$, pH initial 9,0).*

des cônes est issue d'une croissance par « étages » (1h40). De façon intéressante, lorsque le pH du milieu de synthèse est ajusté à 5,0 au cours du mélange des réactifs, des particules isotropes du composé initial peu ordonné[3] sont obtenues et les plaquettes de birnessite ne sont pas observées (figure 5.13). La diffraction électronique permet d'identifier une nouvelle fois des baguettes de groutite. Les cônes apparaissent dès 1h40 d'évolution, avec une croissance par paliers. Après 1 jour d'évolution, ils sont similaires à ceux issus de la synthèse à pH initial 9,0. Lorsque les particules ne sont pas imbriquées, il est possible de distinguer la partie centrale, non creuse (figure 5.13, 1 jour).

5.2.3 Nucléation

Les synthèses à pH initial 9,0 et pH ajusté à 5,0 lors du mélange conduisent à un pH final similaire de 3,6. La nature des particules initiales ne semble donc pas influer sur l'obtention des cônes. Les plaquettes de birnessite et les particules isotropes de composé peu ordonné jouent donc le rôle de réservoir de matière pour la croissance simultanée des cônes et des baguettes de groutite. La microscopie à haute résolution montre que les particules non creuses au sommet des cônes sont constituées (figure 5.14) de cristallites de 5 nm de diamètre et désorganisés les uns par rapport aux autres. Parmis les oxydes de manganèse, ce type de désordre est souvent observé dans les composés γ-MnO_2.[115,117,118] Ding *et al.* ont précédemment rapporté la synthèse par voie hydrothermale de nanoparticules pyramidales de ϵ-MnO_2, non-creuses et à base hexagonale.[6] Ces particules sont semblables aux germes décrits dans notre étude. Quelques particules creuses ont aussi été observées. Leur formation a été expliquée par la croissance de pyramides imbriquées susceptibles de se détacher. Le

3. Partie III, section 2.5 page 65.

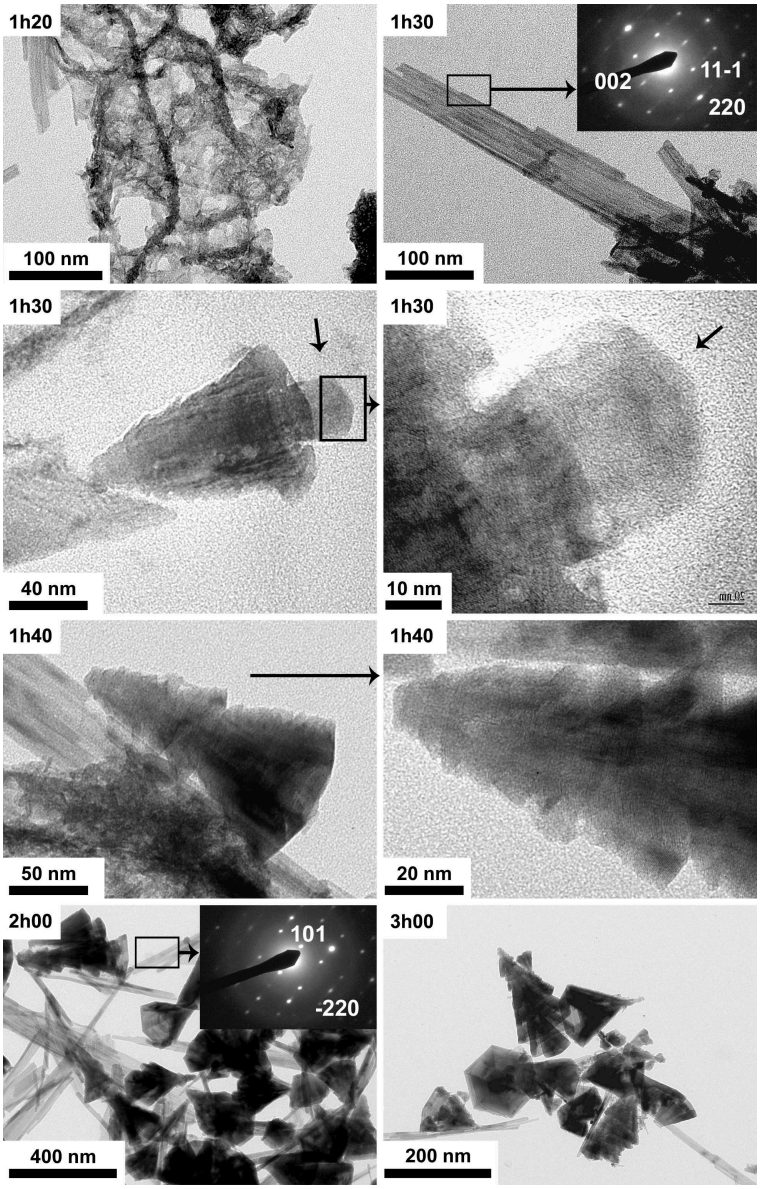


FIG. 5.12 – *Clichés TEM et SAED (indexation pour la groutite) d'échantillons obtenus lors de l'évolution à 95 ^{o}C pour pH initial 9,0, $pH_f = 3{,}7$.*

processus de formation des cônes creux décrits ici semble différent car d'une part aucune particule pleine n'est observée après la croissance, et d'autre part les cônes creux sont issus de l'assemblage de baguettes, ce qui n'a pas été observé dans le cas des pyramides.

5.2.4 Orientation de l'assemblage

L'observation directe des particules primaires impliquées dans les phénomènes d'attachement orienté est délicate en raison de la vitesse élevée du processus qui a lieu en général dans les premiers instants de la réaction.[119] Néanmoins, des études par microscopie en transmission au cours de l'évolution du matériau ont permis dans quelques cas de mettre en évidence

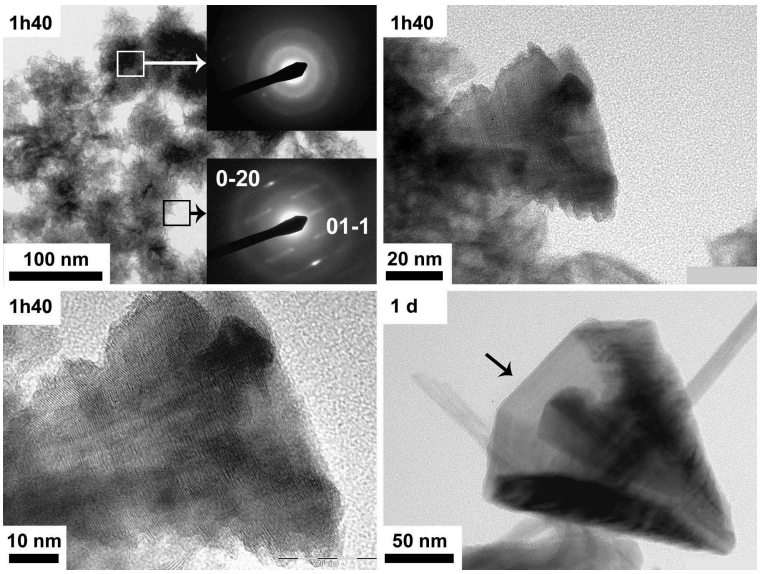


FIG. 5.13 – *Clichés TEM et SAED (indexation pour la groutite) d'échantillons obtenus lors de l'évolution à 95 °C pour un pH ajusté à 5,0 au cours du mélange des réactifs,* $pH_f = 3{,}6$.

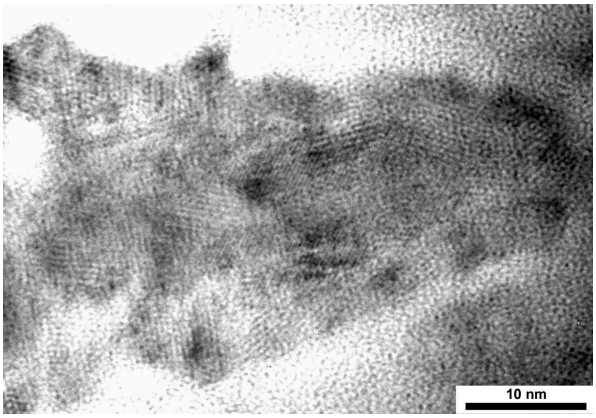


FIG. 5.14 – *Cliché HRTEM du sommet d'une particule tronquée issue d'une coupe ultra-fine, montrant le caractère désordonné de la particules centrale non-creuse.*

l'existence de ces particules avant agrégation.[33,110,111] L'étude TEM présentée précédemment n'a pas permis de distinguer *séparément* les baguettes primaires de γ-MnO_2 constituant les cônes. Ribeiro *et al.* ont montré que le mécanisme d'attachement orienté est possible entre deux oxydes de structures différentes et pour lesquels une relation épitaxiale peut être envisagée.[120] Dans l'étude présentée ici, des baguettes de groutite α-MnOOH isotype de la ramsdellite ont été observées à temps courts. La transformation groutite $\rightarrow$ ramsdellite ne nécessite que la perte d'un proton et donc une faible énergie associée à l'oxydation. Stumm *et al.* ont montré que l'adsorption d'ions ferreux à la surface de nanoparticules de gœthite provoque une diminution du potentiel rédox du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} en surface.[121] L'oxydation des espèces adsorbées est ainsi facilitée et un phénomène similaire a été observé pour les ions Mn^{2+} en présence de particules de birnessite ou de nanoparticules de γ-MnO_2.[122,123]

Dans le cas de l'obtention des cônes, le titrage du surnageant montre que la totalité des ions Mn^{2+} initialement présents a réagi après une heure d'évolution. Le rapport initial $\frac{Mn^{VII}}{Mn^{II}} = \frac{1}{4}$ devrait conduire à un degré d'oxydation +III pour le manganèse. Néanmoins, l'obtention d'un mélange de phases d'*AOS* +III (groutite à temps courts, manganite à temps long) et +IV (γ-MnO_2) montre qu'une deuxième réaction d'oxydation a lieu. L'agrégation entre deux particules contenant respectivement un ion métallique à faible degré d'oxydation (α-MnOOH) et un ion à degré d'oxydation élevé (γ-MnO_2) est un phénomène similaire au cas de l'adsorption des ions réducteurs sur une particule contenant des ions de valence plus élevée. Il en résulte une diminution du potentiel d'oxydo-réduction du couple Mn^{4+} / Mn^{3+} au sein de la particule. Au début de la croissance, les baguettes de groutite s'agrègent sur les germes de type γ-MnO_2 et sont oxydées en γ-MnO_2 par l'oxygène dissous ou l'eau (figure 5.15). Au cours du processus de croissance, l'agrégation entre l'extrémité γ-MnO_2 des cônes et les baguettes de groutite relève du même phénomène. L'imbrication de plusieurs cônes peut provenir de différents sites d'agrégation sur les germes allongés (figures 5.7 et 5.15).

L'évaluation des charges surfaciques à l'aide du modèle MUSIC montre qu'au pH du milieu d'évolution ($3{,}5 \leq pH_f \leq 4{,}5$), seule la face (110) de la ramsdellite est peu chargée (figure 5.16). C'est donc sur elle qu'a lieu préférentiellement l'agrégation. Pour les mêmes raisons, seules les faces latérales des baguettes de groutite sont susceptibles d'engendrer un phénomène d'attachement orienté. La distinction entre les faces (101) et (100) des baguettes de groutite qui portent des charges similaires dans les conditions d'obtention des cônes mérite une attention plus soutenue. Lors de l'attachement orienté, des réactions d'olation-oxolation

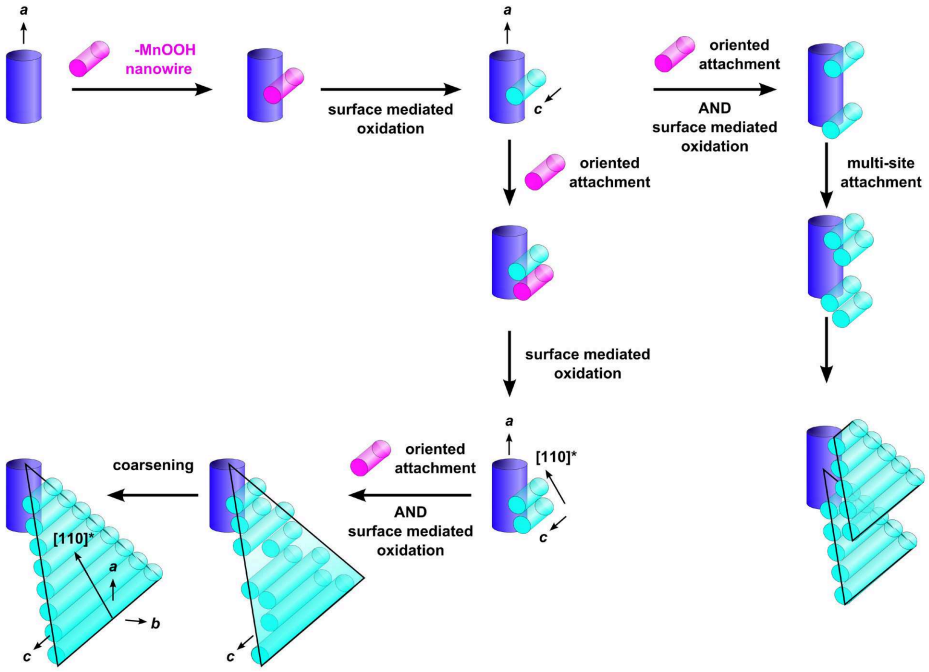
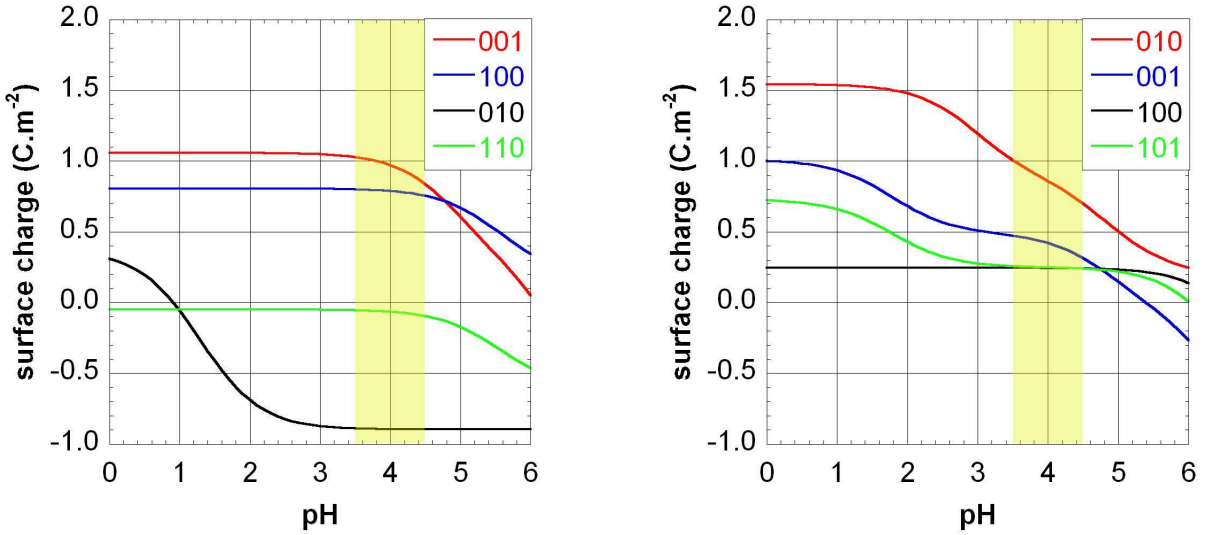


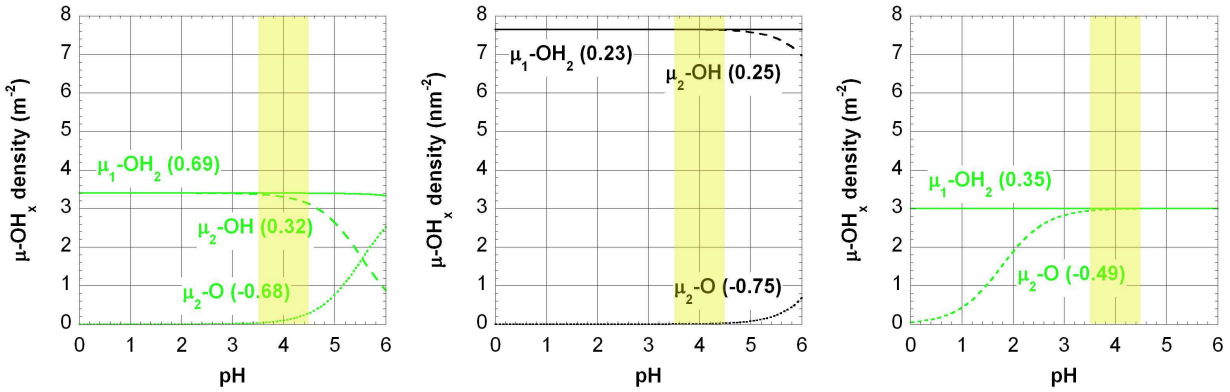
FIG. 5.15 – *Schéma décrivant le mécanisme de formation des cônes.*

ont lieu en surface entre les groupes μ_2-O et μ_1-O des deux particules. Dans les conditions de synthèse, la face (110) de la ramsdellite possède des groupes μ_2-OH et μ_1-OH_2 chargés positivement et μ_2-O chargés négativement (figure 5.17(a)). En faisant l'hypothèse qu'une charge négative correspond à un groupe nucléophile, on remarque que les groupes μ_2-O(H) sont à la fois nucléophiles et nucléofuges, tandis que les groupes μ_1-OH_2 sont nucléofuges.



(a) Ramsdellite. (b) Groutite.

FIG. 5.16 – *Charges de surface maximales calculées par les modèles de Brown et Altermatt et MUSIC pour les différentes faces des baguettes de groutite et des cônes, dont la structure est assimilée à celle de la ramsdellite.*



(a) Ramsdellite (110). (b) Groutite (100). (c) Groutite (101).

FIG. 5.17 – *Répartition des groupes μ_1 et μ_2 sur les faces latérales des baguettes de groutite dans les conditions d'acidité correspondant à l'obtention des cônes. Les chiffres entre parenthèses correspondent à la charge portée par le groupe.*

Pour que chaque groupe de la ramsdellite réagisse, il faut donc que la condensation implique une face réactive de la groutite possédant à la fois des groupes nucléofuges et des groupes nucléophiles. Pour la face (100) de la groutite, les groupes prédominants μ_1-OH_2 et μ_2-OH sont tous les deux chargés positivement et sont nucléofuges (figure 5.17(b)). En utilisant un raisonnement similaire, la face (101) de la groutite est constituée de groupes μ_1-OH_2 nucléofuges et de groupes μ_2-O nucléophiles (figure 5.17(c)). La condensation la plus rapide a donc lieu sur la face (101). De plus, la densité surfacique et la répartition similaire sur les faces $(110)_{ramsdellite}$ et $(101)_{groutite}$ permettent un couplage entre chaque pont μ_2 et chaque groupe Mn-(μ_1-OH_2) (figure 5.18). Au final, un enchaînement continu de chaînes doubles d'octaèdres, identique à la structure de la ramsdellite, est obtenu après attachement (figure 5.18). Ce raisonnement est corroboré par le fait qu'à $pH_f = 2$, de la ramsdellite est obtenue sous forme de baguettes. On remarque qu'alors la charge des faces latérales de la groutite est élevée et empêche l'attachement qui conduit au cône.

Les mécanismes de croissance impliquant l'attachement orienté conduisent en général à une forte rugosité des surfaces après un temps court d'évolution, puis à un lissage par l'intermédiaire du mûrissement d'Ostwald.[110,111,119] Un phénomène similaire peut être invoqué pour l'ajustement de la longueur des baguettes selon la hauteur à laquelle elles se trouvent sur le cône (figure 5.15).

5.3 Conclusion

En conclusion, nous avons démontré que le mécanisme d'attachement orienté peut être contrôlé de façon précise en milieu aqueux et sans surfactant, de façon à obtenir un assemblage complexe, en trois dimensions, constitué d'unités élémentaires différentes de la

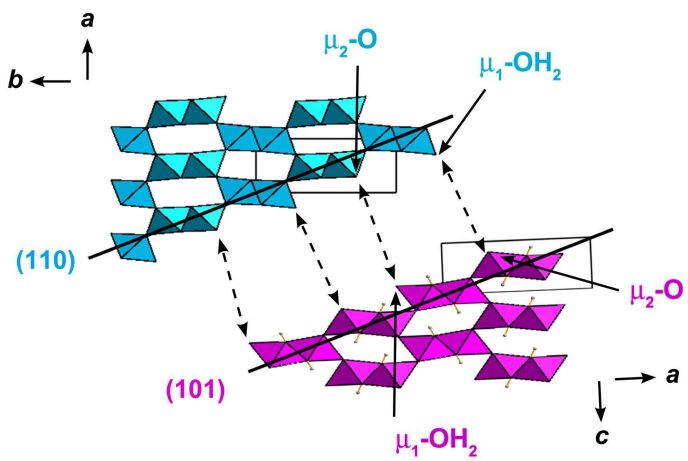


FIG. 5.18 – *Schéma décrivant le mécanisme d'attachement orienté hétérogène entre une particule de ramsdellite (bleu) et une particule de groutite (rose).*

particule finale du point de vue structural et et morphologique. De plus, ce travail montre que le contrôle de la nature, de la répartition et de l'orientation des défauts donne accès à une gamme de matériaux hiérarchiques d'une complexité morphologique et structurale croissante.

Chapitre 6

Conclusion

En conclusion de cette dernière partie, nous pouvons remarquer que sur les cinq procédés généraux décrits en introduction pour l'obtention d'architectures hiérarchiques, seuls les processus de nucléation hétérogène et d'auto-assemblage ont été étudiés. Si l'utilisation de patrons et le post-traitement de nanoparticules ont déjà été décrits par d'autres groupes pour l'obtention d'oxydes de manganèse, le post-assemblage de particules préalablement formées n'a pas été mis en œuvre. En effet, ce procédé nécessite en général des échantillons monodisperses. Malgré le contrôle de taille observé dans la partie IV, la polydispersité est relativement importante (voir par exemple le cas des baguettes de cryptomélane) et empêche une organisation précise des nanoparticules par ces méthodes. Au contraire, la nucléation hétérogène et l'auto-assemblage permettent de s'affranchir de cette contrainte. Cette partie a permis de mettre en évidence certaines particularités de chacun des processus :

1. L'ensemble des mécanismes relevant de la nucléation hétérogène montre que cette approche est extrêmement riche avec une grande variété de paramètres expérimentaux qui permettent le contrôle de la texture du matériau, mais aussi de sa structure. Le cas général n'impliquant pas de relation épitaxiale entre les différentes composantes, il est possible d'appliquer ces procédés à une grande variété de composés. Ceci a été démontré par l'obtention de particules cœur-couronne de structures, formes et textures variées dans les chapitres 2 et 3. Dans le cas particulier où l'hétéroépitaxie est possible, la forme de la particule initiale et les faces qu'elle exhibe guident la nucléation hétérogène, conduisant ainsi à des morphologies qui peuvent être fortement anisotropes. Le chapitre 4 a ainsi montré l'efficacité de cette approche.
2. L'auto-assemblage a été étudié par l'intermédiaire du mécanisme d'attachement orienté dans le chapitre 5. Nous avons ainsi mis en évidence le fait que des morphologies particulièrement anisotropes et complexes peuvent être obtenues. Comme dans la partie IV, l'orientation de l'agrégation des particules primaires peut être expliquée à l'aide de considérations cinétiques, en prenant en compte (1) l'intensité de la répulsion électrostatique pour le rapprochement des particules et (2) la réactivité (acido-basicité de

Lewis) des groupes aquo, hydroxo et oxo de surface pour l'étape d'attachement.

On remarque ainsi que les processus de nucléation hétérogène permettent dans une certaine mesure de contrôler la nature de la particule finale par l'ajustement des caractéristiques morphologiques et structurales du germe. Le mécanisme d'attachement orienté est quant à lui plus difficile à mettre en évidence et à prévoir, mais donne accès à une grande variété d'architectures. Ce processus a aussi permis de mettre en évidence l'influence des défauts sur la morphologie et le rôle de l'agrégation sur les transformations structurales.

Un point important à noter est que l'ensemble des architectures décrites dans cette partie a été obtenu dans l'eau et en absence d'additifs. Ces conditions s'avèrent d'un grand potentiel pour l'obtention d'architectures organisées à l'échelle nanométrique.

Bibliographie

[1] Mitra, S.; Poizot, P.; Finke, A.; Tarascon, J.-M. *Growth and Electrochemical Characterization versus Lithium of Fe_3O_4 Electrodes Made by Electrodeposition. Adv. Funct. Mater.* **2006,** *16,* 2281-2287.

[2] Taberna, P. L.; Mitra, S.; Poizot, P.; Simon, P.; Tarascon, J.-M. *High Rate Capabilities Fe_3O_4-based Cu Nano-architectured Electrodes for Lithium-Ion Battery Applications. Nat. Mater.* **2006,** *5,* 567-573.

[3] Manna, L.; Milliron, D. J.; Meisel, A.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. *Controlled Growth of Tetrapod-Branched Inorganic Nanocrystals. Nature* **2003,** *2,* 382-385.

[4] Shevchenko, E. V.; Ringler, M.; Schwemer, A.; Talapin, D. V.; Klar, T. A.; Rogach, A. L.; Feldmann, J.; Alivisatos, A. P. *Self-Assembled Binary Superlattices of CdSe and Au Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. J. Am. Chem. Soc.* **2008,** *130,* 3274-3275.

[5] Polleux, J.; Gurlo, A.; Barsan, N.; Weimar, U.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *Template-Free Synthesis and Assembly of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires and their Gas-Sensing Properties. Angew. Chem., Int. Ed.* **2006,** *45,* 261-265.

[6] Ding, Y.-S.; Shen, X.-F.; Gomez, S.; Luo, H.; Aindow, M.; Suib, S. L. *Hydrothermal Growth of Manganese Dioxide into Three-Dimensional Hierarchical Nanoarchitectures. Adv. Funct. Mater.* **2006,** *16,* 549-555.

[7] Yang, J.; Qi, L.; Lu, C.; Ma, J.; Cheng, H. *Morphosynthesis of Rhombododecahedral Silver Cages by Self-Assembly Coupled with Precursor Crystal Templating. Angew. Chem., Int. Ed.* **2005,** *44,* 598-603.

[8] Habas, S. E.; Lee, H.; Radmilovic, V.; Somorjai, G. A.; Yang, P. *Shaping Binary Metal Nanocrystals through Epitaxial Seeded Growth. Nat. Mater.* **2007,** *6,* 692-697.

[9] Mokari, T.; Zhang, M.; Yang, P. *Shape, Size, and Assembly Control of PbTe Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *129,* 9864-9865.

[10] Robinson, R. D.; Sadtler, B.; Demchenko, D. O.; Erdonmez, C. K.; Wang, L.-W.; Alivisatos, A. P. *Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods Through Partial Cation Exchange. Science* **2007,** *317,* 355-358.

[11] Jongen, N.; Bowen, P.; Lemaitre, J.; Valmalette, J. C.; Hofmann, H. *Precipitation of Self-Organized Copper Oxalate Polycrystalline Particles in the Presence of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of Morphology. J. Colloid Interf. Sci.* **2000,** *226,* 189-198.

[12] Gehrke, N.; Cölfen, H.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Nassif, N. *Superstructures of Calcium Carbonate Crystals by Oriented Attachment. Cryst. Growth Des.* **2005,** *5,* 1317-1319.

[13] Shchukin, V. A.; Bimberg, D. *Spontaneous Ordering of Nanostructures on Crystal Surfaces. Rev. Mod. Phys.* **1999,** *71,* 1125-1171.

[14] Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S. *Structural Characterization of Self-Assembled Multifunctional Binary Nanoparticle Superlattices. J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128,* 3620-3637.

[15] Whang, D.; Jin, S.; Wu, Y.; Lieber, C. M. *Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems. Nano Lett.* **2003,** *3,* 1255-1259.

[16] Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P. *Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Nano Lett.* **2003,** *3,* 1229-1233.

[17] Tao, A.; Sinsermsuksakul, P.; Yang, P. *Tunable Plasmonic Lattices of Silver Nanocrystals. Nat. Nano.* **2007,** *2,* 435-440.

[18] Chen, H.; Dong, X.; Shi, J.; Zhao, J.; Hua, Z.; Gao, J.; Ruan, M.; Yan, D. *Templated Synthesis of Hierarchically Porous Manganese Oxide with a Crystalline Nanorod Framework and its High Electrochemical Performance. J. Mater. Chem.* **2007,** *17,* 855-860.

[19] Jiao, F.; Bruce, P. G. *Mesoporous Crystalline β-MnO_2: a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 657-660.

[20] Jiao, F.; Harrison, A.; Hill, A. H.; Bruce, P. G. *Mesoporous Mn_2O_3 and Mn_3O_4 with Crystalline Walls. Adv. Mater.* **2007,** *19,* 4063-4066.

[21] Wang, L.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *Ultrathin Hollow Nanoshells of Manganese Oxide. Chem. Commun.* **2004,** 1074-1075.

[22] Song, X. C.; Zhao, Y.; Zheng, Y. F. *Synthesis of MnO_2 Nanostructures with Sea Urchin Shapes by a Sodium Dodecyl Sulfate-Assisted Hydrothermal Process. Cryst. Growth Des.* **2007,** *7,* 159-162.

[23] Dinsmore, A. D.; Hsu, M. F.; Nikolaides, M. G.; Marquez, M.; Bausch, A. R.; Weitz, D. A. *Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles. Science* **2002,** *298,* 1006-1009.

[24] Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Orendorff, C. J. *One-Dimensional Colloidal Gold and Silver Nanostructures. Inorg. Chem.* **2006,** *45,* 7544-7554.

[25] Tian, Z. R.; Voigt, J. A.; Liu, J.; Mckenzie, B.; Mcdermott, M. J.; Rodriguez, M. A.; Konishi, H.; Xu, H. *Complex and Oriented ZnO Nanostructures. Nat. Mater.* **2003,** *2,* 821-826.

[26] Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P. *Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. Small* **2008,** *4,* 310-325.

[27] Jiao, F.; Harrison, A.; Bruce, P. G. *Ordered Three-Dimensional Arrays of Monodispersed Mn_3O_4 Nanoparticles with a Core-Shell Structure and Spin-Glass Behavior. Angew. Chem., Int. Ed.* **2007,** *46,* 3946-3950.

[28] Camargo, P. H. C.; Lee, Y. H.; Jeong, U.; Zou, Z.; Xia, Y. *Cation Exchange: A Simple and Versatile Route to Inorganic Colloidal Spheres with the Same Size but Different Compositions and Properties. Langmuir* **2007,** *23,* 2985-2992.

[29] Demchenko, D. O.; Robinson, R. D.; Sadtler, B.; Erdonmez, C. K.; Alivisatos, A. P.; Wang, L.-W. *Formation Mechanism and Properties of CdS-Ag_2S Nanorod Superlattices. ACS Nano* **2008,** *2,* 627-636.

[30] Yada, M.; Taniguchi, C.; Torikai, T.; Watari, T.; Furuta, S.; Katsuki, H. *Hierarchical Two- and Three-Dimensional Microstructures Composed of Rare-Earth Compound Nanotubes. Adv. Mater.* **2004,** *16,* 1448-1453.

[31] Zitoun, D.; Pinna, N.; Frolet, N.; Belin, C. *Single Crystal Manganese Oxide Multipods by Oriented Attachment. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 15034-15035.

[32] Niederberger, M.; Cölfen, H. *Oriented Attachment and Mesocrystals: Non-Classical Crystallization Mechanisms based on Nanoparticle Assembly. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006,** *8,* 3271-3287.

[33] Cho, K.-S.; Talapin, D. V.; Gaschler, W.; Murray, C. B. *Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 7140-7147.

[34] Tian, Z.-R.; Yin, Y.-G.; Suib, S. L.; O'Young, C. L. *Effect of Mg^{2+} Ions on the Formation of Todorokite Type Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves. Chem. Mater.* **1997,** *9,* 1126-1133.

[35] Shi, H.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *Polymer-Directed Synthesis of Penniform $BaWO_4$ Nanostructures in Reverse Micelles. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 3450-3451.

[36] Salazar-Alvarez, G.; Sort, J.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Nogués, J. *Synthesis ans Size-Dependent Exchange Bias in Inverted Core-Shell MnO/Mn_3O_4. J. Am. Chem. Soc.* **2007,** *129,* 9102-9108.

[37] Fei, J. B.; Cui, Y.; Yan, X. H.; Qi, W.; Yang, Y.; Wang, K. W.; He, Q.; Li, J. B. *Controlled Preparation of MnO_2 Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment. Adv. Mater.* **2008,** *20,* 452-456.

[38] Chen, H.; He, J.; Zhang, C.; He, H. *Self-Assembly of Novel Mesoporous Manganese Oxide Nanostructures and Their Application in Oxidative Decomposition of Formaldehyde. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 18033-18038.

[39] Yuan, J.; Laubernds, K.; Zhang, Q.; Suib, S. L. *Self-Assembly of Microporous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Hexagonal Flakes into Mesoporous Hollow Nanospheres. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 4966-4967.

[40] Wang, Y.; Zhang, J.; Yang, Y.; Huang, F.; Zheng, J.; Chen, D.; Yan, F.; Lin, Z.; Wang, C. *NaOH Concentration Effect on the Oriented Attachment Growth Kinetics of ZnS. J. Phys. Chem. B* **2007,** *111,* 5290-5294.

[41] Xu, M.; Kong, L.; Zhou, W.; Li, H. *Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of α-MnO_2 Hollow Spheres and Hollow Urchins. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 19141-19147.

[42] Hill, J. P.; Alam, S.; Ariga, K.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Nanostructured Microspheres of MnO_2 Formed by Room Temperature Solution Processing. Chem. Commun.* **2008,** 383-385.

[43] Yan, D.; Yan, P. X.; Yue, G. H.; Liu, J. Z.; Chang, J. B.; Yang, Q.; Qu, D. M.; Geng, Z. R.; Chen, J. T.; Zhang, G. A.; Zhuo, R. F. *Self-Assembled Flower-Like Hierarchical Spheres and Nanobelts of Manganese Oxide by Hydrothermal Method and Morphology Control of them. Chem. Phys. Lett.* **2007,** *440,* 134-138.

[44] Yuan, J.; Li, W.-N.; Gomez, S.; Suib, S. L. *Shape-Controlled Synthesis of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Three-Dimensional Nanostructures. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 14184-14185.

[45] Li, W.-N.; Yuan, J.; Shen, X.-F.; Gomez-Mower, S.; Xu, L.-P.; Sithambaram, S.; Aindow, M.; Suib, S. L. *Hydrothermal Synthesis of Structure- and Shape-Controlled Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials. Adv. Funct. Mater.* **2006,** *16,* 1247-1253.

[46] Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Yang, Q.; Xie, Y. *One-Step Solution-Based Catalytic Route to Fabricate Novel α-MnO_2 Hierarchical Structures on a Large Scale. Chem. Commun.* **2005,** 918-920.

[47] Li, Z.; Ding, Y.; Xiong, Y.; Xie, Y. *Rational Growth of Various α-MnO_2 Hierarchical Structures and β-MnO_2 Nanorods via a Homogeneous Catalytic Route. Cryst. Growth Des.* **2005,** *5,* 1953-1958.

[48] Zheng, Y.; Cheng, Y.; Bao, F.; Wang, Y.; Qin, Y. *Multiple Branched α-MnO_2 Nanofibers: A Two-Step Epitaxial Growth. J. Cryst. Growth* **2006,** *286,* 156-161.

[49] Tang, B.; Wang, G.; Zhuo, L.; Ge, J. *Novel Dandelion-like β-Manganese Dioxide Microstructures and their Magnetic Properties. Nanotechnology* **2006,** *17,* 947-951.

[50] Yang, J. B.; Zhou, X. D.; James, W. J.; Malik, S. K.; Wang, C. S. *Growth and Magnetic Properties of $MnO_{2-\delta}$ Nanowire Microspheres. Appl. Phys. Lett.* **2004,** *85,* 3160-3162.

[51] Cheng, F.; Zhao, J.; Song, W.; Li, C.; Ma, H.; Chen, J.; Shen, P. *Facile Controlled Synthesis of MnO_2 Nanostructures of Novel Shapes and their Application in Bateries. Inorg. Chem.* **2006,** *45,* 2038-2044.

[52] Zheng, D.; Yin, Z.; Zhang, W.; Tan, X.; Sun, S. *Novel Branched γ-MnOOH and β-MnO_2 Multipod Nanostructures. Cryst. Growth Des.* **2006,** *6,* 1733-1735.

[53] Zhong, X.; Xie, R.; Sun, L.; Lieberwirth, I.; Knoll, W. *Synthesis of Dumbbell-Shaped Manganese Oxide Nanocrystals. J. Phys. Chem. B* **2006,** *110,* 2-4.

[54] Luo, J.-Y.; Zhang, J.-J.; Xia, Y.-Y. *Highly Electrochemical Reaction of Lithium in the Ordered Mesoporous β-MnO_2. Chem. Mater.* **2006,** *18,* 5618-5623.

[55] Ge, J.; Zhuo, L.; Yang, F.; Tang, B.; Wu, L.; Tung, C. *One-Dimensional Hierarchical Layered K_xMnO_2 ($x < 0.3$) Nanoarchitectures: Synthesis, Characterization, and Their Magnetic Properties. J. Phys. Chem. B* **2006,** *110,* 17854-17859.

[56] Zhang, L.; Liu, Z.-H.; Lv, H.; Tang, X.; Ooi, K. *Shape-Controllable Synthesis and Electrochemical Properties of Nanostructured Manganese Oxides. J. Phys. Chem. C* **2007,** *111,* 8418-8423.

[57] Wang, N.; Guo, L.; He, L.; Cao, X.; Chen, C.; Wang, R.; Yang, S. *Facile Synthesis of Monodisperse Mn_3O_4 Tetragonal Nanoparticles and Their Large-Scale Assembly into Highly Regular Walls by a Simple Solution Route. Small* **2007,** *3,* 606-610.

[58] Wang, N.; Cao, X.; He, L.; Zhang, W.; Guo, L.; Chen, C.; Wang, R.; Yang, S. *One-Pot Synthesis of Highly Crystallined λ-MnO_2 Nanodisks Assembled from Nanoparticles: Morphology Evolutions and Phase Transitions. J. Phys. Chem. C* **2008,** *112,* 365-369.

[59] Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. *Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 12567-12575.

[60] Kim, S.; Fisher, B.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. *Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures. J. Am. Chem. Soc.* **2003,** *125,* 11466-11467.

[61] Kim, H.; Achermann, M.; Balet, L. P.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Synthesis and Characterization of Co/CdSe Core/Shell Nanocomposites: Bifunctional Magnetic-Optical Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 544-546.

[62] Rodriguez-Gonzalez, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Marzan, L. M. L. *Multishell Bimetallic AuAg Nanoparticles: Synthesis, Structure and Optical Properties. J. Mater. Chem.* **2005,** *15,* 1755-1759.

[63] Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *The Assembly of Coated Nanocrystals. J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 7312-7326.

[64] Talapin, D. V.; Mekis, I.; Gotzinger, S.; Kornowski, A.; Benson, O.; Weller, H. *CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals. J. Phys. Chem. B* **2004,** *108,* 18826-18831.

[65] Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO_2-Au Composite Nanoparticles. Langmuir* **2003,** *19,* 469-474.

[66] Zeng, H.; Li, J.; Wang, Z. L.; Liu, J. P.; Sun, S. *Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe_3O_4 Nanoparticles. Nano Lett.* **2004,** *4,* 187-190.

[67] Wang, H.; Brandl, D. W.; Le, F.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure. Nano Lett.* **2006,** *6,* 827-832.

[68] Rao, C. N. R.; Vivekchand, S. R. C.; Biswas, K.; Govindaraj, A. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Dalton Trans.* **2007,** 3728-3749.

[69] Tom, R. T.; Nair, A. S.; Singh, N.; Aslam, M.; Nagendra, C. L.; Philip, R.; Vijayamohanan, K.; Pradeep, T. *Freely Dispersible Au@TiO_2, Au@ZrO_2, Ag@TiO_2, and Ag@ZrO_2 Core-Shell Nanoparticles: One-Step Synthesis, Characterization, Spectroscopy, and Optical Limiting Properties. Langmuir* **2003,** *19,* 3439-3445.

[70] Lai, J.; Shafi, K. V. P. M.; Ulman, A.; Loos, K.; Popovitz-Biro, R.; Lee, Y.; Vogt, T.; Estournes, C. *One-Step Synthesis of Core(Cr)/Shell(γ-Fe_2O_3) Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 5730-5731.

[71] Du, J.; Zhang, J.; Liu, Z.; Han, B.; Jiang, T.; Huang, Y. *Controlled Synthesis of Ag/TiO_2 Core-Shell Nanowires with Smooth and Bristled Surfaces via a One-Step Solution Route. Langmuir* **2006,** *22,* 1307-1312.

[72] Pastoriza-Santos, I.; Koktysh, D. S.; Mamedov, A. A.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marzan, L. M. *One-Pot Synthesis of Ag@TiO_2 Core-Shell Nanoparticles and Their Layer-by-Layer Assembly. Langmuir* **2000,** *16,* 2731-2735.

[73] Sun, X. M.; Li, Y. D. *Ag@C Core/Shell Structured Nanoparticles: Controlled Synthesis, Characterization, and Assembly. Langmuir* **2005,** *21,* 6019-6024.

[74] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Nassif, N.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *A Core-Corona Hierarchical Manganese Oxide and its Formation by an Aqueous Soft Chemistry Mechanism. Angew. Chem., Int. Ed.* **2008,** *47,* 6441-6444.

[75] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Design of Hierarchical Core-Corona Architectures of Layered Manganese Oxides by Aqueous Precipitation. Chem. Mater.* **2008,** *Sous presse.*

[76] IUPAC, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Pure Appl. Chem.* **1985,** *57,* 603-619.

[77] Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids.* Academic Press: , 1998.

[78] Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; de Boer, J. H. *Pore Systems in Catalysts. I. Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation. J. Catal.* **1964,** *3,* 32-37.

[79] Post, J. E.; Veblen, D. R. *Crystal Structure Determinations of Synthetic Sodium, Magnesium, and Potassium Birnessite Using TEM and the Rietveld Method. Am. Miner.* **1990,** *75,* 477-489.

[80] Xu, L.; Ding, Y.-S.; Chen, C.-H.; Zhao, L.; Rimkus, C.; Joesten, R.; Suib, S. L. *3D Flower-like α–Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. Chem. Mater.* **2008,** *20,* 308-316.

[81] Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Baffier, N.; Messina, R. *Birnessite Manganese Dioxide Synthesized via a Sol-Gel Process: a New Rechargeable Cathodic Material for Lithium Batteries. Electrochim. Acta* **1991,** *36,* 1595-1603.

[82] Pellegrino, T.; Fiore, A.; Carlino, E.; Giannini, C.; Cozzoli, P. D.; Ciccarella, G.; Respaud, M.; Palmirotta, L.; Cingolani, R.; Manna, L. *Heterodimers Based on $CoPt_3$-Au Nanocrystals with Tunable Domain Size. J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128,* 6690-6698.

[83] Gu, H.; Zheng, R.; Zhang, X.; Xu, B. *Facile One-Pot Synthesis of Bifunctional Heterodimers of Nanoparticles: A Conjugate of Quantum Dot and Magnetic Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 5664-5665.

[84] Milliron, D. J.; Hughes, S. M.; Cui, Y.; Manna, L.; Li, J.; Wang, L.-W.; Alivisatos, P. A. *Colloidal Nanocrystal Heterostructures with Linear and Branched Topology. Nature* **2004,** *430,* 190-195.

[85] Scholes, G. D. *Controlling the Optical Properties of Inorganic Nanoparticles. Adv. Funct. Mater.* **2008,** *18,* 1157-1172.

[86] Vomiero, A.; Ferroni, M.; Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. *Preparation of Radial and Longitudinal Nanosized Heterostructures of In_2O_3 and SnO_2. Nano Lett.* **2007,** *7,* 3553-3558.

[87] Kim, D.-W.; Hwang, I.-S.; Kwon, S. J.; Kang, H.-Y.; Park, K.-S.; Choi, Y.-J.; Choi, K.-J.; Park, J.-G. *Highly Conductive Coaxial SnO_2-In_2O_3 Heterostructured Nanowires for Li Ion Battery Electrodes. Nano Lett.* **2007,** *7,* 3041-3045.

[88] Chen, D.; Li, J.; Shi, C.; Du, X.; Zhao, N.; Sheng, J.; Liu, S. *Properties of Core-Shell Ni-Au Nanoparticles Synthesized through a Redox-Transmetalation Method in Reverse Microemulsion. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 3399-3405.

[89] Gautam, U. K.; Fang, X.; Bando, Y.; Zhan, J.; Golberg, D. *Synthesis, Structure, and Multiply Enhanced Field-Emission Properties of Branched ZnS Nanotube-n Nanowire Core-Shell Heterostructures. ACS Nano* **2008,** *2,* 1015-1021.

[90] Gu, H.; Yang, Z.; Gao, J.; Chang, C. K.; Xu, B. *Heterodimers of Nanoparticles: Formation at a Liquid-Liquid Interface and Particle-Specific Surface Modification by Functional Molecules. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 34-35.

[91] Teranishi, T.; Inoue, Y.; Nakaya, M.; Oumi, Y.; Sano, T. *Nanoacorns: Anisotropically Phase-Segregated CoPd Sulfide Nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126,* 9914-9915.

[92] Carbone, L.; Kudera, S.; Giannini, C.; Ciccarella, G.; Cingolani, R.; Cozzoli, P. D.; Manna, L. *Selective Reactions on the Tips of Colloidal Semiconductor Nanorods.. J. Mater. Chem.* **2006,** *16,* 3952-3956.

[93] Shieh, F.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A. *General Shape Control of Colloidal CdS, CdSe, CdTe Quantum Rods and Quantum Rod Heterostructures. J. Phys. Chem. B* **2005,** *109,* 8538-8542.

[94] Shi, W.; Zeng, H.; Sahoo, Y.; Ohulchanskyy, T. Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Swihart, M.; Prasad, P. N. *A General Approach to Binary and Ternary Hybrid Nanocrystals. Nano Lett.* **2006,** *6,* 875-881.

[95] Yang, J.; Elim, H. I.; Zhang, Q.; Lee, J. Y.; Ji, W. *Rational Synthesis, Self-Assembly, and Optical Properties of PbS-Au Heterogeneous Nanostructures via Preferential Deposition. J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128,* 11921-11926.

[96] Mokari, T.; Sztrum, C. G.; Salant, A.; Rabani, E.; Banin, U. *Formation of Asymmetric One-Sided Metal-Tipped Semiconductor Nanocrystal Dots and Rods. Nat. Mater.* **2005,** *4,* 855-863.

[97] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. *Charge Separation and Catalytic Activity of Ag@TiO_2 Core-Shell Composite Clusters under UV-Irradiation. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 3928-3934.

[98] Kwon, K.-W.; Shim, M. *γ-Fe_2O_3/II-VI Sulfide Nanocrystal Heterojunctions. J. Am. Chem. Soc.* **2005,** *127,* 10269-10275.

[99] Yu, H.; Chen, M.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; White, R. L.; Sun, S. *Dumbbell-like Bifunctional Au-Fe_3O_4 Nanoparticles. Nano Lett.* **2005,** *5,* 379-382.

[100] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Site-Specific Photodeposition of Silver on ZnO Nanorods. Angew. Chem., Int. Ed.* **2004,** *43,* 4774-4777.

[101] Shi, W.; Sahoo, Y.; Zeng, H.; Ding, Y.; Swihart, M. T.; Prasad, P. N. *Anisotropic Growth of PbSe Nanocrystals on Au-Fe_3O_4 Hybrid Nanoparticles. Adv. Mater.* **2006,** *18,* 1889-1894.

[102] Buonsanti, R.; Grillo, V.; Carlino, E.; Giannini, C.; Curri, M. L.; Innocenti, C.; Sangregorio, C.; Achterhold, K.; Parak, F. G.; Agostiano, A.; Cozzoli, P. D. *Seeded Growth of Asymmetric Binary Nanocrystals Made of a Semiconductor TiO_2 Rodlike Section and a Magnetic γ-Fe_2O_3 Spherical Domain. J. Am. Chem. Soc.* **2006,** *128,* 16953-16970.

[103] Niu, M.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Cui, L.; Bao, F.; Zhou, L. *Novel Nanocrystal Heterostructures: Crystallographic-Oriented Growth of SnO_2 Nanorods onto α-Fe_2O_3 Nanohexahedron. Cryst. Growth Des.* **2008,** *8,* 1727-1729.

[104] Hsu, Y. F.; Djurisic, A. B.; Tam, K. H.; Cheung, K. Y.; Chan, W. K. *Fabrication and Characterization of ZnO/TiOx Nanoscale Heterojunctions. J. Crystal Growth* **2007,** *307,* 348-352.

[105] Mokari, T.; Rothenberg, E.; Popov, I.; Costi, R.; Banin, U. *Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods. Science* **2004,** *304,* 1787-1790.

[106] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Synthesis of a Manganese Oxide Nanocomposite through Heteroepitaxy in Aqueous Medium. En préparation.*

[107] Halder, A.; Ravishankar, N. *Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. Adv Mater.* **2007,** *19,* 1854-1858.

[108] Penn, L. R.; Banfield, J. F. *Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. Science* **1998,** *281,* 969-971.

[109] Huang, F.; Zhang, H.; Banfield, J. F. *The Role of Oriented Attachment Crystal Growth in Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. J. Phys. Chem. B* **2003,** *107,* 10470-10475.

[110] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Morphology Control of Cryptomelane Type MnO_2 Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanisms in Aqueous Medium. Chem. Mater.* **2007,** *19,* 5410-5417.

[111] Penn, R. L.; Banfield, J. F. *Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. Geochim. Cosmochim. Acta* **1999,** *63,* 1549-1557.

[112] Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. Angew. Chem., Int. Ed.* **2002,** *41,* 1188-1191.

[113] Polleux, J.; Pinna, N.; Antonietti, M.; Niederberger, M. *Ligand-Directed Assembly of Preformed Titania Nanocrystals into Highly Anisotropic Nanostructures. Adv. Mater.* **2004,** *16,* 436.

[114] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Synthesis of Manganese Oxide Hollow Cones by Aqueous Chemistry through Self-Assembly of Nanorods. En préparation.*

[115] De Wolff, P. M. *Interpretation of Some γ-MnO_2 Diffraction Patterns. Acta Cryst.* **1959,** *12,* 341.

[116] Chabre, Y.; Pannetier, J. *Structural and Electrochemical Properties of the Proton/γ-MnO_2 System. Prog. Solid State Chem.* **1995,** *23,* 1-130.

[117] Hill, L. I.; Verbaere, A. *On the Structural Defects in Synthetic γ-MnO_2s. J. Solid State Chem.* **2004,** *177,* 4706-4723.

[118] Kim, C.-H.; Akase, Z.; Zhang, L.; Heuer, A. H.; Newman, A. E.; Hughes, P. J. *The Structure and Ordering of ϵ-MnO_2. J. Solid State Chem.* **2006,** *179,* 753-774.

[119] Huang, F.; Zhang, H.; Banfield, J. F. *Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS. Nano Lett.* **2003,** *3,* 373-378.

[120] Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E. R. *Tailoring of Heterostructures in a SnO_2/TiO_2 System by the Oriented Attachment Mechanism. Appl. Phys. Lett.* **2007,** *91,* 103105-3.

[121] Stumm, W.; Sulzberger, B. *The Cycling of Iron in Natural Environments: Considerations based on Laboratory Studies of Heterogeneous Redox Processes. Geochim. Cosmochim. Acta* **1992,** *56,* 3233-3257.

[122] Tu, S.; Racz, G. J.; Goh, T. B. *Transformations of Synthetic Birnessite as Affected by pH and Manganese Concentration. Clays Clay Miner.* **1994,** *42,* 321-330.

[123] Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Structural and Morphological Control of Manganese Oxide Nanoparticles upon Soft Aqueous Precipitation through Mn^{2+} / MnO_4^- reaction. Soumis.*

Sixième partie

Conclusion

En conclusion, nous pouvons tout d'abord rappeler le premier objectif de cette étude, à savoir l'élaboration *contrôlée* d'oxydes de manganèse nano-texturés. L'influence des conditions acido-basiques, rédox, et de la température sur la précipitation dans l'eau des oxydes de manganèse complète les données déjà acquises au laboratoire pour les oxydes de fer, de titane et les oxyhydroxydes d'aluminium. Les résultats obtenus montrent ainsi que des conditions pour lesquelles les espèces de l'élément de transition sont solubles favorisent la réorganisation du solide par dissolution-cristallisation, conduisant à des structures plus stables et / ou à la réorganisation de la surface des particules. L'influence des contre-cations sur la précipitation est en général moins bien connue et les oxydes de manganèse avec des structures « ouvertes » (cryptomélane et birnessite), jouant le rôle d'hôtes, sont particulièrement adaptés à la mise en évidence du rôle des cations alcalins dans l'ordre énergétique relatif des différents allotropes. Du point de vue de la synthèse des oxydes de manganèse, nos travaux représentent des avancées dans plusieurs voies :

1. La rationalisation de la **sélectivité des synthèses**. Différents paramètres expérimentaux, permettant d'orienter la cristallisation vers une structure donnée, ont été identifiés.
2. L'étude des **processus de nucléation et de croissance** de différentes phases. Dans de nombreux cas, il s'agit des premières démonstrations de tels processus pour les oxydes de manganèse.
3. La démonstration du **contrôle de taille** pour diverses phases. Ce point est intimement lié à la connaissance des processus de croissance.
4. L'étude de **particules de feitknechtite**. Il s'agit des premiers travaux portant sur la morphologie de ce composé.
5. L'obtention de différentes **architectures hiérarchiques** à base d'oxydes de manganèse. Dans chaque cas, les mécanismes de formation ont été étudiés.

Notre travail a notamment mis en évidence le rôle des conditions d'évolution du solide initial et a montré comment le contrôle cinétique des réactions permet de maîtriser la texture et la morphologie des nanoparticules. Le contrôle du système implique donc l'étude et la maîtrise des processus d'évolution. Si le contrôle de la taille de diverses particules a été rapporté dans ce travail, il n'en reste pas moins que les directions de croissance peuvent être difficiles à modifier. A titre d'exemple, on peut remarquer que les particules d'hausmannite décrites dans ce manuscrit sont généralement isotropes, en relation avec la structure de type spinelle. Afin

d'obtenir une modification drastique de la forme, l'emploi de patrons peut alors se révéler nécessaire. La figure 1 montre la différence de morphologie pour des particules d'hausmannite Mn_3O_4 synthétisées par réduction du permanganate par le thiosulfate, en présence ou non d'alcool polyvinylique (PVA). Le PVA limite fortement la croissance et conduit à la formation de baguettes constituées de particules d'environ 8 nm de diamètre et organisées les unes par rapport aux autres. L'étude présentée dans ce manuscrit démontre la puissance des procédés en l'absence d'additif. Néanmoins, l'utilisation de complexants reste un moyen de pallier les limites de la chimie aqueuse et représente une perspective intéressante pour la poursuite de ces travaux.

Le second objectif du travail était l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux au sein d'électrodes positives pour batteries au lithium. Les résultats montrent que ces composés ne sont pas prédisposés à l'élaboration d'accumulateurs performants. Néanmoins, l'influence de la nano-texturation sur les propriétés électrochimiques a été mise en évidence. De façon générale, trois effets principaux régissent le comportement :

1. La diminution de la taille de cristallite permet au matériau d'accommoder plus facilement les contraintes mécaniques lors de l'insertion-désinsertion du lithium, conduisant à une augmentation de la capacité.
2. L'augmentation de la surface spécifique facilite l'accès de l'électrolyte et du lithium au matériau actif et entraîne elle aussi une augmentation de la capacité.
3. La diminution de la taille de cristallite et l'augmentation de l'interface électrode / électrolyte favorisent la dissolution du composé et entraînent la perte du matériau actif.

La capacité relativement faible de ces matériaux est en partie due au mécanisme d'insertion-désinsertion qui se traduit par des variations importantes de volume. De telles modifications

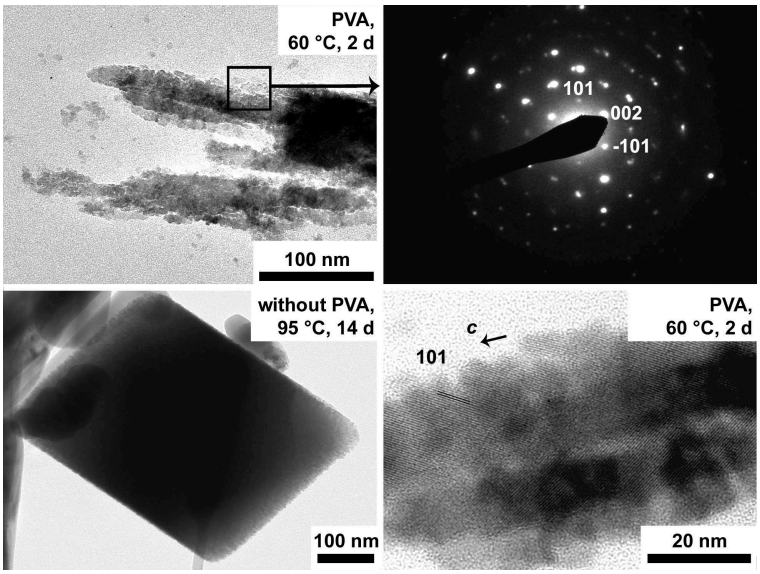


FIG. 1 – *Particules d'hausmannite Mn_3O_4 obtenues par réduction par le thiosulfate en présence ou non d'alcool polyvinylique ($M_n = 6000$ g.mol^{-1}, 2 % mass.).*

structurales peuvent être limitées dans d'autres dispositifs de stockage de l'énergie. Des études préliminaires, menées au Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, à Nantes, indiquent que ces composés présentent des comportements intéressants comme électrodes de supercondensateurs. L'étude du mécanisme de stockage de la charge selon la structure et la morphologie est envisagée.

Du point de vue de l'élaboration de matériaux, et au-delà des oxydes de manganèse, les points importants de notre étude peuvent être résumés comme suit :

1. La grande richesse des **processus d'oxydo-réduction pour la précipitation** dans l'eau. Ils ont été mis à profit, en combinaison avec les processus acido-basiques, afin d'obtenir un contrôle sur le système. Il est ainsi possible d'agir sur différentes réactions, avec des paramètres variés tels que le pH, la nature de l'oxydant ou du réducteur, le contre-cation, la température, la durée d'évolution, etc.
2. Le **mécanisme d'attachement orienté**, étudié pour différentes phases. Nous avons montré pour la première fois que ce mécanisme permet le contrôle de taille, en l'absence d'additif. De plus, l'attachement orienté entre des particules primaires de différentes phases a été rapporté. Ce processus peut conduire à des architectures complexes, telles que les cônes de la dernière partie. La régiosélectivité de ce mécanisme peut être expliquée dans le cadre d'un contrôle cinétique des réactions, en l'absence de surfactant et par le jeu des interactions électrostatiques. Dès lors, le pH et la force ionique sont des paramètres effectifs du contrôle morphologique. Ce mécanisme intervient à une autre échelle de temps que le mûrissement d'Ostwald.
3. Différents processus ont été étudiés et mis à profit pour l'obtention d'**architectures hiérarchiques**. Ces processus de formation font appel aux mécanismes de nucléation hétérogène (ensemencement *in situ*, hétéroépitaxie) ou d'attachement orienté. Aucun patron n'a été utilisé, qu'il s'agisse de patron solide ou de surfactant.
4. Le rôle des **défauts structuraux** pour l'obtention de morphologies particulières a été mis en évidence.

En perspective, l'élaboration d'architectures hiérarchiques doit être poursuivie, avec en particulier la possibilité d'associer différents métaux de transition au sein d'une même particule. Divers processus de nucléation hétérogène ou d'agrégation sont pour cela envisageables. Il serait ainsi possible d'obtenir par exemple des nano-composites MnO_2 / TiO_2 aux propriétés électrochimiques et photovoltaïques intéressantes.

Septième partie

Annexes

Chapitre 1

Propriétés électrostatiques des surfaces

Nous développons deux méthodes pour l'étude des propriétés électrostatiques des surfaces. La première méthode, la zetamétrie, est expérimentale et permet de déterminer le point iso-électrique des particules. La deuxième est théorique et consiste à utiliser les modèles de Brown et Altermatt et MUSIC pour déterminer la distribution des groupes de surface en fonction du pH. On obtient alors la distribution de charge maximale que chaque face peut porter. Une autre méthode expérimentale, donnant accès à la charge réelle, consiste à effectuer le titrage acido-basique des groupes de surface. Bien qu'en théorie facile à mettre en œuvre, cette technique est difficile à mettre en pratique et n'apporte pas d'indication supplémentaire car elle ne fournit qu'une charge globale pondérée par chaque face. C'est pourquoi nous ne détaillons ici que les résultats expérimentaux obtenus par zetamétrie.

1.1 Zetamétrie

1.1.1 Principe de l'électrophorèse

Lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique $\mathbf{E}$, des espèces (molécules, particules) chargées se déplacent dans la direction du champ avec une vitesse $\mathbf{V}$ telle que

$$\mathbf{V} = \mu_e \mathbf{E}$$

où μ_e est la mobilité électrophorétique. Les particules chargées positivement se déplacent dans le sens de $\mathbf{E}$ et possèdent donc une mobilité positive. μ_e dépend entre autre de la « charge » de l'entité qui se déplace, de son rayon et de la viscosité du milieu.

Dans le cas d'une particule chargée et solvatée, les charges de surface sont compensées par l'accumulation d'ions de charge opposée à l'interface solide-solution. La zone du solvant, proche de l'interface et dans laquelle les espèces chargées sont accumulées est appelée *double couche électrochimique*. Une particule chargée et solvatée est donc toujours accompagnée non seulement de molécules de solvant, mais aussi des ions de la double couche. La « charge »

impliquée dans l'expression de la mobilité électrophorétique n'est donc pas la charge de surface, mais plutôt le potentiel électrostatique en un point de la double couche qui marque la frontière entre le solvant immobile et celui qui se déplace avec la particule. Cette frontière est la surface de cisaillement et le potentiel électrostatique sur cette surface est le potentiel ζ. Plusieurs modèles permettent de lier le potentiel ζ à la mobilité.[1]

Les groupes oxygénés de surface des oxydes possèdent des propriétés acido-basiques. La variation du pH entraîne une modification de la proportion de ces groupes, donc de la charge de surface et au final du potentiel ζ. Le pH pour lequel les charges négatives sont compensées par les charges positives est le Point Iso-Electrique (PIE).

1.1.2 Dispositif expérimental

Le potentiel ζ est obtenu en mesurant la mobilité. Celle-ci est liée à la vitesse des particules lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique connu. Nous utilisons ici l'effet Doppler mesuré par un laser afin d'évaluer la vitesse des particules. L'ensemble des études a été mené sur un appareil ZetaPlus de Brookhaven Instrument Corporation.

1.1.3 Protocole expérimental et résultats

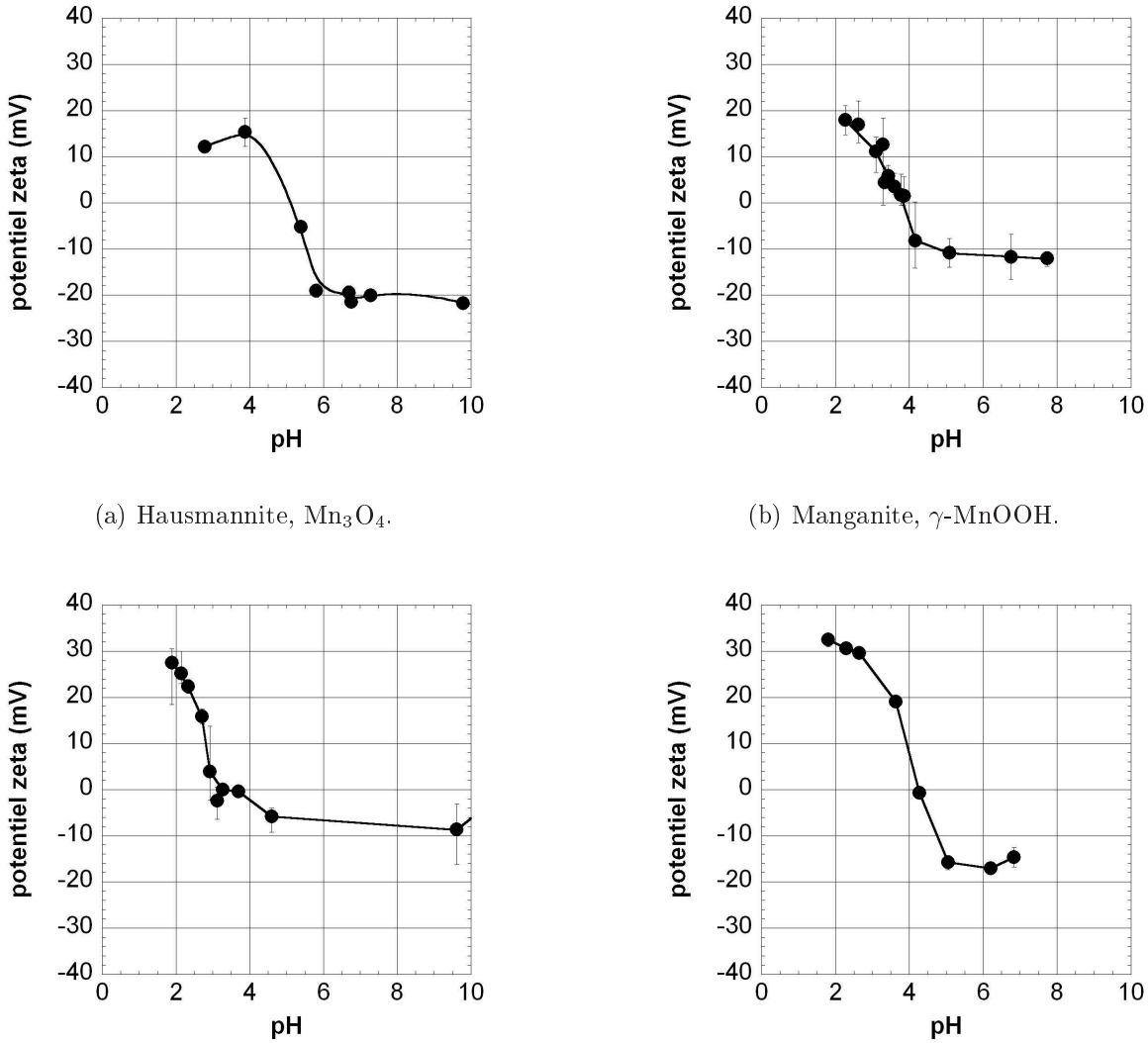
4 mg de particules sont dispersés dans 25 mL d'eau sous ultrasons pendant une heure. 1 mL de la suspension est introduit dans un pilulier, ainsi que 9 mL d'eau déionisée. Le pH est ajusté par ajout de solutions concentrées (2 mol.L^{-1}) de NaOH (ou KOH) et HNO_3. Les suspensions sont agitées pendant une nuit et le pH est réajusté si nécessaire. Le potentiel ζ des particules au pH de la suspension est alors mesuré. On obtient par extrapolation à $\zeta = 0$ V le Point Iso-Electrique (PIE) des particules. Les courbes de variation du potentiel ζ en fonction du pH sont décrites figure 1.1 pour différentes phases.

1.2 Evaluation des charges de surface et de leur variation en fonction du pH par le modèle MUSIC

1.2.1 Principe

Valence effective : modèle de Brown et Altermatt

Pour un solide ionique, la répartition de la charge d'un cation selon les différentes liaisons dans lesquelles il est engagé avec les anions voisins dépend de la charge du cation, du nombre de liaisons et de leur longueur. Pauling traduit cet effet en définissant la *valence formelle* de liaison $v = \frac{z}{N}$ où z est la charge du cation et N le nombre de coordination.[2] Cette définition donne une moyenne sur toutes les liaisons. Le modèle développé par Brown et Altermatt est plus précis car il permet de distinguer les différentes liaisons en faisant intervenir la distance



(a) Hausmannite, Mn_3O_4.

(b) Manganite, γ-MnOOH.

(c) Pyrolusite, β-MnO_2.

(d) Cryptomélane, α-MnO_2.

FIG. 1.1 – *Variation du potentiel ζ en fonction du pH pour différentes phases.*

métal-oxygène dans le cas des oxydes.[3] La *valence effective* s_{Me} d'une liaison métal-oxygène est définie par :

$$s_{Me} = e^{\frac{r_o - r}{B}}$$

où r est la longueur de la liaison, r_o et B des paramètres empiriques. r_o est une distance caractéristique de l'élément, obtenue par analyse des données structurales de nombreux oxydes du même élément. La valeur retenue pour le manganèse est $r_o = 1{,}79$ Å.[3] B est constant et égal à 0,37 Å.

Qu'il s'agisse de la valence formelle ou de la valence effective, les deux modèles vérifient que la somme des valences de chaque liaison impliquant un ion particulier est égale à la valence de cet ion (degré d'oxydation). On remarque qu'une valence élevée est obtenue pour des cations fortement chargés, avec un faible nombre de liaisons et des distances cation-anion

courtes.

Intervention des liaisons hydrogènes

La compensation locale de la charge n'est plus respectée en surface du solide. Les oxygènes de surface possèdent une charge négative résiduelle qui contribue à la création de la charge de surface. Cette charge confère aussi à l'oxygène des propriétés basiques, avec l'apparition de groupes oxo O, hydroxo OH et aquo OH_2. On observe donc que les groupes oxygénés sont à la fois accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène, en partenariat avec les molécules d'eau du solvant. Dans l'eau, les valences sont réparties de la façon suivante :[4]

O-H	liaison intra-moléculaire	$s_H = 0{,}8$
O$\cdots$H	liaison hydrogène	$1 - s_H = 0{,}2$

On fait l'hypothèse que ces valeurs sont identiques pour les liaisons H entre une molécule d'eau et les groupes oxygénés de surface. Dans ce cas, on obtient la relation suivante :

$$\sum s_j = \sum s_{Me} + m \cdot s_H + n \cdot (1 - s_H)$$

où

$\sum s_j$	=	somme des valences de liaison autour d'un oxygène de surface
s_{Me}	=	valence de la liaison métal-oxygène
s_H	=	valence d'une liaison O-H intra-moléculaire (0,8)
$1 - s_H$	=	valence d'une liaison hydrogène (0,2)
m	=	nombre de liaisons O-H intra-moléculaire
n	=	nombre de liaisons hydrogène

La valeur $m + n$ est égale au nombre total de protons liés à l'atome d'oxygène de surface. $m + n = 2$ pour un groupe monocoordiné μ_1, $m + n = 1$ pour un groupe tricoordiné μ_3. Le cas intermédiaire des groupes dicoordinés μ_2 correspond à $m + n = 1$ ou 2. Cette valeur est ajustée empiriquement pour obtenir une bonne concordance avec les résultats expérimentaux. Dans le cas des oxydes de manganèse, nous avons choisi $m + n = 2$.

La charge résiduelle de l'oxygène en surface est alors égale à :

$$\sum s_j + V$$

La charge totale du groupe de surface vaut

$$\delta = \sum s_j + V + x$$

où x est la charge transférée par les liaisons hydrogène et dépend de la nature du groupe. Par exemple, pour un groupe μ_1-OH_2, les deux liaisons hydrogène données par le groupe aquo

transfèrent une charge de $2 \cdot (1 - s_H) = 2 \cdot 0{,}2 = 0{,}4$:

groupes	μ_1-OH_2	μ_1-OH	μ_1-O	μ_2-OH	μ_2-O	μ_3-OH	μ_3-O
charge transférée x pour $m + n = 2$	0,4	0	-0,4	0	-0,4	0,2	-0,2

Modèle MUSIC (MUlti SItes Complexation)

Le caractère acido-basique des groupes oxygénés de surface donne lieu à des équilibres de protonation :

$$\begin{aligned} \mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{O}^{\delta_{\mathrm{O}}} + \mathrm{H}^+ &= \mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}^{\delta_{\mathrm{OH}}} \quad K_{n,1} = \tfrac{1}{K_{A1}} \\ \mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}^{\delta_{\mathrm{OH}}} + \mathrm{H}^+ &= \mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}_2^{\delta_{\mathrm{OH}_2}} \quad K_{n,2} = \tfrac{1}{K_{A2}} \end{aligned}$$

où K_{A1} est la constante d'acido-basicité du couple $\mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}/\mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{O}$ et K_{A2} la constante du couple $\mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}_2/\mu_{\mathrm{n}} - \mathrm{OH}$. Le modèle MUSIC permet d'évaluer ces constantes qui dépendent de la charge résiduelle portée par l'oxygène.

La version originale (MUSIC 1) ne permet de considérer que les interactions électrostatiques par l'intermédiaire de la valence formelle de Pauling.[5] En particulier, les liaisons hydrogène ne sont pas prises en compte. De plus, les différentes liaisons métal-oxygène, plus particulièrement leurs longueurs, ne sont pas différenciées. Le modèle MUSIC 2, plus récent, introduit des « raffinements » en utilisant la notion de valence effective décrite par Brown et Altermatt [3,6] et en faisant intervenir les liaisons hydrogène de la façon décrite précédemment. Selon le modèle MUSIC 2, la constante d'acido-basicité est liée à la charge résiduelle sur l'oxygène selon les relations suivantes :

$$pK_{A1} = \log K_{n,1} = -A(\sum s_j + V)_O$$

$$pK_{A2} = \log K_{n,2} = -A(\sum s_j + V)_{OH}$$

A est une constante d'ajustement égale à 19,8 de façon à obtenir une analogie avec les monomères en solution.

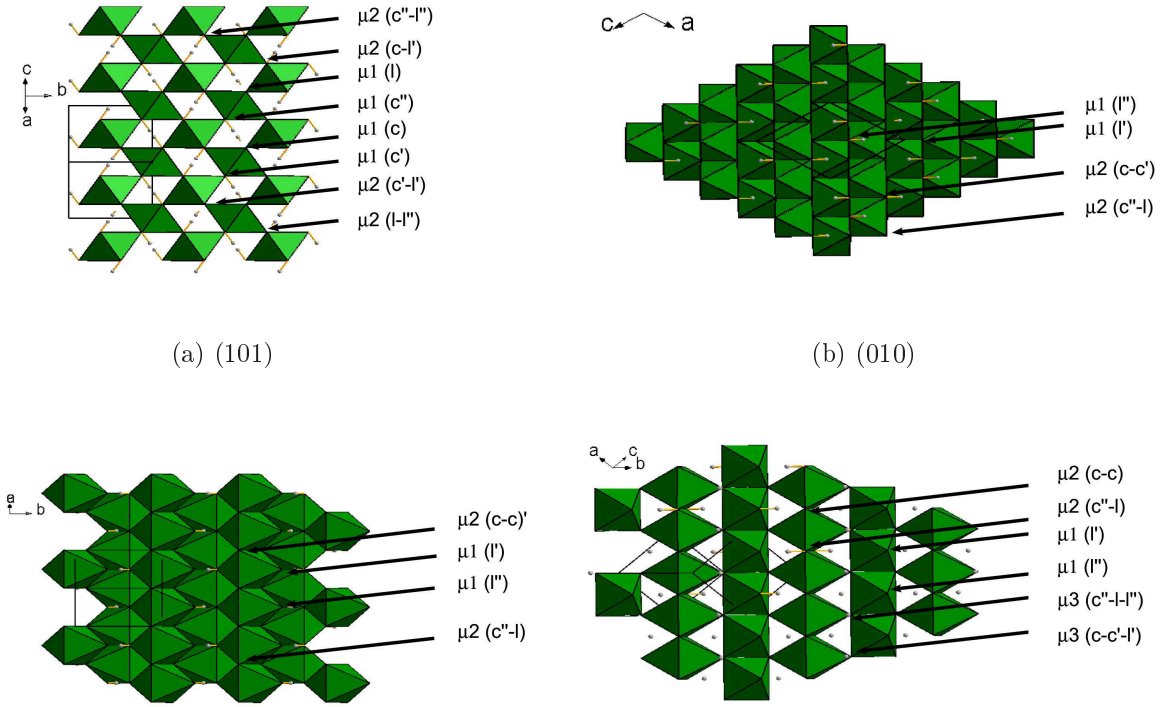
Les valeurs des pK_A permettent de déterminer la répartition des différents groupes en fonction du pH et au final la charge portée par la surface. Il est important de noter que cette charge évaluée théoriquement est une grandeur hypothétique. D'une part, les phénomènes de relaxation en surface peuvent conduire à une modification des distances métal-oxygène, d'autre part, les répulsions électrostatiques entre groupes chargés ne permettent pas d'accéder à des densités surfaciques élevées. La combinaison des modèles de Brown et Altermatt et MUSIC ne donne donc accès qu'à *une charge maximale, hypothétique, dans le cas où les groupes chargés sont isolés les uns des autres.*

1.2.2 Manganite, γ-MnOOH

La structure manganite possède 6 types de liaisons Mn-O dont les distances et les valences effectives sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, avec un schema des particules obtenues.

liaison	longueur (nm)	valence effective
c	0,188	0,782
c'	0,189	0,757
c"	0,198	0,603
l	0,198	0,595
l'	0,221	0,318
l"	0,234	0,228

Les quatres faces de la manganite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC sont représentées figure 1.2.



(a) (101) (b) (010)

(c) (10-1) (d) (11-1)

FIG. 1.2 – *Faces de la manganite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC.*

Face (101)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	2,13	16,2	4,32	0,78	-0,22	-
μ_1	c'	2,13	16,7	4,81	0,76	-0,24	-
μ_1	c"	2,13	19,7	7,86	0,60	-0,40	-
μ_1	l	2,13	19,9	8,02	0,60	-0,40	-
μ_2	c-l'	2,13	9,90	-1,98	-	0,10	-0,90
μ_2	c'-l'	2,13	10,4	-1,49	-	0,07	-0,93
μ_2	l-l"	2,13	15,4	3,50	0,82	-0,18	-
μ_2	c"-l"	2,13	15,3	3,35	0,83	-0,17	-

Face (010)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	1,95	25,4	13,5	0,32	-0,68	-
μ_1	l"	1,95	27,2	15,3	0,23	-0,77	-
μ_2	c"-l	1,95	7,96	-3,92	-	0,20	-0,80
μ_2	c-c'	1,95	1,21	-10,7	-	0,54	-0,46

Face (10-1)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	3,29	25,4	13,5	0,32	-0,68	-
μ_1	l"	3,29	27,2	15,3	0,23	-0,77	-
μ_2	c"-l	3,29	7,96	-3,92	-	0,20	-0,80
μ_2	c-c'	3,29	1,21	-10,7	-	0,54	-0,46

Face (11-1)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	1,68	25,4	13,5	0,32	-0,68	-
μ_1	l"	1,68	27,2	15,3	0,23	-0,77	-
μ_2	c"-l	1,68	7,96	-3,92	-	0,20	-0,80
μ_2	c-c'	1,68	1,21	-10,7	-	0,54	-0,46
μ_3	c"-l-l"	1,68	7,41	-4,47	-	0,43	-0,57
μ_3	c-c'-l'	1,68	-1,13	-13,1	-	0.86	-0,14

Distribution de charge

On remarque que la face (101) correspondant aux extrémités des baguettes est la plus chargée en milieu acide ou basique. La distribution de charge est symétrique par rapport au

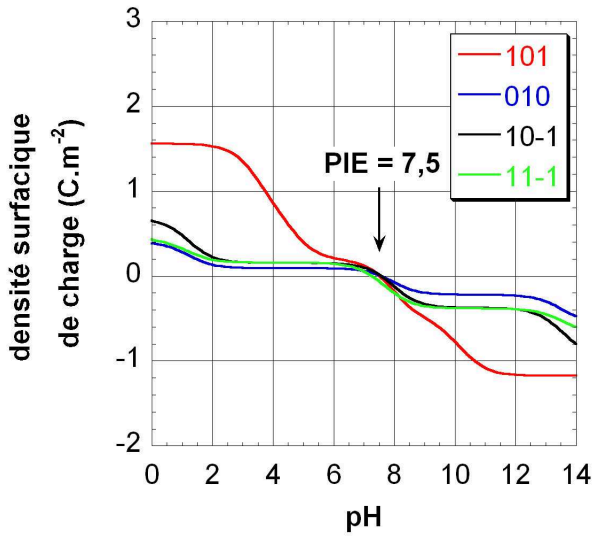


FIG. 1.3 – *Distribution des charges surfaciques pour différentes faces de la manganite dans le cadre du modèle MUSIC.*

PIE, lequel est identique pour les quatre faces étudiées.[1]

1.2.3 Groutite, α-MnOOH

La structure groutite possède quatre types de liaisons Mn-O dont les distances et les valences effectives sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, avec un schema des particules obtenues.

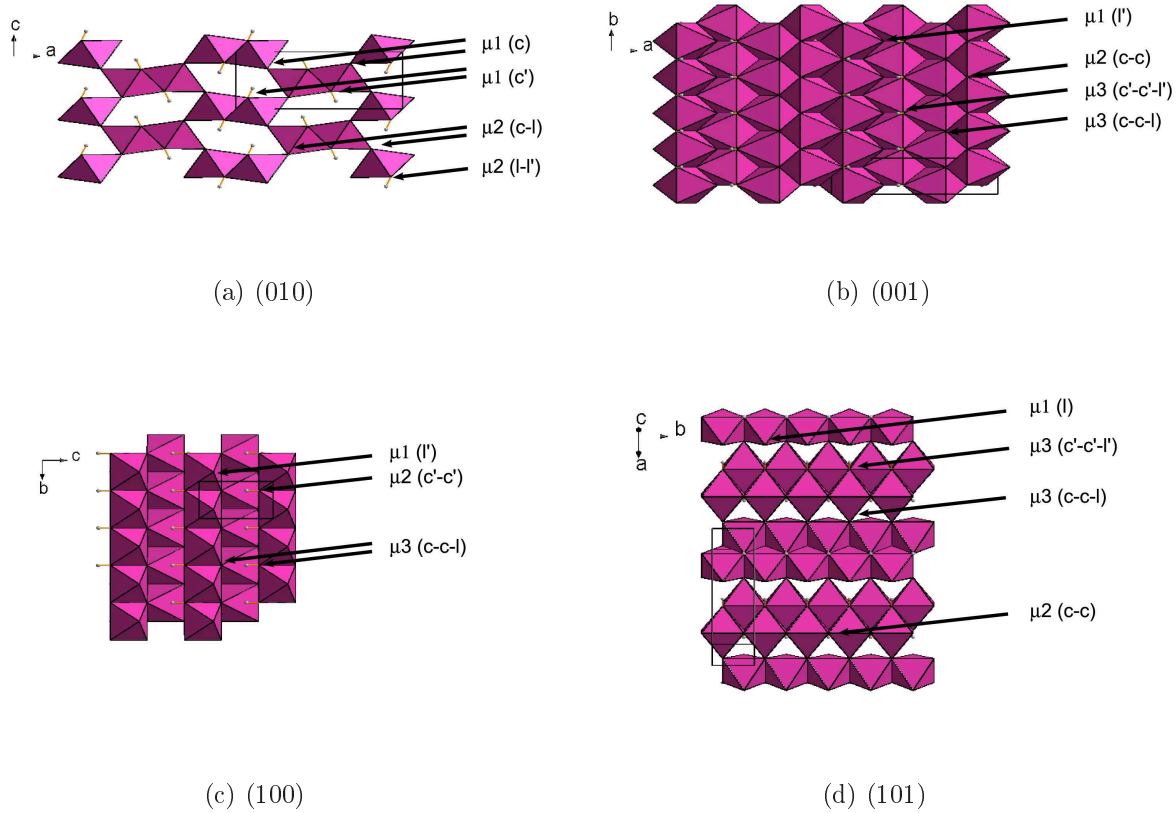
liaison	longueur (nm)	valence effective
c	0,189	0,755
c'	0,197	0,623
l	0,217	0,354
l'	0,234	0,227

Les quatre faces de la groutite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC sont représentées figure 1.4.

Face (010)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	4,12	16,7	4,85	0,76	-0,25	-
μ_1	c'	4,12	24,1	7,46	0,62	-0,38	-
μ_2	c-l	4,12	9,72	-2,15	-	0,11	-0,89
μ_2	c'-l'	4,12	14,9	2,97	0,85	-0,15	-1,15

1. Le *PIE* est défini et *a priori* différent pour chaque face. Dans toute la suite, la valeur indiquée sur les figures représente une moyenne sur les différentes faces, sans présumer de leurs proportions relatives.



(a) (010) (b) (001)

(c) (100) (d) (101)

FIG. 1.4 – *Faces de la groutite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC.*

Face (001)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	3,27	16,7	4,85	0,76	-0,25	-
μ_2	c-c	3,27	1,78	-10,1	-	0,51	-0,49
μ_3	c-c-l	3,27	-13,1	-	-	-	-0,14
μ_3	c'-c'-l'	6,53	6,47	-5,41	-	0,47	-0,53

Face (100)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	7,65	27,2	15,3	0,23	-0,77	-
μ_2	c'-c'	7,65	7,01	-4,87	-	0,25	-0,75
μ_3	c-c-l	15,30	-13,1	-	-	-	-0,14

Face (101)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	pK_{A1}	pK_{A2}	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l	3,00	24,7	12,8	0,35	-0,65	-
μ_2	c-c	3,00	1,78	-10,1	-	0,51	-0,49
μ_3	c-c-l	6,00	-13,1	-	-	-	-0,14
μ_3	c'-c'-l'	6,00	6,47	-5,41	-	0,47	-0,53

Distribution de charge

Une nouvelle fois, la face (010) correspondant aux extrémités des baguettes est la plus chargée en milieu acide. Les faces latérales sont moins chargées en milieu acide qu'en milieu basique.

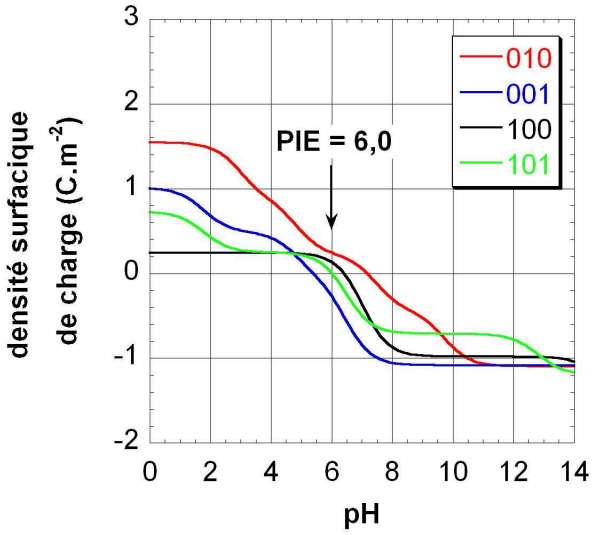


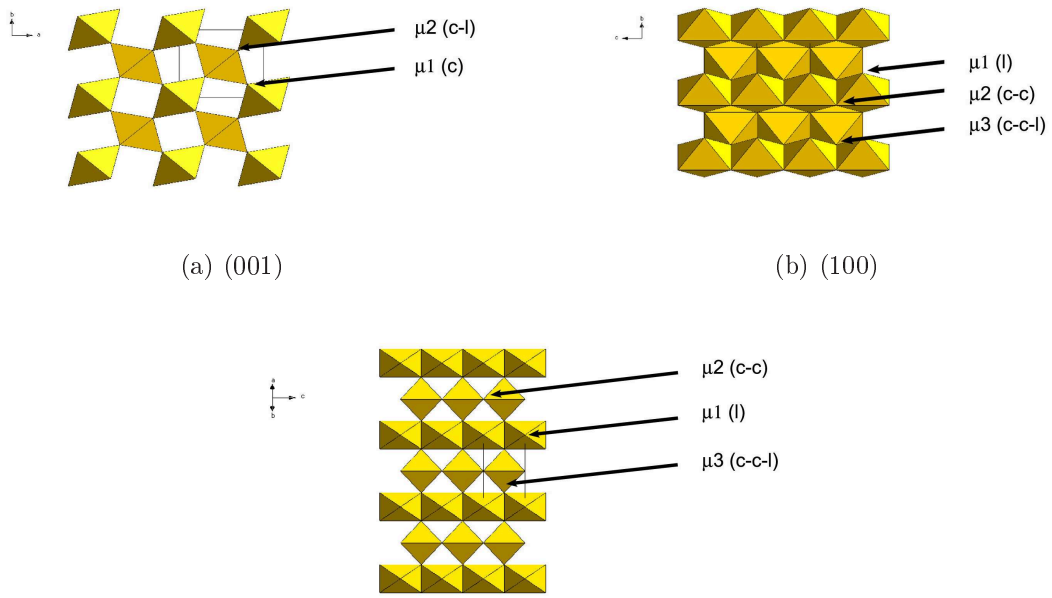
FIG. 1.5 – *Distribution des charges surfaciques pour différentes faces de la groutite dans le cadre du modèle MUSIC.*

1.2.4 Pyrolusite, β-MnO_2

La structure pyrolusite possède deux types de liaisons Mn-O dont les distances et les valences effectives sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, avec un schema des particules obtenues.

liaison	longueur (nm)	valence effective
c	0,188	0,776
l	0,190	0,749

Les trois faces de la pyrolusite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC sont représentées figure 1.6.



(a) (001)

(b) (100)

(c) (110)

FIG. 1.6 – *Faces de la pyrolusite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC.*

Face (001)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	10,31	16,3	4,44	0,78	-0,22	-
μ_2	c-l	10,31	1,49	-10,4	-	0,53	-0,48

Face (100)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l	7,89	16,8	4,97	0,75	-0,25	-
μ_2	c-c	7,89	0,95	-10,9	-	0,55	-0,45

Face (110)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l	5,58	16,8	4,97	0,75	-0,25	-
μ_2	c-c	5,58	0,95	-10,9	-	0,55	-0,45
μ_3	c-c-l	11,16	-9,9	-21,8	-	-	0,30

Distribution de charge

Le PIE est différent pour chacune des faces et la distribution des charges est très asymétrique. Les extrémités (001) des baguettes sont encore une fois les faces qui peuvent

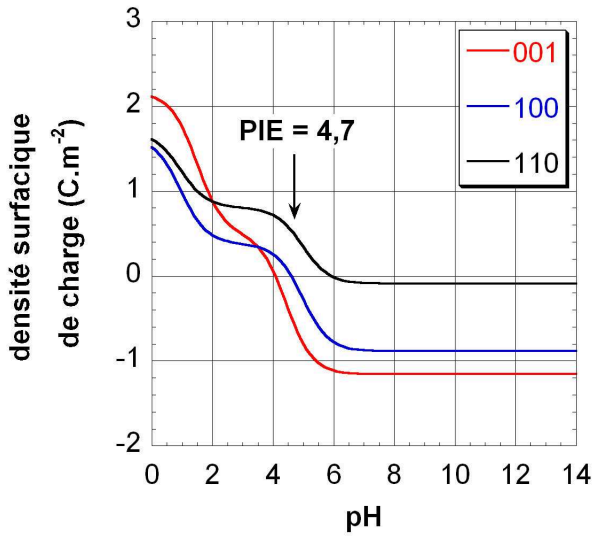


FIG. 1.7 – *Distribution des charges surfaciques pour différentes faces de la pyrolusite dans le cadre du modèle MUSIC.*

développer un maximum de charges.

1.2.5 Ramsdellite, R-MnO_2

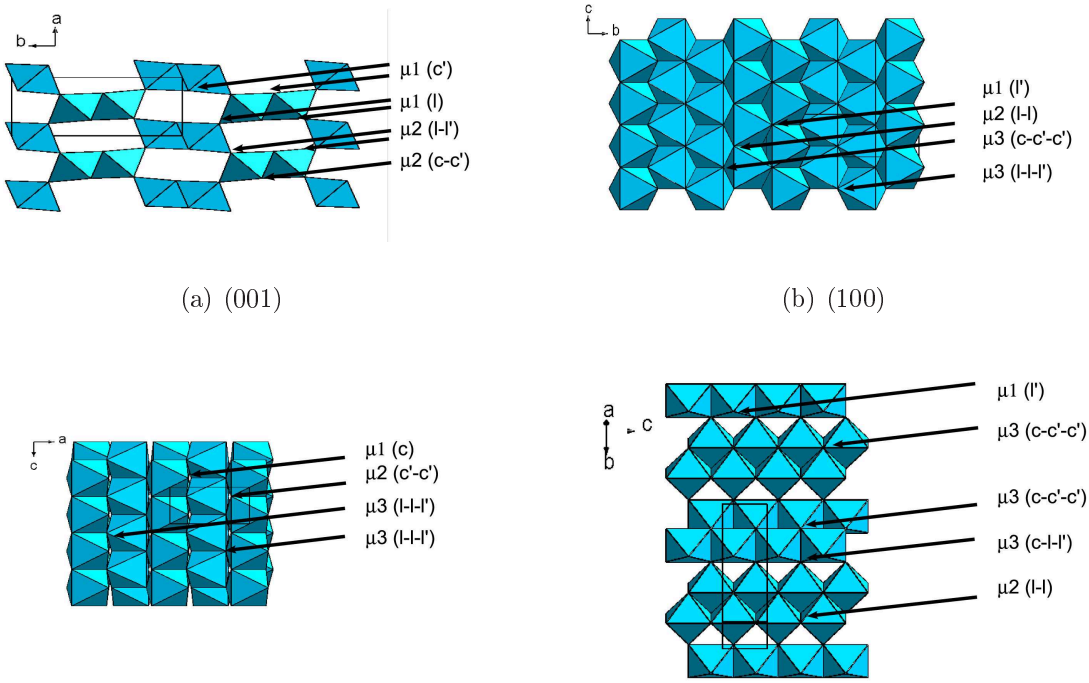
La structure ramsdellite possède quatre types de liaisons Mn-O dont les distances et les valences effectives sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, avec un schema des particules obtenues.

liaison	longueur (nm)	valence effective
c	0,182	0,935
c'	0,190	0,751
l	0,194	0,660
l'	0,197	0,610

Les quatre faces de la ramsdellite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC sont représentées figure 1.8.

Face (001)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c'	4,82	16,8	4,93	0,75	-0,25	-
μ_1	l	4,82	18,6	6,73	0,66	-0,34	-
μ_2	c-c'	4,82	-1,70	-13,6	-	-	-0,31
μ_2	l-l'	4,82	6,53	-5,35	-	0,27	-0,73



(a) (001) (b) (100)

(c) (010) (d) (110)

FIG. 1.8 – *Faces de la ramsdellite étudiées dans le cadre du modèle MUSIC.*

Face (100)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	3,77	19,6	7,72	0,61	-0,39	-
μ_2	l-l	3,77	5,54	-6,34	-	0,32	-0,68
μ_3	c-c'-c'	3,77	-12,6	-	-	-	0,44
μ_3	l-l-l'	7,53	-2,57	-	-	-	-0,07

Face (010)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	7,88	13,2	1,29	0,93	-0,07	-1,27
μ_2	c'-c'	7,88	1,94	-9,94	-	-	-0,50
μ_3	l-l-l'	15,77	-2,57	-	-	-	-0,07

Face (110)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l'	3,40	19,6	7,72	0,69	-0,39	-
μ_2	l-l	3,40	5,54	-6,34	-	0,32	-0,68
μ_3	c-c'-c'	6,80	-12,6	-	-	-	0,44
μ_3	l-l-l'	6,80	-2,57	-	-	-	-0,07

Distribution de charge

La face (001) correspondant aux extrémités des baguettes est la plus chargée en milieu acide ou basique. Les faces latérales sont moins chargées en milieu acide qu'en milieu basique. La symétrie orthorhombique provoque une différenciation importante des faces (100) et (010). La face (110) a une charge nulle pH $\leq$ 4.

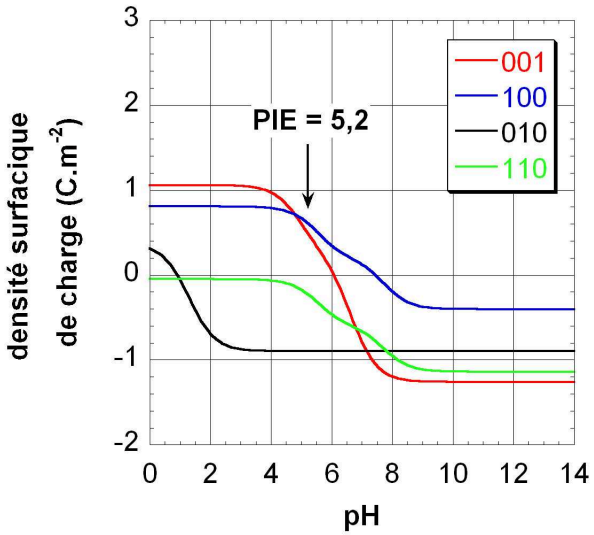
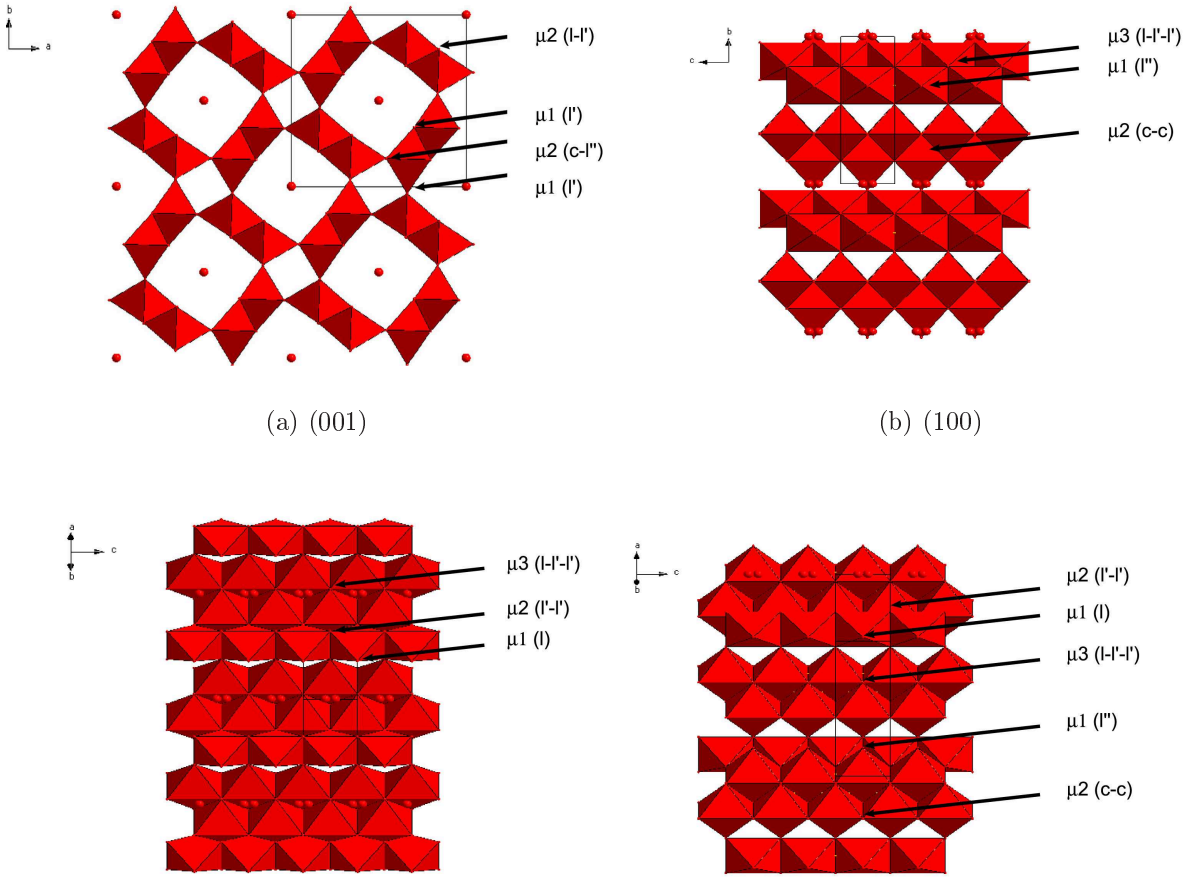


FIG. 1.9 – *Distribution des charges surfaciques pour différentes faces de la ramsdellite dans le cadre du modèle MUSIC.*

1.2.6 Cryptomélane, α-MnO_2

La structure cryptomélane possède quatre types de liaisons Mn-O dont les distances et les valences effectives sont répertoriées dans le tableau ci-dessous, avec un schema des particules obtenues.

liaison	longueur (nm)	valence effective
c	0,189	0,770
l	0,190	0,736
l'	0,191	0,729
l"	0,191	0,723



(a) (001) (b) (100)

(c) (110) (d) (120)

FIG. 1.10 – *Faces du cryptomélane étudiées dans le cadre du modèle MUSIC.*

Les quatres faces du cryptomélane étudiées dans le cadre du modèle MUSIC sont représentées figure 1.10.

Face (100)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l”	3,58	17,4	5,48	0,72	-0,28	-
μ_2	c-c	3,58	1,19	-10,7	-	0,54	-0,46
μ_3	l-l’-l’	7,17	-7,80	-10,7	-	-	0,19

Face (110)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l	4,96	17,1	5,23	0,74	-0,26	-
μ_2	l’-l’	4,96	2,81	-9,07	-	0,46	-0,54
μ_3	l-l’-l’	4,96	-7,80	-10,7	-	-	0,19

Face (120)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	l	1,60	17,1	5,23	0,74	-0,26	-
μ_1	l"	3,20	17,4	5,48	0,72	-0,28	-
μ_2	c-c	3,20	1,19	-10,7	-	0,54	-0,46
μ_2	l'-l'	1,60	2,81	-9,07	-	0,46	-0,54
μ_3	l-l'-l'	6,41	-7,80	-10,7	-	-	0,19

Face (001)

groupe	liaison	densité (nm^{-2})	$pK_{A\,1}$	$pK_{A\,2}$	$q(\mu\text{-}OH_2)$	$q(\mu\text{-}OH)$	$q(\mu\text{-}O)$
μ_1	c	4,18	16,4	4,55	0,77	-0,23	-
μ_1	l'	4,18	17,3	5,37	0,73	-0,27	-
μ_2	l-l'	4,18	2,67	-9,21	-	0,47	-0,53
μ_2	c-l"	4,18	2,12	-9,76	-	0,49	-0,51

Distribution de charge

La face (001), correspondant à l'extrémités des baguettes, se distingue des autres et peut développer une charge importante. Les autres faces se comportent de façon similaire. Les faces latérales sont peu chargées pour pH ≥ 2.

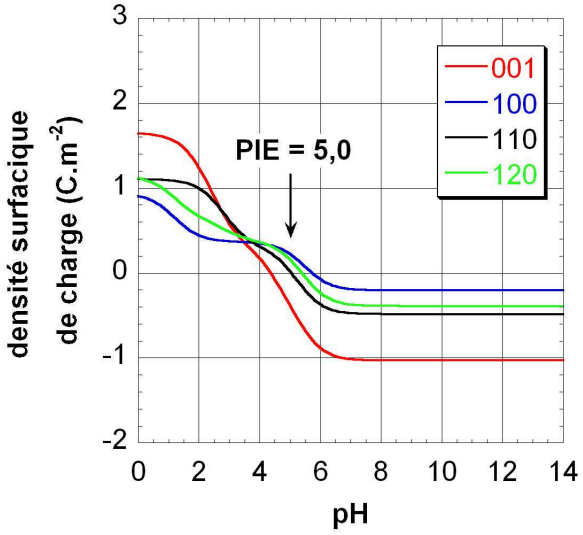


FIG. 1.11 – *Distribution des charges surfaciques pour différentes faces du cryptomélane dans le cadre du modèle MUSIC.*

1.3 Discussion

Les valeurs de PIE évaluées par le modèle MUSIC ainsi que celles obtenues par mesure du potentiel ζ sont répertoriées dans le tableau 1.1. La modélisation fournit des valeurs plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par le fait que les charges de surface données par le modèle sont des charges maximales. La répartition réelle dépend de la densité de groupes en surface et des interactions entre groupes chargés. Le PIE est donc différent de celui mesuré. D'autre part, le PIE donné par le modèle MUSIC est calculé en supposant que chaque face est présente en proportions identiques, ce qui n'est pas le cas de particules en forme de baguettes. La morphologie anisotrope provoque une diminution de la contribution des extrémités faiblement acides et donc une diminution du PIE par rapport au cas isotrope.

La modélisation montre que les faces latérales des particules en forme de baguette sont peu chargées en milieu acide sur une gamme de pH allant de $PIE - 2$ au PIE. La charge surfacique expérimentale est plus faible que celle décrite par le modèle, qui n'indique qu'une charge maximale que la surface peut développer. Les faces latérales des particules sont donc peu chargées lors des mesures et lors des synthèses sur une gamme de 2 unités pH, ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales du PIE et la discussion de la variation de diamètre des particules de cryptomélane page 137.

D'une façon générale, le PIE des oxyhydroxydes trivalents est plus élevé que celui des oxydes tétravalents, en accord avec une polarisation plus faible de la liaison Mn^{III}-O (charge du cation plus faible et distance Mn-O plus grande) et donc une acidité plus faible des groupes aquo et hydroxo.

Enfin, d'après le modèle, la face perpendiculaire à l'axe « privilégié » des structures anisotropes est dans tous les cas plus chargée que les autres faces. Les fortes répulsions électrostatiques déstabilisent cette face au profit des autres. Il en résulte une croissance fortement anisotrope et l'obtention de baguettes. La dissymétrie de répartition des charges entre les faces latérales est exacerbée dans le cas des structures orthorhombique groutite et ramsdellite par rapport aux structures de plus haute symétrie manganite et pyrolusite.

	hausmannite	manganite	groutite	pyrolusite	ramsdellite	cryptomélane
zetamétrie	5,2	3,8	-	3,4	-	4,2
MUSIC	-	7,5	6,0	4,7	5,2	5,0

TAB. 1.1 – *Point Iso-Electrique des particules de différentes phases évalué expérimentalement (zetamétrie) et théoriquement (modèle MUSIC 2).*

Chapitre 2

Détermination de la composition du solide

2.1 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont effectuées par spectrométrie d'absorption atomique (ICP-AES) au Servie Central d'Analyse du CNRS, USR 59, Vernaison.

2.2 Degré d'oxydation moyen (AOS) du manganèse au sein du solide

Une masse précise d'environ 30 mg de particules est introduite dans une fiole jaugée de 50 mL. 7 mL d'une solution de sel de Mohr d'environ 10^{-1} mol.L^{-1} préalablement titrée et 10 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés. La fiole est complétée au trait de jauge par de l'eau permutée. Le mélange est agité pendant 2 heures jusqu'à dissolution complète du solide. L'ensemble du manganèse présent est ainsi réduit en ions Mn^{2+} par les ions Fe^{2+} suivant les réactions suivantes :

$$\begin{array}{ccccccc} Mn^{3+} & + & Fe^{2+} & \longrightarrow & Mn^{2+} & + & Fe^{3+} \\ Mn^{4+} & + & 2\ Fe^{2+} & \longrightarrow & Mn^{2+} & + & 2\ Fe^{3+} \end{array}$$

5 mL du mélange ainsi obtenus sont prélevés. Le fer (II) en excès est alors titré par une solution de dichromate de potassium à la concentration 10^{-3} mol.L^{-1}, selon le bilan suivant :

$$Cr_2O_7^{2-} \quad + \quad 6\ Fe^{2+} \quad \longrightarrow \quad 2\ Cr^{3+} \quad + \quad 6\ Fe^{3+}$$

On obtient ainsi une première equation :

$$n_{\mathrm{Fe^{II}_{consommé}}} = n_{\mathrm{Mn^{III}}} + 2n_{\mathrm{Mn^{IV}}}$$

De même, 5 mL du mélange sont prélevés et introduits dans un bêcher de 250 mL, ainsi que 10 mL d'eau permutée, 10 mL d'acide nitrique concentré, 5 mL d'acide orthophosphorique concentré et 1,2 g de périodate de potassium. Le mélange est agité à 95 ^{o}C pendant 15 minutes jusqu'au virage vers la coloration violette. Il est ensuite transféré dans une fiole jaugée de 250 mL complétée au trait de jauge par de l'eau. L'absorbance à 525 nm de la solution de permanganate ainsi obtenue est mesurée. Le tracé préalable de la droite d'étalonnage (ϵ_{525} = 2323 mol^{-1}.L.cm^{-1}) permet d'accéder à la concentration en ions MnO_4^-, donc à la quantité totale de manganèse dans l'échantillon et à la deuxième équation :

$$n_{\mathrm{Mn}} = n_{\mathrm{Mn^{III}}} + n_{\mathrm{Mn^{IV}}}$$

Au final, on obtient les proportions en degrés d'oxydation III et IV du manganèse, ainsi que la proportion de manganèse dans le solide. L'incertitude est évaluée à ±5 %.

$$\frac{n_{\mathrm{Mn^{III}}}}{n_{\mathrm{Mn}}} = \frac{2n_{\mathrm{Mn}} - n_{\mathrm{Fe^{II}_{consommé}}}}{n_{\mathrm{Mn}}}$$

$$\frac{n_{\mathrm{Mn^{IV}}}}{n_{\mathrm{Mn}}} = \frac{n_{\mathrm{Fe^{II}_{consommé}}} - n_{\mathrm{Mn}}}{n_{\mathrm{Mn}}}$$

2.3 Propriétés thermiques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectées sur un appareil Netzsch STA 409 PC sous flux d'argon (60 mL.m^{-1}) à une vitesse de chauffage de 5 ^{o}C.min^{-1}. La teneur en eau des solides est calculée à l'aide de la perte de masse entre 20 et 500 ^{o}C.

L'ATG peut être couplée à l'analyse des gaz émanants par spectrométrie de masse (ATG-MS) sur un dispositif Netzsch QMS 403 C, muni d'un analyseur quadripolaire QMA 200. L'ATG-MS est utilisée pour détecter la perte en eau ($\frac{m}{z}$ = 18).

Chapitre 3

Titrage des espèces en solution

3.1 Dosage spectrophotométrique du permanganate en solution

Le titrage de MnO_4^- en solution est effectué par spectrophotométrie UV-visible sur un appareil UVIKON XS BIO-TEK. L'absorbance de la solution est mesurée à la longueur d'onde de 525 nm correspondant au maximum d'aborption du permanganate. La concentration est alors déterminée à l'aide d'une courbe de calibration tracée au préalable :

$$\epsilon(525 \text{ nm}) = 2323 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$$

3.2 Titrage électrochimique des ions Mn^{2+} et MnO_4^- en solution

Dans le cas où des ions Mn^{2+} sont présents dans le surnageant, le titrage de Mn^{2+} et de MnO_4^- est effectué par voltampérométrie à l'aide d'une électrode tournante de platine comme électrode de travail. L'électrode de référence est soit une électrode au calomel saturé (E_{ECS} = 0,244 V/ENH), soit une électrode au sufate mercureux saturé (E_{ECS} = 0,658 V/ENH). La contre-électrode est constituée d'un fil de platine. La vitesse de rotation du disque de platine est de 400 tpm. La solution d'analyte est diluée dans la solution d'électrolyte support (acide nitrique 1 mol.L^{-1}) saturé par de l'argon après bullage de 20 min. Le titrage des ions MnO_4^- est effectué à l'aide d'un balayage linéaire de potentiel à 10 mV.s^{-1} de 1,4 à 0,7 V (ECS), puis le titrage des ions Mn^{2+} est effectué par un balayage de 0,5 à 1,5 V (ECS). Les courants limites de diffusion sont déterminés après correction du courant capacitif mesuré sur l'électrolyte seul, puis les concentrations sont évaluées à l'aide de courbes de calibration déterminées au préalable :

$$I_l \text{ (A)} = 1{,}86.10^{-1} \text{ [Mn}^{2+}\text{] (mol.L}^{-1}\text{)}$$

$$I_l \text{ (A)} = 6{,}34.10^{-2} \text{ [MnO}_4^-\text{] (mol.L}^{-1}\text{)}$$

Chapitre 4

Diffraction des Rayons X

4.1 Enregistrement des diagrammes

Une grande majorité des diagrammes de diffraction des rayons X a été enregistrée sur un diffractomètre Brücker D8 opérant en mode réflexion à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,54 Å), avec une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Les données sont collectées dans la gamme 8-70 $^o(2\theta)$ avec un pas de 0,05 ^{o} et un temps de comptage de 14 s.

Quelques diagrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1050/25 opérant en mode réflexion à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (partie III, figure 2.13(b) page 61 et diagrammes utilisés pour déterminer les diamètres de cristallite reportés figure 3.2(a) page 131). Les données sont collectées dans la gamme 8-80 ^{o} (2θ) avec un pas de 0,02 ^{o} et un temps de comptage de 10 s.

Les diagrammes décrits pour les échantillons de feitknechtite (partie IV, chapitre 4) ont été enregistrés sur diffractomètre Brücker D5000 opérant en mode réflexion à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre, entre 10 et 70 $^o(2\theta)$ avec un pas de 0,01 ^{o} et un temps de comptage de 35 s.

4.2 Détermination de la taille apparente des cristallites

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en DRX est liée à l'instrument, à l'effet de taille des domaines cristallins (« cristallites ») et aux effets de contrainte.[7]

La contribution instrumentale b_{inst} est due au caractère non-monochromatique de la radiation et à la dispersion angulaire du faisceau. Elle est déterminée en utilisant un diagramme enregistré dans les mêmes conditions pour un solide de référence (silicium) dont les domaines cristallins sont suffisamment grands pour pouvoir négliger l'élargissement de la raie dû à la poudre. Afin de ne conserver que l'information concernant l'échantillon, la correction de

Gauss est appliquée :[7]

$$b_{ech} = \sqrt{b_{exp}^2 + b_{inst}^2} \tag{4.1}$$

Le programme WinPLOTR permet d'ajuster le profile des raies à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne). Une fois déterminés le profil et en particulier les largeurs à mi-hauteur b_{exp} et b_{ech}, la largeur intégrale due à l'échantillon β_{ech} est calculée. Celle-ci est définie comme la largeur (en radian) d'un rectangle ayant la même aire et la même hauteur que le pic.

β_{ech} est liée aux effets de taille et de contrainte selon une relation du type :[7,8]

$$\beta_{ech} = \beta_{taille} + \beta_{contrainte} \tag{4.2}$$

$$= \frac{\lambda}{\epsilon_{hkl}\cos\theta} + \eta\tan\theta \tag{4.3}$$

$$\beta_{ech}\cos\theta = \frac{\lambda}{\epsilon_{hkl}} + \eta\sin\theta \tag{4.4}$$

Les effets de contrainte sont négligeables si une droite horizontale est obtenue avec le tracé de $\beta_{ech}\cos\theta = f(\sin\theta)$ pour des plans équivalents. Dans le cas général, la valeur de β_{ech} est calculée par extrapolation à $\sin\theta = 0$. Lorsque les contraintes sont négligeables, on obtient la relation suivante :[8]

$$\epsilon_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta_{ech}\cos\theta} \tag{4.5}$$

où ϵ_{hkl} est la taille apparente de cristallite dans une direction perpendiculaire au plan (hkl).[9] ϵ_{hkl} est une moyenne volumique de l'épaisseur de cristallite T_{hkl} dans la direction perpendiculaire à (hkl). La relation entre ϵ_{hkl} (valeur « apparente ») et T_{hkl} (grandeur « réelle ») dépend de la forme des particules, de la distribution de taille et du système cristallin.[8,9] Nous nous contentons de décrire dans l'ensemble du manuscrit la taille apparente ϵ_{hkl}.

Ce travail a été en particulier appliqué aux raies (110), (200), (220) et (310) dans le cas du cryptomélane (figure 3.2(a) page 131). Ces plans sont perpendiculaires à l'axe [001] des baguettes. La valeur ϵ_{hkl} correspond donc au diamètre apparent de cristallites allongés dans la direction [001].

Chapitre 5

Adsorption-désorption d'azote

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote sont menées sur un appareil ASAP 2010 Micrometrics à 77 K. Les échantillons sont préalablement dégazés pendant une nuit à 120 ^{o}C, sous une pression de 3 μm de mercure. La surface spécifique des échantillons (S_{BET}) est déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).[10,11]

L'étude des isothermes est effectuée par le tracé d'α-plots [11] en utilisant comme référence un échantillon macroporeux de pyrolusite, de surface S_{BET} = 15 m^2.g^{-1}, synthétisé par médiamutation (Li$^+$, $\frac{\mathrm{Mn^{VII}}}{\mathrm{Mn^{II}}} = \frac{20}{3}$, pH initial 1,3, 95 ^{o}C, 7 jours).

Chapitre 6

Microscopies électroniques

6.1 Microscopie électronique en balayage (SEM)

Une grande majorité des clichés de microscopie électronique en balayage (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) a été obtenue à l'Université Pierre et Marie Curie dans le Laboratoire des Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Ivry, sur un microscope Zeiss Ultra 55 (3 kV) équipé d'un analyseur à Dispersion d'Energie des Rayons X (Energy Dispersive X-ray Analysis, EDX) Brücker. Les échantillons, peu conducteurs, ont été préalablement métallisés à l'aide d'une fine couche de platine.

Les clichés présentés dans la partie V, chapitre 2 ont été obtenus à l'Université d'Orléans dans le Centre de Microscopie Electronique, sur un microscope Hitachi (2 kV) équipé d'un analyseur EDX Oxford. Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'aide d'une fine couche d'or.

6.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La morphologie et l'orientation des particules ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy, TEM) sur un microscope JEOL 100CX (100 kV) au Centre de Microscopie de l'UPMC, Paris. Les études en haute résolution (HRTEM) ont été menée à l'Université d'Orléans, au Centre de Microscopie Electronique, sur un appareil Philips CM20 (200 kV). Les échantillons sont préparés par évaporation d'une goutte de suspension aqueuse diluée sur une grille de cuivre sur laquelle un film de carbone a été préalablement déposé.

Les valeurs ainsi que les distributions de tailles décrites dans le manuscrit sont déterminées après avoir mesurer entre 100 et 200 particules. Des histogrammes ont été tracés afin de vérifier que les profils sont gaussiens. Les valeurs moyennes ont alors été reportées, avec une erreur estimée à 5 %. Les déviations standards sont utilisées comme indicateurs de la polydispersité des échantillons. Les clichés de diffraction électronique en aire sélection-

née (Selected Area Electron Diffraction, SAED) sont calibrés à l'aide d'un échantillon d'or comme référence. Les diagrammes SAED présentés dans la partie IV, chapitre 4, pour l'étude de la feitknechtite ont été enregistrés au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, Marcoussis, sur un microscope Philips CM20 (200 kV).

Les coupes ultra-fines ont été réalisées en encapsulant les échantillons dans une résine époxy. Après durcissement, les blocs ont été coupés à l'aide d'un appareil Ultracut Reichert Jung. Les coupes ont une épaisseur d'environ 70 nm.

Chapitre 7

Techniques de caractérisation des matériaux d'électrode

Le fonctionnement des batteries Li-ion est décrit schématiquement figure 7.1 pour la première batterie Li-ion commercialisée par Sony. L'électrode négative, anode en décharge, est constituée de graphite, tandis que l'électrode positive, cathode en décharge, est composée de l'oxyde lamellaire $LiCoO_2$. L'électrolyte est un liquide organique. En charge, les ions lithium sont désinsérés de l'électrode positive avec libération d'un électron (oxydation) et migrent vers l'électrode de graphite (flèche) où ils sont insérés de façon concomitante avec l'incorporation d'un électron (réduction). La décharge correspond au processus inverse. Dans le cas des dispositifs Li-ion, l'électrode positive est la source de lithium.

Au contraire, les batteries au lithium sont constituées d'une électrode négative en lithium, avec pour avantage une capacité spécifique importante et un potentiel très faible, donc une différence de potentiel éventuellement élevée aux bornes de la cellule. Néanmoins, le dépôt du lithium à la charge est mal contrôlé et conduit à la formation de dendrites qui posent des problèmes de sécurité (risques de court-circuits). Ces systèmes ne sont donc pas utilisés

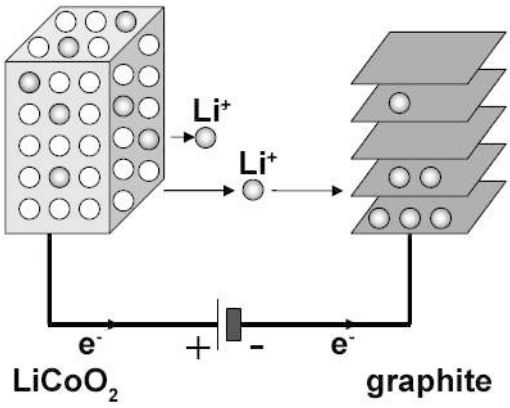


FIG. 7.1 – *Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Li-ion en charge.[12]*

à l'heure actuelle dans des dispositifs commerciaux rechargeables. Du fait de leur potentiel « relativement » élevé (entre 3 et 3,5 V par rapport à Li^+ / Li), les oxydes de manganèse sont étudiés comme électrodes positives. Il faut noter que l'ensemble des composés décrits dans ce manuscrit ne sont pas lithiés. Ils ne peuvent donc pas être incorporés dans des batteries Li-ion. Les études électrochimiques impliquent donc uniquement des batteries au lithium et procèdent d'une approche essentiellement fondamentale.

Plusieurs grandeurs électrochimiques sont utilisées dans le manuscrit :

- La *capacité* Q est la quantité de charge que la cellule peut stocker. Dans le manuscrit, c'est la capacité spécifique massique Q_m qui est généralement décrite, en Ah.g^{-1}.

$$Q_m = \frac{\mathcal{F} n \Delta x}{3600 m} = \frac{\mathcal{F} \Delta x}{3600 M}$$

  où $\mathcal{F}$ est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), n la quantité de matériau actif (mol), m la masse de matériau actif (g), M la masse molaire du composé actif (g.mol^{-1}), Δx le nombre de lithium échangé par unité formulaire du composé actif. La capacité spécifique volumique (mAh.L^{-1}) est aussi une grandeur importante, particulièrement pour l'élaboration de systèmes portatifs.
- L'*énergie* que le système peut stocker est déterminée en multipliant la capacité par le potentiel moyen de fonctionnement.
- La *puissance* est l'énergie fournie par unité de temps. Les puissances massique (W.g^{-1}) et volumique (W.L^{-1}) peuvent aussi être décrites.
- La *tenue en cyclage* est le nombre de cycles de charge-décharge qu'une cellule peut supporter sans que la capacité diminue de façon notable.
- La *polarisation* décrit la différence entre le comportement réel, soumis à des facteurs cinétiques, et le comportement décrit par la thermodynamique. Il existe ainsi un décalage entre le potentiel électrochimique réel E et le potentiel thermodynamique E_{th}. La polarisation $|E - E_{th}|$ dépend d'une part de la vitesse de migration du lithium au sein du solide « hôte », d'autre part de la résitance interne de la cellule.

7.1 Elaboration des cellules

Les études électrochimiques ont été menées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Amiens, dans des cellules Swagelok® à deux électrodes (figure 7.2). La contre-électrode (électrode négative), aussi électrode de référence, est une pastille de lithium métallique ($E^o(Li^+ / Li^0)$= -3,045 Volts / ENH). L'électrode de travail (électrode positive) est constituée de la poudre à étudier (85 % mass.) et de carbone SP (Carbon Black) (15 % mass.) qui confère au mélange une conductivité électronique suffisante. Le carbone SP est composé de sphères de 50 nm, avec $S_{BET} = 60$ m^2.g^{-1}. L'électrolyte est constitué de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthylène (DMC) en proportion volumique 1:1,

et de $LiPF_6$ à 1 mol.L^{-1}. Le séparateur est en fibre de verre. L'assemblage des cellules est effectué en boîte à gants sous atmosphère controlée d'argon. Les accumulateurs sont pilotés par des multi-potentiostats VMP (Biologic S.A., Claix, France).

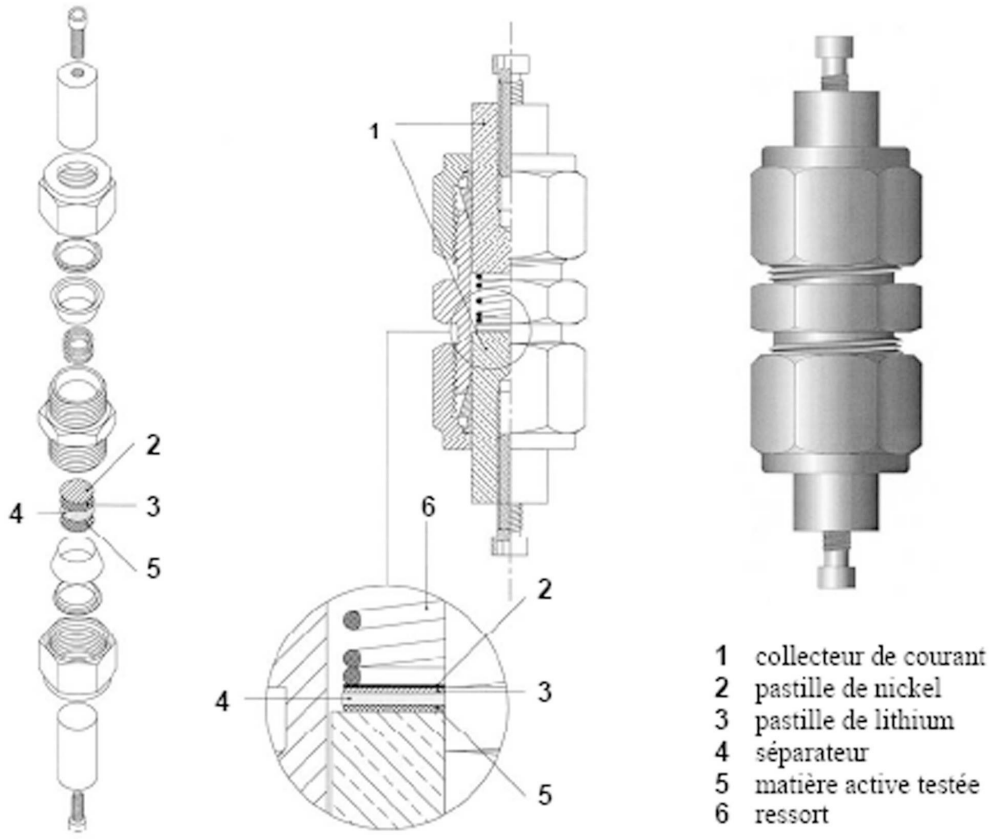


FIG. 7.2 – *Schéma d'une cellule Swagelok® utilisée pour les études électrochimiques.[12]*

7.2 Mode galvanostatique

Le mode galvanostatique est une technique de chronopotentiométrie à courant imposé. Le courant est fixé de façon à obtenir le régime souhaité. Un régime $C/10$ correspond à l'échange de 1 Li^+ en 10 heures par unité formulaire du composé actif. Un régime $C/20$ correspond à l'échange de 1 Li^+ en 20 heures. Une fois le courant imposé, l'évolution du potentiel est tracée en fonction du taux d'insertion Δx (ou de la capacité spécifique massique).

Deux mécanismes d'insertion peuvent être distingués :

- Une transition de type solution solide correspond à un solide monophasé. Le système est alors mono-variant, la variation du potentiel est monotone : décroissance en décharge, croissance en charge.
- Un mécanisme biphasé correspond à la coexistence de deux phases. La règle de Gibbs montre que la variance du système est nulle dans la gamme de taux d'insertion où

le mécanisme est biphasé. On observe alors un palier de potentiel sur les courbes galvanostatiques.

7.3 PITT

Le mode PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) est une méthode de chronoampérométrie à potentiel imposé. Le potentiel est fixé, le courant décroit en valeur absolue jusqu'à une valeur limite qui permet d'atteindre un régime de $C/100$. Les sauts de potentiel sont très faibles (10 mV). Lorsque la valeur limite du courant est proche de 0, le système se rapproche des conditions d'équilibre. Le profil des courbes de décroissance du courant à chaque palier donne des indications sur la cinétique du mécanisme.

- Une transition monophasée est limitée par la diffusion des ions au sein du matériau. La décroissance suit donc la loi de Cottrell.
- Une transition biphasée s'accompagne d'une courbe en « cloche » (le courant ne tend pas vers 0) si l'étape limitante est la cinétique de la transformation de phase, avec la progression d'un front de phase. Si l'étape limitante est la diffusion des ions au sein du matériau vers le front de phase, le profil se rapproche de celui d'une transition monophasée, avec un courant qui peut ne pas tendre vers 0.

7.4 DRX *in situ*

Une cellule électrochimique est munie à l'électrode positive d'une fenêtre en béryllium conductrice électronique et faiblement absorbante à la longueur d'onde des rayons X ($K\alpha$ Cu) (figure 7.3). Cette cellule est couplée à un diffractomètre Brüker D8 et reliée à un système

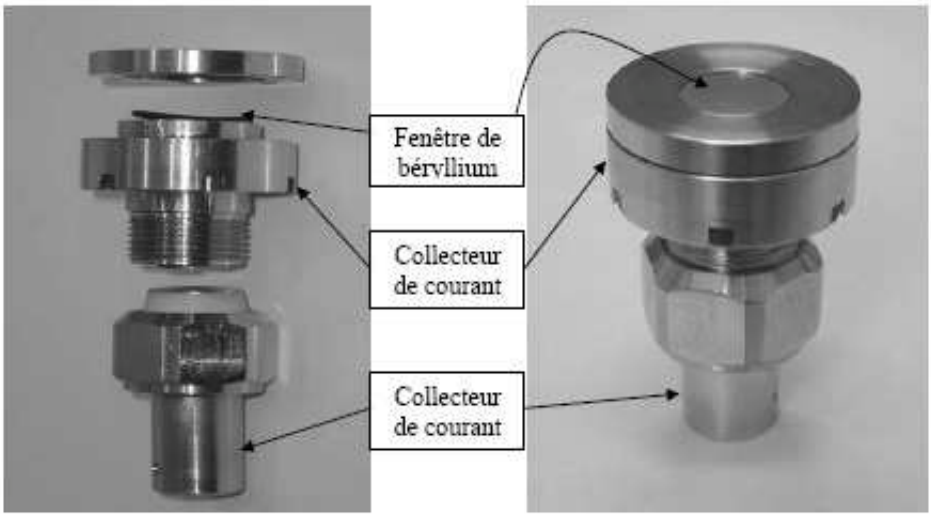


FIG. 7.3 – *Cellule électrochimique pour l'étude par diffraction des rayons X in situ.[12]*

MacPile (Biologic S.A., Claix, France) pour le cyclage électrochimique.

Bibliographie

[1] Overbeek, J.-T. G. *Advance of Colloid Science.* volume 3 Wiley: New York, **1950**.

[2] Pauling, L. *The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. J. Am. Chem. Soc.* **1929,** *51,* 1010.

[3] Brown, I. D.; Altermatt, D. *Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. Acta Cryst.* **1985,** *B41,* 244.

[4] Brown, I. D. *Geometry of O-H...O Hydrogen Bonds. Acta Cryst.* **1976,** *A32,* 786.

[5] Hiemstra, T.; Riemsdijk, W.; Bolt, G. H. *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid / Solution Interface of (hydr)oxides : a new approach. I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. J. Colloid Interf. Sci.* **1989,** *133,* 91.

[6] Hiemstra, T.; Venema, P.; Riemsdijk, W. *Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. J. Colloid Interf. Sci.* **1996,** *184,* 680-692.

[7] Klug, H. P.; Alexander, L. E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.* Wiley: New York, **1974**.

[8] Suryanarayana, C.; Grant Norton, M. *X-Ray Diffraction. A Practical Approach.* Plenum Press: New York, **1998**.

[9] Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. J. Appl. Cryst.* **1978,** *11,* 102-113.

[10] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc.* **1938,** *60,* 309.

[11] Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Sing, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids.* Academic Press, **1998**.

[12] Sudant, G. *Synthèse, Caractérisation et Propriétés Electrochimiques vis-à-vis du Lithium d'Oxydes divisés à base de Vanadium et de Titane,* thèse, Université de Picardie Jules Verne, **2004**.

Index

γ-MnO_2
- DRX, 57, 58, 62, 63, 88, 210
- morphologie, 64, 197, 211, 213, 214, 217
- mécanisme de formation, 110, 220
- protocole de synthèse, 51, 86
- structure, 28, 214, 215
- synthèse, 48, 54, 57, 58, 62, 63, 81, 82, 84, 88, 89
- transformation, 64, 84, 89, 110, 198
- électrochimie, 101
- énergie, 33

birnessite
- composition, 73
- contrôle de la morphologie, 181, 183, 184
- DRX, 54, 61, 62, 87, 93, 202
- morphologie, 54, 61, 88, 109, 203
- mécanisme de formation, 80, 83, 88, 186, 188, 206
- propriétés thermiques, 70
- protocole de synthèse, 51, 86, 91, 202
- structure, 31, 204
- synthèse, 49, 54, 61, 62, 87, 93, 95, 202
- transformation, 95
- électrochimie, 106, 190
- émcanisme de formation, 109
- énergie, 33, 83

cryptomélane
- composition, 76, 81, 82
- contrôle de la morphologie, 131–133, 136
- DRX, 58, 62, 64, 88, 202
- morphologie, 58, 88, 122, 197, 203
- mécanisme de formation, 109, 130, 135, 136, 198, 206
- propriétés thermiques, 74
- protocole de synthèse, 51, 86, 202
- relation structure / morphologie, 62
- structure, 30, 204
- synthèse, 48, 54, 58, 62, 64, 82, 83, 88, 89, 202
- électrochimie, 102, 157
- énergie, 33, 82, 83

feitknechtite
- composition, 143
- DRX, 56, 57, 88, 144
- morphologie, 56, 144
- mécanisme de formation, 80, 148, 151
- protocole de synthèse, 92
- SAED, 147
- structure, 27, 143
- synthèse, 57, 81, 83, 88
- transformation, 148

groutite
- DRX, 56, 139, 145, 216
- morphologie, 58, 216
- mécanisme de formation, 83
- protocole de synthèse, 51
- structure, 26
- synthèse, 54, 56
- transformation, 219
- énergie, 33

hausmannite

contrôle de la morphologie, 125
DRX, 93, 125
morphologie, 93, 121, 125
protocole de synthèse, 51, 91, 92
structure, 24
synthèse, 47, 54, 79, 93
électrochimie, 99

manganite
contrôle de la morphologie, 126, 140
DRX, 56, 58, 93, 126, 139, 216
morphologie, 58, 93, 121, 126, 139, 144, 211
mécanisme de formation, 83, 139, 148, 152
protocole de synthèse, 51, 92
relation structure / morphologie, 93
structure, 25
synthèse, 47, 54, 56, 93
électrochimie, 100
énergie, 33

pyrochroïte
DRX, 55
morphologie, 56, 109
protocole de synthèse, 51
structure, 23
synthèse, 36, 55, 79, 86, 109
transformation, 54, 55, 81, 87, 89, 90, 109

pyrolusite
composition, 82
contrôle de la morphologie, 153
DRX, 58, 62, 64, 155
electrochimie, 101, 159
morphologie, 58, 65, 122, 154, 155
mécanisme de formation, 110
protocole de synthèse, 51
relation structure / morphologie, 58
structure, 27
synthèse, 48, 54, 58, 62, 64, 81–84, 154, 155
électrochimie, 159
énergie, 33