

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

OPTIMISATION DE L'ÉLECTRODE POSITIVE À BASE DE DIOXYDE DE
MANGANÈSE POUR LES SUPERCONDENSATEURS ASYMÉTRIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

AXEL GAMBOU-BOSCA

MARS 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

À maman, papa et mes grands-mères

*« Une quête commence toujours par la chance du débutant. Et s'achève toujours par
l'épreuve du conquérant. »*

Paulo Coelho, « L'Alchimiste »

REMERCIEMENTS

En préambule de cette thèse, je tiens en premier lieu à remercier le Professeur Daniel Bélanger de l'Université du Québec à Montréal de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mon doctorat. De plus, je le remercie pour la qualité scientifique de ses conseils et son encadrement ponctué d'humour.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr. Frédéric Favier, directeur de recherche au CNRS, à l'Université Montpellier II pour avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux. J'associe également ces remerciements aux Professeurs Mohamed Siaj et Ricardo Izquierdo de l'Université du Québec à Montréal qui m'ont accompagné dans les différentes épreuves académiques du doctorat de chimie et dont les commentaires scientifiques ont également contribué à l'évolution du projet de recherche.

Je remercie vivement Gwenaél Chamoulaud pour les différentes formations de qualité sur les équipements de NanoQAM. NanoQAM est donc remerciée pour l'ensemble des instruments de caractérisation des matériaux qui ont contribué au succès de cette thèse.

Je souhaite remercier l'équipe du (CM)² de l'École Polytechnique de Montréal, Philippe Plamondon, Jean-Philippe Masse et Nicole MacDonald pour leur

aide et formation sur les instruments de microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons-X.

Je suis également très reconnaissant envers madame Lachance pour sa disponibilité, sa bonne humeur et son aide dans les différentes démarches administratives.

Je remercie toute l'équipe « Bélanger » qui a fait que cette thèse restera une belle aventure. Tout d'abord, Coco Zamparini et Monsieur Diby pour les moments inoubliables passés ensemble. Alban pour nos discussions scientifiques et les souvenirs d'un congrès à Cancún. Et puis, l'ensemble de l'équipe, Alexis, Nicolas, Diby, Alban, Bibi, Ana, Galyna, Jackie, Alexandre, Julia, Greg, Steven et tous les stagiaires pour leur aide et la bonne ambiance tant au labo qu'à l'extérieur.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont contribué aux conditions optimales pour la réalisation de ma thèse soit par des conseils scientifiques ou pour les bières au Bénélux et les matchs du Canadien de Montréal. Merci à Shirba, aux groupes Claverie et Schougaard.

Christian, Kels, les 3 fantastiques (Katia, Kankou et Thomas), merci pour votre soutien et vos encouragements pendant toutes ces années.

Et bien sûr, il y a ceux qui m'ont toujours donné leur support inconditionnel dans les moments les plus heureux comme dans les plus durs, et qui ont donc joué un rôle important dans le succès de cette thèse.

Suzan, Norris, Ulrich et Eunice, je vous aime.

Un grand merci à mes parents, Albert et Lydie sans qui je n'y serai jamais arrivé. Toute mon affection et mon éternelle reconnaissance pour votre soutien tout au long de ces 22 années sur les bancs scolaires.

Je réserve une pensée toute particulière à Cassandra qui m'a toujours soutenu et supporté dans toutes les phases de mon doctorat.

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »

Albert Einstein.

L'utilisation du dioxyde de manganèse allie théorie et pratique. Rien ne fonctionne comme on l'aurait voulu ; mais personne ne sait pourquoi.

RESUME

Le dioxyde de manganèse est caractérisé par une capacité théorique de 1233 F g^{-1} , il est peu coûteux et respectueux de l'environnement. Il suscite un grand intérêt comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs asymétriques en raison de son comportement pseudocapacitif et de sa fenêtre de stabilité de potentiel électrochimique complémentaire à l'électrode de carbone activé en électrolyte aqueux. L'avantage principal de cette combinaison réside dans l'augmentation de la tension de cellule (2 V) et à l'utilisation d'un électrolyte aqueux neutre. Ceci va permettre l'augmentation de la densité d'énergie du système. Cependant, la mauvaise conductivité électronique et ionique du dioxyde de manganèse conduit à des performances électrochimiques qui correspondent à 20 % de la capacité théorique de l'oxyde métallique utilisé dans la préparation des électrodes composites.

L'objectif de cette thèse a été en premier lieu d'étudier l'influence des différents composants sur les propriétés physiques, morphologiques et les performances électrochimiques des électrodes composites à base de MnO_2 . Pour ce faire, l'effet de l'ajout de l'additif conducteur à base de carbone dans le mélange mécanique, l'effet de la déposition du MnO_2 sur le support de carbone, et enfin, l'influence de la taille des particules de MnO_2 sur son accessibilité électrochimique ont constitué nos principaux axes de recherches afin d'évaluer les conditions optimales pour une amélioration des performances électrochimiques. Finalement, différentes approches, parfois nouvelles ou revisitées, ont été envisagées. Les différentes combinaisons réalisées ont été entièrement discutées. Toutefois, l'ensemble des résultats demeure dans la gamme de valeurs rapportées dans la littérature pour les électrodes composites à base de poudre de dioxyde de manganèse.

Mots clés : Supercondensateurs électrochimiques ; MnO_2 ; carbones ; électrolytes aqueux ; enrobage de carbone ; voltamétrie cyclique ; spectroscopie d'impédance électrochimique ; spectroscopie Raman ; microscopie électronique à balayage ; analyse thermogravimétrique ; mesure de surface BET ; diffusion dynamique de la lumière.

ABSTRACT

Manganese dioxide is characterized by a theoretical specific capacitance of about 1233 F g^{-1} which is far from being experimentally attainable. Even for very thin film ($< 100 \text{ nm}$) and very low mass ($< 100 \text{ }\mu\text{g}$) loading of MnO_2 , the specific capacitance rarely exceeds 1000 F g^{-1} . On the other hand, in the case of a thicker composite electrode and higher loading of MnO_2 , the electrochemically addressable material is commonly in the 10 to 20 % range. Since most of the studies dealing with MnO_2 were aimed at improving the specific capacitance of electrode, little effort has been given to the role played by each of the composite electrode components

In this work, the effect of the composite electrode components on the physical, morphological and electrochemical performances has been fully investigated and discussed. The effect of the addition of carbon additive in the mechanical mixing used for the composite electrode preparation, the changes in properties that occurs on the carbon used to spontaneously reduce permanganate ions for the deposition of high loading of MnO_2 , and the effect of manganese dioxide particles size on its electrochemical accessibility have been the main topics investigated in this thesis. Finally, after gaining more knowledge about the limitation of the different combination, some approaches to increase the low utilization of manganese dioxide material have been proposed and fully discussed. Nevertheless, the capacitance values reported in this work do not demonstrate a large improvement of MnO_2 electrochemical accessibility, but these values are in good agreement with those reported in literature for thick MnO_2 composite electrodes.

Keywords : Electrochemical supercapacitor ; MnO_2 ; carbons ; aqueous electrolytes ; carbon coating ; cyclic voltammetry ; electrochemical impedance spectroscopy ; Raman spectroscopy ; scanning electron microscopy ; N_2 gas-adsorption measurement ; thermogravimetric analysis ; dynamic light scattering.

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	vi	
ABSTRACT	vii	
LISTE DES FIGURES.....	xiii	
LISTE DES TABLEAUX.....	xxi	
INTRODUCTION	1	
CHAPITRE I		
BIBLIOGRAPHIE-ÉTAT DE L'ART		
1.1 Intérêt des supercondensateurs électrochimiques.....	8	
1.1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie.....	8	
1.1.2 Énergie et puissance spécifique.....	8	
1.1.3 Dispositifs de stockage de l'énergie.....	9	
1.1.4 Historique et applications des supercondensateurs électrochimiques.....	11	
1.2 Types de supercondensateurs électrochimiques	14	
1.2.1 Processus de stockage électrochimique des charges	14	
1.2.2 Supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLCs)	20	
1.2.3 Vers l'hybridation des supercondensateurs.....	38	
1.3 MnO ₂ , électrode positive pour les supercondensateurs asymétriques	45	
1.3.1 Poudres de MnO ₂	48	
1.3.2 Exemples d'approches pour augmenter les performances électrochimiques.....	56	
1.4 Objectifs de la thèse.....	59	
CHAPITRE II		
EFFET DE LA NATURE DU CARBONE SUR LES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES ET LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES.....		62
2.1 Introduction.....	62	
2.1.1 Additifs conducteurs et morphologie de l'électrode	64	

2.1.2	Stratégies proposées	67
2.1.3	Résumé de l'article.....	68
2.2	Article 1. Effect of the formulation of the electrode on the pore texture and electrochemical performance of manganese dioxide-based electrode for application in hybrid electrochemical capacitor	69
2.2.1	Abstract	69
2.2.2	Introduction.....	70
2.2.3	Experimental section.....	72
2.2.4	Results and discussion.....	75
2.2.5	General discussion.....	92
2.2.6	Conclusion.....	96
2.2.7	Acknowledgements	97
2.2.8	References	97
2.2.9	Electronic Supplementary information	101
2.3	Résultats complémentaires	104
2.3.1	Mesure d'angle de contact.....	104
2.3.2	Effet des additifs conducteurs	106
2.4	Conclusion du chapitre	119
CHAPITRE III		
ÉTUDE DE FILMS COMPOSITES À BASE DE DIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉPARÉS PAR RÉDUCTION D'IONS PERMANGANATE EN PRÉSENCE DE CARBONE CONDUCTEUR.....		
3.1	Introduction.....	123
3.1.1	Dépôt spontané de MnO ₂ sur carbone.....	124
3.1.2	Stratégies proposées	127
3.1.3	Résumé de l'article.....	128
3.2	Article 2. Chemical Mapping and Electrochemical Performance of Manganese Dioxide/Activated Carbon Based Composite Electrode for Asymmetric Electrochemical Capacitor.....	129
3.2.1	Abstract	129
3.2.2	Introduction.....	130
3.2.3	Experimental Section	132

3.2.4 Results and discussion.....	135
3.2.5 Conclusion.....	151
3.2.6 Acknowledgements	152
3.2.7 References	152
3.3 Résultats complémentaires	156
3.4 Conclusion sur le chapitre	159
CHAPITRE IV	
EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR L'UTILISATION	
ÉLECTROCHIMIQUE DU DIOXYDE DE MANGANÈSE	
4.1 Introduction.....	164
4.1.1 Préparation de MnO ₂ nanoarchitecturé	165
4.1.2 Stratégie proposée	166
4.1.3 Résumé de l'article.....	166
4.2 Article 3. Electrochemical accessibility of porous submicron MnO ₂ spheres as active electrode materials for electrochemical capacitors	168
4.2.1 Abstract	168
4.2.2 Introduction	169
4.2.3 Experimental	170
4.2.4 Results and discussion.....	175
4.2.5 Conclusion.....	195
4.2.6 Acknowledgements	195
4.2.7 References	196
4.3 Supplementary data.....	204
4.3.1 Experimental section.....	204
4.3.2 Supplementary figures and analysis.....	205
4.4 Conclusion sur le chapitre	208
CHAPITRE V	
OPTIMISATION DE L'ÉLECTRODE COMPOSITE DIOXYDE DE	
MANGANESE-CARBONE-LIANT.....	
5.1 Introduction.....	210
5.2 Effet du cation bivalent sur les performances électrochimiques	211

5.2.1	Introduction	211
5.2.2	Partie expérimentale	213
5.2.3	Résultats et discussion.....	213
5.2.4	Conclusion.....	228
5.3	Modification de la porosité de l'électrode composite par NH_4HCO_3	230
5.3.1	Introduction	230
5.3.2	Partie expérimentale.....	231
5.3.3	Résultats et discussion.....	231
5.3.4	Conclusion.....	239
5.4	Utilisation d'un liant superabsorbant lié de façon covalente à l'additif conducteur.....	240
5.4.1	Introduction	240
5.4.2	Partie expérimentale	242
5.4.3	Résultats et discussion.....	243
5.4.4	Conclusion.....	248
5.5	Préparation de nanoparticules sphériques d'oxyde de manganèse recouvertes d'un enrobage de carbone.....	250
5.5.1	Introduction	250
5.5.2	Partie expérimentale.....	251
5.5.3	Résultats et discussion.....	252
5.5.4	Conclusion.....	260
5.6	Conclusion du chapitre	262
CHAPITRE VI		
DISCUSSION GENERALE		263
6.1	Introduction.....	263
6.2	Amélioration de l'accessibilité ionique	265
6.2.1	Moduler le volume poreux de l'électrode	269
6.2.2	Nature du cation dans l'électrolyte aqueux	270
6.2.3	Amélioration du caractère hydrophile de l'électrode	272
6.3	Amélioration de la conductivité électronique.....	274
6.3.1	Influence du carbone conducteur	277

6.3.2 Dépôt spontané de dioxyde de manganèse à la surface du carbone.....	280
6.3.3 Enrobage de carbone sur MnO ₂	281
6.4 Conclusion	283
CONCLUSIONS GENERALES	286
REFERENCES	

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1	Diagramme de Ragone pour les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. D'après ⁸ 10
1.2	Principe de fonctionnement a) démarrage d'un véhicule hybride à partir de supercondensateur et b) récupération de l'énergie au freinage. D'après ²⁷ 12
1.3	Exemples d'applications de supercondensateurs a) Tramway équipé du système MITRAC ²⁹ , b) Bateau électrique à base de supercondensateurs ³¹ et c) Supercondensateur structural à base de silice résistant au poids d'un ordinateur ³⁰ 13
1.4	a) Évolution du potentiel en fonction de la charge pour un comportement faradique idéal et b) voltamétrie cyclique de Ni(OH) ₂ /NiOOH. 15
1.5	Schéma d'un condensateur plan..... 16
1.6	a) Évolution du potentiel en fonction de la charge et b) voltamétrie cyclique pour un comportement capacitif idéal..... 17
1.7	a) Schématisation du comportement pseudocapacitif du dioxyde de manganèse MnO ₂ et b) Voltamogramme cyclique schématique du MnO ₂ dans K ₂ SO ₄ 0,1 M. La partie supérieure (courbe rouge) correspond à l'oxydation du Mn (III) en Mn (IV) et la partie inférieure (courbe bleue) traduit la réduction du Mn (IV) en Mn (III). La forme rectangulaire associée, menant à un stockage pseudocapacitif. D'après ³⁴ 20
1.8	Modèle de la double couche de Helmholtz, a) Compensation électrostatique des charges, b) variation du potentiel électrostatique, ϕ , avec la distance x , c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après ³⁵ 21
1.9	Modèle de la double couche de Gouy-Chapman, a) Distribution des ions dans la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la concentration, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel, montrant un minimum au point de charge nulle E_z . D'après ³⁵ 23

1.10	Modèle de Stern de la double couche, a) Distribution des ions dans la couche compacte et la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la distance, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après ³⁵	24
1.11	Modèle de la double couche de Grahame pour une électrode au mercure a) Distribution des ions dans la couche compacte et la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la distance, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après ³⁵	25
1.12	a) Schématisation d'un supercondensateur chargé et b) Comparaison du profil de potentiel entre un EDLC et une batterie. D'après ⁴⁴	27
1.13	Représentation du profil de potentiel dans un supercondensateur chargé.	28
1.14	Voltamogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux activé dans 3 M H_2SO_4 (aq) et 1 M TEABF ₄ dans l'acétonitrile à 100 mV s ⁻¹ . D'après ⁴³	29
1.15	Schéma illustrant la structure poreuse d'un carbone activé. D'après ⁴⁵	31
1.16	Évolution de la capacité gravimétrique avec la surface spécifique mesurée par BET. D'après ⁵⁰	32
1.17	Représentation de l'accès des ions dans les micropores. D'après ⁴⁵	33
1.18	Représentation de l'évolution de la tension de cellule maximale U_{max}^{EDLC} d'un dispositif symétrique durant sa charge, relative à la fenêtre de potentiel maximale de l'électrolyte $U_{max}^{électrolyte}$. D'après ⁵²	35
1.19	Comparaison des domaines de stabilité des différents électrolytes utilisés dans les supercondensateurs : aqueux, organique et liquide ionique. D'après ⁷⁰	37
1.20	Représentation de la voltamétrie cyclique d'un supercondensateur hybride carbone/PbO ₂ dans 1 M H_2SO_4 . D'après ¹⁰	42
1.21	Représentation de la voltamétrie cyclique dans 0,5 M K_2SO_4 a) d'un supercondensateur symétrique MnO ₂ /MnO ₂ et b) supercondensateur asymétrique carbone/MnO ₂ . D'après ¹⁰	44
1.22	Images MEB de MnO ₂ amorphe a) séché à 50 °C sous air, b) traitement thermique à 200 °C, c) traitement thermique à 300 °C ¹² et d) MnO ₂ préparé par co-précipitation. D'après ⁸³	49
1.23	Schéma des différentes structures cristallographiques de MnO ₂ , avec les plans cristallins et les distances pour a) birnessite, b) spinelle, c-e) cryptomélanes et f) OMS-5. D'après ⁹⁸	52

1.24	Évolution de la capacité en fonction de la surface BET pour MnO ₂ cristallin et MnO ₂ amorphe. D'après ⁸³	54
1.25	Comparaison entre la capacité spécifique, la conductivité ionique et la surface BET pour différentes structures de MnO ₂ . D'après ⁸⁹	55
2.1	Profils d'intrusion de mercure des films composites a) avec différentes proportions de noirs de carbone (L6) et b) utilisant le carbone avec et sans broyage. D'après ¹³⁰	65
2.2	Méthodologie proposée.....	68
2.3	SEM micrographs at different magnifications of a) as-prepared MnO ₂ , b) 90 wt% MnO ₂ -10 wt% PTFE, c) as-received acetylene black, d) as-received Black Pearls, e) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% AB-10 wt% PTFE, f) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% BP-10 wt% PTFE.....	76
2.4	Measured and calculated BET specific surface area as a function of MnO ₂ loading of, a) MnO ₂ -BP-PTFE and b) MnO ₂ -AB-PTFE composite electrodes.	79
2.5	Pore size distributions of a) MnO ₂ ; BP, 60 wt% MnO ₂ -30 wt% BP-10 wt% PTFE and b) MnO ₂ ; AB, 60 wt% MnO ₂ -30 wt% AB-10 wt% PTFE composite electrodes.....	80
2.6	Cyclic voltammograms in 0.65 M K ₂ SO ₄ at different scan rates of a) 90 wt% MnO ₂ -10 wt% PTFE and inset CV at $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, b) 90 wt% BP -10 wt% PTFE and c) 90 wt% AB-10 wt% PTFE. See Table 2.1 for MnO ₂ loading.	82
2.7	Cyclic voltammograms in 0.65 M K ₂ SO ₄ of a) electrode with different amount of MnO ₂ - BP-PTFE at scan rate = 2 mV s^{-1} , b) electrode with different amount of MnO ₂ -AB-PTFE at scan rate = 2 mV s^{-1} and c) a 60 wt% MnO ₂ -30 wt% carbon (AB or BP)-10 wt% PTFE composite electrode at scan rate= 100 mV s^{-1} . See Table 2.1 for MnO ₂ loading.....	83
2.8	Cyclic voltammograms of a composite electrode with 70 wt% MnO ₂ -20 wt% Carbon (AB or BP)-10 wt% PTFE measured in 0.65 M K ₂ SO ₄ at 20 mV s^{-1} a) with BP as carbon additive b) with AB as carbon additive. The cyclic voltammograms were recorded with one electrode by gradually increasing the positive potential limit from 0.9 to 1.6 V. Ten cycles were recorded for each positive potential limit and the cycle voltammogram for the 10 th cycle is shown in all cases.....	85
2.9	Variation of the specific capacitance (a, c and e) and areal capacitance (b, d and f) as a function of scan rate for: (a and b) two 90 wt% MnO ₂ -10 wt% PTFE composite electrodes with different thicknesses, (c and d)	

	60 wt% MnO ₂ -30 wt% BP-10 wt% PTFE, (e and f) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% AB-10 wt% PTFE. See Table 2.2 for the material loading of the electrodes.	87
2.10	Variation of the specific capacitance as a function of scan rate for a) 90 wt% BP-10 wt% PTFE and 90 wt% AB-10 wt% PTFE, b) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% (BP or AB)-10 wt% PTFE, c) Plotted relative capacitance as a function of scan rate of 60 wt% MnO ₂ -30 wt% (BP or AB)-10 wt% PTFE; d) SC by mass of MnO ₂ , e) SC for electrodes with different amount of AB, f) SC for electrodes with different amount of BP.	91
2.11	(Scheme 1) Schematic representation of the electrochemically addressable material of different composite electrodes.....	95
2.12	SEM micrographs of a) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% AB-10 wt% PTFE, and b) 60 wt% MnO ₂ -30 wt% BP-10 wt% PTFE.	102
2.13	Variation of Coulombic efficiency of 60 wt% MnO ₂ -30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes for different positive potential limit used during the cyclic voltammetry measurements.....	103
2.14	a) Constant current charge/discharge curves at a current of 1 A g ⁻¹ of 60 wt% MnO ₂ -30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes and b) variation of the specific capacitance of 60 wt% MnO ₂ -30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes. The electrolyte for the experiments was a 0.65 M K ₂ SO ₄ aqueous solution.	103
2.15	Mesures d'angle de contact pour des électrodes composites, a) MnO ₂ -PTFE (90 :10), b) AB-PTFE (90 :10), c) BP-PTFE (90 :10), d) MnO ₂ -AB-PTFE (60 :30 :10) et e) MnO ₂ -BP-PTFE (60 :30 :10).....	105
2.16	Voltamogrammes cycliques dans 0,65 M K ₂ SO ₄ à différentes vitesses de balayage (2 à 200 mV s ⁻¹) pour des électrodes composites de composition (60 :30 :10) : a) MnO ₂ -NTC-PTFE, b) a) MnO ₂ -VGCF-PTFE et c) MnO ₂ -Vulvan-PTFE.	107
2.17	Variation de la capacité spécifique (F g ⁻¹) en fonction de la vitesse de balayage pour les différentes électrodes composites MnO ₂ -C-PTFE (60 :30 :10).....	109
2.18	Circuit équivalent RC de Randles.....	111
2.19	Spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différentes électrodes composites MnO ₂ -C-PTFE (60 :30 :10) à 0,4 V vs Ag/AgCl.	112

2.20	Images MEB des poudres a) nanotubes de carbone NTC, b) carbone VGCF, c) carbone Vulcan et d) MnO ₂ -NTC-PTFE (60 :30 :10).....	115
2.21	Distribution du volume poreux en fonction de la largeur des pores : a) BP, b) AB, Vulcan, NTC et VGCF, et c) MnO ₂ , NTC et MnO ₂ -NTC-PTFE (60 :30 :10).....	118
2.22	Modèle de l'électrode composite avec des additifs conducteurs a) type noir d'acétylène (AB) et b) type nanotubes de carbone (NTC).	122
3.1	Méthodologie proposée. D'après ⁹³	128
3.2	(Scheme 1) Schematic diagram of the MnO ₂ @BP nanocomposite synthesized by chemical precipitation.	137
3.3	XRD patterns of BP, MnO ₂ and MnO ₂ @BP.	138
3.4	a) TGA and b) derivative thermogravimetric (DTG) curves of MnO ₂ , Black Pearls and their composites.	139
3.5	a) N ₂ adsorption isotherms of BP, MnO ₂ , MnO ₂ @BP and MnO ₂ /BP, b) Cumulated surface area vs. pore width of BP, MnO ₂ , MnO ₂ @BP and MnO ₂ /BP, c) Cumulated volume vs. pore width of BP, MnO ₂ , MnO ₂ @BP and MnO ₂ /BP, and d) Pore size distribution (dV/dW, d(volume)/d(pore size)) BP, MnO ₂ , MnO ₂ @BP and MnO ₂ /BP....	141
3.6	SEM micrographs of (a and b) pristine BP and (c and d) MnO ₂ @BP nanocomposite prepared by mixing 100 ml of an aqueous solution containing 3.68 g of manganese (II) acetate and 1 g of carbon black with a 60 ml aqueous solution containing 1.58 g of potassium permanganate (VII), at 25 °C.....	143
3.7	Raman spectra obtained with different laser power; a) 10 % for pristine AB and BP, b) 1, 5 and 10 % for pristine MnO ₂ , c) 1, 5 and 10 % for MnO ₂ @BP and d) 1, 5 and 10 % for MnO ₂ /BP.	145
3.8	Optical micrographs of a) MnO ₂ @BP-PTFE and b) MnO ₂ /BP-PTFE. Raman mappings recorded in the 20 μm × 20 μm area of the composites electrodes, c) MnO ₂ deposited on carbon, d) BP as carbon support.....	146
3.9	Color varying Raman maps obtained by plotting I _{Mn3O4} /I _G of (a and c) MnO ₂ @BP-PTFE, and (b and d) MnO ₂ /BP-PTFE.	148
3.10	Semi-qualitative conductivity Raman map recorded in the 20 × 20 μm ² area of the composite electrodes a) MnO ₂ @BP-PTFE and b) MnO ₂ /BP-PTFE.....	149

3.11	a) Cyclic voltammograms at different scan rates for a $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$; b) Plot of specific capacitance as a function of scan rate for $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$ and $\text{MnO}_2/BP\text{-PTFE}$ electrodes; c) Plot of the relative specific capacitance (vs. that obtained at 2 mV s^{-1}) as a function of scan rate for $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$ and $\text{MnO}_2/BP\text{-PTFE}$ electrodes.....	151
3.12	Images MEB des poudres composites, a) $\text{MnO}_2@NA$, b) $\text{MnO}_2@BP$ et c) $\text{MnO}_2@NTC$; et d) thermogramme de $\text{MnO}_2@NTC$	157
3.13	Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage pour les électrodes composites préparées avec 10 % en masse de PTFE, a) $\text{MnO}_2@NA$, b) $\text{MnO}_2@BP$ et c) $\text{MnO}_2@NTC$; et d) évolution de la capacité spécifique des électrodes avec la vitesse de balayage.....	159
4.1	XRD patterns of $PMnO_2$ and $218SMnO_2$	176
4.2	SEM micrographs of pristine powders a) $PMnO_2$, b) $451SMnO_2$, c) $218SMnO_2$ and d) $195SMnO_2$	178
4.3	SEM micrographs of composite electrodes a) $PMnO_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%), b) $451SMnO_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%), $218SMnO_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%) and $195SMnO_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%).....	180
4.4	a) N_2 gas adsorption-desorption isotherm of $PMnO_2$ and $218SMnO_2$ and b) pore size distribution (dV/dW , d (volume)/ d (Pore size) vs. pore width) of $PMnO_2$, $451SMnO_2$, $218SMnO_2$ and $195SMnO_2$	184
4.5	a) CV curves at different scan rates for composite electrode $218SMnO_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10), and b) Plot of the specific capacitance as a function of the scan rate for $PMnO_2$, $451SMnO_2$, $218SMnO_2$ and $195SMnO_2$, composite electrodes prepared with 30 wt% CNT and 10 wt% PTFE and c) capacitance retention $C\%$ as a function of scan rate. .	188
4.6	Variation of the specific voltammetric charge q^* for various MnO_2 composite electrodes with respect to the sweep rates v , a) extrapolation of q^* to $v = \infty$ from the $q^* = f(v^{-1/2})$ plot gives the specific outer charge q_{O^*} (charge on the most accessible active surface); b) extrapolation of q^* to $v = 0$ from the $1/q^* = f(v^{1/2})$ plot gives the specific total charge q_T^* (charge related to the whole active surface).	191
4.7	Nyquist plots at 0.4 V vs Ag/AgCl of $PMnO_2$, $451SMnO_2$, $218SMnO_2$ and $195SMnO_2$, composite electrodes prepared with 30 wt% CNT and 10 wt% PTFE.....	194

5.1	Schéma de l'insertion des cations, suivie de la réduction de Mn (IV) en Mn (III) a) cation monovalent C^+ (Li^+ , Na^+ et K^+) et b) cation bivalent (Ca^{2+}). D'après ¹⁶⁸	212
5.2	Voltamogrammes cycliques à 2 mV s^{-1} de MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) dans : a) 5 M $LiNO_3$, 1 M Na_2SO_4 et 0,65 M K_2SO_4 ; b) 0,5 M $LiNO_3$ et 0,5 M $Ca(NO_3)_2$; c) 0,5 M $Ca(NO_3)_2$; et d) 0,5 M $Ca(NO_3)_2$ et 0,5 M $LiNO_3$	217
5.3	Évolution de la capacité spécifique dans différents électrolytes (a, c et e) pour l'électrode composite MnO_2 -NA-PTFE et (b, d et f) par masse de matière active C_{MnO_2}	224
5.4	Diagrammes de Nyquist de MnO_2 -AB-PTFE (60 :30 :10) pour : a) à différents potentiels dans 0,5 M $LiNO_3$; b) à différents potentiels dans 0,5 M $Ca(NO_3)_2$; c) à 0,4 V dans 0,5 M $LiNO_3$ et 0,5 M $Ca(NO_3)_2$; et d) à 0,4 V dans 5 M $LiNO_3$, 1 M Na_2SO_4 et 0,65 M K_2SO_4	228
5.5	Création d'un réseau poreux dans un film composite par utilisation de motifs à base de NH_4HCO_3 . D'après ¹⁷⁸	230
5.6	Diffractogramme des rayons-X pour les différents films composites.	232
5.7	Images MEB des films composites MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) (a et c) non-modifié et (b et d) modifié après décomposition de NH_4HCO_3	233
5.8	Distribution du volume poreux en fonction de la largeur des pores pour MnO_2 -NA-PTFE non modifié et modifié.....	236
5.9	Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage dans 0,5 M $LiNO_3$ pour MnO_2 -NA-PTFE a) non modifié et b) modifié.	237
5.10	a) Évolution de C_{MnO_2} en fonction de la vitesse de balayage pour MnO_2 -NA-PTFE non modifié et modifié et b) Évolution de la rétention de C_{MnO_2} en fonction de la vitesse de balayage pour MnO_2 -NA-PTFE non modifié et modifié. Dans 0,5 M $LiNO_3$	238
5.11	Mécanisme réactionnel a) greffage de l'initiateur b) SI-ATRP pour l'acide polyacrylique. D'après ²⁰⁵	242
5.12	Spectres IR du noir d'acétylène brut (NA), le (bromoéthyl)benzène covalentement lié au noir d'acétylène (NA/Br) et l'acide polyacrylique greffé au noir d'acétylène (NA/APA).....	243

5.13	Images MEB des poudres (a et b) et des électrodes préparées avec le noir d'acétylène brut ou modifié, MnO ₂ et le PTFE (c à h).	245
5.14	C _{MnO₂} en fonction de la vitesse de balayage pour MnO ₂ -NA-PTFE (60 :30 :10), MnO ₂ -NA/APA-PTFE (60 :29/10 :1) dans 0,65 M K ₂ SO ₄	248
5.15	Images MEB pour a et b) MnO ₂ , c) MnO _x , d) MnO _x @C15, e) MnO _x @C80 et f) MnO _x @C270.	253
5.16	Diffractogrammes des rayons-X pour a) MnO _x @C15, b) MnO _x @C80 et c) MnO _x @C270.	254
5.17	Courbes ATG pour a) MnO ₂ sous air : échantillon (1), sous hélium : échantillon (2), après un traitement isothermale à 800 °C pendant 1 h sous He, mesuré sous air : échantillon (2') et b) MnO _x sous air et hélium. .	256
5.18	Courbes ATG pour a) MnO _x @C15 avant (MnO _x @glucose) et après le traitement thermique et b) MnO _x , MnO _x @C15, MnO _x @C80 et MnO _x @C270.	258
5.19	a) Évolution du voltamogramme cyclique du 10 au 500 ^e cycle dans 0,65 M K ₂ SO ₄ à 2 mV s ⁻¹ et b) variation de la capacité spécifique par masse totale de l'électrode composite avec la vitesse de balayage, à partir du 500 ^e cycle ; pour MnO _x @C270-NTCs-PTFE (60 :30 :10) et comparaison avec MnO ₂ -NTCs-PTFE (60 :30 :10).	259
5.20	Composition à l'équilibre thermodynamique du mélange entre MnO ₂ et le carbone en fonction de la teneur en carbone à 25, 75 et 150 °C à pression atmosphérique. D'après ²²⁷	261
6.1	Problématique et objectifs de la thèse.....	265
6.2	Image MET du composite montrant les trois interfaces LiMnPO ₄ , LiFePO ₄ et le dépôt de carbone. L'analyse dispersive en énergie (EDX) est présentée dans l'encadré. D'après ²³³	282

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Principales caractéristiques des condensateurs, des supercondensateurs et des batteries. D'après ²⁴	10
1.2 Données électrochimiques d'électrodes composites à base de poudres de MnO ₂ amorphe. D'après ⁸³	51
2.1 List of investigated materials and electrodes with their composition, specific surface area, and conductivity.	78
2.2 Composition of composite electrodes and their physical and electrochemical characteristics.....	90
2.3 Composition des électrodes et performances électrochimiques.	110
2.4 Valeurs calculées de R_{tc} , C_{dl} et C_s à partir des courbes de Nyquist.	113
2.5 Liste des matériaux utilisés avec la taille des particules obtenue par MEB, la surface spécifique et le volume poreux obtenus respectivement par les méthodes BET et DFT Monte-Carlo.	116
3.1 List of investigated materials with their composition, specific surface areas and microporous volume.	140
3.2 Physical and electrochemical characteristics.	149
4.1 List of investigated materials with their size, specific surface area and porous volume.	179
4.2 Physical characteristic and electrochemical performance from cyclic voltammetry.	186
4.3 Physical characteristic and specific voltammetric charges of MnO ₂	191
4.4 Physical characteristic and electrochemical performance from Electrochemical impedance spectroscopy.	194

5.1	Valeurs de la taille des cations (K^+ , Na^+ , Li^+ et Ca^{2+}), de concentrations et de conductivités ioniques pour différents électrolytes aqueux à 20 °C.	214
5.2	Capacités spécifiques de l'électrode composite dans différents électrolytes.	219
5.3	Valeurs calculées de R_s , R_{tc} , C_{dl} et C_s à partir des courbes de Nyquist.....	226
5.4	Surfaces spécifiques S_{BET} et volume poreux des films composites.	234
5.5	Angles de contact des différents matériaux.	246
6.1	Tableau récapitulatif des performances électrochimiques.....	268
6.2	Angle de contact des différents matériaux.....	273
6.3	Tableau récapitulatif des performances électrochimiques. D'après ^{16, 166}	276

INTRODUCTION

Le nombre d'individus sur la Terre ne cesse de croître et devrait être de l'ordre de 9,6 milliards d'ici 2050.¹ La forte mobilité des populations, l'industrialisation et la démocratisation des nouvelles technologies (électronique, outils portables, électroménagers, etc.) entraînent une forte augmentation de la demande en énergie. La majeure partie de la production énergétique repose sur l'utilisation de combustibles fossiles responsables d'émissions importantes de gaz à effet de serre, notamment de ressources limitées telles que le pétrole. Bien que considérée comme accessible économiquement, l'utilisation de ces ressources fossiles a un coût caché. Selon un rapport réalisé par les chercheurs du Fonds Monétaire International (FMI), les subventions mondiales accordées aux énergies fossiles atteignent environ 5300 G\$ par année.² Le montant de ces subventions a été calculé à partir du manque à gagner, entre le prix payé par les consommateurs et les coûts associés à ces énergies. En effet, la facture des dommages créés par l'utilisation des énergies fossiles (pollution atmosphérique, problèmes de santé, accidents routiers ou réchauffement climatique) est assumée par les gouvernements. Les deux éléments qui exigent le plus de subventions sont la pollution atmosphérique locale (46 %) et le réchauffement climatique (22,3 %).

À la fin du XIXe siècle, Arrhenius avait établi un lien entre la concentration en dioxyde de carbone atmosphérique et la température à la surface de la planète.³ Selon lui, l'augmentation de la concentration moyenne en CO₂ aurait eu pour effet une augmentation globale de la température de 4 °C. Plus tard, le lien entre concentration en CO₂ et température à la surface de la Terre a été étendu à d'autres gaz. Il s'agit par exemple du méthane, de l'hexafluorure de soufre, des hydrocarbures

ou encore des chlorofluorocarbones (CFC). Les gaz à effet de serre (GES) sont pour la plupart présents à l'état naturel, tandis que d'autres sont artificiels. Perméables au rayonnement solaire, ils absorbent le rayonnement énergétique terrestre (qui se situe dans l'infrarouge). L'énergie captée est réémise sous forme de chaleur, contribuant à l'accroissement global de la température sur Terre.

Le climat sur Terre change de toute évidence. Le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) se penche sur la problématique depuis plusieurs années déjà. À l'échelle mondiale, d'après le GIEC, les activités humaines entraînent une évolution plus rapide que la normale de la température de la planète. D'ici la fin du XXI^e siècle, il devrait y avoir une hausse des températures de 1,8 à 4 °C, et qui pourrait atteindre 6,4 °C dans le pire des scénarios. Vraisemblablement, à chaque catastrophe majeure, la part du changement climatique investit le champ des discussions (ex. cyclone Nargis en 2008, tempête Xynthia en 2010 et cyclone Pam en 2015). Au Canada par exemple, des hausses de température, un changement de la configuration des pluies et la progression de certains types de conditions météorologiques dangereuses, telles que les vagues de chaleur sont enregistrés. D'autre part, les prédictions du GIEC stipulent qu'une émission égale ou supérieure en GES entraînerait une augmentation de l'insécurité alimentaire, des problèmes sanitaires, des inondations, des érosions, des conflits et une diminution de l'accès à l'eau pour l'agriculture.

Pour ces diverses raisons, le protocole de Kyoto a vu le jour en 1997. Entré en vigueur en 2005, c'est un accord international visant à la réduction de 5 % des GES par les différents états signataires entre 2008 et 2012.⁴ Le nombre de 184 signataires parmi les 193 états membres de l'Organisation des Nations Unies (ONU) en 2009 traduit son importance. Afin de respecter les ordonnances du protocole de Kyoto, les pouvoirs publics ont établi des plans d'action qui comprennent l'augmentation de l'utilisation des énergies renouvelables *versus* les combustibles fossiles et une

réduction des GES dans le domaine des transports. Par contre, il est important de noter que certaines ressources renouvelables, comme le vent ou le solaire, sont intermittentes par nature et nécessitent d'être stockées.

Au Canada, les sources d'énergies renouvelables représentent environ 16,9 % de l'approvisionnement en énergie primaire totale. L'hydroélectricité y est la principale source et est responsable d'environ 63 % de la production en électricité.⁵ Avec plus de 40 % des réserves d'eau du Canada, le Québec produisait plus de 96 % de son électricité à partir des barrages hydroélectriques en 2011.⁶ Parallèlement, le domaine des transports est responsable de 44 % des émissions de GES au Québec. Pour réduire les émissions en GES, l'électricité pourra, à terme, remplacer une part importante du pétrole utilisé sur les routes. En 2013, une stratégie pour l'électrification des transports terrestres⁷ a vu le jour pour l'horizon 2017, et devrait avoir un impact marqué sur le bilan environnemental du Québec et des marchés voisins.

Les besoins en énergie sont à l'origine de l'augmentation des recherches scientifiques sur le stockage électrochimique de l'énergie au cours des 30 dernières années. Il s'agit principalement du développement de nouvelles technologies ou de nouveaux matériaux dans le domaine des batteries et des supercondensateurs électrochimiques. Les supercondensateurs électrochimiques représentent une classe émergente de système de stockage de l'énergie, dont les performances caractéristiques devraient être complémentaires aux batteries en terme de puissance et aux condensateurs classiques en terme d'énergie. Ils sont utilisés dans diverses applications nécessitant des pics de puissance (ex. véhicules équipés de systèmes Stop & Start, train à supercondensateur et sauvegarde de mémoire). Lorsqu'ils sont combinés dans un système hybride avec des composants de grande densité d'énergie tels que les batteries et les piles à combustible, ils vont permettre d'augmenter leur durée de vie.

Actuellement, parmi les différents types de supercondensateurs électrochimiques, ceux dont les électrodes sont à base de carbones activés, appelés condensateurs à double couche électrochimique (electrical double-layer capacitor, EDLC), sont les systèmes les plus aboutis et peuvent délivrer une tension de cellule allant jusqu'à 2,7 V en milieu organique.⁸ Depuis une vingtaine d'années, de nombreux matériaux d'électrodes à base d'oxydes de métaux de transition suscitent l'intérêt des chercheurs dans le domaine des supercondensateurs électrochimiques.⁸⁻⁹ Ces matériaux s'avèrent être plus effectifs en électrolyte aqueux et l'augmentation correspondante à la capacité de stockage de charges peut compenser la limitation associée à la fenêtre de travail en électrolyte aqueux (1,23 V). Ainsi, ces nouveaux systèmes vont être compétitifs aux EDLCs, mais avec l'avantage d'utiliser un électrolyte respectueux de l'environnement.⁹ En raison de son faible coût, son caractère bénin pour l'environnement et sa grande capacité théorique (1233 F g^{-1}), le dioxyde de manganèse (MnO_2) est un matériau prometteur pour ce type d'applications.¹⁰⁻¹¹ Par contre, la fenêtre de stabilité d'une électrode à base de MnO_2 va être limitée positivement par la réaction d'évolution de l'oxygène, et du côté négatif par une réduction irréversible de Mn (IV) en Mn (III) suivi d'une dissolution en Mn (II). Ces processus vont donc restreindre la tension de cellule du système symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ à 0,9 V. Les densités d'énergie obtenues seront non compétitives à l'état de l'art des EDLCs actuels. C'est dans ce contexte qu'une nouvelle classe de supercondensateurs électrochimiques a vu le jour. Elle repose sur la combinaison asymétrique d'une électrode positive à base de dioxyde de manganèse et d'une électrode négative de carbone.¹⁰ Cette combinaison va permettre à la fois d'augmenter la capacité du système à l'électrode positive tout en maintenant une réponse rapide en charge et décharge à l'électrode négative. Par ailleurs, la haute surtension des deux électrodes pour les réactions d'évolution de H_2 et O_2 va permettre d'élargir la tension de cellule à 2 V.

En pratique, les performances de l'électrode positive restent en dessous des espérances. Expérimentalement, la faible utilisation électrochimique de MnO_2 de l'ordre de 10 à 20 % de sa capacité théorique est associée à la mauvaise conductivité intrinsèque, tant électronique qu'ionique, de l'oxyde de manganèse.¹²⁻¹⁶ Néanmoins, il est possible d'atteindre des valeurs de capacité allant jusqu'à 700 F g^{-1} par masse de matière active, dans le cas de films minces, ou encore pour de très faibles proportions de MnO_2 déposées sur un substrat conducteur.^{9, 17} De plus, plusieurs auteurs reportent différentes approches pour tenter d'améliorer les performances électrochimiques de l'électrode positive par ajout d'additifs conducteurs (ex. carbones, polymères, ou encore d'oxydes mixtes).^{9, 12, 18-23} Malgré les différentes stratégies proposées, les résultats obtenus ne font pas état d'une amélioration considérable des performances.

Cette thèse vise en premier lieu à la compréhension des effets sur la morphologie et les propriétés électrochimiques de l'électrode positive, résultants de la contribution des constituants utilisés dans la formulation de cette dernière. À posteriori, il s'agira de proposer et développer de nouvelles stratégies pour augmenter la capacité des électrodes à base de dioxyde de manganèse pour les supercondensateurs asymétriques carbone/ MnO_2 . Ce manuscrit de thèse se décompose en six chapitres et est rédigé sous la forme d'une thèse par articles.

Le chapitre I fera un rappel sur les différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie et présentera le principe de fonctionnement des supercondensateurs asymétriques. Dans une deuxième partie, nous nous attarderons sur l'état de l'art des électrodes à base de MnO_2 . Les approches que nous avons choisies seront ensuite regroupées sous la forme de quatre chapitres, dont trois qui regrouperont les différents articles.

Le chapitre II traite de l'effet des additifs conducteurs à base de carbone sur les propriétés d'une électrode composite préparée par mélange mécanique. L'effet de

la formulation sur les caractéristiques morphologiques, structurales et les performances électrochimiques des électrodes composites MnO_2 -carbone-polytétrafluoroéthylène (PTFE) sera discuté au travers du premier article et des résultats complémentaires.

Le chapitre III s'intéresse à la préparation d'électrodes à partir de poudres nanocomposites obtenues par réduction spontanée de KMnO_4 en présence de carbone. L'effet de cette approche synthétique sur les propriétés physiques de l'électrode a été étudié à l'aide de l'imagerie Raman. D'autre part, l'intérêt de ce type de combinaison sera discuté et les performances électrochimiques seront comparées à celle d'une électrode composite préparée par mélange mécanique.

Le chapitre IV présente l'effet de la taille de particules amorphes sphériques et monodisperses de MnO_2 . Trois tailles de particules ont été étudiées et comparées à une synthèse de MnO_2 donnant lieu à une large distribution de taille et de forme de particules. L'utilisation électrochimique de MnO_2 a été étudiée par les techniques de voltamétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le chapitre V discute les différentes approches visant à améliorer l'accessibilité de l'électrolyte dans le matériau d'électrode et de leur effet sur les performances électrochimiques. De plus, une dernière approche traite de l'enrobage de particules sphériques de MnO_2 par un revêtement à base de carbone. L'effet de cette modification sur les propriétés structurales de l'oxyde métallique sera également examiné.

Dans le dernier chapitre, nous nous efforcerons d'analyser de façon générale l'ensemble des résultats présentés dans cette thèse. La méthodologie employée pour la préparation d'électrodes composites à base de dioxyde de manganèse et les voies choisies afin d'améliorer les propriétés physiques de l'oxyde métallique seront discutées.

Enfin, une conclusion générale sera apportée à cette thèse.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE-ÉTAT DE L'ART

1.1 Intérêt des supercondensateurs électrochimiques

1.1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie

L'électrochimie peut être divisée en deux sections principales. D'une part l'ionique qui s'intéresse à l'étude des solutions électrolytiques (propriétés thermodynamiques et transport de masse). D'autre part, l'électrodique qui concerne les équilibres ainsi que les vitesses de réaction à l'interface électrode/électrolyte. Le concept du stockage électrochimique de l'énergie va s'inscrire dans le second volet. Par définition, le stockage électrochimique de l'énergie est un moyen de conserver l'énergie électrique sous forme chimique réversible. Du fait que l'énergie électrique et chimique partage l'électron comme vecteur commun, les pertes liées à la conversion de l'énergie d'une forme à une autre vont être limitées.

1.1.2 Énergie et puissance spécifique

L'énergie et la puissance spécifique sont les caractéristiques principales qui permettent de classer les dispositifs de stockage électrochimiques. L'énergie spécifique en Wh kg⁻¹ est définie par :

$$E = \frac{Q}{m} U \quad (1.1)$$

avec la charge stockée Q (mAh ou C), la tension U (V) et la masse du dispositif m (kg).

La puissance spécifique en $W\ kg^{-1}$, peut s'écrire sous la forme de l'énergie spécifique que divise le temps de décharge du dispositif.

$$P = \frac{E}{t_{\text{décharge}}} \quad (1.2)$$

1.1.3 Dispositifs de stockage de l'énergie

Le diagramme de Ragone (*cf.* figure 1.1) regroupe et compare les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. Il trace la puissance spécifique ($W\ kg^{-1}$) en fonction de l'énergie spécifique ($Wh\ kg^{-1}$). En analogie à un véhicule électrique, l'énergie spécifique représente la quantité de charges stockée par le système, et va être associée à son autonomie. La puissance spécifique, quant à elle, représente la vitesse à laquelle cette énergie va être délivrée ; pour les phases d'accélération par exemple (*cf.* figure 1.1). Bien que les processus de stockage des charges mis en jeu dans ces dispositifs soient différents, leur constitution reste identique. Deux électrodes (électrode positive et électrode négative) sont séparées par un isolant perméable aux ions, en présence d'électrolyte. Les piles à combustible et les batteries possèdent une grande densité d'énergie, mais une faible densité de puissance. À l'extrémité gauche de ce diagramme, on retrouve les condensateurs diélectriques qui sont essentiellement caractérisés par des puissances spécifiques élevées. Les supercondensateurs électrochimiques se placent, aussi bien en termes de puissance que d'énergie, entre les condensateurs et les batteries. Par conséquent, ces systèmes sont destinés à des applications de puissance qui nécessitent une densité d'énergie élevée. Le tableau 1.1 donne une comparaison des principales caractéristiques des supercondensateurs électrochimiques, des condensateurs et des batteries.

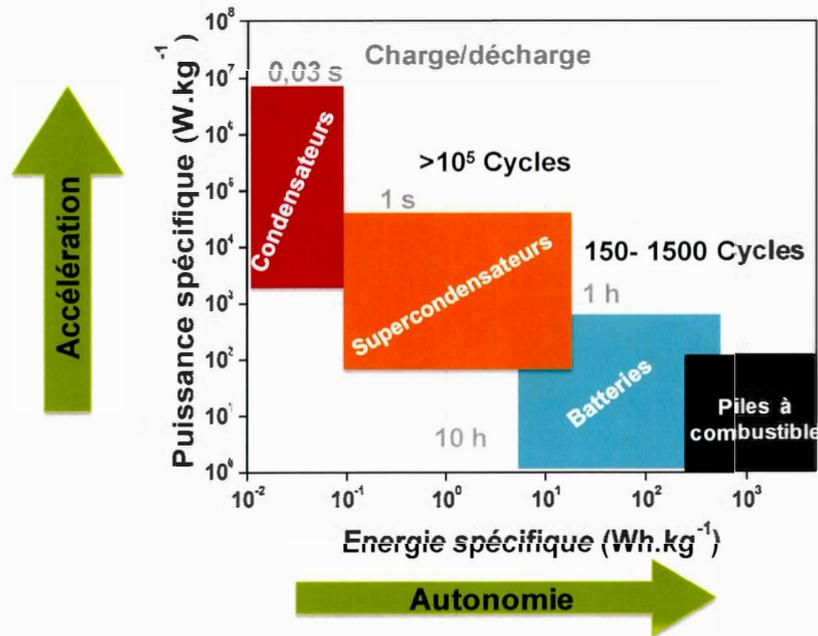


Figure 1.1 Diagramme de Ragone pour les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. D'après⁸.

Tableau 1.1 Principales caractéristiques des condensateurs, des supercondensateurs et des batteries. D'après²⁴.

Caractéristiques	Condensateurs	Supercondensateurs	Batteries Li-ion
Énergie spécifique (Wh kg^{-1})	< 0,1	5 - 10	100 - 150
Puissance spécifique (kW kg^{-1})	1 - 100	5 - 10	< 1
Durée de vie (cycles)	> 10^6	> 10^6	< 5000
Temps de décharge	10^{-6} - 10^{-3} s	1 s	3-5 min
Temps de charge	10^{-6} - 10^{-3} s	1 s	> 6 min

1.1.4 Historique et applications des supercondensateurs électrochimiques

Au XVIII^e siècle, l'électricité statique est sujette à de multiples expérimentations. Pieter Van Musschenbroek, physicien hollandais, fut le premier à créer un condensateur électrolytique en essayant de « piéger l'électricité ». ²⁵ Dans une lettre écrite à l'Académie des Sciences de Paris en 1746, il y fait mention de son expérience. Il tenta d'électriser une solution aqueuse électrolytique contenue dans une bouteille en verre, en y plongeant un fil de laiton relié à un générateur électrostatique. Une fois la bouteille chargée, Musschenbroek veut retirer le fil de laiton, c'est alors qu'il reçoit une intense décharge électrique. La bouteille de Leyde a donc « condensé » de l'électricité. Elle est l'ancêtre des condensateurs.

Un condensateur est un composant électrique constitué de deux armatures conductrices (électrodes) séparées par un diélectrique. Il va être capable de stocker des charges électriques de signes opposés sur ses armatures.

Analogiquement aux condensateurs classiques, un supercondensateur électrochimique va stocker les charges à l'interface électrode/électrolyte. C'est en 1966 que la Standard Oil Company of Ohio (SOHIO) inventa le supercondensateur dans le format connu de nos jours, à la suite duquel la publication de nombreux brevets et articles suivit. ²⁴ En 1978, sous la licence de SOHIO, NEC commercialisa avec succès les premiers supercondensateurs sous le nom de SuperCapacitorTM. À partir de 1980, plusieurs entreprises se lancèrent dans la production de supercondensateurs qui évoluèrent au travers de nombreuses générations. Initialement, la puissance des supercondensateurs fut utilisée en soutien aux semiconducteurs (CMOS) ²⁴ pour la sauvegarde de mémoire des ordinateurs (Gold Capacitor, Panasonic, 1980). ²⁶

Au cours des 40 dernières années, les supercondensateurs électrochimiques ont démontré leur intérêt dans divers secteurs pour des besoins principalement en puissance. Dans le domaine des transports terrestres, les applications envisagées pour

les supercondensateurs électrochimiques regroupent : l'automobile, le transport collectif urbain et ferroviaire. Et plus récemment, le transport naval. Sur le segment de l'automobile hybride, la technologie des supercondensateurs va être complémentaire à celle des batteries. Ils vont répondre aux appels de puissance tandis que les batteries assurent la demande en énergie. Dans les transports collectifs par exemple, les supercondensateurs permettent d'améliorer le rendement énergétique des bus, tramways et métros en permettant la récupération de l'énergie lors du freinage (cf. figure 1.2).

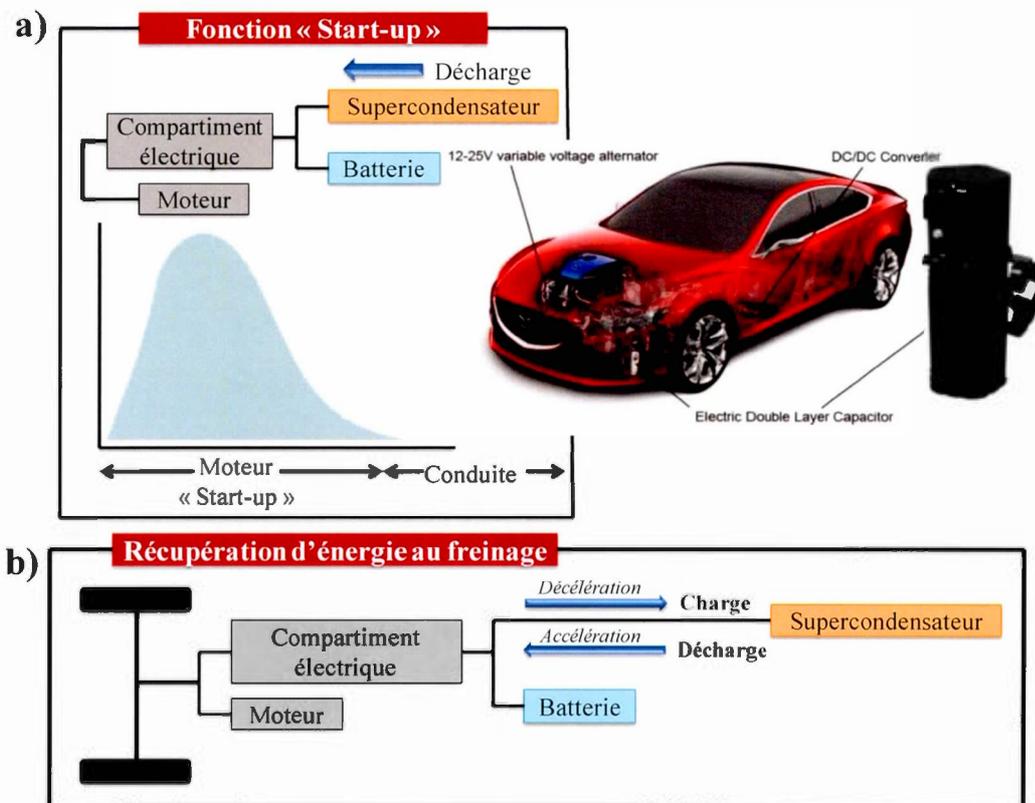


Figure 1.2 Principe de fonctionnement a) démarrage d'un véhicule hybride à partir de supercondensateur et b) récupération de l'énergie au freinage. D'après²⁷.

Le système SITRAS® SES, développé par les ingénieurs de Siemens, utilisé dans les sous-stations du réseau d'alimentation, a permis d'effectuer des économies de plus de 30 % dans les villes de Dresde et de Portland en 2002.²⁸ Il permet la stabilisation du réseau d'alimentation électrique, en fournissant localement des pics de puissance réclamés lors de la phase de démarrage des trams. En 2003, le groupe Bombardier a quant à lui développé le système de récupération MITRAC pour les transports collectifs légers, dont le stokeur peut être directement placé sur le véhicule (cf. figure 1.3).²⁹ Récemment, en raison de leur taille et leur durée de vie quasi illimitée, les supercondensateurs pourront désormais être partie intégrante des composants d'un appareil électrique ou encore un véhicule. « Le supercondensateur structurel » permettrait de stocker l'énergie directement dans les matériaux de structure, leur permettant de fournir de l'énergie à long terme, tout en survivant aux contraintes mécaniques de la vie réelle qu'ils subiront.³⁰ On peut donc imaginer, utiliser un téléphone mobile entièrement alimenté par son boîtier, ou encore une voiture électrique qui tire son énergie stockée dans son châssis.

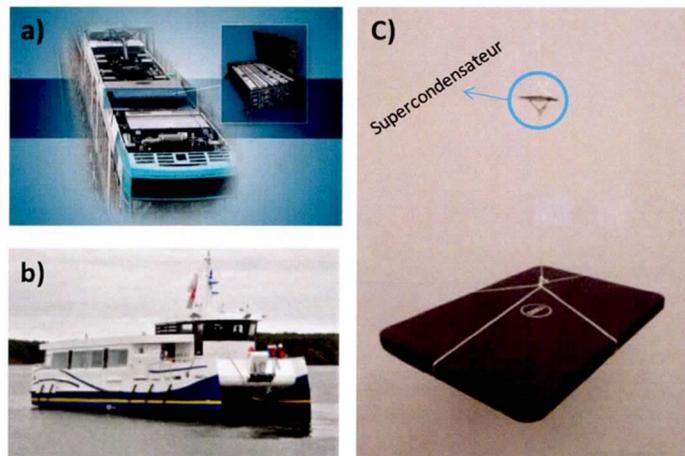


Figure 1.3 Exemples d'applications de supercondensateurs a) Tramway équipé du système MITRAC²⁹, b) Bateau électrique à base de supercondensateurs³¹ et c) Supercondensateur structurel à base de silice résistant au poids d'un ordinateur³⁰.

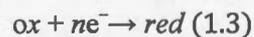
Différents processus électrochimiques peuvent être mis en jeu pour le stockage électrochimique de l'énergie. Selon la nature du dispositif (ex. batterie, condensateur diélectrique ou supercondensateur électrochimique) le stockage pourra être faradique, capacitif ou pseudocapacitif. Les performances vont directement dépendre du comportement électrochimique à l'interface électrode/électrolyte.

1.2 Types de supercondensateurs électrochimiques

1.2.1 Processus de stockage électrochimique des charges

1.2.1.1 Stockage faradique

Principalement utilisé comme processus de stockage des charges dans les batteries, il repose sur des réactions d'oxydoréduction. Ces réactions mettent en jeu un transfert électronique entre une espèce oxydée et une espèce réduite se traduisant par un changement du degré d'oxydation.



Ce sont des phénomènes de volume. La transformation chimique va avoir lieu sur l'ensemble du matériau. Ce qui implique de grandes densités d'énergie. Pour ces matériaux, il est possible de déterminer théoriquement la quantité de charges stockée Q . Elle dépend uniquement du nombre d'électrons échangés au cours de la transformation chimique et de la masse du matériau.

$$Q = \frac{n \times F}{3,6 \times M_{ox}} \quad (1.4)$$

avec, n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday = 96485 C mol^{-1} , et M_{ox} la masse molaire de la forme oxydée du matériau d'électrode. La figure 1.4 représente l'évolution du potentiel en fonction de la charge dans le cas d'un stockage faradique

idéal. Le potentiel est tracé en fonction de la charge et l'aire sous la courbe donne la valeur de l'énergie stockée.

$$E = \int U dQ = UQ \quad (1.5)$$

avec Q , la charge stockée en (mA h) et U , le potentiel appliqué en (V). La figure 1.4b donne le voltamogramme typique d'une électrode faradique. Il s'agit de la réaction d'oxydoréduction de l'oxyde de nickel, qui se traduit par l'apparition de vagues anodique et cathodique.

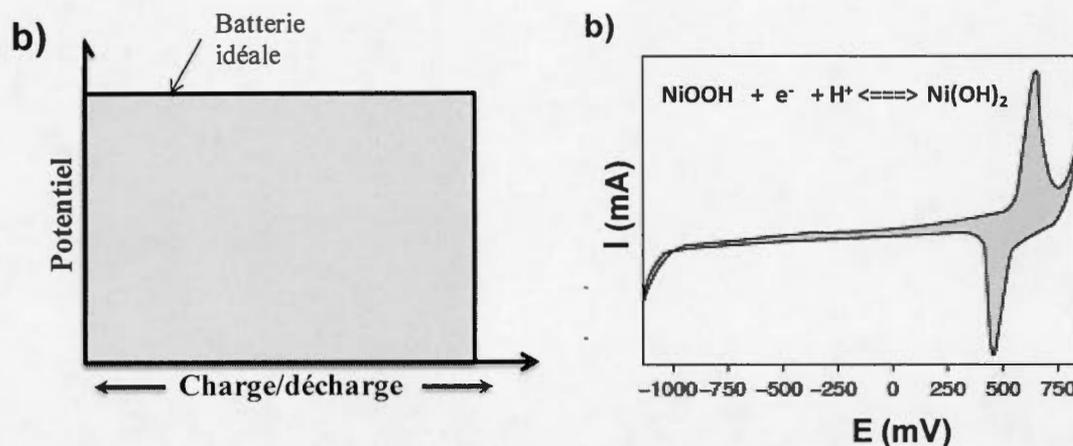


Figure 1.4 a) Évolution du potentiel en fonction de la charge pour un comportement faradique idéal et b) voltamétrie cyclique de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$.

1.2.1.2 Stockage capacitif

Il s'agit du processus électrostatique de stockage des charges. Il est à l'origine du stockage de l'énergie dans les condensateurs diélectriques. Contrairement au stockage faradique, le stockage capacitif n'intervient qu'à la surface des électrodes et n'implique aucune transformation chimique du matériau. Ce phénomène est donc rapide et entièrement réversible. La capacité est la caractéristique principale d'un condensateur. Un condensateur diélectrique (plan) est constitué de deux armatures métalliques (électrodes) séparées par un isolant (*cf.* figure 1.5). La capacité représente la quantité de charges stockée Q à l'interface entre les deux électrodes lorsqu'une différence de potentiel ΔU est appliquée. La capacité du condensateur sera obtenue avec l'équation (1.6). Les charges présentes sur les électrodes du condensateur produisent un champ électrique qui dépend de la tension U et de la distance entre les deux armatures. La capacité s'exprime en Farad (F) et est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1.6)$$

avec la permittivité du vide ϵ_0 ($F \text{ m}^{-1}$), la permittivité relative du diélectrique ϵ_r ($F \text{ m}^{-1}$), la surface des électrodes A (m^2) et la distance entre deux électrodes d (m).

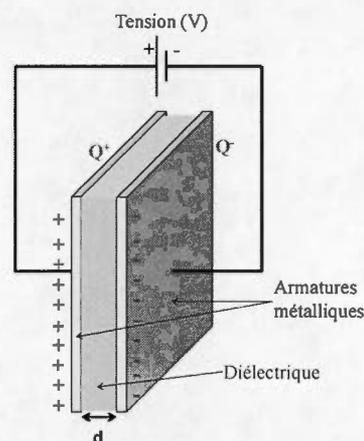


Figure 1.5 Schéma d'un condensateur plan.

Lorsque le stockage est purement capacitif, l'état de charge va dépendre du potentiel appliqué. Pour un comportement capacitif idéal, la charge varie linéairement avec le potentiel (cf. figure 1.6a). La charge Q stockée par un condensateur diélectrique est calculée (en coulombs) grâce à la formule suivante :

$$Q = CU \quad (1.7)$$

L'énergie E (en joules) stockée dans un condensateur se calcule alors en intégrant le travail fourni au cours de la charge. L'énergie stockée correspond à l'aire sous la courbe du potentiel en fonction de la charge (cf. figure 1.6a) et est donnée par la relation :

$$E = \int U dQ = \frac{1}{2}QU = \frac{1}{2}CU^2 \quad (1.8)$$

Le voltamogramme cyclique pour un comportement capacitif idéal est rectangulaire. Il n'y a pas de réaction faradique et les phénomènes sont réversibles (cf. figure 1.6b).

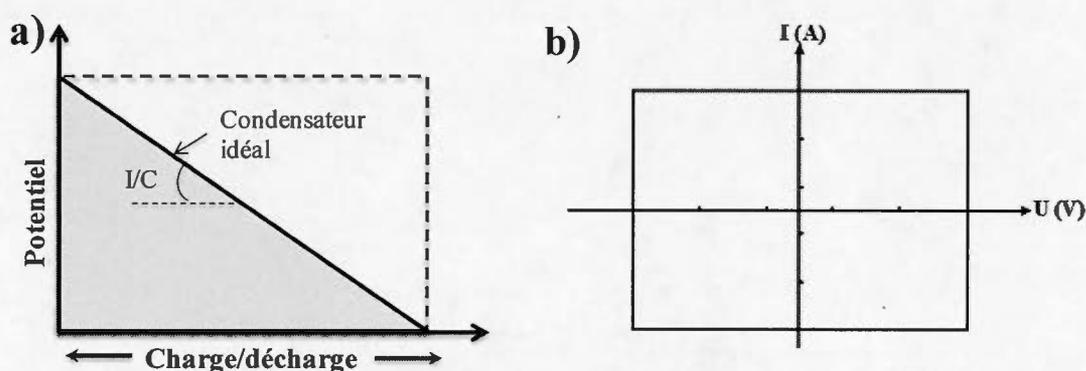


Figure 1.6 a) Évolution du potentiel en fonction de la charge et b) voltamétrie cyclique pour un comportement capacitif idéal.

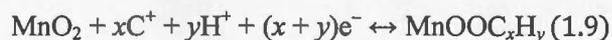
Dans les supercondensateurs électrochimiques, l'énergie va également être stockée de façon électrostatique par la formation d'une « double couche électrochimique » à l'interface électrode/électrolyte. On définit le terme de « supercondensateur », puisque l'énergie stockée par ces derniers va être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle stockée par un condensateur classique. À l'équilibre thermodynamique, les charges positives et négatives contenues dans une solution électrolytique sont équitablement réparties. L'introduction d'une phase solide, telle qu'une électrode, va rompre localement cet état d'équilibre et ainsi modifier la répartition des espèces ioniques. Les charges proches de l'électrode se réorganisent pour atteindre un nouvel état d'équilibre. L'excès de charge qui en résulte du côté de l'électrolyte est compensé par un excès de charge de signe opposé dans l'électrode, restituant la neutralité électrique de l'interface électrode/électrolyte. Cette séparation de charges à l'interface correspond à la double couche électrochimique. Le matériau de choix pour les électrodes de ces supercondensateurs est le carbone activé (EDLCs, electrical double-layer capacitors).

1.2.1.3 Stockage pseudocapacitif

Le terme de « pseudocapacité » fût initialement introduit par Conway pour décrire l'électrosorption d'hydrogène sur une électrode métallique.³² Il définit la pseudocapacité par analogie à la capacité stockée de façon électrostatique. D'après Conway, la capacité de double couche provient de la dépendance de la charge stockée électrostatiquement avec le potentiel, aux interfaces des électrodes du supercondensateur électrochimique, tandis que la pseudocapacité survient au niveau de la surface des électrodes par un mécanisme complètement différent. Ce mécanisme est d'origine faradique. Il implique le passage de charges au travers de la double couche comme lors de la charge et de la décharge de batteries.³² Contrairement à une réaction nernstienne, qui a lieu à potentiel constant, la pseudocapacité correspond à

des réactions faradiques pour lesquelles, le transfert de charges, pour des raisons thermodynamiques, dépend du potentiel. Ce sont des réactions survenant à la surface du matériau actif. Elles sont extrêmement rapides et électrochimiquement réversibles.

Les caractéristiques principales des supercondensateurs électrochimiques (forte puissance, haute cyclabilité) limitent le choix des couples oxydant/réducteur présentant ces caractéristiques. Ainsi, dans le domaine des supercondensateurs, la pseudocapacité est le comportement démontré par un matériau d'électrode qui possède la même signature électrochimique que les électrodes capacitives.³³ Plus précisément, une évolution linéaire du potentiel avec la charge et une capacité constante sur la fenêtre de potentiel. Techniquement, les matériaux d'électrodes à base d'oxydes métalliques tels que RuO₂ ou encore MnO₂ appartiennent à cette catégorie.³³⁻³⁴ D'autre part, vu que le stockage de charge dépend du nombre d'électrons échangés dans le cas de la pseudocapacité, il va être possible de stocker plus d'énergie que dans un supercondensateur à double couche électrochimique. La figure 1.7a montre le comportement pseudocapacitif d'une électrode de MnO₂ à l'interface électrode/électrolyte. Comme mentionné précédemment, le mécanisme de stockage des charges repose sur l'adsorption des cations de l'électrolyte aussi bien que de l'incorporation des protons à la surface du matériau redox (MnO₂).



La figure 1.7b représente le voltamogramme cyclique typique d'une électrode pseudocapacitive dans un électrolyte aqueux. Les rapides réactions successives de transfert de charges entre Mn (IV) et Mn (III) sur une plage de potentiel de 0,9 V vs. Ag/AgCl, vont définir le comportement du voltamogramme lequel est quasi rectangulaire comme celui d'une électrode capacitive (*cf.* figure 1.7b).

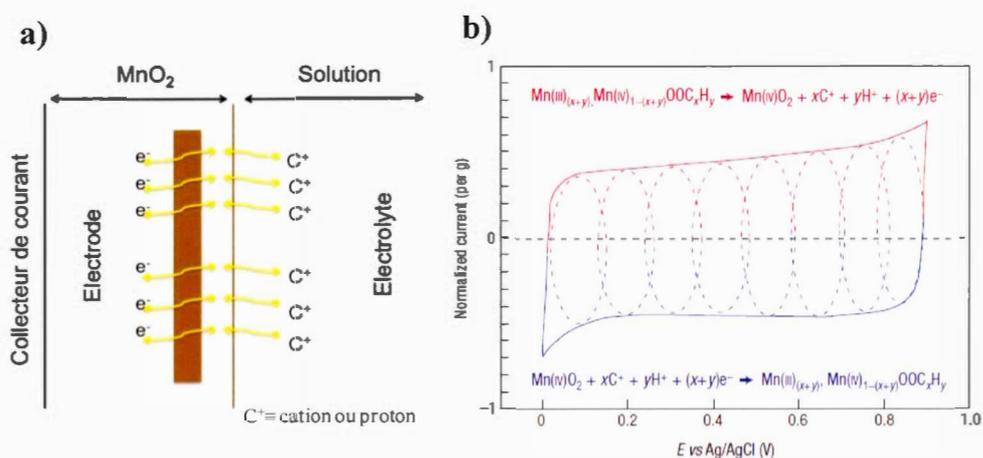


Figure 1.7 a) Schématisation du comportement pseudocapacitif du dioxyde de manganèse MnO₂ et b) Voltamogramme cyclique schématique du MnO₂ dans K₂SO₄ 0,1 M. La partie supérieure (courbe rouge) correspond à l'oxydation du Mn (III) en Mn (IV) et la partie inférieure (courbe bleue) traduit la réduction du Mn (IV) en Mn (III). La forme rectangulaire associée, menant à un stockage pseudocapacitif. D'après³⁴.

1.2.2 Supercondensateurs à double couche électrochimique (EDLCs)

1.2.2.1 Modèles de la double couche électrochimique

Historiquement, plusieurs modèles ont permis de décrire les phénomènes qui régissent la formation de la double couche électrochimique, en incluant successivement différents facteurs pour mieux refléter sa structure.³⁵⁻³⁶

Modèle de Helmholtz (1879).³⁵⁻³⁷ Il s'agit du premier modèle tentant d'expliquer la distribution des charges lorsqu'une électrode métallique, idéalement polarisée, est immergée dans une solution électrolytique. Ce modèle est comparable au processus électrostatique survenant dans les condensateurs classiques. À l'instar du condensateur plan, l'excès de charge à la surface de l'électrode métallique va être

compensé par une adsorption des ions de l'électrolyte de charge opposée. Il est donc considéré une électrode imaginaire, de charges opposées, passant par le centre des ions de l'électrolyte adsorbés de façon compacte à l'interface métal/solution (cf. figure 1.8a). De ce fait, la distance x_H qui correspond à la distance minimale d'approche des charges est le rayon ionique. Par analogie avec les condensateurs classiques, la charge s'exprime par :

$$C_{d,H} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{x_H} \quad (1.10)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité de l'électrolyte (qui ne varie pas avec la distance). La variation du potentiel électrostatique à partir du métal vers la solution est linéaire (cf. figure 1.8b). Ce modèle simpliste présente cependant des limites évidentes, car il prédit que la capacité est indépendante du potentiel (cf. figure 1.8c) et qu'il ne tient pas compte des effets de concentration de l'électrolyte.

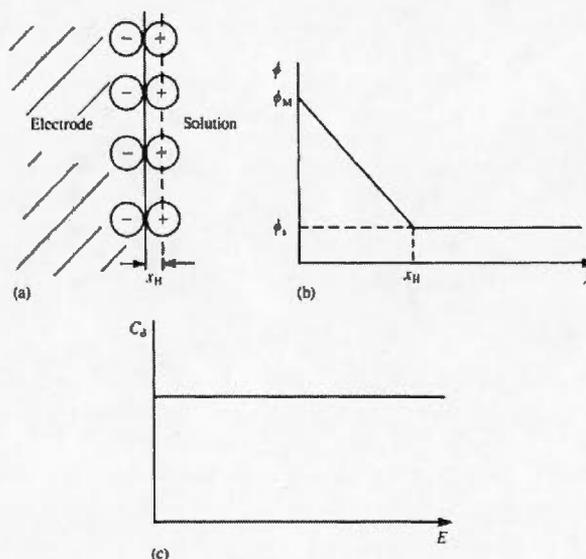


Figure 1.8 Modèle de la double couche de Helmholtz, a) Compensation électrostatique des charges, b) variation du potentiel électrostatique, ϕ , avec la distance x , c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après³⁵.

Modèle de Gouy-Chapman (1910-1913).^{35-36, 38-39} Contrairement à Helmholtz, le second modèle de la double couche proposé parallèlement par Gouy et Chapman tient compte de l'influence de la concentration de l'électrolyte et du potentiel appliqué, sur la valeur de la capacité de double couche. Ils ont proposé la formation d'une double couche dite « diffuse » issue de la compétition entre les forces électrostatiques et l'agitation thermique dans l'électrolyte. Ainsi, plus on s'éloigne de la surface de l'électrode, plus l'agitation thermique devient majoritaire, au détriment des forces électrostatiques ; ce qui va entraîner une diminution progressive de la concentration des charges (*cf.* figure 1.9b). Dans ce modèle, l'utilisation combinée de l'équation de distribution d'énergie de Boltzmann et l'équation de Poisson va permettre un traitement mathématique complet de la couche diffuse.³⁵ Par ailleurs, le modèle de Gouy-Chapman prédit qu'une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou un écart de potentiel par rapport au potentiel de charge nulle va entraîner une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et donc une augmentation de la capacité (*cf.* figure 1.9c).

Cependant dans ce modèle, les ions en solution sont considérés comme des charges ponctuelles pouvant se rapprocher à une distance infiniment petite de la surface de l'électrode. Il va en résulter une importante surestimation de la capacité, pour des polarisations élevées. Ce modèle ne sera valide que proche du potentiel de charge nulle E_z .³⁵

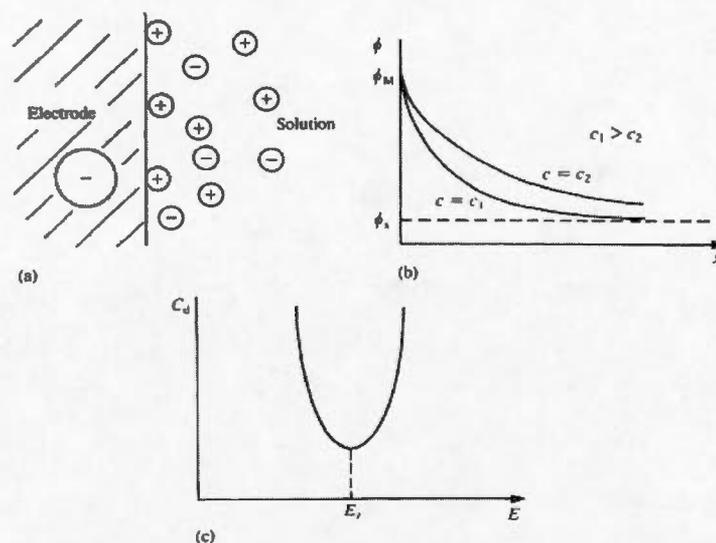


Figure 1.9 Modèle de la double couche de Gouy-Chapman, a) Distribution des ions dans la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la concentration, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel, montrant un minimum au point de charge nulle E_z . D'après³⁵.

Modèle de Stern (1924).^{35-36, 40} Stern réunit les deux modèles précédents en tenant compte du modèle de Helmholtz pour des valeurs de potentiel éloignées de E_z et celui de Gouy-Chapman pour celles proches de E_z . Il considère le plan de Stern qui correspond à la distance minimale à laquelle les ions solvatés peuvent s'approcher de l'électrode et qui peut être assimilée à la couche compacte de Helmholtz, et la couche diffuse selon le modèle prédit par Gouy-Chapman, qui se forme au-delà de ce plan (cf. figure 1.10a). Mathématiquement, la capacité de double couche va donc être égale à la somme des deux capacités en série. Avec C_H qui va correspondre à la capacité de la couche compacte et C_{GC} à la couche diffuse.

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.11)$$

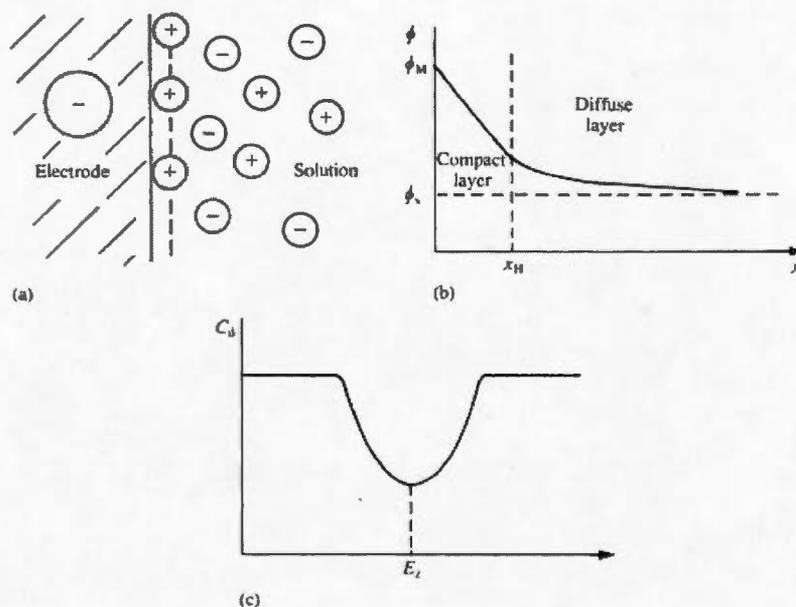


Figure 1.10 Modèle de Stern de la double couche, a) Distribution des ions dans la couche compacte et la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la distance, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après³⁵.

Modèle de Grahame (1947).^{35-36, 41} Dans les trois modèles précédents, l'adsorption des ions à la surface de l'électrode était considérée comme non spécifique. Cependant, des anions désolvatés en particulier peuvent être adsorbés de façon irréversible à la surface de l'électrode.³⁶ Grahame développe un modèle en trois régions. Il divise la couche de Stern en deux.⁴¹ Le plan interne de Helmholtz (Inner Helmholtz plane ou IHP) qui se constitue de molécules de solvant et qui passe par le centre électrique des espèces adsorbées spécifiquement. Les ions solvatés ne peuvent approcher l'électrode qu'à une certaine distance au-delà de IHP qui va définir le plan externe de Helmholtz (Outer Helmholtz plane ou OHP, figure 1.11a).

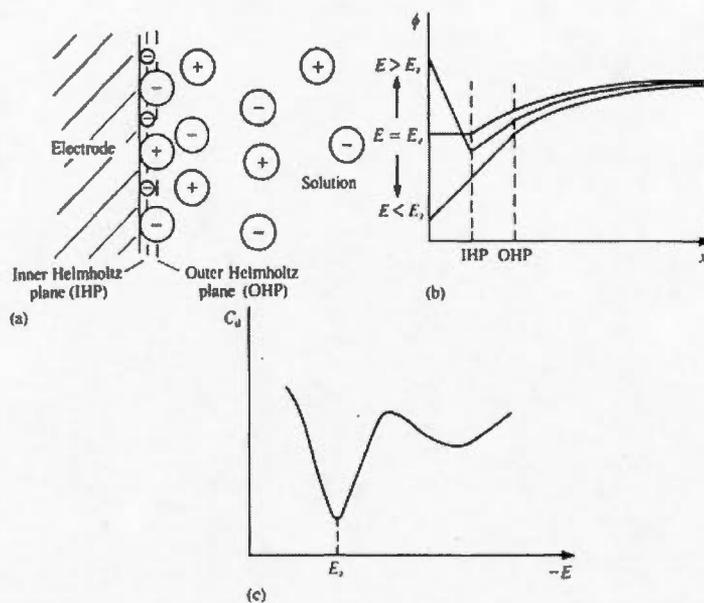


Figure 1.11 Modèle de la double couche de Grahame pour une électrode au mercure a) Distribution des ions dans la couche compacte et la couche diffuse, b) variation du potentiel électrostatique avec la distance, c) variation de la capacité C_d avec le potentiel. D'après³⁵.

Modèle de Bockris, Devanathan et Müller (1963).^{35-36, 42} Ce modèle plus récent introduit une dernière composante au modèle de Grahame. Il s'agit ici de l'orientation des molécules de solvant dipolaires spécifiquement adsorbées à la surface des électrodes. Les dipôles du solvant sont orientés selon la nature des charges à la surface de l'électrode où ils forment une couche avec les ions de l'électrolyte spécifiquement adsorbés. D'une certaine manière, ces molécules de solvant peuvent être associées à la première sphère de solvation de l'électrode, si on la considère comme un gros ion en solution. Elles vont correspondre à la couche interne de Helmholtz. La couche externe d'Helmholtz constituée d'ions solvatés adsorbés peut être identifiée comme la seconde sphère de solvation de l'électrode.

Enfin, l'épaisseur de la double couche électrochimique va donc dépendre de la concentration de l'électrolyte et de la taille des ions. Elle est de l'ordre de 5 à 10 Å pour un électrolyte concentré. Pour une électrode plane, la capacité de double couche est égale à 10 voir 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$.⁴³

1.2.2.2 Supercondensateur symétrique carbone/carbone

Les supercondensateurs à double couche électrochimique sont des dispositifs capables de délivrer de grandes puissances énergétiques pour les différentes applications énoncées précédemment. Ils sont dotés de deux électrodes de carbone déposées sur un collecteur de courant métallique. En raison de sa grande stabilité chimique et thermique, mais aussi de sa grande conductivité électronique, le carbone activé est le matériau idéal pour ce type de supercondensateurs. La surface spécifique de ces carbones, mesurée par isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, est comprise entre 1000 et 2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Les deux électrodes du supercondensateur sont isolées électroniquement par un séparateur polymérique ou cellulosique, et sont immergées dans un électrolyte qui assure la mobilité des ions (*cf.* figure 1.12a). Lorsqu'une différence de potentiel entre les deux électrodes est appliquée, une électrode va se charger négativement par injection d'électrons, tandis que l'autre va se charger positivement par extraction d'électrons. L'excès de charge à la surface des électrodes va être compensé par une adsorption des ions de charge opposée, présents dans l'électrolyte. Les molécules de solvant spécifiquement adsorbé (IHP) faisant office de diélectrique (*cf.* modèle de la double couche de Bockris *et al.*). En théorie, les phénomènes mis en jeu lors du cyclage d'un supercondensateur sont réversibles et n'impliquent donc aucune modification de structure et de composition des matériaux. De ce fait, leur durée de vie est de plusieurs millions de cycles.

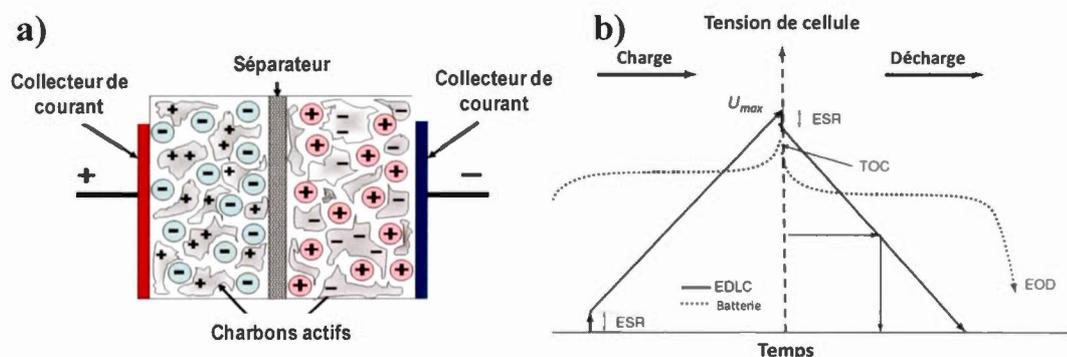


Figure 1.12 a) Schématisation d'un supercondensateur chargé et b) Comparaison du profil de potentiel entre un EDLC et une batterie. D'après⁴⁴.

Une différence importante entre les batteries et les supercondensateurs, est que dans le cas des batteries, le potentiel reste constant avec l'évolution de la charge, sauf lorsque l'on approche de 100 % de la charge (TOC, top of the charge) ou alors proche de 0 % (EOD, end of charge) (cf. figure 1.12b).⁴⁴ Ces chutes s'expliquent par la dégradation de l'électrolyte, la corrosion des collecteurs de courant ou encore une dénaturation de la surface des électrodes, lors du cyclage en tension.

Comparativement à un stockage capacitif idéal, la charge stockée par les supercondensateurs varie de façon linéaire avec le potentiel. Des chutes de potentiel seront cependant enregistrées au niveau des amenées de courant (collecteurs) et du séparateur. Ces chutes schématisées sur la figure 1.13 correspondent aux résistances électriques internes au niveau des interfaces collecteur de courant/électrode et électrode/électrolyte. La somme de toutes ces résistances est appelée Résistance Série Équivalente (ESR) et contribue à l'abaissement de la tension réellement appliquée aux électrodes et à l'augmentation des dissipations énergétiques.

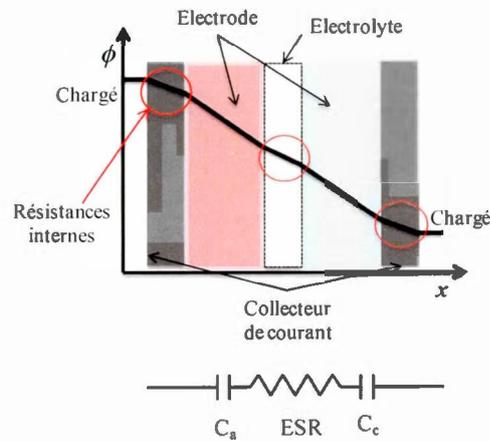


Figure 1.13 Représentation du profil de potentiel dans un supercondensateur chargé.

De façon générale, le dispositif complet va être modélisé comme étant l'association de deux condensateurs en série avec une résistance. La capacité totale exprimée en Farad (F) est donc donnée par :

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_{anode}} + \frac{1}{C_{cathode}} \quad (1.12)$$

L'énergie maximale en Wh kg^{-1} dans un supercondensateur va être donnée par :

$$E_{\max} = \frac{C_{SC} \times U_{\max}^2}{3600 \times 2 \times m} \quad (1.13)$$

avec la capacité C en (F), la tension de travail maximale U_{\max} en (V), et m la masse du dispositif en (kg). La puissance spécifique maximale en W kg^{-1} sera, quant à elle, défini par :

$$P_{\max} = \frac{U_{\max}^2}{4 \times m \times ESR} \quad (1.14)$$

avec la Résistance Série Équivalente (ESR) du système exprimée en (Ω).

La figure 1.14 présente l'allure caractéristique des courbes de voltamétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux activé dans un électrolyte aqueux et non aqueux. Typiquement, pour un comportement capacitif, il est attendu un voltamogramme rectangulaire comme observé en milieu organique (*cf.* figure 1.14), confirmant l'absence de réactions électrochimiques et la réversibilité du système. Cependant, en plus de l'adsorption électrostatique des ions, la présence de groupes fonctionnels sur la surface des carbones activés peut engendrer des interactions avec certains électrolytes. Ainsi, dans 3 M H_2SO_4 il est possible d'observer la présence de pics réversibles (ici centrés à 0,4 V vs. SCE) qui traduisent des réactions de transfert de charge rapide entre la surface et les ions de l'électrolyte (*cf.* figure 1.14). Dans ce cas, il y a une contribution faradique au profil capacitif initial des carbones.

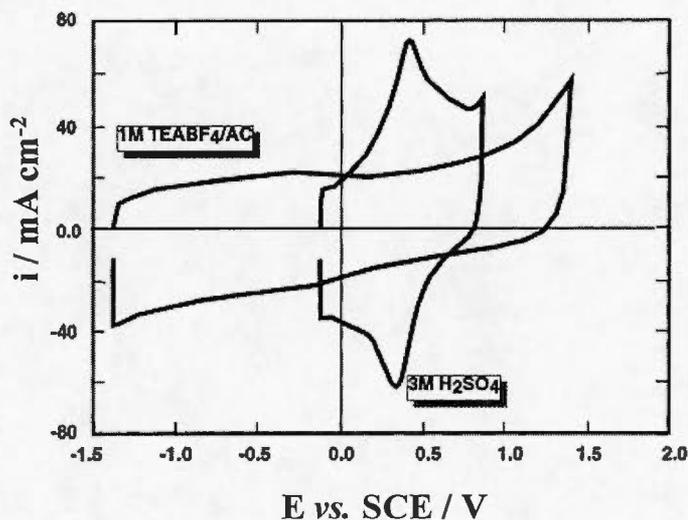


Figure 1.14 Voltamogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux activé dans 3 M H_2SO_4 (aq) et 1 M $TEABF_4$ dans l'acétonitrile à 100 mV s^{-1} . D'après⁴³.

La cinétique très rapide de formation de la double couche électrochimique va assurer à ces systèmes une puissance spécifique très élevée. Par ailleurs, puisqu'aucune réaction électrochimique impliquant un changement de phase dans la masse du matériau d'électrode n'a lieu, les supercondensateurs à double couche électrochimique bénéficient d'une cyclabilité de plus de 10^6 cycles. Par contre, du fait que la masse du matériau n'est pas impliquée dans le stockage des charges, le stockage capacitif va limiter l'énergie spécifique de ces supercondensateurs à quelques Wh kg^{-1} .

D'après l'équation (1.13), l'énergie spécifique d'un supercondensateur dépend directement de la capacité de double couche et de la tension maximale de travail. De ce fait, pour augmenter l'énergie spécifique deux approches sont généralement employées. Il s'agit dans un premier temps d'augmenter la capacité de double couche en maximisant la surface de contact à l'interface électrode/électrolyte. La seconde approche repose sur l'augmentation de la tension maximale de travail.

1.2.2.3 Augmentation de la surface spécifique des carbones

À partir de l'équation (1.6), il est fort de constater que pour maximiser la capacité de double couche, il est nécessaire d'augmenter la surface spécifique du matériau d'électrode. En ce qui concerne le carbone, l'augmentation de sa surface spécifique repose sur son « activation ».⁴⁵ L'activation consiste en une oxydation par des procédés physiques ou chimiques afin d'augmenter la porosité interne des particules de charbon.⁴⁶⁻⁴⁷ Il va donc être possible de moduler les propriétés des carbones activés en fonction de la voie de synthèse choisie. Lors de l'activation physique, les matériaux précurseurs de carbones (ex. coquilles de noix de coco et houille) vont être calcinés à des températures de l'ordre de 900 à 1100 °C sous une atmosphère oxydante.⁴⁶

La porosité est développée par le réarrangement structural des pores existants (élargissement) et la création de nouveaux pores lors de l'oxydation du carbone.

L'activation chimique est réalisée par oxydation de précurseurs en présence d'un agent chimique (ex. acide phosphorique, chlorure de zinc et potasse).⁴⁷ Les températures de recuit sont dans ce cas plus faibles (de l'ordre de 700 °C). Ce type de procédé permet de développer des micropores et des mésopores tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur.

Le contrôle des paramètres d'activation entraîne l'obtention d'un réseau de pores de tailles différentes interconnectés (cf. figure 1.15). Les carbones activés peuvent atteindre des surfaces spécifiques jusqu'à 3000 m² g⁻¹. Les carbones activés sont constitués de pores de différentes tailles (cf. figure 1.15); les macropores (diamètre > 50 nm), les mésopores (2 nm < diamètre < 50 nm) et les micropores (diamètre < 2 nm).

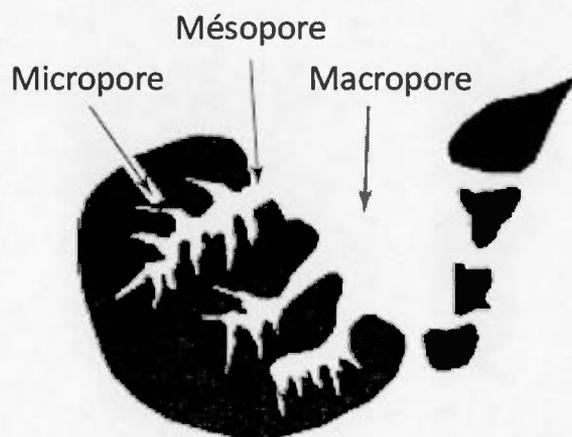


Figure 1.15 Schéma illustrant la structure poreuse d'un carbone activé. D'après⁴⁵.

Hypothétiquement, il est attendu que la capacité de double couche augmente de façon proportionnelle avec la surface spécifique du carbone activé (équation 1.6). Bien que certaines études ont montré une évolution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la surface spécifique⁴⁸⁻⁴⁹, cette relation n'est pas toujours vraie⁵⁰⁻⁵¹. En effet, pour des surfaces spécifiques inférieures à $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, la capacité augmente avec l'augmentation de la surface spécifique. À partir de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un plateau peut être observé et la variation de capacité n'a plus de relation de proportionnalité avec la surface spécifique⁵⁰ (cf. figure 1.16). De plus, Shi *et al.*⁵¹⁻⁵² ont montré qu'une augmentation simultanée de la surface spécifique et de la taille moyenne des pores n'entraînait pas une augmentation de la capacité spécifique.

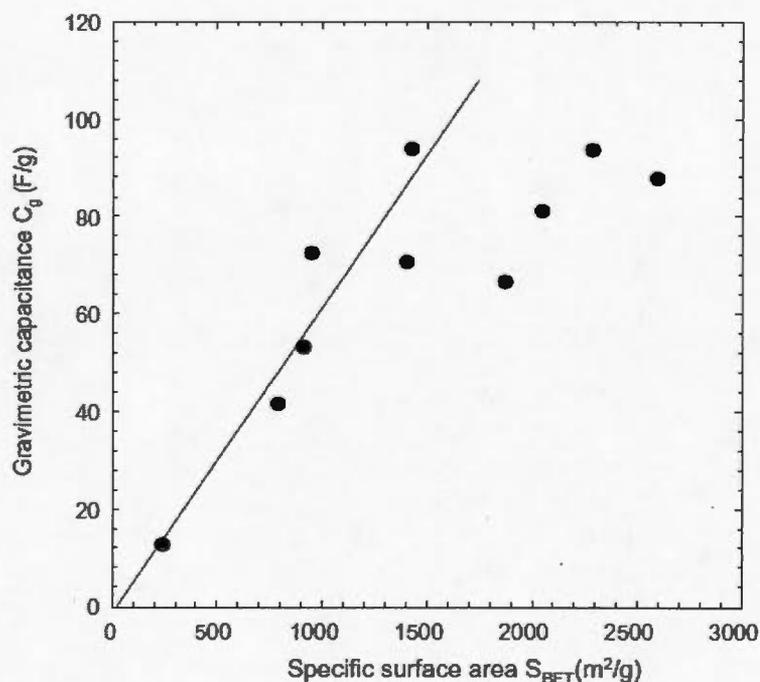


Figure 1.16 Évolution de la capacité gravimétrique avec la surface spécifique mesurée par BET. D'après⁵⁰.

Bien qu'il n'y ait pas de réelle corrélation entre la surface spécifique et les valeurs de capacité, l'augmentation de la capacité est tout de même liée à la distribution des pores.⁵¹⁻⁵² En effet, plusieurs études⁵³⁻⁵⁴ se sont intéressées à la contribution des mésopores et des ultramicropores dans la capacité spécifique. Il a été observé que la capacité de double couche est essentiellement due à l'adsorption des ions de l'électrolyte dans les mésopores. Mais, les micropores vont également contribuer à la capacité.⁵³ Dans les électrolytes aqueux, l'adsorption des ions dans les pores inférieurs à 0,7 nm passe par une déformation de leur sphère de solvation, ce qui conduit à des conductivités ioniques beaucoup plus faibles que dans les micropores.⁵³ Salitra *et al.*⁵⁵ se sont intéressés à la corrélation entre la taille des pores mesurée par BET et l'accessibilité dans ces pores, d'ions positifs ou négatifs d'électrolytes aqueux et organiques. D'après eux, la déformation de la sphère de solvation lors de l'accès des ions dans les pores dépend de la nature de l'ion et du solvant. D'autre part, l'interconnexion entre les mésopores et les micropores semble être nécessaire afin d'assurer le transport des ions vers les micropores.⁵⁶

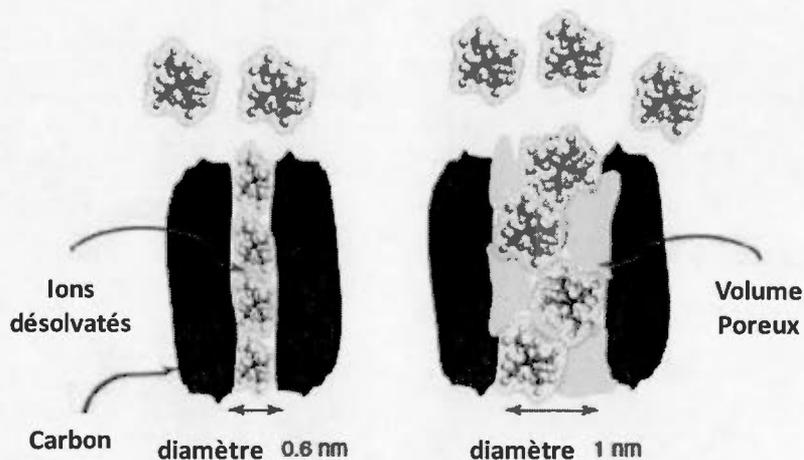


Figure 1.17 Représentation de l'accès des ions dans les micropores. D'après⁴⁵.

Plus tard, deux groupes de recherche⁵⁷⁻⁵⁸ ont observé une augmentation significative de la capacité spécifique dans les micropores, au sein desquels la sphère de solvation était hautement déformée, voire partiellement dégradée.⁵⁷ De plus, la perte de la couche de solvation favorise une plus petite distance de séparation des charges entre le centre des ions et la paroi des pores, ce qui conduit à une large augmentation de la capacité.⁵⁷⁻⁶⁰ Cependant, lorsque la taille des pores devient plus petite que la taille critique des ions (ions non solvatés), l'accès des ions dans ces pores devient limité^{57, 61-62}, et additionnellement, le transport des ions à l'intérieur de ces pores devient faible. En 2010, une étude révéla un effet significatif de la tortuosité des pores qui ralentit le transport des ions à l'intérieur des mésopores.⁶³

Enfin, un dernier paramètre à prendre en compte dans l'augmentation de la capacité spécifique au niveau des carbones activés est leur propriété de surface. L'effet positif de la mouillabilité de la surface du carbone a été également discuté dans de nombreuses publications.⁶⁴⁻⁶⁶ Améliorer la mouillabilité augmente communément la vitesse de charge et décharge, et permet l'obtention de valeurs de capacité spécifique plus grande. De plus, les défauts (tels que la présence de groupements fonctionnels) au niveau de la surface de carbone vont interagir avec la sphère de solvation des ions, réduisant ainsi la distance de séparation moyenne à l'interface carbone/ion, et donc entraîner une augmentation de la capacité spécifique.⁶⁷⁻⁶⁸

1.2.2.4 Augmentation de la tension de cellule des EDLCs

Effet de la tension maximale de travail sur les performances des EDLCs : Pour maximiser l'énergie des EDLCs, il est nécessaire que les deux électrodes possèdent une charge utilisable identique. Il sera ainsi possible d'exploiter la tension maximale de travail (U_{\max}) associée au supercondensateur. D'après les équations (1.13) et (1.14), U_{\max} va limiter à la fois l'énergie spécifique et la puissance spécifique.

Généralement, la tension U_{\max} est déterminée par la fenêtre de stabilité en potentiel de l'électrolyte, avec U_{stable}^- le mur du solvant le plus bas et U_{stable}^+ pour le potentiel le plus élevé. Par contre, la présence d'impuretés ou de groupements fonctionnels présents sur l'électrode de carbone activé peut catalyser la décomposition de l'électrolyte et affecter les murs de solvant. Ce qui aura pour effet de réduire le domaine de stabilité de l'électrolyte.^{43, 52}

La figure 1.18 schématise l'intérêt d'équilibrer les charges des deux électrodes. Idéalement, pour deux électrodes identiques (nature, masse, capacité et résistance), lors de la charge du supercondensateur, le potentiel des électrodes positives et négatives va changer identiquement. Alors, la tension de cellule maximale U_{\max}^{EDLC} du dispositif atteindra la limite maximale autorisée par l'électrolyte $U_{\max}^{\text{électrolyte}}$. Cependant, lorsqu'une des électrodes atteint rapidement l'une des limites de potentiel de sa fenêtre de stabilité, la tension de cellule maximale U_{\max}^{EDLC} sera inférieure à $U_{\max}^{\text{électrolyte}}$ (cf. figure 1.18).

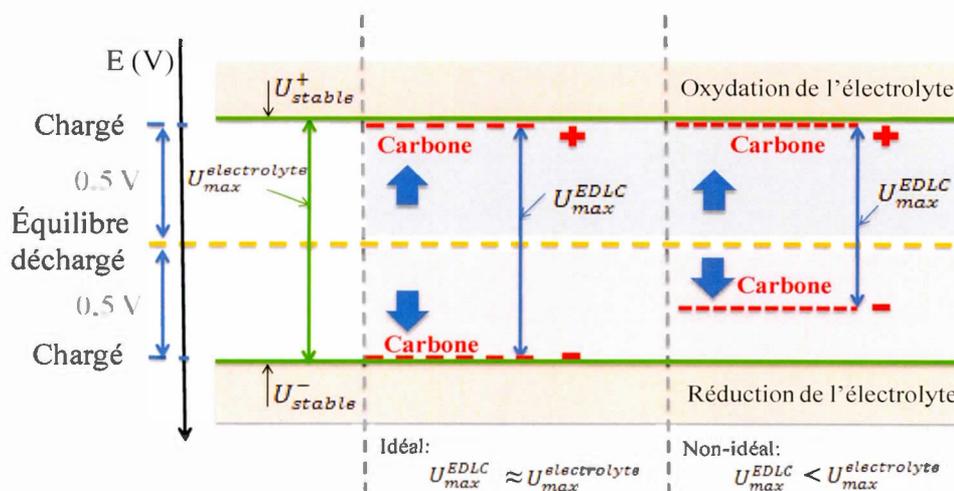


Figure 1.18 Représentation de l'évolution de la tension de cellule maximale U_{\max}^{EDLC} d'un dispositif symétrique durant sa charge, relative à la fenêtre de potentiel maximale de l'électrolyte $U_{\max}^{\text{électrolyte}}$. D'après⁵².

Prenons l'exemple d'un carbone activé possédant une surface spécifique d'environ $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La capacité d'une seule électrode peut être estimée à 100 F g^{-1} , pour une capacité de double couche de l'ordre de $10 \mu\text{F cm}^{-2}$. La tension maximale de travail de l'électrode est en pratique limitée à environ 1 V (électrolyte aqueux), en raison des dégagements gazeux dus à la décomposition de l'électrolyte et de l'oxydation du carbone activé. Alors, dans un dispositif symétrique, chacune des deux électrodes ne travaillera idéalement que dans la moitié de sa plage de potentiel maximale, soit une plage de potentiel de $0,5 \text{ V}$. Selon l'équation on 1.12, on constate que la capacité du dispositif correspond à la moitié de la capacité d'une électrode, pour le double de la masse. Finalement, pour le dispositif, la capacité spécifique totale est de 25 F g^{-1} . La capacité (F g^{-1}) du dispositif ne sera pas supérieure à un quart de la capacité de chacune des deux électrodes. Donc pour augmenter l'énergie spécifique qui dépend de la tension de cellule au carré (équation 1.13), il faudra disposer d'un électrolyte possédant un domaine de stabilité le plus large possible.

Augmentation de la tension de cellule. Trois types d'électrolytes sont généralement utilisés pour les supercondensateurs, les électrolytes aqueux, organiques et les liquides ioniques.^{43, 69-71} Les électrolytes aqueux possèdent une grande conductivité ionique (jusqu'à 700 mS cm^{-1}), une température d'utilisation entre -20 et $100 \text{ }^\circ\text{C}$, mais la décomposition de l'eau au-delà de $1,23 \text{ V}$ restreint fortement la tension maximale de travail à environ 1 V .^{43, 71} Ils sont par ailleurs très peu coûteux et respectueux de l'environnement. Les électrolytes organiques, constitués le plus souvent d'un sel à base d'un cation tetraalkylammonium dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène ou acétonitrile), sont les plus répandus dans les dispositifs commerciaux. Ils ont permis l'augmentation du domaine de stabilité électrochimique jusqu'à $2,7 \text{ V}$ en raison de leur stabilité.^{43, 71} Malheureusement, la

faible conductivité ionique (50 mS cm^{-1}), et la taille des ions conduisent à des valeurs de capacités plus faibles que dans les électrolytes aqueux.

Actuellement, de nombreuses études sont menées sur l'utilisation de liquides ioniques comme électrolyte de supercondensateurs.⁷⁰⁻⁷¹ Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante. Ils sont stables chimiquement et thermiquement, non inflammables et recyclables. Bien qu'ils aient une viscosité beaucoup plus élevée que les autres électrolytes, celle-ci peut cependant être modulée en augmentant légèrement la température, entraînant par la même occasion une amélioration de leur conductivité. Le principal avantage de ces électrolytes repose surtout sur leur large domaine de stabilité électrochimique ($3 \text{ V} < U_{\text{max}}^{\text{électrolyte}} < 6 \text{ V}$). L'intérêt de l'utilisation des liquides ioniques est illustré par la figure 1.19. L'utilisation de liquide ionique permet une augmentation considérable de l'énergie spécifique, en accord avec l'équation 1.13. Par contre, le coût de ces électrolytes, ou encore la viscosité élevée constituent des inconvénients à leur utilisation.

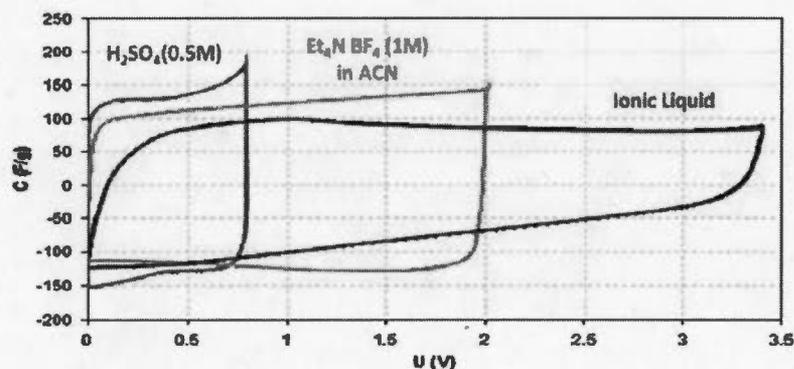


Figure 1.19 Comparaison des domaines de stabilité des différents électrolytes utilisés dans les supercondensateurs : aqueux, organique et liquide ionique. D'après⁷⁰.

En résumé, les dispositifs symétriques à double couche électrochimique sont caractérisés par une grande puissance spécifique. Ils peuvent atteindre une grande énergie spécifique avec un électrolyte organique ou liquide ionique. Ce gain en énergie est attribué au large domaine de stabilité électrochimique offert par ces électrolytes par rapport aux électrolytes aqueux. Ainsi, les dispositifs commerciaux les plus répandus incluent le carbone activé comme matériau d'électrode en présence d'un électrolyte organique. La raison d'une telle combinaison peut s'expliquer par un simple calcul. Bien que la capacité ($F\ g^{-1}$) des électrodes en électrolyte aqueux (C_{aq}) soit approximativement deux fois plus grande que la capacité en électrolyte organique ($C_{aq}=2C_{org}$), il va se produire l'inverse au niveau de la tension de cellule des dispositifs.⁷² L'expression de l'énergie spécifique en électrolyte organique par rapport à un électrolyte aqueux va se mettre sous la forme suivante :

$$E_{org} = \frac{1}{2}C_{org}U_{org}^2 = \frac{1}{4}C_{aq} \times (2U_{aq})^2 = C_{aq}U_{aq}^2 = 2E_{aq} \quad (1.15)$$

Selon cette équation, le gain en tension compense largement la perte en capacité. Il contribue à augmenter les performances énergétiques du dispositif ($5,7\ Wh\ kg^{-1}$ en électrolyte organique vs $1,7\ Wh\ kg^{-1}$ en électrolyte aqueux). Néanmoins, pour être plus réaliste, il faut tout de même tenir compte d'autres facteurs tels que la concentration de l'électrolyte, la conductivité ionique ou encore la taille des dispositifs.

1.2.3 Vers l'hybridation des supercondensateurs.

De nos jours, un point important dans le développement des supercondensateurs électrochimiques est la stabilité et la sécurité des dispositifs. En considérant les dispositifs commerciaux actuels, les fortes demandes en courant lors des rapides charges et décharges vont possiblement induire des fuites aussi bien

thermiques que chimiques. L'utilisation d'un électrolyte organique présente un risque élevé (ex. toxicité et risque d'explosion). Il est important de garder en mémoire que l'électrolyte « idéal » doit être thermiquement et électrochimiquement stable. Il doit posséder un domaine de stabilité électrochimique le plus large possible et permettre une bonne mobilité des ions pour des charge/décharge rapides. Les faibles valeurs de résistances conduiront à des densités de puissance plus élevées (cf. équation 1.14). Il apparaît nécessaire de trouver le meilleur compromis entre une bonne conductivité ionique, une stabilité à la fois électrochimique et thermique.

Les hautes conductivités et le caractère bénin des électrolytes aqueux en feraient définitivement d'excellents candidats comme électrolyte pour les supercondensateurs ; si ce n'est sans compter sur leur limite thermodynamique de 1,23 V, associée aux réactions d'évolution des gaz (H_2 et O_2). Il est donc important de s'affranchir de la limite en potentiel des électrolytes aqueux. Par ailleurs, pour répondre aussi bien aux exigences en terme de puissance que d'énergie, il faut également augmenter la capacité du dispositif. L'augmentation de capacité peut être réalisée en remplaçant les électrodes capacitives, par des électrodes faradiques ou pseudocapacitives. En ce qui concerne l'extension de la fenêtre de potentiel dans les électrolytes aqueux, une hybridation du dispositif est requise.

Dans le domaine des batteries, il existe des systèmes capables de délivrer des tensions de 2,0 V en électrolyte aqueux.⁷² C'est le cas des batteries plomb-acide. Dans le domaine des supercondensateurs, des approches plus poussées pour augmenter la capacité et l'énergie spécifiques ont conduit à leur hybridation.^{44, 72-74} Cette approche qui repose sur la combinaison entre une électrode capacitive et faradique va permettre de juxtaposer le meilleur des deux mondes. Les processus capacitifs vont permettre les hautes puissances au dispositif, la stabilité et la longue durée de vie. Tandis que les processus faradiques vont être responsables de l'augmentation de la charge, donc de la capacité spécifique. Une des caractéristiques

principales de cette approche est qu'il va être possible de s'affranchir de la limite thermodynamique de 1.23 V attendue dans les électrolytes aqueux, et ainsi travailler sur de plus larges tensions de cellule. Les premiers exemples de ces systèmes incluent l'association d'électrodes à base de carbone activé et respectivement d'oxyde de plomb (PbO_2) et d'oxyde de nickel (NiOOH) en milieu acide et alcalin.⁷²⁻⁷⁵

Depuis, d'autres combinaisons ont été envisagées, et incluent désormais l'association d'électrodes de carbones activés avec des électrodes faradiques ou pseudocapacitives telles que RuO_2 ou MnO_2 .^{10, 76} En raison des processus de stockage différents survenant dans ces dispositifs, les auteurs dans la littérature, se sont accordés sur la définition des terminologies « hybrides » et « asymétriques » pour les différencier.⁷²

Supercondensateur hybride : Association d'une électrode capacitive (type EDLC) avec une électrode faradique (type batterie). Les deux électrodes possèdent une signature électrochimique différente, comme c'est le cas dans les systèmes carbone/ PbO_2 .

Supercondensateur asymétrique : Association d'électrodes possédant une signature électrochimique identique, mais différent par la masse, ou la nature des électrodes. Par exemple, l'association d'une électrode capacitive avec une électrode pseudocapacitive.

1.2.3.1 Exemple de fonctionnement d'un système hybride (carbone/ PbO_2)

Rappelons que pour une électrode de carbone dans un électrolyte aqueux, la plage de stabilité électrochimique d'une électrode de carbone activé est limitée à environ 1 V. Ainsi, pour le dispositif symétrique carbone/carbone, chacune des électrodes devra travailler sur 0,5 V, afin de maximiser la tension de cellule (*cf.*

section 1.2.24). La capacité spécifique du dispositif est alors très faible (25 %) en comparaison à la capacité spécifique d'une seule électrode. Lorsque l'on remplace, une des électrodes par une électrode travaillant sur une plage de potentiel complémentaire, la haute surtension des deux électrodes pour les réactions d'évolution de H_2 et de O_2 , associée à la haute capacité de l'électrode faradique va permettre d'utiliser la quasi-totalité de la plage de potentiel de chacune des deux électrodes. Il en résulte un gain en tension de cellule. Pour le système carbone/ PbO_2 , une tension maximale de 2,3 V peut être atteinte (*cf.* figure 1.20).¹⁰

Le système carbone/ PbO_2 est commercialisé dans différents formats. Typiquement, l'énergie spécifique pour un tel système est de 25 Wh kg^{-1} , ce qui est environ 5 fois supérieur à l'énergie des dispositifs EDLCs conventionnels.¹⁰ Bien que le système carbone/ PbO_2 soit performant en terme d'énergie spécifique, l'utilisation de matériaux d'électrodes massifs va considérablement rallonger les temps de charge et de décharge des dispositifs à quelques minutes en comparaison à quelques secondes pour les EDLCs. Par ailleurs, le coût et la toxicité du plomb, sans oublier l'utilisation d'un électrolyte très acide, sont des facteurs limitants pour ce système. Il serait donc intéressant de travailler avec des matériaux peu toxiques et en présence d'un électrolyte aqueux neutre.

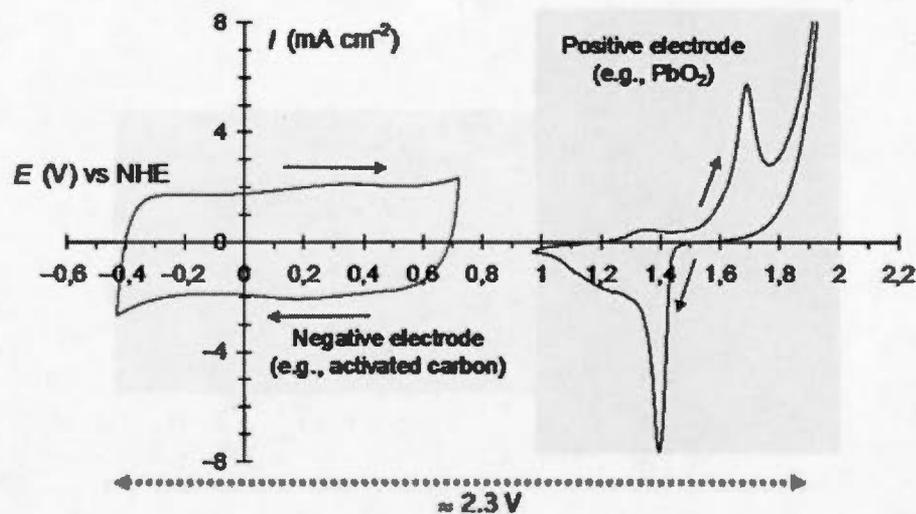


Figure 1.20 Représentation de la voltamétrie cyclique d'un supercondensateur hybride carbone/ PbO_2 dans 1 M H_2SO_4 . D'après¹⁰.

1.2.3.2 Exemple de fonctionnement d'un système asymétrique (carbone/ MnO_2)

Le principe d'un supercondensateur asymétrique repose sur la combinaison de deux électrodes capacitives ou pseudocapacitives avec des fenêtres de potentiel de travail complémentaires. Comme pour un système hybride, l'objectif est l'augmentation de la tension maximale de cellule. De façon générale, les recommandations pour un système asymétrique performant sont les suivantes :⁷²

- Potentiels de travail complémentaires. Pour observer un effet sur la densité d'énergie, la tension de cellule doit être augmentée d'au moins 30 %.
- Valeurs de capacités spécifiques similaires pour les électrodes positive et négative. L'utilisation de la plage de potentiel de travail sera maximisée.
- Longue stabilité lors du cyclage en charge/décharge pour les deux électrodes.
- Puissances spécifiques similaires entre les deux électrodes.

Parmi l'ensemble des matériaux d'électrodes investigués, seulement les composés pseudocapacitifs tels que RuO_2 ⁷², Fe_3O_4 ^{72, 77} ou encore MnO_2 ^{10, 72, 78} ont montré une grande stabilité en cyclage (atteignant les 10000 cycles de charge/décharge). En raison de la constante de temps pour une électrode pseudocapacitive qui est entre 2 et 10 fois supérieures à celle d'une électrode de carbone activé, le temps optimal pour charger ou décharger le supercondensateur passera de quelques millisecondes à 5 voir 10 s.⁷² Les prototypes réalisés en laboratoire pour les systèmes carbone/ MnO_2 , ont montré des résultats prometteurs et ont mis en évidence l'intérêt d'une telle combinaison. En effet, la combinaison asymétrique va conduire à des énergies spécifiques de l'ordre de 10 à 28 Wh kg^{-1} ,¹⁰ comparables à celle des EDLCs en électrolytes organiques⁴⁴. D'autre part, leur stabilité en cyclage a aussi été démontrée, allant jusqu'à des valeurs de 190000 cycles, avec environ moins de 20 % de la perte en capacité. D'ailleurs, un système très semblable est commercialisé par la société Aquion Energy.⁷⁹

La figure 1.21, compare les voltamogrammes cycliques d'un système symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ et l'association asymétrique entre une électrode négative de carbone activé et une électrode à base de dioxyde de manganèse en milieu 0,5 M K_2SO_4 .¹⁰ La pseudocapacité ayant été définie précédemment (section 1.2.1.3.), le système symétrique $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ va se comporter comme un système symétrique carbone/carbone (*cf.* figure 1.21a). La tension de travail maximale pour un tel dispositif est d'environ 1 V. La combinaison asymétrique va conduire à une augmentation de U_{max} à 2 V (*cf.* figure 1.21b). En pratique, la capacité spécifique des deux électrodes est relativement proche. Il en résulte une augmentation de la densité d'énergie d'un facteur 4 pour le dispositif asymétrique.

Au cours du cyclage certains paramètres vont influencer la durée de vie des électrodes à base de dioxyde de manganèse. Dépendamment de la structure cristalline du MnO_2 , des problèmes mécaniques associés aux variations de volume des

particules peuvent survenir lors du cyclage. D'autre part, en raison de l'évolution de O_2 , il peut aussi avoir des problèmes de corrosion au niveau de l'interface matière active/collecteur de courant. La conséquence ultime étant l'augmentation de la résistance série équivalente de la cellule. De plus, au fil des cycles, la dissolution du manganèse conduit à une perte de matière active tout au long du cyclage, d'où une diminution de la capacité.

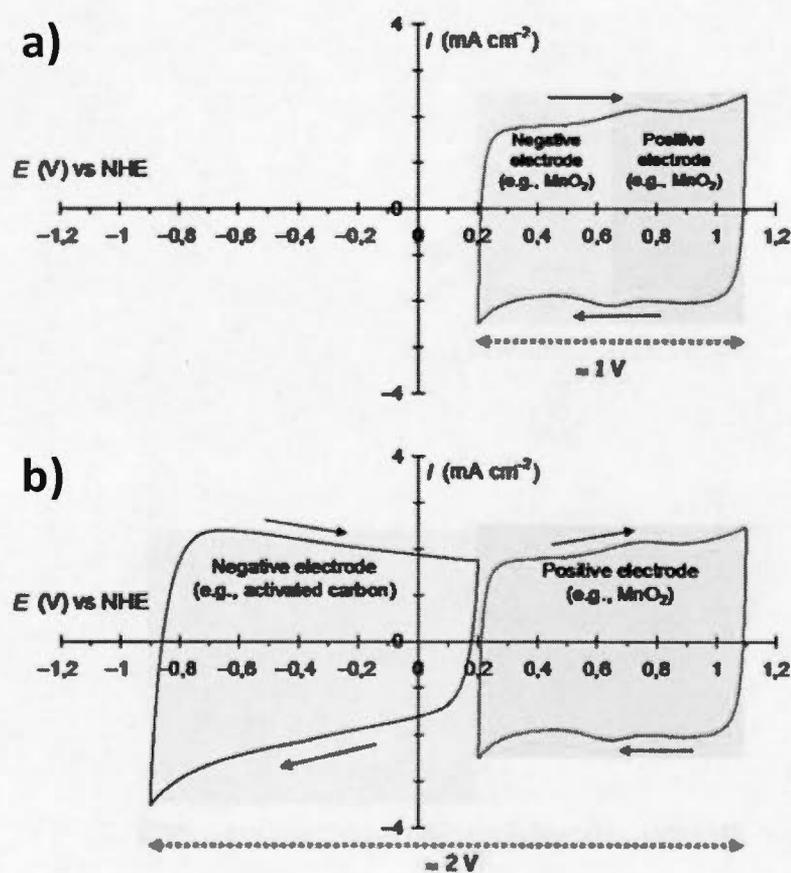


Figure 1.21 Représentation de la voltamétrie cyclique dans 0,5 M K_2SO_4 a) d'un supercondensateur symétrique MnO_2/MnO_2 et b) supercondensateur asymétrique carbone/ MnO_2 . D'après¹⁰.

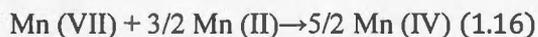
Il est primordial de bien équilibrer les masses et la capacité entre les électrodes positives et négatives afin de s'assurer que MnO_2 ne fonctionne pas à l'extérieur de sa fenêtre de stabilité électrochimique.

Les dispositifs asymétriques carbone/ MnO_2 sont prometteurs. Il a été montré que cet agencement permet un gain important au niveau de la tension de cellule. Les avantages de ces systèmes sont basés sur le caractère bénin pour l'environnement des différents composants (ex. matériau d'électrode et électrolyte), la complémentarité des domaines de stabilité des électrodes et leur coût. Bien qu'il y ait une amélioration de ces systèmes versus les EDLCs, les performances sont encore en dessous du plein potentiel que pourrait délivrer ce dispositif. Et cette limitation est associée à l'électrode positive. Il est vrai que dans un premier temps, le choix du MnO_2 comme matériau d'électrode, réside dans son caractère pseudocapacitif, sa fenêtre de 1 V complémentaire au carbone en électrolyte aqueux et sa densité élevée qui devraient améliorer les performances en terme d'énergie par unité de volume pour les dispositifs. Mais, la caractéristique la plus marquante est sa capacité théorique de 1233 F g^{-1} (voir plus bas), qui malheureusement est loin d'être atteinte expérimentalement.

1.3 MnO_2 , électrode positive pour les supercondensateurs asymétriques

Comme métal de transition, le manganèse existe sous une variété d'oxydes tous stable (ex. MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 et MnO_2).^{9, 12, 80-82} Plusieurs procédés de synthèse vont permettre d'obtenir le dioxyde de manganèse sous différentes formes et structures cristallines. Il s'agit de voies par coprécipitation⁸³, procédés sol-gel,^{14, 84} synthèse hydrothermale,⁸⁵ décomposition thermique,²⁰ l'électrodéposition⁸⁶ ou par ultrasons^{18, 9, 12} MnO_2 cristallise sous différentes formes, parmi lesquelles on retrouve les structures α , β , γ et δ - MnO_2 .^{9, 83, 87} Les phases α , β et γ - MnO_2 possèdent une structure à tunnel, tandis que δ - MnO_2 est une structure lamellaire (birnessite).

La première étude sur le caractère pseudocapacitif du dioxyde de manganèse fut publiée en 1999 par Lee et Goodenough.^{15, 88} MnO_2 fut obtenu sous forme de poudre hydratée amorphe à partir de la réaction entre une solution aqueuse de permanganate de potassium et une solution aqueuse d'acétate de manganèse (II).^{15, 88}



L'obtention de voltammogrammes quasi rectangulaires dans des électrolytes aqueux de KCl, NaCl et LiCl est typique de la pseudocapacité. Les auteurs reportèrent pour la première fois une capacité de 200 F g^{-1} dans un électrolyte aqueux de 2 M KCl .^{15, 88} En plus de son comportement pseudocapacitif, le choix du dioxyde de manganèse comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs est basé sur sa faible toxicité, son faible coût et sa grande capacité théorique. Il est possible de déterminer la capacité théorique de MnO_2 à partir de l'équation 1.17:

$$C_{\text{théo}} = \frac{nF}{M_{\text{ox}} \times \Delta E} \quad (1.17)$$

Avec la capacité théorique $C_{\text{théo}}$ en F g^{-1} , n le nombre d'électron échangé, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), M_{ox} la masse molaire de l'oxyde métallique en g mol^{-1} , et ΔE la plage de potentiel.

Si on considère qu'un électron est échangé lors de la réduction de Mn (IV) en Mn (III) durant la décharge, la capacité théorique attendue serait de 1233 F g^{-1} sur une plage de potentiel de $0,9 \text{ V}$.^{83, 89} Cette valeur peut varier légèrement en considérant la masse moléculaire de MnO_2 , qui dépend de la teneur en H_2O présent dans sa structure. La valeur de $C_{\text{théo}}$ sera comprise entre 1000 et 1370 F g^{-1} . Ainsi, la valeur obtenue par Lee et Goodenough est très loin de la valeur théorique attendue, pour une électrode à base de dioxyde de manganèse. La capacité spécifique pour les électrodes d'épaisseurs et de proportions élevées de MnO_2 est limitée, en raison de la faible conductivité tant ionique qu'électronique propre au dioxyde de manganèse.^{9, 12}

Il est souvent d'usage d'utiliser un additif conducteur associé à un polymère liant dans la formulation des électrodes, afin d'améliorer respectivement la conductivité et la tenue mécanique.^{15, 44, 72}

Après 1999, les travaux qui suivirent se sont focalisés sur l'étude du mécanisme de stockage des charges, la stabilité en cyclage, l'amélioration de la capacité spécifique, l'influence de la porosité, les relations entre la structure et la capacité et bien plus encore.^{9, 12} Toupin *et al.* ont ainsi montré que deux mécanismes peuvent être impliqués dans le stockage des charges.^{11, 13} Lors de la charge et de la décharge du supercondensateur, il peut y avoir d'une part adsorption/désorption d'un ion de l'électrolyte (cation ou proton) avec une réaction d'oxydoréduction ; et d'autre part intercalation/désintercalation d'un ion de l'électrolyte accompagnée d'une réaction d'oxydoréduction.¹³



Avec C^+ un cation alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+). Les équations (1.18 et 1.19) suggèrent que les cations alcalins et les protons de l'électrolyte sont tous deux impliqués dans le processus d'oxydoréduction. Par la suite, plusieurs approches visant à l'amélioration des performances des électrodes à base de dioxyde de manganèse ont été proposées. Les principales stratégies reposent sur la nanostructuration de MnO_2 , l'ajout d'additifs conducteurs nanostructurés, la modification chimique ou encore l'incorporation dans des matériaux de grande surface spécifique.^{9, 12} Plusieurs paramètres vont affecter les performances électrochimiques de ces électrodes. Il s'agit des propriétés physiques (cristallinité, morphologie, porosité, texture) et des facteurs chimiques (défauts dans la structure, valence, ou encore la présence de H_2O ou non dans la structure).⁹

1.3.1 Poudres de MnO₂

1.3.1.1 Électrodes à base de MnO₂ amorphe

Plusieurs voies de synthèse vont conduire à des poudres amorphes ou très faiblement cristallines de dioxyde de manganèse (α -MnO₂). Elles sont généralement basées sur la réduction de solution aqueuse de KMnO₄ par différents agents réducteurs tels que, Mn(CH₃COO)₂, NaPO₂H₂, Na₂S₂O₄, HCl, les alcools, l'aniline, l'éthylène glycol, MnSO₄, ou encore le carbone.^{12, 14-15, 83-84, 90-93} Les composés ainsi synthétisés peuvent maintenir leur caractère amorphe jusqu'à des températures d'environ 300 °C. Les poudres amorphes de MnO₂ sont hydratées.¹² La présence d'eau résiduelle dans la structure et de MnOOH a été mise en évidence par des mesures XPS.¹¹ La proportion d'H₂O chimiquement ou physiquement adsorbée dans la structure diminue considérablement lorsque ces composés sont soumis à un traitement thermique. Le traitement thermique au-delà de 300 °C va conduire à la formation de structures cristallines telles que α -Mn₂O₃ entre 400 et 600 °C et Mn₃O₄ vers 900 °C.¹²⁻¹³

La morphologie des particules de MnO₂ va être également influencée par le traitement thermique. Pour l'ensemble des composés amorphes traités en dessous de 300 °C, les poudres de MnO₂ sont formées de grains dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs micromètres (*cf.* figure 1.22).¹² De plus, les grains auront tendance à s'agglomérer pour former de larges agrégats (*cf.* figures 1.22 b et c).¹² Il est important de mentionner que les composés généralement appelés amorphes dans la littérature englobent non seulement les matériaux complètement désordonnés, mais aussi les matériaux nanocristallins.⁸³ De ce fait, il est possible d'observer des particules avec une distribution de taille moyenne de 100 nm (*cf.* figure 1.22 d).⁸³

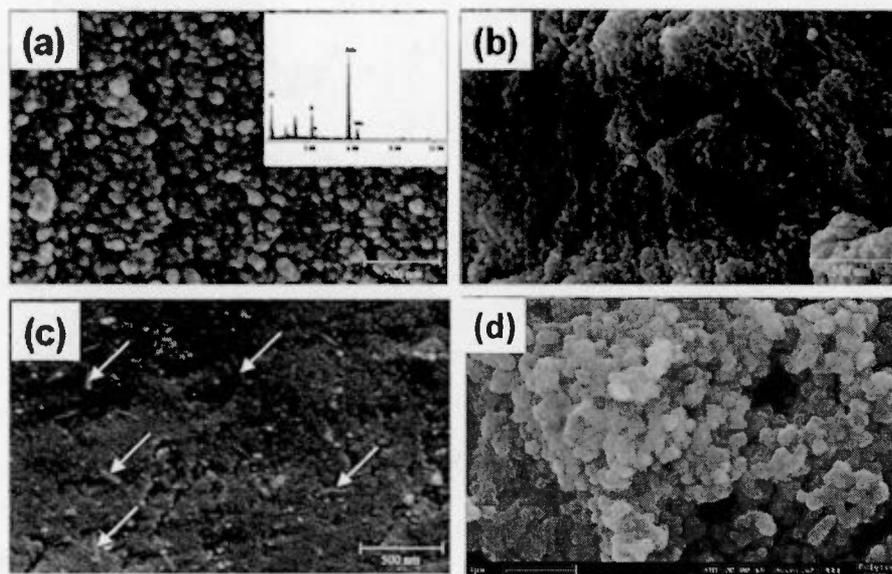


Figure 1.22 Images MEB de MnO_2 amorphe a) séché à $50\text{ }^\circ\text{C}$ sous air, b) traitement thermique à $200\text{ }^\circ\text{C}$, c) traitement thermique à $300\text{ }^\circ\text{C}$ ¹² et d) MnO_2 préparé par coprécipitation. D'après⁸³.

Une des propriétés intéressantes des poudres de MnO_2 amorphe est leur grande surface spécifique. La surface spécifique est généralement mesurée par isotherme d'adsorption de gaz selon la théorie Brunauer-Emmett et Teller (BET).⁹⁴⁻⁹⁵ Lee et Goodenough reportèrent une surface spécifique de $300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ à partir de leur synthèse.¹⁵ Brousse *et al.* ont mesuré des surfaces spécifiques d'environ de $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ pour leur MnO_2 synthétisé par coprécipitation ou par voie sol-gel.⁸³ Les composés amorphes de dioxyde de manganèse possèdent une surface spécifique de 180 à $390\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ et sont poreux.^{9, 12, 83}

Comme mentionné précédemment, le dioxyde de manganèse est caractérisé par une faible conductivité électronique (10^{-6} S cm^{-1}).⁸⁹ Lors de la préparation de l'électrode, l'ajout d'un additif conducteur, généralement du noir de carbone va

permettre d'améliorer la conductivité électronique du film composite. La capacité spécifique des électrodes composites est sensible à la microstructure (surface spécifique et porosité) et à la teneur en H₂O dans MnO₂.^{9, 83, 89, 96} En effet, la structure poreuse de MnO₂ va offrir plus de voies d'accès à l'électrolyte, augmentant l'interface électrode/électrolyte et donc une amélioration des performances électrochimiques. Par ailleurs, la présence d'H₂O dans la structure améliore le transport des ions de l'électrolyte.⁹

La voltamétrie cyclique, le cyclage galvanostatique et la spectroscopie d'impédance sont couramment utilisés pour évaluer les performances électrochimiques des électrodes de supercondensateurs.⁹⁷ La capacité spécifique C (F g⁻¹) est obtenue en divisant la charge voltamétrique Q (C) par la fenêtre de potentiel ΔE (V). La charge voltamétrique Q est obtenue par intégration des voltamogrammes cycliques ou à partir des courbes de charge/décharge galvanostatique.

$$C = \frac{Q}{m\Delta E} \quad (1.20)$$

Tableau 1.2 Données électrochimiques d'électrodes composites à base de poudres de MnO₂ amorphe. D'après ⁸³.

Auteurs	MnO ₂ wt%	Carbone wt%	Liant wt%	S_{BET} m ² g ⁻¹	C F g ⁻¹	ν mV s ⁻¹	Electrolyte
Lee <i>et al.</i>	70	25	5	303	198	5	2 M KCl
Lee and kim	60	40	—	300	153	10	1 M KCl
Toupin <i>et al.</i>	80	15	5	180	181	2	0,1 M Na ₂ SO ₄
	80	15	5	160	150	5	0,1 M Na ₂ SO ₄
Jeong <i>et al.</i>	70	25	5	391	234	2	2 M NaCl
	70	25	5	7	109	2	2 M NaCl
kim <i>et al.</i>	10	75	20	207	210	5	1 M Na ₂ SO ₄
Raymundo <i>et al.</i>	90	CNT	10	220	277	—	1 M Na ₂ SO ₄
Brousse <i>et al.</i>	70	25	5	200	150	5	0,1 M K ₂ SO ₄
	68	25	7	200	150	5	0,1 M K ₂ SO ₄
	68	25	7	208	150	5	0,1 M K ₂ SO ₄
	68	25	7	8	125	5	0,1 M K ₂ SO ₄

Le tableau 1.2 montre les valeurs de surface spécifique et de capacité spécifique pour quelques composés amorphes dans la littérature.⁸³ La capacité spécifique des poudres amorphes de MnO₂ est de l'ordre de 200 F g⁻¹. D'après le tableau 1.2, il n'y a pas de réelle corrélation entre la surface spécifique et la capacité spécifique des poudres de MnO₂. Brousse *et al.* ont déterminé qu'au-delà d'une surface spécifique de 125 m² g⁻¹, près de 90 % des échantillons retrouvés dans la littérature avaient une capacité moyenne de 160 F g⁻¹.⁸³ Ce qui correspond à moins de 20 % de la capacité théorique du dioxyde manganèse.

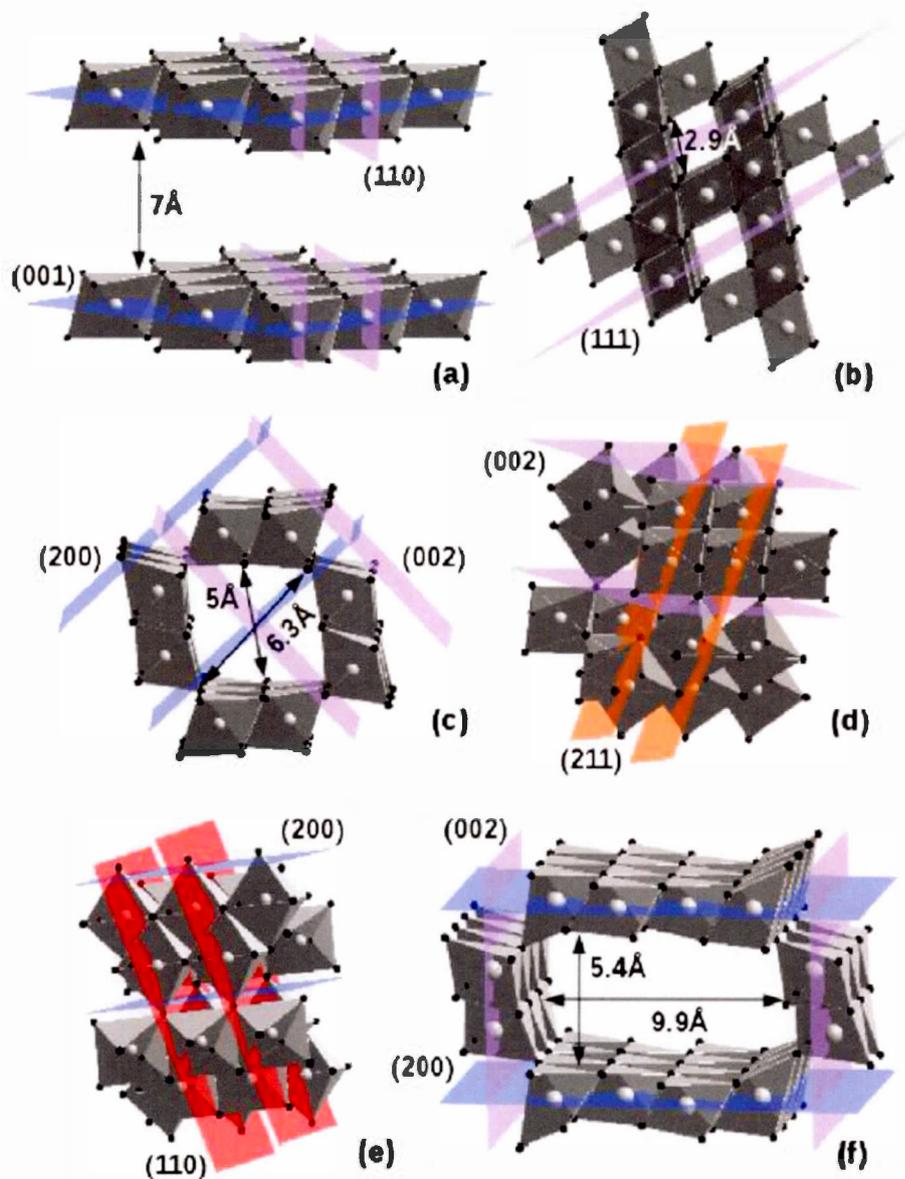
1.3.1.2 Électrodes à base de MnO_2 cristallin

Figure 1.23 Schéma des différentes structures cristallographiques de MnO_2 , avec les plans cristallins et les distances pour a) birnessite, b) spinelle, c-e) cryptomélane et f) OMS-5. D'après ⁹⁸.

Comme mentionnées précédemment, plusieurs structures cristallines du dioxyde de manganèse sont référencées dans la littérature.^{83, 87, 89} Les structures vont être lamellaire δ -MnO₂ (birnessite) ou présentant des tunnels (à 1D, 2D ou 3D) (cf. Figure 1.23).^{83, 87, 89, 96} La figure 1.23 représente schématiquement les structures cristallographiques de MnO₂, avec les plans cristallins et les distances des tunnels. Celles-ci sont formées d'unités octaédriques de MnO₆.

La cristallinité s'accompagne d'une diminution de surface spécifique. L'accessibilité des ions au niveau de la surface active est facilitée, ce qui favorise la diffusion et le transport des charges au niveau des sites actifs de MnO₂. Les matériaux cristallins possèdent aussi une bien meilleure conductivité que les poudres amorphes.^{9, 89} De nombreux auteurs ont étudié la relation entre la morphologie du MnO₂, la surface spécifique et la capacité spécifique.^{9, 83, 87, 89} Il a été rapporté des capacités variantes entre 160 et 300 F g⁻¹ pour les poudres amorphes de α -MnO₂.⁸³ Tandis que les structures monocristalline α -MnO₂ préparées par réaction hydrothermale de KMnO₄, sous conditions acides, ont montré des capacités aux alentours de 71 F g⁻¹ avec une densité de courant de 300 mA g⁻¹.⁹ Pour les structures γ -MnO₂ bien qu'une valeur de capacité spécifique de 240 F g⁻¹⁹⁹ a été rapportée, les capacités tournent essentiellement entre 30 et 100 F g⁻¹.^{83, 87}

Brousse *et al.* ont préparé du MnO₂ avec une structure birnessite δ -MnO₂ dont la surface spécifique BET est de 17 m² g⁻¹, pour laquelle une capacité de 110 F g⁻¹ a été obtenue. Cette valeur particulière remet également, quelque peu, en cause la relation entre la surface spécifique et les performances électrochimiques.⁸³ La figure 1.24 trace la variation de la capacité spécifique en fonction de la surface spécifique pour quelques poudres obtenues dans la littérature.⁸³ D'après cette figure, la surface BET des poudres cristallisées est limitée à 100 m² g⁻¹ avec des valeurs de capacités pouvant atteindre 200 F g⁻¹. Ainsi, comme pour les matériaux amorphes la relation entre la surface BET et les performances électrochimiques n'est pas évidente.

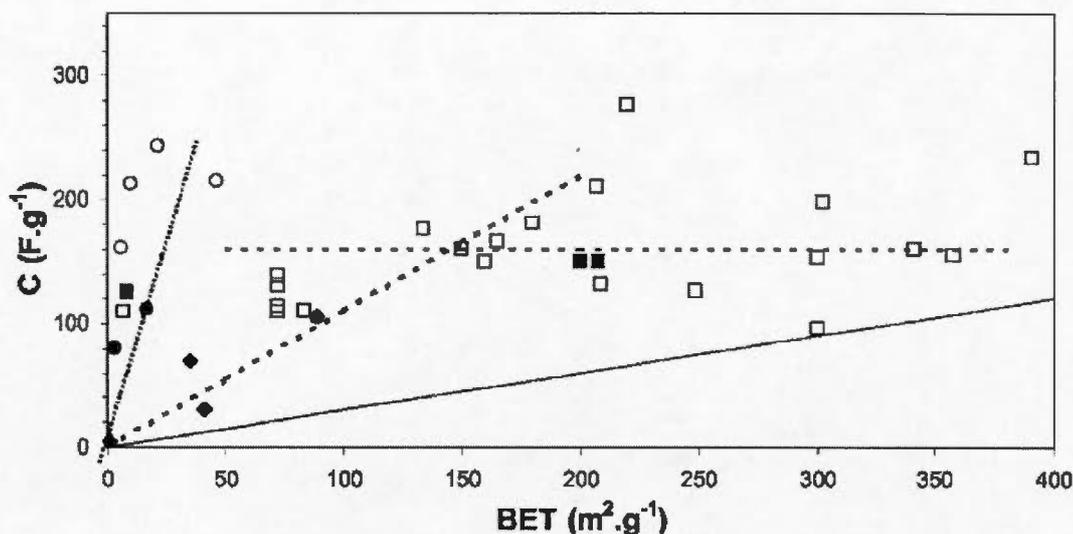


Figure 1.24 Évolution de la capacité en fonction de la surface BET pour (●,◆,○) MnO₂ cristallin et (■,□) MnO₂ amorphe. D'après ⁸³.

La structure 2D de la birnessite va faciliter l'intercalation et la désintercalation des ions avec un très faible réarrangement structural. Ce type de composé peut être obtenu via des méthodes hydrothermales. Par exemple, la réaction entre MnSO₄ et KMnO₄ en milieu aqueux a conduit à une capacité de 236 F g⁻¹ à 0,5 mA cm⁻² dans 0,1 M Na₂SO₄. Par ailleurs, par ultrason cette structure a donné une capacité de 300 F g⁻¹.⁹

Par la suite, Ghodbane *et al.* se sont intéressés à la relation entre la microstructure et les performances électrochimiques. Ils ont préparé une série de phases allotropiques de MnO₂ comprenant les structures 1D (pyrolusite, ramsdelite, Ni-todorokite et OMS-5). Les structures 2D et 3D étant respectivement la birnessite et le spinelle (*cf.* figure 1.23).⁸⁹ La figure 1.25 illustre la relation entre la conductivité ionique, la surface BET et la capacité spécifique pour les différentes structures cristallines.

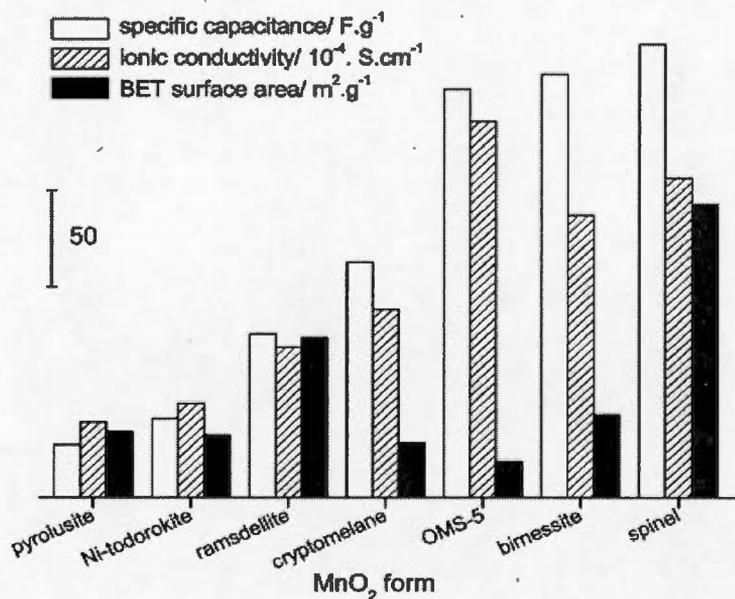


Figure 1.25 Comparaison entre la capacité spécifique, la conductivité ionique et la surface BET pour différentes structures de MnO₂. D'après ⁸⁹.

D'après la figure 1.25, la microstructure 3D de type spinelle présente les meilleures performances en terme de capacité spécifique et de surface BET. En terme de capacité spécifique, elle est suivie par la birnessite et la microstructure 1D OMS-5. Leurs travaux dénotent à nouveau un impact limité de la surface spécifique sur les performances électrochimiques. Ainsi, en plus de la surface spécifique et du degré de cristallinité du matériau, la microstructure va aussi influencer les performances des électrodes à base de MnO₂. La microstructure cristallographique va agir sur les processus d'intercalation et d'électrosorption des protons et des cations alcalins au niveau du MnO₂ et être corrélée à la conductivité ionique du matériau.⁸⁹

En résumé, pour les composés cristallins et amorphes de MnO_2 , une large variation des valeurs de capacité spécifique a été reportée. Mais celles-ci n'excèdent que rarement 20 % de la capacité théorique attendue. De nombreux facteurs vont influencer les performances électrochimiques de ces électrodes. Il s'agira de la morphologie, la porosité, la structure cristalline, les défauts chimiques et proportion d'eau dans la structure. Malgré l'ajout d'additifs conducteurs, le principal inconvénient des électrodes à base de poudres de dioxyde de manganèse est la faible conductivité électronique du MnO_2 qui affecte considérablement les performances électrochimiques.

1.3.2 Exemples d'approches pour augmenter les performances électrochimiques

1.3.2.1 Films minces de MnO_2

Il a été mentionné précédemment que le dioxyde de manganèse est caractérisé par une mauvaise conductivité tant ionique qu'électronique. L'épaisseur de l'électrode va donc influencer ses performances électrochimiques. De façon générale, la capacité spécifique augmente avec la diminution de l'épaisseur du film. Les bénéfices majeurs de cette approche regroupent des caractéristiques particulières telles que de faibles résistances série équivalente (ESR), une meilleure accessibilité de l'électrolyte au niveau de la surface active de MnO_2 et enfin une plus grande conductivité électronique.

Par exemple, lorsque le dépôt de MnO_2 nanostructuré passe de 200 à 50 $\mu\text{g cm}^{-2}$, la capacité passe de 177 à 400 F g^{-1} .⁹ Les films minces peuvent être obtenus par revêtement par immersion, par oxydation électrochimique de manganèse métallique ou encore par déposition électrophorétique.^{12, 99-102} Cette approche a permis l'obtention de capacités spécifiques allant jusqu'à 700 F g^{-1} .⁹ Bien que ces matériaux puissent délivrer des capacités spécifiques pouvant atteindre la valeur de capacité

théorique ($F g^{-1}$)¹¹, les faibles quantités de MnO_2 vont conduire cependant à des capacités par unité de surface de l'ordre de $0,04 F cm^{-2}$ pour l'ensemble de l'électrode.⁹ Ce qui n'est pas pratique pour des applications nécessitant des densités de puissance et d'énergie élevées.

1.3.2.2 MnO_2 nanostructuré

La nanostructuration des matériaux à base de MnO_2 a fait l'objet de nombreuses recherches.^{11, 86, 103-104} L'intérêt principal de ces matériaux réside dans la grande surface spécifique qu'ils fournissent, associée aux faibles distances pour le transport des ions et des électrons dans le matériau. Par exemple, il a été rapporté une valeur de $466 F g^{-1}$ pour des électrodes à base de nanofils de $\alpha-MnO_2$ de diamètre compris entre 30 et 40 nm et une taille moyenne de pores de 3,1 nm.¹² Ces MnO_2 nanostructurés peuvent être préparés par réduction de $KMnO_4$ avec de nombreux alcools, KBH_4 ou encore $MnSO_4$.⁹ Cependant, des points négatifs tels que le coût de certains agents chimiques et les conditions d'expérimentations (temps et énergie) en limitent les applications industrielles.

1.3.2.3 Nanocomposites MnO_2 -carbone nanostructurés

En plus de la faible conductivité électronique, un autre aspect du dioxyde de manganèse est la faible surface spécifique qui peut être obtenue pour certaines structures. Une des approches consiste à doper le manganèse avec des supports hautement conducteur et possédant une large surface spécifique. Les carbones nanostructurés sont des matériaux de choix pour cette approche. Il s'agit des nanotubes de carbone (NTCs), du graphite, des mousses de carbone, des aérogels de carbones, de carbones mésoporeux et du graphène.^{9, 12, 19, 93, 104-111} En électrolyte aqueux, bien que la capacité initiale de ces carbones pourrait être faible, la capacité

mesurée par masse de matière active augmente linéairement avec la teneur en carbone nanostructuré. Ainsi par incorporation de MnO_2 dans des nanotubes de carbone, des valeurs de capacités supérieures à 600 F g^{-1} pour le matériau actif ont été obtenues.¹⁷
¹¹² Cette augmentation des performances électrochimiques peut être expliquée par une amélioration des interfaces matière active/collecteur de courant (MnO_2 /carbone) et matière active/électrolyte. La porosité des carbones nanostructurés va jouer un rôle de réserve d'électrolyte et la haute conductivité des carbones va faciliter le transfert des électrons au niveau de la surface active de MnO_2 .

Cependant, cette approche va comporter des points négatifs qui sont essentiellement associés à la proportion de MnO_2 dans le film composite. Généralement, les hautes valeurs de capacités spécifiques sont obtenues pour de faibles masses et épaisseurs de MnO_2 . Par ailleurs, la faible densité de ces composites va conduire à des capacités volumétriques (F cm^{-3}) peu intéressantes pour des applications industrielles.

1.3.2.3 Nanocomposites MnO_2 -polymère

Dans le but d'améliorer la stabilité chimique et mécanique, la flexibilité et la conductivité électronique des électrodes à base de MnO_2 , l'utilisation de nombreux polymères a été introduite. Il s'agit principalement de la polyaniline, du polypyrrole, du polythiophène et leurs dérivés.^{12, 21-22} Dans le composite, le polymère peut jouer le rôle du substrat conducteur dans lequel seront incorporées des particules de MnO_2 , comme couche mince pour décorer la surface des particules de MnO_2 ou encore être intercalé dans la structure lamellaire de MnO_2 . Par exemple, pour une électrode constituée d'un film de polyaniline sur lequel est déposé du dioxyde de manganèse, une capacité de 715 F g^{-1} a été reportée avec une densité d'énergie d'environ 200 Wh kg^{-1} pour une densité de courant de charge/décharge de 5 mA cm^{-2} .¹² Bien que ces

approches ont permis d'obtenir une excellente conductivité électronique, une haute stabilité et une bonne flexibilité mécanique pour les électrodes composites, il est important de rappeler que la masse de MnO_2 reste toujours faible pour applications nécessitant de fortes densités de puissance et d'énergie.

1.4 Objectifs de la thèse

Il peut être observé à partir des résultats de la littérature présentés précédemment que les électrodes à base de dioxyde de manganèse ne sont pas encore utilisées à leur plein potentiel. En effet, les valeurs de capacités dépassent rarement les 700 F g^{-1} et sont généralement inférieures à 300 F g^{-1} pour des électrodes composites préparées à partir de poudres de MnO_2 . Dans la littérature de nombreux articles se focalisent sur de nouvelles approches pour améliorer les performances des électrodes composites à base de MnO_2 . Pour les résultats montrant des capacités (F g^{-1}) élevées, la proportion de MnO_2 est faible, et l'incorporation de MnO_2 dans des matériaux nanostructurés s'accompagne d'une diminution de la densité. Ainsi, les faibles valeurs de capacités volumétriques (F cm^{-3}) limiteraient leur utilisation commerciale. À cause de la densité élevée de MnO_2 , les poudres s'avèrent être profitables pour des applications industrielles. Néanmoins, force est de constater que pour des applications nécessitant de hautes densités d'énergie et de puissance, la capacité des électrodes de MnO_2 plafonne entre 10 et 20 % de sa valeur théorique. Ces valeurs sont généralement attribuées à la faible conductivité électronique du MnO_2 , bien que des additifs conducteurs soient présents en quantité suffisante dans l'électrode (10–30 % m/m).

Il apparaît donc important d'essayer de comprendre les interactions entre les composants utilisés pour la fabrication de l'électrode composite. Puis en considérant

chacun des aspects influençant les performances électrochimiques de ce type d'électrode, proposer des approches nouvelles.

La finalité de ce projet est le développement d'une électrode positive optimale constituée de MnO_2 , pour son utilisation dans les supercondensateurs asymétriques carbone/ MnO_2 . Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'utilisation de MnO_2 amorphe.

Dans un premier temps, à partir de la synthèse de MnO_2 initialement utilisée par Lee et Goodenough¹⁵, l'objectif a été de préparer une électrode composite MnO_2 -carbone-PTFE, puis d'étudier l'effet des additifs conducteurs à base de carbone sur les performances électrochimiques et l'accessibilité électrochimique de MnO_2 .

Dans le chapitre III, il s'agissait de discuter de la formulation d'électrodes composites. Le troisième chapitre compare la préparation à partir d'un mélange mécanique entre le MnO_2 et un carbone poreux (Black Pearls 2000), avec une seconde approche qui consiste à préparer des nanocomposites en solution par dépôt spontané de concentration élevée en MnO_2 sur le carbone poreux.

L'influence de la taille et de la forme des particules de MnO_2 sur les performances électrochimiques a été évaluée dans le chapitre IV. Le contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules a été réalisé au travers d'une nouvelle méthode de synthèse très peu coûteuse, rapide et donnant des particules sphériques poreuses et hautement monodisperses.

Une fois l'étude des paramètres pouvant influencer les performances électrochimiques des électrodes composites achevée, il s'agissait d'exploiter différentes approches afin d'améliorer les performances des électrodes à base de dioxyde de manganèse. Le chapitre V regroupe et discute les différentes tentatives

pour améliorer l'accessibilité de l'électrolyte au niveau de l'interface matière active/électrolyte. Ces résultats concluront les travaux de thèse.

CHAPITRE II

EFFET DE LA NATURE DU CARBONE SUR LES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES ET LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES

2.1 Introduction

Depuis une quinzaine d'années le dioxyde de manganèse est largement étudié comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs électrochimiques.^{11, 14-15, 84, 87, 102, 106-107, 113-115} Son domaine de stabilité complémentaire à celui des électrodes de supercondensateurs à double couche électrochimique, sa densité élevée et sa grande capacité théorique en font un matériau de choix pour les dispositifs asymétriques. La combinaison d'une électrode positive de MnO_2 avec une électrode négative de carbone activé va permettre d'augmenter l'énergie spécifique du dispositif. Bien que la viabilité de ces dispositifs ait été prouvée en laboratoire^{10, 72, 78, 111}, les performances des électrodes à base de dioxyde de manganèse sont largement en dessous des espérances.^{12, 18, 83, 116-117} Le mauvais transport des charges et la mauvaise diffusion des ions de l'électrolyte au sein du matériau actif vont être les facteurs limitant la capacité spécifique de MnO_2 à basse et haute vitesse de cyclage.⁹

Dans le but d'améliorer la mauvaise conductivité électronique des électrodes à base de MnO_2 , des additifs conducteurs sont introduits dans la formulation des électrodes composites. Similairement au domaine des batteries¹¹⁸⁻¹²⁰, ce sont généralement des matériaux carbonés tels que les noirs de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite ou encore le graphène, qui sont utilisés. Parmi l'ensemble des additifs conducteurs utilisés, ce sont les noirs de carbone (carbon black, CB)⁶⁶ qui

dominent le marché, tant au niveau des batteries que des supercondensateurs; en raison de leur prix, la grande conductivité électronique et la haute stabilité chimique et thermique.

Bien que la corrélation entre la surface spécifique de MnO_2 et sa capacité spécifique ne soit pas très claire^{83, 121}, les matériaux poreux hydratés amorphes de MnO_2 montrent généralement les meilleures performances électrochimiques⁹. L'utilisation d'une structure amorphe de MnO_2 avec l'ajout d'un additif conducteur dans une proportion variant de 10 à 30 % en masse conduit à une meilleure conductivité de l'électrode composite.¹⁶ Excepté pour les films minces de MnO_2 déposés sur des substrats conducteurs^{17, 122}, les électrodes composites à base de poudres de MnO_2 avec des masses > 100 μg et des épaisseurs > 100 nm, dévoilent des capacités spécifiques qui sont plus ou moins inférieures à 300 F g^{-1} .^{12, 83} Ainsi, la création d'un réseau conducteur dans l'électrode composite n'est pas suffisante pour améliorer de façon conséquente l'utilisation électrochimique de la masse du matériau actif.

Lors de la préparation du film composite, MnO_2 , le carbone et le liant sont mélangés mécaniquement. L'homogénéité du film va donc être un paramètre qui peut influencer les performances électrochimiques. Les additifs de carbone utilisés présentent des conductivités, des tailles et des formes de particules différentes.^{12, 84, 91, 113, 123} Dans une étude qui s'est intéressée à la diffusion de l'électrolyte à l'intérieur des pores d'une électrode de carbone activé, les mesures de porosité de l'électrode et de perméabilité de l'électrolyte, ont permis de conclure que la résistance interne de l'électrolyte au sein des pores gouverne la résistance série équivalente (ESR), et que la nature de l'additif conducteur ne serait pas un paramètre crucial.¹²⁴ Cependant, tandis qu'ils vont augmenter la conductivité électronique du mélange composite, leur présence, surtout la taille et la forme des particules, peut altérer la porosité intrinsèque du matériau actif, ou encore les espaces (vides) entre les particules de MnO_2 , lors de

la préparation de l'électrode composite. Ce qui devrait finalement affecter la diffusion de l'électrolyte.

Enfin, alors que la combinaison d'un additif conducteur avec des particules de MnO_2 dans la formulation des électrodes composites afin d'améliorer leurs performances électrochimiques est bien documentée,^{9, 12, 20, 125-127} l'effet de cette combinaison sur les propriétés morphologiques et physiques des électrodes est rarement discuté.^{125, 128} Nous croyons qu'il s'agit d'un paramètre important qui pourrait d'une certaine façon affecter les performances électrochimiques des électrodes. L'aspect principalement investigué dans ce chapitre n'est pas l'amélioration des performances des électrodes composites $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$, mais plutôt une approche fondamentale pour déterminer les effets de la nature de l'additif conducteur sur la morphologie et les performances électrochimiques.

2.1.1 Additifs conducteurs et morphologie de l'électrode

Dans le cas des supercondensateurs à double couche électrochimique, quelques auteurs ont étudié la relation entre de l'influence d'additifs conducteurs sur la morphologie et les performances électrochimiques d'électrodes composites.¹²⁹⁻¹³¹ Yang *et al.* se sont intéressés à l'effet du mélange entre le matériau actif et le carbone conducteur sur les performances de l'EDLC en électrolyte organique.¹³¹ Ils se sont particulièrement focalisés sur l'homogénéité des films préparés par « ball-milling ». En faisant varier le temps au cours duquel la matière active et l'additif conducteur sont mélangés, ils se sont aperçus d'une diminution drastique de la capacité spécifique après 40 min. D'après leurs conclusions, une durée excessive du mélange entre les constituants entraîne une faible conductivité, due au changement des caractéristiques de l'additif. Réciproquement, une durée optimale contribue à une bonne homogénéité des films composites et induit de bonnes performances pour

l'électrode. L'homogénéité des films constituera un paramètre important pour une bonne conductivité, donc de bonnes performances.^{123, 131-133} Une seconde étude a démontré un effet des additifs conducteurs sur le volume poreux intra et inter-particules et sur les performances électrochimiques d'électrodes de carbones activés.¹³⁰ La figure 2.1 trace les graphiques obtenus avec la mesure de porosité par intrusion de mercure pour différentes proportions d'additifs conducteurs utilisés lors de cette étude.¹³⁰

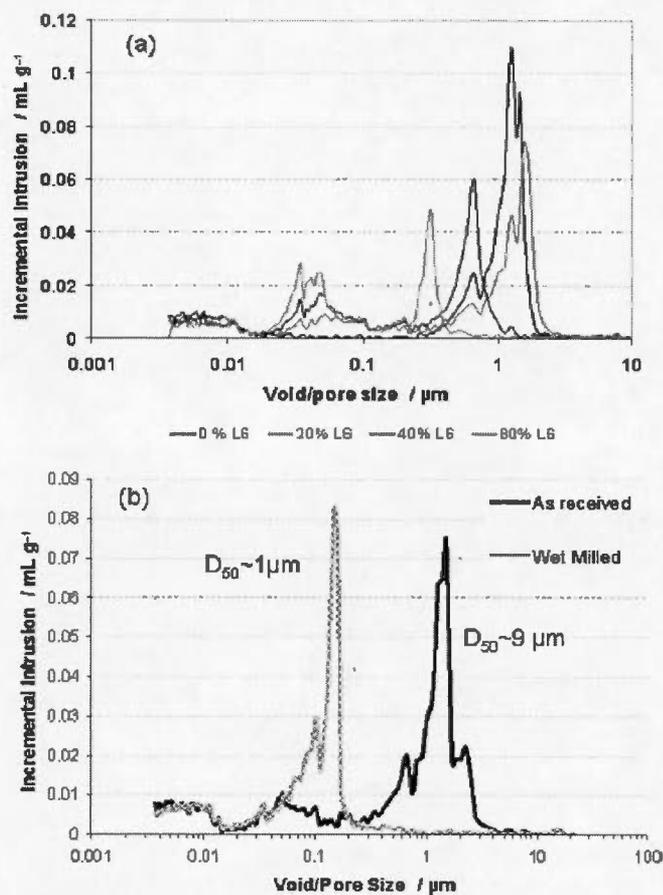


Figure 2.1 Profils d'intrusion de mercure des films composites a) avec différentes proportions de noirs de carbone (L6) et b) utilisant le carbone avec et sans broyage. D'après¹³⁰.

En faisant varier la proportion du noir de carbone dans la formulation de l'électrode, les auteurs confirment d'une part que l'ajout de l'additif conducteur améliore efficacement la connectivité électrique de l'électrode, et d'autre part modifie la macroporosité (cf. figure 2.1a).¹³⁰ La diminution de la taille et du volume des pores inter-particules associée à la création d'une porosité additionnelle va être caractéristique du type de carbone utilisé dans la préparation d'un film composite.^{130,}
132

En se basant sur les travaux de Celzard *et al.*¹²⁴ qui ont déterminé le diamètre critique des pores en dessous duquel une forte pression est requise pour la pénétration de l'électrolyte (entre 0,46 et 0,88 μm), la modification de la macroporosité observée à la figure 2.1b entre une électrode préparée avec le matériau actif tel que reçu (as-received) et le matériau actif broyé (wet milled), va être responsable d'une augmentation de la résistivité ionique des électrodes préparées par broyage mécanique.¹³⁰

La stabilité mécanique des électrodes de supercondensateurs étant aussi un point à prendre en considération lors de la formulation d'électrodes composites, Lee et Park¹²⁹, ont quant à eux étudié l'effet de nanotubes de carbones multiparois sur les propriétés électriques d'électrodes composites flexibles à base de carbone. En plus de réduire la résistivité de l'électrode composite, ces derniers assurent toujours une bonne conductivité sous des contraintes mécaniques. De plus, lors d'étirements répétés de l'électrode, les nanotubes vont s'aligner dans la direction de la contrainte pour éviter la rupture du film tout en favorisant un transport électronique efficace. Enfin, d'autres travaux ont observé l'influence du ratio additif conducteur et liant sur les performances des électrodes composites dans le domaine des batteries.¹³⁴⁻¹³⁵

2.1.2 Stratégies proposées

Les travaux antérieurs ont révélé l'utilisation de différents types de carbones comme additifs conducteurs ou encore comme supports pour les électrodes composites à base de dioxyde de manganèse.^{18, 136-137} Parmi ces carbones, le noir d'acétylène (acetylene black, AB) est l'additif conducteur majoritairement utilisé dans la formulation d'électrodes due à sa grande stabilité et la bonne conductivité. Ainsi, nous nous proposons dans un premier temps d'étudier l'effet de l'ajout de cet additif sur les propriétés morphologiques des électrodes composites et d'envisager dans quelle mesure les performances électrochimiques seraient affectées.

Précédemment, il a été mentionné que l'ajout du carbone et le broyage mécanique lors de la préparation de l'électrode vont affecter la porosité macroscopique de l'électrode et possiblement entraîner une déplétion de l'électrolyte dans l'électrode. Donc, augmenter la résistivité ionique.¹³⁰ La substitution d'AB par un carbone poreux possédant une bonne conductivité pourrait être intéressante. Le carbone poreux va jouer à la fois le rôle d'additif conducteur et de réserve d'électrolyte. Gao et *al.* ont montré l'utilisation de carbone activé comme additif conducteur et matériau actif dans un supercondensateur asymétrique carbone/MnO₂.¹³⁸ À titre comparatif, le noir de carbone activé Black Pearls 2000 (BP), déjà utilisé comme matériau d'électrode pour les EDLCs,¹³⁹ viendra remplacer AB dans la préparation de l'électrode. Puis, son influence sur les propriétés physiques et l'utilisation électrochimique du matériau actif sera évaluée.

En nous basant sur les conclusions des travaux similaires dans le domaine des supercondensateurs,¹³⁰⁻¹³² l'effet des additifs conducteurs sur l'homogénéité, la surface spécifique, la distribution de la taille des pores, et enfin sur les performances électrochimiques sera évalué à partir de différentes techniques de caractérisation. La figure 2.2 présente de façon schématique la méthodologie employée dans ce chapitre.

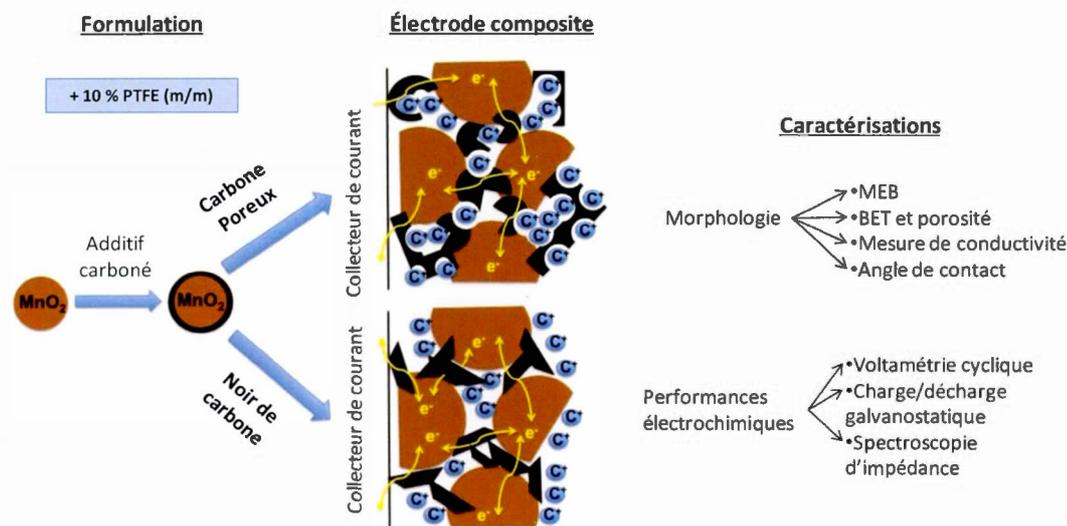


Figure 2.2 Méthodologie proposée.

2.1.3 Résumé de l'article

Le premier article traite de l'effet des additifs conducteurs sur la porosité et les performances électrochimiques d'électrodes composites MnO₂-C-PTFE. Deux carbones différents, le noir d'acétylène (AB) possédant une surface spécifique de 80 m² g⁻¹ et le carbone Black Pearks 2000 (BP) possédant une très grande surface spécifique de 1500 m² g⁻¹ ont été choisis. L'intérêt du BP repose à la fois sur sa conductivité acceptable comparativement à AB et sur la possibilité que sa large porosité puisse jouer le rôle d'une réserve d'espèces ioniques pour le stockage des charges. La microscopie à balayage et la mesure de surface spécifique BET ont permis d'étudier l'effet des deux formulations sur l'homogénéité et la porosité des électrodes composites. L'influence de la nature du carbone, de sa proportion dans l'électrode et de l'épaisseur des électrodes (avec et sans carbones conducteurs) sur les performances électrochimiques et l'accessibilité électrochimique de MnO₂ a été évaluée par voltamétrie cyclique dans 0,65 M K₂SO₄ et discutée.

2.2 Article 1. Effect of the formulation of the electrode on the pore texture and electrochemical performance of manganese dioxide-based electrode for application in hybrid electrochemical capacitor

A. Gambou-Bosca and D. Bélanger

Département Chimie, Université du Québec à Montréal, CP8888, Succ. Centre Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2** (18), 6463-6473

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ta/c3ta14910b>

2.2.1 Abstract

A composite electrode based on manganese dioxide, a binder (poly(tetrafluoroethylene, PTFE) and a carbon additive were characterized by scanning electron microscopy, nitrogen gas adsorption and electrochemistry. Two different carbon additive materials were investigated: acetylene black and a high surface area carbon black (Black Pearls 2000). It was found that the addition of the PTFE binder does not block access to the porous network of MnO_2 and the two carbon powders. Unlike Black Pearls that affect the pore texture, acetylene black appears to slightly adversely affect the mesoporous surface, presumably because of its larger particle size. The electrochemical utilization of MnO_2 is similar whether acetylene black or Black Pearls 2000 is used as a carbon additive. This suggests that the porosity of the latter, which could provide a pool of ionic species, does not appear to play a significant role as demonstrated by similar specific capacitance at a slow scan rate. On the other hand, the highest conductivity of acetylene black leads to slightly higher specific capacitance at higher scan rate. Finally, it is shown that using a high surface carbon support with MnO_2 can cancel the effect of the larger potential

window of electroactivity of MnO_2 because of its smaller electrochemical potential stability range.

2.2.2 Introduction

Electrochemical energy storage devices such as batteries and electrochemical capacitors are already widely used in numerous applications such as portable electronics.¹⁻⁵ On the other hand, improvements with respect to cost, safety and performance are required for their use for the electrification of the transportation system. In this case, they will be used to store the energy produced from renewable energy sources, such as solar and wind energy that are intermittent in nature. To meet the requirements mentioned above, advances in materials and basic understanding of the role of all components of a composite electrode are needed. These two aspects are investigated in this manuscript and more specifically for a positive electrode of a hybrid electrochemical capacitor.

Manganese dioxide has been widely studied as an active electrode material for application in aqueous electrochemical capacitors since Lee and Goodenough demonstrated in 1999 that this metal oxide is characterized by a pseudocapacitive behavior.^{6, 7} Later, it was realized that the potential stability window of MnO_2 -based electrode of about 1 V was too small to obtain a useful electrochemical capacitor.⁸ Accordingly, a hybrid electrochemical capacitor using electrodes with different potential ranges has been proposed.^{8, 9} Such a hybrid electrochemical capacitor can consist of a carbon negative electrode, a manganese dioxide-based positive electrode and a mild neutral electrolyte.^{8, 10, 11} A large variety of techniques have been proposed to synthesize MnO_2 , which can be produced with numerous structures, particle sizes and particle shapes.¹²⁻¹⁸ Manganese dioxide is characterized by a theoretical specific capacitance of about 1233 F g^{-1} (see ESI), which is far from being experimentally attainable.^{13, 19} Even for very thin film (< 100 nm) and very low mass (< 100 μg)

loading of MnO_2 , the specific capacitance rarely exceeds 1000 F g^{-1} .^{17, 19-26} On the other hand, in the case of a thicker composite electrode and higher loading of MnO_2 , the electrochemically addressable material is commonly in the 10 to 20 % range.^{6, 7, 10, 13, 17-19, 22, 27-41}

Approaches to increase the low specific capacitance of the MnO_2 -based electrode include the deposition of a thin MnO_2 layer on carbon with various (nano)architectures^{12, 22, 42-45} and adding a conductive additive such as carbon black, carbon nanotubes, graphite, graphene or a conductive polymer to MnO_2 for the fabrication of a composite electrode.^{18, 38, 40, 46-50} Some of the electrodes prepared by the first approach mentioned above have yielded promising specific capacitance values, but in several of these cases the MnO_2 loading is either not mentioned or the film was very thin. On the other hand, composites are technologically relevant as they are widely used for fabrication of battery electrodes.⁵¹⁻⁵³ Such composites are fabricated by mixing an active material with a conducting carbon and an appropriate binder. Since most of the studies dealing with MnO_2 were aimed at improving the specific capacitance of the electrode, little effort has been given to the role played by each of the composite electrode components.^{13, 28, 45, 54-56} Therefore, more fundamental studies are needed to get more insight into the influence of carbon additive and also of the binder on the performance of the MnO_2 -based electrode.

In this work, we report the pore texture properties and electrochemical performance of composite electrodes containing two different carbon blacks (low surface area acetylene black and high surface area Black Pearls) and MnO_2 as active materials. The effect of the addition of a carbon and a binder to MnO_2 on the pore texture and electrochemical properties of the composite electrodes was investigated. Furthermore, in several cases as mentioned above, MnO_2 has been deposited onto a carbon support.^{12, 21, 42-45} The consequence of using this combination will be discussed.

2.2.3 Experimental section

2.2.3.1 Preparation of the manganese oxide materials

Amorphous manganese dioxide was synthesized by precipitation by mixing a 60 ml aqueous solution containing 1.58 g of potassium permanganate (VII) with a 100 ml solution containing 3.68 g of manganese (II) acetate, at 25 °C. The resulting solution was stirred for 6 h, and a dark-brown precipitate was formed. Once the stirring was stopped, the precipitate was rinsed several times with distilled water and filtered under vacuum.⁷ Then, the wet powder was dried at 110 °C for 12 h and milled in an agate mortar.

2.2.3.2 Electrodes preparation

Electrodes were prepared by pressing at 9×10^5 Pa for 60 s a 0.25 cm² cold rolled thick film in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar) used as current collector. The film contains the as-prepared manganese dioxide powder, 10 wt% PTFE binder (poly(tetrafluoroethylene), Aldrich), acetylene black carbon (Alfa Aesar) or Black Pearls carbon (Cabot) in ethanol (Aldrich). As indicated in Table 2.1, electrodes were prepared with different amounts of MnO₂ and conductive carbon material.

2.2.3.3 Morphological and structural characterization

XRD was performed with an X-ray diffractometer (X'Pert system, Philipps) at $2\theta = 15-90^\circ$ using monochromatic Cu K α radiation ($\lambda=1.541874$ Å) operated at 50 kV/40 mA controlled by X'Pert Data Collector software.

A scanning electron microscope (JEOL JSM-7600F) was used to analyze the morphological characteristic of MnO₂, acetylene black and Black Pearls particles as well as the composite electrodes.

The nitrogen adsorption-desorption isotherm was measured using Autosorb-1 (Quantachrome instruments, USA) controlled by AS1Win software. The specific surface area (SSA) was evaluated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, which extends model of gas sorption to the multilayer.^{57, 58} The volume of gas adsorbed for relative pressures ranging between 1×10^{-5} and 1 was recorded. By using the N₂ adsorption data, it is possible to calculate the BET specific surface area of microporous materials. The BET equation is normally solved by plotting $1/(V[(P_0/P) - 1])$ versus P/P_0 , which corresponds to the linearization of a part of the isotherm that corresponds to the presence of a monolayer. However, the assumptions made in the BET theory do not take into account micropore filling. Despite this drawback it is easy to apply and is widely accepted.

The specific surface area (SSA) is calculated by:

$$SSA = \left(\frac{V_m}{M_v}\right) N_A \sigma \quad (2.1)$$

where V_m is the volume of a monolayer per unit mass of the adsorbant, M_v is the molar volume (22414 mL), N_A is the Avogadro number and σ is the cross-sectional area of the adsorbate and equals 0.162 nm^2 .

The BET surface area of the various MnO₂-carbon-PTFE composite electrodes was evaluated and compared with the value calculated by assuming a linear combination of the contribution of each component as reported in eqn (2.2)

$$SSA_{\text{Calc}} = x SSA_{\text{MnO}_2} + y SSA_{\text{Carb}} + z SSA_{\text{PTFE}} \quad (2.2)$$

where SSA is the specific surface area of each material, x , y and z are the weight fraction of MnO_2 , the carbon additive and PTFE in the composite electrode, respectively.

The pore size distributions were calculated using Density Functional Theory (DFT) or methods of molecular simulation as the Monte Carlo simulation (MC). Complex mathematical formulae are applied as model of gas-solid, gas-gas or gas-liquid interactions and taking into consideration the pore geometry. DFT and Monte Carlo simulations lead to a more accurate density profiles for the confined fluid as a function of temperature and pressure. From these density profiles the amount adsorbed can be derived. Gas-solid interactions are “calibrated” against real isotherm data of non-porous material. Gas-gas liquid interactions are “calibrated” against physical data (*e.g.* boiling points). These models are used by *AS1Win* software to get the pore size distribution.

Conductivities of composite electrodes were calculated from resistance measured with a Four-terminal sensing system (Pro4-4400, Lucas-Signatone, Canada) controlled by the Pro4 software.

2.2.3.4 Electrochemical measurements

Electrochemical studies were performed using a standard three-electrode cell containing a 0.65 M K_2SO_4 aqueous solution degassed with purified nitrogen gas at room temperature. A composite electrode was used as the working electrode, with platinum gauze and the Ag/AgCl (3 M NaCl) as the counter electrode and the reference electrode, respectively. All electrochemical measurements were performed using a potentiostat/galvanostat (VMP3) controlled by EC-Lab electrochemical software. Capacitive behavior of the electrodes was studied by cyclic voltammetry (CV) within a potential range of -0.1 to 0.9 V vs. Ag/AgCl at scan rates of 2–200 mV

s^{-1} . To calculate the specific capacitance (C), the anodic or cathodic voltammetric charge (Q) was evaluated by integration of a CV curve, and subsequently divided by the mass of the electrode (m) and the width of the potential window (ΔV):

$$C = Q/m\Delta V \quad (2.3)$$

To investigate the effect of carbon in a composite electrode, the specific capacitance of manganese dioxide (C_{MnO_2}) was calculated by subtracting the proportion of C_{carb} measured for a 90 wt% carbon–10 wt% PTFE electrode from the specific capacitance, and then dividing by the proportion of MnO_2 .

$$C_{MnO_2} = \frac{C - (yC_{carb} + (zC_{PTFE} = 0))}{x} \quad (2.4)$$

where x , y and z are the weight fraction of MnO_2 , the carbon additive and PTFE in the composite electrode, respectively.

2.2.4 Results and discussion

2.2.4.1 Morphology of materials and composite electrodes

SEM micrographs of the various materials investigated in this work are shown in Fig. 2.3. The SEM micrograph of MnO_2 presented in Fig. 2.3a shows a non-homogeneous distribution of MnO_2 particles aggregates. In agreement with a previous study, the particle size range between 100 and 2000 nm.¹³ Composite electrodes consisting of an active electrode material with only PTFE are also included in Fig. 2.3. The SEM micrograph for the MnO_2 –PTFE composite shows a non-uniform surface, which presumably arises from the wide range of the particle sizes of the metal oxide. It is also possible to see how the binder spread between particles (Fig. 2.3b). On the other hand, the surface of the AB and BP-based electrodes is rough and porous with particle size of about 50 and 20 nm, respectively (Fig. 2.3c

and d). This surface morphology should allow easy penetration of the electrolyte into the electrode. SEM micrographs of MnO_2 -carbon-PTFE composite electrode obtained at low magnification clearly show that MnO_2 particles and carbon are homogeneously mixed (ESI, Fig. 2.12). At higher magnification, Fig. 2.3e and f show that in both cases, the manganese oxide particles are not very well connected.

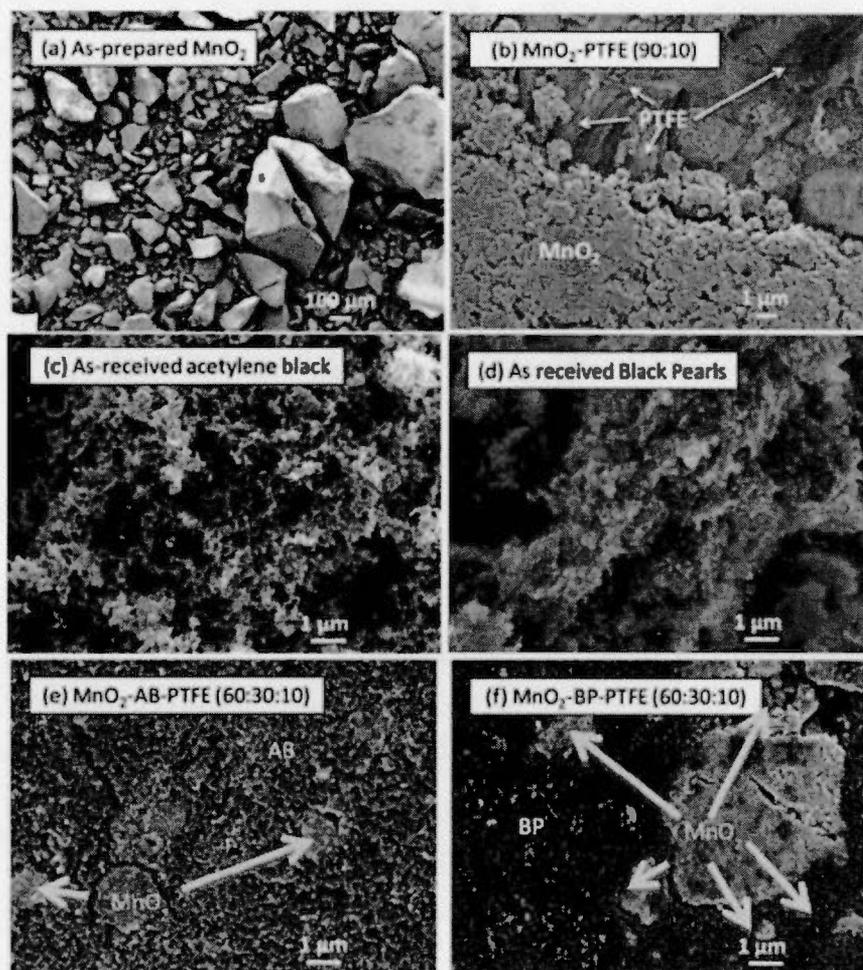


Figure 2.3 SEM micrographs at different magnifications of a) as-prepared MnO_2 , b) 90 wt% MnO_2 -10 wt% PTFE, c) as-received acetylene black, d) as-received Black Pearls, e) 60 wt% MnO_2 -30 wt% AB-10 wt% PTFE, f) 60 wt% MnO_2 -30 wt% BP-10 wt% PTFE.

2.2.4.2 Pore texture of the materials and composite films

The nitrogen gas adsorption isotherm was measured at 77 K for each individual material and composite electrodes and their respective BET specific surface area are given in Table 2.1. The BET specific surface areas for the four individual materials are in agreement with those reported in the literature.^{7, 13, 18, 59} In addition, the BET surface areas for composite films, with 10 wt% of PTFE, are also included in Table 2.1 together with the values corrected for the mass of each active carbon and MnO₂ electrode material. As expected, the measured BET surface area decreases upon addition of PTFE but the corrected values are in very good agreement with those of the pure materials. These data demonstrate that the addition of PTFE does not adversely affect the porosity of the active materials, for example by infiltration in the smaller pores that contribute the most to the surface area. The BET surface area of the various MnO₂-carbon-PTFE composite electrodes was also evaluated and compared with the value calculated by assuming a linear combination of the contribution of each component (Table 2.1).

Tableau 2.1 List of investigated materials and electrodes with their composition, specific surface area, and conductivity^a.

Sample	MnO ₂ loading (mg cm ⁻²)	Thickness (μm)	Specific surface area ^b (m ² g ⁻¹)	Calculated SSA ^c (m ² g ⁻¹)	Conductivity (S m ⁻¹)
Powder					
MnO ₂	—	—	313	—	—
AB	—	—	90	—	—
BP	—	—	1556	—	—
PTFE	—	—	2	—	—
Composite electrode (%)					
MnO ₂ (90)	34	143	283	314	0.1
AB (90)	—	140	80	90	555
BP (90)	—	140	1437	1597	385
MnO ₂ -AB (60-30)	14	146	180	215	74
MnO ₂ -AB (70-20)	18	150	206	237	—
MnO ₂ -AB (80-10)	17	150	188	259	—
MnO ₂ -BP (60-30)	13	186	625	655	82
MnO ₂ -BP (70-20)	18	150	520	530	—
MnO ₂ -BP (80-10)	23	150	471	406	—

^a Each electrode is made with 10 wt% PTFE

^b Specific surface area calculated from BET model

^c Specific surface area calculated from eq. 2

Fig. 2.4a and b present a plot of the measured and calculated BET surface area as a function of the MnO_2 wt%. In Fig. 2.4a for MnO_2 -BP-PTFE electrodes, it is shown that the BET surface area decreases from about 650 to 310 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ when the MnO_2 content increases from 60 to 100 wt%. Interestingly, the calculated BET surface areas track fairly well the experimental values. The decrease of the BET surface area is consistent with the smaller surface area of MnO_2 relative to BP. In contrast, Fig. 2.4b shows that the BET surface area for MnO_2 -AB-PTFE increases slightly when the amount of MnO_2 in the composite increases but not as much as expected. Despite some large uncertainty in the BET surface area values, the experimental data appear to be consistently smaller than the calculated values. Thus, in contrast to the BP-based electrode, the addition of AB seems to have an influence on the porosity of the composite electrode. The inhomogeneity of the MnO_2 particle size could possibly explain the relative large standard deviation of the measured specific surface area. In order to get some insight into the influence of the carbon additive on the BET surface area, the pore size distribution of the materials was investigated and the results are presented below for one representative set of materials.

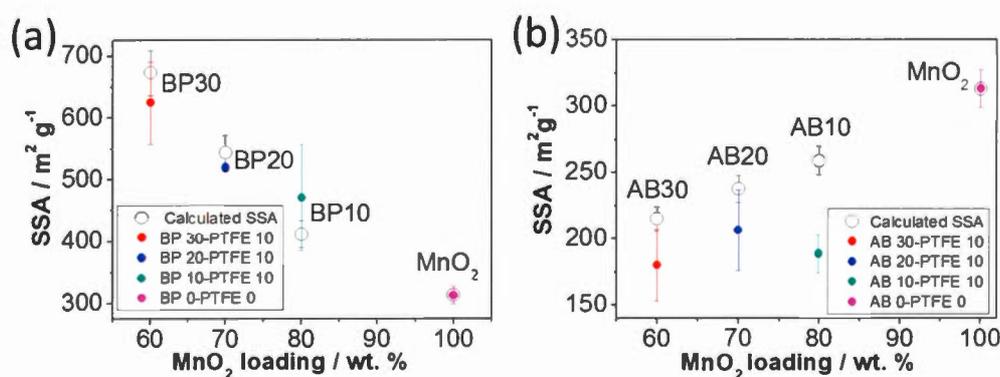


Figure 2.4 Measured and calculated BET specific surface area as a function of MnO_2 loading of, a) MnO_2 -BP-PTFE and b) MnO_2 -AB-PTFE composite electrodes.

Fig. 2.5 shows the pore size distribution for each carbon, MnO₂ and for composite electrodes containing 60 wt% MnO₂, 30 wt% carbon (BP or AB) and 10 wt% PTFE. By taking the pore size distribution of MnO₂ as the reference, the addition of 30 wt% BP increases the contribution of the micropores due to the presence of microporous BP and the larger mesopores of MnO₂ in the range of 3 nm does not seem to be affected. In contrary, the contribution of the same mesopores decreases upon addition of AB. This might explain the lower measured BET surface area relative to the calculated value (see above) presumably because these pores will be partially blocked by the addition of AB particles.

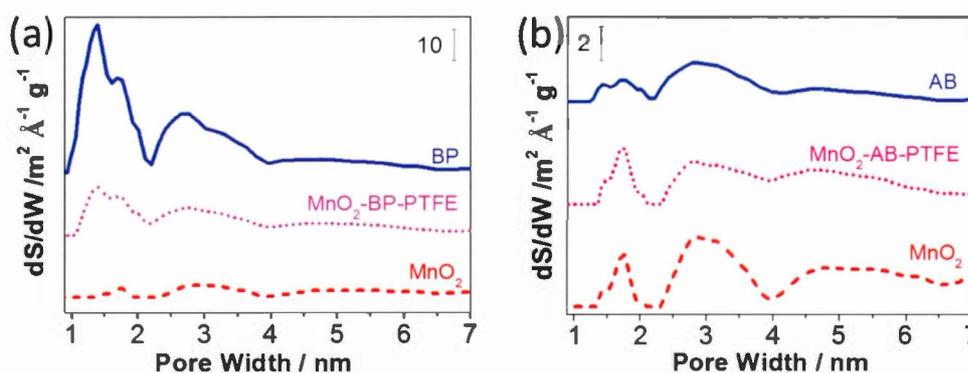


Figure 2.5 Pore size distributions of a) MnO₂; BP, 60 wt% MnO₂-30 wt% BP-10 wt% PTFE and b) MnO₂; AB, 60 wt% MnO₂-30 wt% AB-10 wt% PTFE composite electrodes.

2.2.4.3 Electrochemical characterization

Cyclic voltammetry. Representative cyclic voltammograms of two carbons and MnO₂-based electrode materials with only PTFE (10 wt%) binder are presented in Fig. 2.6. Those are shown for comparative purpose to illustrate typical behavior observed for these electrodes and the role of carbon additive and the effect of the electrode conductivity. Cyclic voltammograms for BP and AB-based electrodes show the typical rectangular shape of capacitive carbonaceous materials at 2 and 100 mV s⁻¹.^{10, 60} A slightly stronger polarization is noticeable for the BP electrode due to its lower conductivity (Table 2.1). The BP electrode is characterized by a much larger specific capacitance, as expected for this high surface area activated carbon. In agreement with previous reports, the resistive effect of MnO₂ is clearly illustrated in the cyclic voltammogram of the MnO₂-electrode.^{18, 28, 40, 61} The electronic conductivity of MnO₂ electrode is at least 3 orders of magnitude smaller than that of the two carbons based electrodes (Table 2.1).

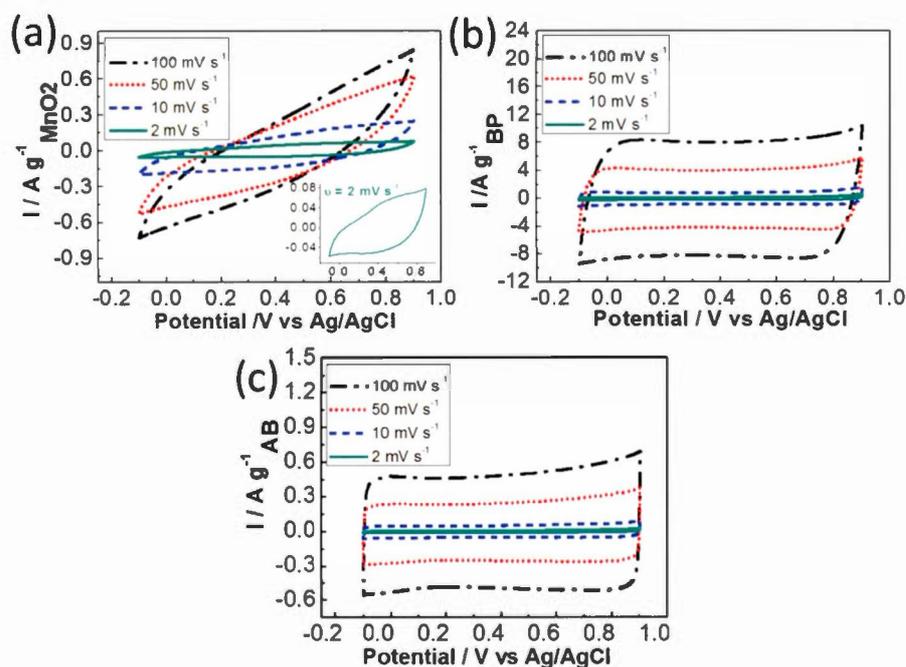


Figure 2.6 Cyclic voltammograms in 0.65 M K₂SO₄ at different scan rates of a) 90 wt% MnO₂-10 wt% PTFE and inset CV at $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$, b) 90 wt% BP - 10 wt% PTFE and c) 90 wt% AB-10 wt% PTFE. See Table 2.1 for MnO₂ loading.

Fig. 2.7 shows that the addition of either AB or BP in proportion ranging from 10 to 30 wt% induces a significant change of the cyclic voltammograms of the MnO₂-based electrodes (Fig. 2.6a), which become rectangular in shape and resemble those of a carbon electrode (Fig. 2.7a and b). Similar electrochemical behavior is observed at low scan rate but stronger polarization is found at higher scan rate for the MnO₂-BP electrode (Fig. 2.7c), in line with the behavior of the carbon only electrodes (Fig. 2.6) and the larger electronic conductivity of the MnO₂-AB-PTFE electrode relative to the MnO₂-BP-PTFE electrode (Table 2.1).

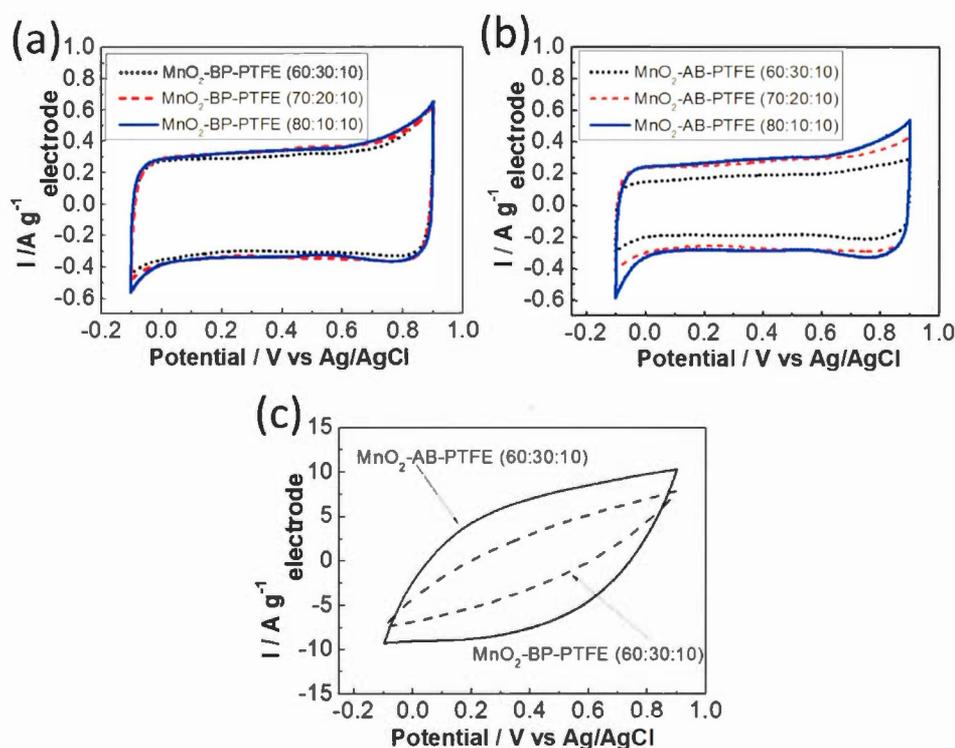


Figure 2.7 Cyclic voltammograms in 0.65 M K₂SO₄ of a) electrode with different amount of MnO₂- BP-PTFE at scan rate = 2 mV s⁻¹, b) electrode with different amount of MnO₂-AB-PTFE at scan rate = 2 mV s⁻¹ and c) a 60 wt% MnO₂-30 wt% carbon (AB or BP)-10 wt% PTFE composite electrode at scan rate= 100 mV s⁻¹. See Table 2.1 for MnO₂ loading.

Potential range of electrochemical stability. The effect of the carbon additive on the potential range of electrochemical stability of the MnO₂-carbon-PTFE electrodes was investigated in 0.65 M K₂SO₄ by keeping the negative potential limit at -0.1 V and changing the positive potential limit from 0.9 to 1.6 V and using the same electrode for the complete set of CVs presented in Fig 2.8. Figs. 2.8a and b show a typical rectangular-like shape CV (please note that some polarization is clearly

noticeable) when the positive potential limit is below 1 V. The potential limit for which a capacitive behavior is observed for the MnO_2 -AB-PTFE electrode can be extended to 1.4 V. On the other hand, the increase of the current observed when the positive potential limit is set higher than 1.2 V for the MnO_2 -BP-PTFE electrode is due to the electrochemical oxidation of the BP carbon. In this case, the Coulombic efficiency becomes smaller for the composite electrode using the BP carbon than that made with AB (ESI, Fig. 2.13). Furthermore, when the positive potential limit is set at 1.5 V and higher, a significant decrease of the capacitance is noticeable. This is due to the further irreversible oxidation of carbon that causes an increase of the resistance of the electrode and presumably loss of electrical connection between MnO_2 domains of the composite electrode. The current onset observed for both electrodes when the positive potential limit is set higher than 1.5 V is presumably due to the oxygen evolution reaction occurring on MnO_2 .¹¹ A plot of the Coulombic efficiency as a function of the positive potential limit (ESI, Fig. 2.13) obtained from this set of cyclic voltammogram reveals that the operating range of a composite electrode made with AB as a carbon additive can be extended by about 300 mV in comparison to BP. Since the specific energy of a hybrid electrochemical capacitor depends on the cell voltage,⁶² these results indicate that the utilization of Black Pearls carbon as a conductive material will limit the specific energy of electrochemical capacitors using MnO_2 -BP-PTFE active electrode materials. This was expected because a more positive potential limit is usually recorded with MnO_2 than carbon and justifies the replacement of the carbon electrode by a MnO_2 electrode to obtain larger cell voltage.^{8,9} This aspect will be discussed further below (see General discussion) even if the goal of this paper was to investigate the effect of the porosity and conductivity of the carbon additive and not obtain the best performance, it is important to mention that carbon was sometimes used as support onto which MnO_2 was deposited.^{22, 55, 63, 64}

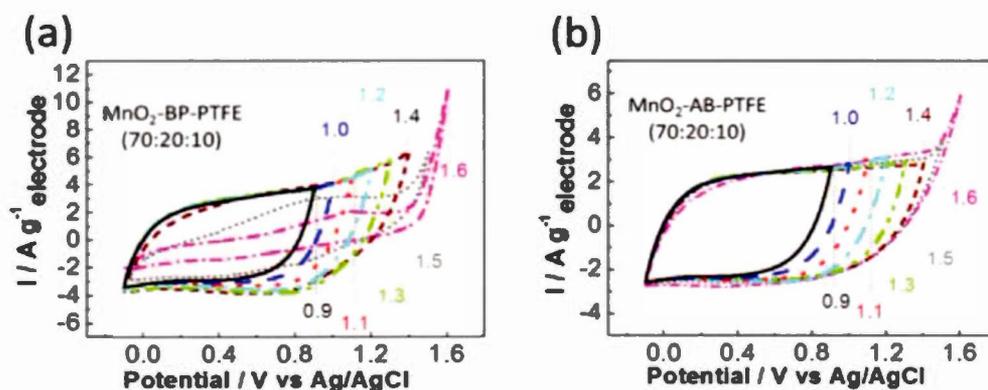


Figure 2.8 Cyclic voltammograms of a composite electrode with 70 wt% MnO_2 –20 wt% Carbon (AB or BP)–10 wt% PTFE measured in 0.65 M K_2SO_4 at 20 mV s^{-1} a) with BP as carbon additive b) with AB as carbon additive. The cyclic voltammograms were recorded with one electrode by gradually increasing the positive potential limit from 0.9 to 1.6 V. Ten cycles were recorded for each positive potential limit and the cycle voltammogram for the 10th cycle is shown in all cases.

Effect of film thickness. In a first set of experiments, MnO_2 –PTFE (90:10) electrodes of two different thicknesses were characterized by cyclic voltammetry between -0.1 and 0.9 V. The variation of the specific capacitance of the electrode as a function of scan rate is illustrated in Fig. 2.9a up to a scan rate of 200 mV s^{-1} . A significant decrease of the specific capacitance is noticed for both films. This is expected for a composite electrode containing a low conductivity material (MnO_2) without any carbon additive.¹⁹ Table 2.1 shows that the conductivity of the electrode is 0.1 S m^{-1} . Interestingly, a plot of the areal capacitance of the electrode for the two film thicknesses almost superimposed nicely (Fig. 2.9b). This is compelling evidence for the low electrochemical utilization of MnO_2 with these electrodes. In fact, one can conclude that approximately the same amount of material is electrochemically

addressable for these two electrodes. By taking a theoretical voltammetric charge of 1110 C g^{-1} ,¹⁹ it is possible to determine that an average thickness of about $6.5 \mu\text{m}$ is involved in the charge storage process at a scan rate of 2 mV s^{-1} and this thickness decreases to only 900 nm at 100 mV s^{-1} .

A second set of similar measurements was performed with MnO_2 -carbon-PTFE composite electrodes and the results are presented in Figs. 2.9c and d with BP as a carbon additive and in Figs. 2.9e and f with AB as a carbon additive. The specific capacitance also decreases with an increase of the scan rate although the fade of the capacitance is more gradual than for electrodes made without a carbon additive. The main observation is that the specific capacitance of both thin and thick films is similar at slow scan rate. This differs from the case of the MnO_2 -PTFE electrode and suggests the presence of channels through the electrode thickness, which allows efficient ionic diffusion and charge storage. In these conditions, the charge storage process occurs over a much larger film thickness relative to the MnO_2 -PTFE electrodes (Figs. 2.9a and b). This is clearly not the case at high scan rate (Figs. 2.9c and d). Some differences notable between the behavior of AB and BP will be discussed in more detail below.

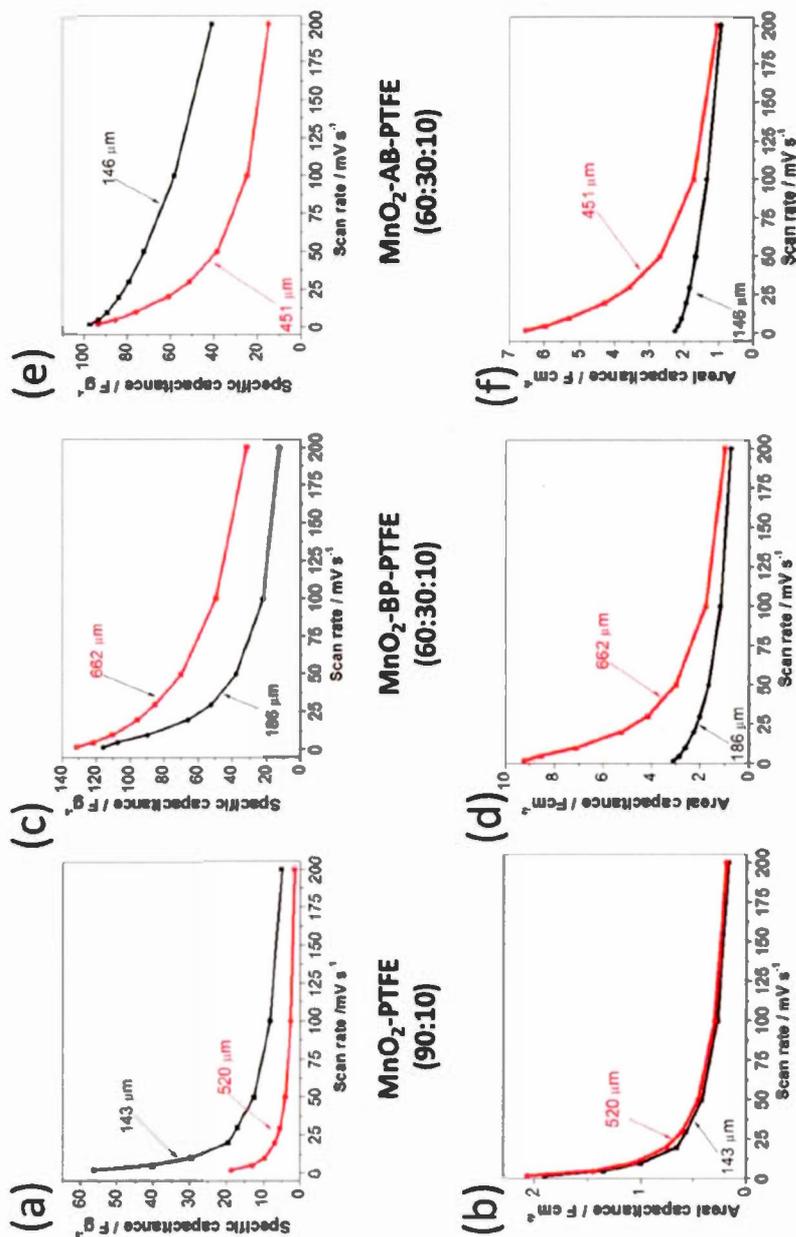


Figure 2.9 Variation of the specific capacitance (a, c and e) and areal capacitance (b, d and f) as a function of scan rate for: (a and b) two 90 wt% MnO_2 -10 wt% PTFE composite electrodes with different thicknesses, (c and d) 60 wt% MnO_2 -30 wt% BP-10 wt% PTFE, (e and f) 60 wt% MnO_2 -30 wt% AB-10 wt% PTFE. See Table 2.2 for the material loading of the electrodes.

Effect of MnO_2 and carbon content. The contribution of the carbon and MnO_2 processes to the total capacitance of the composite electrodes having different compositions were determined from the cyclic voltammogram (see Section cyclic voltammetry) recorded in 0.65 M K_2SO_4 at a scan rate of 2 and 100 $mV s^{-1}$ and are reported in Table 2.2 and Fig. 2.10.

Fig. 2.10a and Table 2.2 show that while the double-layer capacitance of BP carbon is higher than AB, it is much more affected by an increase of the scan rate. These observations can be related to the higher surface area and porosity of BP relative to AB. At high scan rate, diffusion in the highly porous BP is limiting and as a consequence, the specific capacitance decreases. Moreover, it should be noted that the electronic conductivity of the 90 wt% AB–10 wt% PTFE composite electrode is slightly higher than that of the 90 wt% BP–10 wt% PTFE. The scan rate dependence of the specific capacitance of the MnO_2 –carbon–PTFE is plotted in Figs. 2.10b–e. As expected, in all cases the specific capacitance decreases with an increase of the scan rate. The specific capacitance at 2 $mV s^{-1}$ by considering the total electrode mass, for electrodes prepared with 30 wt% of BP or AB are 134 and 100 $F g^{-1}$ respectively, and decreases by 56 % with BP and 42 % with AB at 100 $mV s^{-1}$ (Table 2.2 and Fig. 2.10b). The higher specific capacitance at low scan rate for the electrode made with BP as a carbon additive is attributed to the larger double-layer capacitance of BP relative to AB. At 100 $mV s^{-1}$, diffusion of electrolyte ions in the BP porous structure becomes limiting, a stronger polarization is seen on the cyclic voltammograms and the difference of specific capacitance becomes smaller. The scan dependence of the normalized specific capacitance shown in Fig. 2.10c is similar for electrodes using both carbon additives. On the other hand, the variation of the specific capacitance reported by mass unit of MnO_2 and computed from eqn (2.4) is more informative (Fig. 2.10d). Interestingly, the contribution of the pseudocapacitance process associated with MnO_2 is similar whether AB or BP is used at 2 $mV s^{-1}$ (Fig. 2.10d). At 100 $mV s^{-1}$ the specific capacitance retention is higher with AB. This can be

explained by the higher conductivity of AB particles relative to the BP particles. It is also important to note that the density of the latter is significantly smaller (0.28 g cm^{-3}) than that of the MnO_2 -AB-PTFE electrode (0.40 g cm^{-3}). This demonstrates that despite a larger pool of the electrolyte in the mesoporous BP-based electrode, the charge storage process appears to be more affected by the electronic conductivity of the composite electrode. Fig. 2.10e and f show the scan rate dependence of the specific capacitance for composite electrodes prepared with various contents of AB and BP as carbon additives. The maximum specific capacitance at 2 mV s^{-1} was obtained with the 80 wt% MnO_2 -10 wt% BP-10 wt% PTFE electrode. It is noticeable that when the amount of MnO_2 increases from 60 to 80 wt%, the specific capacitance of the MnO_2 -carbon-PTFE composite at 2 mV s^{-1} increases from 134 to 150 F g^{-1} with BP and 100 to 141 F g^{-1} with AB. However at high scan rate, decreasing the amount of carbon in the composite results in a loss of specific capacitance that is related to the decrease of the conductivity of the electrode.

Tableau 2.2 Composition of composite electrodes and their physical and electrochemical characteristics^a.

Composite electrode ^a (wt%)	MnO ₂ loading (mg cm ⁻²)	Thickness (μm)	C at		Decreasing rate of from		Decreasing rate of C _{MnO₂} from	
			2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	2 at 100 mV s ⁻¹ (%)	2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹ MnO ₂)	100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹ MnO ₂)	2 at 100 mV s ⁻¹ (%)
MnO ₂ (90)	34	143	56	8	86	56	8	86
AB (90)	112	520	18	3	86	18	3	86
BP (90)	—	140	5	5	0	—	—	—
MnO ₂ -AB (60-30)	—	140	100	83	17	—	—	—
	14	146	100	58	42	164	77	53
	42	451	93	25	73	153	39	75
MnO ₂ -AB (70-20)	18	150	130	62	52	184	88	52
MnO ₂ -AB (80-10)	17	150	141	62	56	175	77	56
MnO ₂ -BP (60-30)	13	186	134	59	56	174	55	68
	43	662	116	22	81	143	0	100
MnO ₂ -BP (70-20)	18	150	142	46	68	175	43	75
MnO ₂ -BP (80-10)	23	150	150	43	70	183	37	80

^a Each electrode is made with 10 wt% PTFE

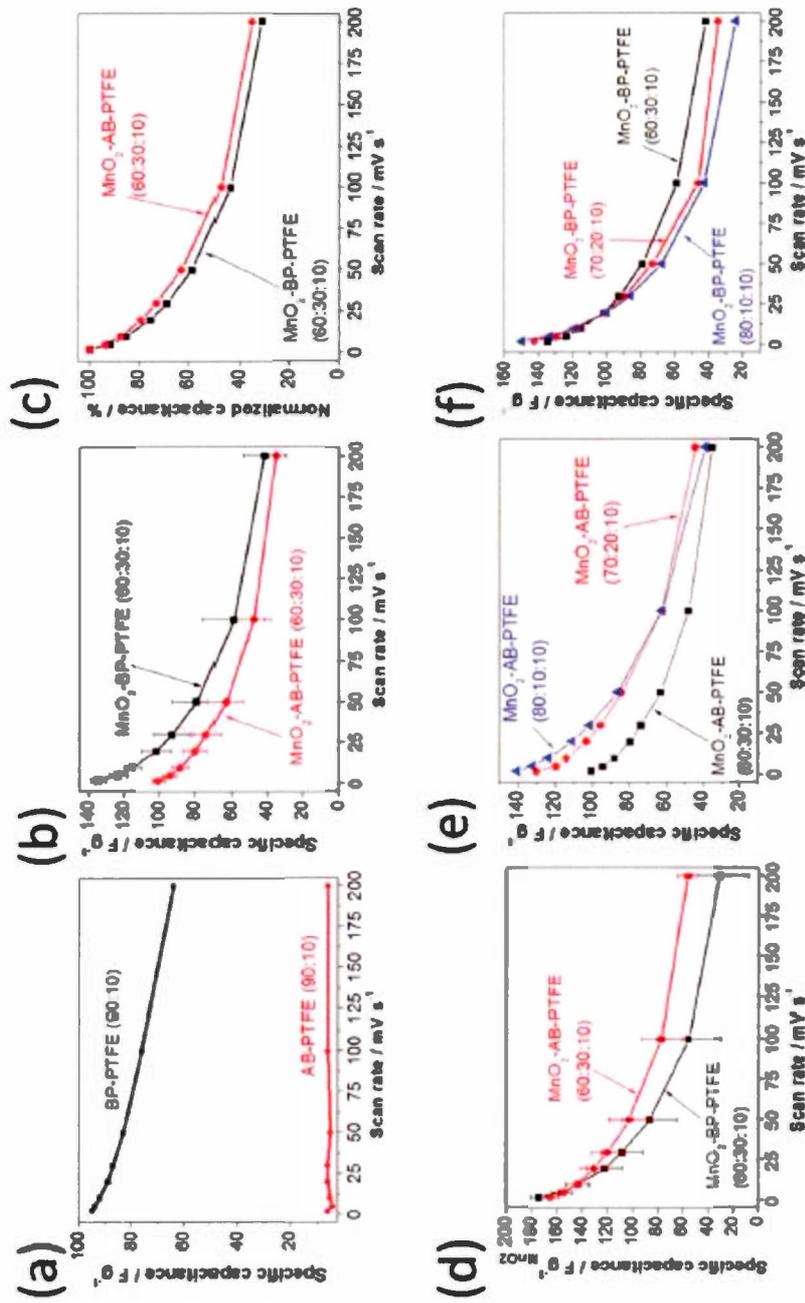


Figure 2.10 Variation of the specific capacitance as a function of scan rate for a) 90 wt% BP-10 wt% PTFE and 90 wt% AB-10 wt% PTFE, b) 60 wt% MnO₂-30 wt% (BP or AB)-10 wt% PTFE, c) Plotted relative capacitance as a function of scan rate of 60 wt% MnO₂-30 wt% (BP or AB)-10 wt% PTFE; d) SC by mass of MnO₂, e) SC for electrodes with different amount of AB, f) SC for electrodes with different amount of BP.

2.2.4.4 Stability

Even if it is not the aim of the present study, the stability of the composite electrode during constant current charge/discharge cycling was also investigated (ESI, Fig. 2.14). Both MnO_2 -AB-PTFE and MnO_2 -BP-PTFE electrodes showed a 10 % decrease of the specific capacitance during the first 200 cycles. On subsequent cycling up to 1000 cycles, the specific capacitance of the AB-based electrode remains stable whereas a continuous decrease is noticeable for the BP-based electrode presumably because it is more susceptible to oxidative decomposition, as illustrated above (Fig. 2.8).

2.2.5 General discussion

In this general discussion, the major findings of this work will be discussed and the significance of the results with respect to the application of MnO_2 -based composite electrode in a hybrid aqueous electrochemical capacitor will be highlighted. In this work, composite electrodes were prepared by mixing MnO_2 , a carbon additive (acetylene black or Black Pearls 2000) and PTFE. Each component of the composite electrode have a specific function; MnO_2 contributes to the charge storage, a conducting carbon additive is used when the active material has low conductivity and a binder (PTFE) is used to provide the integrity of the composite electrode.

2.2.5.1 Effect of the components of the composite electrode on its pore texture

Previous studies have shown that MnO_2 is characterized by a modest electrochemical utilization, which is typically in the 20 % range.^{6, 7, 10, 13, 17-19, 22, 27-41,}

⁶⁵ A first set of experiments was aimed at getting some insight into the effect of the

carbon additive and the binder on the pore texture by nitrogen gas adsorption. The hypothesis was that either of these components (most likely the binder) could infiltrate the porosity of the active electrode material and block a fraction of the surface and thus prevent the electrochemical utilization of MnO_2 . A first and significant result is that the addition of PTFE does not lead to a decrease of the accessibility to the pores (by N_2 molecules) of the metal oxide. A similar observation is made for the MnO_2 -BP-PTFE composite. On the other hand, even if some caution is needed, it appears that addition of AB causes a slight decrease of the accessible surface area of the composite electrode. The fact that the size of AB particles is larger than that of BP particles might explain our observation. Nonetheless, the exact reason of the effect observed for the MnO_2 -AB-PTFE composite is not clear at the moment and requires further investigation. In summary, the pore texture of the materials does not appear to be strongly affected and in fact, the composite electrode seems to behave like as expected by a linear combination of the properties of each material by considering their proportion in the composite electrode.

2.2.5.2 Role of the carbon additive on the electrochemical performance

In a recent study with a cavity microelectrode filled with only MnO_2 or MnO_2 and acetylene black, it has been shown that the electronic conduction and surface accessibility of the active MnO_2 material control the charge storage process at high cycling rate whereas bulk diffusion of ionic species become predominant at low cycling rate.⁶⁶ On one hand, acetylene black was selected to provide enhanced electronic conduction to the low conductivity MnO_2 material and the conductivity of the composite electrode. On the other hand, the highly porous activated carbon Black Pearls could contribute to the specific capacitance⁵⁹ and provide a larger reservoir of electrolyte. Thus both carbon additives could contribute to enhance the utilization of MnO_2 upon cycling. As expected, this is demonstrated when composite electrodes

with and without a carbon additive are compared. In the absence of carbon, only a thin layer of MnO_2 close to the current collector is electrochemically addressable (Fig. 2.9a and b, and Fig. 2.11). This is due to low electronic conductivity of the composite electrode. The location of the electrochemically accessible active materials differs upon addition of a carbon additive, as indicated by the variation of the areal capacitance (Fig. 2.9d and f) when the film thickness is changed. The higher areal capacitance for the thicker film at low scan rate suggests that the charge process can partially extend over the whole thickness of the film composite electrode *via* channels, as illustrated schematically in Scheme 1 (Fig. 2.11). This is no longer the case at higher scan rate where electronic conduction becomes important. On the other hand, the electrochemical utilization of MnO_2 is similar whether AB or BP is used as carbon additive (Fig. 2.10d). Thus the porosity of BP, which could provide a pool of ionic species, does not appear to play a significant role as demonstrated by similar specific capacitance at slow scan rate. The role of mesopores/macropores, which can provide pathway for efficient ions transport, is often but only qualitatively discussed in the literature. However, in a recent study with carbon nanofoams coated with MnO_2 , a quantitative analysis of the MnO_2 content and the amount of ionic species present in the mesoporous/macroporous carbon nanofoam was carried out.⁴⁴ It was found that the amount of cations in the mesopores (derived from the pore volume obtained by nitrogen gas adsorption) and the number of manganese sites that underwent redox reaction (derived from cyclic voltammetry measurements) were of the same order of magnitude. A similar analysis was performed for our MnO_2 -based composite electrodes (see the Electronic supplementary information section for more details) but the comparison was carried out on slightly different grounds. Briefly, the porous volume of the electrode with its ionic content was compared with the total number of manganese sites and it was found that the latter was always more than one order of magnitude larger than the concentration of ionic species present in the porous volume of the composite electrode. Thus, the charge storage has to rely somehow on ions from the bulk electrolyte and consequently it is not really surprising that only a

small difference of the specific capacitance of AB and BP-containing composite electrodes was observed.

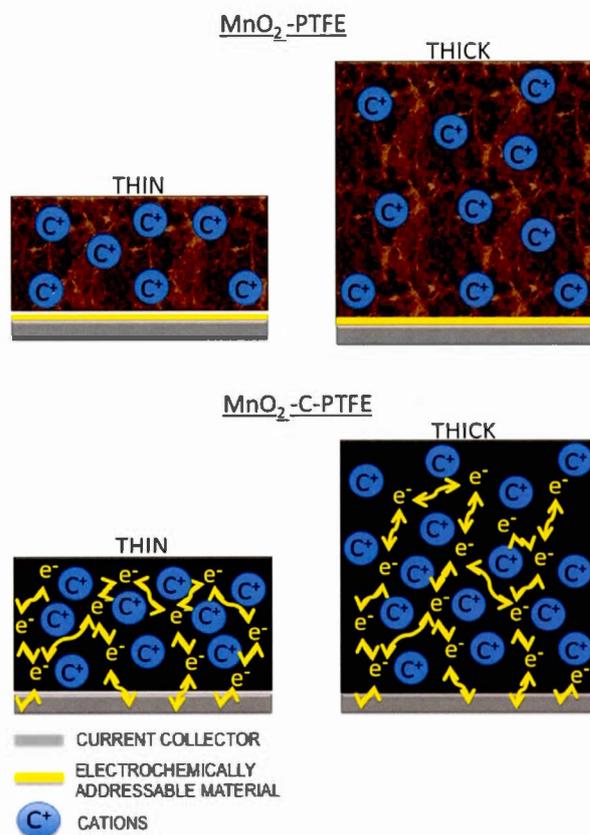


Figure 2.11 (Scheme 1) Schematic representation of the electrochemically addressable material of different composite electrodes.

2.2.5.3 Effect of carbon additive on the operating potential range.

Even if the goal of this work was to investigate the effect of porosity and conductivity of the carbon additive and not to obtain the best performance, it is important to mention that carbon can be used as support onto which MnO_2 is deposited.^{22, 55, 63, 64} This can have some important consequence when such MnO_2 -carbon composite electrode is used in a hybrid electrochemical capacitor if the carbon support is not completely coated with a MnO_2 layer. In such instance, the advantage of the more positive potential limit of MnO_2 , used as positive electrode, might be lost since the positive potential limit of the electrode might be set by the carbon support, as demonstrated by the cyclic voltammetry data of Fig. 2.8.

2.2.6 Conclusion

The first aim of this manuscript was to investigate the effect of a carbon additive on the pore texture of a MnO_2 -based composites. Our data demonstrate only a minor effect (in the case of the AB carbon additive) on the pore size distribution and specific surface area. These properties vary according to their proportion in the composite electrode materials. Importantly, it is also shown that the addition of the PTFE binder does not block access to the porous network of MnO_2 , AB and BP powders. The second objective of this work was to determine the effect of the carbon additive on the electrochemical utilization of MnO_2 . Despite that a larger electrode specific capacitance was found at slow scan rate when BP was used as an additive, the specific capacitance normalized to the mass of MnO_2 was similar to that of the composite electrode using AB as an additive. We have shown that the larger pool of electrolyte present with the highly porous BP is not sufficient to significantly improve the utilization of MnO_2 in comparison to AB. On the other hand, at higher scan rate, the slightly higher utilization of MnO_2 with AB as carbon additive is due to the slightly higher conductivity of the corresponding composite electrode. The third

objective of this work was to determine the role played by the carbon additive on the working potential window of the MnO₂-based composite electrode. Our results clearly demonstrated that the addition of the high specific surface area BP has a detrimental effect on the electrochemical stability window. We believe that this is an important parameter that must be considered when a carbon material is used as a conductive support onto which MnO₂ is deposited.

2.2.7 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (Strategic Grant). Philippe Plamondon (Ecole Polytechnique Montréal (cm²)) is thanked for SEM measurements. NanoQAM is also acknowledged.

2.2.8 References

1. G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, X. Wang and W. Hu, *Chemical Science*, 2012, **3**, 433-437.
2. J. B. Goodenough, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 1053-1061.
3. H. B. Wu, J. S. Chen, H. H. Hng and X. Wen Lou, *Nanoscale*, 2012, **4**, 2526-2542.
4. L. C. Haspert, E. Gillette, S. B. Lee and G. W. Rubloff, *Energy and Environmental Science*, 2013, **6**, 2578-2590.
5. P. Yang and J. M. Tarascon, *Nature Materials*, 2012, **11**, 560-563.
6. H. Y. Lee, V. Manivannan and J. B. Goodenough, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIc: Chemistry*, 1999, **2**, 565-577.
7. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**, 220-223.
8. M. S. Hong, S. H. Lee and S. W. Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, **5**, A227-A230.

9. T. Brousse and D. Bélanger, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **6**, A244-A248.
10. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin and O. Crosnier, *MRS Bulletin*, 2011, **36**, 513-522.
11. T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**, A614-A622.
12. O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu and F. Favier, *Journal of Power Sources*, 2012, **206**, 454-462.
13. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, **153**, A2171.
14. O. Ghodbane, J. L. Pascal, B. Fraisse and F. Favier, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, **2**, 3493-3505.
15. O. Ghodbane, J. L. Pascal and F. Favier, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2009, **1**, 1130-1139.
16. S. Devaraj and N. Munichandraiah, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 4406-4417.
17. W. Wei, X. Cui, W. Chen and D. G. Ivey, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 1697-1721.
18. M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 3946-3952.
19. M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 3184-3190.
20. R. Ranjusha, A. Sreekumaran Nair, S. Ramakrishna, P. Anjali, K. Sujith, K. R. V. Subramanian, N. Sivakumar, T. N. Kim, S. V. Nair and A. Balakrishnan, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 20465-20471.
21. Suhasini, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **690**, 13-18.
22. T. Bordjiba and D. Bélanger, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 3428-3433.
23. S. Chou, F. Cheng and J. Chen, *Journal of Power Sources*, 2006, **162**, 727-734.
24. D. P. Dubal, D. S. Dhawale, T. P. Gujar and C. D. Lokhande, *Applied Surface Science*, 2011, **257**, 3378-3382.
25. D. P. Dubal, W. B. Kim and C. D. Lokhande, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**, 10050-10054.
26. H. Zhao, G. Han, Y. Chang, M. Li and Y. Li, *Electrochimica Acta*, 2013, **91**, 50-57.

27. C. Wei, C. Xu, B. Li, H. Du, D. Nan and F. Kang, *Journal of Power Sources*, 2013, **225**, 226-230.
28. P. Staiti and F. Lufrano, *Journal of Power Sources*, 2009, **187**, 284-289.
29. M. Toupin, D. Bélanger, I. R. Hill and D. Quinn, *Journal of Power Sources*, 2005, **140**, 203-210.
30. G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 797-828.
31. H. A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, D. M. Schleich and T. Brousse, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 7479-7483.
32. P. C. Gao, A. H. Lu and W. C. Li, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 4095-4101.
33. G. M. Jacob, Q. M. Yang and I. Zhitomirsky, *Materials and Manufacturing Processes*, 2009, **24**, 1359-1364.
34. J. Li, Q. M. Yang and I. Zhitomirsky, *Nanoscale Research Letters*, 2010, **5**, 512-517.
35. R. N. Reddy and R. G. Reddy, *Journal of Power Sources*, 2003, **124**, 330-337.
36. R. N. Reddy and R. G. Reddy, *Journal of Power Sources*, 2004, **132**, 315-320.
37. A. Zolfaghari, H. R. Naderi and H. R. Mortaheb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **697**, 60-67.
38. Y. K. Zhou, B. L. He, F. B. Zhang and H. L. Li, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2004, **8**, 482-487.
39. V. Subramanian, H. Zhu and B. Wei, *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**, 827-832.
40. E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak and F. Béguin, *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**, A229-A235.
41. S. E. Chun, S. I. Pyun and G. J. Lee, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 6479-6486.
42. X. Feng, Z. Yan, N. Chen, Y. Zhang, Y. Ma, X. Liu, Q. Fan, L. Wang and W. Huang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 12818-12825.
43. Y. Munaiah, B. G. Sundara Raj, T. Prem Kumar and P. Ragupathy, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 4300-4306.
44. M. B. Sassin, C. P. Hoag, B. T. Willis, N. W. Kucko, D. R. Rolison and J. W. Long, *Nanoscale*, 2013, **5**, 1649-1657.
45. J. Zhang and X. S. Zhao, *Carbon*, 2013, **52**, 1-9.

46. E. C. Rios, A. A. Correa, F. H. Cristovan, L. A. Pocrifka and A. V. Rosario, *Solid State Sciences*, 2011, **13**, 1978-1983.
47. J. Cao, Y. Wang, Y. Zhou, J. H. Ouyang, D. Jia and L. Guo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **689**, 201-206.
48. H. Chen, S. Zhou, M. Chen and L. Wu, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 25207-25216.
49. Y. Li, N. Zhao, C. Shi, E. Liu and C. He, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 25226-25232.
50. Z. Fan, J. Chen, M. Wang, K. Cui, H. Zhou and Y. Kuang, *Diamond and Related Materials*, 2006, **15**, 1478-1483.
51. C. Decaux, G. Lota, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak and F. Béguin, *Electrochimica Acta*, 2012, **86**, 282-286.
52. F. R. Lipparoni, F. Bonino, S. Panero and B. Scrosati, *Ionics*, 2002, **8**, 177-182.
53. J. B. Kerr, Y. B. Han, G. Liu, C. Reeder, J. Xie and X. Sun, *Electrochimica Acta*, 2004, **50**, 235-242.
54. J. M. Ko and K. M. Kim, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**, 837-841.
55. A. Malak-Polaczyk, C. Matei-Ghimbeu, C. Vix-Guterl and E. Frackowiak, *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**, 969-974.
56. Y. P. Lin, C. B. Tsai, W. H. Ho and N. L. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **130**, 367-372.
57. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *Journal of The American Chemical Society*, 1940, **62**, 1723-1732.
58. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, **60**, 309-319.
59. G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Carbon*, 2011, **49**, 1340-1348.
60. E. Lust, A. Jänes and M. Arulepp, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **562**, 33-42.
61. V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan and B. Wei, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 20207-20214.
62. M. Winter and R. J. Brodd, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4245-4269.
63. F. Xiao and Y. Xu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24**, 1913-1920.

64. Z. Lei, J. Zhang and X. S. Zhao, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 153-160.
65. G. M. Jacob, Q. M. Yang and I. Zhitomirsky, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39**, 2579-2585.
66. L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger and T. Brousse, *Electrochimica Acta*, 2012, **86**, 268-276.

2.2.9 Electronic Supplementary information

2.2.9.1 Theoretical specific capacitance of MnO₂

The charge involves in a one electron transfer between Mn (III) and Mn (IV) is 1110 C g⁻¹ and translates into a specific capacitance of 1233 F g⁻¹ for a 0.9 V potential window. However, if the Mn oxidation states differ from 3⁺ and 4⁺ and have not been reached at the negative and positive potential limits, respectively, a higher theoretical specific capacitance could be achieved. The estimated value of 1370 F g⁻¹ represents the high theoretical value if a variation of about 10 % of the oxidation states of manganese species is assumed. The true theoretical value can be determined only if the potential range needed to get a one-electron interconversion between Mn (III) and Mn (IV) is exactly known. For example, a one electron transfer between Mn (III) and Mn (IV) over a 0.8 V potential window with the same theoretical charge of 1110 C g⁻¹ will translate into a specific capacitance of 1370 F g⁻¹.

2.2.9.2 morphology of composite electrodes

SEM micrographs of MnO₂-carbon-PTFE composite electrode obtained at lower magnification clearly show that MnO₂ particles and carbon are homogeneously mixed.

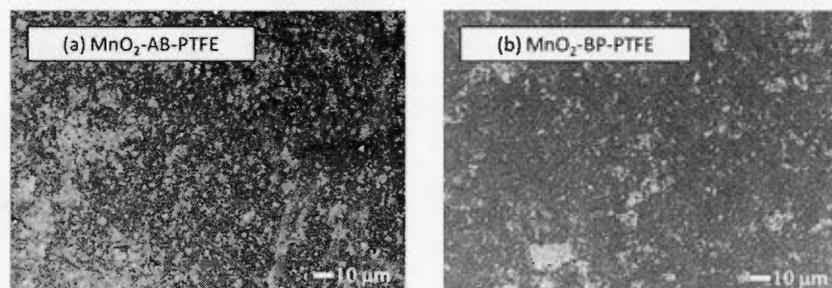


Figure 2.12 SEM micrographs of a) 60 wt% MnO₂-30 wt% AB-10 wt% PTFE, and b) 60 wt% MnO₂-30 wt% BP-10 wt% PTFE.

2.2.9.3 Calculation of the number of moles of manganese redox sites in MnO₂ and ions in the porous composite electrode.

The following parameters were used for the calculation and an example is given for the 60 wt% MnO₂-30 wt% BP-10 wt% PTFE composite electrode.

- Mass of the composite electrode: 5.3 mg
- Surface area : 0.25 cm²
- Thickness: 186 μm
- M.W. of MnO₂ : 87 g mol⁻¹
- [K₂SO₄] : 0.65 M
- Density of MnO₂ : 5.03 g cm⁻³
- Density of AB or BP : 1.8 g cm⁻³
- Density of PTFE: 2.2 g cm⁻³

The porous volume of the composite electrode was calculated by subtracting the volume of the active materials (from the mass of the electrode, the proportion of each component and film (thickness x surface area)). The number of moles of K⁺ ions (2.3 × 10⁻³ mmol) is obtained from the porous volume and the concentration of the K₂SO₄ solution. It is clearly smaller (by more than an order of magnitude) than the number of moles of manganese sites (36.6 × 10⁻³ mol).

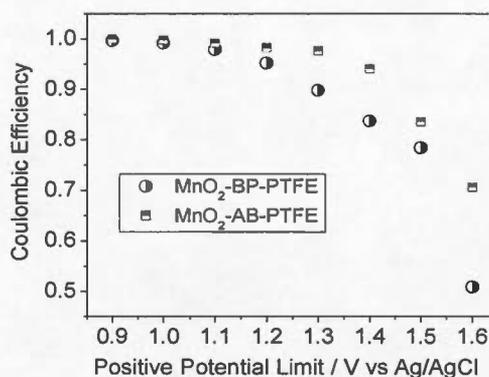
2.2.9.4 Coulombic efficiency of MnO₂-carbon-PTFE composite electrodes

Figure 2.13 Variation of Coulombic efficiency of 60 wt% MnO₂-30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes for different positive potential limit used during the cyclic voltammetry measurements.

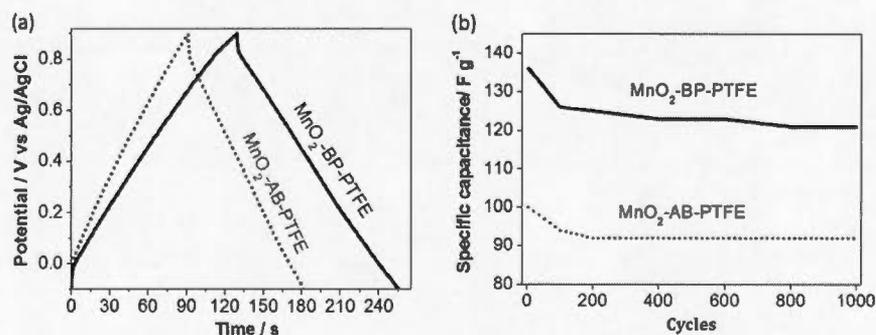
2.2.9.5 Cycling stability of MnO₂-carbon-PTFE composite electrodes

Figure 2.14 a) Constant current charge/discharge curves at a current of 1 A g⁻¹ of 60 wt% MnO₂-30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes and b) variation of the specific capacitance of 60 wt% MnO₂-30 wt% carbon-10 wt% PTFE electrodes. The electrolyte for the experiments was a 0.65 M K₂SO₄ aqueous solution.

2.3 Résultats complémentaires

Cette section rapporte les résultats complémentaires n'ayant pas été intégrés dans l'article publié. En plus de présenter des résultats en relation avec l'article, les performances électrochimiques d'électrodes composites préparées avec d'autres carbones conducteurs y figurent également.

2.3.1 Mesure d'angle de contact

La figure 2.15, présente les images d'angles de contact mesurés pour cinq électrodes différentes. Cette mesure constitue une méthode indirecte pour discuter de l'intrusion de l'électrolyte dans la macroporosité de l'électrode. La première série d'électrodes, préparée avec 10 % (m/m) de PTFE donne un ordre d'idée du caractère hydrophile des différents constituants (*cf.* figures 2.15a à c). La faible valeur d'angle de contact obtenue pour l'électrode MnO_2 -PTFE en comparaison aux deux électrodes carbone-PTFE, est associée au caractère hydraté des particules amorphes de MnO_2 . En ce qui concerne les noirs de carbone, deux possibles facteurs peuvent expliquer leur angle de contact relativement élevé. Premièrement, le traitement thermique sous atmosphère inerte des précurseurs organiques riches en carbone permettant l'obtention des noirs de carbone va entraîner une graphitisation du matériau le rendant moins hydrophile. Deuxièmement, le diamètre moyen relativement uniforme des particules de carbone est largement inférieur à celui des particules de MnO_2 qui sont formées de larges agrégats (*cf.* figure 2.3). En accord avec les observations de Celzard *et al.*¹²⁴ et de Pandolfo *et al.*¹³⁰, le mélange mécanique lors de la préparation des électrodes affecte la macroporosité et limite la mouillabilité du film. La taille des particules de BP étant plus petite que celle d'AB pourrait expliquer la légère différence des valeurs d'angle de contact entre les deux électrodes.

La même expérience a été réalisée pour deux électrodes composites MnO_2 -AB-PTFE et MnO_2 -BP-PTFE (60 :30 :10) (cf. figures 2.15d et e). L'ajout de 30 % en masse de carbone affecte drastiquement les valeurs d'angles de contact des électrodes composites, celles-ci se rapprochant des valeurs mesurées pour les électrodes de Carbone-PTFE. D'une part, dans la mesure où la densité des noirs de carbone ($1,8 \text{ g cm}^{-3}$) est beaucoup plus faible que celle du MnO_2 ($5,03 \text{ g cm}^{-3}$), les particules de carbone vont occuper un plus grand volume dans l'électrode composite. Considérons par exemple une électrode de 10 mg, les volumes occupés respectivement par le carbone et MnO_2 sont approximativement $1,7$ et $1,2 \text{ cm}^{-3}$. Le carbone va donc agir comme une matrice dans laquelle est dispersé le dioxyde de manganèse (cf. figure 2.12). Subséquemment, elles vont contrôler la réorganisation du volume poreux (vides interparticules) à l'échelle macroscopique et donc affecter la mouillabilité de l'électrode (cf. figures 2.15d et e).

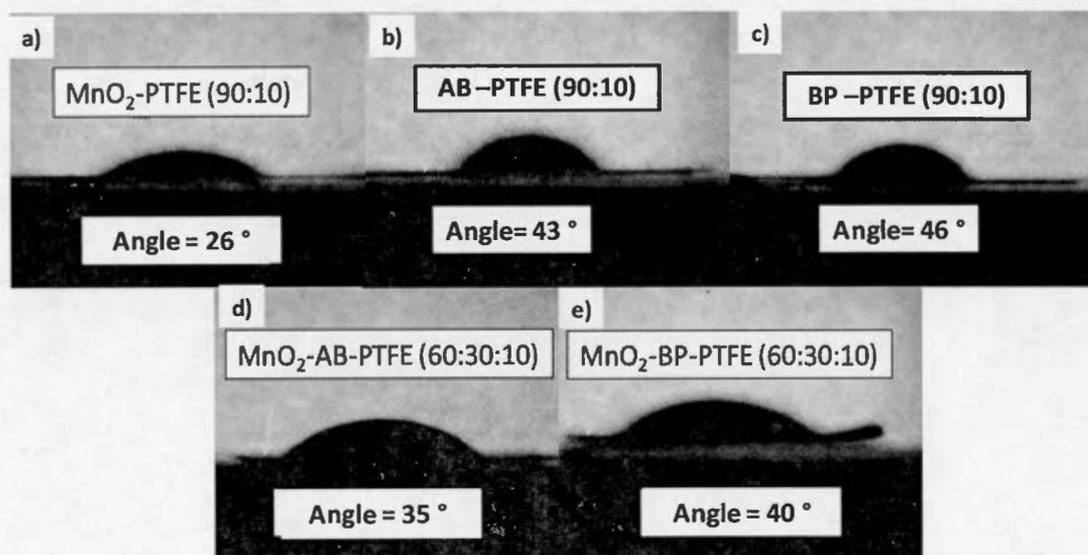


Figure 2.15 Mesures d'angle de contact pour des électrodes composites, a) MnO_2 -PTFE (90 :10), b) AB-PTFE (90 :10), c) BP-PTFE (90 :10), d) MnO_2 -AB-PTFE (60 :30 :10) et e) MnO_2 -BP-PTFE (60 :30 :10).

2.3.2 Effet des additifs conducteurs

En plus des noirs de carbones, d'autres carbones tels que les nanotubes de carbones, les fibres de carbone, du graphite et du graphène ont été utilisés comme additif conducteur dans la formulation des électrodes composites.^{9, 12} Ces carbones de par leur stabilité chimique et physique, et leurs propriétés conductrices intéressantes, ont permis d'augmenter la conductivité électronique dans les électrodes $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$. Dans cette section nous nous intéresserons au noir de carbone Vulcan, aux nanotubes de carbones multiparois (MWCNT, Nanocyl NC7000) que nous simplifierons NTC et aux fibres de carbone (VGCF).

Les nanotubes de carbone sont généralement produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. Ils sont formés d'une ou plusieurs parois concentriques où les atomes de carbone sont organisés en réseaux d'hexagones. Les nanotubes de carbone vont combiner une surface externe accessible et une conductivité électronique très élevée. La densité de la plupart des nanotubes de carbone est approximativement de $1,75 \text{ g cm}^{-3}$ et la capacité spécifique varie entre 20 et 80 F g^{-1} pour des échantillons purifiés.⁴⁵

Les «vapor grown carbon fibers» (VGCF); sont des fibres de carbone possèdent une bonne conductivité électronique, une densité d'environ 2 g cm^{-3} et une surface spécifique avoisinant les $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹⁴⁰ Leur capacité spécifique n'est par contre que de 1 F g^{-1} . L'utilisation de ce type de fibres a été rapportée pour des électrodes composites pour les supercondensateurs avec l'oxyde de ruthénium (RuO_2), ou encore dans le domaine des batteries avec une électrode LiCoO_2 ¹²³.

2.3.2.1 Caractérisations électrochimiques

La figure 2.16 représente l'évolution avec la vitesse de balayage des voltamogrammes cycliques pour trois électrodes composites, obtenus en traçant la capacité spécifique (C_{grav}) en fonction du potentiel. C_{grav} est calculé d'après :

$$C_{\text{grav}} = \frac{I}{mv} \quad (2.5)$$

avec I le courant en A, m la masse en g et v la vitesse de balayage en V s^{-1} .

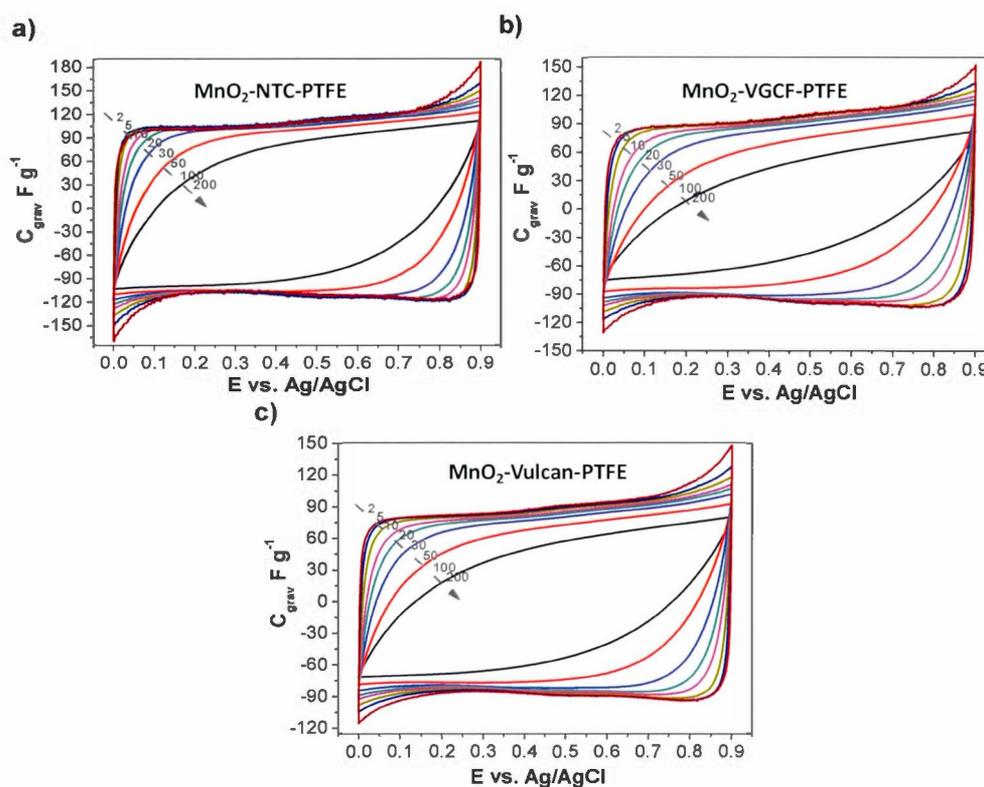


Figure 2.16 Voltamogrammes cycliques dans $0,65 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ à différentes vitesses de balayage (2 à 200 mV s^{-1}) pour des électrodes composites de composition (60 :30 :10) : a) $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$, b) a) $\text{MnO}_2\text{-VGCF-PTFE}$ et c) $\text{MnO}_2\text{-Vulvan-PTFE}$.

Les trois électrodes composites présentent un voltamogramme quasi rectangulaire à basse vitesse de balayage et une polarisation apparaît pour les vitesses élevées se traduisant par une déformation du voltamogramme (*cf.* figures 2.16a à c). Il semblerait que la polarisation soit plus importante pour l'électrode composite préparée avec les VGCFs. Ces résultats sont en parfaite corrélation avec les observations faites précédemment (*cf.* article 1).

La figure 2.17, compare les performances électroniques de cinq types d'électrodes composites $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$ (60 :30 :10) préparées avec cinq additifs conducteurs différents (AB, BP, Vulcan, NTC et VGCF). Le tableau 2.3 renseigne sur la composition des électrodes, leurs épaisseurs et les valeurs de capacités spécifiques.

La capacité spécifique de chaque électrode diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage (*cf.* figure 2.17). Comme observée précédemment, l'électrode $\text{MnO}_2\text{-BP-PTFE}$ possède la plus grande capacité à faible vitesse de balayage, dut à la contribution capacitive de l'additif conducteur BP possédant une grande surface spécifique relativement aux autres carbones étudiés (*cf.* tableau 2.4). L'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$ a une capacité de 118 F g^{-1} à 2 mV s^{-1} (tableau 2.3). Bien que la capacité spécifique de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$ soit plus faible que celle de $\text{MnO}_2\text{-BP-PTFE}$ à basse vitesse de balayage, cette dernière est plus élevée à haute vitesse de balayage. Une valeur de 94 F g^{-1} est obtenue à 100 mV s^{-1} avec une rétention de 80 % de la capacité initiale mesurée à 2 mV s^{-1} pour $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$. La bonne rétention de capacité à haute vitesse de balayage peut être attribuée aux propriétés physiques intéressantes des nanotubes de carbones.¹⁴⁰

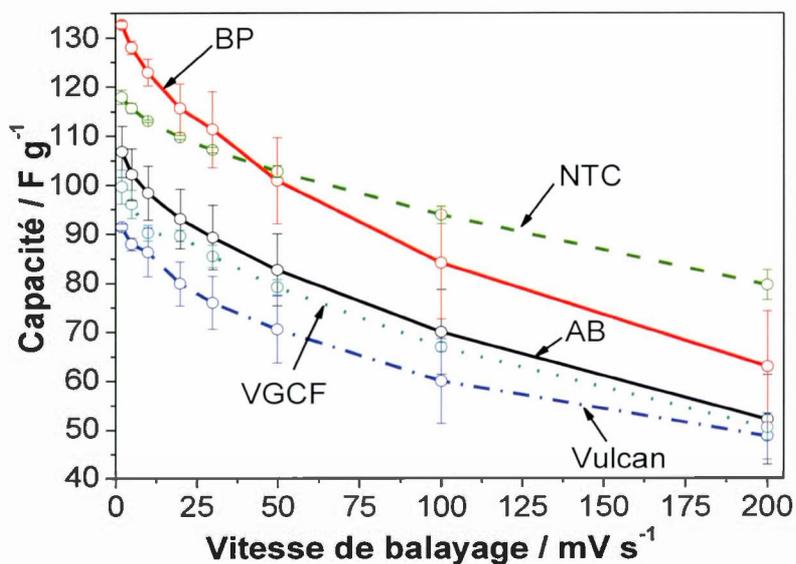


Figure 2.17 Variation de la capacité spécifique ($F g^{-1}$) en fonction de la vitesse de balayage pour les différentes électrodes composites $MnO_2-C-PTFE$ (60 :30 :10).

Le tableau 2.3 donne les valeurs de capacités spécifiques pour les électrodes MnO_2-PTFE (90 :10), $C-PTFE$ (90 :10) et $MnO_2-C-PTFE$ (60 :30 :10). Les valeurs de capacités spécifiques pour les carbones concordent avec les valeurs retrouvées dans la littérature.^{45, 139, 141} Lorsque l'on retranche la contribution capacitive des nanotubes de carbone à la valeur de la capacité spécifique de l'électrode, on constate que la présence des nanotubes de carbones permet une meilleure utilisation électrochimique de MnO_2 , soit $191 F g^{-1}$ pour $MnO_2-NTC-PTFE$ *versus* $175 F g^{-1}$ pour $MnO_2-BP-PTFE$ (*cf.* tableau 2.3). Le réseau conducteur formé en présence de NTC permet toujours une bonne utilisation du MnO_2 même à haute vitesse de balayage comparativement aux autres additifs carbonés.

Tableau 2.3 Composition des électrodes et performances électrochimiques.

Électrode	Densité		Épaisseur (μm)	C à		Rétention de		Rétention de	
	(% m/m)*	cm^{-2}		2 mV s^{-1} (F g^{-1})	100 mV s^{-1} (F g^{-1})	C entre 2 et 100 mV s^{-1} (%)	C_{MnO_2} à 2 mV s^{-1} (F g^{-1})	C_{MnO_2} à 100 mV s^{-1} (F g^{-1})	C_{MnO_2} entre 2 et 100 mV s^{-1} (%)
MnO ₂	(90)	34	143	56	8	14	56	8	14
AB	(90)	—	140	5	5	100	—	—	—
BP	(90)	—	140	100	83	83	—	—	—
NTC	(90)	—	76	11	10	91	—	—	—
VGCF	(90)	—	102	1	1	100	—	—	—
Vulcan	(90)	—	89	15	13	87	—	—	—
MnO ₂ -AB	(60:30)	9	95	105	70	67	173	114	66
MnO ₂ -BP	(60:30)	7	86	133	84	63	175	99	57
MnO ₂ -NTC	(60:30)	9	89	118	94	80	191	152	80
MnO ₂ -VGCF	(60:30)	9	83	100	67	67	166	111	67
MnO ₂ -Vulcan	(60:30)	13	95	91	60	66	144	94	65

*Électrode composite préparée avec 10 % en masse de PTFE.

Les spectres d'impédance électrochimiques ont été également mesurés dans 0,65 M K_2SO_4 , avec une amplitude sinusoïdale de 10 mV, une variation de fréquence de 100 kHz à 0,01 Hz et un potentiel appliqué de 0,4 V vs Ag/AgCl. La figure 2.19 présente les diagrammes de Nyquist des électrodes composites MnO_2 -C-PTFE qui montrent tous la même forme, à savoir un demi-cercle dans la région des hautes fréquences, et une remontée linéaire à basse fréquence. Dans un diagramme de Nyquist de composé pseudocapacitif typique, le demi-cercle aux hautes fréquences est dû au circuit équivalent RC correspondant à la combinaison du transfert de charge et de la capacité (cf. figure 2.18). La résistance interne (R_s) de la solution inclut la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface collecteur de courant/matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Elle se situe au début du demi-cercle dans les hautes fréquences. Pour les fréquences intermédiaires, deux phénomènes apparaissent. Le transfert de charge lié à la réaction d'oxydoréduction, qui se caractérise par un demi-cercle. Ainsi à l'extrémité opposée à R_s , il est possible d'obtenir la résistance au transfert de charge R_{tc} , qui correspond au diamètre du demi-cercle de transfert de charge. La diffusion des ions dans l'électrolyte vers l'électrode se traduit par une droite à 45°, dite droite de Warburg (W). À basse fréquence, la droite d'environ 90° est associée à la remontée capacitive.⁹⁷ La figure 2.18 montre le circuit équivalent RC de Randles utilisé pour le traitement des données de spectroscopie d'impédance, avec C_{dl} la capacité de double couche et C_s la capacité aux basses fréquences.

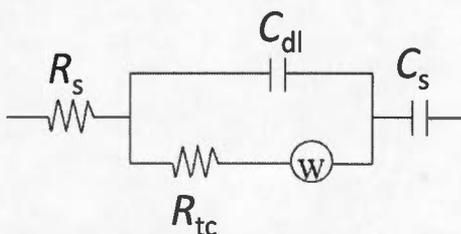


Figure 2.18 Circuit équivalent RC de Randles.

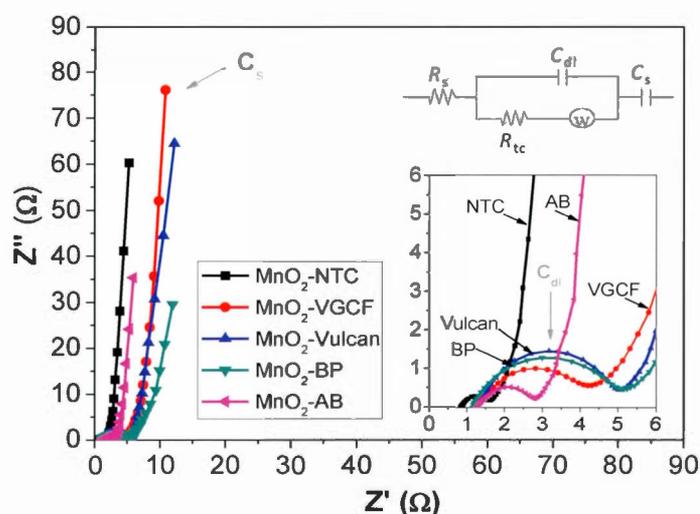


Figure 2.19 Spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différentes électrodes composites $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$ (60 :30 :10) à 0,4 V vs Ag/AgCl.

La capacité de double couche C_{dl} (mF) a été calculée à partir des diagrammes de Nyquist à haute fréquence selon l'équation :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_0 R_{tc}} \quad (2.6)$$

avec f_0 la fréquence au sommet du demi-cercle en Hz, et R_{tc} la résistance de transfert de charge en Ω . La capacité totale du système C_s (F g^{-1}) a été évaluée à basse fréquence selon l'équation :

$$C_s = \frac{1}{m2\pi f Z''} \quad (2.7)$$

avec m la masse de l'électrode en g, f la fréquence la plus basse (0.01 Hz), et Z'' l'impédance imaginaire en Ω . Ces valeurs sont rapportées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 Valeurs calculées de R_{tc} , C_{dl} et C_s à partir des courbes de Nyquist.

Électrode	(% m/m)*	Densité		R_{tc} (Ω)	C_{dl} (mF)	C_s ($F g^{-1}$)
		MnO ₂ ($mg cm^{-2}$)	Épaisseur (μm)			
MnO ₂ -AB	(60:30)	9	95	1,5	0,39	93
MnO ₂ -BP	(60:30)	7	86	4,0	0,06	124
MnO ₂ -NTC	(60:30)	9	89	0,8	0,49	104
MnO ₂ -VGCF	(60:30)	9	83	3,1	0,13	92
MnO ₂ -Vulcan	(60:30)	13	95	3,7	0,11	81

*Électrode composite préparée avec 10 % en masse de PTFE.

Dans 0,65 M K₂SO₄ la résistance interne (R_s) moyenne est $\approx 1,2 \Omega$ pour l'ensemble des électrodes composites (*cf.* figure 2.19). Des faibles valeurs de résistance de transfert de charge associées au diamètre du demi-cercle (*cf.* figure 2.19) ont été mesurées pour les électrodes préparées avec le noir d'acétylène et les nanotubes de carbone. La valeur de 0,8 Ω obtenue pour MnO₂-NTC-PTFE résulte de la grande conductivité électronique des nanotubes de carbone.¹⁴⁰ Des valeurs plus élevées de R_{tc} ont été mesurées pour MnO₂-VGCF-PTFE, MnO₂-Vulcan-PTFE et MnO₂-BP-PTFE probablement en raison d'une conductivité électronique plus faible pour ces électrodes.

Par contre, la large distribution des valeurs de C_{dl} calculées au sommet du demi-cercle pour les électrodes composites suggère que le demi-cercle résulterait non pas d'un transfert de charge, mais plutôt de la diffusion des ions dans la porosité de l'électrode. Les valeurs calculées de C_s concordent avec les valeurs de capacités spécifiques mesurées pour les électrodes composites par voltamétrie cyclique. En effet une valeur de capacité légèrement plus élevée est obtenue pour l'électrode composite MnO₂-BP-PTFE, probablement liée à la présence du carbone poreux

Black Pearls dans la formulation de l'électrode. Des caractérisations morphologiques ont également été réalisées afin d'appréhender les limitations de ces configurations.

2.3.2.2 Caractérisations morphologiques

Microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure 2.20 montre les images MEB des poudres utilisées dans la formulation des électrodes. Les nanotubes multiparois (NTC) possèdent un diamètre de 10 nm et une longueur de 1,5 μm en moyenne (*cf.* figure 2.20a et tableau 2.5). Les fibres de carbone (VGCF) sont composées de fibres de $\approx 1 \mu\text{m}$ de long et de 135 nm de diamètre. De plus, il est possible d'observer des particules possédant une taille de 100 nm entourant les fibres (*cf.* figure 2.20b). Le diamètre moyen des particules de noir de carbone Vulcan se situe entre 30 et 50 nm, celles-ci étant sphériques (*cf.* figure 2.20c). La figure 2.20d montre une image MEB de l'électrode composite MnO_2 -NTC-PTFE (60 :30 :10). La structure dense des nanotubes, les agrégats formés par les particules de MnO_2 et la porosité interparticulaire (vides) sont identifiés sur la figure 2.20d. Du fait du diamètre très fin et de la longueur des nanotubes, la morphologie de l'électrode diffère un peu des électrodes composites préparées avec les noirs de carbone BP et AB (*cf.* figures 2.3e et f). Il semblerait que la porosité macroscopique (interparticules) est moins prononcée entre les nanotubes de carbones qu'avec les particules sphériques d'AB ou BP, ce qui résulte par une meilleure connectivité entre les particules de l'additif conducteur. Il est généralement assumé que la structure en filament des nanotubes (NTCs) et des fibres (VGCF) de carbones va permettre la formation d'un réseau conducteur continue au sein de l'électrode composite.¹²³ Le diamètre des NTCs (10 nm) est inférieur d'un ordre de grandeur à celui des fibres ; et d'autre part, en raison de leur faible densité ($1,75 \text{ g cm}^{-3}$) le nombre de NTC autour de MnO_2 sera plus important que celui de VGCF pour la même proportion massique d'additifs conducteurs dans l'électrode. Le large

réseau conducteur continu fourni par la structure des nanotubes au sein des électrodes composites MnO_2 -NTC-PTFE explique donc la meilleure rétention de capacité spécifique à haute vitesse de balayage.

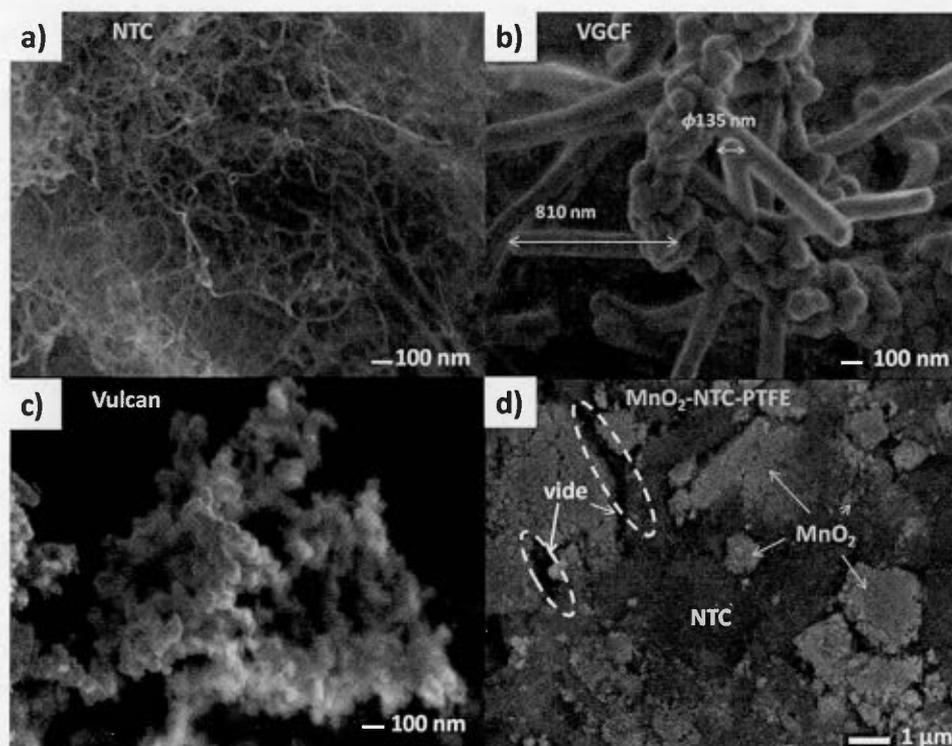


Figure 2.20 Images MEB des poudres a) nanotubes de carbone NTC, b) carbone VGCF, c) carbone Vulcan et d) MnO_2 -NTC-PTFE (60 :30 :10).

Mesure de surface spécifique BET et porosité.

Le tableau 2.5 donne la taille des particules obtenues par imagerie MEB, la surface spécifique BET et le volume poreux de chacun des composants, calculés respectivement à partir d'isothermes d'adsorption d'azote et par simulations DFT Monte-Carlo. Les valeurs de surfaces spécifiques des carbones et de MnO₂ sont en accord avec celles rapportées dans la littérature.^{9, 15, 113, 142} L'électrode composite MnO₂-NTC-PTFE possède une surface spécifique de 200 m² g⁻¹ qui est inférieure aux surfaces spécifiques de MnO₂ et de NTC.

Tableau 2.5 Liste des matériaux utilisés avec la taille des particules obtenue par MEB, la surface spécifique et le volume poreux obtenus respectivement par les méthodes BET et DFT Monte-Carlo.

Échantillon	Taille des particules (nm)		S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{BET} théorique (m ² g ⁻¹)	Volume Poreux** (cm ³ g ⁻¹)
	diamètre	longueur			
MnO ₂	100-2000	—	313	—	0,693
AB	20	—	90	—	0,192
BP	50	—	1556	—	2,318
NTC	10*	1500*	241	—	0,340
VGCF	135	1000	12	—	0,029
Vulcan	30-50	—	245	—	0,335
MnO ₂ -NTC-PTFE (60:30:10)	—	—	200	260	0,485

* Fiche d'information Nanocyl NC7000-MWCNTs

** Volume poreux obtenu par simulation DFT-Monte Carlo avec le logiciel ASI

Si on considère que la surface spécifique de l'électrode composite correspond à la combinaison linéaire des contributions à la surface de chaque composant, celle-ci devrait être de $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'écart entre la valeur théorique calculée et la valeur mesurée suppose que la porosité de l'électrode est affectée par la présence des nanotubes de carbone.

Le volume poreux de l'ensemble des composants et de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$ a été calculé par simulation DFT Monte-Carlo avec le logiciel AS1 (tableau 2.5). Les volumes poreux calculés pour chacun des composants sont relatifs à leurs surfaces spécifiques. Ainsi, BP en raison de sa grande surface spécifique possède un plus grand volume poreux, dont la plus grande contribution provient des micropores (*cf.* figure 2.21a). La distribution du volume poreux pour chacun des composants et de $\text{MnO}_2\text{-NTC-PTFE}$ est donnée à la figure 2.21.

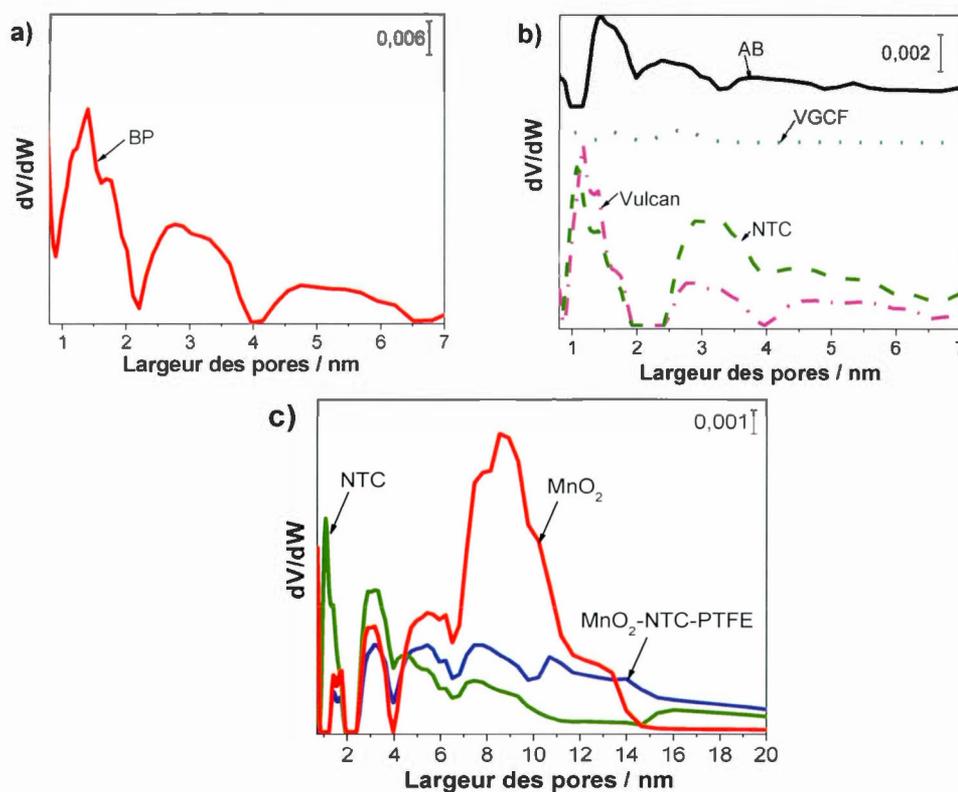


Figure 2.21 Distribution du volume poreux en fonction de la largeur des pores : a) BP, b) AB, Vulcan, NTC et VGCF, et c) MnO₂, NTC et MnO₂-NTC-PTFE (60 :30 :10).

Les volumes poreux du noir de carbone Vulcan et des NTC sont sensiblement les mêmes, en raison de leur surface spécifique identique (*cf.* tableau 2.5). La petite différence observée entre ces deux valeurs est probablement due à la contribution des mésopores situés entre 4 et 6 nm (*cf.* figure 2.21b). En ce qui concerne MnO₂-NTC-PTFE, bien que la surface spécifique soit inférieure à celle du matériau actif et du carbone, le volume poreux de 0,5 cm³ g⁻¹ de l'électrode composite est supérieur à celui du carbone en raison de la contribution de MnO₂. En effet, la distribution du

volume au niveau des pores inférieurs à 4 nm est identique entre l'électrode composite et la poudre de MnO_2 . Il n'y a pas de contribution du volume des pores de taille inférieure à 1 nm provenant des NTC. Étrangement, on constate que le profil de distribution du volume des pores est similaire entre celui des nanotubes de carbone et l'électrode composite entre 4 et 10 nm. La diminution drastique du volume poreux dans cette gamme de pores pour l'électrode composite en comparaison à la poudre de MnO_2 suggère que ces pores de MnO_2 sont partiellement bloqués par la présence des nanotubes. L'accessibilité de l'électrolyte à ces pores va être limitée, et probablement limiter l'utilisation électrochimique de MnO_2 . Enfin au-delà de 10 nm, il y a une redistribution du volume poreux associé à la nouvelle porosité créée par la présence des nanotubes de carbone et au broyage des composants dans la formulation de l'électrode.

2.4 Conclusion du chapitre

La capacité spécifique des électrodes composites à base de poudres de MnO_2 est limitée à 20 % d'utilisation du matériau actif, et ce, malgré l'ajout d'additifs conducteurs dans les proportions de 10 à 30 % en masse.^{9, 83} L'objectif de cette étude visait à établir une corrélation entre les propriétés morphologiques des électrodes composites et leurs performances électrochimiques. Plusieurs carbones (AB, BP, Vulcan, VGCF et NTC) de natures différentes ont été choisis comme additifs conducteurs. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage, la mesure de surface spécifique BET et de porosité, ainsi que les mesures d'angle de contact et de conductivités ont permis d'étudier l'influence de chacun des composants entrant dans la formulation d'électrodes composites ; notamment des carbones conducteurs sur la morphologie et les propriétés physiques des électrodes. Les performances électrochimiques des électrodes ont été évaluées par voltamétrie cyclique, cyclage de

charge/décharge en mode galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les capacités spécifiques mesurées pour les différentes électrodes sont en accord avec celles rapportées dans la littérature.^{9, 14-15, 69, 113} L'évaluation de la capacité spécifique d'électrodes de carbone-PTFE (90 :10) a permis de déterminer la contribution capacitive de l'additif conducteur à la capacité spécifique de l'électrode composite, puis d'en déduire l'utilisation électrochimique de MnO_2 .

Une première série de tests s'est focalisée sur la comparaison de deux noirs de carbone sphériques, de tailles de particules, de conductivités et de surfaces spécifiques différentes. Il a été observé que le noir de carbone Black Pearls 2000 (BP) entraîne une augmentation approximative de 30 F g^{-1} à la capacité de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$ (60 :30 :10). Cette augmentation résulte de la contribution capacitive de BP relative à sa grande surface spécifique ($1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) par rapport au noir d'acétylène. Néanmoins, la capacité spécifique exprimée par masse de MnO_2 est similaire ($\approx 175 \text{ F g}^{-1}$) indépendamment des deux carbones. Ceci suggère que la large porosité relative du BP, qui devrait jouer le rôle de réservoir d'électrolyte n'est pas suffisante pour augmenter de façon considérable les performances de l'électrode composite.

Une seconde série de tests s'est étendue à d'autres additifs conducteurs, tels que les nanotubes de carbone, les fibres de carbone et les noirs de carbone. La capacité spécifique des électrodes obtenue par voltamétrie cyclique montre une amélioration de l'utilisation électrochimique du matériau actif par les nanotubes de carbone avec une augmentation de la capacité spécifique à faible vitesse de balayage et une rétention de 80 % de la capacité à 100 mV s^{-1} . Ces résultats sont associés aux propriétés physiques intéressantes des nanotubes de carbones, notamment leur conductivité. Malheureusement, les valeurs de capacité spécifique exprimées par

masse de MnO_2 restent inférieures à 200 F g^{-1} . Les caractérisations morphologiques devraient apporter quelques éléments de réponses à cette limitation.

La microscopie à balayage a permis d'observer la distribution des différents composants à la surface de l'électrode et donc d'avoir une idée sur l'homogénéité des électrodes. L'homogénéité est un paramètre important qui influence les performances électrochimiques des électrodes composites.¹³¹ Les mesures de surfaces spécifiques BET et de porosités ont donné des informations sur le volume poreux et la distribution de la taille des pores au sein des électrodes composites. Ces paramètres vont quant à eux influencer l'accessibilité de l'électrolyte dans l'électrode composite¹³⁰ et donc le stockage des charges.

La première observation faite est que la synthèse de particules poreuses hydratées amorphes de MnO_2 conduit à une large distribution de tailles avec formation de nombreux agrégats. En raison de la faible conductivité électronique et ionique, ainsi que de la grande densité de MnO_2 , la présence de ces agrégats dans l'électrode composite, en grand nombre, représente des sites potentiels de très faible utilisation électrochimique du matériau actif. Une grande proportion de MnO_2 dans l'électrode est donc très faiblement active et limitera les performances de l'électrode. Ensuite, la forme des particules de carbones va influencer la formation d'un réseau conducteur continu dans l'électrode. D'après nos observations, l'utilisation de particules sphériques telles qu'AB, BP ou encore Vulcan améliore la conductivité de l'électrode, mais leur ajout entraîne une modification de la macroporosité de l'électrode et crée une nouvelle porosité (*cf.* figure 2.3), ce qui est à l'encontre de la formation d'un réseau conducteur continu. Par contre, la structure en filaments des nanotubes de carbones est plus effective à la création d'un réseau conducteur continu. Les nanotubes vont donc assurer un transport électronique efficace au sein de l'électrode, entraînant une amélioration des performances à faible et haute vitesse de cyclage. Leur présence va toutefois modifier la mésoporosité intrinsèque au matériau

actif et également créer une nouvelle porosité au sein de l'électrode. La figure 2.22 est un schéma montrant la distribution des particules à partir des observations MEB.

Bien que la porosité de l'électrode soit indispensable à l'entrée de l'électrolyte, la présence de macropores (pores interparticulaires) au niveau de l'électrode composite correspond également à des pertes de connectivité entre les particules, limitant ainsi le transport électronique au sein de l'électrode. L'introduction de porosité additionnelle va varier selon la nature de l'additif utilisé.

Des caractérisations supplémentaires pourraient parachever ces travaux. En effet, on a pu observer que la présence de carbone va entraîner une modification de l'hydrophilicité de l'électrode et de ce fait affecter l'accessibilité de l'électrolyte. La synthèse des noirs de carbone s'accompagne généralement de la formation de défauts chimiques à la surface des carbones. Ces défauts chimiques, comprennent des groupements fonctionnels tels qu'hydroxyles, carbonyles, acides carboxyliques, quinone et lactone.¹⁴³ La présence de ces groupements oxygénés va augmenter l'hydrophilicité à la surface du carbone et donc favoriser l'adsorption de H₂O à la surface. Le transport ionique pourrait être ainsi facilité. Il faut tout de même noter que la conductivité électronique sera affectée. Finalement, une étude de l'intrusion de mercure pourrait donner des informations complémentaires sur la macroporosité.

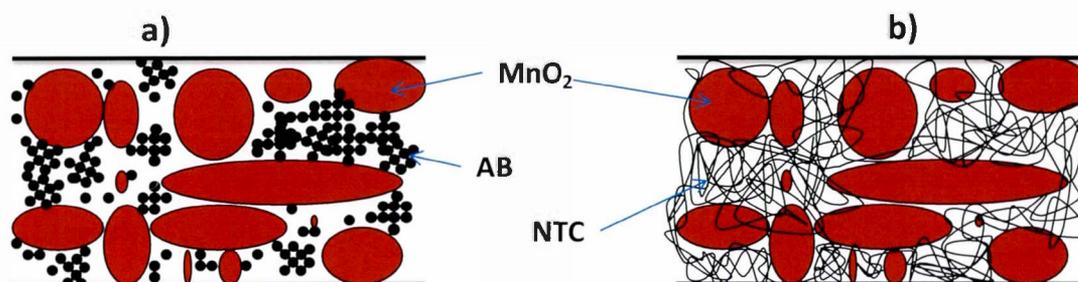


Figure 2.22 Modèle de l'électrode composite avec des additifs conducteurs a) type noir d'acétylène (AB) et b) type nanotubes de carbone (NTC).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE FILMS COMPOSITES À BASE DE DIOXYDE DE MANGANÈSE PRÉPARÉS PAR RÉDUCTION D'IONS PERMANGANATE EN PRÉSENCE DE CARBONE CONDUCTEUR

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, l'effet de l'additif de carbone sur la porosité, la conductivité de l'électrode et les performances électrochimiques a été étudié. La morphologie et les propriétés physiques de l'électrode composite sont intimement liées à la nature de l'additif conducteur utilisé. De ce fait, l'ajout du carbone va affecter aussi bien la conductivité électronique, que l'accessibilité de l'électrolyte, en modifiant la distribution de la porosité de l'électrode. Bien que les noirs de carbone aient montré une amélioration des performances électrochimiques des électrodes composites à base de MnO_2 ^{15, 83, 125, 128, 144}, leur forme sphérique est un frein à la formation d'un réseau conducteur continu en comparaison des nanotubes de carbone¹²³. Par ailleurs, la préparation d'électrodes composites nécessite une bonne optimisation lors du mélange des différents composants afin d'obtenir un film homogène. En effet, un film non homogène va conduire à de faibles conductivités électriques et des performances amoindries. Il est important de contrôler la distribution de l'additif conducteur dans l'électrode, ainsi que celle des particules de MnO_2 qui ont tendance à s'agréger. Une des solutions proposées pour augmenter la dispersion des particules de MnO_2 dans l'électrode composite repose sur la réduction spontanée des ions permanganate par un carbone conducteur (le noir d'acétylène, les nanotubes de carbone ou encore le graphène).^{107, 144-147} Cette approche a conduit à une

amélioration des performances électrochimiques.^{91, 107, 142, 144-149} Cependant, dans la majorité des cas, le pourcentage massique de MnO_2 dans l'électrode composite est très faible ou rarement mentionné.^{17, 23, 122, 149} De plus, il faut se garder à l'esprit que le support de carbone sur lequel va être déposé MnO_2 peut avoir un effet négatif sur la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrode composite et donc limiter son utilisation dans les dispositifs asymétriques.¹⁶

3.1.1 Dépôt spontané de MnO_2 sur carbone

Faisant suite aux premiers travaux sur l'utilisation de la pseudocapacité du dioxyde de manganèse pour les supercondensateurs électrochimiques¹⁵, Lee et *al.*¹⁴⁴ en 2001, proposaient une nouvelle approche pour augmenter la dispersion de MnO_2 et de l'additif conducteur dans l'électrode composite. Au lieu de mélanger physiquement par broyage mécanique les composants de l'électrode composite, le noir de carbone, dans des proportions connues, fût préalablement dispersé dans une solution aqueuse de KMnO_4 jusqu'à homogénéisation, puis une solution aqueuse d'acétate de manganèse (II) fût ajoutée au mélange. Les auteurs observèrent un gain de capacité d'environ 40 F g^{-1} et une meilleure rétention de capacité à haute vitesse de cyclage, comparativement à une électrode préparée par mélange physique des différents composants. Malheureusement, les informations sur la quantité de liant utilisé et la masse de matériau actif dans l'électrode ne sont pas clairement fournies.

Subramanian et *al.*⁹¹ dispersèrent des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) dans une solution de KMnO_4 pendant 1 h, après complète homogénéisation, de l'éthanol fût ajouté au mélange sous agitation afin d'obtenir des composites MnO_2 :SWNTs. Ils étudièrent l'effet des différents ratios MnO_2 :SWNTs sur les performances électrochimiques. Les valeurs de capacités spécifiques obtenues par masse active de l'électrode à 2 mV s^{-1} pour des proportions massiques de carbones de 5, 10, 20, 30 et 40 % (m/m) sont respectivement 195, 180, 162 et 151 F

g^{-1} . Par ailleurs, cette approche a permis d'améliorer l'efficacité des électrodes en cyclage, avec 78 % de rétention de capacité après 750 cycles pour une électrode composite MnO_2 : 20 % (m/m) SWNT. De plus, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont montré une diminution de l'ESR avec l'augmentation de la proportion de carbone dans le composite.

Plus tard, Ma et *al.* ont observé que la dispersion du noir de carbone (noir d'acétylène) dans une solution de permanganate de potassium produit un dépôt spontané de MnO_2 sur le carbone.¹⁴⁵ Ainsi le noir de carbone utilisé, joue simultanément le rôle d'agent réducteur et de support pour la nucléation de MnO_2 .¹⁴⁵ La réaction qui a lieu est la suivante :



De plus, par microscopie électronique à balayage, ils ont observé que le dépôt de MnO_2 sur le carbone est de l'ordre de quelques nanomètres.¹⁴⁵ Finalement, une capacité spécifique de 580 F g^{-1} fut trouvée pour une électrode composite MnO_2/CNT avec un courant galvanostatique de 1 A g^{-1} dans un électrolyte organique (1 M LiClO_4 dans PC).¹⁰⁷

D'autres études liées au dépôt spontané de MnO_2 sur des supports de carbone ont suivi. Jiang et *al.* se sont intéressés aux facteurs influençant les performances électrochimiques des poudres composites $\text{MnO}_2/\text{MWCNTs}$ comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs électrochimiques.¹⁵⁰ L'influence de cette combinaison sur la morphologie de l'électrode et la surface spécifique BET a révélé une meilleure dispersion du MnO_2 sur le carbone et un effet de la proportion du carbone sur la surface spécifique du composite qui est de l'ordre de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹⁵⁰ De plus, ils observent que l'ajout de 5 % (m/m) d'un noir de carbone comme additif conducteur supplémentaire améliore les performances d'une électrode à base de poudre composite $\text{MnO}_2/ 20 \text{ % (m/m) MWCNTs}$, comparativement à une poudre

composite contenant 25 % (m/m) MWCNTs sans ajout de noir de carbone. Ce qui suggère que le dépôt de MnO_2 sur le carbone affectera les propriétés conductrices du support à base de carbone. Néanmoins, ils obtiennent pour la meilleure optimisation une capacité spécifique de 179 F g^{-1} à 5 mV s^{-1} , par masse de matière active.

Récemment, une étude s'est focalisée sur les changements structurels apparaissant sur l'oxyde de graphène réduit (RGO) lors de la réaction d'oxydoréduction entre le carbone et les ions MnO_4^- (cf. équation 3.1).⁹³ Les auteurs se sont aperçus de changements significatifs sur les propriétés morphologiques et physiques des matériaux composites. Typiquement, la réaction d'oxydoréduction entraîne des pertes quantitatives de carbone et abaisse dramatiquement la conductivité électronique de RGO. L'étude des performances électrochimiques en utilisant une microélectrode à cavité s'est soldée par des résultats non favorables, essentiellement dus à la mauvaise conductivité électronique du composite.⁹³

Finalement, bien que de nombreux articles rapportent des performances améliorées pour les électrodes préparées à partir de poudres composites en comparaison à des électrodes formulées par mélange mécanique des différentes poudres^{142, 144-145}, la réduction de MnO_4^- par le support de carbone va possiblement affecter les propriétés structurales de l'additif conducteur^{93, 150}. De plus, les capacités spécifiques calculées pour des proportions massiques d'environ 60 % (m/m) dans la poudre composite sont de l'ordre de 200 F g^{-1} .^{142, 150} Ainsi, la bonne dispersion de MnO_2 obtenue par cette approche n'est pas suffisante pour améliorer les performances électrochimiques du matériau actif, et pourrait également être un désavantage dans la mesure où la fonction principale du carbone dans le composite est la création d'un réseau conducteur efficace.

3.1.2 Stratégies proposées

La motivation principale de ce troisième chapitre est d'investiguer les changements sur l'homogénéité, la morphologie, la conductivité et enfin les performances électrochimiques d'électrodes à base de MnO_2 , apportés lors de la préparation des poudres composites par réaction d'oxydoréduction entre le carbone et les ions permanganate.

En raison de la contribution capacitive relative à la grande surface spécifique du carbone activé, l'ajout du carbone poreux Black Pearls a permis une augmentation de la capacité spécifique de l'électrode composite préparée par mélange mécanique.¹⁶ Nous nous sommes donc proposé de l'utiliser comme carbone support sur lequel des particules de MnO_2 seront spontanément déposées. L'utilisation de carbones poreux comme agent réducteur des ions permanganate et support pour la nucléation de MnO_2 a déjà été rapportée dans la littérature.^{23, 148} Deux types d'électrodes composites sont préparés dans cette étude. Une électrode composite $\text{MnO}_2/\text{BP-PTFE}$ (60 :30 :10) préparée par mélange mécanique des différents composants. Dans le second cas, les particules de BP sont rajoutées à la synthèse de MnO_2 pour obtenir une poudre nanocomposite $\text{MnO}_2@\text{BP}$ dans des proportions (2 :1). La poudre composite est ensuite mélangée mécaniquement avec le liant pour obtenir une électrode composite $\text{MnO}_2@\text{BP-PTFE}$ (90 :10), soit $\text{MnO}_2\text{-BP-PTFE}$ (60 :30 :10). Il est attendu que la synthèse des poudres nanocomposites donne lieu à des films composites plus homogènes avec une meilleure dispersion du carbone et du matériau actif. L'effet de ces deux modes de préparation sur la morphologie et les propriétés physiques des électrodes composites est évalué par microscopie électronique à balayage, mesure de conductivité 4-pointes et de surface spécifique BET. De plus, en raison de la sensibilité pour la spectroscopie Raman des poudres amorphes de MnO_2 ⁸¹⁻⁸² et des carbones¹⁵¹⁻¹⁵², cette technique complétera l'étude des changements structuraux^{93, 110}. Les performances électrochimiques sont évaluées par voltamétrie cyclique. La figure 3.1 présente la méthodologie employée dans ce chapitre.

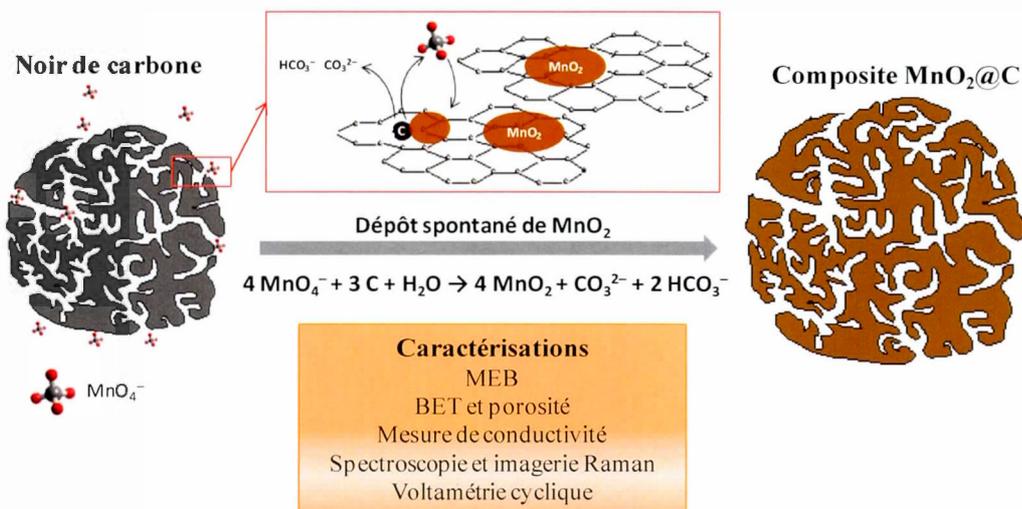


Figure 3.1 Méthodologie proposée. D'après⁹³.

3.1.3 Résumé de l'article

La préparation d'électrodes composites requiert, en plus du MnO_2 , un additif de carbone pour assurer la conductivité électronique et un polymère liant (PTFE) pour la tenue mécanique de l'électrode. Le noir de carbone poreux Black Pearls 2000 (BP, $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a été utilisé comme additif conducteur. Pour améliorer la dispersion de l'oxyde de manganèse dans l'électrode, des particules de MnO_2 ont été déposées par réaction de précipitation en présence de carbone. Les poudres composites ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, mesure de conductivité 4-pointes, analyse thermogravimétrique, mesure de surface BET, spectroscopie Raman et voltamétrie cyclique. L'imagerie Raman a permis de confirmer l'homogénéité des films préparés par cette approche. D'autre part, cette technique a mis en évidence des changements au niveau des caractéristiques physiques du carbone, notamment un effet de la synthèse sur la conductivité du carbone, ce qui devrait limiter les performances électrochimiques des poudres composites.

3.2 Article 2 : Chemical Mapping and Electrochemical Performance of Manganese Dioxide/Activated Carbon Based Composite Electrode for Asymmetric Electrochemical Capacitor

A. Gambou-Bosca and D. Bélanger

Département Chimie, Université du Québec à Montréal, CP8888, Succ. Centre Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162** (5) A5115-A5123

<http://jes.ecsdl.org/content/162/5/A5115.abstract>

3.2.1 Abstract

A MnO₂@BP nanocomposite was synthesized by simultaneously reduction of KMnO₄ with Mn(CH₃COO)₂·4H₂O and highly porous Black Pearls 2000 at room temperature. The specific surface area, porosity, crystalline form and conductivity of MnO₂@BP nanocomposite were characterized by nitrogen gas absorption measurements, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and 4-point probe measurements, respectively. The content of MnO₂ and BP in the composite was determined by thermogravimetric analysis. Chemical mapping using Raman spectroscopy was performed to investigate the distribution of MnO₂ and BP in a composite electrode film prepared with a polytetrafluoroethylene (PTFE) binder. This composite electrode exhibits more homogeneously distributed MnO₂ particles when compared to an electrode made by physical mixing of MnO₂, BP and PTFE (MnO₂/BP-PTFE). Also, Raman spectroscopy data of both composite electrodes indicates a loss of electrical conductivity of BP in the case MnO₂@BP-PTFE. The

electrochemical properties were characterized by cyclic voltammetry in aqueous 0.65 M K_2SO_4 . The specific capacitance of $\text{MnO}_2@\text{BP-PTFE}$ composite electrode was $122 \pm 5 \text{ F g}^{-1}$, which is statistically equivalent to the capacitance of $\text{MnO}_2/\text{BP-PTFE}$ composite electrode ($129 \pm 6 \text{ F g}^{-1}$).

3.2.2 Introduction

Owing to its large theoretical capacitance, low cost, environmental friendliness and high density, manganese dioxide (MnO_2) is an ideal candidate for positive electrode in asymmetric electrochemical capacitor.¹⁻⁴ However the performance of MnO_2 -based electrodes is limited by the low electrical and ionic conductivities of MnO_2 . Approaches to increase the low specific capacitance of MnO_2 -based electrode include the addition of a conductive additive such as carbons⁵⁻⁹ or conductive polymers¹⁰⁻¹⁴ to MnO_2 for the fabrication of a composite electrode. On the other hand, the deposition of a thin MnO_2 layer on carbon with various (nano)architectures^{7, 15-24} yielded high capacitance ($\sim 700 \text{ F g}^{-1}$) when only the mass of MnO_2 was taken into account.^{1, 8, 9, 16} Such composite electrodes show typical specific capacitance in the range of 150–250 F g^{-1} . Thus, the reported specific capacitance per mass of manganese dioxide is more dependent on the quantity of MnO_2 than the nature of the conductive carbon.^{5, 8, 9, 16, 21-23, 25-33}

Obtaining good electrochemical performance for MnO_2 -based composite electrodes requires that the electrical contact between MnO_2 and the carbon to be as intimate as possible.^{21, 34} An attractive approach to achieve it involves the deposition of MnO_2 onto carbon.^{15, 22, 31, 34-38} By this mean, the effective interfacial area between manganese oxide and the solution is greatly increased. Moreover the contact between MnO_2 and carbon will lead to a high electronic conductivity. MnO_2 has been deposited onto a carbon support by various methods such as sol-gel route, thermal decomposition, electrodeposition, sonochemical synthesis, and redox reaction.^{18, 31, 34-}

⁴⁵ Some of the electrodes prepared by these methods have yielded promising specific capacitance values, but in several cases the MnO₂ loading is either not mentioned or the MnO₂ film very thin.

It is therefore of technical interest to investigate the distribution and the structural properties of each component of MnO₂-based composite for the design of electrochemical capacitor. Because it is sensitive to amorphous components and those with short-range order, Raman spectroscopy is suitable to characterize manganese oxides^{46, 47} At the same time, Raman spectroscopy has been proved to be a useful tool to study the vibrational properties and electronic structures of carbon materials.⁴⁸⁻⁵⁰ Interestingly, information about the distribution or the physical properties such as conductivity of an electrode material could be obtained using Raman mapping technique.^{46, 47, 51-53}

In this paper, two different types of composite electrodes were prepared. Firstly, Black Pearls carbon was mixed with a binder and separately synthesized MnO₂. Secondly, a MnO₂@Black Pearls composite was prepared by chemical precipitation of MnO₂ by redox reaction of potassium permanganate and manganese acetate in the presence of Black Pearls powder. This procedure should allow the deposition of MnO₂ on carbon in addition to separate MnO₂ particles. The resulting material was then used to fabricate composite electrode by addition of a binder. The structure, morphology, electrochemical performance of the composite are fully investigated and discussed. Furthermore, Raman mapping was used as a complementary technique to investigate the physical properties of the composite electrodes.

3.2.3 Experimental Section

3.2.3.1 Synthesis of MnO₂/Carbon black composites

MnO₂@carbon black nanocomposite was synthesized by chemical precipitation by mixing 100 ml of an aqueous solution containing 3.68 g of manganese acetate and 1 g of carbon black with a 60 ml aqueous solution containing 1.58 g of potassium permanganate, at 25 °C. High specific surface area Black Pearls (BP, Cabot) was used as carbon support. The resulting solution was stirred for 6 h during, and a dark-brown precipitate was formed. Once the stirring was stopped, the precipitate was rinsed several times with distilled water and filtered under vacuum. Then, the wet powder was dried at 110 °C for 12 h and milled in an agate mortar. The composite was named MnO₂@BP. For comparison, amorphous MnO₂ was synthesized by the similar procedure but without the addition of BP. Thereafter, a MnO₂/BP composite was prepared by mechanically mixing 33 wt% of BP and 67 wt% of MnO₂ in an agate mortar.

3.2.3.2 Characterization of the materials

X-ray diffraction (XRD). The crystallographic structure of the composite was characterized by XRD with an X-ray diffractometer (X'Pert system, Philipps) at $2\theta = 15\text{--}85^\circ$ using monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) operated at 50 kV/40 mA controlled by X'Pert Data Collector software. SEM micrographs were obtained with a scanning electron microscope (JEOL JSM-7600F) for pristine MnO₂ and BP, as well as for composite MnO₂@BP.

Nitrogen gas adsorption measurements. The nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured at 77 K using Autosorb-1 (Quantachrome instruments,

USA) controlled by AS1 software. The specific surface area (SSA) was evaluated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. In addition, the theoretical BET surface areas for these composites were calculated by assuming a linear combination of the contribution of each component (eqn. 3.2).

$$SSA_{\text{Calc}} = x SSA_{\text{MnO}_2} + y SSA_{\text{Carb}} \quad (3.2)$$

Where SSA is the specific surface area of each material, x and y are the weight fraction of MnO_2 and the carbon support or additive in the composite, respectively. The pore size distributions were calculated using Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) from the adsorption branch at relative P/P_0 between 1 and 10^{-7} . The microporosity information (pore size distribution in cumulated surface and volume) was obtained through simulation of the isotherm by DFT Monte-Carlo calculations using the same software (AS1). The α_s and t -plot methods were employed to extract the microporous surface and volume.

Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a thermogravimetric analyzer TGA Q500/Discovery MS (TA Instruments, New Castle, DE USA) in air with a flow rate of 90 mL min^{-1} . TGA for samples were recorded in the temperature range from 30 to $850 \text{ }^\circ\text{C}$ at scan rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Raman Spectroscopy. Raman spectra were taken between 200 and 2000 cm^{-1} at room temperature with a Renishaw Invia Raman microscope. A 20 mW moduLaser with a 514 nm excitation laser was used. The data acquisition and analysis were performed with the system software Wire3. Other Raman measurement specifications are the objective lens $50\times$, the 1, 5 and 10 % laser power on the sample, CCD exposure time of 30 s. To have a high signal-to-noise ratio, each Raman spectrum is the average of

30 successive scans obtained at spectral resolution of 1 cm^{-1} . To obtain the Raman images ($20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$), a scanning of the sample was performed with a step size of $2\text{ }\mu\text{m}$ and a Raman spectrum was recorded at every point. The spectra were analyzed, and Raman images were then constructed using a parameter (peak frequency, peak intensity, integrated peak intensity, or peak width) by using Wire3 software.

Electrical conductivity measurement. The electrical properties of the composite electrodes were investigated by 4-point probe measurement using a Keithley 6220 DC precision current source (US). The I–V DC potential sweeps were measured at 100 mV s^{-1} and yielded a linear I–V response. The electrical conductivity of the composite film was obtained, using the resistance determined from the inverse slope of the I–V curve and the dimensions of the sample. Eqn. (3.3):

$$\sigma_e = \frac{1}{R \times e} \quad (3.3)$$

where σ_e is the electrical conductivity in S cm^{-1} , R is the sheet resistance of the composite electrode measured by 4-point probe in Ω/square and e is the thickness of the composite electrode in cm.

3.2.3.3 Electrochemical characterization

Electrodes were prepared by mixing the composite powder as active material with 10 wt% of PTFE binder (polytetrafluoroethylene, Aldrich). A few drops of ethanol were added to the mixture in order to obtain homogeneous slurry. The resulting paste was dried at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h in oven, then a 0.25 cm^2 cold rolled thick film with an average mass of 2 mg was pressed at $9 \times 10^5\text{ Pa}$ for 60 s in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar). Cyclic voltammetry (CV) was performed

using a standard three electrode cell containing a 0.65 M K_2SO_4 aqueous solution degassed with purified nitrogen gas at room temperature. A composite electrode was used as the working electrode, with a platinum gauze and a Ag/AgCl (3 M NaCl) as counter electrode and the reference electrode, respectively. Capacitive behavior of the electrodes was studied by cyclic voltammetry (CV) within a potential range of 0–0.9 V vs. Ag/AgCl at various scan rates between 2 and 200 $mV s^{-1}$. To calculate the specific capacitance (C), the cathodic voltammetric charge (Q) was evaluated by integration of a CV curve, and subsequently divided by the mass of electrode (m) and the width of potential window (ΔV):

$$C = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (3.4)$$

Then a plot of the gravimetric capacitance as a function of the potential was obtained by replacing the current by the gravimetric capacitance calculated from eqn. (3.5):

$$C_{grav} = \frac{I}{mv} \quad (3.5)$$

where C_{grav} is the gravimetric capacitance in $F g^{-1}$, I is the current in A, m is the mass in g and v is the scan rate in $V s^{-1}$.

3.2.4 Results and discussion

3.2.4.1 Synthesis of $MnO_2@BP$ composite

Nanostructured carbons are characterized by high electrical conductivity, chemical stability and specific surface areas.^{16, 54, 55} Since manganese oxides have poor ionic and electronic conductivity, it is therefore of common practice to combine them with conductive carbons to form composite to improve their electrochemical performances.^{4, 7, 9, 17, 56}

In a previous work, we have reported that the physical mixing of MnO_2 with a carbon black such as Black Pearls (BP) cannot contribute to increase the specific capacitance of the composite electrode despite the high specific surface area of BP relative to a conventional carbon black.²¹ In fact, the large pool of ionic species present with BP did not significantly improve the utilization of MnO_2 which remained relatively low.²¹ This could be explained by the large MnO_2 particle size and perhaps by a non-efficient distribution of the materials of the composite electrode.³

Among all the synthesis techniques used to prepare composites, chemical coprecipitation is the most common technique.^{1, 9, 16, 21, 34, 38} Lee *et al.* tried to increase the degree of dispersion between MnO_2 and carbon by adding 20–80 wt% of carbon black to a KMnO_4 aqueous solution and subsequent addition of a manganese acetate aqueous solution.³⁴ It was found that the chemical mixing method was effective in increasing the specific capacitance and the electrochemical properties of MnO_2 . Later, Ma *et al.* found that carbon black or either carbon nanotube act as a reducing agent and also as substrates for the heterogeneous nucleation of MnO_2 deposits.^{38, 40, 41} This process has successfully produced nanosized MnO_2 deposit directly on the carbon surface.

In the present work, the method developed by Lee *et al.* was modified to obtain a high loading of MnO_2 .³⁴ BP was first dispersed in a manganese acetate aqueous solution, and then a KMnO_4 aqueous solution was added. Since both BP and manganese acetate work as reducing agent, it was expected that MnO_2 will nucleate on carbon and at the same time precipitate in the solution. A schematic representation of the anticipated material is shown in Scheme 1 (Fig. 3.2).

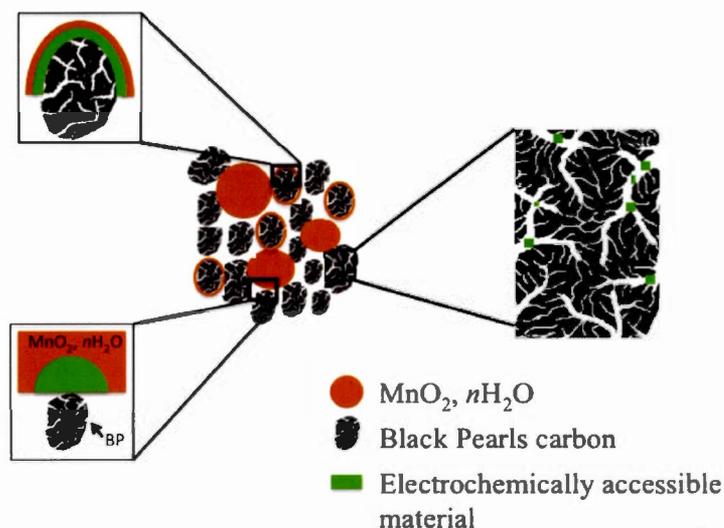


Figure 3.2 (Scheme 1) Schematic diagram of the $\text{MnO}_2@\text{BP}$ nanocomposite synthesized by chemical precipitation.

3.2.4.2 XRD characterization

Fig. 3.3. shows the XRD patterns of MnO_2 , BP and $\text{MnO}_2@\text{BP}$ samples. The broad diffraction peaks of MnO_2 and $\text{MnO}_2@\text{BP}$ indicate that the oxide and the composite are poorly crystallized, probably due to the absence of long-range order of the MnO_6 octahedra.^{29, 30, 36, 57, 58} Two diffraction peaks at $2\theta = 25^\circ$ and 43° corresponding to (002) and (101) diffractions of graphitic carbon respectively,^{38, 41, 57, 59} can be seen for BP. The intensities of the two peaks decreased for the composite material, due to the incorporation of MnO_2 in the $\text{MnO}_2@\text{BP}$ composite.

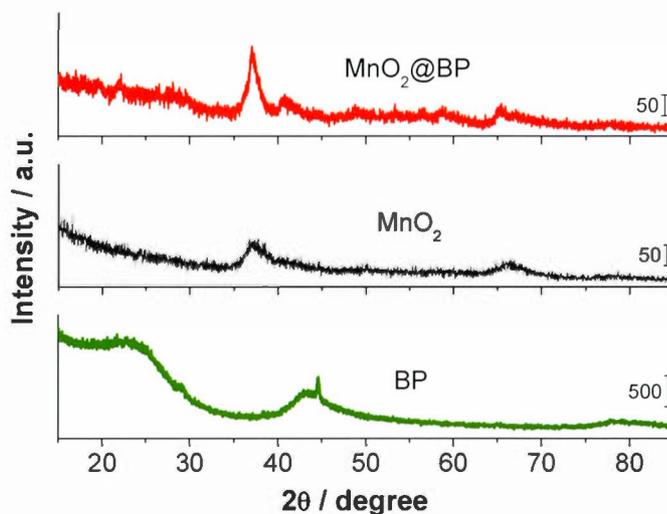


Figure 3.3 XRD patterns of BP, MnO_2 and $\text{MnO}_2@BP$.

3.2.4.3 TGA characterization

The loading of MnO_2 of the composite was estimated by TGA in air. Figs. 3.4. show TGA and the derivative thermogravimetric (DTG) curves of pristine MnO_2 , BP and various nanocomposites. The thermogram of MnO_2 powder shows an initial 11 % weight loss below 130 °C, which corresponds to the dehydration of the sample (Fig. 3.4a). This is followed by a second weight loss of 2 % between 130 and 470 °C which could be attributed to the departure of the crystallization water and also to the transformation of MnO_2 to Mn_2O_3 .^{7, 17} The small increase between of 650 and 700 °C is attributed to the formation of the Mn_3O_4 .³⁵ The combustion of BP carbon occurs between 550 and 625 °C. Two weight losses of 26 and 8 % are observed for $\text{MnO}_2@BP$ in the range of 300–450 °C and 450–550 °C, respectively.

To estimate the MnO_2 loading, two sets of experiments were conducted. One consists of recording the mass variation of a sample prepared by putting 60 wt%

MnO₂ and 30 wt% BP in the same pan without mixing (Fig. 3.4, sample MnO₂ + BP). In this case, the mass loss of 34 wt% attributed to carbon combustion is in relatively good agreement with the nominal composition of the sample. The second is the study of the mechanically mixed sample containing 60 wt% MnO₂ and 30 wt% carbon black (Fig. 3.4, sample MnO₂/BP). The TGA and DTG curves of MnO₂/BP demonstrate that the carbon combustion temperature was lowered by the mechanical mixing of the two materials. The weight loss of MnO₂/BP occurred in the same temperature range than that of MnO₂@BP, which suggests that the lower carbon-combustion temperatures are due to the catalytic property of MnO₂. The second weight loss of the MnO₂@BP in the temperature range of 510–550 °C is probably due to the combustion of carbon not coated by manganese oxide.^{57, 60} All MnO₂-carbon composites present a weight loss of approximately 6 % between room temperature and 150 °C attributed to the dehydration of the sample. Finally, the MnO₂:BP ratio of MnO₂@BP composite is 2:1.

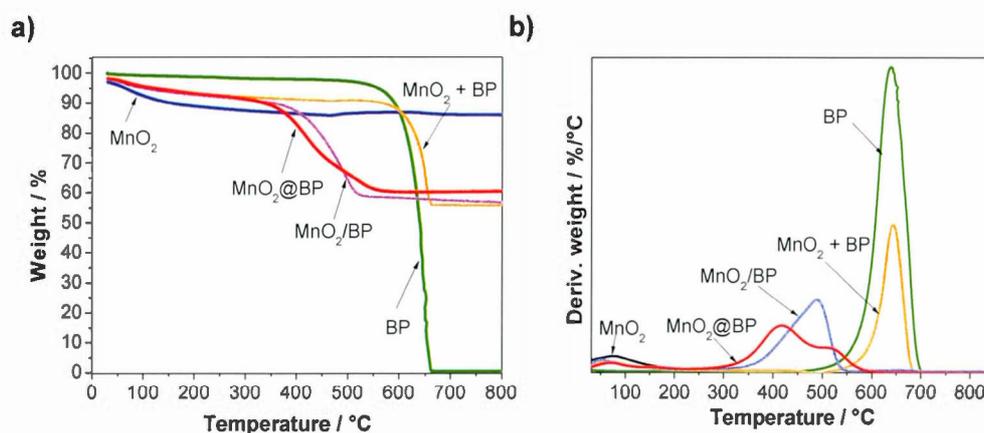


Figure 3.4 a) TGA and b) derivative thermogravimetric (DTG) curves of MnO₂, Black Pearls and their composites.

3.2.4.4 BET Analysis

Tableau 3.1 List of investigated materials with their composition, specific surface areas and microporous volume.

Sample	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Calculated SSA * ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Microporous volume (cc g^{-1})	Microporous surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	% Microporous surface
MnO ₂	298	—	0.002	85	29
BP	1532	—	0.047	937	61
MnO ₂ @BP (2:1)	544	705	0.009	197	36
MnO ₂ /BP (2:1)	648	705	0.015	453	70

* Specific surface area calculated from eqn. 3.2

Figs. 3.5 show the nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K, the cumulated surface vs. pore width, pore volume vs. pore width and the pore size distribution for BP, MnO₂, MnO₂@BP and MnO₂/BP. All samples present mixed type I and type II isotherms for low and high relative pressure (P/P_0), respectively (Fig. 3.5a).⁶¹ For BP, the volume adsorbed at low P/P_0 is characteristic of an extended microporous structure (< 2 nm). In the intermediate P/P_0 range, the sloped plateau is due to a contribution from the outer surface, generally related to the adsorption in the mesopores (2-50 nm). The isotherms display a H3 hysteresis loop typical for a mesoporous material with narrow slit-like pores near the maximum relative pressure (between 0.9 and 1). On the other hand for MnO₂, the low adsorbed volume observed at low relative pressure is characteristic of a mesoporous-like material, which is confirmed by the plateau and the small hysteresis. Major changes in the adsorption isotherm of MnO₂-based composites are also observed. More specifically, a significant drop of the adsorbed volume is observed at low relative pressure. The effect of the spontaneous deposition of MnO₂ at the carbon surface on the microporous structure of the carbon can be quantified by further analysis of the

isotherms, which allow determining parameters such as the BET surface area, the pore size distribution (Fig. 3.5d) as well as the cumulated surface (Fig. 3.5b) and cumulated volume (Fig. 3.5c) (Table 3.1).

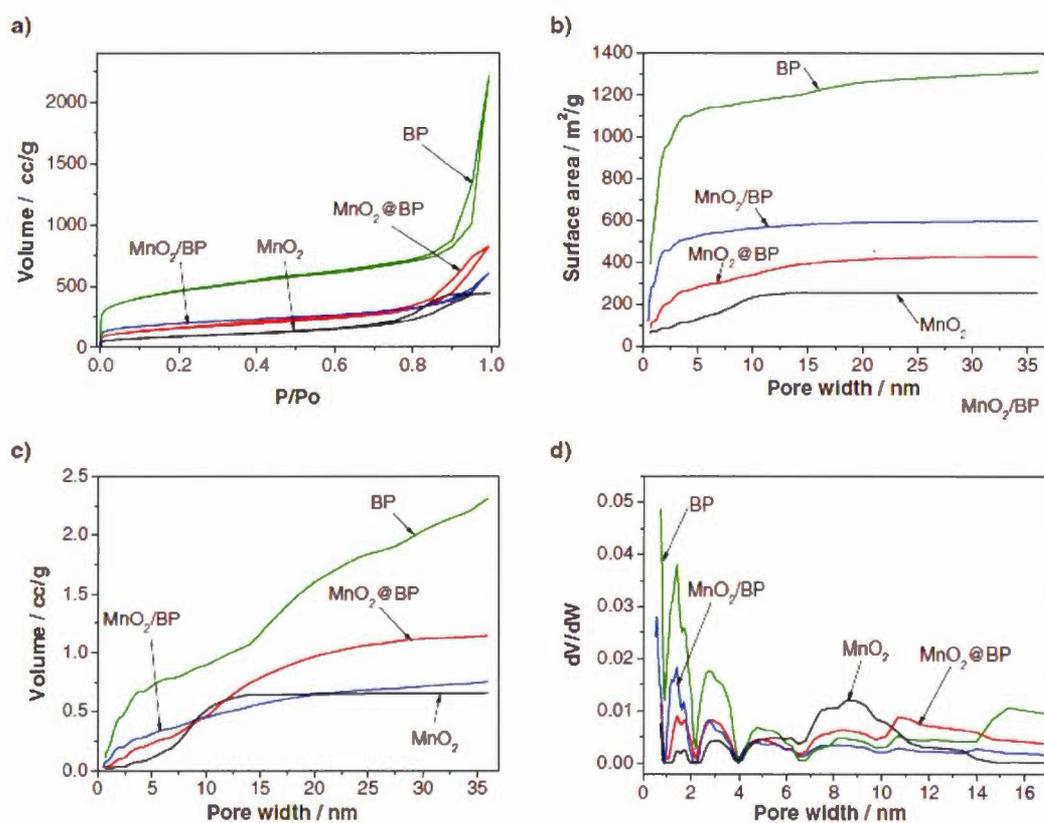


Figure 3.5 a) N₂ adsorption isotherms of BP, MnO₂, MnO₂@BP and MnO₂/BP, b) Cumulated surface area vs. pore width of BP, MnO₂, MnO₂@BP and MnO₂/BP, c) Cumulated volume vs. pore width of BP, MnO₂, MnO₂@BP and MnO₂/BP, and d) Pore size distribution (dV/dW, d(volume)/d(pore size)) BP, MnO₂, MnO₂@BP and MnO₂/BP.

Firstly, the BET specific surface areas (Table 3.1) for MnO₂ and BP are in agreement with those reported in the literature.^{3,9,61,62} When BP is used as carbon support, the specific surface area increases from about 298 to 544 m² g⁻¹. Furthermore, the BET specific surface area of MnO₂@BP is lower than the sample prepared by mechanically mixing MnO₂ with carbon. In both cases, the experimental SSA of composites is lower than the expected SSA (Table 3.1), which means that some pores of MnO₂ or carbon could be blocked. In order to get some insight into the influence of the deposition or the physical mixing on the BET surface area, the pore texture of the materials was investigated. A plot of the cumulated surface area as a function of the pore width shows that the major contribution to the surface can be attributed to pores whose diameter is smaller than 2 nm (Fig. 3.5b and Table 3.1) for BP and MnO₂/BP. On the other hand, for MnO₂@BP and BP the contribution of the pore smaller than 6 nm is less important but a significant increase of the cumulated surface is observed up to pore width of 10 nm. Figure 3.5d shows noticeable difference of the pore size distribution of BP, MnO₂/BP and MnO₂@BP despite that the BP content of MnO₂/BP and MnO₂@BP is very similar. It can be seen that the pores smaller than 2 nm are more strongly affected when MnO₂ is deposited on BP (MnO₂@BP) than when MnO₂ and BP are physically mixed (MnO₂/BP). This explains the smaller BET surface area, cumulated mesoporous surface area and cumulated volume of the MnO₂@BP sample (Table 3.1).

3.2.4.5 SEM characterization

Figs 3.6 show SEM images of Black Pearls carbon before and after manganese oxide deposition. At low magnification both samples are rough and porous with small particles (Figs. 3.6a and c). Fig. 3.6b shows the presence of relatively uniform BP particles with size of about 20 nm. At higher magnification, SEM image for the MnO₂@BP powder slightly differ. In presence of BP, MnO₂

particles smaller than 100 nm are observed (Fig. 3.6d). These are believed to result from the homogeneous nucleation of MnO_2 . In addition, the significant fraction of particles with similar size as that of the pristine BP suggests that a very thin layer of MnO_2 is deposited on the carbon black surface.

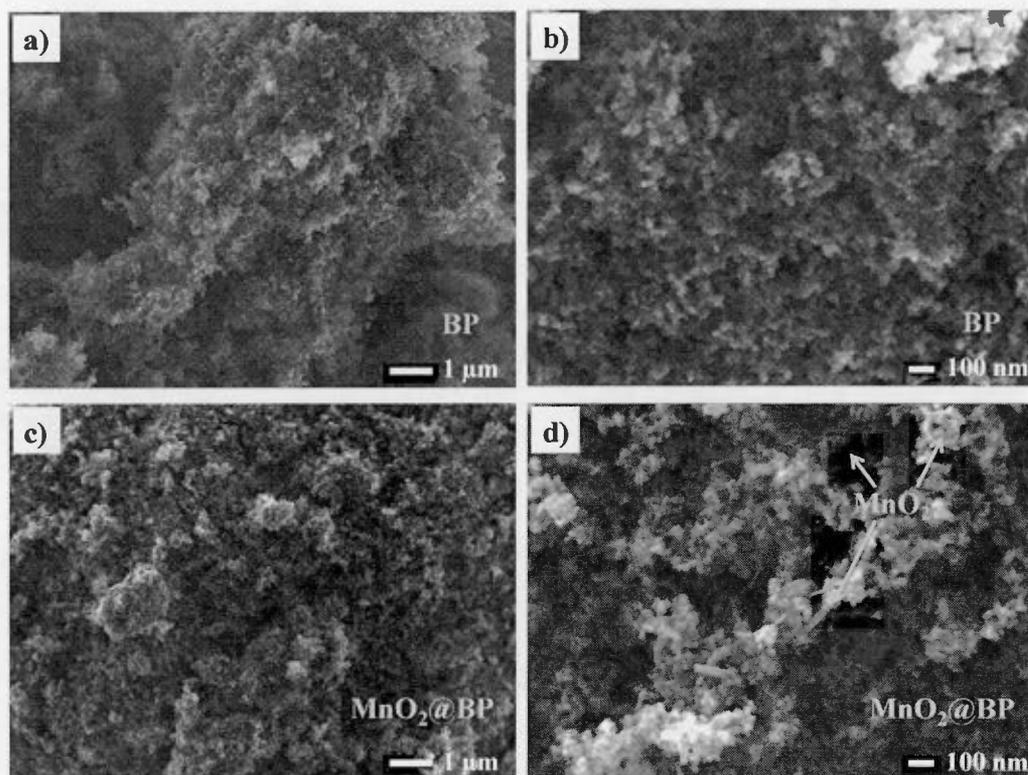


Figure 3.6 SEM micrographs of (a and b) pristine BP and (c and d) $\text{MnO}_2@BP$ nanocomposite prepared by mixing 100 ml of an aqueous solution containing 3.68 g of manganese (II) acetate and 1 g of carbon black with a 60 ml aqueous solution containing 1.58 g of potassium permanganate (VII), at 25 °C.

3.2.4.6 Raman mapping

Raman spectroscopy is potentially useful for the characterization of MnO₂-carbon composites given its sensitivity to both MnO₂ oxidation state^{46, 47} and carbon structural properties⁴⁸⁻⁵⁰. Fig. 3.7a shows the Raman spectra of pristine BP, which is characterized by the typical D (1334 cm⁻¹) and G (1598 cm⁻¹) bands.^{50, 63} The D band corresponds to the breathing mode of A_{1g} symmetry and is related to defects within this structure such as grain boundaries or point defect induced by structural defects such as holes or impurities.⁶³ The G band is the main fundamental peak which arises from the honeycomb crystalline structure of graphitic samples and is associated to the symmetric E_{2g} vibrational mode observed for graphitic-like materials.³³ The intensity ratio between the D and the G band is 0.93, which points to considerable disorder, as expected for carbon black. The Raman spectra of MnO₂ powder are presented for different laser power (Fig. 3.7b). Manganese dioxide is characterized by its low Raman activity.^{46, 64} The spectra show three main features at 500-510, 570-580 and 630-650 cm⁻¹. The three peaks observed at 649, 571 and 500 cm⁻¹ can be assigned to the birnessite-type MnO₂ phase.⁴⁶ The two high wavenumber bands are dominant in the three spectra, while the band at 500 cm⁻¹ appears with a weaker intensity. The band at 571 cm⁻¹ is usually attributed to the stretching vibration in the basal plane of MnO₆ octahedra.⁴⁶ The broad Raman band centered at 649 cm⁻¹ can be attributed to the symmetric stretching vibration (Mn-O) of the MnO₆ octahedral framework.^{46, 47, 64} The latter has also been associated to the presence of Mn₃O₄ impurities and an obvious increase of its intensity is seen upon increasing the power of the laser to 10 %. Interestingly, Julien *et al.*⁴⁷ reported that an increase in lattice temperature due to laser irradiation results in the transformation of MnO₂ to Mn₃O₄. Fig. 3.7b shows that increasing the laser power leads to an increase of the intensity of the band associated to Mn₃O₄. A similar observation can be made on the spectra of both MnO₂-carbon composites (Figs. 3.7c and d), which also show the peak associated to carbon between 1200 and 1700 cm⁻¹.

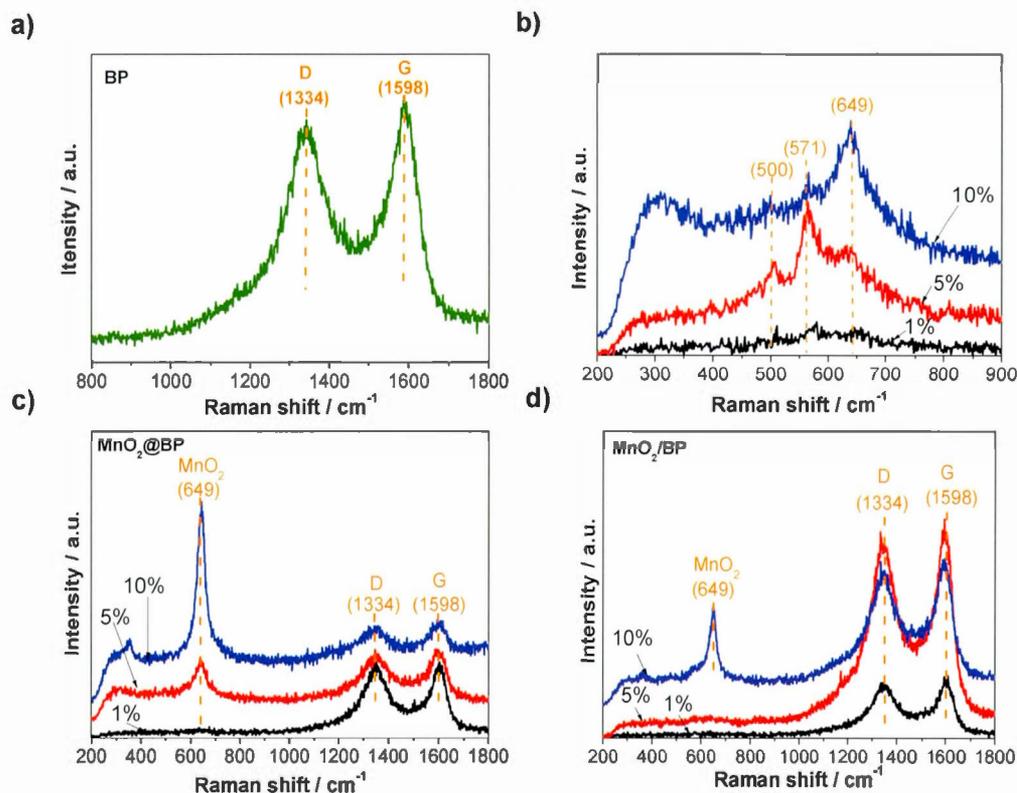


Figure 3.7 Raman spectra obtained with different laser power; a) 10 % for pristine AB and BP, b) 1, 5 and 10 % for pristine MnO₂, c) 1, 5 and 10 % for MnO₂@BP and d) 1, 5 and 10 % for MnO₂/BP.

Thus, by using a 10 % laser power on the sample, the well-defined Raman peak of Mn₃O₄ at 649 cm⁻¹ can be used to obtain the map for MnO₂. Similarly, the mapping of carbon can be obtained by using the G band at 1598 cm⁻¹. In both MnO₂-carbon composites, the respective bands were integrated to obtain the relative concentration of MnO₂ and carbon of the composites. Figs. 3.8a and b show an optical micrograph of MnO₂@BP-PTFE and MnO₂/BP-PTFE surfaces, respectively. In both cases, the surface is non-uniform, with relatively large number of isolated particles in the case of MnO₂/BP-PTFE. To further examine the deposition of MnO₂,

specifically on Black Pearls carbon, two-dimensional Raman mapping was performed. Figs. 3.8c and d show the Raman mapping images, filtered from the 649 cm^{-1} (Mn_3O_4) and 1598 cm^{-1} bands, for $\text{MnO}_2@\text{BP-PTFE}$ composite. Due to the strong resonant enhancement and strong scattering of the Mn_3O_4 Raman signal, the Raman signal for BP is suppressed in the MnO_2 -rich regions, which are shown in red on the MnO_2 map (Fig. 3.8c). In contrast, BP-rich regions appear red on the BP map (Fig. 3.8d).

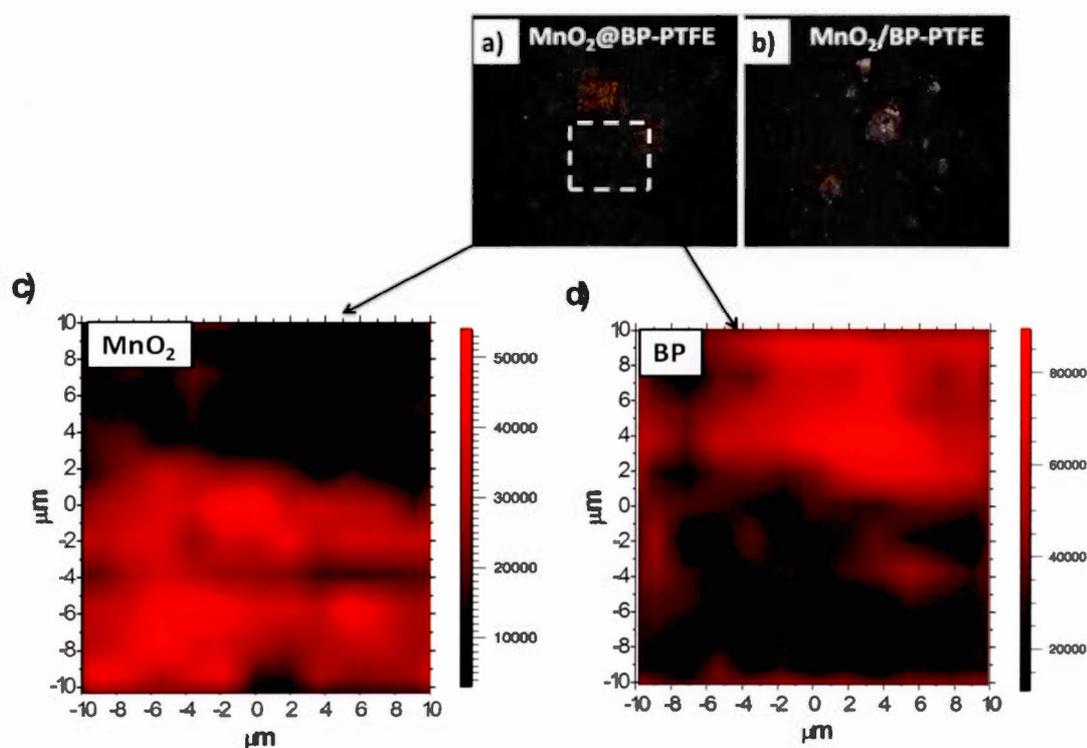


Figure 3.8 Optical micrographs of a) $\text{MnO}_2@\text{BP-PTFE}$ and b) $\text{MnO}_2/\text{BP-PTFE}$. Raman mappings recorded in the $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ area of the composites electrodes, c) MnO_2 deposited on carbon, d) BP as carbon support.

The ratio of the Mn_3O_4 peak to the BP peak intensity was used to identify the distribution of MnO_2 in the carbon matrix (Figs. 3.9a to d). Here, the MnO_2 -rich regions appear in red, while BP-rich regions are black. The distribution of MnO_2 obtained using Raman spectroscopy is relatively consistent with the SEM images (Fig. 3.5). In the MnO_2 @BP-PTFE composite, MnO_2 is uniformly deposited on carbon surface with few aggregates (Figs. 3.9a and c). Fig. 3.9c shows a 3D Raman map image of the electrode surface. The z axis corresponds to the MnO_2 :BP peak intensity ratio, which provides information about topology and phase, since with Raman spectroscopy the collection volume is about 2 μm . Thus, it could be noticed that the MnO_2 layer deposited on BP is thin, due to the low intensity ratio values of the MnO_2 :BP ratio. But also there is large region of the electrode where the carbon is the main component. On the other hand, the Raman map for the MnO_2 /BP-PTFE composite electrode shows a couple of red spots (Fig. 3.9b), which are due to the strong Raman signal from MnO_2 particles remaining on the composite surface. The non-uniform MnO_2 distribution shown by the varying color intensity (Figs. 3.9b and Fig. 3.9d) can be explained by a non-uniform MnO_2 surface concentration despite the physical mixing, and also to the large range of MnO_2 particle size obtained by chemical precipitation.²¹ Fig. 3.9d clearly show aggregates of MnO_2 particles, and the intensity ratio suggest the absence of carbon around these aggregates, which could be detrimental to the electrochemical performance of the electrode. Thus, Raman spectroscopy mapping provides complementary data to the SEM study.

Furthermore, Raman is uniquely sensitive to carbon properties such as phase, crystallite size, oxidation state and doping levels, which are strongly related to important physical properties such as conductivity.⁶³ The ratio between the D and the G band is a good indicator of the conductivity of a carbon material. If the intensity of the two bands is similar, this indicates a relatively low conductivity. A semi qualitative map of the local conductivity of both electrodes was obtained by considering the I_D/I_G ratio (Fig. 3.10). Where $I_D/I_G > 1$, the map is plotted in shades of

red and where I_D/I_G is < 1 is plotted in green and in shades of blue. This approach to data presentation had been carefully selected to ensure that the contrast scales in a consistent manner with the I_D/I_G ratio. Thus, at each point the relative conductivity of the composite can be deduced from the color and the contrast of the calculated Raman map. The deposition clearly affects the physical properties of the carbon (Fig. 3.10a) for which the conductivity will be lower relative to BP in MnO_2/BP composite (Fig. 3.10b). The lower conductivity is due to the formation of defects in the sp^2 regions of the BP power caused by the redox reaction between BP and MnO_4^- .⁶⁵

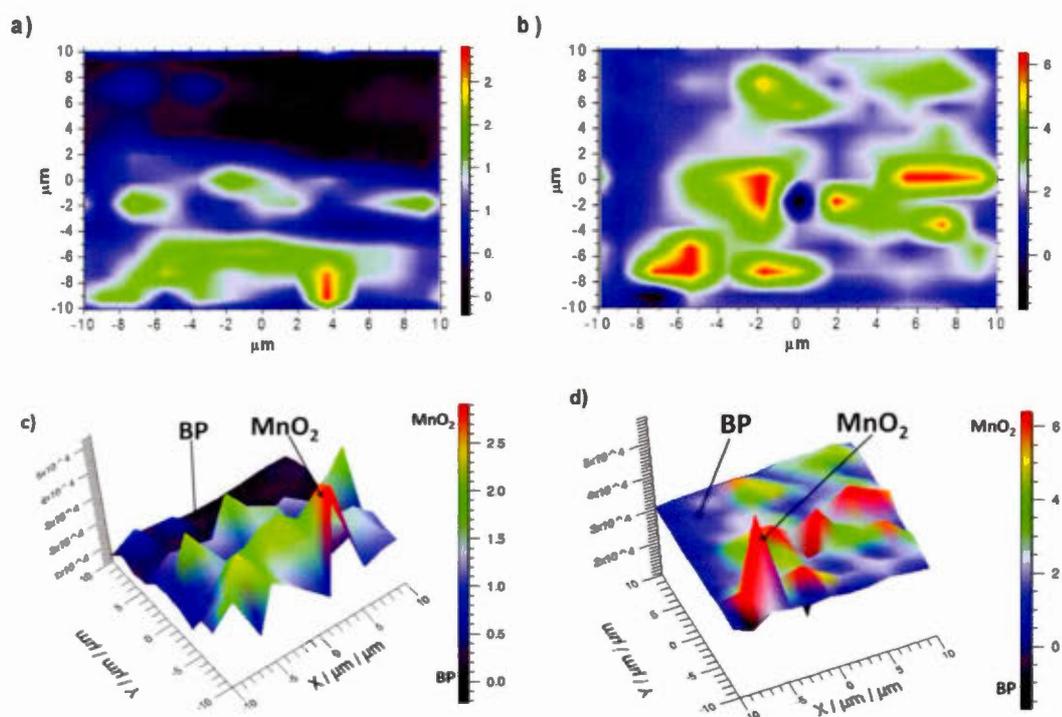


Figure 3.9 Color varying Raman maps obtained by plotting I_{Mn3O4}/I_G of (a and c) $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$, and (b and d) $\text{MnO}_2/\text{BP-PTFE}$.

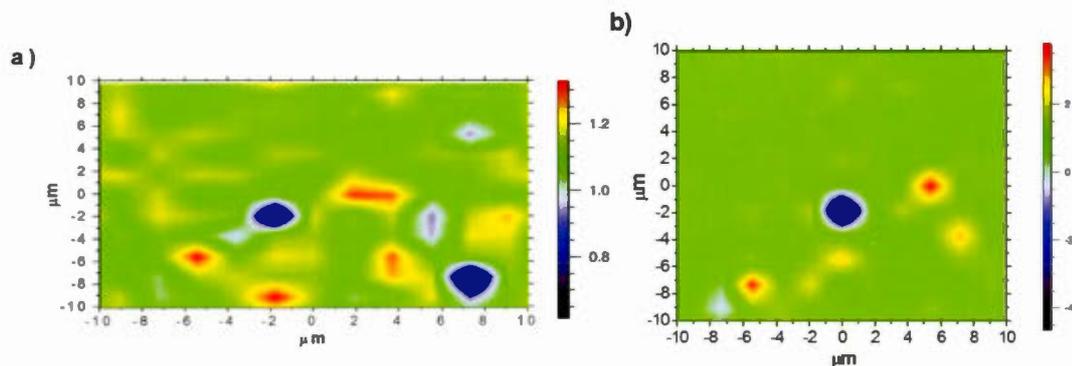


Figure 3.10 Semi-qualitative conductivity Raman map recorded in the $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ area of the composite electrodes a) $\text{MnO}_2\text{@BP-PTFE}$ and b) $\text{MnO}_2/\text{BP-PTFE}$.

3.2.4.7 Electrochemical characterization

Tableau 3.2 Physical and electrochemical characteristics.

Composite electrode*	MnO_2 loading (mg cm^{-2})	Thickness (μm)	Conductivity (S cm^{-1})	C at 2 mV s^{-1} (F g^{-1})	C at 100 mV s^{-1} (F g^{-1})	Decreasing rate of C from 2 at 100 mV s^{-1} (%)
$\text{MnO}_2\text{@BP}$	7	82	0.2	122 ± 5	79 ± 11	36
MnO_2/BP	8	81	0.7	129 ± 6	84 ± 7	35

*Each electrode is made with 10 wt% PTFE

Fig. 3.11a shows the evolution of the cyclic voltammogram of $\text{MnO}_2@BP$ -PTFE composite electrode at different scan rates. The composite electrode is characterized by a rectangular-like shape cyclic voltammogram at slow scan rate. However, a stronger polarization is found at higher scan rate. A similar observation was made for MnO_2/BP -PTFE composite electrode. The specific capacitance of the composite electrodes were determined from the cyclic voltammograms recorded in 0.65 M K_2SO_4 at different scan rates and are reported in Fig 3.11b and Table 3.2. Table 3.2 also shows the conductivity of $\text{MnO}_2@BP$ -PTFE and MnO_2/BP -PTFE electrodes together with electrode characteristics (*e.g.* MnO_2 loading and film thickness).

As expected, the specific capacitance decreases with an increase of the scan rate for both electrodes. A statistical analysis of the data indicated that the specific capacitance of both electrodes is almost the same (95 % confidence level) (Fig. 3.11b). Moreover the plot of the capacitance retention as a function of the scan rate presents the same trend (Figure 3.11c). The slightly lower values obtained for the $\text{MnO}_2@BP$ -PTFE electrode can be attributed to the low electrical conductivity and the relative low specific surface area of $\text{MnO}_2@BP$ compare to MnO_2/BP . At high scan rate, the mass transport in the micropores is limiting and as a consequence, the specific capacitance decreases (Table 3.2).

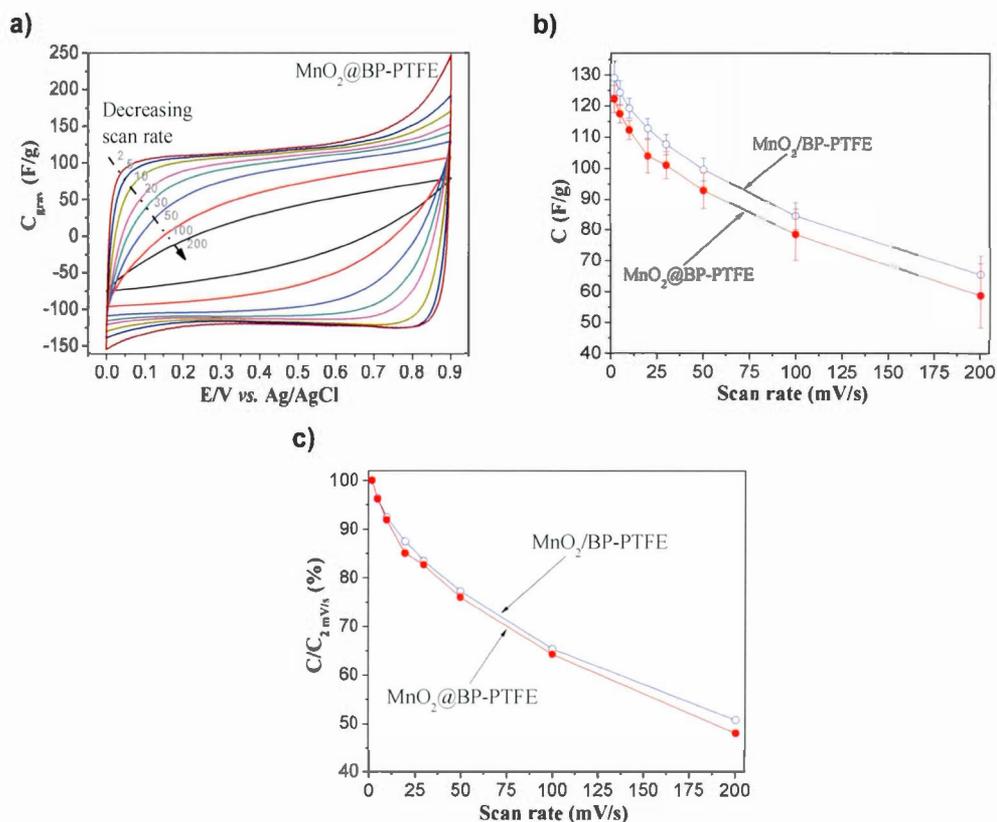


Figure 3.11 a) Cyclic voltammograms at different scan rates for a MnO₂@BP-PTFE; b) Plot of specific capacitance as a function of scan rate for MnO₂@BP-PTFE and MnO₂/BP-PTFE electrodes; c) Plot of the relative specific capacitance (vs. that obtained at 2 mV s⁻¹) as a function of scan rate for MnO₂@BP-PTFE and MnO₂/BP-PTFE electrodes.

3.2.5 Conclusion

MnO₂@BP nanocomposite was synthesized by reduction of KMnO₄ using Mn(CH₃COO)₂·4H₂O in the presence of Black Pearls carbon. SEM results and XRD micrographs indicate that Black Pearls particles are coated by a thin layer of poorly

crystalline MnO_2 . Nitrogen gas absorption measurement demonstrates that the presence of this MnO_2 deposit results in a decrease of the specific surface area because the contribution of the pores smaller than 2 nm to the available surface area is decreasing. Moreover, using manganese acetate as reactant led to the formation of separate MnO_2 particles. Raman spectroscopy mapping reveals that MnO_2 particles are homogeneously distributed in the $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$ composite electrode, suggesting an efficient contact between MnO_2 and the carbon particles. The I_D/I_G ratio map of $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$ shows an oxidized carbon environment at the interface between MnO_2 and BP that leads to a substantial decrease of the electrical conductivity. The latter is due to the direct redox deposition of MnO_2 onto BP by reduction of KMnO_4 that causes the oxidation of BP. The specific capacitance of the $\text{MnO}_2@BP\text{-PTFE}$ nanocomposite electrode is $122 \pm 5 \text{ F g}^{-1}$, which appears to be almost similar to the specific capacitance obtained for the composite electrode made by physical mixing. Thus, despite that the presence of MnO_2 in the as-prepared nanocomposite has a detrimental effect on the electrical conductivity and the micropores of the highly porous BP, this do not seem to have a direct effect on the specific capacitance.

3.2.6 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (Strategic Grant). Samir Elouatik (Université de Montréal, LCM) is thanked for Raman spectroscopy measurements. Ecole Polytechnique de Montréal (cm^2) and NanoQAM are also acknowledged.

3.2.7 References

1. M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **16**, 3184 (2004).

2. V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P. M. Ajayan and B. Wei, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20207 (2005).
3. T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2171 (2006).
4. T. Brousse, M. Toupin and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A614 (2004).
5. Y. K. Zhou, B. L. He, F. B. Zhang and H. L. Li, *J. Solid State Electr.*, **8**, 482 (2004).
6. G.-X. Wang, B.-L. Zhang, Z.-L. Yu and M.-Z. Qu, *Solid State Ionics*, **176**, 1169 (2005).
7. E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak and F. Béguin, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A229 (2005).
8. J. W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M. B. Sassin and O. Crosnier, *MRS Bull.*, **36**, 513 (2011).
9. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999).
10. K. R. Prasad and N. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A425 (2004).
11. J. Lin, Y. Zheng, Q. Du, M. He and Z. Deng, *Nano*, **8** (2013).
12. Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson and J. Liu, *Nano Lett.*, **10**, 2727 (2010).
13. M. He, Y. Zheng and Q. Du, *Mater. Lett.*, **104**, 48 (2013).
14. S. A. Hashmi and H. M. Upadhyaya, *Ionics*, **8**, 272 (2002).
15. M. Wu, G. A. Snook, G. Z. Chen and D. J. Fray, *Electrochem. Commun.*, **6**, 499 (2004).
16. W. Wei, X. Cui, W. Chen and D. G. Ivey, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1697 (2011).
17. R. N. Reddy and R. G. Reddy, *J. Power Sources*, **132**, 315 (2004).
18. R. N. Reddy and R. G. Reddy, *J. Power Sources*, **124**, 330 (2003).
19. Y. Munaiah, B. G. Sundara Raj, T. Prem Kumar and P. Ragupathy, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 4300 (2013).
20. G. M. Jacob, Q. M. Yang and I. Zhitomirsky, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 2579 (2009).
21. A. Gambou-Bosca and D. Bélanger, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6463 (2014).
22. H. Chen, S. Zhou, M. Chen and L. Wu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25207 (2012).
23. T. Bordjiba and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A378 (2009).
24. T. Bordjiba and D. Bélanger, *Electrochim. Acta*, **55**, 3428 (2010).

25. M. B. Sassin, C. P. Hoag, B. T. Willis, N. W. Kucko, D. R. Rolison and J. W. Long, *Nanoscale*, **5**, 1649 (2013).
26. Y. Li, N. Zhao, C. Shi, E. Liu and C. He, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25226 (2012).
27. M. A. Kiani, H. Khani and N. Mohammadi, *J. Solid State Electr.*, **18**, 1117 (2014).
28. C.-C. Hu and T.-W. Tsou, *J. Power Sources*, **115**, 179 (2003).
29. O. Ghodbane, J. L. Pascal, B. Fraisse and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3493 (2010).
30. O. Ghodbane, J. L. Pascal and F. Favier, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1130 (2009).
31. H. Z. Chi, S. Tian, X. Hu, H. Qin and J. Xi, *J. Alloy. Compd.*, **587**, 354 (2014).
32. J.-K. Chang, C.-T. Lin and W.-T. Tsai, *Electrochem. Commun.*, **6**, 666 (2004).
33. R. Amade, E. Jover, B. Caglar, T. Mutlu and E. Bertran, *J. Power Sources*, **196**, 5779 (2011).
34. H. Y. Lee, S. W. Kim and H. Y. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A19 (2001).
35. A. Zolfaghari, H. R. Naderi and H. R. Mortaheb, *J. Electroanal. Chem.*, **697**, 60 (2013).
36. A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi and A. Gholami, *Electrochim. Acta*, **52**, 2806 (2007).
37. H. Zhao, F. Liu, G. Han, Z. Liu, B. Liu, D. Fu, Y. Li and M. Li, *J. Solid State Electr.*, **18**, 553 (2013).
38. S.-B. Ma, Y.-H. Lee, K.-Y. Ahn, C.-M. Kim, K.-H. Oh and K.-B. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C27 (2006).
39. F. Xiao and Y. Xu, *J. Mater. Sci-Mater. El.*, **24**, 1913 (2013).
40. S.-B. Ma, K.-W. Nam, W.-S. Yoon, X.-Q. Yang, K.-Y. Ahn, K.-H. Oh and K.-B. Kim, *J. Power Sources*, **178**, 483 (2008).
41. S.-B. Ma, K.-Y. Ahn, E.-S. Lee, K.-H. Oh and K.-B. Kim, *Carbon*, **45**, 375 (2007).
42. Y. Liu, D. Yan, Y. Li, Z. Wu, R. Zhuo, S. Li, J. Feng, J. Wang, P. Yan and Z. Geng, *Electrochim. Acta*, **117**, 528 (2014).
43. Y. P. Lin, C. B. Tsai, W. H. Ho and N. L. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 367 (2011).

44. H. Kawaoka, M. Hibino, H. Zhou and I. Honma, *J. Power Sources*, **125**, 85 (2004).
45. Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.-C. Qin, *Carbon*, **49**, 2917 (2011).
46. C. Julien, M. Massot, S. Rangan, M. Lemal and D. Guyomard, *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 223 (2002).
47. C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **159**, 345 (2003).
48. H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae and B. Humbert, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6552 (1998).
49. M. R. Ammar and J. N. Rouzaud, *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 207 (2012).
50. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007).
51. T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang and Z. Shen, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12602 (2008).
52. J. C. Panitz and P. Novák, *J. Power Sources*, **97-98**, 174 (2001).
53. R. C. Maher, V. Duboviks, G. J. Offer, M. Kishimoto, N. P. Brandon and L. F. Cohen, *Fuel Cells*, **13**, 455 (2013).
54. C. Portet, G. Yushin and Y. Gogotsi, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A531 (2008).
55. C. Portet, G. Yushin and Y. Gogotsi, *Carbon*, **45**, 2511 (2007).
56. H. A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, D. M. Schleich and T. Brousse, *Electrochim. Acta*, **55**, 7479 (2010).
57. L. L. Zhang, T. Wei, W. Wang and X. S. Zhao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **123**, 260 (2009).
58. M. Hibino, H. Zhou and I. Honma, *J. Power Sources*, **2005**, 146, 304 (2005).
59. Z. Fan, M. Xie, X. Jin, J. Yan and T. Wei, *J. Electroanal. Chem.*, **659**, 191 (2011).
60. F. Su, L. Lv, F. Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper and X. S. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14213 (2007).
61. G. Pognon, T. Brousse and D. Bélanger, *Carbon*, **49**, 1340 (2011).
62. M. Toupin, T. Brousse and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946 (2002).
63. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).

64. F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun and D. R. T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 185 (1999).
65. S. W. Lee, S. M. Bak, C. W. Lee, C. Jaye, D. A. Fischer, B. K. Kim, X. Q. Yang, K. W. Nam and K. B. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2834 (2014).

3.3 Résultats complémentaires

Dans la section précédente, le carbone a été dispersé dans une solution aqueuse d'acétate de manganèse (II), puis l'ajout de KMnO_4 a permis l'obtention de poudres composites formées d'un dépôt de MnO_2 sur le carbone, mais également de particules libres de dioxyde de manganèse issu de la précipitation en solution. Parallèlement, une autre synthèse de poudres composites a été menée avec le noir d'acétylène (NA), le carbone BP et les nanotubes de carbone (NTC) comme support pour le dépôt de MnO_2 . Brièvement, le carbone est dans un premier temps dispersé pendant 1 h dans une solution de KMnO_4 , ensuite de l'éthanol est ajouté au mélange et la réaction est conduite pendant 24 h.¹⁵⁰ Les poudres composites sont nommées $\text{MnO}_2@\text{C}$.

Les figures 3.12a à c montrent respectivement les images MEB des poudres composites $\text{MnO}_2@\text{NA}$, $\text{MnO}_2@\text{BP}$ et $\text{MnO}_2@\text{NTC}$ obtenues par cette synthèse. Il est possible de voir que le dépôt de MnO_2 sur les noirs de carbone (NA et BP) est uniforme (cf. figures 3.12a et b). L'épaisseur du dépôt est de quelques nanomètres, comme le montre l'augmentation relative de la taille des particules sphériques observées sur ces images, par rapport à celle des noirs de carbone (20 nm pour BP et 50 nm pour NA). Dans le cas de $\text{MnO}_2@\text{NA}$ le diamètre des particules se situe en moyenne approximativement à 60 nm (cf. figure 3.12a). Pour $\text{MnO}_2@\text{NA}$, la morphologie est légèrement différente, les particules les plus fines ont une taille de l'ordre de 20 à 30 nm, mais forment des agrégats allant jusqu'à 100 nm (cf. figure 3.12b). À partir du volume calculé des sphères, de la masse volumique de MnO_2 ($5,03 \text{ g cm}^{-3}$) et des carbones ($1,80 \text{ g cm}^{-3}$), il est possible d'estimer la masse de

MnO₂ par particule de carbone. Elle est respectivement de $2,0 \cdot 10^{-6}$ et $1,6 \cdot 10^{-7}$ ng pour MnO₂@NA et MnO₂@BP. Soit grossièrement des ratios MnO₂:carbone pour MnO₂@NA 2:1 et MnO₂@BP 3:1. La microscopie à transmission permettrait de mieux distinguer le revêtement de MnO₂ sur les particules de carbone. En ce qui concerne les nanotubes de carbones, il est plus facile d'observer le dépôt de MnO₂ en raison de la forme en filament des NTCs (cf. figure 3.12c). Il semblerait qu'il se forme des particules sphériques de MnO₂ de quelques dizaines de nanomètres, souvent agrégées et entrelacées dans le réseau des NTCs.

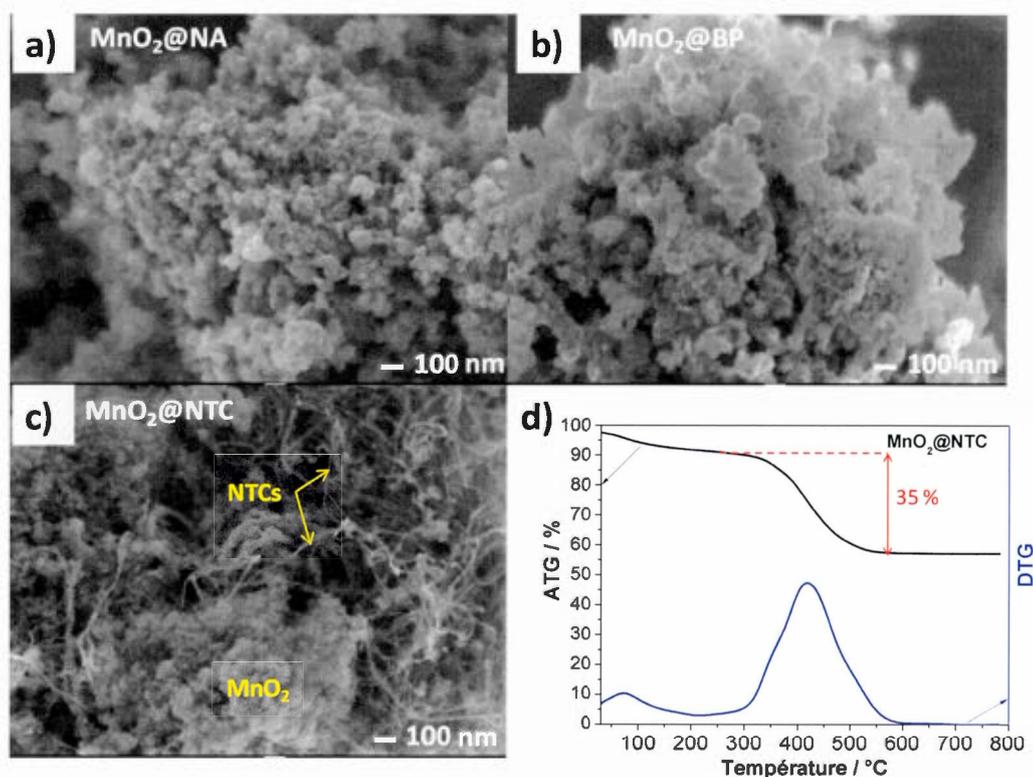


Figure 3.12 Images MEB des poudres composites, a) MnO₂@NA, b) MnO₂@BP et c) MnO₂@NTC; et d) thermogramme de MnO₂@NTC.

L'analyse thermogravimétrique a permis de confirmer les proportions MnO_2 : carbone (*cf.* figure 3.12d). La perte de masse entre 350 et 450 °C observée sur le thermogramme est caractéristique de la combustion du carbone liée à l'oxyde de manganèse. Pour chacune des poudres composites, la composition est de 65 % (m/m) MnO_2 et 35 % en masse de carbone.

Les voltamogrammes cycliques présentés sont caractéristiques du comportement pseudocapacitif des électrodes à base de MnO_2 . À 2 mV s^{-1} , ils sont quasi rectangulaires pour $\text{MnO}_2@NA\text{-PTFE}$ et $\text{MnO}_2@NTC\text{-PTFE}$ (*cf.* figures 3.13a et c). Néanmoins, une polarisation est déjà observée avec les noirs de carbone (BP et NA) à faible vitesse de balayage (*cf.* figures 3.13a et b) ce qui suggère une conductivité électronique plus faible pour ces électrodes. Les valeurs de capacités spécifiques sont 126 ± 7 , 127 ± 4 et 122 ± 2 respectivement pour les électrodes $\text{MnO}_2@NTC$, $\text{MnO}_2@BP$ et $\text{MnO}_2@NA$ (*cf.* figure 3.13d).

La capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage, pour les trois électrodes. Cependant, la perte de capacité est drastique avec le carbone BP comme carbone support (*cf.* figures 3.13b et d). D'autre part, l'utilisation des nanotubes de carbone (NTC), permet une rétention de 75 % de la capacité spécifique calculée à 2 mV s^{-1} . La capacité spécifique rapportée par masse de MnO_2 dans l'électrode composite $\text{MnO}_2@NTC\text{-PTFE}$ (90 :10) est de 215 F g^{-1} à 2 mV s^{-1} et de 160 F g^{-1} à 100 mV s^{-1} . Une fois de plus, l'intérêt d'un réseau conducteur continu fourni par la présence des nanotubes de carbone dans l'électrode composite est démontré. Par ailleurs, dans le premier chapitre une rétention de capacité de 80 % avait été enregistrée pour des électrodes préparées par mélange mécanique de MnO_2 , de NTC et de liant. La légère perte de 5 % peut être attribuée à l'effet de la réduction des ions MnO_4^- par le carbone.

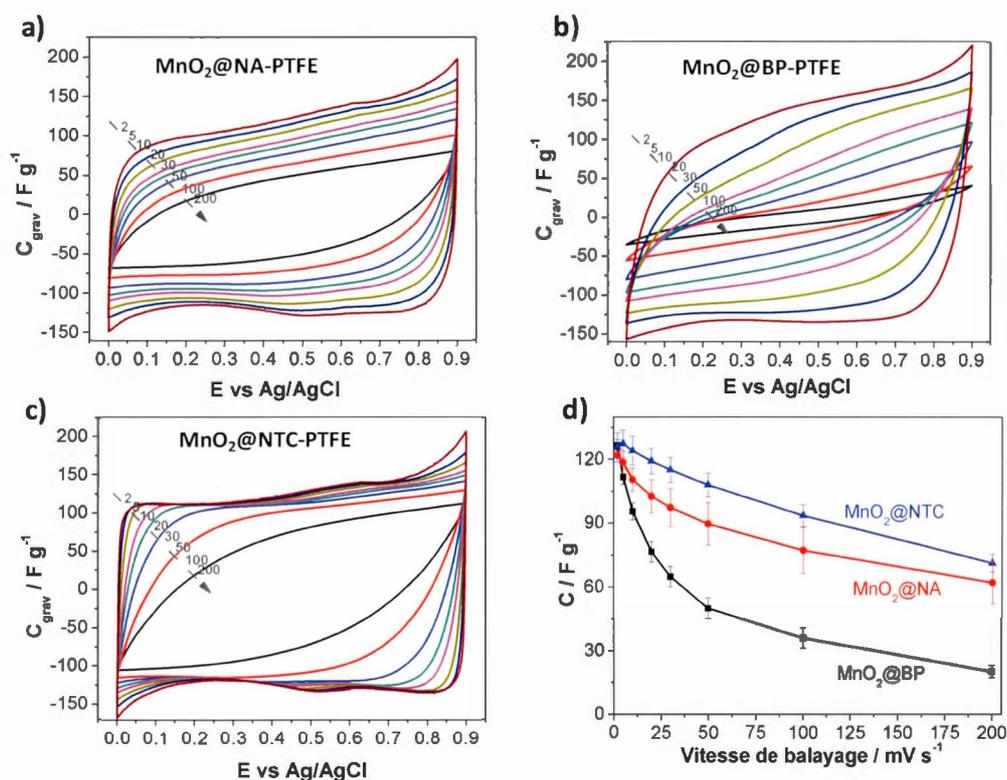


Figure 3.13 Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage pour les électrodes composites préparées avec 10 % en masse de PTFE, a) MnO₂@NA, b) MnO₂@BP et c) MnO₂@NTC; et d) évolution de la capacité spécifique des électrodes avec la vitesse de balayage.

3.4 Conclusion sur le chapitre

Plusieurs voies de synthèses sont utilisées pour produire des poudres de dioxyde de manganèse hydraté amorphe.⁹ Parmi celles-ci, la précipitation chimique conduit à l'obtention de particules de tailles variables, qui peuvent être de quelques nanomètres, et atteindre plusieurs microns pour les larges agrégats.^{9, 12} Lors de la préparation des électrodes composites, les poudres de MnO₂ sont généralement

mélangées de façon mécanique, avec du carbone et un polymère liant. Dans le chapitre précédent, il a été postulé que l'homogénéité est un paramètre à prendre en compte lors de la préparation du film composite, dans la mesure où elle va être associée à la présence d'un réseau conducteur continu dans l'électrode. Finalement, l'homogénéité de l'électrode va influencer sur les performances en cyclage. La présence d'agrégats issus de la synthèse de MnO_2 va entraîner une mauvaise distribution des différents composants lors de la fabrication de l'électrode. En raison de la faible conductivité électronique et la densité élevée de l'oxyde métallique, les larges particules de MnO_2 seront très peu ou pas actives électrochimiquement. En effet, le transport des charges est ralenti par la grande résistivité du matériau. Ce qui expliquerait en partie, les faibles valeurs de capacités spécifiques rapportées dans la littérature.

Une des approches pour augmenter la dispersion du MnO_2 et du carbone dans l'électrode repose sur le dépôt spontané de MnO_2 sur le carbone. Le carbone joue à la fois le rôle d'un agent réducteur pour réduire les ions permanganate, puis agit comme support sur lequel va se déposer l'oxyde de métallique. Par cette méthode, l'interface de contact entre le MnO_2 et l'additif conducteur est hautement augmentée et favorisera donc un transfert électronique efficace entre le MnO_2 et le carbone, mais également entre les particules de l'oxyde de manganèse. D'autre part les dépôts étant d'une faible épaisseur et en contact direct avec l'électrolyte, la diffusion des espèces ioniques dans la masse du matériau pourrait être facilitée.

La microscopie électronique à balayage et l'imagerie Raman ont confirmé une distribution homogène du MnO_2 sur la surface de noir de carbone poreux BP, et l'absence de larges agrégats à partir de cette méthode. Les particules composites sont de tailles inférieures à 100 nm. Ces poudres sont partiellement cristallines d'après la diffraction des rayons-X. De plus, l'analyse thermogravimétrique a permis de confirmer la composition de la poudre qui est de 2 :1 pour MnO_2 @BP.

L'effet de la synthèse sur la surface spécifique de $\text{MnO}_2@BP$ a été également évalué. Il est attendu que la surface spécifique de la poudre composite soit approximativement égale à $705 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ si on considère une combinaison linéaire des contributions des surfaces spécifiques de BP et de MnO_2 . La valeur obtenue pour un mélange mécanique entre MnO_2 et BP (poudre MnO_2/BP) diffère d'environ $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de la valeur théorique estimée. Par contre, cette différence est d'environ $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour $\text{MnO}_2@BP$ dont la surface spécifique est de $544 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (cf. tableau 3.1). Ce qui suggère que dans les deux cas, certains pores sont partiellement bloqués et que cet effet est plus prononcé lorsque le MnO_2 est directement déposé sur le carbone.

La distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores et le volume microporeux a été obtenue par simulation DFT Monte-Carlo des isothermes d'adsorption. Le carbone support est essentiellement microporeux avec une large contribution du volume des pores en dessous de 2 nm typique des carbones activés. Il possède aussi une grande proportion de mésopores entre 2 et 4 nm (cf. figure 3.5d). La contribution des micropores est négligeable pour le MnO_2 (cf. tableau 3.1), la contribution majoritaire à la porosité étant le volume des pores compris entre 7 et 10 nm (cf. figure 3.5d). Si on considère que le volume microporeux des poudres composites correspond à la combinaison linéaire des volumes microporeux de BP et de MnO_2 , il apparaît clairement que celui-ci est essentiellement régi par le carbone et la valeur théorique serait de $0,015 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. De façon intéressante, la valeur obtenue pour la poudre composite préparée par mélange mécanique MnO_2/BP correspond à la valeur théorique. Ainsi, la microporosité du carbone est gardée intacte tandis que la différence observée au niveau de la surface spécifique est probablement due à la présence du carbone dans les macropores de MnO_2 . Le volume microporeux de $0,009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour $\text{MnO}_2@BP$ suggère quant à lui un effet sur la microporosité du carbone, et probablement un dépôt de MnO_2 dans les pores de BP, qui va possiblement limiter l'accessibilité de l'électrolyte dans ces pores. Rappelons que le noir de carbone Black Pearls est choisi pour jouer le rôle d'additif conducteur et aussi

de réservoir d'électrolyte en raison de sa grande porosité. Cette seconde fonction pourrait clairement être perdue, à partir du moment où l'accès de l'électrolyte dans les pores est limité.

Des changements structuraux survenant sur le carbone après le dépôt de manganèse ont été observés par spectroscopie et imagerie Raman. En effet lors de la réaction d'oxydoréduction entre le carbone et les ions permanganate, le carbone va s'oxyder pour réduire les ions MnO_4^- en MnO_2 . Ce carbone oxydé à l'interface C/ MnO_2 est caractérisé par une augmentation des défauts à la surface tel qu'indiqué par une augmentation du ratio I_D/I_G sur le spectre Raman. Ce qui traduit un effet de cette approche sur les propriétés électriques du carbone. En effet, de plus faibles valeurs de conductivités ont été enregistrées pour l'électrode composite préparée avec $\text{MnO}_2@BP$. Par ailleurs, Lee *et al.* concluent également que le dépôt direct de MnO_2 sur du carbone est une synthèse carbone-destructrice, car elle entraîne une perte de carbone (CO_3^{2-} , HCO_3^-), et affecte donc les propriétés électriques des carbones.⁹³

En outre, malgré une amélioration de la dispersion du MnO_2 et du carbone, nous n'avons observé aucune amélioration des performances électrochimiques des électrodes composites, ni une amélioration de l'accessibilité électrochimique du MnO_2 . Bien que la capacité spécifique à basse vitesse de balayage reste quasiment inchangée, le dépôt d'une couche de MnO_2 peu conductrice sur le carbone va augmenter la résistance interne de l'électrode, car la consommation et l'oxydation du carbone vont endommager le réseau π -conjugué de l'additif conducteur. Une importante polarisation est observée sur les voltammogrammes cycliques avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Néanmoins, il semblerait que cet effet soit moins important lorsque les nanotubes de carbones sont utilisés pour réduire les ions permanganate.

Finalement, augmenter la dispersion du MnO_2 en réduisant directement les ions permanganate à la surface du carbone aurait un effet négatif sur la fonction

principale du carbone qui est la création d'un réseau conducteur continu dans l'électrode composite, pour le transport efficace des charges. Dans le cas du BP, les mesures de BET ont également noté un effet sur la microporosité qui limitera l'accessibilité de l'électrolyte dans les micropores, mais aussi une augmentation de la résistance interne dans ces pores liée à la présence de MnO_2 . L'utilisation supplémentaire de surfactants dans la synthèse pour réduire les ions MnO_4^- pourrait permettre de conserver les propriétés du carbone.⁹³

CHAPITRE IV

EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES SUR L'UTILISATION ÉLECTROCHIMIQUE DU DIOXYDE DE MANGANÈSE

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, l'effet de la dispersion des composants, matière active et additif conducteur dans l'électrode composite a été discuté. La préparation de poudres nanocomposites par réduction des ions permanganate en présence de carbone, suivi du dépôt spontané de MnO_2 sur le support de carbone, a permis l'obtention de films homogènes. De plus, il était attendu que le recouvrement des particules sphériques de noirs de carbone par le dépôt d'oxyde de manganèse améliore l'interface MnO_2 /carbone et facilite ainsi le transfert des électrons au travers du réseau conducteur de l'électrode composite. D'autre-part, les faibles épaisseurs des particules de MnO_2 déposées à la surface du carbone, devraient augmenter le contact interfacial matière active/électrolyte, et à postériori, hautement faciliter la diffusion des ions de l'électrolyte dans la masse de l'oxyde métallique. Cependant, il a été démontré que cette combinaison avait un effet négatif sur les propriétés physiques du carbone. La réduction des ions MnO_4^- par le carbone, entraîne réciproquement son oxydation, ainsi qu'une perte de carbone des plans graphitiques par départ de HCO_3^- et CO_3^{2-} .⁹³ Il y survient une diminution des propriétés électriques du carbone, ce qui restreint les performances électrochimiques de l'électrode composite. À priori, l'amélioration de la dispersion des particules par

utilisation de l'additif conducteur comme support n'est pas efficace pour augmenter l'utilisation électrochimique du dioxyde manganèse.

Jusqu'à présent les poudres de MnO_2 ont été préparées par différentes méthodes de synthèse, qui ont conduit à des structures aussi bien amorphes que cristallines et donnant lieu à de larges valeurs de capacité spécifiques. Plusieurs facteurs vont influencer les processus de stockage des charges, tels que la porosité, la morphologie, les défauts chimiques, la structure cristalline et la teneur en eau résiduelle.^{9, 12, 83, 89, 96, 153} Cependant, la variété de morphologie et de structures de MnO_2 retrouvée dans la littérature rend difficile la comparaison d'une électrode à une autre.

La préparation de nanoparticules nanostructurées et uniformes de MnO_2 permettrait de mieux évaluer les facteurs influençant les performances électrochimiques des électrodes à base de MnO_2 . De plus, l'utilisation des nanoparticules comparée à celle des particules micrométriques se révèle intéressante dans la mesure où le large ratio surface/volume permettrait d'améliorer leur activité électrochimique.

4.1.1 Préparation de MnO_2 nanoarchitecturé

Pour ce faire, nous avons opté pour la préparation de nanoparticules de forme et de taille contrôlées. Dans la littérature, les nanoparticules sphériques de MnO_2 ont été préparées par synthèse hydrothermale, solvothermale, ou encore par microémulsion.^{92, 154-159} Ces voies de synthèses ont souvent donné lieu à des particules sphériques monodisperses, dont la structure varie de simples sphères poreuses à des nanoarchitectures plus complexes, comme des formes d'oursins, de fleurs, de nanoplaquettes, mais aussi de structures présentant une cavité dont l'enveloppe est recouverte de nanobâtonnets.^{85, 92, 160-162} Généralement, la taille de ces

particules varie de quelques dizaines de nanomètres, à quelques microns. La préparation d'électrodes composites à partir de ces poudres conduit à des valeurs de capacité, qui sont dans la plupart des cas, de l'ordre de 200 F g^{-1} .^{85, 92, 160-162}

4.1.2 Stratégie proposée

En procédant au contrôle de la forme et de la taille des particules de MnO_2 , nous nous proposons d'étudier l'effet de différentes tailles de particules sur l'accessibilité électrochimique de MnO_2 . Récemment Ching *et al.* ont rapporté la synthèse de nanosphères poreuses de MnO_2 à partir de la réduction de KMnO_4 par du *n*-butanol en présence d'acide butyrique.¹⁶³ En faisant varier la concentration de KMnO_4 , ils ont été capables d'obtenir des sphères hautement monodisperses de MnO_2 de taille variable et de surface BET élevée. Cette voie de synthèse permet la formation rapide (en 20 min) de particules de MnO_2 , elle est peu coûteuse et reproductible, ce qui serait intéressant pour l'industrie.

En nous basant sur la voie de synthèse proposée, des nanosphères de MnO_2 ont été synthétisées avec des concentrations en KMnO_4 de 2, 8 et 20 mM. Les sphères de MnO_2 , des nanotubes de carbone et un liant (PTFE) ont été utilisés pour la préparation des électrodes composites. Les propriétés structurales et morphologiques, ainsi que les performances électrochimiques ont été évaluées. Cela pourrait constituer une première étape à la préparation de poudres standards de MnO_2 pour les supercondensateurs électrochimiques.

4.1.3 Résumé de l'article

Les nanosphères de dioxyde de manganèse ont été préparées avec des tailles distinctes en faisant varier la concentration de KMnO_4 initiale entre 2, 8 et 20 mM.

L'ajout d'acide butyrique a permis la formation des nanoparticules sphériques de MnO_2 et leur croissance monodisperse. Les différentes poudres ont été nommées d'après le diamètre moyen des particules mesuré par microscopie électronique à balayage soit 195SMnO_2 (195 nm), 218SMnO_2 (218 nm) et 451SMnO_2 (451 nm) en partant de la solution la moins concentrée à la plus concentrée en permanganate de potassium. Les particules synthétisées sont amorphes et possèdent des surfaces spécifiques BET de 216, 259, 240 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour des concentrations respectives de 2, 8 et 20 mM KMnO_4 . Bien qu'aucune corrélation n'ait été remarquée entre la taille des particules et la surface spécifique BET, les surfaces mesurées sont tout de même supérieures à 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, avec une porosité essentiellement mésoporeuse. À titre de comparaison, une poudre de MnO_2 a été préparée par précipitation chimique, donnant lieu à des particules de tailles et formes variées. La mesure de diffusion dynamique de lumière (DLS) a cependant révélé que la taille moyenne de ces particules était d'environ 200 nm. Les mesures d'électrochimie ont révélé un bon comportement pseudocapacitif pour l'ensemble des poudres préparées. Cependant, aucun effet considérable de la taille des particules sur l'utilisation électrochimique de MnO_2 n'a été observé. Une capacité spécifique moyenne de 200 F g^{-1} (par masse de matière active) a été mesurée à basse vitesse de balayage, pour l'ensemble des poudres de MnO_2 synthétisées. Finalement, les très faibles variations de capacité spécifique de l'ordre de 5 % sont comparables à celles observées au niveau des surfaces BET. Ce qui démontre que l'ensemble des sites sondés par adsorption de gaz ne correspond pas aux sites électrochimiquement actifs.

4.2 Article 3 : Electrochemical accessibility of porous submicron MnO₂ spheres as active electrode materials for electrochemical capacitors

A. Gambou-Bosca and D. Bélanger

Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, Case Postale 8888, succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3P8, Canada

*Corresponding author: Daniel Bélanger

E-mail : belanger.daniel@uqam.ca

En soumission dans *Electrochimica Acta*

4.2.1 Abstract

The electrochemical utilization of various submicron amorphous manganese dioxide spheres (*SMnO*₂) with highly controlled shape and size was investigated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. MnO₂ spheres were synthesized by reaction between KMnO₄ and 1-butanol in aqueous butyric acid solution at room temperature. Particle size was tuned by adjusting the concentration of KMnO₄. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dynamic light scattering and nitrogen gas adsorption measurements. SEM results reveal that spheres with average diameter of 451 ± 9, 218 ± 12 and 195 ± 85 nm were produced by using a 20, 8 and 2 mM of KMnO₄ solution, respectively. DLS measurements showed similar mean particle diameter with a relatively high polydispersity-index that indicates the presence of larger agglomerated particles. The BET surface area of the three *SMnO*₂ is ranging between 216 and 259 m² g⁻¹. Since very similar specific capacitance values of about 200 F g⁻¹ (per active material mass) at 2 mV s⁻¹ were found for all three samples, MnO₂ electrochemical utilization is more related to the pore size distribution rather than the particle size.

Keywords

MnO₂ spheres; carbon nanotubes; microemulsion synthesis; Electrochemical supercapacitor

4.2.2 Introduction

Owing to its pseudocapacitive behavior, large potential window and high density, manganese dioxide (MnO₂) is a promising candidate for positive electrode in asymmetric aqueous electrochemical capacitor using mild aqueous electrolytes such as KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, and LiNO₃ [1-8]. As a low-cost and environmental friendly electrode material, pseudocapacitive MnO₂ is characterized by a theoretical capacity of 1110 C g⁻¹ (306 mAh g⁻¹) for a one electron transfer between Mn (IV) and Mn (III) which translates to a specific capacitance of 1233 F g⁻¹ over a potential window of 0.9 V [9]. However, specific capacitance in the range of about 20 % of the theoretical capacitance is commonly reported for thick composite electrodes with high loading of manganese dioxide [3, 10-28]. Thin film (μm range) MnO₂ electrodes are usually characterized by relatively large capacitance values [14, 18, 29-35] – e.g. 869 F g⁻¹ for stainless steel coated with MnO₂ by spontaneous deposition [36]– but the specific capacitance decreases rapidly with increasing film thickness [3, 9, 27, 28, 36]. Such low specific capacitance is associated to the intrinsically poor electronic conductivity and dense morphology of the oxide [25, 27, 35-37]. Other parameters contributing to low capacitance values include the water content, pore size distribution, and mean manganese oxidation state in the MnO₂ material [26, 27]. For amorphous and crystallized manganese dioxide-based electrodes, their specific capacitances do not vary linearly with an increase of the specific surface area [14, 18, 27]. This is due to the fact that the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area does not take into account the influence of pore size distribution, which is an important parameter that influences the electrochemical performance [26, 27, 38]. Furthermore,

the capacitance of all MnO_2 materials is not due to either pure surface or bulk redox processes [9, 27].

Porous manganese dioxides have been synthesized under many amorphous and crystalline forms, with different crystal structures and in the form of spherical and hollow spherical aggregated nanoparticles [19, 20, 26, 27, 39-45]. Such hierarchical morphologies often result in high surface area that is desirable in applications where interfacial contact is critical [41, 43, 44, 46]. Since nanoparticles are more relevant than larger size particles for electrochemical reaction which involves solid-state diffusion processes, a large surface-to-volume ratio will result in an increase in the electrochemical activity [47]. Ching *et al.* recently reported the use of butyric acid to easily control the shape and size of manganese dioxide particles synthesized by chemical reduction of permanganate potassium in the presence of 1-butanol [43]. Contrary to the use of hard templates such as carbon, silica, polymer or MnCO_3 that also yielded highly uniform spheres, the use of butyric acid led to sphere well formed and highly monodisperse, with good precision size control and high specific surface area [43, 44, 48-51].

In this paper, we report the synthesis and characterization by physical and electrochemical techniques of porous submicron MnO_2 spheres of various sizes. Using various concentration of KMnO_4 allowed controlling the size of the particles. The resulting materials were then used to fabricate composite electrode by addition of a conductive agent and a binder. The electrochemical utilization of the different MnO_2 materials is fully investigated and discussed by taking into account the particle size, specific surface area and pore size distribution.

4.2.3 Experimental

4.2.3.1 Preparation of spherical monodisperse SMnO_2

Porous manganese dioxide spheres were synthesized by chemical reaction between an aqueous potassium permanganate solution and 1-butanol in a butyric acid media. Typically a 16 mM solution of KMnO_4 in 25 ml of DI water was added to a 25 mL aqueous solution containing 2.3 mL of butyric acid and 1.1 mL of 1-butanol. The resulting reaction mixture with a final 8 mM concentration of KMnO_4 was stirred for 20 min at 300 rpm and a brown precipitate was formed. Once the stirring was stopped, the precipitate was rinsed several times with distilled water and filtered under vacuum. Then, the wet powder was dried at 110 °C for 3 h and milled in an agate mortar. The sample was named 218SMnO₂ and 218 refers to the mean average diameter of the MnO₂ spheres determined by scanning electron microscopy. Then, 451SMnO₂ and 195SMnO₂ were prepared using the same procedure except that 20 and 2 mM KMnO_4 aqueous solutions were used, respectively. However, with the 2 mM KMnO_4 solution, centrifugation was used instead of filtration to quench the reaction. For comparison, a MnO₂ sample without any control in shape and size was synthesized by precipitation by mixing a 60 ml aqueous solution containing 1.58 g of KMnO_4 with a 100 ml solution containing 3.68 g of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, at 25 °C. The resulting solution was stirred for 6 h during, and a dark-brown precipitate was formed. Once the stirring was stopped, the precipitate was rinsed several times with distilled water and filtered under vacuum. Then, the wet powder was dried at 110 °C for 12 h. The sample was named (polydisperse) PMnO₂ due to the large particle size distribution observed by SEM.

4.2.3.2 Characterization of the materials

X-ray Diffraction (XRD). The crystallographic structure of 218SMnO₂ and PMnO₂ was characterized by XRD with an X-ray diffractometer (X'Pert system, Philipps) at $2\theta = 15\text{--}85^\circ$ using monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) operated at 50 kV/40 mA controlled by X'Pert Data Collector software.

Scanning Electron Microscopy. SEM micrographs were obtained with a scanning electron microscope (JEOL JSM-7600F) using 2 keV operating voltage and a secondary electron (SE) imaging mode, for all synthesized MnO₂ materials as well as for composite electrodes.

Dynamic Light Scattering. The characterization comprised the determination of mean diameter; particle size distribution and polydispersity-index (PDI) by Dynamic Light-Scattering, using Malvern Zetasizer Nano S90. For our study, two different sets of samples were prepared without stabilizing agent and consist in a suspension of 1 g L⁻¹ MnO₂ in DI water. The suspension was sonicated using an ultrasonic bath (130 W, ultrasonic cleaner Branson 3510) for 1 h prior to characterization. In the first set of experiment, 195SMnO₂, 218SMnO₂, 451SMnO₂ and PMnO₂ particles were filtered onto a polyethersulfone filter with a pore size of 0.45 μm, and then analyzed. In the second set of experiments, all suspensions were diluted 10 times prior to characterization (see electronic supplementary information, ESI).

Specific Surface Area. The nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured at 77 K using Autosorb–1 (Quantachrome instruments, USA) controlled by AS1 software. The BET surface area (S_{BET}) was evaluated using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The pore size distributions were calculated using Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo simulation (MC) from the adsorption branch at relative P/P_0 between 1 and 10^{-7} . The porous volume was obtained through simulation of the isotherm by DFT Monte-Carlo calculations using the same software. The specific outer surface area S_{out} that corresponds to the external surface area of MnO₂ sphere was calculated according to eqn. 4.1.

$$S_{\text{out}} = \frac{3}{r \times d_{\text{MnO}_2}} \quad (4.1)$$

where S_{out} is the specific outer surface area in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, r is the average nanosphere radius in m^2 , and d_{MnO_2} is the volumetric mass of MnO_2 in g m^{-3} . Then, the specific inner surface is obtained by subtracting S_{out} from S_{BET} .

Electrochemical characterization. Electrodes were prepared by mixing the active MnO_2 material, as received MWCNTs (98 % purity, Nanocyl, Belgium) and PTFE binder (polytetrafluoroethylene, Aldrich) with a weight ratio of 60: 30: 10 (wt%). A few drops (1 mL) of ethanol were added to 100 mg of the mixture in order to obtain an homogeneous slurry. The composite electrodes were named $\text{MnO}_2\text{-CNT-PTFE}$. The resulting paste was dried at 60 °C for 3 h in oven. Then, a 0.25 cm^2 cold rolled thick film with an average mass of 1.7 mg was pressed at 9×10^5 Pa for 60 s in a stainless steel grid (80 mesh, 0.127 mm, Alfa Aesar). Electrochemical measurements were performed in a standard three-electrode cell containing a 0.65 M K_2SO_4 aqueous solution degassed with purified nitrogen gas at room temperature, using a potentiostat/galvanostat (VMP3) controlled by EC-lab electrochemical software. A composite electrode was used as the working electrode, with platinum gauze and Ag/AgCl (3 M NaCl) as counter electrode and the reference electrode, respectively. Capacitive behavior of the electrodes was studied by cyclic voltammetry (CV) within a potential range of 0–0.9 V vs. Ag/AgCl at various scan rates between 2 and 200 mV s^{-1} . To calculate the specific capacitance (C), the cathodic voltammetric charge (Q) was evaluated by integration of a CV curve, and subsequently divided by the mass of electrode (m) and the width of the potential window (ΔV) of the CV:

$$C = Q/m\Delta V \quad (4.2)$$

Then, a plot of the gravimetric capacitance as a function of the potential was obtained by replacing the current by the gravimetric capacitance calculated from eqn. 4.3:

$$C_{grav} = I/mv \quad (4.3)$$

where C_{grav} is the gravimetric capacitance in $F g^{-1}$, I is the current in A, m is the mass in g and v is the scan rate in $V s^{-1}$. MnO_2 electrochemical utilization was evaluated by subtracting the capacitance contribution of the carbon from the total electrode specific capacitance.

$$C_{MnO_2} = (C - yC_{CNT})/x \quad (4.4)$$

where C_{MnO_2} is the active material capacitance in $F g^{-1}$, C is the total electrode specific capacitance in $F g^{-1}$, C_{CNT} is the specific capacitance of the conductive agent in 0.65 M K_2SO_4 aqueous solution in $F g^{-1}$, x and y are the weight fraction of MnO_2 and MWCNTs respectively. The capacitance retention was obtained by plotting the normalized capacitance ($C_{\%}$) as a function of scan rate.

$$C_{\%} = \left(C_{X_{mV s^{-1}}} \frac{1}{C_{2_{mV s^{-1}}}} \right) \% \quad (4.5)$$

where $C_{X_{mV s^{-1}}}$ is the capacitance at different scan rate, and $C_{2_{mV s^{-1}}}$ is the capacitance measured at $2 mV s^{-1}$.

The performance of the electrode was also evaluated by electrochemical impedance spectroscopy between $0.01-10^5$ Hz at a potential of 0.4 V vs. Ag/AgCl with 10 mV amplitude. The double-layer capacitance C_{dl} was calculated with

$$C_{dl} = \frac{1}{m2\pi f_0 R_{ct}} \quad (4.6)$$

where C_{dl} is the double-layer capacitance in $F\ g^{-1}$, m is the electrode mass in g , f_0 is the frequency at the maximum of the semi-circle in Hz , and R_{ct} is the charge transfer resistance in Ω .

Then, the maximum capacitance of the electrode C_s was calculated from the maximum impedance at low frequency (eqn. 4.7).

$$C_s = \frac{1}{m2\pi fZ''} \quad (4.7)$$

where C_s is the maximum capacitance in $F\ g^{-1}$, f is the frequency at $0.01\ Hz$, and Z'' is the imaginary impedance in Ω .

4.2.4 Results and discussion

4.2.4.1 Structural and morphological characterizations

XRD characterization.— The XRD patterns for as-prepared manganese dioxides 218SMnO₂ and PMnO₂ are shown in Fig. 4.1. Similar XRD patterns were obtained for 195SMnO₂ and 451SMnO₂ (not shown). The broad and diffuse diffraction peaks at $2\theta = 37.1$ and 65.5° of both powders indicate that the metal oxide particles are poorly crystallized [37, 43], probably due to the low temperature of the synthesis that precludes long-range order of the MnO₆ octahedra [37, 44]. The patterns can be indexed to the poorly crystalline δ -MnO₂ (JCPDS 18-0802). The δ -phase type MnO₂ is a 2D layered (Fig. 1) structure with an interlayer separation of $7\ \text{\AA}$ between the sheets of MnO₆ octahedra, in which a significant amount of water and stabilizing cations such as K⁺ are entrapped [38, 52]. It is believed that the poorly crystalline structure can favor the fast diffusion of proton/ions [53].

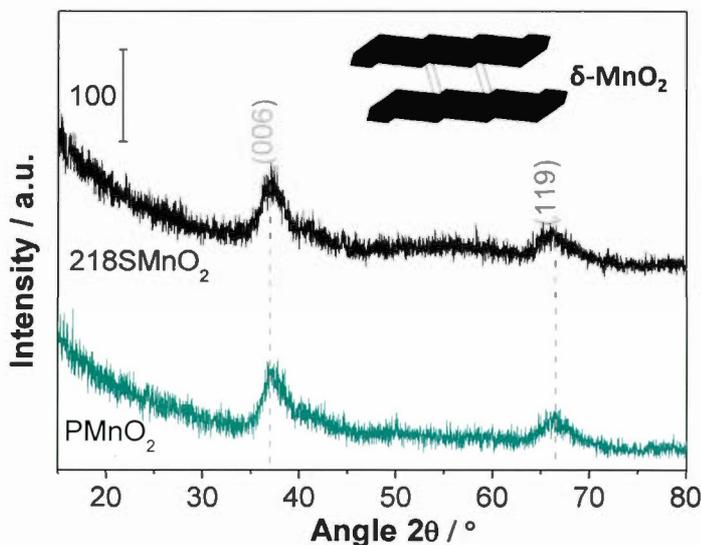


Figure 4.1 XRD patterns of $PMnO_2$ and $218SMnO_2$.

SEM characterization.— SEM micrographs of the various MnO_2 particles investigated in this work are displayed in Fig. 4.2 and their particle size summarized in Table 1. The SEM image of $PMnO_2$, synthesized by precipitation with $KMnO_4$ and $Mn(CH_3COO)_2$ (Fig. 2a) shows a wide range of the particle size, and ill-defined shapes. The particle sizes range is comprised between 20 to 2000 nm due to large aggregates formed by the metal oxide [3, 14, 27]. In contrast, the mixture of a $KMnO_4$ aqueous solution and 1-butanol in presence of butyric acid gave well defined spherical particles (Figs. 4.2b to 4.2d). Ching *et al.* have recently reported the synthesis of highly monodisperse porous manganese dioxide spheres using a butyric acid microemulsion [43]. A microemulsion is formed in the presence of butyric acid with an appropriate concentration of water [43, 44]. This microemulsion subsequently acts as receptacle and template for MnO_2 nanoparticle growth [43, 44]. Butyric acid forms an aqueous microemulsion in which the reaction between $KMnO_4$ and 1-

butanol produces MnO_2 nuclei, which promotes the formation of large amounts of lamellar nanoplatelets. These nanoplatelets can aggregate and self-assemble into the microemulsion droplets. It is believed that the coordination between the carboxylic acid and the surface of the nucleating MnO_2 would be responsible for the evolution into spherical morphology. Then, butyric acid is removed by washing several times with water to yield MnO_2 spheres. Furthermore, butyric acid coordinates strongly to cap manganese dioxide and limits its growth on the submicron scale [43, 44].

Fig. 4.2b shows the presence of relatively uniform 5MnO_2 particles with size of about 451 ± 9 nm that demonstrate the homogeneous growth of manganese dioxide provided by the butyric acid microemulsion, for the synthesis using a 20 mM KMnO_4 solution (Table 4.1). Table 4.1 shows that the size of the MnO_2 particles increase with an increase of the KMnO_4 concentration [43]. The difference of the size for spheres prepared with 8 and 20 mM KMnO_4 solutions with those reported in literature that are 267 and 379 nm respectively could be due to different experimental conditions [43].

Fig. 4.2d micrograph shows larger particle size variation than the 218SMnO_2 and 451SMnO_2 particles. This could be explained by an Ostwald ripening process occurring during the microemulsion synthesis of 195SMnO_2 . In this case some of the small spheres can redissolve into the solution phase and lead to the growth of bigger ones due to the tendency of the system to reduce its free energy. Finally, this synthesis is really interesting because it can quickly (20 min) produce well controlled spherical MnO_2 particles with low variation in size (218SMnO_2 and 451SMnO_2). Furthermore, these particles can keep the spherical shape at high temperature that leads to different degree of crystallinity (See "Chapitre V"). On the other hand, this allows easy preparation of carbon-coated MnO_2 spheres utilizable as anode material for lithium-ion battery (See "Chapitre V") [54, 55].

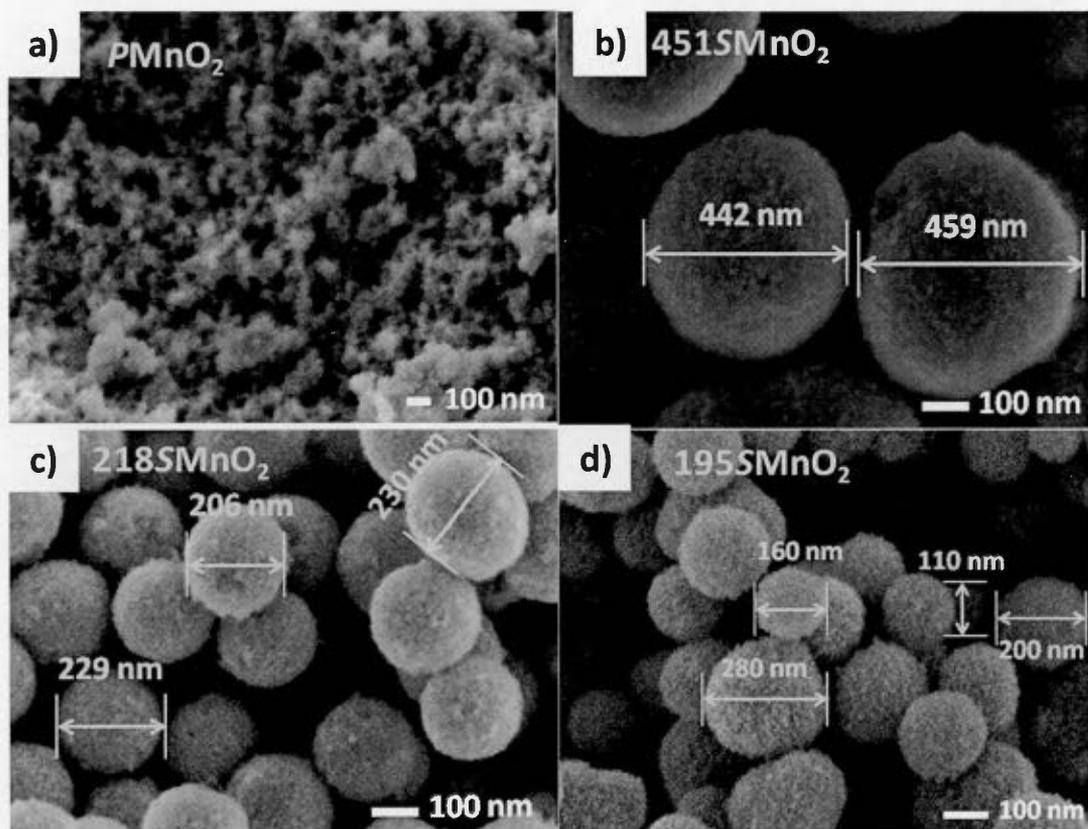


Figure 4.2 SEM micrographs of pristine powders a) $PMnO_2$, b) $451SMnO_2$, c) $218SMnO_2$ and d) $195SMnO_2$.

Tableau 4.1 List of investigated materials with their size, specific surface area and porous volume.

Sample	[KMnO ₄] (mM)	Mean particle diameter (nm)			Specific surface area (m ² g ⁻¹)			^d Porous volume (cc g ⁻¹)
		SEM	DLS	^a PDI	<i>S</i> _{BET}	^b <i>S</i> _{out}	^c <i>S</i> _{inn}	
PMnO ₂	—	20-2000	192	0.3	298	—	—	0.6929
195SMnO ₂	2	195 ± 85	216	0.9	216	6.1	210	0.2886
218SMnO ₂	8	218 ± 12	213	0.6	259	5.6	253	0.2557
451SMnO ₂	20	451 ± 9	623	0.6	240	2.7	237	0.2989

^aPDI= poly-dispersity index obtained by DLS analysis.

^b*S*_{out} calculated from eqn.4.1.

^c*S*_{inn} = *S*_{BET} - *S*_{out}.

^dCalculated by DFT Monte-Carlo simulation using AS1 software.

SEM images of composite electrodes consisting of an active MnO₂ electrode material, a conductive additive and PTFE binder in a weight ratio of 60:30:10 are presented in Fig. 4.3. In all cases, the dispersion of the carbon additive is very good and manganese dioxide particles are integrated and surrounded in the entangled network of carbon nanotubes (Figs. 4.3a to d). However, noticeable differences between these materials are observed on the surface of the film electrodes prepared with 10 wt% of PTFE. Fig. 4.3a shows a non-uniform manganese dioxide distribution over the composite electrode surface, attributed to the large particle size range and aggregated particles obtained by the precipitation synthesis [3, 37]. Due to spherical shape control of MnO₂ provided by the butyric acid microemulsion [43], individual spherical MnO₂ particles can be clearly observed for the composite electrode (Figs. 4.3b to d). Although there are no aggregated particles, MnO₂ spheres are not

uniformly distributed over the electrode film and are forming some agglomerations. Obviously, the dispersion of MnO_2 spheres is not optimized and improved electrode formulation is needed. This technical issue could certainly have an effect on the electrochemical performance, since it will affect the conductive network provided by the carbon nanotubes. This aspect is discussed below in the electrochemical section.

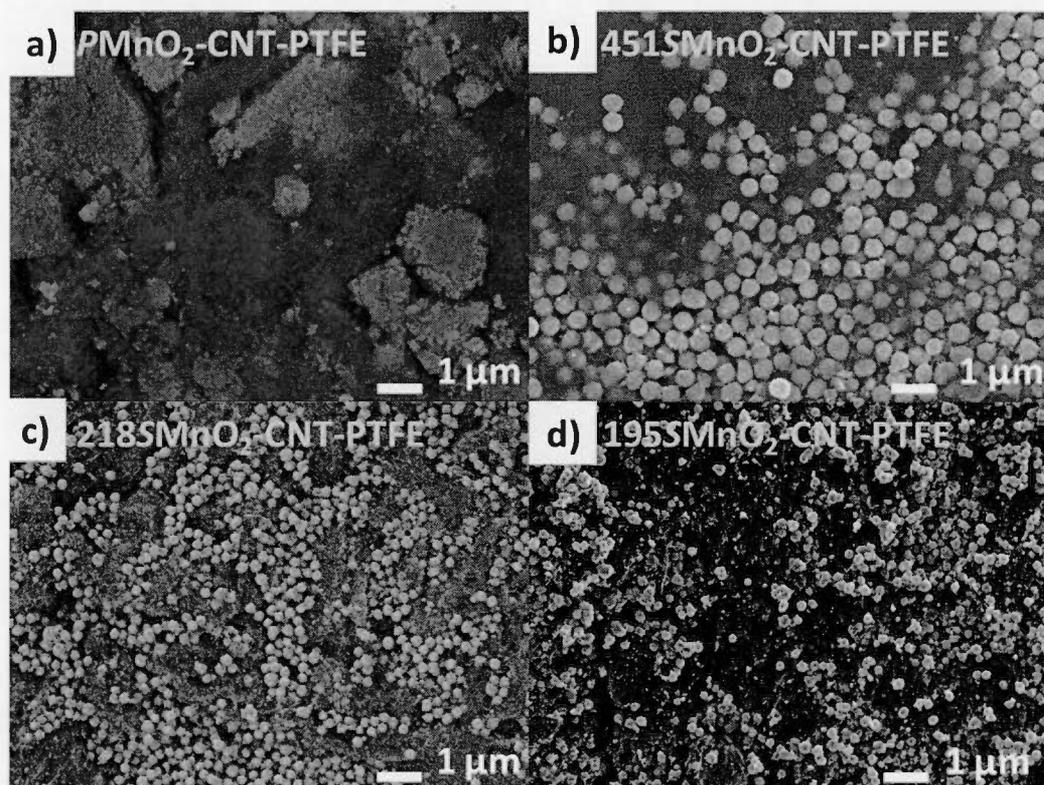


Figure 4.3 SEM micrographs of composite electrodes a) $\text{PMnO}_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%), b) $45\text{SMnO}_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%), $218\text{SMnO}_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%) and $195\text{SMnO}_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10 wt%).

DLS characterization.— To obtain more information on the particle size distribution and the mean particle diameter of the synthesized powders, dynamic light-scattering (DLS) was conducted on various MnO_2 suspensions (detailed preparation procedures and particle size distribution curves are given in ESI). Table 1 reports the mean diameter and the polydispersity-index (PDI) measured by DLS. The particle diameter reported in Table 1 for 195SMnO_2 , 218SMnO_2 and PMnO_2 was obtained for filtered MnO_2 (see ESI, Fig. S1 and Table S1), whereas in the case of 451SMnO_2 , due to their large particles size observed by SEM, no particles were seen in DLS measurements after filtration, probably because all the particles remain onto the filter. Thus, for 451SMnO_2 the mean diameter and the polydispersity-index were measured for a diluted suspension with a concentration of 10 mg L^{-1} .

The high polydispersity-index values (> 0.1) indicate that all samples are polydispersed. In fact MnO_2 particles form aggregates in solution. This could be explaining by the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory, which predicts that all particles will eventually agglomerate with other particles [56]. Thus, this will lead to different particle size in solution. Therefore, DLS is known to be highly sensitive to the presence of larger particles because the intensity of the scattered light increases with particle size [56, 57]. This limitation generally leads to an overestimation of the mean diameter in polydisperse samples (See ESI, Fig.S2 and Table S2). Finally, the quality of the measurement with DLS instrument is also influenced by the stability of the suspension [56].

Concerning the mean diameter, some differences can be observed. Firstly, in the case of 195SMnO_2 and 218SMnO_2 , the mean particle diameter values measured by SEM and DLS are very similar at about 220 nm. In the case of 451SMnO_2 , the larger particles detected by DLS measurements in comparison to SEM might to be caused by the limitation of DLS in the case of polydisperse suspensions [57] and also of the procedure used in the case of this sample. It is worth to note that the quality of the

DLS measurements could be influenced by several parameters such as the sedimentation, the temperature and the concentration of the sample [56]. On the other hand, the smaller particle sizes found by DLS in the case of $PMnO_2$ could be attributed to the preparation procedure of the suspension. As mentioned in the experimental part, $PMnO_2$ powder was dispersed in water by ultrasonic bath for 1 h prior characterization. This method might have caused a separation of large aggregated, forming several smaller particles with a mean diameter 192 nm (Table 4.1).

BET Analysis.— The nitrogen gas adsorption-desorption isotherm was measured at 77 K for each individual material, and their specific surface areas are given in Table 1. The $PMnO_2$ sample synthesized presents a mixed type-I and II isotherms for low and high relative pressure (P/P_0), respectively (Fig. 4.4a) [37, 53]. The low absorbed volume at low relative pressure indicates the presence of few micropores. The sloped plateau in the intermediate partial pressure (P/P_0) and the H3 hysteresis loop are typical of a mesoporous-like material with narrow slit-like pores [37, 58]. The N_2 gas adsorption-desorption isotherm measured for 218SMnO₂ is representative of all the nanosphere samples. 218SMnO₂ shows a type-IV isotherm at low and high relative pressure with a H2 adsorption hysteresis loop at high P/P_0 . Type-IV isotherm is attributed to mesoporous material, and H2 type adsorption hysteresis is explained as a consequence of the interconnectivity of pores [43, 59, 60].

The BET surface area of $298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for $PMnO_2$ is in agreement with those reported in the literature (Table 4.1) [3, 5, 25, 27, 37]. The submicron spheres are characterized by a lower specific surface area ranging between 216 and $259 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Table 4.1). The measured S_{BET} surface areas for particles synthesized from 8 and 20 mM $KMnO_4$ solutions corresponds to those reported by Ching *et al.* that were found to be 253 and $243 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively [43]. Table 4.1 shows that there is no correlation between

diameter of spheres and the specific surface area which reach a maximum value for the intermediate concentration of KMnO_4 being used for their synthesis. Moreover, in literature, nanospheres with honeycomb nanostructure and smaller particle diameters in the range of 90 to 100 nm were obtained using microemulsion reaction system, by replacing the butyric acid by an oleic acid. However, the BET specific surface area measured for these compounds was about $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [61, 62]. This highlights the interest of butyric acid microemulsion that leads to the formation of high surface area MnO_2 spheres. Specific outer surface areas (S_{out}) from the various spheres calculated from the average diameter of the spheres are shown in Table 4.1. As expected, the external surface of the spheres increases with a decrease of the particle size. When compared to S_{BET} , the low values for S_{out} suggest that the spheres are highly porous. Finally, the contribution of the inner surface (S_{inn}) to the specific surface area is about 97 % (Table 4.1). This means that most of the surface area comes from the presence of pores in the particles and also the roughness on the particle surface.

Fig. 4.4b shows the pore size distribution of the as-prepared materials. The pore size distribution of PMnO_2 is relatively broad, with a significant quantity of mesopores ranging between 2.5 and 12 nm, which can explain the large porous volume obtained by DFT-Monte Carlo simulations (Table 4.1). The quantity of micropores is low and there are no pores between 2 and 2.5 nm (Fig. 4.4b). 195SMnO_2 and 451SMnO_2 spheres show the same feature as PMnO_2 sample, except that most of mesopores are located between 2.5 and 6.5 nm. In contrast, 218SMnO_2 samples have the largest contribution of micropores. This could explain their slightly larger BET surface area in comparison to the other spherical materials. Finally, these differences reveal that the high BET surface area of PMnO_2 particles is due to the large pore size distribution with possibly interconnected mesopores (Fig. 4.4b, Table 4.1). Then, the high specific surface area and mesoporous structure of PMnO_2 provide the possibility of efficient distribution of ions in the composite electrode, which could lead to better electrochemical utilization of MnO_2 than the MnO_2 spheres.

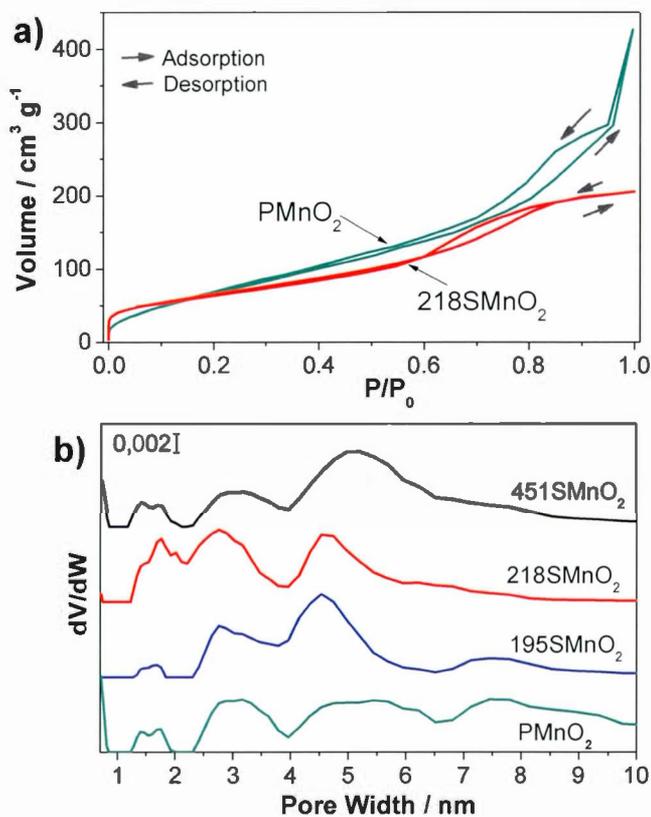


Figure 4.4 a) N_2 gas adsorption-desorption isotherm of $PMnO_2$ and $218SMnO_2$ and b) pore size distribution (dV/dW , d (volume)/ d (Pore size) vs. pore width) of $PMnO_2$, $451SMnO_2$, $218SMnO_2$ and $195SMnO_2$.

4.2.4.2 Electrochemical characterizations

Cyclic voltammetry.— Fig. 4.5a shows the CV curves of $218SMnO_2$ -CNT-PTFE at different scan rates in 0.65 M K_2SO_4 solution. Note that the specific capacitance is plotted instead of the current (see Experimental Section). The CV of the composite electrode is characterized by a rectangular-like shape at slow scan rate which is kept

up to 20 mV s^{-1} , and then a stronger polarization is found at higher scan rate. A similar observation is made for all the composite electrodes.

The specific capacitance of the composite electrodes determined from the cyclic voltammograms is reported as a function of scan rate in Fig. 4.5b and Table 4.2. Table 4.2 shows also the electrode characteristics such as MnO_2 loading and film thickness. It is now well accepted that for amorphous or poorly crystalline manganese dioxide, the capacitance arises from a mechanism based on the proton electrosorption and surface adsorption of electrolyte cations on MnO_2 [9, 27, 63]. Furthermore, it has also been previously reported that only few nanometers of the MnO_2 film thickness was electrochemically accessible and the charge process could be extended over the larger thickness with incorporation of carbon additives [3]. However, less than 20% of the active material is electrochemically addressable in the case of powder-based electrodes [14, 18]. This means that a large fraction of the bulk material is not electrochemically accessible. Although the specific surface area of MnO_2 cannot be necessarily correlated to the increase of the specific capacitance [14, 18, 27, 64], an increase of the specific capacitance could be expected with the decrease of the diameter of spherical MnO_2 due to a large active material/conductive additive contact interface.

At slow scan rate, more ions from the electrolyte have access to the electroactive MnO_2 and contribute to the high specific capacitance. The slight variation of the specific capacitance recorded at 2 mV s^{-1} (Table 4.2 and Fig. 4.5b) suggests that the effect of the particle size is limited. Note that some caution has to be taken, since PMnO_2 , 195SMnO_2 and 218SMnO_2 present the same diameter of about 200 nm measured by DLS (Table 4.1). Furthermore at slow scan rate, the average specific capacitance reported per active material mass of about 200 F g^{-1} for all MnO_2 (Table 4.2) corresponds to values reported in literature for thick electrode [27]. In fact, MnO_2 spheres have been synthesized with different architectures and size varying

from nanometric to micrometric scale, but with specific capacitance values of about 200 F g^{-1} reported by active material mass [20, 50, 51, 65, 66]. For example, Subramanian *et al.* reported specific capacitance of 140 and 168 F g^{-1} at 5 mV s^{-1} in $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ for nanospheres with size diameter of about 600 nm and $1.5 \mu\text{m}$, respectively [20]. In comparison, Zhang *et al.* reported 210 F g^{-1} at 0.5 A g^{-1} in $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ for hollow spheres with about 500 nm diameter [51]. Therefore, the specific capacitance is critically dependent on the effective accessible material which is mostly associated to the particle morphology, pore volume and pore size distribution rather than the particle size. On the other hand, if an average of $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is taken from the inner specific surface area (S_{inn}) of MnO_2 spheres, it can be seen that the difference of about 10 % of various Sinn tracks that of the specific capacitance values. From this, it is difficult to conclude about the effect of the specific surface area on the electrochemical performance.

Tableau 4.2 Physical characteristic and electrochemical performance from cyclic voltammetry.

^a Composite electrode (60:30 wt%)	MnO_2 loading (mg cm^{-2})	Thickness (μm)	^b C at 2 mV s^{-1} (F g^{-1})	C at 100 mV s^{-1} (F g^{-1})	Decreasing rate of C from 2 at 100 mV s^{-1} (%)	^c C_{MnO_2} at 2 mV s^{-1} (F g^{-1})	^c C_{MnO_2} at 100 mV s^{-1} (F g^{-1})
PMnO ₂ -CNT	6	89	120 ± 5	96 ± 2	21	195	154
195SMnO ₂ -CNT	3	87	125 ± 5	88 ± 5	29	203	142
218SMnO ₂ -CNT	4	63	122 ± 1	91 ± 7	26	198	146
451SMnO ₂ -CNT	5	85	116 ± 6	77 ± 9	34	188	123

^aEach electrode contains 10 wt% PTFE.

^bAverage value for 6 electrodes made with 3 different films (2 electrodes per film).

^c C_{MnO_2} calculated from eqn. 4.4.

The specific capacitance decreases with an increase of the scan rate for all four samples, although the fade of the capacitance varies from sample to sample. $PMnO_2$ composite electrode shows the best capacitance retention at high scan rate whereas the lowest is observed with the largest spheres (Fig. 4.5c). More specifically, a 80 % capacitance retention is observed at 100 mV s^{-1} for the composite electrode $PMnO_2$ -CNT-PTFE (Table 4.2). Among the MnO_2 spheres, the composite electrode $218SMnO_2$ -CNT-PTFE exhibits the better capacitance retention at high scan rate, probably due to the low porous volume of these nanospheres (Fig. 4.5c, Table 4.1). In contrast, the low electrochemical utilization of $451SMnO_2$ (Table 4.2) at high scan rate can be explained by less interfacial contact between carbon nanotubes and MnO_2 spheres as explained above. It has been previously reported that the electronic conduction and surface accessibility of the active MnO_2 material control the charge storage process at high cycling rate [4]. Thus, in the case of $PMnO_2$ the presence of smaller particles (less than 100 nm) that could fill voids between the various MnO_2 particles and the presence of a continuous conductive network due to carbon nanotubes could provide a fast electronic diffusion path to $PMnO_2$ -CNT-PTFE and a superior capacitance retention [67].

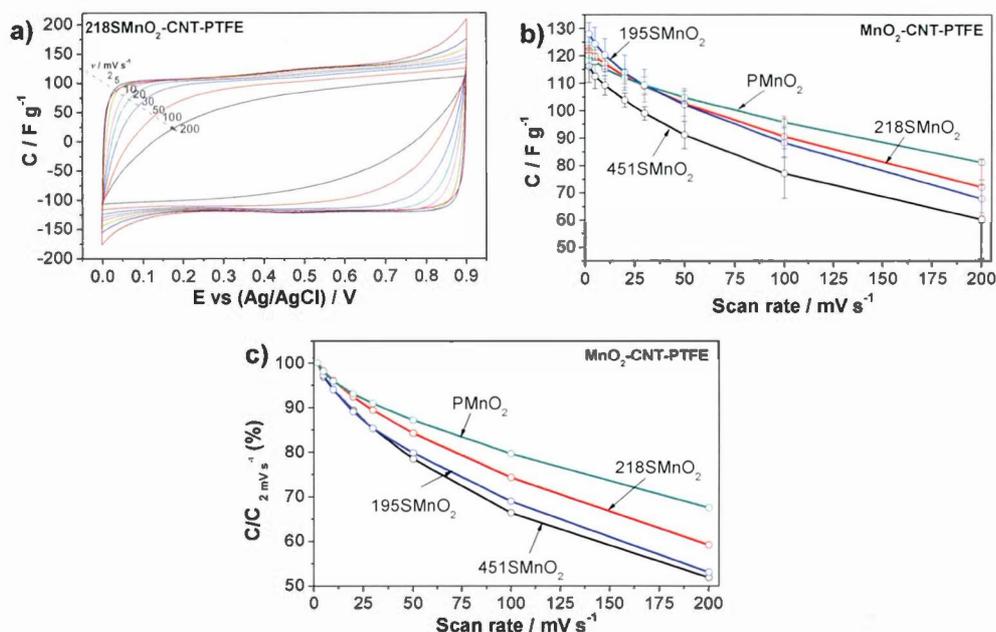


Figure 4.5 a) CV curves at different scan rates for composite electrode $218\text{SMnO}_2\text{-CNT-PTFE}$ (60:30:10), and b) Plot of the specific capacitance as a function of the scan rate for PMnO_2 , 451SMnO_2 , 218SMnO_2 and 195SMnO_2 , composite electrodes prepared with 30 wt% CNT and 10 wt% PTFE and c) capacitance retention $C_{\%}$ as a function of scan rate.

Further analyses of the CV data was performed by using the method developed by Trasatti and co-workers that gives access to the inner and outer charges [68]. The outer q_0^* and inner q_1^* charges correspond to the more accessible and inaccessible surface during cycling, respectively. The inner and outer charges are determined from plots of the specific voltammetric charge q^* and its reciprocal $1/q^*$ as a function of $v^{-1/2}$ and $v^{1/2}$, respectively (Fig. 4.6). At slower scan rates, the ions from the electrolyte can gain access to most of the available pores of the electrode, leading to a high electrochemical utilization. On the other hand, when the scan rate is

increased, diffusion limitation prevents the accessibility of electrolyte ions to the inner surface of the material. Assuming an inverse proportionality of the cycling rate v with the diffusion time and a semi infinite linear diffusion, a plot of q^* to $v^{-1/2}$ is expected to be linear and can be extrapolated to determine the outer charge q_O^* at high sweep rate when v tends to infinite (Fig. 6a). Then, the extrapolation of q^* to $v = 0$ from the $1/q^*$ vs $v^{1/2}$ plot (Fig. 4.6b) gives the total charge q_T^* , that is, the charge related to the whole active surface with the outer and inner charge contributions [4, 68, 69].

$$q_T^* = q_O^* + q_I^* \text{ (C g}^{-1}\text{)} \quad (4.8)$$

All the outer, inner and total specific charge values (C g⁻¹) reported by active material mass are given in Table 4.3.

Fig. 4.6 shows that the specific voltammetric charge q^* increases as the potential scan rate decreases (reciprocal of the square root of scan rate increases). Note that only voltammetric charge values for scan rate lower than 50 mV s⁻¹ have been linearly fitted (Fig. 4.6a). The values obtained at higher scan rate deviate from linearity due to the corresponding increase of the polarization. Thus, at scan rate higher than 50 mV s⁻¹, it is important to control the percolation at the active material/carbon interface to improve the MnO₂ electrochemical utilization.

At very low scan rate, q_T^* is determined from Fig. 4.6b to be very similar for all manganese dioxide samples with a value of about 200 C g⁻¹. These values are in agreement with those reported in the literature, except that the small difference observed in this work can be attributed to the use of carbon nanotubes as a conductive additive that has provided an efficient conductive network [20, 67, 69]. It has been previously reported that the measured total capacitance of a MnO₂-based composite electrode is mainly due to its pseudocapacitive behavior rather than double-layer charging due to the high surface area of porous manganese dioxide [69]. For example,

an estimation of the pure double-layer capacitance for 195SMnO₂ using the BET surface area of 216 m² g⁻¹ (Table 4.1) and by using an average value of 20 μF cm⁻² gives a specific capacitance of 43 F g⁻¹ which is 5 times lower than that measured in this study (210 F g⁻¹). Consequently the charge storage is mainly pseudocapacitive. On the other hand, parameters, such as the ionic conductivity in the materials bulk associated to the microstructure or the effect of the potential diffusion must be taken into account to explain the small differences between all MnO₂ materials.

When the scan rate is higher, the effective utilization of MnO₂ active sites becomes limited. The difference between the total q_T^* and the outer q_O^* charges gives the inner charge q_I^* that corresponds to the less accessible surface for charge storage (Table 3). At scan rate lower than 50 mV s⁻¹, q_O^* reached a limit of 157 C g⁻¹ for 218SMnO₂, indicating that 25 % of the manganese dioxide surface atoms are not accessible (Table 4.3). Thus, such a high scan rate limits the diffusion of ions throughout the whole volume of the MnO₂ electrode and consequently some pores and voids remain inaccessible. Very similar results were found for 195SMnO₂ and PMnO₂ samples. In fact, by taking an average q_O^* of 153 C g⁻¹, the variation is less than 4% between the three samples (Table 4.3). Thus, these values could be related to the similar mean average diameter of about 200 nm obtained by DLS measurements (Table 4.1). On the other hand, values for q_O^* reported in Table 4.3 are higher than those reported in literature [20, 69]. The continuous conductive network of the MWCNTs might be responsible for such difference. Indeed, Athouël *et al.* [4] have recently demonstrated out the influence of the conductive additive on the electrochemical performance of a MnO₂-based composite electrode at high scan rate. This could explain the good behavior observed with PMnO₂ at high scan rate, probably due to a better conductivity for the composite PMnO₂-CNT-PTFE (Table 3). In contrast, the low utilization of 451SMnO₂ (Table 4.3) at high scan rate can be explain by less interfacial contact between carbon nanotubes and MnO₂ large spheres as explained above).

Tableau 4.3 Physical characteristics and specific voltammetric charges of MnO₂.

"Composite electrode (60:30 wt%)	MnO ₂ loading (mg cm ⁻²)	Thickness (μm)	q_0^* (C g ⁻¹)	q_1^* (C g ⁻¹)	q_T^* (C g ⁻¹)
PMnO ₂ -CNT	6	89	155	35	190
195SMnO ₂ -CNT	3	87	148	66	214
218SMnO ₂ -CNT	4	63	157	50	207
451SMnO ₂ -CNT	5	85	132	64	196

"Each electrode contains 10 wt% PTFE.

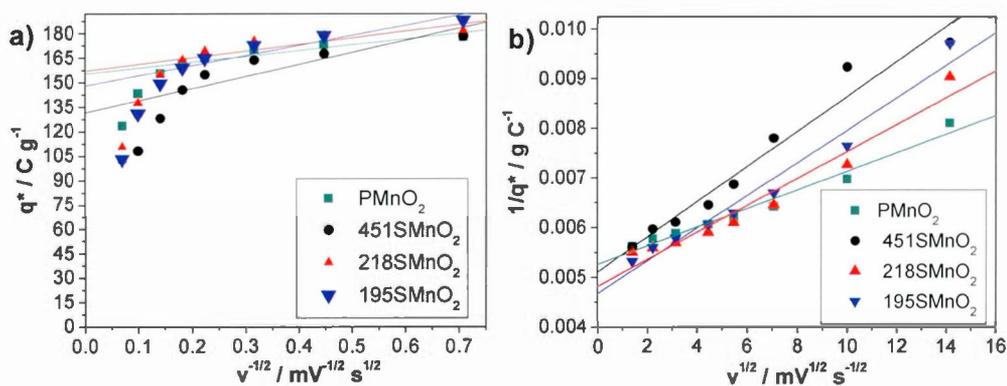


Figure 4.6 Variation of the specific voltammetric charge q^* for various MnO₂ composite electrodes with respect to the sweep rates v , a) extrapolation of q^* to $v = \infty$ from the $q^* = f(v^{-1/2})$ plot gives the specific outer charge q_0^* (charge on the most accessible active surface); b) extrapolation of q^* to $v = 0$ from the $1/q^* = f(v^{1/2})$ plot gives the specific total charge q_T^* (charge related to the whole active surface).

Impedance spectroscopy.— Electrochemical impedance spectroscopy was also used to characterize the MnO_2 electrode materials. The Nyquist plots shown in Fig. 4.7 are composed of a semi-circle within the high frequency range to which is associated a charge transfer resistance, and a nearly vertical line in the low-frequency range which corresponds to semi-infinite Warburg impedance and traduces ion penetration in the thickness of the porous structure of the electrode [18]. The almost vertical line demonstrates a good capacitive behavior without diffusion limitation. At very high frequencies, the total resistance is composed of the ionic resistance of electrolyte, the intrinsic resistance of the active material, and the contact resistance at the active material/current collector interface. The intersection of the semi-circle on the real axis represents the equivalent series resistance R_s of the electrode, which include the electrolyte resistance and charge-transfer resistance R_{ct} of the electrodes and electrolyte interface that corresponds to the diameter of the semi-circle [18]. It can be seen that the electrolyte resistance is almost the same for all samples (Fig. 4.7). PMnO_2 -CNT-PTFE has a slightly smaller charge-transfer resistance R_{ct} than composite electrodes made with spherical monodisperse MnO_2 (Table 4.4, Fig 4.7). As demonstrated by BET measurements, PMnO_2 is characterized by a large surface area, also by different particle sizes which include particles smaller than 100 nm, according to SEM micrographs. These two parameters lead to a large contact between PMnO_2 and carbon additives, with supposedly a decrease of the electron diffusion path allowed by the presence of small particles in the interstitial spaces between bigger particles over the whole electrode film. Since PMnO_2 has a larger pore volume, this will promote ion diffusion within the electrode materials, which facilitates efficient utilization of active materials. Thus, a large surface contact with the conductive additive and a better wettability of the active material will result in small contact resistance, which leads to a minimization of the high frequency semicircle. This low charge transfer resistance for PMnO_2 -CNT-PTFE composite electrode can be used to explain the better performance at high scan rate for this electrode.

The double-layer capacitance (C_{dl}) and the maximal capacitance (C_s) were calculated with eqn.4.6 and 4.7, respectively and are reported in Table 4.4. The large value of C_{dl} obtained with $PMnO_2$ -CNT-PTFE is due to its high specific surface area. For composite made with different nanospheres, since the capacitance mainly arises from the outer surface, the difference observed could be related to the S_{outer} -to- S_{inn} ratio. However, one has to keep in mind that the mean value for a double-layer capacitance is about $20 \mu F cm^{-2}$ [69], thus the large values reported in this work (Table 4.4) suggest that the origin of the semi-circle might not be due to C_{dl} and R_{ct} but from the porosity of the electrode. Specific capacitance C_s for the composite electrodes MnO_2 -CNT-PTFE obtained by electrochemical impedance spectroscopy are in relatively good agreement with those calculated from the voltammetric charges (Table 4.4). A specific capacitance of $112 F g^{-1}$ per total mass of the electrode was found for a composite $195SMnO_2$ -CNT-PTFE which corresponds to $186 F g^{-1}$ when reported by active material mass (Table 4.4).

Finally, there is no significant effect of the particle size on the electrochemical performance of a thick MnO_2 composite electrode. Since the structure and the BET specific surface area of the nanospheres are close, the key to increase the specific capacitance may depend on the increase of ionic and electronic conductivity of the low conductive MnO_2 , as well as the control of the porous network and the homogeneous distribution of MnO_2 particles in a composite electrode.

Tableau 4.4 Physical characteristic and electrochemical performance from electrochemical impedance spectroscopy.

^a Composite electrode (60:30 wt%)	MnO ₂ loading (mg cm ⁻²)	Thickness (μm)	R _{ct} (Ω)	^b C _{dl} × 10 ⁻⁴ (F cm ⁻²)	^c C _s (F g ⁻¹)
PMnO ₂ -CNT	5	89	0.8	19.5	104
195SMnO ₂ -CNT	3	87	2.0	7.4	112
218SMnO ₂ -CNT	4	63	2.6	5.6	101
451SMnO ₂ -CNT	5	85	2.5	4.8	97

^aEach electrode contains 10 wt% PTFE.
^bC_{dl} calculated from eqn. 4.6.
^cC_s calculated from eqn. 4.7.

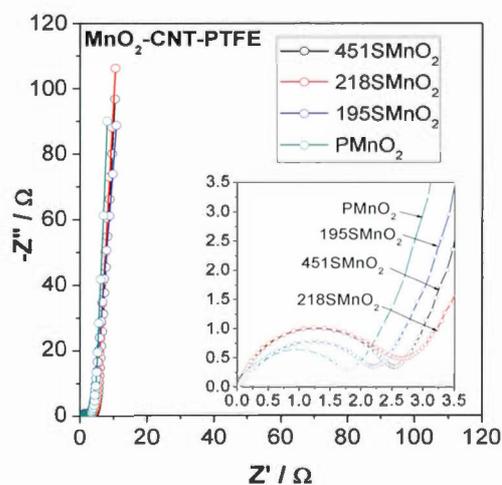


Figure 4.7 Nyquist plots at 0.4 V vs Ag/AgCl of PMnO₂, 451SMnO₂, 218SMnO₂ and 195SMnO₂, composite electrodes prepared with 30 wt% CNT and 10 wt% PTFE.

4.2.5 Conclusion

In this work, porous poorly crystalline submicron MnO_2 spheres were investigated as active electrode materials for electrochemical capacitors in mild aqueous electrolyte (0.65 M K_2SO_4). The specific capacitances obtained at slow scan rate for these materials, are in the range found for MnO_2 materials reported in the literature [3, 5, 14, 27, 53]. In fact, above a specific surface area of $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the capacitance reaches a maximum, and further increase of the surface area does not provide additional charge storage. It was hypothesized that by reducing the size of MnO_2 particles and keeping the high specific surface area, an improvement of the performance of MnO_2 -based composite electrodes could be observed. However, in this work the control over the size of these amorphous MnO_2 compounds does not lead to a drastically improvement of the energy storage performance, since the contribution of the external surface area remains very low $\sim 5\%$ in comparison to the inner surface that will contribute the most to the charge storage. The specific capacitance of all MnO_2 materials is about 200 F g^{-1} at slow scan rate. Finally, the highest capacitance retention of 79% , at 100 mV s^{-1} , was obtained for PMnO_2 -CNT-PTFE prepared with MnO_2 material having different size and shape in comparison to monodisperse MnO_2 spheres, due to a higher interfacial contact between MnO_2 and carbon nanotubes.

4.2.6 Acknowledgements

This work was supported by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (Strategic Grant). Nicole MacDonald from École Polytechnique de Montréal (cm^2) is thanked for scanning electron microscopy measurements. Vladimir A. Kryuchkov from NanoQAM, NanoQAM and “le Centre Québécois pour les Matériaux Fonctionnels” (CQMF) are also acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

4.2.7 References

- [1] H.A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël, Y. Dandeville, Y. Scudeller, P. Guillemet, D.M. Schleich, T. Brousse, Electrolytes for hybrid carbon-MnO₂ electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7479-7483.
- [2] J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bull.*, 36 (2011) 513-522.
- [3] A. Gambou-Bosca, D. Bélanger, Effect of the formulation of the electrode on the pore texture and electrochemical performance of the manganese dioxide-based electrode for application in a hybrid electrochemical capacitor, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 6463-6473.
- [4] L. Athouël, P. Arcidiacono, C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger, T. Brousse, Investigation of cavity microelectrode technique for electrochemical study with manganese dioxides, *Electrochim. Acta*, 86 (2012) 268-276.
- [5] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte, *J. Solid State Chem.*, 144 (1999) 220-223.
- [6] T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger, A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A614.

- [7] T.M. Ou, C.T. Hsu, C.C. Hu, Synthesis and characterization of sodium-doped MnO_2 for the aqueous asymmetric supercapacitor application, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A5124-A5132.
- [8] Y. Su, I. Zhitomirsky, Hybrid MnO_2 /carbon nanotube-VN/carbon nanotube supercapacitors, *J. Power Sources*, 267 (2014) 235-242.
- [9] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3184-3190.
- [10] A. Zolfaghari, H.R. Naderi, H.R. Mortaheb, Carbon black/manganese dioxide composites synthesized by sonochemistry method for electrochemical supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 697 (2013) 60-67.
- [11] A. Zolfaghari, F. Ataherian, M. Ghaemi, A. Gholami, Capacitive behavior of nanostructured MnO_2 prepared by sonochemistry method, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2806-2814.
- [12] Y.K. Zhou, B.L. He, F.B. Zhang, H.L. Li, Hydrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 482-487.
- [13] L.L. Zhang, T. Wei, W. Wang, X.S. Zhao, Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 123 (2009) 260-267.
- [14] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D.G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 1697-1721.
- [15] C. Wei, C. Xu, B. Li, H. Du, D. Nan, F. Kang, Anomalous effect of K ions on electrochemical capacitance of amorphous MnO_2 , *J. Power Sources*, 234 (2013) 1-7.

- [16] C. Wei, C. Xu, B. Li, H. Du, D. Nan, F. Kang, Anomalous effect of K ion on crystallinity and capacitance of the manganese dioxide, *J. Power Sources*, 225 (2013) 226-230.
- [17] G.-X. Wang, B.-L. Zhang, Z.-L. Yu, M.-Z. Qu, Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1169-1174.
- [18] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 797-828.
- [19] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, Synthesis and electrochemical characterizations of amorphous manganese oxide and single walled carbon nanotube composites as supercapacitor electrode materials, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 827-832.
- [20] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 20207-20214.
- [21] P. Staiti, F. Lufrano, Study and optimisation of manganese oxide-based electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*, 187 (2009) 284-289.
- [22] R.N. Reddy, R.G. Reddy, Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material, *J. Power Sources*, 132 (2004) 315-320.
- [23] R.N. Reddy, R.G. Reddy, Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 124 (2003) 330-337.
- [24] S.-B. Ma, Y.-H. Lee, K.-Y. Ahn, C.-M. Kim, K.-H. Oh, K.-B. Kim, Spontaneously Deposited Manganese Oxide on Acetylene Black in an Aqueous Potassium Permanganate Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C27.

- [25] H.Y. Lee, S.W. Kim, H.Y. Lee, Expansion of Active Site Area and Improvement of Kinetic Reversibility in Electrochemical Pseudocapacitor Electrode, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) A19.
- [26] O. Ghodbane, J.L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1130-1139.
- [27] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger, Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A2171.
- [28] I.T. Kim, N. Kouda, N. Yoshimoto, M. Morita, Preparation and electrochemical analysis of electrodeposited MnO₂/C composite for advanced capacitor electrode, *J. Power Sources*, 298 (2015) 123-129.
- [29] H. Zhao, F. Liu, G. Han, Z. Liu, B. Liu, D. Fu, Y. Li, M. Li, Co-electrodeposition of MnO₂/graphene oxide coating on carbon paper from phosphate buffer and the capacitive properties, *J. Solid State Electrochem.*, 18 (2013) 553-559.
- [30] G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, X. Wang, W. Hu, Synthesizing MnO₂ nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors, *Chem. Sci.*, 3 (2012) 433-437.
- [31] F. Xiao, Y. Xu, Electrochemical co-deposition and characterization of MnO₂/SWNT composite for supercapacitor application, *J. Mater. Sci.*, 24 (2013) 1913-1920.
- [32] R. Ranjusha, A. Sreekumaran Nair, S. Ramakrishna, P. Anjali, K. Sujith, K.R.V. Subramanian, N. Sivakumar, T.N. Kim, S.V. Nair, A. Balakrishnan, Ultra fine MnO₂ nanowire based high performance thin film rechargeable electrodes: Effect of surface morphology, electrolytes and concentrations, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 20465-20471.

- [33] Y. Liu, D. Yan, Y. Li, Z. Wu, R. Zhuo, S. Li, J. Feng, J. Wang, P. Yan, Z. Geng, Manganese dioxide nanosheet arrays grown on graphene oxide as an advanced electrode material for supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 117 (2014) 528-533.
- [34] Z. Lei, J. Zhang, X.S. Zhao, Ultrathin MnO₂ nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 153-160.
- [35] T. Bordjiba, D. Bélanger, Direct redox deposition of manganese oxide on multiscaled carbon nanotube/microfiber carbon electrode for electrochemical capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A378-A384.
- [36] T. Bordjiba, D. Bélanger, Development of new nanocomposite based on nanosized-manganese oxide and carbon nanotubes for high performance electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 3428-3433.
- [37] A. Gambou-Bosca, D. Bélanger, Chemical mapping and electrochemical performance of manganese dioxide/activated carbon based composite electrode for asymmetric electrochemical capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A5115-A5123.
- [38] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4406-4417.
- [39] O. Ghodbane, J.L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in situ study of the thermal behavior of manganese dioxide materials: toward selected electrode materials for supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010) 3493-3505.
- [40] O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 206 (2012) 454-462.

- [41] D.P. Dubal, W.B. Kim, C.D. Lokhande, Surfactant assisted electrodeposition of MnO₂ thin films: Improved supercapacitive properties, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 10050-10054.
- [42] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Effect of different modes of electrodeposition on supercapacitive properties of MnO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 3378-3382.
- [43] S. Ching, I.J. Richter, K.A. Tutunjian, D.A. Kriz, Y. Kovic, Synthesis of highly monodisperse porous manganese oxide spheres using a butyric acid microemulsion, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 1961-1964.
- [44] Y. Munaiah, B.G. Sundara Raj, T. Prem Kumar, P. Ragupathy, Facile synthesis of hollow sphere amorphous MnO₂: the formation mechanism, morphology and effect of a bivalent cation-containing electrolyte on its supercapacitive behavior, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4300-4306.
- [45] H. Zhong Chi, S. Yin, H. Qin, K. Su, The preparation of MnO₂ hollow spheres for electrochemical capacitor, *Mater. Lett.*, 162 (2016) 131-134.
- [46] X. Feng, Z. Yan, N. Chen, Y. Zhang, Y. Ma, X. Liu, Q. Fan, L. Wang, W. Huang, The synthesis of shape-controlled MnO₂/graphene composites via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 12818-12825.
- [47] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured α -MnO₂ synthesized by microemulsion method and the effect of annealing, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A80-A88.
- [48] J. Fei, Y. Cui, X. Yan, W. Qi, Y. Yang, K. Wang, Q. He, J. Li, Controlled preparation of MnO₂ hierarchical hollow nanostructures and their application in water treatment, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 452-456.

- [49] X. He, M. Yang, P. Ni, Y. Li, Z.H. Liu, Rapid synthesis of hollow structured MnO₂ microspheres and their capacitance, *Colloids Surf. A*, 363 (2010) 64-70.
- [50] M. Xu, L. Kong, W. Zhou, H. Li, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of α -MnO₂ hollow spheres and hollow urchins, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 19141-19147.
- [51] X.Y. Zhang, L.Q. Han, C.Y. Wang, M.M. Chen, Double-shelled MnO₂ hollow spheres for supercapacitors, *Mater. Lett.*, 136 (2014) 78-80.
- [52] C. Ji, H. Ren, S. Yang, Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance, *RSC Adv.*, 5 (2015) 21978-21987.
- [53] E. Raymundo-Piñero, V. Khomeenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A229-A235.
- [54] G. Lu, S. Qiu, H. Lv, Y. Fu, J. Liu, X. Li, Y.J. Bai, Li-ion storage performance of MnO nanoparticles coated with nitrogen-doped carbon derived from different carbon sources, *Electrochim. Acta*, 146 (2014) 249-256.
- [55] S.-R. Li, Y. Sun, S.-Y. Ge, Y. Qiao, Y.-M. Chen, I. Lieberwirth, Y. Yu, C.-H. Chen, A facile route to synthesize nano-MnO/C composites and their application in lithium ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 192 (2012) 226-231.
- [56] C. Nickel, J. Angelstorf, R. Bienert, C. Burkart, S. Gabsch, S. Giebner, A. Haase, B. Hellack, H. Hollert, K. Hund-Rinke, D. Jungmann, H. Kaminski, A. Luch, H.M. Maes, A. Nogowski, M. Oetken, A. Schaeffer, A. Schiwy, K. Schlich, M. Stintz, F. Von Der Kammer, T.A.J. Kuhlbusch, Dynamic light-scattering measurement comparability of nanomaterial suspensions, *J. Nanopart. Res.*, 16 (2014).

- [57] J.S. Angelstorf, W. Ahlf, F. von der Kammer, S. Heise, Impact of particle size and light exposure on the effects of TiO₂ nanoparticles on *Caenorhabditis elegans*, *Environ. Toxicol. Chem.*, 33 (2014) 2288-2296.
- [58] G. Pognon, T. Brousse, D. Bélanger, Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors, *Carbon*, 49 (2011) 1340-1348.
- [59] G. Mason, The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms, *J. Colloid Interface Sci.*, 88 (1982) 36-46.
- [60] G. Mason, *Proc. R. Soc. A*, 390 (1983) 47-72.
- [61] H. Chen, J. He, Facile synthesis of monodisperse manganese oxide nanostructures and their application in water treatment, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17540-17545.
- [62] H. Chen, J. He, C. Zhang, H. He, Self-assembly of novel mesoporous manganese oxide nanostructures and their application in oxidative decomposition of formaldehyde, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 18033-18038.
- [63] C. Xu, C. Wei, B. Li, F. Kang, Z. Guan, Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations, *J. Power Sources*, 196 (2011) 7854-7859.
- [64] Y.U. Jeong, A. Manthiram, Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1419-A1422.
- [65] N. Jipeng, L. Wencong, Z. Liangmiao, Y. Baohua, S. Xingfu, L. Yong, Low-Temperature synthesis of monodisperse 3D manganese oxide nanoflowers and their pseudocapacitance properties, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 54-60.

[66] J. Zhu, J. He, Facile synthesis of graphene-wrapped honeycomb MnO_2 nanospheres and their application in supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (2012) 1770-1776.

[67] T.M. Higgins, D. McAteer, J.C.M. Coelho, B.M. Sanchez, Z. Gholamvand, G. Moriarty, N. McEvoy, N.C. Berner, G.S. Duesberg, V. Nicolosi, J.N. Coleman, Effect of percolation on the capacitance of supercapacitor electrodes prepared from composites of manganese dioxide nanoplatelets and carbon nanotubes, *ACS Nano*, 8 (2014) 9567-9579.

[68] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 263-267.

[69] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3946-3952.

4.3 Supplementary data

4.3.1 Experimental Section

Synthesis of MnO_2 materials– Spherical manganese dioxide (SMnO_2) particles were synthesized by microemulsion reaction in presence of butyric acid and 1-butanol. Particles size was controlled by the concentration of the aqueous potassium permanganate solution. Typically, 2, 8 and 20 mM KMnO_4 solutions were used. Samples were named accordingly to the mean diameter measured by scanning electron microscopy (see manuscript). For comparison, MnO_2 powder was also synthesized by precipitation as reported in the literature [3], and was called PMnO_2 .

Dynamic light-scattering characterization– Since SEM is not one of the most accurate methods to estimate the particle size distribution, dynamic light scattering

(DLS) was used as a complementary technique. The characterization comprised the determination of mean diameter; particle size distribution and poly-dispersity-index by DLS, using Malvern Zetasizer Nano S90. Two different sets of samples were prepared. In all cases, suspensions with $1 \text{ g L}^{-1} \text{ MnO}_2$ were prepared in deionised water. Therefore, no stabilizing agent was used. Then, the suspension was sonicated using an ultrasonic bath (130 W, ultrasonic cleaner Branson 3510) for 1 h, prior characterization. In a first set of samples, 195SMnO₂, 218SMnO₂ and control PMnO₂ particles were filtered onto polyethersulfone filter with a pore size of 0.45 μm . Due to their large particles size observed in SEM, no particles were observed in DLS after filtration of the 451SMnO₂, probably because all the particles remain onto the filter. Finally, in the second set, all suspensions were diluted 100 times prior to characterization.

4.3.2 Supplementary figures and analysis

DLS of filtered samples– Due to the very low concentration after the filtration, long measurement time (~20 min) was needed to record the data. Thus, each curve represents the average distribution of 100 measurements and the data were recorded 3 times.

Table S1. Mean particle diameter and polydispersity index (PDI) for MnO₂ suspensions filtered onto a polyethersulfone filter (0.45 μm).

Sample	Mean particle diameter (nm)			Average particle diameter (nm)	Poly-dispersity-index			Average PDI
	1	2	3		1	2	3	
195SMnO ₂	189	228	231	216	0.85	0.79	0.82	0.82
218SMnO ₂	195	211	234	213	0.59	0.7	0.63	0.66
451SMnO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–
P MnO ₂	189	194	194	192	0.30	0.30	0.26	0.29

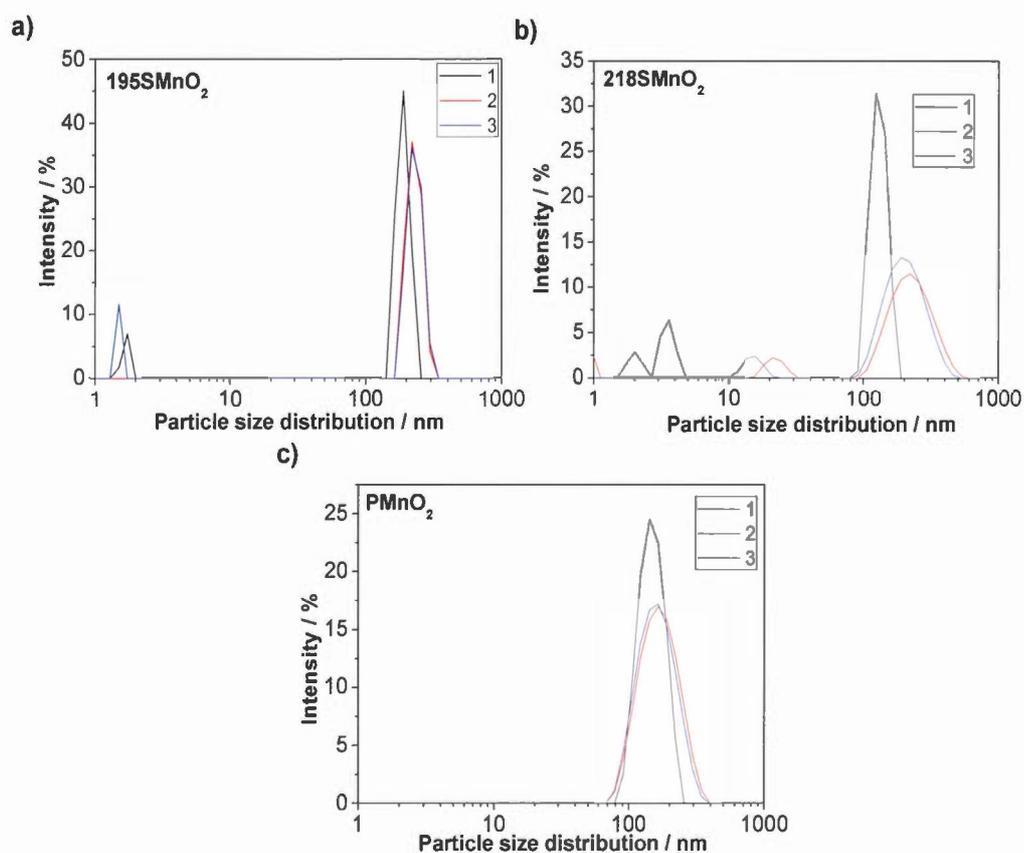


Fig. S1. The scattering intensity-based particle size distribution of the DLS measurements of MnO₂ suspensions: a) 195SMnO₂, b) 218SMnO₂ and c) PMnO₂. Data were recorded 3 times. Each curve (1, 2 and 3) represents the average distribution of 100 measurements.

DLS of diluted samples– Each curve represents the average distribution of 15 measurements and data were recorded 3 times.

Table 2. Mean particle diameter and polydispersity index (PDI) for MnO₂ suspensions with a concentration of 10 mg L⁻¹.

Sample	Mean particle diameter (nm)			Average particle diameter (nm)	Poly-dispersity-index			Average PDI
	1	2	3		1	2	3	
195SMnO ₂	805	871	916	864	0.65	0.66	0.55	0.62
218SMnO ₂	412	424	373	403	0.20	0.24	0.27	0.24
451SMnO ₂	590	619	661	623	0.55	0.47	0.51	0.51
PMnO ₂	233	242	263	246	0.33	0.33	0.34	0.33

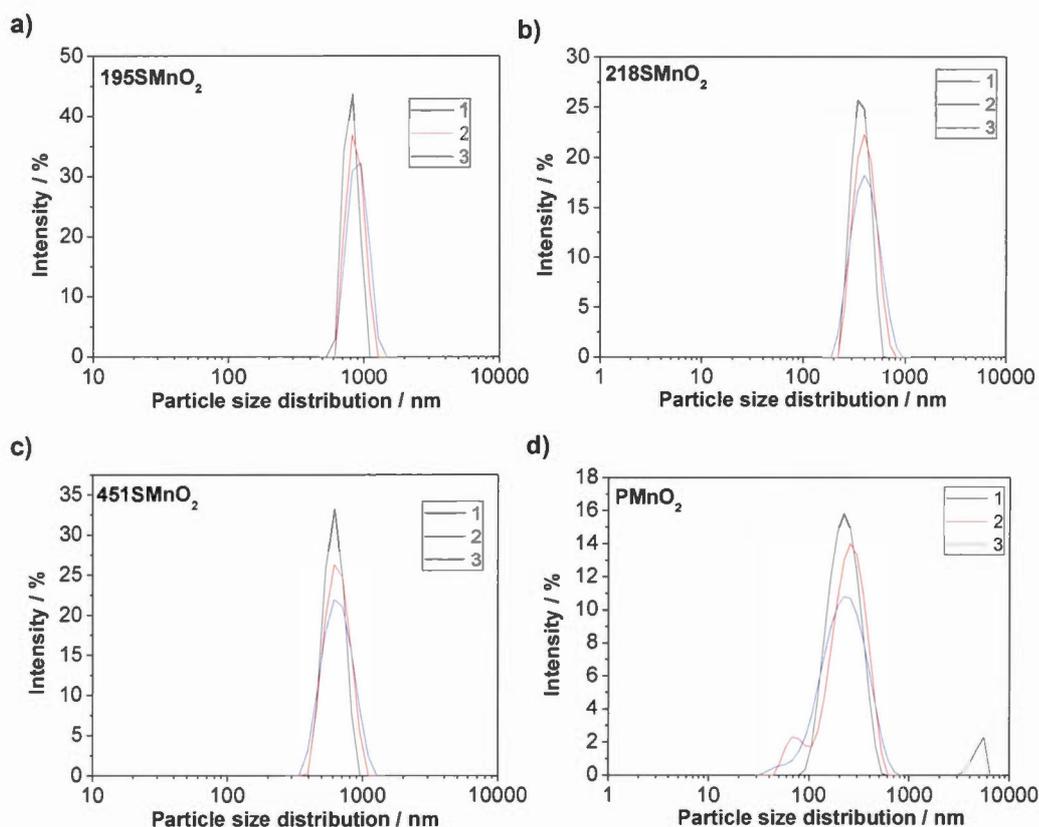


Fig. S2. The scattering intensity-based particle size distribution of the DLS measurements of MnO₂ suspensions: a) 195SMnO₂, b) 218SMnO₂ and c) PMnO₂. Data were recorded 3 times. Each curve (1, 2 and 3) represents the average distribution of 15 measurements.

4.4 Conclusion sur le chapitre

Dans le chapitre I, nous avons démontré que les nanotubes de carbone constituaient le meilleur choix comme additif conducteur parmi la gamme de carbones conducteurs à notre disposition. Ce qui explique son utilisation dans la formulation des électrodes composites de cette étude.

L'idée principale de l'étude présentée dans ce chapitre était de voir si le contrôle d'un des paramètres structuraux des particules de dioxyde de manganèse aurait eu un effet sur son accessibilité électrochimique et conduit à une amélioration de son utilisation. Pour ce faire, des sphères uniformes ont été choisies pour la préparation des électrodes composites, qui ont ensuite été caractérisées par voltamétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

La taille des sphères est dépendante de la concentration de KMnO_4 utilisée au cours de la synthèse.¹⁶³ Il a été observé que la surface spécifique BET des sphères n'est pas reliée à la taille des particules. Les surfaces BET sont supérieures à $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sont en accord avec les travaux de Ching *et al.*¹⁶³ Ces valeurs sont également supérieures à d'autres types de sphères nanostructurées rapportées dans la littérature.^{155, 160, 164-165} Toutefois, elles sont systématiquement inférieures à la valeur obtenue ($\approx 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pour la synthèse de MnO_2 par réaction de précipitation avec KMnO_4 et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.^{15-16, 166} La large surface spécifique est totalement dépendante de la porosité issue de l'agglomération des nanoplaquettes formant les sphères de MnO_2 .

Les mesures de voltamétrie cyclique et d'impédance électrochimique ont montré qu'à basse vitesse de balayage, les performances électrochimiques des électrodes composites sont sensiblement identiques. Ceci suggère que la taille des particules de MnO_2 n'a aucun effet sur les performances électrochimiques des électrodes composites d'épaisseur élevée. Les valeurs de capacités spécifiques

rapportées dans la littérature avec des sphères de quelques nanomètres à quelques microns de diamètre sont dans une gamme de 100 à 200 F g⁻¹.^{155, 160, 164-165} Ces observations peuvent être corrélées à celles faites dans l'article 1, où il a été mentionné que la totalité de l'épaisseur de l'électrode n'est pas électrochimiquement active.¹⁶ Il avait été observé que l'ajout d'additif conducteur dans l'électrode permettait seulement d'élargir la fraction de MnO₂ électrochimiquement accessible proche du collecteur de courant. Le défi majeur reste donc la diffusion des charges (électronique et ionique) dans la masse des particules individuelles de MnO₂.

La différence de rétention de capacité de 80 *versus* 66 % respectivement pour PMnO₂-CNT-PTFE et 451SMnO₂-CNT-PTFE à 100 mV s⁻¹ peut s'expliquer par une meilleure percolation en présence des nanotubes de carbone. Bien que la synthèse proposée par Lee et Goodenough conduit à une large distribution de taille de particules,¹⁵ allant de quelques nanomètres à plusieurs microns pour les agglomérats (*cf.* tableau 4.1), la mesure DLS a révélé des particules possédant un diamètre moyen de l'ordre de 200 nm dans le cas de PMnO₂. Ce qui nous pousse à croire que les faibles performances obtenues avec 451SMnO₂ résultent d'une plus faible surface de contact entre les particules de MnO₂ et le carbone.

CHAPITRE V

OPTIMISATION DE L'ÉLECTRODE COMPOSITE DIOXYDE DE MANGANESE-CARBONE-LIANT

5.1 Introduction

Théoriquement, le dioxyde manganèse est caractérisé par une capacité spécifique supérieure à 1000 F g^{-1} , ce qui en plus de son faible coût et de son caractère vert pour l'environnement, en fait un matériau de choix comme substitut de l'oxyde de ruthénium dans les électrodes de supercondensateurs électrochimiques. Son plus grand désavantage est sa faible conductivité électronique et ionique. Précédemment, nous avons pu observer que l'utilisation d'un additif conducteur permettait d'améliorer les performances électrochimiques de MnO_2 . Par contre, nous avons également vu que l'utilisation de MnO_2 était limitée à son extrême surface ($\approx 900 \text{ nm}$ à 100 mV s^{-1}) et que les ions diffusaient dans une faible portion des particules de l'oxyde métallique proche de la surface ($\approx 6,5 \mu\text{m}$ à 2 mV s^{-1}).¹⁶ Ceci conduit donc à 20 % d'utilisation du matériau actif, car une grande partie de MnO_2 est électrochimiquement inaccessible.

Dans ce chapitre seront présentées différentes stratégies pour tenter d'améliorer l'utilisation électrochimique du dioxyde de manganèse. Les trois premières sections se focalisent sur l'accessibilité de l'électrolyte dans l'électrode composite et la dernière section consiste en l'enrobage de nanosphères de MnO_2 par un revêtement de carbone. Les résultats obtenus seront discutés.

5.2 Effet du cation bivalent sur les performances électrochimiques

5.2.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, les électrodes composites ont été étudiées dans une solution de 0,65 M K_2SO_4 comme électrolyte ; le sulfate de potassium étant l'état de l'art des électrolytes aqueux pour les dispositifs asymétriques carbone/ MnO_2 ^{10, 78}. Généralement, les performances capacitatives de l'oxyde de manganèse sont évaluées dans des électrolytes aqueux à pH neutre, contenant des cations alcalins monovalents tels que K^+ et Na^+ .^{15, 69, 78, 83-84, 92, 122, 155} Il a été démontré, lors de la décharge de MnO_2 , que la réduction de Mn (IV) vers Mn (III) survient avec une insertion simultanée d'un proton (H_3O^+) et/ou l'insertion du cation (C^+) à la surface de l'oxyde métallique donnant lieu à la formation de $MnOOC$.^{11, 89, 96} L'utilisation électrochimique de MnO_2 dans ces électrolytes est de 20 % de la capacité maximale, et suggère que l'accessibilité des cations est limitée à la surface des particules et que ces derniers diffusent très peu dans la masse de MnO_2 .

Mosqueda *et al.* ont rapporté une capacité spécifique pour l'électrode composite de 145 F g^{-1} dans 5 M $LiNO_3$ en comparaison à 122 F g^{-1} dans 0,7 M K_2SO_4 .⁶⁹ L'augmentation de la capacité est attribuée à la grande solubilité et l'intercalation de Li^+ dues à la taille du cation. De plus, la stabilité de cet électrolyte en fait un électrolyte de choix pour un dispositif asymétrique carbone/ MnO_2 . Athouël *et al.* ont également rapporté des performances intéressantes pour une électrode composite à base de MnO_2 dans 5 M $LiNO_3$.¹²⁸

D'autre part, de très bonnes performances électrochimiques ont été rapportées pour MnO_2 dans des électrolytes contenant des cations bivalents et trivalents.¹⁶⁷⁻¹⁷² En 2009, Xu *et al.* ont rapporté des valeurs de capacités par gramme de MnO_2 de 320, 314 et 281 F g^{-1} respectivement dans $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ et $Ba(NO_3)_2$, et ont montré le potentiel de ces électrolytes pour les dispositifs asymétriques.¹⁷² Plus tard, Kumar et Munichandraiah ont rapporté également une augmentation de la capacité de

l'électrode composite à base de MnO_2 dans $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ qui serait due au fait que la valence du cation entraînerait une augmentation de la quantité de charges stockées, dans la mesure où le nombre de sites d'insertion est indépendant de la valence du cation.¹⁶⁸ Le schéma présenté à la figure 5.1 traduit cette idée. La figure 5.1a montre l'insertion d'un cation monovalent causée par le transfert d'un électron lors de la réduction simultanée de Mn (IV) vers Mn (III). En présence du cation bivalent, deux électrons sont simultanément transférés pour compenser l'insertion du cation à valence double (*cf.* figure 5.1b).

Cette section étudie les performances d'électrodes composites dans différents électrolytes. L'effet de la valence du cation sur l'utilisation électrochimique de MnO_2 est également investigué et discuté.

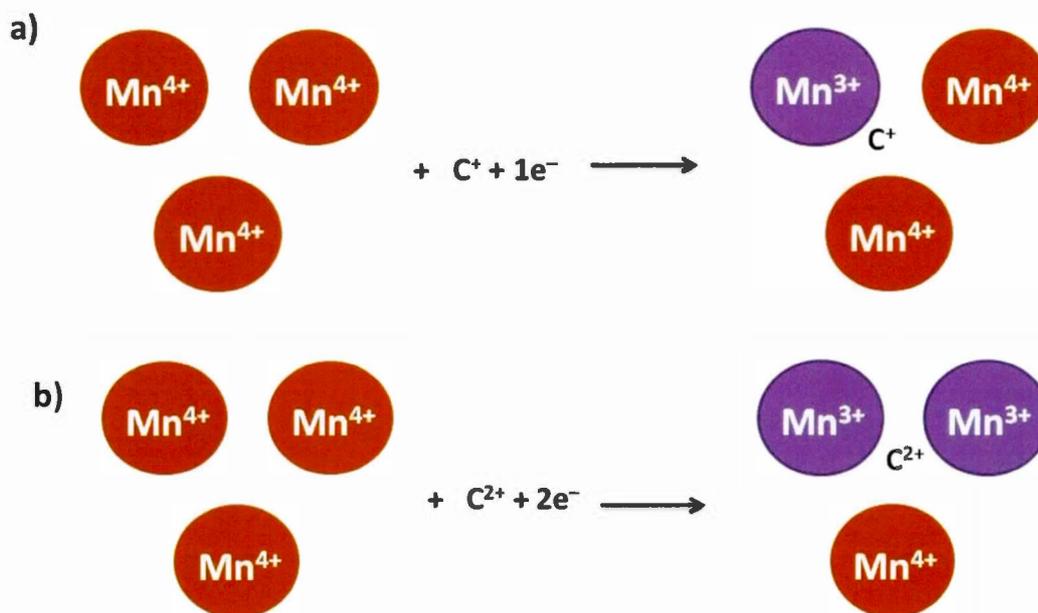


Figure 5.1 Schéma de l'insertion des cations, suivie de la réduction de Mn (IV) en Mn (III) a) cation monovalent C^+ (Li^+ , Na^+ et K^+) et b) cation bivalent (Ca^{2+}). D'après¹⁶⁸.

5.2.2 Partie expérimentale

Les électrolytes 0,65 M K_2SO_4 , 1 M Na_2SO_4 , 5 M $LiNO_3$, 0,5 M $LiNO_3$ et 0,5 M $Ca(NO_3)_2$ ont été préparés par dissolution des sels correspondants (grade ACS) dans de l'eau Nanopure ($18 M\Omega cm^{-1}$, Barnstead Thermo Scientific). Les mesures de conductivité ionique ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre (conductivity meter CDM80) à 20 °C. La poudre de dioxyde de manganèse a été synthétisée selon la méthode proposée par Lee et Goodenough¹⁵, et a conduit à une structure faiblement cristalline. Un film composite est ensuite préparé par mélange mécanique de 60 mg MnO_2 , 30 mg de noir d'acétylène (NA, Alfa Aesar) et 10 mg de liant (PTFE), avec quelques gouttes d'éthanol (ACS). Les électrodes d'épaisseur d'environ 100 μm et de surface géométrique de 0,25 cm^2 ont ensuite été pressées dans un collecteur de courant en acier inoxydable. Les performances électrochimiques de ces électrodes dans les différents électrolytes ont été évaluées par voltamétrie cyclique (VC) et mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VMP3 contrôlé par le logiciel ECLab (BioLogic). La cellule utilisée est un montage à trois électrodes, avec comme électrode de travail, le film composite MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) pressé dans une grille d'acier inoxydable, une électrode de référence Ag/AgCl et une grille de platine comme électrode auxiliaire. Les spectres d'impédance électrochimiques ont été également mesurés dans les différents électrolytes, avec une amplitude sinusoïdale de 10 mV, une variation de fréquence de 0,01 Hz à 100 KHz et des potentiels appliqués variant de 0,0 à 1,0 V vs Ag/AgCl.

5.2.3 Résultats et discussion

5.2.3.1 Mesure de conductivité ionique

La conductivité ionique des différents électrolytes utilisés a été mesurée à 20 °C et est rapportée dans le tableau 1. Les concentrations initiales de K_2SO_4 ,

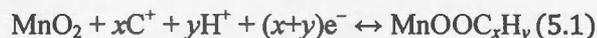
Na_2SO_4 et LiNO_3 ont été choisies proche de leur concentration de solubilité maximale qui est 0,7, 1,4 et 5,0 mol L⁻¹, respectivement. Les valeurs de conductivité ionique mesurées pour 0,65 M K_2SO_4 , 1 M Na_2SO_4 et 5 M LiNO_3 sont en adéquation avec celles rapportées dans la littérature.⁶⁹ Le tableau 5.1 montre qu'au maximum de solubilité à 20 °C, la valeur de conductivité ionique la plus élevée est obtenue pour 5 M LiNO_3 , dont la valeur est de 157 mS cm⁻¹. Les valeurs de conductivité ionique pour 0,65 M K_2SO_4 et 1 M Na_2SO_4 sont respectivement 109 et 92 mS cm⁻¹.^{69, 173} Comme attendu, la conductivité ionique de LiNO_3 diminue avec la concentration. Une valeur de 36 mS cm⁻¹ est mesurée pour 0,5 M LiNO_3 . Bien que cet électrolyte possède la conductivité la plus élevée à concentration maximale, les cations Li^+ sont caractérisés par une plus grosse taille (6 Å) une fois solvatés (*cf.* tableau 5.1.), ce qui pourrait être rédhibitoire à haute vitesse de cyclage. La solution aqueuse de nitrate de calcium, 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a une conductivité ionique de 65 mS cm⁻¹, et la taille des ions Ca^{2+} solvatés est de 5 Å.

Tableau 5.1 Valeurs de la taille des cations (K^+ , Na^+ , Li^+ et Ca^{2+}), de concentrations et de conductivités ioniques pour différents électrolytes aqueux à 20 °C.

Électrolyte	[X] (mol L ⁻¹)	Conductivité littéraire (mS cm ⁻¹)	Conductivité expérimentale (mS cm ⁻¹)	Taille du cation (Å)	
				Cristal	En solution aqueuse
K_2SO_4	0,65	120	109	1,38	3
Na_2SO_4	1,00	92	92	1,02	4
LiNO_3	5,00	200	157	0,69	6
	0,50	40	36		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,50	—	65	0,99	5

5.2.3.2 Voltamétrie cyclique

Le comportement pseudocapacitif des électrodes composites MnO₂-NA-PTFE (60:30:10) dans les différents électrolytes a été étudié par voltamétrie cyclique. La figure 5.2 montre les différents voltamogrammes cycliques obtenus dans 0,65 M K₂SO₄, 1 M Na₂SO₄, 5 M LiNO₃, 0,5 M LiNO₃ et 0,65 M Na₂SO₄. Les voltamogrammes cycliques présentés sont le 10^e cycle qui correspond à une réponse électrochimique stable de l'électrode composite. Il est reconnu que les électrolytes à base de sulfate et de nitrate démontrent une bonne stabilité électrochimique à haut potentiel en comparaison des chlorures par exemple.⁶⁹ Les voltamogrammes cycliques obtenus en présence de cations monovalents (K⁺, Na⁺ et Li⁺) présentent une forme quasi rectangulaire typique du comportement pseudocapacitif de l'oxyde de manganèse (cf. figure 5.2a). Rappelons que dans les électrolytes aqueux, le mécanisme de stockage des charges des électrodes à base de dioxyde de manganèse repose sur les processus d'adsorption/désorption et/ou d'insertion/désinsertion des cations de l'électrolyte dans la masse de MnO₂ selon la réaction suivante :^{10-11, 83}



avec C⁺ représentant un cation alcalin. Ainsi, les faibles vagues observées sur le VC de MnO₂-NA-PTFE dans 5 M LiNO₃ à environ 0,5 et 0,38 V respectivement durant l'oxydation et la réduction correspondraient à la désinsertion des ions Li⁺ occurrents lors de la charge et l'insertion durant la décharge.⁶⁹ Pour une plage de potentiel $\Delta V = 1$ V, à 2 mV s⁻¹, la charge voltamétrique, qui correspond à l'aire du voltamogramme cyclique, est plus grande pour LiNO₃ en comparaison à K₂SO₄ et Na₂SO₄. La capacité spécifique de l'électrode composite est supérieure dans 5 M LiNO₃. Ces observations sont en adéquation avec la littérature.^{69, 128} Par ailleurs, il a été rapporté que malgré la faible solvatation des cations K⁺ et Na⁺ en comparaison à Li⁺ qui conduit à des plus petites tailles pour K⁺ et Na⁺ (cf. tableau 5.1), Li⁺ s'insère plus facilement dans la structure de MnO₂; probablement dû à la perte de sa sphère de solvatation qui

survient avant l'insertion.^{69, 174-176} L'écart entre les voltamogrammes cycliques peut donc s'expliquer par une intercalation favorable des ions Li^+ en comparaison des ions K^+ et Na^+ et d'autre part par la conductivité ionique élevée de la solution 5 M LiNO_3 (cf. tableau 5.1).

La figure 5.2b présente le voltamogramme cyclique à 2 mV s^{-1} de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pour deux fenêtres de potentiel différentes, soit en trait plein (-0,1 à 0,9 V) et en pointillés (0,1 à 1,15 V). Lorsque l'électrode est cyclée entre -0,1 et 0,9 V, il est possible d'observer l'apparition de vagues redox. La vague cathodique qui débute à environ 0,1 V correspond probablement au début de la réduction de Mn(III) vers Mn(II) par formation de Mn(OH)_2 .¹⁶⁹ Deux vagues anodiques sont observées à 0,3 et 0,58 V qui pourraient être associées à la désorption des protons de Mn(OH)_2 et de MnOOH successivement, puis la désinsertion de Ca^{2+} lors de la charge, respectivement. Dans ce cas, le stockage des charges a une contribution faradique. Lorsque l'électrode est cyclée sur une fenêtre plus positive (0,1 à 1,15 V), le voltamogramme obtenu est quasi rectangulaire et donc typique du comportement pseudocapacitif de MnO_2 .¹⁶⁸ Il y a donc une insertion rapide et réversible de Ca^{2+} dans la structure du manganèse, donnant lieu à un voltamogramme quasi rectangulaire. La limite positive de 1,15 V a été choisie avant le début de la zone d'évolution de l'oxygène. La large fenêtre de 1,05 V obtenue ici pour une électrode composite à base de MnO_2 serait intéressante pour l'utilisation de cet électrolyte dans les supercondensateurs asymétriques carbone/ MnO_2 . D'ailleurs, Xu et *al.* ont rapporté une densité d'énergie de 21 Wh kg^{-1} à $0,3 \text{ A g}^{-1}$ pour un système asymétrique carbone/ MnO_2 .¹⁷² Il faut tout de même noter que l'électrode de MnO_2 a été utilisée sur une plage de potentiel de -0,1 à 1 V dans leur étude.

Les figures 5.2c et d comparent la réponse électrochimique de l'électrode composite dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 0,5 M LiNO_3 à 2 mV s^{-1} . Comme attendu, le

voltamogramme cyclique conserve sa forme quasi rectangulaire dans 0,5 M LiNO_3 . Les voltamogrammes cycliques dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont présentés pour les différentes gammes de stabilité de potentiel. La forme des voltamogrammes cycliques est très similaire dans LiNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lorsque l'électrode est cyclée entre 0,1 et 1,15 V en présence du cation bivalent (Ca^{2+}) (cf. figure 5.2d). La charge voltamétrique est quasiment identique pour les électrodes dans les différents électrolytes à la figure 5.2d. Contrairement à la figure 5.2d, plus de charges sera stocké en raison de la contribution faradique dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (cf. figure 5.2c).

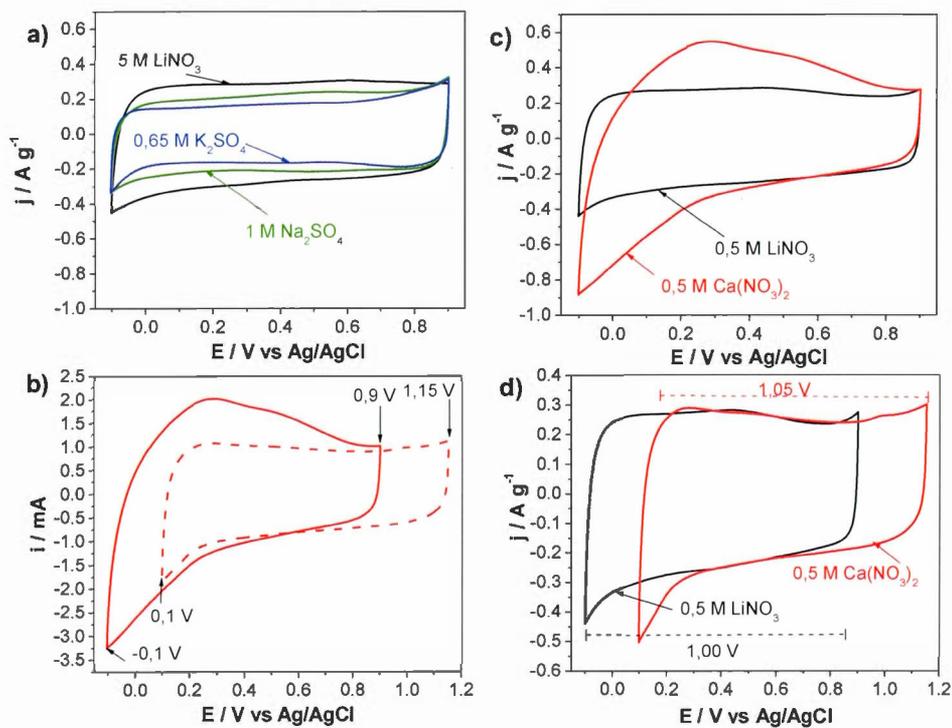


Figure 5.2 Voltamogrammes cycliques à 2 mV s^{-1} de $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) dans : a) 5 M LiNO_3 , 1 M Na_2SO_4 et 0,65 M K_2SO_4 ; b) 0,5 M LiNO_3 et 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; c) 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; et d) 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 0,5 M LiNO_3 .

La capacité d'une électrode est calculée d'après :

$$C = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (5.2)$$

avec C la capacité en $F\ g^{-1}$, Q la charge cathodique en C , ΔV la fenêtre de potentiel et m la masse de l'électrode. La capacité par masse de matière active est calculée d'après :

$$C_{MnO_2} = \frac{C - yC_{NA}}{x} \quad (5.3)$$

avec C_{MnO_2} la capacité de l'oxyde métallique en $F\ g^{-1}$, C_{NA} la capacité du noir d'acétylène qui est entre 5 et 7 $F\ g^{-1}$ dans $LiNO_3$, K_2SO_4 et Na_2SO_4 et 10 $F\ g^{-1}$ dans $Ca(NO_3)_2$; x et y étant respectivement les pourcentages massiques de MnO_2 et NA. Les valeurs de capacité spécifiques répertoriées au tableau 5.2 et tracées en fonction de la vitesse de balayage à la figure 5.3. Le tableau 5.2 donne les valeurs de capacité spécifique à 2 et 100 $mV\ s^{-1}$ pour l'électrode (C) et également par masse de matière active (C_{MnO_2}), ainsi que la rétention de capacité à 100 $mV\ s^{-1}$.

Tableau 5.2 Capacités spécifiques de l'électrode composite dans différents électrolytes.

MnO ₂ -NA-PTFE (60:30:10)								
Électrolyte	Concentration (mol L ⁻¹)	Potentiel (V vs Ag/AgCl)	C à	C à	Rétention de C entre 2 et 100 mV s ⁻¹ (%)	C _{MnO₂} *	C _{MnO₂} *	
			2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)		à 2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	à 100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	
K ₂ SO ₄	0,65	-0,1-0,9	103	49	48	169	79	
Na ₂ SO ₄	1,00	-0,1-0,9	112	41	37	183	67	
LiNO ₃	5,00	-0,1-0,9	136	47	35	224	76	
LiNO ₃	0,50	-0,1-0,9	126	57	45	210	94	
Ca(NO ₃) ₂	0,50	-0,1-0,9	187	63	34	311	104	
		+0,1-1,15	123	55	45	204	91	

*C_{MnO₂}** calculée par masse de matière active.

Comme attendu la capacité spécifique diminue avec la vitesse de balayage dans les différents électrolytes (figures 5.31a à f). En raison de la faible conductivité ionique et électronique de MnO₂, la diffusion des ions dans la porosité de l'électrode composite est limitée et la quantité de charges diminue subséquentement à haute vitesse de balayage.

La figure 5.3a compare les capacités des électrodes dans les électrolytes à leur maximum de solubilité. La capacité la plus élevée est obtenue avec 5 M LiNO₃ entre 2 et 50 mV s⁻¹ (cf. figure 5.3a). À 2 mV s⁻¹ les capacités pour l'électrode composite sont 103, 112 et 136 F g⁻¹ respectivement dans 0,65 M K₂SO₄, 1 M Na₂SO₄ et 5 M LiNO₃ (cf. tableau 5.2). Ces valeurs de capacités spécifiques sont en accord avec celles rapportées par Mosqueda *et al.*,⁶⁹ bien que légèrement plus faibles. La légère différence observée avec la littérature⁶⁹ est probablement due aux erreurs de mesures expérimentales. Au-delà de 50 mV s⁻¹, la perte de capacité de l'électrode enregistrée dans 5 M LiNO₃ (65 %) est plus grande que 0,65 M K₂SO₄ (cf. tableau 5.2), possiblement en raison de la grande taille des cations solvatés Li⁺ par rapport aux

ions K^+ (cf. tableau 5.1). Bien qu'à faible vitesse de balayage Li^+ perdrait sa sphère de solvation pour favoriser son insertion dans la structure de l'oxyde de manganèse,¹⁷⁵ cela n'est probablement pas le cas à haute vitesse de balayage.

Le profil d'évolution des capacités spécifiques C_{MnO_2} par masse de MnO_2 de l'électrode en fonction de la vitesse de balayage pour les trois électrolytes est rapporté à la figure 5.3b et est identique à celui par masse totale de l'électrode composite (cf. figure 5.3a). En effet, la contribution associée à la capacité de double couche C_{NA} du noir de carbone utilisé comme additif conducteur est très négligeable. Indépendamment de l'électrolyte, la conductivité électronique est la même d'une électrode à l'autre. Ainsi, l'accessibilité électrochimique du MnO_2 dans l'électrode composite est uniquement affectée par la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface du dioxyde de manganèse. Une valeur de 224 F g^{-1} (cf. tableau 5.2) a été trouvée pour C_{MnO_2} dans 5 M LiNO_3 , supérieure aux capacités spécifiques dans $0,65 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ et $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ en raison de la grande conductivité de Li^+ et de son insertion favorisée à basse vitesse de balayage.⁶⁹ Néanmoins, ces valeurs restent dans la gamme de 20 % d'utilisation électrochimique de MnO_2 , comme il est largement rapporté dans la littérature pour les électrodes composites à base de poudres de MnO_2 .^{9, 12, 83}

Les figures 5.3c à f comparent l'évolution de la capacité spécifique calculée pour l'électrode composite et aussi calculée par masse de MnO_2 , dans $0,5 \text{ M LiNO}_3$ et $0,5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$. Les valeurs de capacités spécifiques sont également rapportées dans le tableau 5.2.

Une première série de mesure a été réalisée dans une même gamme de potentiel pour les deux électrolytes, soit entre $-0,1$ et $0,9 \text{ V}$. Comme attendue, la capacité spécifique dans les deux électrolytes diminue avec la vitesse de balayage. À basse vitesse de balayage la capacité spécifique dans $0,5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ est largement supérieure à celle dans $0,5 \text{ M LiNO}_3$, les valeurs calculées pour l'électrode composite

étant respectivement 187 et 126 F g⁻¹. Cette différence de capacité provient de la contribution faradique observée sur les voltammogrammes cycliques dans 0,5 M Ca(NO₃)₂ en comparaison à l'électrolyte 0,5 M LiNO₃ (cf. figure 5.2c). La conductivité ionique étant très proche entre les deux électrolytes, elle ne devrait pas affecter la capacité spécifique, il en est de même pour la taille des cations solvatés (cf. tableau 5.1).

L'utilisation électrochimique de l'oxyde métallique en présence du cation bivalent a été évaluée en calculant la capacité par masse de MnO₂ (C_{MnO_2}). La figure 5.3d compare l'évolution de C_{MnO_2} entre 2 et 200 mV s⁻¹ dans les deux électrolytes. Une valeur de 310 F g⁻¹ a donc été obtenue dans 0,5 M Ca(NO₃)₂ (cf. tableau 5.2). Xu *et al.* ont étudié les performances électrochimiques de MnO₂ en utilisant des électrolytes contenant différents cations bivalents (Mg²⁺, Ca²⁺ et Ba²⁺) et les comparent à celles obtenues dans NaNO₃. Similairement, les auteurs trouvent des valeurs supérieures dans Ca(NO₃)₂ et attribuent la différence observée à Ca²⁺.¹⁷¹⁻¹⁷² Ils rapportent une valeur de 320 F g⁻¹ à 2 mV s⁻¹ pour une électrode composite MnO₂-NA-PTFE (60 :30 :10) dans 0,1 M Ca(NO₃)₂.¹⁷² À priori, la valeur de capacité spécifique mesurée pour MnO₂ dans notre étude est très proche de celle de la littérature¹⁷¹⁻¹⁷². Cependant, il faut noter que les auteurs rapportent cette valeur pour une plage de potentiel comprise entre 0,1 et 0,7 V vs SCE.

Plus tard, une étude similaire de Kumar et Munichandraiah a également attribué l'augmentation de capacité à l'insertion des cations bivalents dans la structure de MnO₂ amorphe.¹⁶⁸ Les performances électrochimiques de l'électrode composite MnO₂-C-PTFE (70 :20 :10) ont été évaluées sur une fenêtre de stabilité de 0,2 à 1,0 V vs SCE avec 0,1 M Mg(NO₃)₂ comme électrolyte. Une capacité C_{MnO_2} de 211 F g⁻¹ est rapportée comparativement à 325 F g⁻¹ par Xu *et al.*¹⁷² pour le même électrolyte.

Le mécanisme de stockage des charges est principalement dominé par l'insertion des cations à la surface des particules de MnO_2 , en raison du caractère amorphe de l'oxyde métallique.¹⁶⁸ Ce qui signifie qu'à l'arrivée des cations à la surface des particules de l'oxyde, ceux-ci se concentrent à la surface, mais ne diffusent pas dans la masse de MnO_2 , d'où le large écart des valeurs de capacités obtenues expérimentalement avec la valeur théorique pour MnO_2 .

D'après les auteurs, en assumant que le nombre de sites disponibles pour l'insertion des cations reste inchangé indépendamment de la valence des cations, l'insertion d'un cation bivalent va pouvoir contrebalancer simultanément le gain de deux électrons lors de la réduction de Mn (IV) en Mn (III) en comparaison au cation monovalent.¹⁶⁸ Finalement, à concentration égale entre un électrolyte comportant des cations monovalents ou bivalents, la quantité de charges stockées devrait doubler dans le voisinage des sites d'adsorption des cations bivalents (*cf.* figure 5.1b). Ce qui expliquerait en partie l'augmentation de capacité. Cependant, la différence de capacités spécifiques mesurées en présence de Mg^{2+} et Na^+ n'est pas doublée dans leur étude.^{168, 171-172}

Dans la mesure où l'électrode composite MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) démontre un comportement pseudocapacitif sur une plage de potentiel comprise entre 0,1 et 1,15 V dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, une seconde mesure de l'évolution de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage a été réalisée dans ces conditions. Les capacités obtenues dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sont comparées à celles résultantes de l'étude voltamétrique dans 0,5 M LiNO_3 entre -0,1 et 0,9 V et sont présentées aux figures 5.3e et f, et également dans le tableau 5.2.

Premièrement, la valeur de 204 F g^{-1} pour C_{MnO_2} dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entre 0,1 et 1,15 V est du même ordre de grandeur que la valeur rapportée par Kumar et Munichandraiah pour leur électrode composite à base de MnO_2 amorphe dans 0,1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ sur la plage de potentiel d'un comportement pseudocapacitif typique.¹⁶⁸

De plus, l'écart entre les capacités spécifiques mesurées en présence de Ca^{2+} et de Na^+ dans notre étude, est en accord avec celui mesuré entre Mg^{2+} et Na^+ dans les travaux de Kumar et Munichandraiah.

Deuxièmement les courbes de l'évolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage dans 0,5 M LiNO_3 et 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ sont présentés à la figure 5.3e et f. De façon intéressante, les deux courbes sont presque impeccablement superposées (cf. figure 5.3e et f). En effet, les valeurs de capacités obtenues sont similaires à basse et haute vitesse de balayage (cf. tableau 5.2), soit 210 et 204 F g^{-1} respectivement dans 0,5 M LiNO_3 et 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ à 2 mV s^{-1} pour C_{MnO_2} . À 100 mV s^{-1} , elles sont respectivement 94 et 91 F g^{-1} .

Finalement, à conductivité ionique et taille des cations identiques, la valence du cation ne semble pas avoir d'effet sur l'utilisation électrochimique de l'oxyde de manganèse comme démontré par les valeurs de capacités spécifiques et de rétention de la capacité à 100 mV s^{-1} similaires, mesurées dans 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ et 0,5 M LiNO_3 . Cela est vrai uniquement lorsque l'électrode présente un comportement pseudocapacitif dans la zone de stabilité de potentiel dans les différents électrolytes (cf. figure 5.2d). Ainsi, à la surface de l'oxyde métallique, c'est le nombre de sites actifs pour la réduction de Mn (IV) en Mn (III) qui est limitant et celui-ci est invariant quelque soit la nature du cation. La différence des valeurs de capacité spécifique va dépendre de la facilité à laquelle le cation diffusera dans la masse de MnO_2 . Néanmoins, la capacité spécifique C_{MnO_2} la plus élevée est de 310 F g^{-1} , obtenue dans 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ entre -0,1 et 0,9 V vs Ag/AgCl.

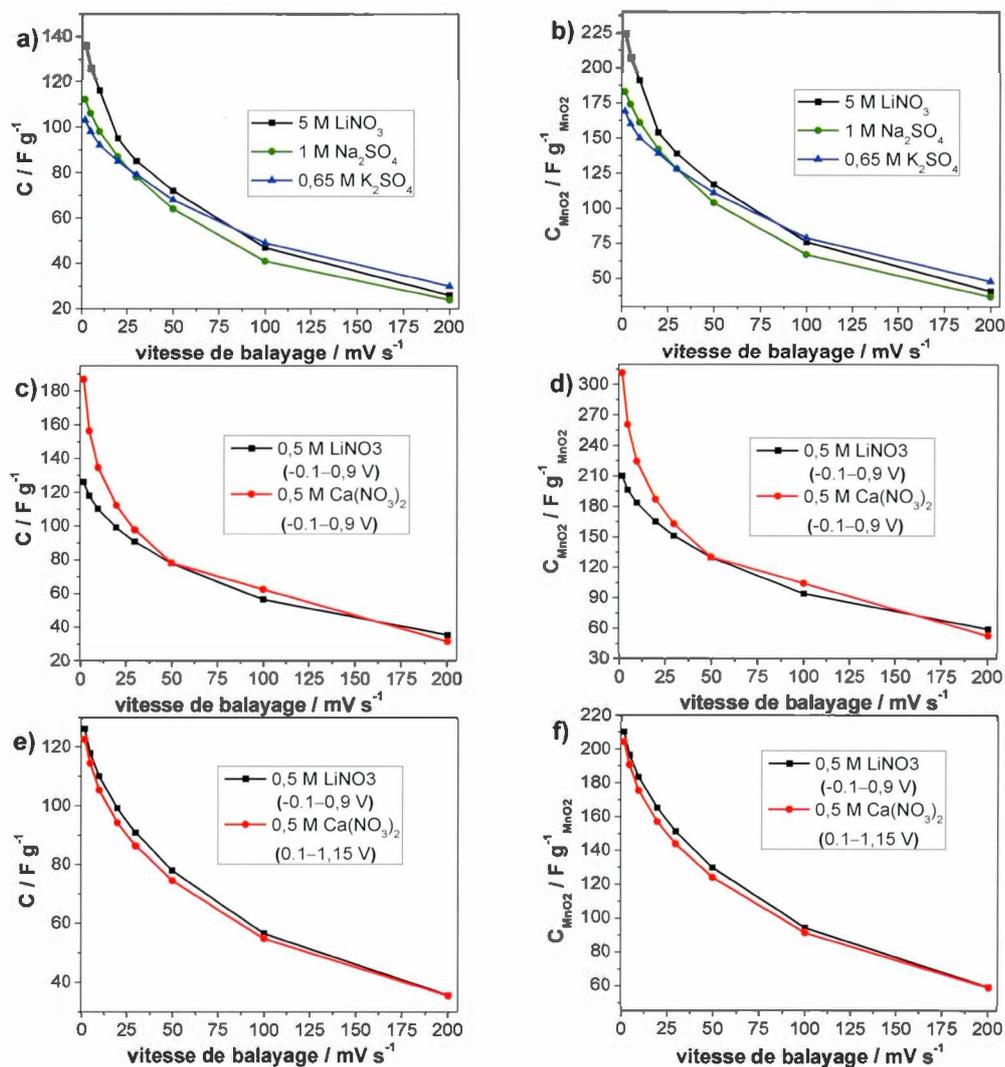


Figure 5.3 Évolution de la capacité spécifique dans différents électrolytes (a, c et e) pour l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ et (b, d et f) par masse de matière active C_{MnO_2} .

5.2.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure 5.4 représente les diagrammes de Nyquist de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ dans les différents électrolytes qui montrent la même forme, à savoir un demi-cercle dans la région des hautes fréquences, et une remontée linéaire à basse fréquence. Le traitement des spectres d'impédance s'est fait en considérant le circuit RC équivalent de Randles (voir chapitre II).

La résistance interne R_s et la résistance de transfert de charge R_{tc} , obtenus à partir des diagrammes de Nyquist sont rapportées dans le tableau 5.3 pour les différents électrolytes. Il y a très peu de variation au niveau de R_s entre les différents électrolytes (1,1 Ω) comme démontré dans le tableau 5.3. La variation de R_{tc} pour les différents électrolytes est cohérente avec les observations faites dans la littérature.¹⁷¹ Il est donc attendu que la résistance de transfert de charge augmente avec la taille du cation solvaté. Cependant pour 5 M LiNO_3 c'est l'inverse qui est observé. En effet, R_{tc} est plus faible dans 5 M LiNO_3 bien que dans cette étude la taille des cations Li^+ est la plus grande. Cela pourrait s'expliquer par l'insertion favorisée des Li^+ dans MnO_2 après avoir perdu leur sphère de solvation. Dans ce cas, cette hypothèse est en contradiction avec les mesures effectuées dans 0,5 M LiNO_3 .

Les figures 5.4a et 5.4b comparent les spectres d'impédance électrochimique obtenus respectivement dans 0,5 M LiNO_3 et dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pour des potentiels appliqués de 0,0 ; 0,4 ; 0,8 ; 0,9 et 1,0 V. Dans le cas de 0,5 M LiNO_3 , les diagrammes de Nyquist sont similaires au niveau de la forme pour les différents potentiels, avec des résistances de transfert de charge similaires pour les potentiels allant de 0,4 à 1,0 V. La droite observée dans la région des basses fréquences est typique d'une remontée capacitive. La légère déviation de l'angle de 90° théorique résulte de la large distribution de la taille des pores de l'électrode composite (cf. figure 5.4a).¹⁷⁷ À 0,0 V, il s'agit de la limite négative de la fenêtre de stabilité de MnO_2 dans 0,5 M LiNO_3 , d'où il est possible d'observer une augmentation de R_{tc} .

Dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, les diagrammes de Nyquist sont relativement similaires (cf. figure 5.4b), excepté pour 0,0 V où la pente de la droite dans la région des basses fréquences est plus proche de 45° que de 90° . On se rapproche donc d'une diffusion de Warburg. Il s'agirait possiblement d'une réaction faradique, comme le montre le voltamogramme cyclique lorsque l'électrode est cyclée entre -0,1 et 0,9 V (cf. figure 5.2b).

Les figures 5.4c et d comparent les diagrammes de Nyquist enregistrés pour un potentiel appliqué de 0,4 V vs Ag/AgCl dans les différents électrolytes. Les diagrammes sont typiques de matériaux pseudocapacitifs.

Tableau 5.3 Valeurs calculées de R_s , R_{tc} , C_{dl} et C_s à partir des courbes de Nyquist.

Électrolyte	Concentration (mol L^{-1})	Potentiel (V vs Ag/AgCl)	$\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE (60:30:10)}$					
			R_s	(Ω)	R_{tc}	(Ω)	C_{dl}	C_s
						(mF)	(F g^{-1})	
K_2SO_4	0,65	0,4	1,4		2,1		0,09	108
Na_2SO_4	1,00	0,4	1,6		2,1		0,02	106
LiNO_3	5,00	0,4	1,2		0,6		0,06	139
LiNO_3	0,50	0,4	1,1		6,7		0,19	100
		0,8	1,1		5,6		0,23	105
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,50	0,4	1,0		2,7		0,10	140
		0,8	1,0		2,5		0,16	103

Les valeurs de capacités de double couche C_{dl} pour l'électrode composite sont données dans le tableau 5.3. Ces valeurs sont plus faibles que celles rapportées dans la littérature.¹⁷¹⁻¹⁷² Les valeurs à 0,4 V entre les différents électrolytes sont du même ordre de grandeur sauf pour 0,5 M LiNO_3 et 1 M Na_2SO_4 . En l'absence de corrélation entre ces valeurs, il est difficile de tirer une conclusion sur l'effet des cations sur la capacité de double couche évaluée ici. Par ailleurs, ces valeurs ne tiennent pas compte de la surface réelle des électrodes, ce qui rend d'autant plus difficile la comparaison avec la valeur théorique de la capacité de double couche qui est de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$.

Typiquement, les valeurs de C_s sont en adéquation avec les valeurs de capacités spécifiques mesurées à partir des voltammogrammes cycliques pour l'électrode composite ; bien que plus faibles avec la spectroscopie d'impédance. Parmi les trois électrolytes de concentration équivalant à la solubilité maximale, la capacité la plus élevée est obtenue avec 5 M LiNO_3 (139 F g^{-1}). Ce qui concorde avec la voltamétrie cyclique. Pour 0,5 M LiNO_3 , la capacité reste quasi identique (100 F g^{-1}) à 0,4 et 0,8 V vs Ag/AgCl caractéristique de l'évolution linéaire de la charge avec le potentiel pour un comportement pseudocapacitif. Cependant pour 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, les valeurs de capacités sont différentes à des potentiels de 0,4 V (140 F g^{-1}) et 0,8 V (103 F g^{-1}). À 0,4 V, cette valeur concorde avec la capacité gravimétrique obtenue par voltamétrie cyclique lorsque l'électrode est cyclée entre -0,1 et 0,9 V dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

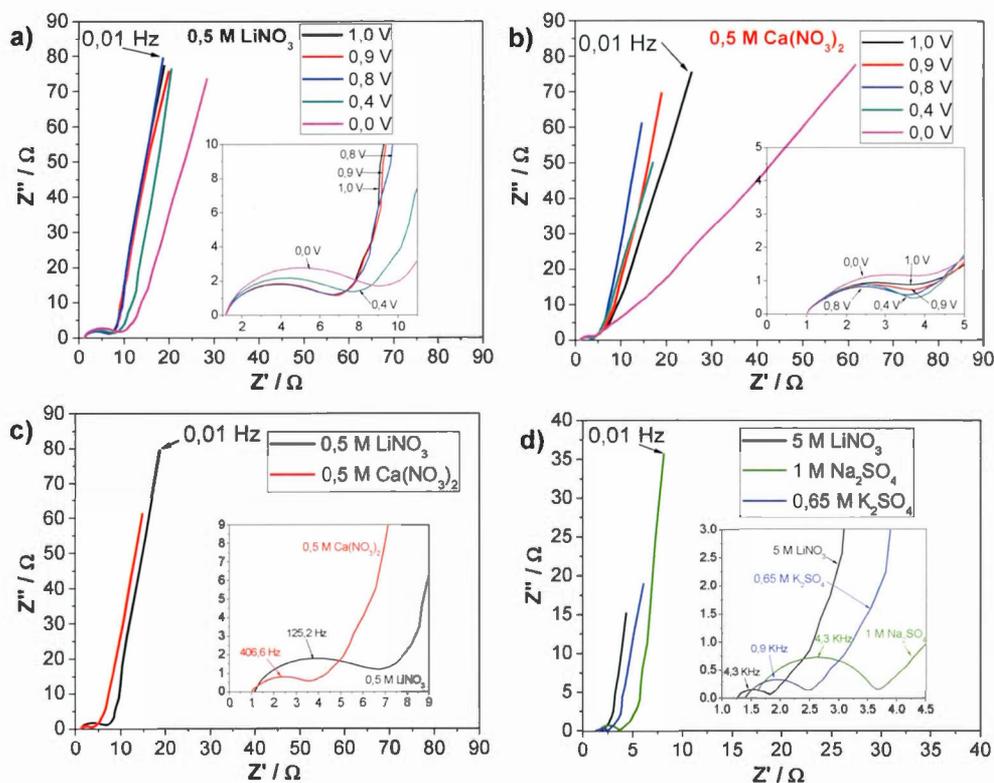


Figure 5.4 Diagrammes de Nyquist de $\text{MnO}_2\text{-AB-PTFE}$ (60 :30 :10) pour :
 a) à différents potentiels dans 0,5 M LiNO_3 ; b) à différents potentiels dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; c) à 0,4 V dans 0,5 M LiNO_3 et 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;et d) à 0,4 V dans 5 M LiNO_3 , 1 M Na_2SO_4 et 0,65 M K_2SO_4 .

5.2.4 Conclusion

L'utilisation électrochimique du dioxyde de manganèse a été évaluée dans des électrolytes contenant des cations monovalents ou bivalents. Une première série d'expériences a comparé les performances électrochimiques de MnO_2 en présence de K^+ , Na^+ et Li^+ . Pour des conductivités ioniques élevées et des concentrations au maximum de solubilité, MnO_2 présente une capacité maximale de 224 F g^{-1} dans 5 M

LiNO_3 . La large solubilité des sels de lithium associée à l'insertion favorable de Li^+ au niveau des sites d'adsorption de MnO_2 , entraîne une meilleure utilisation de l'oxyde métallique. À haute vitesse de balayage, la diffusion des ions étant limitée, les capacités entre les différents électrolytes sont équivalentes.

La seconde partie a comparé les performances dans LiNO_3 et $\text{Ca(NO}_3)_2$ pour des concentrations et des conductivités équivalentes. L'hypothèse de départ étant que le cation bivalent compenserait le gain de deux électrons lors de la réduction de Mn (IV) en Mn (III). Le nombre de charges stockées en présence de Ca^{2+} devrait doubler en comparaison à Li^+ . Sur une plage de potentiel de -0,1 à 0,9 V, la capacité spécifique de MnO_2 est 311 et 210 F g^{-1} respectivement dans 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ et 0,5 M LiNO_3 . Cependant, l'électrode ne démontre pas un caractère purement pseudocapacitif dans 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$. La contribution faradique observée résulte probablement d'une adsorption des protons de l'électrolyte qui entraîne la réduction de Mn (III) en Mn (II) (Mn(OH)_2) pour la vague cathodique à partir de 0,1 V ; et en oxydation, le dépôt de MnO_2 suit de la désinsertion de Ca^{2+} . Un comportement pseudocapacitif typique est observé entre 0,1 et 1,15 V dans 0,5 M $\text{Ca(NO}_3)_2$ comme démontré par la forme quasi rectangulaire des voltamogrammes. De façon intéressante, la capacité de MnO_2 évaluée sur cette plage de potentiel est identique à celle mesurée avec 0,5 M LiNO_3 . Ainsi, pour des tailles de cations identiques, des concentrations et des conductivités similaires, la valence du cation n'a pas de réel effet sur l'utilisation électrochimique de MnO_2 . Donc, à la surface de l'oxyde métallique, c'est le nombre de sites actifs pour la réduction de Mn (IV) en Mn (III) qui est limitant et celui-ci est invariant quelque soit la nature du cation. La capacité spécifique va également dépendre de la facilité à laquelle le cation diffusera dans la masse de MnO_2 .

La fenêtre de stabilité de 1,05 V est intéressante pour l'utilisation de cet électrolyte dans les dispositifs asymétriques carbone/ MnO_2 . En effet Xu *et al.* ont montré la stabilité de ce système sur 5000 cycles de charge/décharge.¹⁷²

5.3 Modification de la porosité de l'électrode composite par NH_4HCO_3

5.3.1 Introduction

Récemment, Singh et *al.* ont proposé une méthode peu coûteuse pour augmenter l'interconnectivité entre les pores d'une électrode poreuse par utilisation de motifs à base de sels de bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3), entraînant une amélioration des performances à haute vitesse de cyclage.¹⁷⁸ Une rétention de 90 % de la charge à une vitesse de 5C (temps de charge = 12 min) pour une électrode modifiée de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour les batteries au lithium. Le NH_4HCO_3 a un point de fusion à 41,9 °C et se décompose en NH_3 (g), CO_2 (g) et H_2O (g) dont les diamètres moléculaires sont respectivement 0,33, 0,33 et 0,28 nm ; ce qui affectera possiblement les micropores. L'effet de l'accessibilité des ions dans les pores des matériaux d'électrode pour les supercondensateurs électrochimiques ayant été largement discuté dans la littérature,^{58, 63, 130, 179} nous nous sommes intéressés à cette nouvelle approche et avons essayé de déterminer dans quelle mesure la porosité créée par NH_4HCO_3 pourrait améliorer les performances électrochimiques d'une électrode composite MnO_2 -C-PTFE. La figure 5.5 schématise la formation du réseau poreux attendu pour faciliter la diffusion des ions dans le film composite.

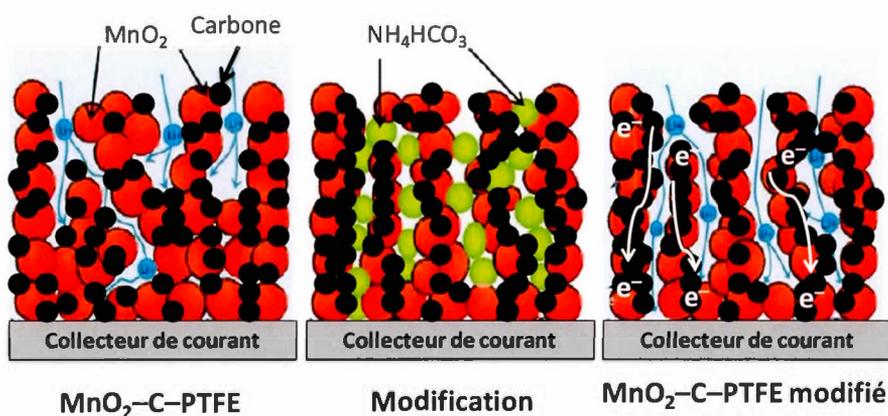


Figure 5.5 Création d'un réseau poreux dans un film composite par utilisation de motifs à base de NH_4HCO_3 . D'après¹⁷⁸.

5.3.2 Partie expérimentale

La poudre de dioxyde de manganèse a été synthétisée selon la méthode proposée par Lee et Goodenough¹⁵. Un film composite modifié est ensuite préparé par mélange mécanique de 60 mg MnO_2 , 30 mg de noir d'acétylène (NA, Alfa Aesar), 10 mg de liant (PTFE) et 20 mg de bicarbonate d'ammonium, avec quelques gouttes d'éthanol (ACS). Le NH_4HCO_3 est utilisé comme motif pour la création d'une nouvelle porosité dans le film composite. Une fois le film obtenu, il est ensuite traité thermiquement à 90 °C sous air, pendant 6 h afin de décomposer le NH_4HCO_3 . À titre de comparaison, un film composite sans ajout de bicarbonate d'ammonium a également été préparé. Les propriétés physique et morphologique des films ont été caractérisées par mesure de conductivité 4-pointes, diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage et mesure de surface spécifique BET. Deux électrodes de 0,25 cm² avec une masse de composite de 2 mg et 90 µm d'épaisseur sont pressées dans un collecteur de courant en inox, puis caractérisées par voltamétrie cyclique dans 0,5 M LiNO_3 . Une électrode Ag/AgCl et une grille de platine sont respectivement utilisées comme électrode de référence et contre-électrode.

5.3.3 Résultats et discussion

5.3.3.1 Diffraction des rayons-X

Le diffractogramme des rayons-X des films composites MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) modifié et non modifié est présenté à la figure 5.6. À 90 °C, MnO_2 n'est pas affecté. La figure 5.6 montre également le diffractogramme de MnO_2 -NA-PTFE avec NH_4HCO_3 avant le traitement thermique. Ce dernier diffère des deux premiers diffractogrammes par la présence d'un pic à $2\theta = 25^\circ$, caractéristique du plan (200) du NH_4HCO_3 .¹⁷⁸ L'absence de ce pic pour l'électrode composite traduit la disparition de NH_4HCO_3 dans l'électrode composite après le traitement thermique.

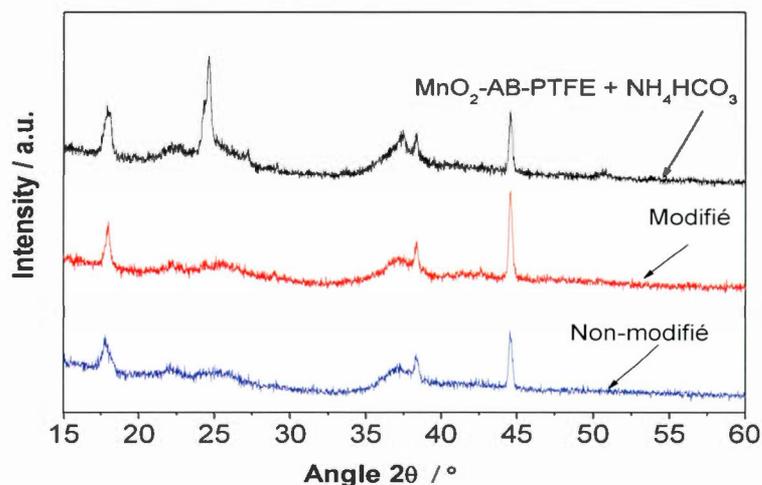


Figure 5.6 Diffractogramme des rayons-X pour les différents films composites.

5.3.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB de MnO₂-NA-PTFE modifié et non modifié sont présentées pour deux grossissements différents à la figure 5.7. À fort grossissement, la surface des deux électrodes composites apparaît homogène et suppose une bonne dispersion de la matière active et de l'additif conducteur dans l'électrode (*cf.* figures 5.7a et b). À plus faible grossissement, la porosité des électrodes est visible (*cf.* figures 5.7c et d). Il est possible de distinguer les particules de carbone et de dioxyde de manganèse à la surface des deux électrodes. Les particules de MnO₂ varient en taille, en raison de la formation d'agrégats lors de la synthèse de MnO₂.^{16, 166} La figure 5.7c ne permet pas d'observer la présence de carbone autour des grosses particules de MnO₂, ce qui peut affecter la formation d'un réseau conducteur au sein du film composite. Néanmoins, aucune différence majeure n'est observée sur la morphologie à la surface des deux films.

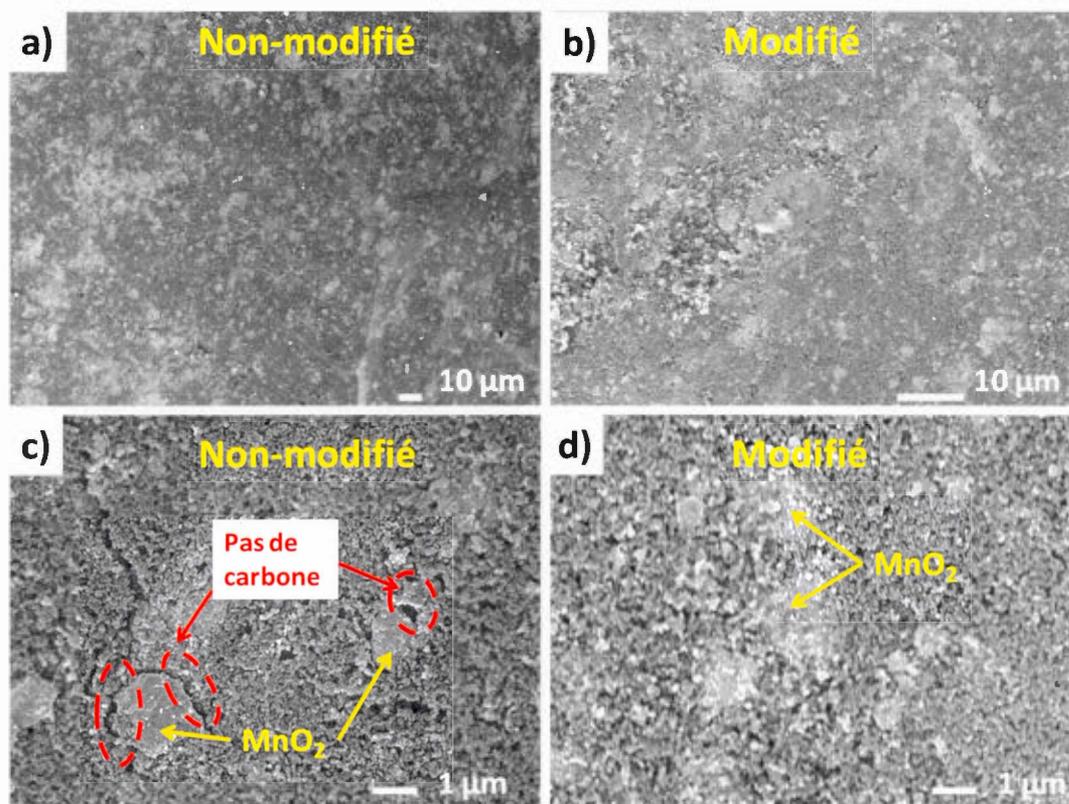


Figure 5.7 Images MEB des films composites $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) (a et c) non-modifié et (b et d) modifié après décomposition de NH_4HCO_3 .

5.3.3.3 Mesure de surface spécifique BET et porosité

La surface spécifique BET (S_{BET}) des deux films composites a été obtenue par isotherme d'adsorption d'azote à 77 K. Le volume poreux et la distribution du volume des pores en fonction de la largeur des pores pour les deux films ont été évalués à l'aide du logiciel ASI par simulation DFT-Monte Carlo. Les différentes valeurs mesurées sont reportées dans le tableau 5.4. Par ailleurs, les valeurs de S_{BET} des matériaux bruts y sont également reportées. L'effet de l'ajout du noir d'acétylène

dans la formulation de l'électrode composite a déjà été discuté dans le chapitre II. La valeur de S_{BET} pour $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ non modifié est $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Après modification du film composite par ajout de bicarbonate d'ammonium puis traitement thermique, une valeur de $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour la S_{BET} du film modifié est obtenue. Dans le chapitre II, nous avons observé un écart assez important entre les valeurs de S_{BET} pour les électrodes composites contenant 30 % (m/m) de noir d'acétylène.¹⁶ Ainsi, la faible différence de $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mesurée entre les deux films n'est pas significative pour conclure à un effet de la modification par utilisation de motifs NH_4HCO_3 sur la valeur surface spécifique S_{BET} de $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10). Cependant l'écart observé entre la valeur expérimentale et la valeur théorique calculée à partir des contributions des S_{BET} de MnO_2 et du carbone, suggère que certains pores ont été bloqués lors de la préparation de l'électrode composite, probablement dû à la taille des particules de NA (50 nm). De ce fait, le volume poreux (V_{poreux}) des films a également été déterminé et est reporté dans le tableau 5.4. Le volume poreux théorique ($V_{\text{théorique}}$) du film composite a aussi été calculé en considérant une combinaison linéaire de la contribution du V_{poreux} de chacun des composants pris séparément (MnO_2 et NA) ; dans l'hypothèse où aucun pore n'est obstrué (cf. tableau 5.4). La comparaison entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique va permettre d'évaluer l'effet sur V_{poreux} de la modification du film par le bicarbonate d'ammonium.

Tableau 5.4 Surfaces spécifiques S_{BET} et volume poreux des films composites.

Échantillon		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$S_{\text{théorique}}^*$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{Poreux} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$V_{\text{théorique}}^{**}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Conductivité (S cm^{-1})
MnO_2	—	284	—	0,4979	—	10^{-3}
NA	—	80	—	0,1795	—	5,6
$\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60:30:10)	Non-modifié	152	195	0,2365	0,3526	0,7
	Modifié	144		0,2471		0,8

Les valeurs de volumes poreux obtenues pour MnO₂-NA-PTFE non modifié et modifié sont respectivement 0,2365 et 0,2471 cm³ g⁻¹. Lorsque l'on compare ces valeurs à la valeur théorique, le volume poreux du film non modifié correspond à 67 % du volume attendu, tandis qu'à l'issue de la modification le volume poreux atteint 70 %. L'augmentation de 3 % au niveau du volume poreux est en accord avec l'étude de Singh *et al.* qui ont observé une augmentation d'environ 2 % au niveau de la porosité de l'électrode composite (volume libre), lorsque celle-ci est modifiée par NH₄HCO₃.¹⁷⁸ Notons cependant que la technique utilisée pour l'estimation du volume libre dans leur étude n'a pas été précisée.

La distribution du volume poreux en fonction de la largeur des pores pour les deux électrodes est donnée à la figure 5.8. À première vue, il y a des différences notables entre les deux films. En premier lieu, pour le film non modifié, il est possible de noter deux zones distinctes de distribution de taille des pores. Dans la zone des micropores entre 1,5 et 2 nm puis à partir de 2,5 nm et au-delà. Il n'y a aucune contribution à V_{poreux} des mésopores dont la taille est située entre 2 et 2,5 nm. Les contributions majeures au volume sont visibles à des tailles de 1,7, 3,2 et 5,0 nm. La large distribution du V_{poreux} pour des largeurs de pores allant de 2,5 à 9 nm suppose une interconnexion entre les différents pores. En affectant la porosité, le retrait de NH₄HCO₃ du film composite entraîne une redistribution de la taille des pores contribuant au volume. Ce qui aurait un effet sur les performances électrochimiques de l'électrode. Rappelons que de nombreuses études font état d'une influence des pores (distribution, tortuosité et interconnexion) sur les performances électrochimiques d'électrode pour les supercondensateurs.^{9, 56, 58, 63, 130} Typiquement pour l'électrode modifiée tous les pores situés de 1,5 à 14 nm contribuent au volume poreux, bien que dans des proportions différentes. Ce qui suggère une plus large interconnexion entre les pores pour le film modifié. Les contributions majeures sont situées à 1,7, 2,7, et 7,8 nm ; avec une large distribution entre 6,5 et 11 nm.

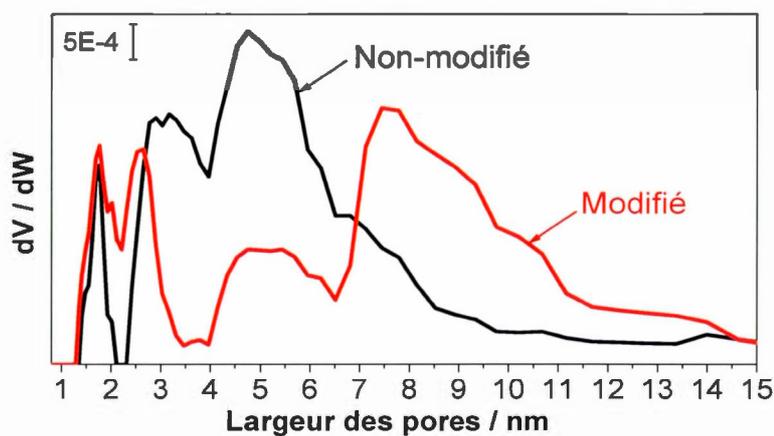


Figure 5.8 Distribution du volume poreux en fonction de la largeur des pores pour $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ non modifié et modifié.

5.3.3.4 Voltamétrie cyclique

Les électrodes préparées à partir des deux films composites ont ensuite été caractérisées par voltamétrie cyclique dans un électrolyte aqueux de 0,5 M LiNO_3 . La conductivité électronique des films a été estimée par mesure 4-pointes. Les valeurs de conductivités sont 0,7 et 0,8 S cm^{-1} respectivement pour l'électrode composite non modifiée et modifiée. La tendance observée au niveau de la conductivité est en accord avec les observations de Singh et *al.*¹⁷⁸ pour leur électrode modifiée. D'après les auteurs, l'ajout de motifs solides lors de la préparation du film le rend plus compact et permet d'établir une bonne conductivité électronique en améliorant le contact carbone/matière active. Ce qui va dans le sens des observations faites avec les images MEB (*cf.* figure 5.7). Ainsi, le contact entre le carbone et les grosses particules de MnO_2 observé pour le film modifié (*cf.* figure 5.7d) en comparaison à l'absence de carbone autour de certaines particules de MnO_2 pour le film non modifié (*cf.* figure

5.7c) peut probablement expliquer la légère différence de conductivité électronique entre les deux films.

La figure 5.9 présente les voltamogrammes cycliques des deux électrodes. Ici, le courant est remplacé par la capacité gravimétrique qui est calculée pour chaque valeur de potentiel, en divisant le courant par la masse et la vitesse de balayage.¹⁶⁶ Les voltamogrammes des deux électrodes sont quasi rectangulaires et donc typiques du comportement pseudocapacitif de MnO_2 .³³ Il est cependant possible d'observer une capacité légèrement plus grande à haute vitesse de balayage pour l'électrode modifiée.

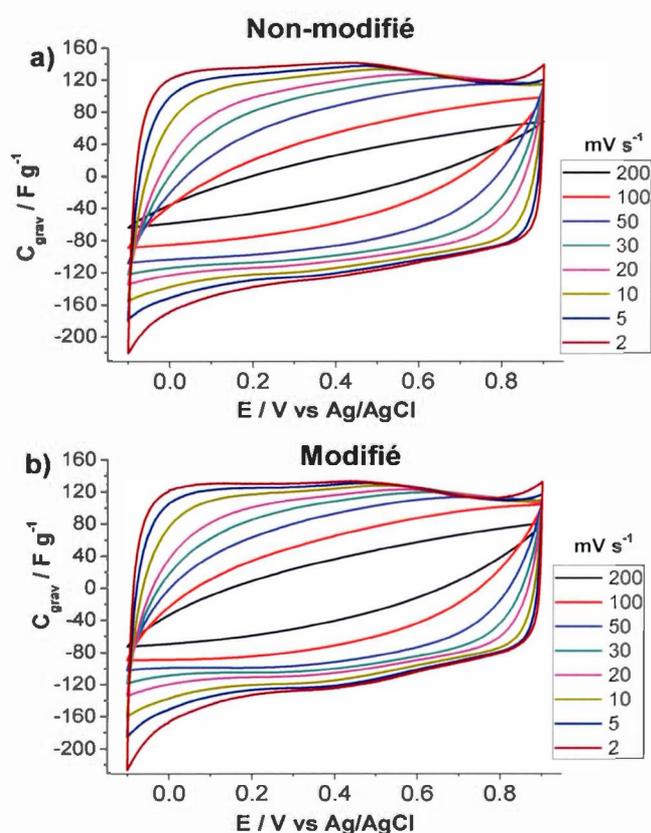


Figure 5.9 Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage dans 0,5 M LiNO_3 pour MnO_2 -NA-PTFE a) non modifié et b) modifié.

La capacité spécifique par masse de MnO_2 (C_{MnO_2}) a été calculée par intégration de la charge voltamétrique pour les deux électrodes. La rétention de capacité a été calculée en pourcentage par rapport à la capacité initiale à 2 mV s^{-1} . L'évolution de ces grandeurs en fonction de la vitesse de balayage est représentée à la figure 5.10. À basse vitesse de balayage, les capacités de MnO_2 sont identiques pour les deux électrodes (210 F g^{-1}) et correspondent aux valeurs rapportées jusqu'à présent dans cette thèse. Au-delà de 50 mV s^{-1} , C_{MnO_2} de l'électrode modifiée est supérieur à celle de l'électrode non modifiée (cf. figure 5.10 a). L'amélioration de la rétention de capacité pour le film modifié observé à la figure 5.10b est probablement attribuée à la meilleure conductivité électronique de ce film.^{128, 178} De plus, la formation possible d'un réseau de pores interconnectés lors du retrait de NH_4HCO_3 peut également contribuer à cette très légère amélioration de capacité. L'augmentation du volume poreux (3 %) n'affecte pas les performances électrochimiques comme démontré par les capacités similaires à basse vitesse de balayage.

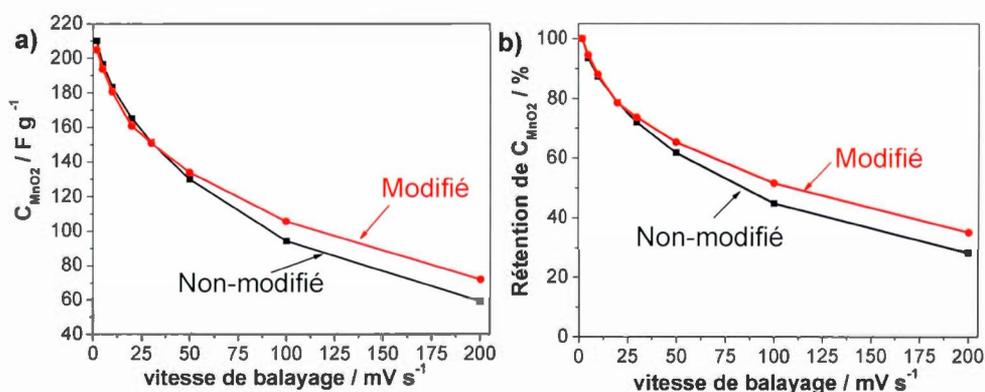


Figure 5.10 a) Évolution de C_{MnO_2} en fonction de la vitesse de balayage pour MnO_2 -NA-PTFE non modifié et modifié et b) Évolution de la rétention de C_{MnO_2} en fonction de la vitesse de balayage pour MnO_2 -NA-PTFE non modifié et modifié. Dans $0,5 \text{ M LiNO}_3$.

5.3.4 Conclusion

Nous avons démontré dans cette section l'utilisation de motifs à base de bicarbonate de sodium pour moduler la porosité de l'électrode composite. D'après nos observations, l'utilisation de 20 % en masse de NH_4HCO_3 ne va conduire qu'à une augmentation de 3 % du volume poreux, mais pourrait possiblement améliorer l'interconnexion entre les pores. À priori, l'utilisation de ce motif peut améliorer le contact entre le carbone et la matière active en raison de l'augmentation de compacité induite par l'ajout de NH_4HCO_3 , avant sa décomposition. Une légère augmentation de la rétention de capacité à haute vitesse de balayage a été obtenue.

Par contre, en raison des faibles valeurs de capacités spécifiques mesurées à haute vitesse de balayage, autant pour l'électrode non modifiée que celle modifiée, nous sommes très loin de l'amélioration escomptée. En effet à 100 mV s^{-1} , la rétention de capacité de 48 % (*cf.* figure 5.10 b) obtenue en modifiant la porosité de l'électrode par cette approche est loin d'égaliser celle discutée dans le chapitre II, ≈ 80 % de rétention de C_{MnO_2} en remplaçant le noir d'acétylène par les nanotubes de carbones. Ainsi, bien que l'interconnexion entre les pores a pour but d'augmenter l'accessibilité des espèces ioniques dans la masse du matériau,^{56, 63} les performances électrochimiques à haute vitesse de balayage pour MnO_2 vont essentiellement être régies par la conductivité électronique de l'électrode.¹²⁸

5.4 Utilisation d'un liant superabsorbant lié de façon covalente à l'additif conducteur

5.4.1 Introduction

Dans le but d'améliorer les performances de l'électrode composite à base de dioxyde de manganèse, nous nous sommes intéressés à la contribution du liant. Généralement, dans les électrodes composites, le liant utilisé est soit du PTFE ou du PVDF.^{34, 133-134, 161, 166, 180-181} Il est hydrophobe par nature et n'apporte aucune contribution aux performances électrochimiques. Il s'agit d'une masse « morte » dans l'électrode, qui sans aucun doute limite ses performances en terme de capacité volumique. En raison de la faible conductivité ionique du MnO_2 , l'utilisation d'un polymère superabsorbant tel que l'acide polyacrylique comme liant serait intéressante pour le remplacement des liants conventionnels. En effet, l'utilisation de l'acide polyacrylique (APA) dans le domaine des batteries au lithium, d'abord comme surfactant pour améliorer la dispersion des matériaux d'électrodes,¹⁸²⁻¹⁸³ puis comme polymère liant,^{180-181, 184-189} a permis d'augmenter les performances électrochimiques des matériaux d'anodes. Récemment, l'effet des liants polymériques dont l'acide polyacrylique sur la dissolution du manganèse et les propriétés électrochimiques des cathodes $LiMn_2O_4$ a été investigué.¹⁹⁰ Cependant en raison de son caractère hydrophile les performances électrochimiques dans un électrolyte typique de batterie au lithium ($LiPF_6$, EC, EMC) se sont avérées inférieures au PVDF.

Dans le domaine des supercondensateurs, très peu d'articles font part de l'utilisation de l'acide polyacrylique comme liant dans la formulation des électrodes,¹⁹¹⁻¹⁹³ notamment à base de dioxyde de manganèse¹⁹². En 2009, Lee *et al.* rapportaient une augmentation de 50 à 130 % de la capacité spécifique d'électrodes à base de MnO_2 dans des électrolytes à base d'un gel polymérique (polyacrylate de potassium) en comparaison aux électrolytes aqueux.¹⁹¹ Plus tard, l'acide polyacrylique fût utilisé comme liant superabsorbant pour les supercondensateurs à base de dioxyde de manganèse.¹⁹² Dans cette approche, l'électrode composite est

préparée en mélangeant le polymère (APA) commercial, le noir de carbone (Vulcan) et la poudre de MnO_2 dans des ratios massiques 1 :3 :7, puis 7 % (m/m) de PVDF ont été rajoutés au mélange composite final, avant de l'étaler sur une feuille de titane. D'après les auteurs, en plus de son rôle de liant, la présence de APA sur le MnO_2 facilite la distribution homogène de l'électrolyte au travers de l'épaisseur active, augmentant l'accessibilité des ions au niveau des sites actifs de MnO_2 , et à postériori, la capacité spécifique de chaque particule individuelle de l'oxyde métallique.¹⁹²

Dans les approches énoncées précédemment, l'acide polyacrylique utilisé est généralement commercial. Il s'agit dans cette étude de travailler avec un liant à base de APA synthétisé *in situ* et greffé de façon covalente sur l'additif conducteur. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP en anglais) est la méthode la plus utilisée pour greffer des chaînes de polymère avec un contrôle efficace de leur poids moléculaire, sur des surfaces telles que les nanoparticules d'or, des substrats de silice ou encore des nanotubes de carbone.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ De plus l'initialisation de cette polymérisation directement à la surface d'un substrat (surface-initiated, SI-ATRP en anglais), a permis de créer des surfaces hautement fonctionnalisées pour diverses approches.¹⁹⁴⁻¹⁹⁹ Parmi les différentes voies de modification de surface, le greffage par réduction de sels de diazonium permet de lier de façon covalente des molécules organiques sur des surfaces conductrices.²⁰⁰⁻²⁰³ Dans le domaine des supercondensateurs, le greffage de molécules électroactives a entraîné une augmentation de la capacité stockée dans les électrodes à base de carbone activé.^{200, 204} De plus, Matrab *et al.* furent les premiers à rapporter le greffage de polymères électroactifs sur des surfaces carbonées à partir de la réduction spontanée *in situ* du sel de diazonium correspondant de l'initiateur.²⁰⁵⁻²⁰⁸ En accord avec ces travaux,^{205, 208} la polymérisation de l'acide polyacrylique sur l'additif conducteur à partir du diazonium correspondant a été réalisée. L'effet de cette combinaison sur les performances électrochimiques de l'électrode composite à base de MnO_2 a été investigué et discuté.

5.4.2 Partie expérimentale

200 mg d'une poudre de noir d'acétylène est modifié par greffage d'acide polyacrylique. Typiquement, une solution contenant 230 mg de 4-(α -hydroxyéthyl)aniline et 5 ml de HBr (48 %) est chauffée à reflux à 130 °C pendant 16 h afin d'obtenir la 4-(α -bromoéthyl)aniline. L'initiateur est greffé sur la poudre de carbone selon le mécanisme proposé à la figure 5.11a. La polymérisation du poly(*tert*-butylacrylate) a été adaptée à la procédure proposée par Matrab *et al.* pour le poly(*n*-métylmétacrylate). Finalement, une étape d'hydrolyse en présence de l'acide trifluoroacétique a été nécessaire pour obtenir l'acide polyacrylique greffé sur le carbone (*cf.* figure 5.11b).

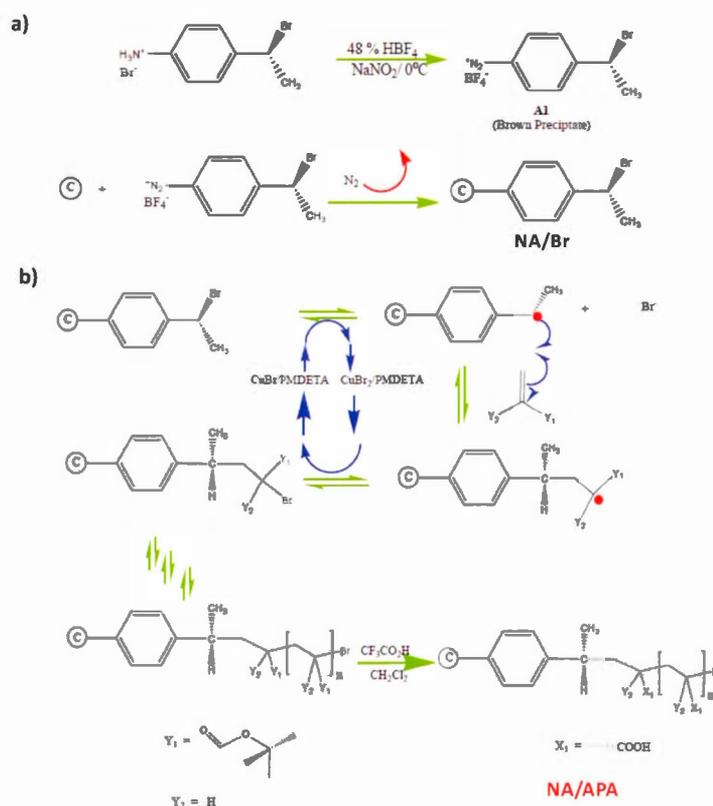


Figure 5.11 Mécanisme réactionnel a) greffage de l'initiateur b) SI-ATRP pour l'acide polyacrylique. D'après²⁰⁵.

5.4.3 Résultats et discussion

5.4.3.1 Caractérisations structurales et morphologiques

La présence du polymère sur le carbone a été caractérisée par spectroscopie infrarouge, analyse thermogravimétrique, mesure de surface spécifique BET, microscopie électronique à balayage et mesure d'angle de contact.

La figure 5.12 présente les spectres IR du noir d'acétylène brut, modifié par l'initiateur et enfin par le polymère, nommés respectivement NA, NA/Br et NA/APA. Il est possible de voir l'apparition de bandes spécifiques correspondant au polymère greffé sur le spectre de NA/APA en comparaison du spectre du noir d'acétylène non modifié. Les bandes de vibration des C=O à 1744 cm^{-1} et des C=C aromatiques à 1637 cm^{-1} , la bande de déformation de $-\text{CH}_2-$ à 1402 cm^{-1} et $-\text{C}-\text{OH}-$ à 1430 cm^{-1} .

209-210

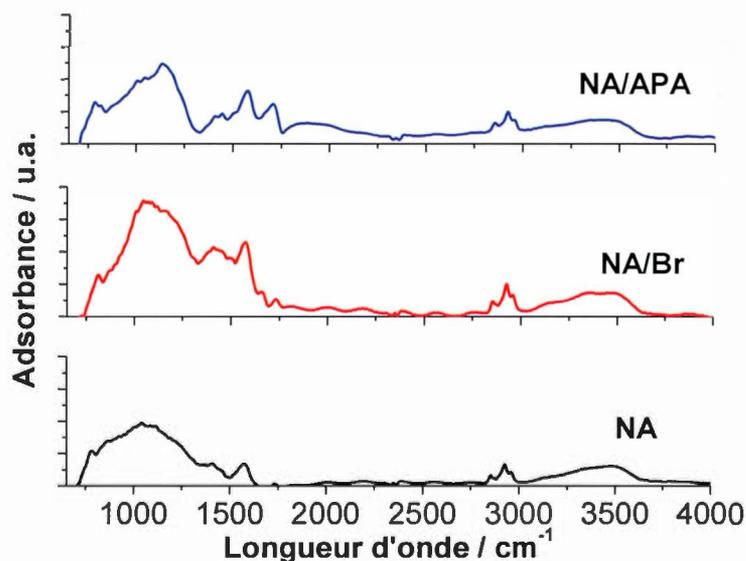


Figure 5.12 Spectres IR du noir d'acétylène brut (NA), le (bromoéthyl)benzène covalentement lié au noir d'acétylène (NA/Br) et l'acide polyacrylique greffé au noir d'acétylène (NA/APA).

La quantité greffée de l'APA dont la valeur est de 25 % (m/m) a été estimée par analyse thermogravimétrique. La surface spécifique BET du noir d'acétylène avant et après modification a également été évaluée. Les valeurs de S_{BET} sont 80 et $64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivement pour NA et NA/APA.

La figure 5.13 montre les images MEB de la poudre non-modifiée, modifiée et des électrodes composites. Les particules de noir d'acétylène sont sphériques avec un diamètre moyen de 50 nm (*cf.* figure 5.13a). Une fois recouvertes du polymère, elles apparaissent plus agglomérées avec une augmentation du diamètre moyen des particules, 70 nm (*cf.* figure 5.13b).

Les figures 5.13c à f comparent la morphologie de deux électrodes préparées uniquement avec le noir d'acétylène et un liant (polytétrafluoroéthylène ou acide polyacrylique) pour différents grossissements. La surface des deux électrodes apparaît rugueuse et poreuse en raison de la compacité des grains sphériques du carbone. Sur la figure 5.13c, il est possible de voir le PTFE qui s'étend entre deux sections de l'électrode afin d'assurer sa stabilité mécanique. Par ailleurs, à plus fort grossissement les grains de carbone semblent être isolés et très peu liés par le polymère (*cf.* figure 5.13e). Par contre, lorsque l'acide polyacrylique est lié de façon covalente au carbone, il est possible de voir à haut grossissement le polymère qui maintient les particules individuelles entre elles. Ce qui suggère une meilleure tenue mécanique de l'électrode (*cf.* figure 5.13f).

Les figures 5.13g et h montrent respectivement les images MEB des électrodes composites $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) et $\text{MnO}_2\text{-NA/APA-PTFE}$ (60 :29/10:1). La figure 5.13h montre que la structure compacte du carbone obtenue par le greffage covalent de APA sur le noir d'acétylène est conservée après l'ajout de MnO_2 dans la préparation de l'électrode composite.

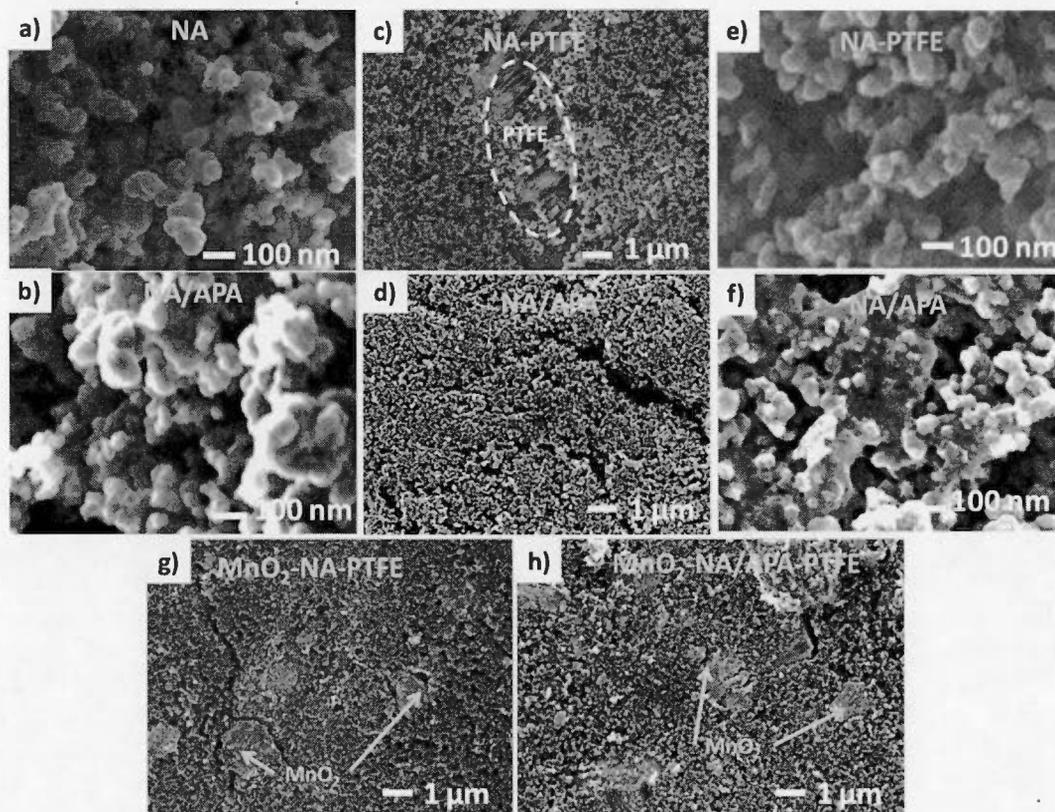


Figure 5.13 Images MEB des poudres (a et b) et des électrodes préparées avec le noir d'acétylène brut ou modifié, MnO_2 et le PTFE (c à h).

Les valeurs d'angle de contact mesurées pour les différents matériaux sont rapportées dans le tableau 5.5. Le noir d'acétylène modifié possède la plus faible valeur d'angle de contact. Ceci peut s'expliquer par la présence de 25 % (m/m) d'acide polyacrylique greffé sur le carbone. Le greffage de l'acide polyacrylique sur le carbone améliore son hydrophilicité. La valeur d'angle de contact mesurée pour l'électrode composite MnO_2 -NA/APA-PTFE (60 :29/10 :1) (16°) démontre que la présence de l'acide polyacrylique augmente considérablement la mouillabilité de l'électrode en comparaison à MnO_2 -NA-PTFE (35°). On peut donc penser que

l'accessibilité des cations au niveau de la surface de MnO_2 serait hautement facilitée par la présence de l'acide polyacrylique lié de façon covalente à la surface de l'additif conducteur. Ainsi, il est attendu que la présence du polymère superabsorbant, de faible épaisseur, à l'interface MnO_2 /carbone entraîne une augmentation de la capacité spécifique de l'électrode. En effet, le caractère hydrophile du polymère devrait favoriser une plus grande diffusion des ions à l'interface MnO_2 /carbone.

Tableau 5.5 Angles de contact des différents matériaux.

Échantillon	MnO_2 -PTFE (90:10)	NA-PTFE (90:10)	NA/APA (75:25)	MnO_2 -NA-PTFE (60:30:10)	MnO_2 -NA/APA-PTFE (60:29/10:1)
Angle de contact / °	26	44	8	35	16

5.4.3.2 Caractérisation électrochimique

Les électrodes composites MnO_2 -NA-liant ont été caractérisées par voltamétrie cyclique. L'utilisation électrochimique de MnO_2 a été investiguée en traçant la variation de la capacité C_{MnO_2} par masse de matière active en fonction de la vitesse de balayage (cf. figure 5.14).

La capacité spécifique mesurée à basse vitesse de balayage est identique pour les deux électrodes composites ce qui suggère qu'à basse vitesse de balayage, la quasi-totalité des sites d'adsorption des cations dans la structure du MnO_2 à l'extrême surface est utilisée, ce qui limite la capacité. D'où les 20 % d'utilisation électrochimique de MnO_2 largement rapportée dans la littérature.^{15-16, 83, 144} La grande diffusion d'espèces ioniques à la surface du MnO_2 apportée par le caractère hydrophile de l'acide polyacrylique n'est pas suffisante pour augmenter la capacité spécifique de MnO_2 .

À haute vitesse de balayage, les performances obtenues avec le noir d'acétylène modifié sont plus faibles que celles avec le noir d'acétylène non modifié. Rappelons-nous une fois de plus que l'acide polyacrylique (APA) a été préféré au PTFE pour son pouvoir absorbant en électrolyte aqueux. Le caractère hydrophile de l'acide polyacrylique devrait augmenter l'accessibilité des ions à la surface, et permettre une meilleure utilisation électrochimique de MnO_2 . Cet effet devrait être d'autant plus marqué à haute vitesse de balayage, dans la mesure où la diffusion des espèces ioniques est limitée. L'acide polyacrylique devrait donc faciliter la diffusion des cations à haute vitesse de balayage et entraîner une augmentation de la capacité spécifique et donc une meilleure rétention de capacité. Alors, les plus faibles valeurs mesurées pour l'électrode contenant le polymère absorbant, peuvent être associées à la mauvaise conductivité électronique de l'oxyde de manganèse. D'autre part, le greffage covalent spontané par réduction des sels de diazonium à la surface du carbone, entraînerait possiblement une oxydation du carbone, ce qui modifierait ses propriétés électriques.²¹¹ Finalement, la fonction principale d'additif conducteur électrique du carbone pourrait être partiellement perdue lors du greffage de l'acide polyacrylique, ce qui bien entendu affectera les performances électrochimiques de l'électrode. Il est important de noter qu'à haute vitesse de balayage, la conductivité électronique de l'électrode est la caractéristique limitant les performances de MnO_2 , comme démontré par les travaux de Athouël *et al.*¹²⁸

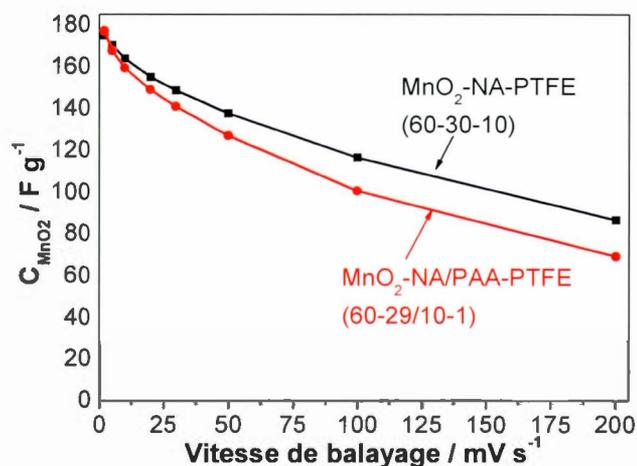


Figure 5.14 C_{MnO_2} en fonction de la vitesse de balayage pour $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10), $\text{MnO}_2\text{-NA/PAA-PTFE}$ (60 :29/10 :1) dans 0,65 M K_2SO_4 .

5.4.4 Conclusion

La polymérisation de l'acide polyacrylique après le greffage spontané de l'initiateur de polymérisation à la surface du noir d'acétylène à partir du sel de diazonium correspondant, a été un succès comme démontré par les images de microscopie électronique à balayage (*cf.* figure 5.13). La diminution de surface spécifique BET suggère la croissance possible du polymère à la surface externe et interne des particules de carbone.

Lors du mélange des poudres pour la préparation de l'électrode composite, il se forme une interface $\text{MnO}_2/\text{APA}/\text{NA}$. Il était attendu que cette approche entraîne une amélioration de la diffusion des ions à l'interface $\text{MnO}_2/\text{carbone}$ et favorise l'amélioration des performances électrochimiques de l'électrode. Cependant, aucune amélioration de la capacité spécifique par cette approche n'a été observée à basse vitesse de balayage ; et de faibles valeurs ont été mesurées à haute vitesse de

balayage. De ces observations, il est possible de conclure qu'à basse vitesse de balayage la quasi-totalité des sites d'adsorption des cations au niveau de la surface externe de MnO_2 est utilisée ; d'où les capacités identiques (*cf.* figure 5.14). Le paramètre limitant devient la diffusion des espèces ioniques dans l'oxyde métallique. En effet, lorsque l'on compare l'approche utilisée dans notre étude, à celle proposée par Lee *et al.*, la différence repose surtout sur le matériau que recouvre le polymère.¹⁹² La distribution homogène de l'acide polyacrylique sur la surface externe et dans la porosité du MnO_2 permet d'améliorer l'accessibilité des ions dans la masse de la matière active et donc d'augmenter l'utilisation électrochimique de MnO_2 .¹⁹² Ce qui explique une amélioration des performances électrochimique dans leur étude, contrairement à la nôtre où l'accessibilité ionique est améliorée dans la masse de l'additif conducteur. Néanmoins, la modification du carbone proposée dans cette étude est intéressante pour l'électrode négative à base de carbone activé dans le dispositif asymétrique carbone/ MnO_2 en électrolyte aqueux, et devrait contribuer à l'augmentation de la capacité volumique du dispositif.

5.5 Préparation de nanoparticules sphériques d'oxyde de manganèse recouvertes d'un enrobage de carbone

5.5.1 Introduction

Dans le troisième chapitre de cette thèse, l'effet de la déposition de l'oxyde de manganèse à la surface du carbone avait été discuté. Il en ressortait que pour améliorer les performances électrochimiques du dioxyde de manganèse tout en maintenant la large fenêtre de stabilité, la combinaison idéale reposerait sur des particules d'oxyde de manganèse enrobées d'une couche de carbone peu épaisse et poreuse. Ainsi, le large contact entre le carbone et MnO_2 améliorerait la conductivité électronique, tandis que la porosité permettrait de maintenir une bonne diffusion des espèces ioniques à la surface de l'oxyde. Dans le domaine des batteries au lithium, par exemple, l'enrobage de carbone sur les particules de LiFePO_4 va permettre d'améliorer leur conductivité électronique.²¹²⁻²¹⁴ Bien que moins homogène, l'enrobage par pyrolyse d'un polymère est la méthode la plus efficace pour obtenir une couche de carbone à la surface du LiFePO_4 .²¹⁵⁻²¹⁶ Différents composés organiques comme le glucose,²¹⁷ la poix²¹⁸ ou encore des acides carboxyliques²¹⁹ peuvent être utilisés comme précurseurs de carbone. Enfin, il sera également possible de fonctionnaliser le revêtement de carbone avec des molécules organiques par la technique de greffage des sels de diazonium, dans le but d'améliorer les performances électrochimiques de l'électrode.²²⁰

En raison de la faible conductivité électronique et ionique du dioxyde de manganèse, la préparation d'une couche de carbone à la surface des particules de MnO_2 pourrait contribuer à une meilleure utilisation électrochimique de ce matériau. Récemment, des enrobages de carbone sur des oxydes de manganèse (Mn_2O_3 et MnO) pour le domaine des batteries utilisant du pyrrole ou du glucose comme source de carbone ont été préparés.²²¹⁻²²² L'effet d'une telle combinaison sur les propriétés structurales du dioxyde de manganèse a été investigué et sera discuté dans la suite.

5.5.2 Partie expérimentale

Les poudres de dioxyde de manganèse ont été synthétisées par microémulsion. La préparation typique consiste en une réaction de précipitation d'une solution aqueuse de 20 mM KMnO_4 avec 1,1 mL de 1-Butanol en présence de l'acide butyrique (2,3 mL) pour un volume total de 50 mL. Cette synthèse conduit à des poudres sphériques monodisperses de MnO_2 .

La première étape de préparation des poudres composites d'oxyde de manganèse recouvertes de carbone ($\text{MnO}_x@\text{C}$) repose sur une synthèse hydrothermale. Une solution aqueuse (18 mL) contenant 300 mg de MnO_2 et différentes proportions de glucose (15, 80 et 270 mg) est mise aux ultrasons pendant 5 min afin de bien disperser les deux constituants. La solution est chauffée à 180 °C pendant 3 h dans un autoclave en Téflon, elle est ensuite filtrée et rincée plusieurs fois à l'eau Nanopure. Les poudres composites obtenues, sont séchées sous vide à 25 °C pendant 24 h

Finalement, une calcination à 600 °C sous flux d'azote (N_2) pendant 6 h est réalisée dans le but d'obtenir les poudres $\text{MnO}_x@\text{C}$. Les poudres préparées avec 15, 80 et 270 mg de glucose sont respectivement nommées $\text{MnO}_x@\text{C15}$, $\text{MnO}_x@\text{C80}$ et $\text{MnO}_x@\text{C270}$. À titre de comparaison, une poudre d'oxyde de manganèse (MnO_x) a été préparée sans ajout de glucose, dans des conditions identiques.

Les poudres composites sont successivement caractérisées par diffraction des rayons-X, microscopie électronique à balayage et analyse thermogravimétrique. La voltamétrie cyclique a été utilisée pour caractériser les différentes poudres composites. Uniquement les performances électrochimiques évaluées pour une électrode composite $\text{MnO}_x@\text{C270}$ -NTCs-PTFE (60 :30 :10) sont présentées dans cette section.

5.5.3 Résultats et discussion

5.5.3.1 Caractérisations morphologiques

La figure 5.16 montre les images MEB des différentes poudres synthétisées dans cette étude. Les particules de dioxyde de manganèse sont sphériques et hautement monodisperses (*cf.* figures 5.15a et b).¹⁶³ Le diamètre moyen de ces particules est de 451 nm, et leur surface apparaît uniforme. Au chapitre précédent, il a été révélé que ces particules sont poreuses avec une surface spécifique S_{BET} mesurée de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (*cf.* chapitre IV).

L'image MEB des particules de MnO_x obtenues par traitement thermique de MnO_2 à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous N_2 en l'absence de source de carbone est montrée à la figure 5.15c. Il est possible de voir que la forme sphérique des particules est parfaitement conservée. Cependant, une différence notable est observée au niveau de leur taille (370 nm) et de leur surface externe. La formation des nanoplaquettes bien définies à la surface des sphères confirme l'existence d'une structure cristalline de l'oxyde de manganèse. En effet, Ching *et al.* ont observé une morphologie similaire de leurs nanosphères après une étape de calcination à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, qui a mené à la formation de Mn_2O_3 avec une S_{BET} de $32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.¹⁶³

Les images MEB des poudres composites $\text{MnO}_2@\text{C}$ avec différentes proportions de précurseurs de carbone sont présentées aux figures 5.15d à f. Avec 80 et 270 mg de précurseur de carbone, la forme sphérique des particules est parfaitement conservée et est constituée de sous unités qui rappellent la structure de MnO_x (*cf.* figure 5.15e et f.). Dans les deux cas, le diamètre moyen des nanosphères de 340 nm est inférieur à celui des particules de manganèse. Ces observations sont en accord avec les travaux de Su *et al.*²²² Le spectre EDS sur la figure 5.15f révèle la présence du carbone dans le composite. Par contre, avec une faible proportion initiale en glucose ($\text{MnO}_x@\text{C}15$), aucune sphère n'a été observée (*cf.* figure 5.15d). Une étude de microscopie électronique à transmission pourrait s'avérer utile dans ce cas.

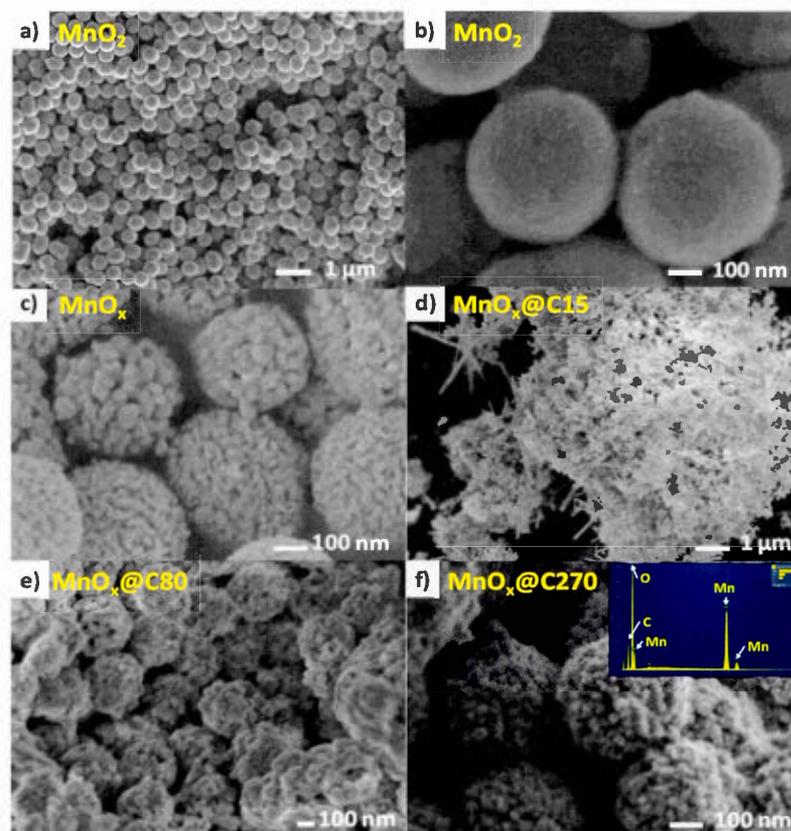


Figure 5.15 Images MEB pour a et b) MnO_2 , c) MnO_x , d) $\text{MnO}_x@\text{C15}$, e) $\text{MnO}_x@\text{C80}$ et f) $\text{MnO}_x@\text{C270}$.

La diffraction des rayons-X a permis d'investiguer la structure en surface des poudres $\text{MnO}_x@\text{C}$. La figure 5.16 montre les diffractogrammes de $\text{MnO}_x@\text{C15}$, $\text{MnO}_x@\text{C80}$ et $\text{MnO}_x@\text{C270}$. Les trois diffractogrammes sont bien définis et confirment le caractère cristallin des poudres $\text{MnO}_x@\text{C}$ (cf. figure 5.16a à c). Pour le composite avec la plus faible quantité de précurseurs de carbone, tous les pics peuvent être indexés à une structure hausmanite Mn_3O_4 de grande pureté, en accord avec la fiche JCPDS 18-0803 (cf. figure 5.16a).²²³ L'augmentation de la quantité de glucose utilisé pour la préparation du revêtement à base de carbone s'accompagne

d'une diminution du degré d'oxydation du manganèse. En effet, le diffractogramme de $\text{MnO}_x@\text{C80}$ est biphasique et les pics peuvent être indexés à la fois à la structure hausmanite Mn_3O_4 et manganosite MnO d'après les fiches JCPDS 24-0734²²⁴⁻²²⁵ et 07-0230^{222, 226} (cf. figure 5.16b). La structure de $\text{MnO}_x@\text{C270}$ est celle de la manganosite avec la fiche JCPDS 07-0230^{222, 226} (cf. figure 5.16c). Finalement, la proportion de carbone étant le seul paramètre qui a été changé entre les différentes préparations, la variation de structure observée pourrait être attribuée à une réduction carbothermique de l'oxyde de manganèse.²²⁷⁻²²⁸ De plus, l'absence de pics caractéristiques du carbone peut être expliquée par une amorphisation du carbone survenant au cours de la synthèse et/ou le départ du carbone en CO_2 .²²⁷

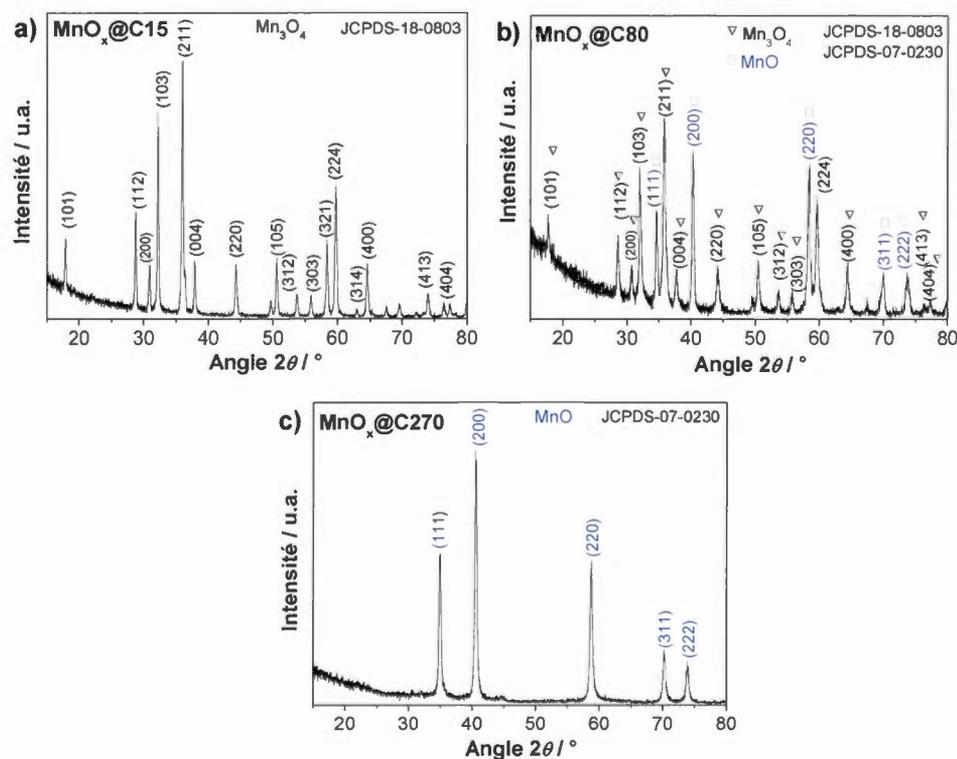


Figure 5.16 Diffractogrammes des rayons-X pour a) $\text{MnO}_x@\text{C15}$, b) $\text{MnO}_x@\text{C80}$ et c) $\text{MnO}_x@\text{C270}$.

Pour valider cette hypothèse, des mesures d'analyse thermogravimétrique ont été réalisées pour chacune des poudres synthétisées. Une première série de mesure a été effectuée en l'absence de carbone dans le but d'observer le comportement de l'oxyde de manganèse sous une atmosphère réductrice. Les résultats sont présentés à la figure 5.17.

La figure 5.17a montre la variation de masse des particules de MnO_2 entre 30 et 800 °C sous air, échantillon (1) et sous hélium, échantillon (2). Pour l'échantillon (1), une perte de masse de 7,5 % est observée entre 30 et 230 °C. Elle correspond au départ d'eau résiduelle. La perte de masse plus graduelle entre 230 et 525 °C correspond au départ d'eau chimisorbée dans la structure de l'oxyde de manganèse. De 525 à 550 °C, la perte abrupte de masse (3 %) correspond à la transformation de MnO_2 vers Mn_2O_3 .¹⁶⁶ Un léger gain de masse graduel peut être observé à partir de 550 °C et correspondrait à une réoxydation de Mn_2O_3 . Sous hélium, échantillon (2), le profil de perte de masse avec l'augmentation de température pour les particules de MnO_2 est similaire à celui mesuré sous air. Une première perte de masse d'environ 12 % est observée entre 30 et 230 °C, suivie d'une seconde d'environ 7 % jusqu'à 475 °C correspondant au départ d'eau. Puis, entre 475 et 500 °C, une perte de 3 % est associée à la réduction de MnO_2 en Mn_2O_3 . La plus basse température observée pour la réduction de MnO_2 est associée à l'atmosphère plus réductrice fournie par l'utilisation du gaz inerte ; ce qui conduit également à un second palier de réduction vers Mn_3O_4 à partir de 650 °C. Un traitement isothermale est réalisé à 800 °C pendant 1 h sous hélium à la fin de cette expérience, puis une nouvelle mesure de la variation de la masse avec l'augmentation de la température est réalisée sous air, échantillon (2'). Pour l'échantillon (2'), une très légère perte de masse est observée lorsque l'on chauffe Mn_3O_4 jusqu'à 650 °C ce qui suggère que la réduction de MnO_2 se poursuit dans l'épaisseur interne des particules individuelles de l'oxyde. Au-delà de 650 °C, le gain de 3,6 % en masse correspond à la réoxydation vers une forme plus oxydée de l'oxyde métallique (cf. figure 5.17a).²²⁹⁻²³⁰

Une deuxième série d'expériences a été réalisée avec la poudre MnO_x synthétisée dans les mêmes conditions que nos poudres composites, mais en l'absence de source de carbone. Deux thermogrammes pour cette poudre ont respectivement été obtenus sous air et sous hélium (*cf.* figure 5.17b). Sous hélium, la perte de masse ($\approx 5\%$) observée à partir de $675\text{ }^\circ\text{C}$ correspond possiblement à la réduction de Mn_3O_4 vers MnO .²²⁷ Le profil de la courbe ATG sous air ressemble à celui obtenu pour l'échantillon (2'). Une légère perte de masse est observée sur une large gamme de température correspondant à la réduction possible dans le volume des particules d'oxyde de manganèse. Puis, le gain de masse observé correspondrait à la réoxydation de la forme réduite de l'oxyde de manganèse. Par ailleurs, la différence de température pour l'oxydation peut dépendre de la taille des particules, de la surface spécifique ou encore de la nature de la forme réduite obtenue après le traitement thermique (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ou MnO).²²⁹⁻²³⁰ Ces résultats sont en adéquation avec les observations de la littérature sur les facteurs influençant l'oxydation ou la réduction de l'oxyde de manganèse.²²⁹⁻²³⁰

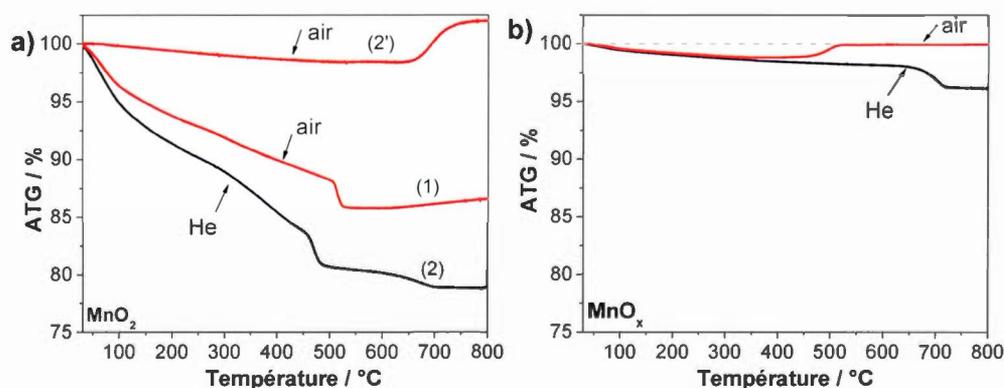


Figure 5.17 Courbes ATG pour a) MnO_2 sous air : échantillon (1), sous hélium : échantillon (2), après un traitement isothermale à $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h sous He, mesuré sous air : échantillon (2') et b) MnO_x sous air et hélium.

La figure 5.18a compare les courbes ATG de l'échantillon $\text{MnO}_x@\text{C15}$ avant ($\text{MnO}_2/\text{glucose}$) et après la calcination à 600 °C sous N_2 pendant 6 h. Pour déterminer la quantité de polymère déposée sur les particules de MnO_2 après la synthèse hydrothermale, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sous hélium avec $\text{MnO}_2/\text{glucose}$. La perte de masse (1,5 %) entre 200 et 270 °C correspond à la perte d'eau chimisorbée. Une seconde perte enregistrée entre 570 et 600 °C correspond simultanément à la carbonisation du polymère formé sur les particules de MnO_2 et à la réduction de l'oxyde de manganèse vers Mn_3O_4 (*cf.* $\text{MnO}_2/\text{glucose}$). En accord avec la diffraction des rayons-X, l'échantillon $\text{MnO}_x@\text{C15}$ calciné sous N_2 à 600 °C est constitué d'hausmanite Mn_3O_4 et s'oxyde entre 570 °C et 600 °C probablement en Mn_2O_3 ²²⁹⁻²³⁰ avec un gain de masse de 3,1 %, qui est très similaire au gain de masse (3,3 %) observé par Gillot et *al.* pour une oxydation de Mn_3O_4 vers Mn_2O_3 .²³⁰

La figure 5.18b compare les courbes ATG des différentes poudres composites. Premièrement, il est possible de constater que la température à laquelle débute l'oxydation augmente avec la proportion de glucose utilisé initialement pour la modification des sphères. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Welham qui traitent de la réduction carbothermique du manganèse et rapportent que la diminution du ratio MnO_2/C conduit à la réduction successive de MnO_2 en MnO en passant par des structures moins réduites (Mn_2O_3 et Mn_3O_4).²²⁷ L'obtention de manganosite MnO dans les travaux de Su et *al.* avec des concentrations élevées en glucose permet de valider nos observations.²²² Finalement, certains auteurs se sont intéressés aux mécanismes de réduction et d'oxydation de Mn_3O_4 .²²⁹⁻²³⁰ Leurs travaux ont révélé que différents paramètres tels que la taille des nanocristaux ou encore la surface spécifique des particules pouvaient abaisser la température d'oxydation de l'oxyde de manganèse. De plus, les paliers observés (*cf.* figure 5.18b) correspondraient au passage de Mn_3O_4 vers Mn_2O_3 puis Mn_2O_5 .

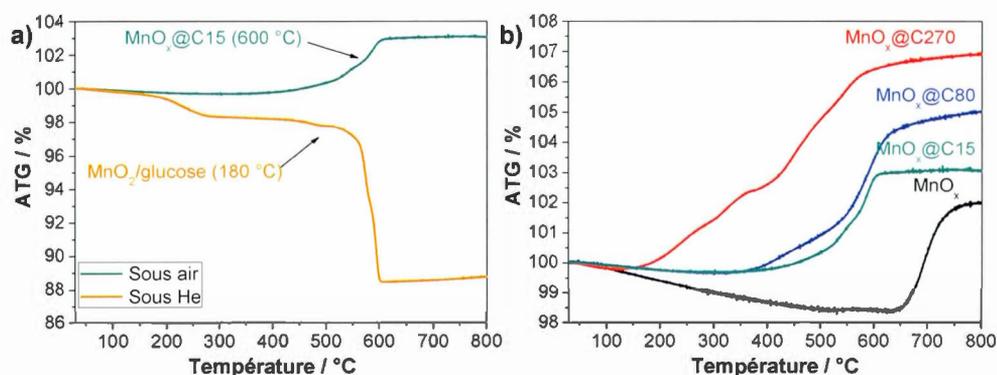


Figure 5.18 Courbes ATG pour a) MnO_x@C15 avant (MnO_x@glucose) et après le traitement thermique et b) MnO_x, MnO_x@C15, MnO_x@C80 et MnO_x@C270.

5.5.3.2 Caractérisations électrochimiques

En raison des faibles performances électrochimiques mesurées pour les électrodes préparées avec les différentes poudres composites, uniquement les résultats obtenus avec une électrode MnO_x@C270–NTC–PTFE (60 :30 :10) sont présentés dans cette partie. Précédemment il a été montré que l'approche utilisée pour recouvrir les particules sphériques de MnO₂ avec l'enrobage de carbone a conduit à la perte de la structure MnO₂ pour une structure cristalline de l'oxyde métallique réduit. Il est possible de trouver dans la littérature des exemples de supercondensateurs utilisant des particules de Mn₃O₄ comme matériau d'électrode.^{224, 231} Cependant en raison de la très faible capacité spécifique obtenue avec cet oxyde de manganèse, une activation en effectuant plusieurs milliers de cycles de charge/décharge est nécessaire afin d'obtenir des performances satisfaisantes.²²⁴ La seconde approche consiste à incorporer le Mn₃O₄ dans des nanostructures de carbone.²³¹ La figure 5.19a montre le voltamogramme cyclique typique d'une électrode composite à base d'oxyde de

manganèse à 2 mV s^{-1} dans $0,65 \text{ M K}_2\text{SO}_4$. Le courant est remplacé par la capacité spécifique. Les voltamogrammes pour les différents cycles sont quasi rectangulaires. Néanmoins, une légère polarisation est observée, ce qui supposerait une moins bonne conductivité de l'électrode malgré la présence des nanotubes de carbones. Une période d'activation, traduite par l'augmentation de la capacité avec le nombre de cycles est nécessaire pour l'obtention d'une capacité optimale avec la poudre composite synthétisée. Une valeur de 105 F g^{-1} pour l'électrode ($C_{\text{MnO}_2} \approx 170 \text{ F g}^{-1}$) a été mesurée à basse vitesse de balayage après 500 cycles. Ce qui est du même ordre de grandeur de celle de l'électrode préparée à partir des sphères de MnO_2 . La rétention de capacité à haute vitesse de balayage est plus faible avec $\text{MnO}_x@\text{C270}$ (61 %) par rapport à MnO_2 (66 %). Quoi qu'il en soit, les performances sont constamment plus faibles avec $\text{MnO}_x@\text{C}$, probablement en raison de la forme réduite au départ de l'oxyde de manganèse qui nécessite une plus longue activation.

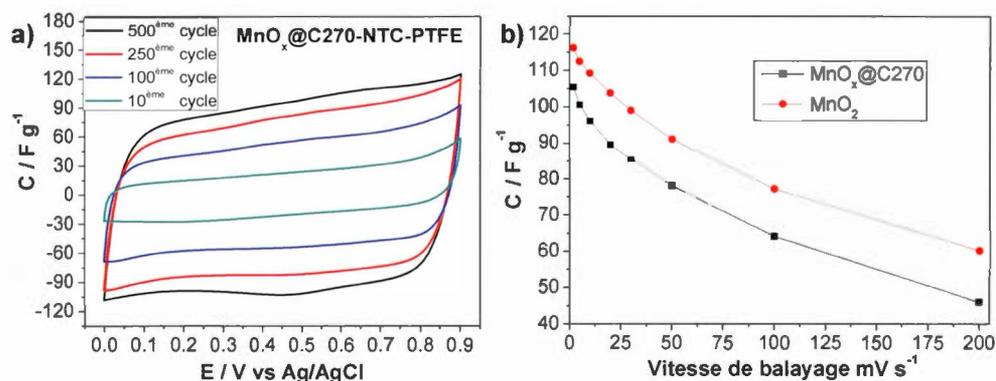


Figure 5.19 a) Évolution du voltamogramme cyclique du 10 au 500^e cycle dans $0,65 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ à 2 mV s^{-1} et b) variation de la capacité spécifique par masse totale de l'électrode composite avec la vitesse de balayage, à partir du 500^e cycle ; pour $\text{MnO}_x@\text{C270-NTCs-PTFE}$ (60 :30 :10) et comparaison avec $\text{MnO}_2\text{-NTCs-PTFE}$ (60 :30 :10).

5.5.4 Conclusion

La dernière approche présentée dans ce chapitre s'est focalisée sur des essais d'optimisation du revêtement de carbone sur les particules sphériques de l'oxyde de manganèse. À l'instar du revêtement de carbone sur les particules de LiFePO_4 pour les matériaux de cathode des batteries au lithium, il est attendu que cette combinaison améliore les performances électrochimiques des particules à base de MnO_2 , notamment leur conductivité électronique. Dans cette section, des résultats préliminaires ont été présentés et nécessitent une investigation plus poussée. Des observations intéressantes ont tout de même été faites.

Premièrement, d'après des études thermodynamiques rapportées dans la littérature sur la réduction de MnO_2 , le diagramme d'Ellingham pour le système Mn-O-C à une pression totale de 1 atm, montre que la perte d'oxygène de MnO_2 à $T > 510$ °C conduit à la formation de Mn_2O_3 ; qui plus tard (915 °C) se réduit en Mn_3O_4 .²²⁷ La figure 5.20 montre le diagramme d'équilibre thermodynamique du mélange MnO_2 et carbone en fonction de la proportion de carbone (25, 75 et 150 °C) à pression atmosphérique, d'après Wehlan.²²⁷ La réduction du dioxyde de manganèse passe par plusieurs états réduits, à savoir $\text{MnO}_2 \Rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{MnO}$. De plus, en dessous de 150 °C à pression atmosphérique, la réduction de MnO_2 en présence de carbone est incomplète. Un ratio MnO_2/C de 2:1 est nécessaire pour réduire totalement le dioxyde de manganèse en MnO. Les différents oxydes de manganèse obtenus dans cette étude après calcination résultent bien d'une réduction carbothermique de MnO_2 .²²⁷⁻²²⁸

En second lieu, une étude similaire a rapporté la préparation de composite MnO/C en utilisant le glucose comme source de carbone.²²² La structure MnO obtenue dans ces travaux²²² peut être corrélée à la structure trouvée pour $\text{MnO}_x@\text{C270}$ contenant approximativement un ratio MnO_2/C de 1:1.²²⁷ Par ailleurs,

l'absence de pics en DRX attribués au carbone serait due à la nature amorphe du revêtement de carbone.²²²

En ce qui concerne les résultats électrochimiques, la réduction de MnO_2 survenant lors de la synthèse va considérablement affecter la capacité spécifique des particules de l'oxyde métallique.

L'analyse élémentaire et la microscopie électronique en transmission seraient intéressantes pour confirmer la présence du carbone sur nos poudres composites. D'autre part des mesures de surfaces spécifiques BET, de porosité et de conductivité électronique permettraient d'évaluer l'influence de ces différents paramètres sur les performances électrochimiques des poudres $\text{MnO}_x@C$. Enfin, l'utilisation électrochimique de ce type de composites a déjà été démontrée dans le domaine des batteries au lithium.²²¹⁻²²²

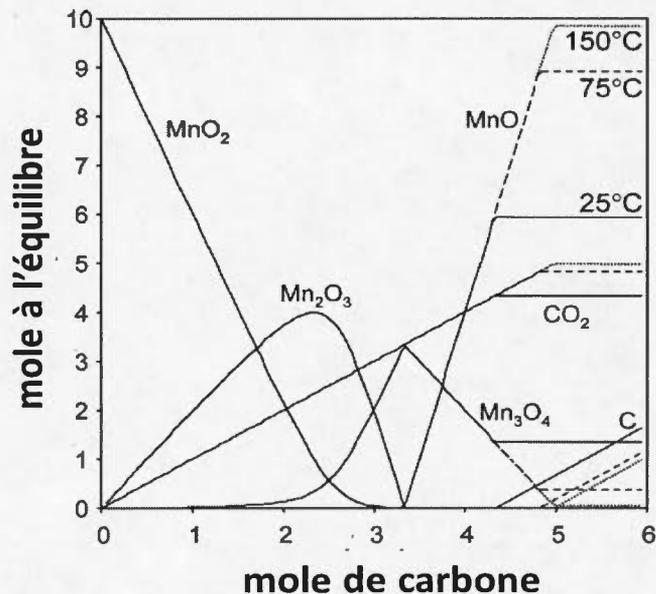


Figure 5.20 Composition à l'équilibre thermodynamique du mélange entre MnO_2 et le carbone en fonction de la teneur en carbone à 25, 75 et 150 °C à pression atmosphérique. D'après²²⁷.

5.6 Conclusion du chapitre

Quatre approches différentes pour augmenter les performances électrochimiques de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-C}$ -liant ont été évaluées dans ce chapitre.

Dans un premier temps, il s'agissait d'augmenter l'accessibilité des ions dans le dioxyde de manganèse. Pour ce faire, plusieurs électrolytes ont été étudiés, la porosité d'une électrode composite a été modifiée en utilisant du bicarbonate d'ammonium comme motif, et enfin, l'additif conducteur a été modifié par greffage covalent d'un polymère hydrophile afin de maximiser l'accessibilité des ions à l'interface MnO_2 /carbone. Il a été observé que la capacité spécifique dépendait de la concentration et de la taille des ions solvatés de l'électrolyte. La valence du cation ne semble avoir aucun effet sur les performances électrochimiques de MnO_2 , car le nombre de sites actifs pour la réduction de Mn (IV) en Mn (III) est limité à la surface de l'oxyde métallique. En effet, seule la facilité à laquelle le cation va diffuser dans la masse de MnO_2 va créer des différences entre les valeurs de capacité spécifique mesurées. D'autre part, l'intérêt des pores interconnectés pour l'amélioration des performances à haute vitesse de cyclage a également été confirmé.

La seconde approche consistait en l'amélioration de la conductivité électronique de MnO_2 par un enrobage de carbone. La tentative d'enrobage de particules sphériques de MnO_2 par un revêtement de carbone a mis en évidence une dénaturation de l'oxyde métallique qui se produit lors du traitement thermique. Une réaction carbothermique va entraîner la réduction de MnO_2 en Mn_3O_4 ou en MnO , en fonction de la quantité de précurseurs de carbone utilisés. De ce fait, de faibles performances ont été enregistrées pour les formes réduites de MnO_2 qui nécessitent d'être réoxydées en MnO_2 au cours du cyclage électrochimique. S'agissant d'une approche préliminaire, des caractérisations supplémentaires devront être effectuées afin d'optimiser les conditions de préparation de ces poudres composites.

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE

6.1 Introduction

Actuellement, le dioxyde de ruthénium (RuO_2) constitue l'état de l'art des électrodes pseudocapacitives pour les supercondensateurs électrochimiques. Cependant, son coût élevé et l'utilisation d'un électrolyte très acide en limitent son utilisation pour des applications respectueuses de l'environnement.^{9, 34} Le dioxyde de manganèse (MnO_2) apparaît comme une bonne alternative au RuO_2 .^{10, 15} MnO_2 démontre un comportement pseudocapacitif en milieu aqueux neutre, possède un coût très accessible et une capacité théorique de 1233 F g^{-1} .¹⁰⁻¹¹ Associé à une électrode négative de carbone activé dans un système asymétrique, cette combinaison va permettre à la fois d'augmenter la capacité du système à l'électrode positive tout en maintenant une réponse rapide en charge et décharge à l'électrode négative. Par ailleurs, la haute surtension des deux électrodes pour les réactions d'évolution de H_2 et O_2 va permettre d'élargir la tension de cellule à 2 V. Ceci contribuera à l'augmentation de la densité d'énergie du supercondensateur.^{10, 78} De plus dans le cas d'une utilisation électrochimique maximale de l'oxyde métallique, sa grande densité permettrait d'augmenter les performances en terme de capacité volumique, ce qui est intéressant lors de la mise en boîte des dispositifs.

Cependant, les performances observées expérimentalement pour l'électrode positive sont largement en dessous des espérances.^{9, 12} Des valeurs de capacités

spécifiques se rapprochant de la valeur théorique n'ont été obtenues que dans le cas de films minces de MnO_2 déposés sur des substrats conducteurs ou des nanoarchitectures de carbone.^{9, 17} Pour les électrodes à base de poudres de MnO_2 , et de plusieurs microns d'épaisseur, les capacités rapportées par gramme de matière active sont comprises entre 100 et 300 F g^{-1} .^{9, 12} La faible utilisation électrochimique de MnO_2 de l'ordre de 10 à 20 % de sa capacité théorique est associée à la mauvaise conductivité intrinsèque, tant électronique qu'ionique du dioxyde de manganèse.¹²⁻¹⁶

Les approches rapportées dans la littérature pour améliorer les performances électrochimiques de l'électrode positive englobent l'ajout d'additifs conducteurs (ex. carbones, polymères, ou encore oxydes mixtes)^{9, 12, 18-23}, ou l'utilisation de différents électrolytes^{69, 168-169, 171-172, 191}. La figure 6.1 présente la problématique et les approches que nous avons envisagées au cours de cette thèse.

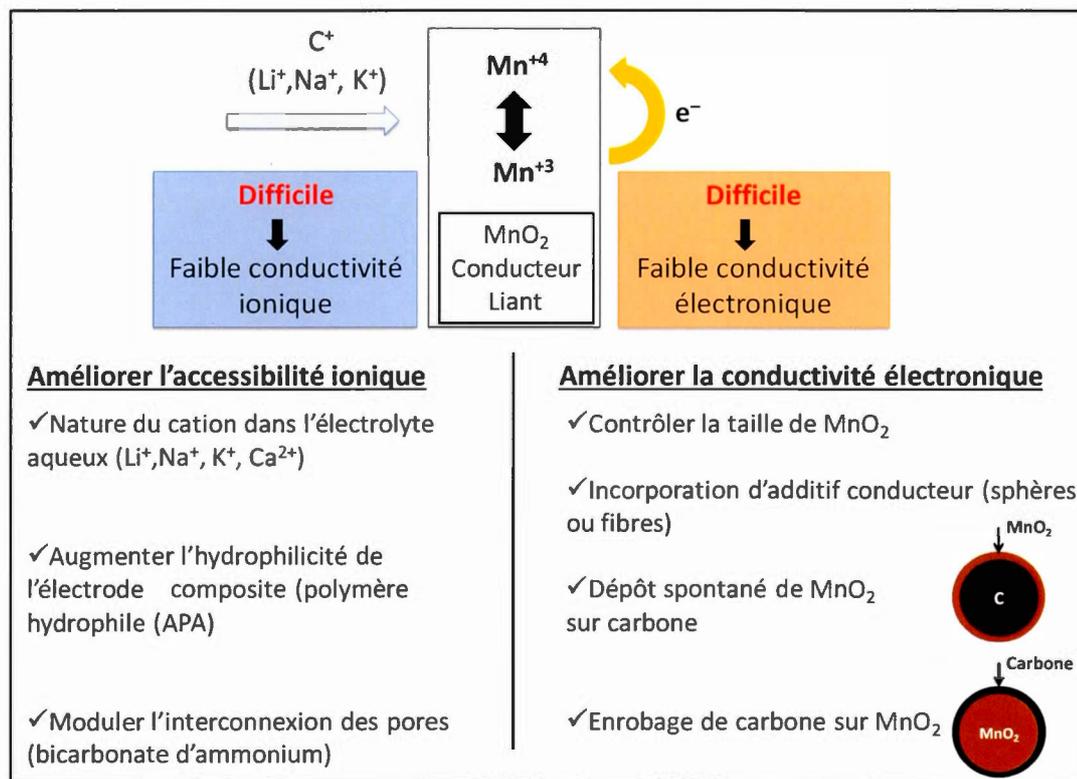


Figure 6.1 Problématique et objectifs de la thèse.

6.2 Amélioration de l'accessibilité ionique

La porosité des matériaux d'électrodes est un paramètre à prendre en compte lors de la préparation des électrodes de supercondensateurs. L'augmentation de la porosité dans le matériau peut offrir plus de voies d'accès à l'électrolyte vers les sites actifs qui vont conduire à une amélioration des performances électrochimiques. De plus, une grande porosité va permettre de sauvegarder l'intégrité physique de l'électrode qui est généralement soumise à des contraintes mécaniques pendant les processus de charge et décharge.⁹

L'intérêt de la contribution des pores sur les performances électrochimiques a déjà été observé dans le domaine des supercondensateurs à double couche électrochimique.⁵¹⁻⁵² Dans le cas du carbone activé, les études ont montré que l'adsorption des ions dans les pores inférieurs à 0,7 nm passe par une déformation de leur sphère de solvatation et conduit à des conductivités ioniques beaucoup plus faibles que dans les macropores.⁵³ La déformation de la sphère de solvatation lors de l'accès des ions dans les pores dépend de la nature de l'ion et du solvant.⁵⁵ Finalement, l'interconnexion entre les mésopores et les micropores semble être nécessaire afin d'assurer le transport des ions vers les micropores.⁵⁶

En ce qui concerne l'électrode pseudocapacitive à base de MnO_2 , les résultats de la littérature ont montré qu'il n'y a pas de réelle corrélation entre la surface spécifique et les valeurs de capacité,⁸³ mais que l'augmentation de la capacité est tout de même liée à la distribution des pores.^{9, 89, 121}

D'autre part, l'accessibilité de l'électrolyte dans le matériau actif va également dépendre du caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau d'électrode. Par exemple, l'effet positif de la mouillabilité de la surface du carbone a été discuté dans de nombreuses publications.⁶⁴⁻⁶⁶ Améliorer la mouillabilité des matériaux d'électrode augmente communément la vitesse de charge et décharge, et va permettre l'obtention de valeurs de capacités spécifiques plus grandes. De plus, les défauts (ex. présence de groupements fonctionnels) au niveau de la surface de carbone vont interagir avec la sphère de solvatation des ions, réduisant ainsi la distance de séparation moyenne à l'interface carbone/ion, et donc entraîner une augmentation de la capacité spécifique.⁶⁷⁻⁶⁸ Dans le cas du MnO_2 , l'utilisation d'un liant superabsorbant à base d'acide polyacrylique a permis l'augmentation de la capacité spécifique de l'oxyde métallique, car, en plus de son rôle de liant, la présence d'acide polyacrylique sur le MnO_2 facilite la distribution homogène de l'électrolyte au travers de l'épaisseur

active. Ceci augmente l'accessibilité des ions au niveau des sites actifs de chaque particule individuelle de MnO_2 .¹⁹²

Le tableau 6.1 rapporte les valeurs de capacité par gramme de MnO_2 dans l'électrode composite pour les trois approches réalisées pour améliorer l'accessibilité des ions dans l'électrode composite.

Tableau 6.1 Tableau récapitulatif des performances électrochimiques.

Électrode composite (% m/m)	Conductivité spécifique (mS cm ⁻¹)			Capacité spécifique			
	Électrolyte	Concentration (mol L ⁻¹)	Électrolyte	Électrode	Angle de contact (°)	Potentiel (V vs Ag/AgCl)	C _{MnO2} [*] (F g ⁻¹ MnO ₂)
MnO ₂ -NA/APA-PTFE ^a (60:29:10:1)	K ₂ SO ₄	0,65	109	-	16	-0,1-0,9	172 69
MnO ₂ -NA-PTFE ^b (60:30:10)	K ₂ SO ₄	0,65	109	700	35	-0,1-0,9	169 79
	Na ₂ SO ₄	1,00	92	-	-	-0,1-0,9	183 67
	LiNO ₃	5,00	157	-	-	-0,1-0,9	224 76
	LiNO ₃	0,50	36	-	-	-0,1-0,9	210 94
	Ca(NO ₃) ₂	0,50	65	-	-	-0,1-0,9	311 104
MnO ₂ -NA-PTFE ^c modifié par NH ₄ HCO ₃ (60:30:10)	Ca(NO ₃) ₂	0,50	65	-	-	+0,1-1,15	204 91
	LiNO ₃	0,50	65	800	22	-0,1-0,9	205 106

^a Électrode modifiée par l'acide polyacrylique (APA) greffé sur du noir d'acétylène (NA)

^b Électrode non modifiée

^c Électrode modifiée par du bicarbonate d'ammonium

* C_{MnO2} calculée par masse de matière active (cf. eq. 5.3)

6.2.1 Moduler le volume poreux de l'électrode

De ce fait, nous nous sommes proposé de modifier la porosité interne de l'électrode en utilisant du bicarbonate d'ammonium.¹⁷⁸ La basse température de fusion de ce composé (41,9 °C) et les gaz qu'il produit (NH₃, CO₂ et H₂O), dont le diamètre est inférieur au nanomètre, en font un motif intéressant pour la création d'un réseau de micropores et de mésopores interconnectés. La figure 5.5 montrait la configuration schématique de l'électrode modifiée MnO₂-noir d'acétylène-poly(tétrafluoroéthylène) (MnO₂-NA-PTFE, 60 :30 :10).

Il a été observé que l'étape de décomposition du bicarbonate d'ammonium n'entraîne aucune modification structurale de MnO₂, ceci est dû à la basse température (90 °C) utilisée pour le traitement thermique du film composite. L'utilisation de 20 % en masse de NH₄HCO₃ a conduit à une augmentation de 3 % du volume poreux de l'électrode. Un effet notable a été observé sur la distribution de la taille des pores comme démontré à la figure 5.8. L'apparition de nouveaux pores entre 2 et 2,5 nm en comparaison à l'électrode non modifiée suggère probablement une amélioration de l'interconnexion entre les pores.

La seconde observation intéressante à cette approche est la légère augmentation de conductivité électronique mesurée pour l'électrode modifiée de 0,8 vs 0,7 S cm⁻¹ pour l'électrode non modifiée. D'après Singh *et al.*¹⁷⁸, l'utilisation de ce motif peut améliorer le contact entre le carbone et la matière active par formation d'une électrode composite compacte, induite par l'ajout de NH₄HCO₃ avant sa décomposition.

La modification de la porosité par le bicarbonate d'ammonium a conduit à une meilleure rétention de capacité à haute vitesse de balayage pour l'électrode composite MnO₂-NA-PTFE (*cf.* tableau 6.1). Cette augmentation peut être associée au volume poreux et à la distribution de la taille des pores obtenue par cette approche.^{56, 63, 178}

Néanmoins, les valeurs à 2 mV s^{-1} sont dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature pour les électrodes à base de poudres de MnO_2 .^{9, 12, 16, 83} À basse vitesse de balayage, l'augmentation de 3 % du volume poreux n'est pas suffisante pour voir un effet sur la capacité de l'électrode. Peut-être qu'une augmentation de la quantité de NH_4HCO_3 permettrait d'accroître le volume poreux de l'électrode composite et probablement entraîner un effet positif sur la capacité à basse vitesse de cyclage. Cependant, il est important de noter qu'une quantité trop importante de NH_4HCO_3 peut possiblement affecter la macroporosité de l'électrode en augmentant les espaces vides entre les larges particules de MnO_2 , et donc détériorer la conductivité électronique de l'électrode. Ce qui devrait affecter négativement les performances à haute vitesse de balayage.

Malgré la légère amélioration de rétention de capacité à 100 mV s^{-1} (cf. tableau 6.1), les faibles valeurs de capacité confirment la nécessité d'augmenter la conductivité électronique de l'électrode composite, afin d'optimiser les performances à haute vitesse de cyclage.¹²⁸ Finalement, il serait intéressant d'observer l'électrode composite modifiée par imagerie Raman 3D pour déterminer si la morphologie compacte de l'électrode avant et après décomposition de NH_4HCO_3 est réellement conservée. Ce qui pourrait expliquer la légère augmentation du volume poreux (3 %).

6.2.2 Nature du cation dans l'électrolyte aqueux

Nous avons également entrepris d'améliorer les performances électrochimiques de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) en faisant varier non seulement la taille du cation dans l'électrolyte aqueux, mais également sa valence. Les valeurs de capacités spécifiques rapportées dans le tableau 6.1 pour les différents électrolytes sont en accord avec les valeurs de la littérature.^{12, 69, 83}

Pour les cations monovalents à concentration maximale, la capacité la plus élevée (224 F g^{-1} de MnO_2) à 2 mV s^{-1} a été obtenue dans une solution aqueuse de 5 M LiNO_3 (cf. tableau 6.1), et correspond aux observations de Mosqueda *et al.*⁶⁹ La large solubilité des sels de lithium associée à l'insertion favorable de Li^+ au niveau des sites d'adsorption de MnO_2 ⁶⁹, entraîne une meilleure utilisation de l'oxyde métallique. À haute vitesse de balayage, la diffusion des ions étant limitante, les capacités entre les différents électrolytes sont équivalentes (cf. tableau 6.1). Il apparaît évident que la taille du cation et son affinité avec la structure de l'oxyde de manganèse vont jouer un rôle sur les performances électrochimiques de l'électrode à base de MnO_2 . D'autre part, l'ordre de grandeur des valeurs mesurées montre bien que seule la surface externe du matériau actif est électrochimiquement accessible. Les différences observées pour l'ensemble des électrolytes vont possiblement être associées à la diffusion de chaque cation dans la masse de MnO_2 (cf. tableau 6.1).

La seconde série de mesures a permis de confirmer que la valence du cation n'a pas d'effet sur l'utilisation électrochimique de l'oxyde métallique. Deux groupes de recherche, ont observé une variation de capacité spécifique à la suite de l'insertion d'un cation bivalent (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou monovalent (Na^+) et l'ont attribué à la valence double qui permettrait d'accroître la quantité de charges stockée par l'électrode lors de la réduction de Mn (IV) en Mn (III).^{168-169, 171-172} Il est vrai que si l'électrode est cyclée sur la même plage de potentiel à savoir de $-0,1$ à $0,9 \text{ V}$ dans les deux électrolytes, une large capacité spécifique de $\approx 310 \text{ F g}^{-1}$ (cf. tableau 6.1) est obtenue en présence du cation bivalent.^{168, 171-172} Cette augmentation de capacité a été attribuée à la contribution faradique survenant proche de la limite de potentiel négative. La réaction de réduction de MnOOH en Mn(OH)_2 a été attribuée à la vague cathodique à 0 V à partir des travaux de Kumar et Munichandraiah.¹⁶⁹ Des caractérisations supplémentaires, telles que la spectroscopie du photoélectron X permettrait d'avoir accès aux structures formées lors du cyclage de MnO_2 à différents potentiels,¹¹ dans $0,5 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ par exemple.

Un comportement pseudocapacitif typique de l'électrode composite à base de MnO_2 est observé entre 0,1 et 1,15 V dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ comme démontré par la forme quasi rectangulaire des voltamogrammes (*cf.* chapitre V). Cette observation est en accord avec la littérature.¹⁷¹⁻¹⁷² Les valeurs de capacité spécifique pour l'électrode composite dans 0,5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et 0,5 M LiNO_3 sont alors identiques (*cf.* tableau 6.1), lorsque l'électrode démontre un comportement pseudocapacitif sur la gamme de potentiel étudiée. Dans les deux électrolytes, la capacité par masse active de MnO_2 est de 210 F g^{-1} (*cf.* tableau 6.1). Finalement pour des concentrations, des conductivités ioniques et des tailles d'ions similaires, la valence du cation n'a aucun effet sur l'utilisation électrochimique du MnO_2 . Une fois de plus, l'accessibilité des ions vers les sites actifs de MnO_2 va dépendre de la conductivité de la solution (reliée à la concentration), de la taille des ions solvatés et de la tortuosité des pores des matériaux d'électrodes.

6.2.3 Amélioration du caractère hydrophile de l'électrode

Il a été mentionné plus haut que le caractère hydrophile aurait un impact sur les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs. Le polymère liant à base de fluorure de polyvinylidène (PVDF) ou de PTFE n'apporte aucune contribution électroactive à la capacité de l'électrode, mis à part une masse inactive qui va abaisser la capacité massique de l'électrode. Réduire sa proportion dans la composition de l'électrode ou alors le remplacer par un polymère électroactif serait intéressant. D'autre part, le caractère hydrophobe de ce type de liant va abaisser l'accessibilité des ions d'une solution aqueuse.

L'utilisation de l'acide polyacrylique (APA) comme polymère liant a été largement démontrée dans le domaine des batteries au lithium.^{180-181, 184-189} Cependant, à notre connaissance très peu d'articles mentionnent son utilisation dans

le domaine des supercondensateurs électrochimiques.¹⁹² Dans l'étude rapportée par Lee et *al.* sur la préparation par mélange mécanique d'une électrode composite à base de MnO₂, utilisant APA comme liant, 7 % (m/m) de PVDF supplémentaire a été nécessaire pour assurer la tenue mécanique du film composite.¹⁹² En nous inspirant des travaux de Matrab et *al.*,²⁰⁵⁻²⁰⁸ le greffage spontané de façon covalente de APA (25 % en masse) sur la poudre de noir carbone, utilisée dans la formulation de notre film composite, a permis de réduire considérablement la proportion de PTFE à 1 % en masse dans l'électrode composite.

Le tableau 6.2 donne les valeurs d'angle de contact pour les matériaux préparés dans cette étude. La faible valeur d'angle de contact pour le film préparé uniquement avec le noir d'acétylène et l'acide polyacrylique est attribuée au bon recouvrement des particules de carbone par le polymère hydrophile. Une augmentation de la mouillabilité du film composite MnO₂-NA-liant d'environ 55 % a été observée.

Tableau 6.2 Angle de contact des différents matériaux.

Échantillon	MnO ₂ -PTFE (90:10)	NA-PTFE (90:10)	NA/APA (75:25)	MnO ₂ -NA-PTFE (60:30:10)	MnO ₂ -NA/APA-PTFE (60:29/10:1)
Angle de contact / °	26	44	8	35	16

Malgré l'amélioration du caractère hydrophile de l'électrode qui suppose une augmentation de l'accessibilité des ions dans l'électrode, aucune augmentation des capacités spécifiques n'est observée pour l'électrode composite modifiée. De plus à haute vitesse de balayage la rétention de capacité pour l'électrode modifiée est très faible (*cf.* tableau 6.1). Contrairement aux travaux de Lee et *al.* où l'acide

polyacrylique recouvre entièrement les particules de MnO_2 et est également présent sur la surface poreuse,¹⁹² il se retrouve uniquement à la surface externe des particules de MnO_2 , à l'interface avec le noir d'acétylène ($\text{MnO}_2/\text{APA}/\text{NA}$) dans notre étude ; ce qui expliquerait les valeurs observées à basse vitesse de balayage. À basse vitesse de balayage, la quasi-totalité des sites d'adsorption des cations au niveau de la surface externe de MnO_2 est utilisée ; d'où les capacités identiques (*cf.* tableau 6.1). À haute vitesse de balayage non seulement la diffusion des ions est un paramètre limitant, mais également la conductivité électronique de l'électrode composite.¹²⁸ Il a été rapporté que le greffage sur le carbone par réduction de sels de diazonium entraîne une augmentation de la résistance électronique du support de carbone.²¹¹ La fonction principale d'additif conducteur du carbone utilisé serait altérée par cette approche, ce qui influencerait les performances électrochimiques à haute vitesse. Des études de conductivité électronique devraient permettre de confirmer cette hypothèse. Finalement, la modification du carbone proposée dans cette étude est intéressante pour l'électrode négative à base de carbone activé dans le dispositif asymétrique carbone/ MnO_2 en électrolyte aqueux, et devrait contribuer à l'augmentation de la capacité volumique du dispositif.

6.3 Amélioration de la conductivité électronique

Le dioxyde de manganèse est caractérisé par une faible conductivité électronique ($< 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$).¹⁶ Les approches rapportées dans la littérature pour augmenter la conductivité électronique des poudres de manganèse incluent l'ajout d'additifs conducteurs à base de carbone (ex. noir de carbone, graphène, graphite, et nanotubes de carbones) de différentes formes (ex. sphères, fibres et plaquettes) ; ou encore l'incorporation de MnO_2 dans des nanostructures de carbones²³² (ex. nanotubes de carbone et graphène).¹² La première approche conduit généralement à des capacités spécifiques de l'ordre de 200 F g^{-1} rapportées par gramme de MnO_2 .¹⁶

⁸³ La seconde approche quant à elle conduit à des valeurs de capacités allant jusqu'à 700 F g^{-1} mais la masse de dioxyde de manganèse est généralement $< 100 \mu\text{g}$ et l'épaisseur de l'électrode composite $< 100 \text{ nm}$.^{9, 12, 17, 122} De plus, à notre connaissance, aucune étude ne rapporte le revêtement du dioxyde de manganèse par un enrobage de carbone pour les matériaux d'électrodes de supercondensateurs. Trois approches ont été réalisées en ce sens, à savoir l'étude de différents types d'additifs conducteurs à base de carbone, suivie du dépôt de MnO_2 sur des particules sphériques de carbone, et inversement, l'enrobage de particules sphériques de MnO_2 par du carbone.

Le tableau 6.3 résume les valeurs de capacités spécifiques mesurées pour les trois approches pour des électrodes composites $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$ (60 :30 :10). À faible vitesse de balayage, la valeur de capacité spécifique moyenne par masse de MnO_2 est 175 F g^{-1} pour les différentes électrodes composites, et qui se retrouve dans la gamme de valeurs rapportées dans la littérature pour les électrodes à base de poudres de MnO_2 .^{14-16, 83-84, 91-92, 113}

Tableau 6.3 Tableau récapitulatif des performances électrochimiques. D'après^{16, 166}.

Électrode	Densité MnO ₂ (% m/m) ^a	Épaisseur (µm)	C à		Rétention de C		C MnO ₂ ^b à		Rétention de C MnO ₂ ^b	
			2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	entre 2 et 100 mV s ⁻¹	entre 2 et 100 mV s ⁻¹	2 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	100 mV s ⁻¹ (F g ⁻¹)	entre 2 et 100 mV s ⁻¹	entre 2 et 100 mV s ⁻¹
MnO ₂	(90)	143	56	8	14	56	8	14	14	
AB	(90)	140	5	5	100	—	—	—	—	
BP	(90)	140	100	83	83	—	—	—	—	
NTC	(90)	76	11	10	91	—	—	—	—	
VGCF	(90)	102	1	1	100	—	—	—	—	
Vulcan	(90)	89	15	13	87	—	—	—	—	
MnO ₂ -AB	(60:30)	95	105	70	67	173	114	66	66	
MnO ₂ -BP	(60:30)	86	133	84	63	175	99	57	57	
MnO ₂ @BP	(60:30)	82	122	79	64	—	—	—	—	
MnO ₂ -NTC	(60:30)	89	118	94	80	191	152	80	80	
195S MnO ₂ -NTC	(60:30)	87	125	88	71	203	142	70	70	
218S MnO ₂ -NTC	(60:30)	63	122	91	75	198	146	74	74	
451S MnO ₂ -NTC	(60:30)	85	116	77	66	188	123	65	65	
S MnO ₂ @C270-NTC	(60:30)	87	105	64	61	170	100	59	59	
MnO ₂ -VGCF	(60:30)	83	100	67	67	166	111	67	67	
MnO ₂ -Vulcan	(60:30)	95	91	60	66	144	94	65	65	

^a Électrode composite préparée avec 10 % en masse de PTFE.

^b C_{MnO₂} calculée par masse de matière active.

6.3.1 Influence du carbone conducteur

Dans cette étude, plusieurs carbones aux propriétés physiques et structurales différentes ont été utilisés. En ce qui concerne leur forme, ils peuvent être séparés en deux groupes d'après leurs images MEB respectives (*cf.* chapitre II), les noirs de carbone de forme sphérique (noir d'acétylène (NA), Black Pearls (BP), et Vulcan) et les carbones en forme de filaments (nanotubes de carbone (NTC) et les fibres de carbone (VGCF)).

Dans une première série de mesures, deux noirs de carbone ont été comparés. Les conductivités électroniques sont de 5,6 et 3,9 S cm⁻¹ respectivement pour NA et BP, mais la plus grande différence entre les deux carbones réside dans leurs surfaces spécifiques. Le noir de carbone BP avait été choisi pour jouer à la fois le rôle d'additif conducteur et de réservoir pour les espèces ioniques de l'électrolyte. Premièrement, l'ajout d'un quelconque additif conducteur à base de carbone va permettre d'améliorer l'utilisation électrochimique de MnO₂ en comparaison à des électrodes de MnO₂ préparées sans carbone. En l'absence de carbone, seulement une faible épaisseur de MnO₂ proche du collecteur de courant est active électrochimiquement. L'ajout de l'additif conducteur va permettre d'augmenter la fraction de MnO₂ accessible électrochimiquement, *via* des chemins de diffusion électronique. À 2 mV s⁻¹, l'épaisseur active a été estimée à 6,5 μm et celle-ci décroît à 900 nm à 100 mV s⁻¹.¹⁶

Deuxièmement, il a été observé que la nature du carbone avait un effet sur la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrode. Deux électrodes composites ont été préparées avec soit du noir d'acétylène, soit du carbone poreux BP comme additif conducteur. Avec le noir d'acétylène, il sera possible d'étendre la limite de potentiel positive de 300 mV en comparaison au carbone BP qui s'oxyde plus rapidement.¹⁶ L'effet sur la limite de potentiel serait encore plus accentué dans un système asymétrique où le carbone poreux serait à la fois utilisé comme électrode négative et additif conducteur

à l'électrode positive. Rappelons que pour un système asymétrique, il est important que les deux électrodes travaillent sur des fenêtres de potentiel de stabilité complémentaires. De plus, à l'instar du système symétrique, il est également important d'équilibrer les charges des deux électrodes afin que chacune travaille sur sa plage maximale de stabilité (*cf.* chapitre I). Dans la mesure où c'est l'additif de carbone qui contrôle la limite de potentiel de l'électrode composite à base de dioxyde de manganèse, l'avantage de la large fenêtre de potentiel positive de MnO_2 pourrait être perdu lorsque BP est utilisé comme additif conducteur et électrode négative. Ce qui abaissera l'énergie spécifique du dispositif. Il faut cependant noter qu'un dispositif asymétrique carbone/ MnO_2 utilisant à la fois un carbone activé à l'électrode négative et comme additif conducteur à la positive a été rapporté dans la littérature avec une tension de cellule de 2 V.¹³⁸ Par contre, la formulation de l'électrode positive à base de MnO_2 comprenait 15 % (m/m) de carbone activé et 10 % (m/m) de noir d'acétylène.

Les capacités spécifiques pour les électrodes MnO_2 -NA-PTFE (60 :30 :10) et MnO_2 -BP-PTFE (60 :30 :10) sont rapportées dans le tableau 6.3 par masse totale de l'électrode et par gramme de MnO_2 dans l'électrode après soustraction de la contribution du carbone à la valeur de la capacité totale. Le remplacement de NA par BP entraîne une augmentation approximative de 30 F g^{-1} à la capacité spécifique de l'électrode composite, qui résulte de la contribution capacitive de BP associée à sa grande surface spécifique. Par contre, la capacité C_{MnO_2} par gramme de matière active mesurée pour les deux électrodes est similaire et est de 175 F g^{-1} (*cf.* tableau 6.3). De plus, Subramanian *et al.* ont rapporté une capacité spécifique par masse de MnO_2 de 168 F g^{-1} pour une électrode composite MnO_2 -BP-PTFE (70 :25 :5) pour une densité de courant de $0,2 \text{ A g}^{-1}$.⁹² Ceci suggère que la large porosité du BP, qui devrait jouer le rôle de réservoir d'électrolyte n'est pas suffisante pour augmenter de façon considérable les performances de l'électrode composite.

Une seconde série de mesures s'est étendue à d'autres additifs conducteurs afin d'évaluer l'effet de la forme des particules de carbone sur les performances électrochimiques. L'utilisation de particules sphériques telles que NA, BP ou encore Vulcan améliore la conductivité électronique de l'électrode, mais leur ajout entraîne une modification de la macroporosité de l'électrode et crée une nouvelle porosité, ce qui est à l'encontre de la formation d'un réseau conducteur continu. Par contre, la structure en filament des nanotubes de carbones est plus effective à la création d'un réseau conducteur continu. Les nanotubes vont donc assurer un transport électronique efficace au sein de l'électrode, entraînant une amélioration des performances à faible et haute vitesse de cyclage. Leur présence va toutefois modifier la mésoporosité intrinsèque au matériau actif et également créer une nouvelle porosité au sein de l'électrode.

Les valeurs de capacités spécifiques pour les électrodes composites rapportées dans le tableau 6.3 sont très similaires à basse vitesse de balayage. Une meilleure utilisation électrochimique de MnO_2 est faite en présence des nanotubes de carbone, avec une augmentation de la capacité spécifique à haute vitesse de balayage par rapport aux autres additifs de carbone, donc une meilleure rétention de la capacité spécifique (soit 80 % de la capacité spécifique à 100 mV s^{-1}). Ces résultats sont expliqués par la conductivité plus élevée des nanotubes de carbone.^{12, 133}

Finalement bien que différents carbones aient été utilisés comme additifs conducteurs, l'utilisation de MnO_2 demeure à 15 % et est dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature.^{16, 83} En associant ces observations, à celles faites au chapitre IV, où l'effet du contrôle de la taille des particules de MnO_2 sur son accessibilité électrochimique a été étudié, il est possible de conclure que ce sont la mauvaise conductivité électronique et ionique dans la masse des particules de MnO_2 qui limitent son utilisation malgré l'ajout d'additifs conducteurs.

6.3.2 Dépôt spontané de dioxyde de manganèse à la surface du carbone

Le but de cette approche était d'améliorer la dispersion du carbone et du MnO_2 dans l'électrode composite. D'autre part, il était attendu la formation d'une fine couche de MnO_2 sur les particules sphériques de carbone. En maximisant la surface de contact entre la matière active et le carbone, la conductivité électronique devrait être augmentée. De plus, ce mince dépôt de MnO_2 devrait également voir son interface matière active/électrolyte augmenter. Hypothétiquement, ces deux paramètres conduiraient à une amélioration des performances électrochimiques des matériaux composites. Une électrode composite $\text{MnO}_2@\text{C}$ -PTFE (60 :30 :10) a été préparée par cette approche (*cf.* chapitre III).

Les résultats expérimentaux ont montré une diminution de la conductivité électronique de l'électrode composite préparée par cette combinaison (*cf.* tableau 6.3). Ceci a été également observé par spectroscopie d'imagerie Raman. En effet lors de la réaction d'oxydoréduction entre le carbone et les ions permanganate, le carbone va s'oxyder pour réduire les ions MnO_4^- en MnO_2 . Ce carbone oxydé à l'interface C/ MnO_2 est caractérisé par une augmentation des défauts à la surface tel qu'indiqué par une augmentation du ratio I_D/I_G sur le spectre Raman (*cf.* chapitre III).¹⁶⁶ Ce qui traduit un effet de cette approche sur les propriétés électriques du carbone. De plus, Lee *et al.* concluent également que le dépôt direct de MnO_2 sur du carbone est une synthèse carbone-destructrice, car elle entraîne une perte de carbone (CO_3^{2-} , HCO_3^-), et affecte donc les propriétés électriques des carbones.⁹³

Aucune amélioration des performances électrochimiques n'a été observée au travers de cette approche probablement due à l'oxydation du carbone lors de la réduction des ions permanganate. Finalement, augmenter la dispersion du MnO_2 en réduisant directement les ions permanganate à la surface du carbone aurait un effet négatif sur la fonction principale du carbone, qui est la création d'un réseau conducteur continu dans l'électrode composite, pour le transport efficace des charges.

Dans le cas du BP, les mesures de BET ont également noté un effet sur la microporosité qui limitera l'accessibilité de l'électrolyte dans les micropores, mais aussi une augmentation de la résistance interne dans ces pores liée à la présence de MnO_2 . L'utilisation supplémentaire de surfactants dans la synthèse pour réduire les ions MnO_4^- pourrait permettre de conserver les propriétés du carbone.⁹³

6.3.3 Enrobage de carbone sur MnO_2

Le revêtement des particules sphériques de MnO_2 par un enrobage de carbone a été réalisé dans le but d'améliorer la conductivité électronique des particules individuelles. Pour ce faire, le glucose a été utilisé comme précurseur de carbone en raison de sa large utilisation dans le domaine des batteries, mais aussi de son faible coût.²²² Les résultats présentés dans cette thèse sont des résultats préliminaires, autant des caractérisations supplémentaires qu'une étape d'optimisation seraient nécessaires.

Il nous a tout de même pu être possible d'observer un effet de la préparation des poudres composites sur la structure cristalline de l'oxyde de manganèse. En fonction de la proportion de glucose utilisée, le dioxyde de manganèse va se réduire pendant le traitement thermique en formant successivement les oxydes métalliques $\text{MnO}_2 \Rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{MnO}$.²²⁷ Les quantités de glucose utilisées ont conduit à la formation des phases pures Mn_3O_4 et MnO (cf. chapitre V). La phase MnO obtenue pour un ratio $\text{MnO}_2/\text{glucose}$ 1:1 lors de la préparation du composé $\text{MnO}_x@\text{C}$ est en adéquation avec les résultats de la littérature.²²² L'utilisation de ce matériau pour les électrodes de batterie au lithium a déjà été rapportée.²²¹⁻²²² Cependant pour les supercondensateurs, la formation d'oxydes de manganèse réduits est problématique pour l'amélioration des performances électrochimiques d'électrodes à base de poudres. En effet, une étape d'activation est nécessaire afin de récupérer une

valeur de capacité spécifique acceptable pour MnO_2 ,^{153, 224} comme démontré dans le tableau 6.3 pour l'électrode composite $\text{MnO}_x@\text{C270-NTC-PTFE}$ (60 :30 :10).

Finalement, d'autres solutions devraient être envisagées pour préserver la structure MnO_2 après l'enrobage par le carbone. Dans le domaine des batteries au lithium par exemple, pour former un enrobage homogène en présence manganèse, une fine couche de LiFePO_4 est d'abord déposée sur du LiMnPO_4 et ensuite le tout est enrobé par du carbone, en raison de l'affinité entre le fer et le carbone.²³³ La figure 6.5 montre une image de microscopie électronique en transmission (MET) de cette combinaison, avec l'analyse dispersive en énergie (EDX) où les phases LiFePO_4 et LiMnPO_4 sont respectivement identifiées en vert et en rouge.

L'analyse ATG-MS, l'analyse élémentaire et la microscopie électronique en transmission seraient intéressantes pour confirmer la présence du carbone sur nos poudres composites. D'autre part des mesures de surfaces spécifiques BET, de porosité et de conductivité électronique permettraient d'évaluer l'influence de ces différents paramètres sur les performances électrochimiques des poudres $\text{MnO}_x@\text{C}$.

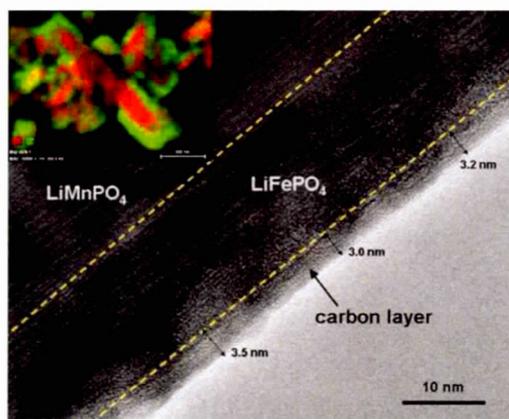


Figure 6.2 Image MET du composite montrant les trois interfaces LiMnPO_4 , LiFePO_4 et le dépôt de carbone. L'analyse dispersive en énergie (EDX) est présentée dans l'encadré. D'après²³³.

6.4 Conclusion

L'optimisation peut se définir comme le processus menant à un rendement optimal. De ce fait, bien que les approches présentées dans cette thèse n'ont pas conduit à une amélioration de l'utilisation électrochimique de MnO_2 , elles ont permis d'identifier les facteurs limitants pour une utilisation optimale du MnO_2 dans une électrode composite de plusieurs microns d'épaisseur.

Tout d'abord, il est largement admis que la conductivité électronique et ionique intrinsèque des particules de MnO_2 va limiter ses performances électrochimiques.^{9, 12} Ainsi, en faisant varier la taille des particules sphériques de MnO_2 , nous avons constaté qu'il n'y avait pas d'effet sur les performances électrochimiques à basse vitesse de balayage (*cf.* tableau 6.3), et ce, malgré des valeurs de surface BET différentes (*cf.* chapitre IV). Ces résultats ont confirmé qu'une petite fraction comprenant la surface externe et une portion de la surface interne des particules de MnO_2 est électrochimiquement active. La légère différence obtenue à haute vitesse de balayage peut être expliquée par des conductivités différentes au niveau du matériau d'électrode. Néanmoins, les valeurs de capacité spécifique des électrodes composites préparées avec ces poudres de MnO_2 monodisperses demeurent identiques à celles rapportées dans la littérature^{16, 83, 92} et démontrent que la conductivité ionique et électronique dans le volume de MnO_2 est limitante.

Par contre, en procédant à l'étude morphologique et physique des électrodes composites, nous avons également remarqué que les composants utilisés pour la préparation du film limitent les performances électrochimiques de l'électrode. En effet, la conductivité électrique de l'électrode va limiter l'utilisation électrochimique de l'oxyde métallique. Nous nous sommes donc focalisés sur l'influence de l'ajout du carbone comme additif conducteur. Ainsi, l'ajout des nanotubes de carbone a donné lieu aux meilleures performances à haute vitesse de balayage dans 0,65 M K_2SO_4 (*cf.*

tableau 6.3) en raison de la grande conductivité électrique de ce carbone et de sa forme qui permet la formation d'un réseau conducteur continu dans l'électrode composite.

D'autre part, le volume poreux et la distribution des pores au sein de l'électrode vont aussi avoir un effet sur les performances électrochimiques. En premier lieu, bien que nous ayons établi que le carbone Black Pearls (BP) n'était pas le meilleur choix comme additif conducteur, la présence de ce dernier permet d'augmenter le volume poreux de l'électrode déterminé par BET (*cf.* chapitre I), dû à la contribution des micropores du carbone.¹⁶ Une augmentation de la capacité totale de l'électrode est observée en comparaison à une électrode composite préparée avec du noir d'acétylène (*cf.* tableau 6.3). Ceci est dû à la contribution capacitive du carbone dans l'électrode composite, relative à sa large porosité. Cependant, cette porosité n'améliore pas l'utilisation électrochimique de MnO_2 (*cf.* tableau 6.3). Donc, ce n'est pas tant le volume poreux qui va contribuer à l'accessibilité ionique vers MnO_2 , mais la distribution et l'interconnexion du réseau poreux dans l'électrode. On peut considérer que cet aspect a été confirmé par une des approches que nous avons proposé et qui consiste en la modification de la porosité d'une électrode composite par l'utilisation du bicarbonate d'ammonium (*cf.* chapitre V). Une amélioration de la capacité spécifique à haute vitesse de balayage est observée pour une électrode composite $\text{MnO}_2\text{-NA-PTFE}$ (60 :30 :10) modifiée avec du NH_4HCO_3 en comparaison à l'électrode non modifiée (*cf.* tableau 6.1).

Finalement, l'accessibilité de l'électrolyte va dépendre la taille du cation présent dans l'électrolyte (*cf.* chapitre V). Les meilleures performances à faible vitesse de balayage, pour une électrode composite démontrant un comportement pseudocapacitif, ont été obtenues avec 5 M LiNO_3 (*cf.* tableau 6.1). De plus, l'interaction entre l'électrode et le solvant peut contribuer à une meilleure accessibilité des ions de l'électrolyte. En améliorant le caractère hydrophile de

l'électrode, nous espérons une amélioration de l'accessibilité ionique dans le matériau actif. Les mauvais résultats obtenus pour l'électrode modifiée avec l'acide polyacrylique (APA) s'expliquent par la combinaison que nous avons choisie (cf. tableau 6.1). Le greffage covalent sur le carbone²¹¹, de l'acide polyacrylique peut affecter sa conductivité électronique, ce qui aurait un effet négatif sur le rôle du carbone dans l'électrode composite. D'autre part, l'acide polyacrylique ne va se retrouver qu'au niveau de la surface externe de MnO₂, à l'interface MnO₂/APA/C, la surface interne n'étant pas recouverte du polymère hydrophile. La faible conductivité ionique à l'intérieur des particules individuelles de MnO₂ va limiter les performances électrochimiques. Cette approche reste intéressante pour l'électrode négative du supercondensateur asymétrique à base de carbone activé, où non seulement l'utilisation du PTFE sera réduite, mais la présence de l'acide polyacrylique permettrait une augmentation de la capacité spécifique de l'électrode.

CONCLUSIONS GENERALES

La finalité de ce projet de thèse visait l'optimisation de l'électrode positive à base de dioxyde de manganèse pour les supercondensateurs asymétriques carbone/MnO₂ dans un électrolyte aqueux neutre. Le fil conducteur de ce travail a été l'évaluation des stratégies communément employées dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie pour améliorer les performances des matériaux d'électrodes utilisés dans ces systèmes.

Pour atteindre cet objectif, deux grandes voies ont été privilégiées. Une première s'est focalisée sur les problèmes de conductivité électronique des électrodes composites, tandis que la seconde s'est concentrée sur l'aspect de l'accessibilité des ions de l'électrolyte à la surface de MnO₂. Les approches choisies ont abouti à la préparation d'électrodes composites MnO₂-C-PTFE de combinaisons variées. Les valeurs de capacité spécifique des électrodes à base de dioxyde de manganèse fabriquées au cours de cette thèse sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour ce type d'électrodes constituées de poudres de MnO₂.^{10, 15-16, 69, 114, 144, 234-235} Les performances similaires à la littérature rapportées dans cette thèse, malgré les différentes tentatives d'amélioration de l'utilisation électrochimique de MnO₂, ont permis de mettre en lumière des facteurs limitants, mais également d'observer l'effet des différents composants sur l'accessibilité électrochimique du matériau actif.^{16, 166} Il sera donc important de considérer par exemple l'effet que peuvent avoir la nature, la forme ou encore les propriétés physiques de l'additif conducteur lors de la formulation de l'électrode positive à base de dioxyde de manganèse. Ceci est également vrai pour le liant utilisé.

La faible conductivité électronique du dioxyde de manganèse nécessite l'ajout d'un additif conducteur dans la préparation de l'électrode pour favoriser le transport des électrons des particules individuelles de MnO_2 vers le collecteur de courant. L'ajout d'un noir de carbone tel que le noir d'acétylène a permis d'augmenter de façon considérable la conductivité des films à base de MnO_2 comme démontré par la forme quasi rectangulaire des voltamogrammes cycliques associés au comportement pseudocapacitif de MnO_2 et observée pour ces électrodes depuis 1999.^{13, 15-16, 83, 89, 121} L'utilisation d'autres carbones nanostructurés a également été rapportée dans la littérature.^{19, 104, 236-240}

Le stockage pseudocapacitif dans les systèmes à base de MnO_2 étant des réactions redox rapides survenant à la surface de l'oxyde métallique, le volume des particules va limiter son utilisation électrochimique. La nanostructuration des particules de manganèse a donc pour but d'augmenter le ratio surface/volume qui devrait contribuer à l'augmentation des performances.⁹ En théorie, une large surface va correspondre à un grand nombre de sites redox actifs de MnO_2 . De plus, une structure poreuse de l'oxyde métallique devrait favoriser l'accessibilité de l'électrolyte dans le matériau. Cependant, les résultats de littérature montrent qu'il n'y a aucune relation entre la surface spécifique des particules de l'oxyde de manganèse et les valeurs de capacités spécifiques. Néanmoins, les particules amorphes de MnO_2 utilisées dans la préparation des électrodes composites possèdent généralement des surfaces spécifiques supérieures à $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et leurs valeurs de capacité spécifique sont comprises entre 100 et 300 F g^{-1} .⁸³ Dans cette optique, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des poudres amorphes de dioxyde de manganèse.¹⁵

Au travers des différentes approches envisagées, nous avons donc essayé de comprendre les limites posées par chacune d'entre elles sur les performances des électrodes, et plus particulièrement sur l'utilisation électrochimique de MnO_2 . Chacun

des chapitres montre le cheminement successif de la méthodologie employée pour l'optimisation des électrodes à base de dioxyde de manganèse.

Au début de la thèse, l'effet de l'utilisation de l'additif conducteur sur les propriétés morphologiques et les performances électrochimiques d'une électrode composite à base de dioxyde de manganèse a été étudié.¹⁶ Comme mentionnée précédemment, l'utilisation de l'additif de carbone est un pré requis pour la préparation des électrodes à base de MnO_2 en raison de la faible conductivité électronique du dioxyde de manganèse. De ce fait, les nombreuses recherches ne s'intéressent généralement qu'à l'augmentation de la capacité de MnO_2 , ce qui conduit dans certains cas, à une large diminution du ratio MnO_2 /carbone dans l'électrode composite.^{17, 19, 111, 122, 147, 241-242}

D'autre part, des études effectuées sur les électrodes de carbone activé ont montré que l'ajout de l'additif conducteur avait un effet sur la porosité de l'électrode et sur la distribution homogène des composants dans l'électrode.¹³⁰ Ceci limiterait leurs performances. Cet aspect rarement discuté dans le cas des électrodes composites à base de dioxyde de manganèse est le fondement de notre premier article.¹⁶ Les électrodes composites étudiées ont été préparées par mélange mécanique des différents composants. Pour ce faire, l'étude de deux poudres sphériques de noir de carbone avec des surfaces spécifiques et des volumes poreux différents a montré un effet au niveau de la distribution de la taille des pores et de la rétention de la capacité spécifique à haute vitesse de balayage. Bien qu'une légère augmentation de la capacité spécifique de l'électrode liée à la contribution capacitive du carbone poreux ait été observée, l'utilisation électrochimique de MnO_2 n'a pas été améliorée pour autant. La large porosité du carbone BP associée à sa moins bonne conductivité va affecter les performances de l'électrode à autre vitesse de balayage. Finalement, c'est l'utilisation des nanotubes de carbone qui a montré une meilleure utilisation de

dioxyde de manganèse à haute vitesse de balayage, en raison de l'amélioration de la conductivité électronique fournie par sa structure en filaments dans l'électrode composite.

À la suite du premier article, une autre combinaison rapportée pour la préparation des films composites a été étudiée par spectroscopie d'imagerie Raman. Ceci a permis la rédaction du deuxième article.¹⁶⁶ Le dépôt spontané du dioxyde de manganèse par réduction des ions permanganate par la surface du carbone est proposée comme un moyen d'augmenter la dispersion de MnO_2 sur le carbone et subséquemment le contact interfacial entre les deux constituants. Une amélioration des performances électrochimiques est attendue dans ce cas. Avec la mesure BET et la spectroscopie Raman, nous avons démontré que cette combinaison affecte aussi bien la porosité du carbone que sa conductivité électrique, et ce, malgré une distribution homogène des deux constituants.¹⁶⁶ Finalement, le carbone poreux BP ne serait pas un additif conducteur idéal dans la mesure où il fixerait la limite de potentiel positive de l'électrode composite.¹⁶

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la préparation de sphères monodisperses de MnO_2 afin d'étudier l'effet de la taille des particules de MnO_2 . Le contexte de cette étude est toutefois plus large que celui de la taille des particules seulement. Dans notre étude bibliographique, nous avons constaté qu'il n'était pas évident de comparer les valeurs de capacité spécifique rapportées dans la littérature entre elles, car le dioxyde de manganèse était synthétisé de différentes façons, donnant lieu à des formes et des structures différentes, mais avec des valeurs de capacités spécifiques similaires par masse de matière active. Ceci donné lieu à un troisième article (*cf.* chapitre IV). Dans ce dernier, une synthèse simple, rapide et peu coûteuse a permis la préparation de sphères monodisperses de MnO_2 .¹⁶³ Ces sphères ont démontré des capacités par gramme de matériau actif similaires à celles de la

littérature pour les électrodes à base de poudres.¹² De plus, nous avons également vu que la forme sphérique était conservée à haute température. Il serait donc possible dans des travaux futurs de cristalliser ces sphères et de comparer leurs performances à celle des sphères amorphes préparées précédemment. En conservant la forme et une taille de particule du même ordre de grandeur, il sera possible de discriminer l'effet de la microstructure de ces particules sur les performances.

Le chapitre V a rassemblé un ensemble d'approches pour tenter d'améliorer les performances des électrodes composites. Il a été possible de voir que la nature du cation présent dans l'électrolyte va avoir un effet sur l'utilisation électrochimique de MnO_2 , mais la diffusion dans le volume de MnO_2 limite les performances. Il est possible de jouer sur la porosité de l'électrode composite pour améliorer l'accessibilité de l'électrolyte. L'utilisation d'un liant hydrophile (ex. acide polyacrylique) serait intéressante en remplacement d'un liant traditionnel tel que le PTFE, à condition que ce dernier recouvre totalement le matériau actif. En dernier lieu, la tentative d'enrobage a mis en évidence un effet de la quantité de précurseurs de carbone utilisé sur la structure du dioxyde de manganèse. Cette dernière combinaison pourrait affecter de façon considérable les performances électrochimiques de l'électrode comme démontré par la moins bonne rétention de capacité à haute vitesse de balayage.

En apportant une vision globale sur ce travail, il nous est possible de donner quelques éléments de conclusion supplémentaires à la thèse. L'ajout de carbone conducteur va favoriser le transfert rapide des électrons à la surface des particules de MnO_2 . Il est important dans le choix de l'additif conducteur, de privilégier l'utilisation de structures en filament (nanotubes de carbone) aux particules sphériques (noir de carbone). La taille de ces particules aura un effet sur la formation

du réseau conducteur continu dans l'électrode. En ce qui concerne l'électrolyte aqueux, l'utilisation de Li^+ permettrait une meilleure utilisation de MnO_2 .⁶⁹

Avec des capacités spécifiques similaires à celles rapportées dans la littérature pour MnO_2 , aucune amélioration des performances pour les électrodes composites à base de poudres de manganèse n'a été réalisée au cours de cette thèse. Il est possible d'expliquer ces valeurs par les propriétés intrinsèques de MnO_2 , que sont une faible conductivité électronique et ionique. Lors du cyclage de l'électrode composite $\text{MnO}_2\text{-C-PTFE}$, la quasi-totalité des sites redox actifs à la surface externe des particules de MnO_2 est utilisée. En fonction de leur taille et de leur affinité avec l'oxyde métallique, les cations de l'électrolyte vont diffuser dans une épaisseur finie des particules individuelles de MnO_2 , ce qui va permettre l'activation d'une petite fraction des sites redox dans le volume de MnO_2 . Ceci explique les 20 % d'utilisation de la capacité de MnO_2 largement rapportée dans la littérature.^{16, 166} D'autre part, la faible conductivité électronique de MnO_2 va rendre difficile le passage des charges provenant d'une épaisseur supérieure à $\approx 1 \mu\text{m}$ vers le collecteur de courant.¹⁶

À partir des résultats que nous avons obtenus et des observations faites, il nous est possible de proposer une électrode optimale qui pourrait être testée en laboratoire. Dans un premier temps, il s'agirait de réduire de façon considérable la taille des particules de MnO_2 , par exemple d'une distribution de taille comprise entre 20 et 100 nm. La seconde étape consisterait à les recouvrir d'acide polyacrylique. Cette approche permettrait d'augmenter l'accessibilité ionique, mais également le nombre de sites redox actif à la surface de chaque particule individuelle. Ensuite, il s'agira de mélanger de façon homogène ces particules avec des nanotubes de carbone par exemple. Une autre approche déjà testée dans la littérature pourrait être également envisagée. Il s'agit par exemple du dopage de l'oxyde de manganèse par des nanoparticules d'argent afin d'améliorer sa conductivité électronique.²⁴³⁻²⁴⁵

Nous pouvons donc considérer que l'objectif principal de la thèse a été atteint. L'ensemble des approches envisagées et réalisées ont permis d'identifier les facteurs influençant les performances de l'électrode positive à base de dioxyde de manganèse. Les conclusions apportées par nos travaux devraient aider à la préparation d'électrodes composites optimales.

REFERENCES

1. <http://www.un.org/apps/newsFr/storyF.asp?NewsID=30521#.VWTFZs9> *Oko* (Consulté le, 26/05/2015).
2. <http://www.ledevoir.com/environnement/actualites-sur-l-environnement/440390/les-energies-fossiles-drainent-5300-milliards-en-fonds-publics-par-an-estime-le-fmi> (Consulté le, 26/05/2015).
3. http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Arrhenius/arrhenius_2.php (Consulté le 26/05/2015).
4. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (Consulté le 26/05/2015).
5. <https://www.rncan.gc.ca/energie/renouvelable-electricite/7296> (Consulté le, 26/05/2015).
6. <http://www.hydroquebec.com/a-propos-hydro-quebec/notre-energie/hydroelectricite-quebecoise-source-avenir/pdf/presentation-production-juin-2013-fr.pdf> (Consulté le, 26/05/2015).
7. <http://www.mern.gouv.qc.ca/publications/energie/strategie/plan-action.pdf> (Consulté le, 03/09/2015).
8. M., W.; J., B. R., *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4245-4269.
9. Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 797-828.
10. Long, J. W.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M. B.; Crosnier, O., *MRS Bull.*, 2011, **36**, 513-522.
11. Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D., *Chem. Mater.* 2004, **16**, 3184-3190.
12. Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1697-1721.
13. Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D., *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3946-3952.
14. Reddy, R. N.; Reddy, R. G., *J. Power Sources*, 2003, **124**, 330-337.
15. Lee, H. Y.; Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.*, 1999, **144**, 220-223.
16. Gambou-Bosca, A.; Bélanger, D., *J. Mater. Chem., A* 2014, **2**, 6463-6473.
17. Bordjiba, T.; Bélanger, D., *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 3428-3433.
18. Zolfaghari, A.; Naderi, H. R.; Mortaheb, H. R., *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **697**, 60-67.

19. Yu, A.; Sy, A.; Davies, A., *Synthetic Met.*, 2011, **161**, 2049-2054.
20. Wang, G.-X.; Zhang, B.-L.; Yu, Z.-L.; Qu, M.-Z., *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 1169-1174.
21. Rios, E. C.; Correa, A. A.; Cristovan, F. H.; Pocrifka, L. A.; Rosario, A. V., *Solid State Sc.*, 2011, **13**, 1978-1983.
22. Prasad, K. R.; Miura, N., *Electrochem. Solid St.*, 2004, **7**, A425-A428.
23. Kiani, M. A.; Khani, H.; Mohammadi, N., *J. Solid State Electrochem.*, 2014, **18**, 1117-1125.
24. Miller, J. R.; Burke, A. F., *Elec. Soc. S.*, 2008, **17**, 53-57.
25. <https://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/fles/fles.html>. (Consulté le, 27/05/2015).
26. Sharma, P.; Bhatti, T. S., *Energ. Convers. Manage.*, 2010, **51**, 2901-2912.
27. <http://www.nec-tokin.com/english/product/supercapacitor/application02.html>. (Consulté le, 27/05/2015).
28. <https://w3.usa.siemens.com/mobility/us/documents/en/rail-solutions/railway-electrification/dc-traction-power-supply/sitras-ses-en.pdf>. (Consulté le, 01/06/2015).
29. <http://www.bombardier.com/fr/transport/produits-et-services/solutions-technologiques/eco4-technologies/mitrac-energy-saver.html>. (Consulté le, 01/06/2015).
30. <http://news.vanderbilt.edu/2014/05/liberating-devices/>. (Consulté le 01/06/2015).
31. <http://www.supercondensateur.com/bateau-electrique-a-supercondensateur-ar-vag-tredan>. (Consulté le, 01/06/2015).
32. Conway, B. E., in *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 1999.
33. Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W., *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A5185-A5189.
34. Simon, P.; Gogotsi, Y., *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 845-854.
35. Brett, C. M. A. B. a. A. O., In *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, 1993.
36. Faulkner, A. J. B. a. L. R., In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 1980.
37. Helmholtz, H. L. F. v., *Ann. Physik*, 1879, **7**, 337.

38. Chapman, D. L., *Philos. Mag.*, 1913, **25**, 475-501.
39. G. Gouy, *Compt. Rend.*, 1910, **149**, 654.
40. Stern, O., *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie* 1924, **30**, 508-516.
41. Grahame, D. C., *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 441-501.
42. J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, *Proc. R. Soc.*, 1963, A274.
43. Kötz, R.; Carlen, M., *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2483-2498.
44. Pandolfo, T.; Ruiz, V.; Sivakkumar, S.; Nerkar, J., In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013, 69-109.
45. Simon, P.; Taberna, P. L.; Béguin, F., In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013, 131-165.
46. Rodríguez-Reinoso, F.; Pastor, A. C.; Marsh, H.; Martínez, M. A., *Carbon*, 2000, **38**, 379-395.
47. Lillo-Ródenas, M. A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., *Carbon*, 2004, **42**, 1365-1369.
48. Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Shiraishi, S.; Kurihara, H.; Oya, A., *Carbon*, 2003, **41**, 1765-1775.
49. Yoshida, A.; Nonaka, S.; Aoki, I.; Nishino, A., *J. Power Sources*, 1996, **60**, 213-218.
50. Barbieri, O.; Hahn, M.; Herzog, A.; Kötz, R., *Carbon*, 2005, **43**, 1303-1310.
51. Shi, H., *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1633-1639.
52. Choi, N. S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2012, **51**, 9994-10024.
53. Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C.; Béguin, F., *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 2209-2214.
54. Koresh, J.; Soffer, A., *J. Electrochem. Soc.* 1977, **124**, 1379-1385.
55. Salitra, G.; Soffer, A.; Eliad, L.; Cohen, Y.; Aurbach, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2486-2493.
56. Wang, D. W.; Li, F.; Liu, M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, **47**, 373-376.
57. Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P. L., *Science*, 2006, **313**, 1760-1763.

58. Raymundo-Piñero, E.; Kierzek, K.; Machnikowski, J.; Béguin, F., *Carbon*, 2006, **44**, 2498-2507.
59. Feng, G.; Qiao, R.; Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V., *ACS Nano*, 2010, **4**, 2382-2390.
60. Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier, V., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, **47**, 520-524.
61. Chmiola, J.; Yushin, G.; Dash, R.; Gogotsi, Y., *J. Power Sources*, 2006, **158**, 765-772.
62. Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P. L.; Gogotsi, Y.; Simon, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2730-2731.
63. Kajdos, A.; Kvit, A.; Jones, F.; Jagiello, J.; Yushin, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3252-3253.
64. Hwang, S. W.; Hyun, S. H., *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **347**, 238-245.
65. Kim, S. J.; Hwang, S. W.; Hyun, S. H., *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 725-731.
66. Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F., *J. Power Sources*, 2006, **157**, 11-27.
67. Gallagher, K. G.; Yushin, G.; Fuller, T. F., *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, B820-B830.
68. Portet, C.; Yushin, G.; Gogotsi, Y., *Carbon*, 2007, **45**, 2511-2518.
69. Mosqueda, H. A.; Crosnier, O.; Athouël, L.; Dandeville, Y.; Scudeller, Y.; Guillemet, P.; Schleich, D. M.; Brousse, T., *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 7479-7483.
70. Frackowiak, E.; Lota, G.; Pernak, J., *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 1-3.
71. Béguin, F.; Frackowiak, E., In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013.
72. Brousse, T.; Bélanger, D.; Guay, D., In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013; 257-288.
73. Pell, W. G.; Conway, B. E., *J. Power Sources*, 2004, **136**, 334-345.
74. Zheng, J. P., *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A484-A492.
75. Perret, P.; Khani, Z.; Brousse, T.; Bélanger, D.; Guay, D., *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 8122-8128.
76. Lian, K.; Tian, Q., *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 517-519.
77. Brousse, T.; Bélanger, D., *Electrochem. Solid St.*, 2003, **6**, A244-A248.
78. Brousse, T.; Toupin, M.; Bélanger, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A614.

79. <http://www.aquionenergy.com/energy-storage-technology> (Consulté le, 03/09/2015).
80. Mukherjee, G. D.; Vaidya, S. N.; Karunakaran, C., *Phase Transit.*, 2002, **75**, 557-566.
81. Julien, C.; Massot, M.; Rangan, S.; Lemal, M.; Guyomard, D., *J. Raman Spectr.*, 2002, **33**, 223-228.
82. Julien, C.; Massot, M.; Baddour-Hadjean, R.; Franger, S.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P., *Solid State Ionics*, 2003, **159**, 345-356.
83. Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A2171.
84. Reddy, R. N.; Reddy, R. G., *J. Power Sources*, 2004, **132**, 315-320.
85. Xu, M.; Kong, L.; Zhou, W.; Li, H., *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 19141-19147.
86. Ranjusha, R.; Sreekumaran Nair, A.; Ramakrishna, S.; Anjali, P.; Sujith, K.; Subramanian, K. R. V.; Sivakumar, N.; Kim, T. N.; Nair, S. V.; Balakrishnan, A., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20465-20471.
87. Devaraj, S.; Munichandraiah, N., *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4406-4417.
88. Lee, H. Y.; Manivannan, V.; Goodenough, J. B., *CR. Acad. Sci. II C*, 1999, **2**, 565-577.
89. Ghodbane, O.; Pascal, J. L.; Favier, F., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2009, **1**, 1130-9.
90. Wei, C.; Xu, C.; Li, B.; Du, H.; Nan, D.; Kang, F., *J. Power Sources*, 2013, **234**, 1-7.
91. Subramanian, V.; Zhu, H.; Wei, B., *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 827-832.
92. Subramanian, V.; Zhu, H.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Wei, B., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 20207-20214.
93. Lee, S. W.; Bak, S. M.; Lee, C. W.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Kim, B. K.; Yang, X. Q.; Nam, K. W.; Kim, K. B., *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2834-2843.
94. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309-319.
95. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723-1732.
96. Ghodbane, O.; Ataherian, F.; Wu, N.-L.; Favier, F., *J. Power Sources*, 2012, **206**, 454-462.

97. Taberna, P. L.; Simon, P., In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, 2013; 111-130.
98. Ghodbane, O.; Ataherian, F.; Wu, N. L.; Favier, F., *J. Power Sources*, 2012, **206**, 454-462.
99. Chou, S.; Cheng, F.; Chen, J., *J. Power Sources*, 2006, **162**, 727-734.
100. Suhasini, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **690**, 13-18.
101. Dubal, D. P.; Kim, W. B.; Lokhande, C. D., *J. Alloy. Compd.*, 2011, **509**, 10050-10054.
102. Dubal, D. P.; Dhawale, D. S.; Gujar, T. P.; Lokhande, C. D., *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 3378-3382.
103. Zolfaghari, A.; Ataherian, F.; Ghaemi, M.; Gholami, A., *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 2806-2814.
104. Zhao, G.; Li, J.; Jiang, L.; Dong, H.; Wang, X.; Hu, W., *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 433-437.
105. Zhao, H.; Liu, F.; Han, G.; Liu, Z.; Liu, B.; Fu, D.; Li, Y.; Li, M., *J. Solid State Electr.*, 2013, **18**, 553-559.
106. Xiao, F.; Xu, Y., *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2013, **24**, 1913-1920.
107. Ma, S.-B.; Nam, K.-W.; Yoon, W.-S.; Yang, X.-Q.; Ahn, K.-Y.; Oh, K.-H.; Kim, K.-B., *J. Power Sources*, 2008, **178**, 483-489.
108. Lei, Z.; Zhang, J.; Zhao, X. S., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 153-160.
109. Lee, T. T.; Hong, J. R.; Lin, W. C.; Hu, C. C.; Wu, P. W.; Li, Y. Y., *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, H598-H605.
110. Gupta, S.; Van Meveren, M. M.; Jasinski, J., *J. Electron. Mater.*, 2014.
111. Cao, J.; Wang, Y.; Zhou, Y.; Ouyang, J. H.; Jia, D.; Guo, L., *J. Electroanal. Chem.* 2013, **689**, 201-206.
112. Amade, R.; Jover, E.; Caglar, B.; Mutlu, T.; Bertran, E., *J. Power Sources*, 2011, **196**, 5779-5783.
113. Raymundo-Piñero, E.; Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Béguin, F., *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A229-A235.
114. Hong, M. S.; Lee, S. H.; Kim, S. W., *Electrochem. Solid St.*, 2002, **5**, A227-A230.
115. Grover, S.; Shekhar, S.; Sharma, R. K.; Singh, G., *Electrochim. Acta*, 2014, **116**, 137-145.

116. Zhang, L. L.; Wei, T.; Wang, W.; Zhao, X. S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2009, **123**, 260-267.
117. Chang, J.-K.; Lin, C.-T.; Tsai, W.-T., *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 666-671.
118. Yuan, A.; Zhang, Q., *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 1173-1178.
119. Lipparoni, F. R.; Bonino, F.; Panero, S.; Scrosati, B., *Ionics*, 2002, **8**, 177-182.
120. Decaux, C.; Lota, G.; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, E.; Béguin, F., *Electrochim. Acta*, 2012, **86**, 282-286.
121. Ghodbane, O.; Louro, M.; Coustan, L.; Patru, A.; Favier, F., *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**, A2315-A2321.
122. Bordjiba, T.; Bélanger, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A378-A384.
123. Guoping, W.; Qingtang, Z.; Zuolong, Y.; MeiZheng, Q., *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 263-268.
124. Celzard, A.; Collas, F.; Marêché, J. F.; Furdin, G.; Rey, I., *J. Power Sources*, 2002, **108**, 153-162.
125. Staiti, P.; Lufrano, F., *J. Power Sources*, 2009, **187**, 284-289.
126. Malak-Polaczyk, A.; Matei-Ghimbeu, C.; Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E., *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 969-974.
127. Jacob, G. M.; Yang, Q. M.; Zhitomirsky, I., *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 2579-2585.
128. Athouël, L., et al., *Electrochim. Acta*, 2012, **86**, 268-276.
129. Lee, T. W.; Park, H. H., *Compos. Sci. Technol.*, 2015, **114**, 11-16.
130. Pandolfo, A. G.; Wilson, G. J.; Huynh, T. D.; Hollenkamp, A. F., *Fuel Cells*, 2010, **10**, 856-864.
131. Yang, I.; Kwon, S. H.; Kim, B. S.; Kim, S. G.; Lee, B. J.; Kim, M. S.; Jung, J. C., *Korean J. Mat. Res.*, 2015, **25**, 132-137.
132. Hong, J. K.; Lee, J. H.; Oh, S. M., *J. Power Sources*, 2002, **111**, 90-96.
133. Sierczynska, A.; Lota, K.; Lota, G., *J. Power Sources*, 2010, **195**, 7511-7516.
134. Liu, G.; Zheng, H.; Kim, S.; Deng, Y.; Minor, A. M.; Song, X.; Battaglia, V. S., *J. Electrochem. Soc.* 2008, **155**, A887-A892.
135. Su, F.; Lv, L.; Lee, F. Y.; Liu, T.; Cooper, A. I.; Zhao, X. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14213-14223.
136. Zhou, Y. K.; He, B. L.; Zhang, F. B.; Li, H. L., *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**, 482-487.

137. Zhang, J.; Zhao, X. S., *Carbon*, 2013, **52**, 1-9.
138. Gao, P. C.; Lu, A. H.; Li, W. C., *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4095-4101.
139. Pognon, G.; Brousse, T.; Demarconnay, L.; Bélanger, D., *J. Power Sources*, 2011, **196**, 4117-4122.
140. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U., *Carbon*, 2009, **47**, 2-22.
141. Pognon, G.; Brousse, T.; Bélanger, D., *Carbon*, 2011, **49**, 1340-1348.
142. Lin, Y. P.; Tsai, C. B.; Ho, W. H.; Wu, N. L., *Mater. Chem. Phys.*, 2011, **130**, 367-372.
143. Qi, X.; Blizanac, B.; DuPasquier, A.; Lal, A.; Niehoff, P.; Placke, T.; Oljaca, M.; Li, J.; Winter, M., *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A339-A343.
144. Lee, H. Y.; Kim, S. W.; Lee, H. Y., *Electrochem. Solid St.*, 2001, **4**, A19.
145. Ma, S.-B.; Lee, Y.-H.; Ahn, K.-Y.; Kim, C.-M.; Oh, K.-H.; Kim, K.-B., *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, C27.
146. Ma, S.-B.; Ahn, K.-Y.; Lee, E.-S.; Oh, K.-H.; Kim, K.-B., *Carbon*, 2007, **45**, 375-382.
147. Feng, X.; Yan, Z.; Chen, N.; Zhang, Y.; Ma, Y.; Liu, X.; Fan, Q.; Wang, L.; Huang, W., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 12818-12825.
148. Ko, J. M.; Kim, K. M., *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **114**, 837-841.
149. Chi, H. Z.; Tian, S.; Hu, X.; Qin, H.; Xi, J., *J. Alloy. Compd.*, 2014, **587**, 354-360.
150. Jiang, R.; Huang, T.; Tang, Y.; Liu, J.; Xue, L.; Zhuang, J.; Yu, A., *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 7173-7179.
151. Qian, H.; Kalinka, G.; Chan, K. L.; Kazarian, S. G.; Greenhalgh, E. S.; Bismarck, A.; Shaffer, M. S., *Nanoscale*, 2011, **3**, 4759-67.
152. Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cañado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1276-1291.
153. Ghodbane, O.; Pascal, J. L.; Fraisse, B.; Favier, F., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2010, **2**, 3493-505.
154. Park, J.-H.; Oh, S.-G., *Colloid. Surface. A*, 2011, **390**, 199-206.
155. Munaiah, Y.; Sundara Raj, B. G.; Prem Kumar, T.; Ragupathy, P., *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4300-4306.
156. Chen, H.; He, J., *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17540-17545.
157. Chen, H.; He, J.; Zhang, C.; He, H., *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18033-18038.

158. Ching, S.; Kriz, D. A.; Luthy, K. M.; Njagi, E. C.; Suib, S. L., *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8286-8288.
159. Fei, J.; Cui, Y.; Yan, X.; Qi, W.; Yang, Y.; Wang, K.; He, Q.; Li, J., *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 452-456.
160. Yu, P.; Zhang, X.; Chen, Y.; Ma, Y., *Mater. Lett.*, 2010, **64**, 1480-1482.
161. Zhang, X. Y.; Han, L. Q.; Wang, C. Y.; Chen, M. M., *Mater. Lett.*, 2014, **136**, 78-80.
162. Zhu, J.; He, J., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2012, **4**, 1770-1776.
163. Ching, S.; Richter, I. J.; Tutunjian, K. A.; Kriz, D. A.; Kovic, Y., *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 1961-1964.
164. He, X.; Yang, M.; Ni, P.; Li, Y.; Liu, Z. H., *Colloid. Surface. A*, 2010, **363**, 64-70.
165. Jipeng, N.; Wencong, L.; Liangmiao, Z.; Baohua, Y.; Xingfu, S.; Yong, L., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 54-60.
166. Gambou-Bosca, A.; Bélanger, D., *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A5115-A5123.
167. Inoue, R.; Nakashima, Y.; Tomono, K.; Nakayama, M., *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A445-A451.
168. Kumar Nayak, P.; Munichandraiah, N., *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, A585-A591.
169. Nayak, P. K.; Munichandraiah, N., *J. Electroanal. Chem.* 2012, **685**, 37-40.
170. Nayak, P. K.; Munichandraiah, N., *Mater. Sci. Eng.*, 2012, **177**, 849-854.
171. Xu, C.; Du, H.; Li, B.; Kang, F.; Zeng, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A73-A78.
172. Xu, C.; Du, H.; Li, B.; Kang, F.; Zeng, Y., *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A435-A441.
173. Lota, K.; Sierczynska, A.; Acznik, I.; Lota, *Chemik*, 2013, **67**, 1138-1145.
174. Wang, Y. G.; Xia, Y. Y., *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A450-A454.
175. Xue, Y.; Chen, Y.; Zhang, M. L.; Yan, Y. D., *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 3884-3886.
176. Jin, W. H.; Cao, G. T.; Sun, J. Y., *J. Power Sources*, 2008, **175**, 686-691.
177. Ghaemi, M.; Ataherian, F.; Zolfaghari, A.; Jafari, S. M., *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4607-4614.

178. Singh, D. P.; Mulder, F. M.; Wagemaker, M., *Electrochem. Commun.*, 2013, **35**, 124-127.
179. Mysyk, R.; Raymundo-Piñero, E.; Pernak, J.; Béguin, F., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13443-13449.
180. Fan, Q.; Zhang, W.; Duan, J.; Hong, K.; Xue, L.; Huang, Y., *Electrochim. Acta*, 2015, **174**, 970-977.
181. Farooq, U.; Choi, J. H.; Atif Pervez, S.; Yaqub, A.; Kim, D. H.; Lee, Y. J.; Saleem, M.; Doh, C. H., *Mater. Lett.*, 2014, **136**, 254-257.
182. Li, C. C.; Lee, J. T.; Lo, C. Y.; Wu, M. S., *Electrochem. Solid St.*, 2005, **8**, A509-A512.
183. Lee, J. H.; Paik, U.; Hackley, V. A.; Choi, Y. M., *J. Power Sources*, 2006, **161**, 612-616.
184. Li, J.; Le, D. B.; Ferguson, P. P.; Dahn, J. R., *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 2991-2995.
185. Komaba, S.; Shimomura, K.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Yui, H.; Konno, K., *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 13487-13495.
186. Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G., *ACS Appl. Mater. Int.*, 2010, **2**, 3004-3010.
187. Ui, K.; Towada, J.; Agatsuma, S.; Kumagai, N.; Yamamoto, K.; Haruyama, H.; Takeuchi, K.; Koura, N., *J. Power Sources*, 2011, **196**, 3900-3905.
188. Zhang, Z.; Bao, W.; Lu, H.; Jia, M.; Xie, K.; Lai, Y.; Li, J., *ECS Electrochem. Lett.*, 2012, **1**, A34-A37.
189. Liu, X.; Zhao, H.; Xie, J.; Tang, W.; Pan, Y.; Lü, P., *Prog. Chem.*, 2013, **25**, 1401-1410.
190. Lee, S.; Kim, E. Y.; Lee, H.; Oh, E. S., *J. Power Sources*, 2014, **269**, 418-423.
191. Lee, K. T.; Lee, J. F.; Wu, N. L., *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 6148-6153.
192. Lee, K. T.; Tsai, C. B.; Ho, W. H.; Wu, N. L., *Electrochem. Commun.* 2010, **12**, 886-889.
193. Seo, E.; Lee, T.; Lee, K. T.; Song, H.-K.; Kim, B.-S., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 11598-11604.
194. Kong, H.; Gao, C.; Yan, D., *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1401-1405.
195. Kong, H.; Gao, C.; Yan, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 412-413.
196. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2921-2990.

197. Fan, X.; Wang, G.; Zhang, Z.; Huang, J., *J. Polym. Sci.*, 2011, **49**, 4146-4153.
198. Minami, H.; Tanaka, A.; Kagawa, Y.; Okubo, M., *J. Polym. Sci.*, 2012, **50**, 2578-2584.
199. Wei, Q.; Wang, X.; Zhou, F., *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 2129-2137.
200. Assresahegn, B. D.; Brousse, T.; Bélanger, D., *Carbon*, 2015, **92**, 362-381.
201. Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5883-5884.
202. Pinson, J.; Podvorica, F., *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 429-439.
203. Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D., *Langmuir*, 1997, **13**, 6805-6813.
204. Le Comte, A.; Chhin, D.; Gagnon, A.; Retoux, R.; Brousse, T.; Bélanger, D., *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6146-6156.
205. Matrab, T.; Chehimi, M. M.; Perruchot, C.; Adenier, A.; Guillez, A.; Save, M.; Charleux, B.; Cabet-Deliry, E.; Pinson, J., *Langmuir*, 2005, **21**, 4686-4694.
206. Matrab, T.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Slomkowski, S.; Basinska, T., *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 565-568.
207. Matrab, T.; Save, M.; Charleux, B.; Pinson, J.; Cabet-deliry, E.; Adenier, A.; Chehimi, M. M.; Delamar, M., *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 2357-2366.
208. Matrab, T.; Chancolon, J.; L'Hermite, M. M.; Rouzaud, J. N.; Deniau, G.; Boudou, J. P.; Chehimi, M. M.; Delamar, M., *Colloid. Surface. A*, 2006, **287**, 217-221.
209. Shaikh, J. S.; Pawar, R. C.; Tarwal, N. L.; Patil, D. S.; Patil, P. S., *J. Alloy. Compd.*, 2011, **509**, 7168-7174.
210. Dong, J.; Ozaki, Y.; Nakashima, K., *Macromolecules*, 1997, **30**, 1111-1117.
211. Balasubramanian, K.; Burghard, M., *Small*, 2005, **1**, 180-192.
212. Lee, J.; Kumar, P.; Lee, J.; Moudgil, B. M.; Singh, R. K., *Zno Incorporated J. Alloy Compd.*, 2013, **550**, 536-544.
213. Zaghbi, K.; Charest, P.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Lagacé, M.; Mauger, A.; Kopec, M.; Julien, C. M., *J. Power Sources*, 2010, **195**, 8280-8288.
214. Zaghbi, K.; Mauger, A.; Goodenough, J. B.; Gendron, F.; Julien, C. M., *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3740-3747.
215. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Mangan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., *J. Power Sources*, 2001, **97-98**, 503-507.

216. Nien, Y. H.; Carey, J. R.; Chen, J. S., *J. Power Sources*, 2009, **193**, 822-827.
217. Liu, H. p.; Wang, Z. x.; Li, X. h.; Guo, H. j.; Peng, W. j.; Zhang, Y. h.; Hu, Q. y., *J. Power Sources*, 2008, **184**, 469-472.
218. Oh, S. W.; Myung, S. T.; Bang, H. J.; Yoon, C. S.; Amine, K.; Sun, Y. K., *Electrochem. Solid-St.*, 2009, **12**, A181-A185.
219. Zaghib, K., et al., *J. Power Sources*, 2012, **216**, 192-200.
220. Delaporte, N.; Perea, A.; Amin, R.; Zaghib, K.; Bélanger, D., *J. Power Sources*, 2015, **280**, 246-255.
221. Lu, G.; Qiu, S.; Lv, H.; Fu, Y.; Liu, J.; Li, X.; Bai, Y. J., *Electrochim. Acta*, 2014, **146**, 249-256.
222. Su, K.; Wang, C.; Nie, H.; Guan, Y.; Liu, F.; Chen, J., *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 10000-10006.
223. Li, D.; Meng, F.; Yan, X.; Yang, L.; Heng, H.; Zhu, Y., *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8**, 535.
224. Dubal, D. P.; Dhawale, D. S.; Salunkhe, R. R.; Lokhande, C. D., *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **647**, 60-65.
225. Subramanian, N.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K., *RSC Advances*, 2014, **4**, 33911-33922.
226. Kim, B.; Kim, J.; Baik, H.; Lee, K., *Cryst. Eng. Comm.*, 2015, **17**, 4977-4981.
227. Welham, N. J., *Int. J. Miner. Process.*, 2002, **67**, 187-198.
228. Zhao, Y.; Zhu, G.; Cheng, Z., *Hydrometallurgy*, 2010, **105**, 96-102.
229. Fritsch, S.; Sarrias, J.; Rousset, A.; Kulkarni, G. U., *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33**, 1185-1194.
230. Gillot, B.; El Guendouzi, M.; Laarj, M., *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **70**, 54-60.
231. Raj, B. G. S.; Ramprasad, R. N. R.; Asiri, A. M.; Wu, J. J.; Anandan, S., *Electrochim. Acta*, 2015, **156**, 127-137.
232. Fischer, A. E.; Pettigrew, K. A.; Rolison, D. R.; Stroud, R. M.; Long, J. W., *Nano Lett.*, 2007, **7**, 281-286.
233. Zaghib, K.; Trudeau, M.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Mauger, A.; Veillette, R.; Julien, C. M., *J. Power Sources*, 2012, **204**, 177-181.
234. Kawaoka, H.; Hibino, M.; Zhou, H.; Honma, I., *J. Power Sources*, 2004, **125**, 85-89.
235. Hibino, M.; Zhou, H.; Honma, I., *J. Power Sources*, 2005, **146**, 304-309.
236. Xiao, W.; Xia, H.; Fuh, J.; Lu, L., *J. Power Sources*, 2009, **193**, 935 - 938.

237. Zhao, D.; Yang, Z.; Zhang, L.; Feng, X.; Zhang, Y., *Electrochem. Solid St.*, 2011, **14**, 93 - 96.
238. Lin, J.; Zheng, Y.; Du, Q.; He, M.; Deng, Z., *Nano*, 2013, **8**.
239. Li, Y.; Zhao, N.; Shi, C.; Liu, E.; He, C., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 25226-25232.
240. Chen, H.; Zhou, S.; Chen, M.; Wu, L., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 25207-25216.
241. Mao, L.; Zhang, K.; On Chan, H. S.; Wu, J., *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 1845-1851.
242. Liu, Y.; Yan, D.; Li, Y.; Wu, Z.; Zhuo, R.; Li, S.; Feng, J.; Wang, J.; Yan, P.; Geng, Z., *Electrochim. Acta*, 2014, **117**, 528-533.
243. Wang, S.; Xie, J.; Zhang, T.; Varadan, V. K., *J. Power Sources*, 2009, **186**, 532-538.
244. Wan, C.; Yuan, L.; Ye, X.; Wu, F., *Electrochim. Acta*, 2014, **147**, 712-719.
245. Xia, H.; Hong, C.; Shi, X.; Li, B.; Yuan, G.; Yao, Q.; Xie, J., *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1216-1221.