

Université de Montréal

**Évaluation de nouveaux électrolytes à base de liquides
ioniques protiques en supercapacités asymétriques de
type MnO_2 /carbone**

par

Carlos Alberto Castro Ruiz

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en chimie

Décembre, 2012

© Carlos Alberto Castro Ruiz, 2012

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

Évaluation de nouveaux électrolytes à base de liquides ioniques protiques en
supercapacités asymétriques de type MnO_2 /carbone

présenté par :

Carlos Alberto Castro Ruiz

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Jean-François Masson, président-rapporteur

Dominic Rochefort, directeur de recherche

Daniel Bélanger, co-directeur

Karen Waldron, membre du jury

Résumé

Les supercapacités hybrides se taillent de plus en plus une place dans le secteur des énergies renouvelables. L'oxyde de manganèse possède certaines caractéristiques (faible coût, caractère écologique et une capacitance spécifique supérieure) qui font de ce dernier un matériau très attirant pour l'assemblage de tels dispositifs. Ce mémoire, divisé en trois parties, propose l'utilisation des liquides ioniques protiques comme électrolytes pour l'assemblage de supercapacités hybrides à base d'oxyde de manganèse et carbone. D'abord, le comportement pseudocapacitif des électrodes à base de films minces d'oxyde de manganèse dans les liquides ioniques protiques ainsi que leurs propriétés optiques sont étudiés et évalués. Des valeurs de capacitance spécifique allant jusqu'à 397 F/g ont été trouvées dans cette partie. Ensuite, des mélanges composés par un solvant organique (acétonitrile) et le liquide ionique protique sont présentés comme une manière de contourner la faible conductivité de ce dernier qui limite les valeurs de capacitance spécifique à obtenir. Une amélioration de la capacitance spécifique d'environ 30% est reportée dans ce chapitre. Finalement, l'assemblage d'une supercapacité hybride est présenté comme une stratégie efficace qui permet l'élargissement de la faible fenêtre de potentiel de travail obtenue avec les électrodes à base d'oxyde de manganèse. De cette façon, la faisabilité de tel arrangement est montré ici, obtenant de valeurs de capacitance spécifique (16 F/g) ainsi que de puissance (81 W/kg) et d'énergie spécifique (1,9 Wh/kg) acceptables en utilisant des liquides ioniques protiques comme électrolytes de remplissage.

Mots-clés : Dioxyde de manganèse, Liquide ionique protique, Supercapacité faradique, Supercapacité hybride, Spectroélectrochimie.

Abstract

Hybrid supercapacitors continue to carve out a place in the field of renewable energies. Manganese dioxide, because of some attractive characteristics (low cost, environmental friendly and high specific capacitance), is a very promising material for the assembly of such devices. This thesis, divided into three chapters, proposes the use of protic ionic liquids as electrolyte for the assembly of a manganese dioxide/carbon based hybrid supercapacitor. Firstly, the pseudocapacitive behaviour and optical properties of thin manganese dioxide based electrodes in protic ionic liquids were investigated and evaluated. Specific capacitance values of up to 397 F/g are reported in this part. Then, mixtures of an organic solvent (acetonitrile) and protic ionic liquids were proposed in order to enhance the poor conductivity of ionic liquids, which limits the specific capacitance values. A 30% improvement of specific capacitance values is shown in this chapter. Finally, the assembly of a hybrid supercapacitor is presented as an alternative strategy to increase the narrow potential window of stability of manganese dioxide electrodes in our protic ionic liquids. The last chapter describes such a device as well as its specific capacitance (16 F/g), energy (1.9 Wh/kg) and power density (81 W/kg) values obtained in protic ionic liquids.

Keywords : Manganese dioxide, Protic ionic liquid, Faradic supercapacitor, hybrid supercapacitor, Spectroelectrochemistry.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Liste des abréviations	xii
Dédicace	xiv
Remerciements	xv
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1. Enjeux énergétiques et stockage d'énergie	1
1.1.1. Généralités	1
1.1.2. Systèmes de stockage d'énergie.....	1
1.2. Les supercapacités	4
1.2.1. Processus faradiques et non-faradiques	5
1.2.2. Types de supercapacités.....	5
1.2.2.1. Les supercapacités à double couche électrique (EDLC).....	6
1.2.2.2. Les supercapacités pseudocapacitives	10
1.2.2.2.1. Oxydes de métaux de transition.....	11
1.2.2.2.2. Polymères conducteurs	13
1.2.2.3. Les supercapacités hybrides.....	15
1.2.3. L'oxyde de manganèse	16
1.2.3.1. RuO ₂ vs MnO ₂	16
1.2.3.2. Mécanisme de stockage d'énergie du MnO ₂	17
1.2.3.3. Films minces vs films composites	22
1.2.4. Applications	24
1.3. Les liquides ioniques.....	25
1.3.1. Définition et généralités.....	25
1.3.2. Classification.....	26
1.3.2.1. Liquides ionique aprotiques.....	27
1.3.2.2. Liquide ionique protiques	27
1.3.3. Applications	29

1.3.3.1. Électrolytes	30
1.4. Motivation et objectifs	32
Références	35

Chapitre 2 : Matériel et méthodes..... 45

2.1. Voltammétrie cyclique.....	45
2.1.1. Principes généraux	45
2.1.2 Applications	47
2.1.2.1. Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes.....	47
2.1.2.2. Capacitance spécifique et charge spécifique.....	49
2.1.2.3. Énergie et puissance spécifique d'une supercapacité	50
2.2. Spectroélectrochimie.....	51
2.2.1. Principes généraux	51
2.2.2. Applications	53
2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	54
2.3.1. Principes généraux	55
2.3.2. Applications	61
Références	63

Chapitre 3: Caractérisation électrochimique et spectroélectrochimique mettant en évidence la participation de protons dans des transitions redox ayant lieu dans des électrodes ultra-minces à base de MnO₂ en liquides ioniques protiques

Abstract	65
1. Introduction.....	65
2. Experimental	68
2.1. Materials	68
2.2. Ionic liquid preparation.....	68
2.3. MnO ₂ film electrodes preparation.....	69
2.4. Electrochemical measurements.....	69

2.5. Spectroelectrochemistry.....	70
2.6. X-ray photoelectron spectroscopy	70
3. Results and discussion.....	70
3.1. Characterization of MnO ₂ films.....	70
3.2. Electrochemistry	71
3.3. Spectroelectrochemistry.....	74
4. Conclusions.....	76
Acknowledgment	77
References.....	89
Supporting Information.....	94

Chapitre 4 : Propriétés des mélanges à base de liquides ioniques protiques de type pyridine et d'acétonitrile..... 101

4.1. Introduction.....	101
4.2. Partie expérimentale.....	102
4.2.1. Matériaux	102
4.2.2. Conductivité électrique	102
4.2.3. Densité	103
4.2.4. Viscosité dynamique	103
4.2.5. Synthèse du MnO ₂	103
4.2.6. Synthèse de liquides ioniques protiques.....	103
4.2.7. Mesures électrochimiques	104
4.3. Résultats et discussion	104
4.4. Conclusions.....	109
Références.....	110

Chapitre 5 : Supercapacités hybrides à base de MnO₂ et carbone activé dans des liquides ioniques protiques. 112

5.1. Introduction.....	112
5.2. Partie expérimentale.....	114
5.2.1. Matériaux	114

5.2.2. Caractérisation structurale	114
5.2.3. Synthèse du MnO ₂	115
5.2.4. Préparation des électrodes composites de MnO ₂	115
5.2.5. Préparation des électrodes composites de carbone activé.....	115
5.2.6. Assemblage de la supercapacité.....	116
5.2.7. Synthèse du liquide ionique protique.....	116
5.2.8. Mesures électrochimiques	116
5.3. Résultats et Discussion.....	117
5.3.1. Caractérisation des électrodes de MnO ₂ et carbone	117
5.3.2. Électrodes composites	120
5.3.3. Supercapacité hybride	122
5.4. Conclusions.....	128
Références	129
Chapitre 6 : Conclusion	132
6.1. Conclusions générales	132
6.2. Travaux futurs	133

Liste des figures

Figure 1.1	Le diagramme de Ragone simplifié.....	2
Figure 1.2	Modèle proposé pour expliquer la double couche électrique....	7
Figure 1.3	L'évolution des différents modèles proposés de la double couche électrique : a) Modèle de Helmholtz, b) Modèle de Gouy et c) Modèle de Stern.....	9
Figure 1.4	Principe de dopage/dédopage des polymères conducteurs conjugués [où n_y représente le nombre d'électrons (e^-) et d'agents dopants échangés (A^- , C^+).....	14
Figure 1.5	Supercapacité hybride MnO_2 /carbone dans un électrolyte aqueux.....	16
Figure 1.6	Représentation du voltammogramme cyclique obtenu avec le MnO_2 dans un électrolyte aqueux (K_2SO_4 0,1M) montrant les réactions redox successives donnant lieu au phénomène de pseudocapacitance. La partie supérieure de la courbe correspond à l'oxydation (Mn^{3+} à Mn^{4+}) tandis que la partie inférieure correspond à la réduction (Mn^{4+} à Mn^{3+}).....	21
Figure 1.7	Représentation des processus chimiques et transformations ayant lieu durant la charge/décharge du MnO_2	23
Figure 1.8	AIL d'usage courant : le tétrafluoroborate de 1-butyle-3-méthyle-imidazolium et le hexafluorophosphate 1-butyle-3-méthyle-imidazolium utilisés pour leurs propriétés biocatalytiques ainsi que le 1-butyle-méthyle-pyrrolidinium-dicyanamide utilisé comme électrolyte avec le MnO_2	27
Figure 1.9	Cations les plus utilisés pour la synthèse de PIL.....	28
Figure 1.10	Anions les plus utilisés pour la synthèse de PIL.....	29
Figure 2.1	Balayage de potentiel dépendant du temps à une vitesse de balayage donnée.....	46
Figure 2.2	Voltampérogramme cyclique typique pour un système redox réversible.....	47
Figure 2.3	Voltammogramme cyclique à 50mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité du 2-MePy-TFA 1:2 en utilisant une électrode de Pt comme électrode de travail.....	48
Figure 2.4	Montage à trois électrodes de la cellule électrochimique en forme de cœur utilisée pour les mesures électrochimiques en utilisant des liquides ioniques protiques (PIL) comme	

	électrolyte.....	49
Figure 2.5	Voltammogramme cyclique à 5mV/s pour une électrode à base de MnO_2 sous forme d'un film mince dans un PIL comme solution électrolytique.....	50
Figure 2.6	Représentation de la cellule utilisée pour les tests de spectroélectrochimie dans les IL.....	52
Figure 2.7	Diagramme d'orbitales moléculaires du Mn (III) et Mn (IV)...	53
Figure 2.8	Une perturbation de longue amplitude donnant une relation courant/potentiel non-linéaire (E_i-E_f) et une perturbation de courte amplitude donnant une relation courant/potentiel linéaire ($E_{ia}-E_{fb}$) sont représentées. En outre, les réponses en termes de courant et de potentiel sous l'application d'un potentiel et courant respectivement laissent voir que le courant est proportionnel au potentiel et donnent une réponse sinusoïdale dans la zone linéaire.....	56
Figure 2.9	Représentation schématique de la configuration de base pour des expériences d'impédance électrochimie.....	57
Figure 2.10	Le circuit équivalent pour le transfert réversible de l'électron. R_Ω (résistance ohmique de la solution); R_{ct} (la résistance au transfert de charge); Z_w (l'impédance de Warburg ou résistance au transfert de masse); C_{DL} (capacitance de la double couche); i_c (le courant de charge) et i_f (le courant faradique).....	58
Figure 2.11	Diagramme de Nyquist.....	60
Figure 2.12	La relation entre la fréquence et l'impédance et le circuit équivalent correspondant.....	60
Figure 2.13	Cellule de conductivité Orion du laboratoire Rochefort utilisée pour les mesures de conductivité.....	62
Figure 3.1	SEM micrographs of MnO_2 thin films deposited on ITO substrates using a) 5 min deposition time at $E = 1.2 \text{ V}$ (method A) and b) 5 potential cycles at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.435 and 1.335 V (method B). Potential values are given vs. Ag/AgCl (3 M KCl).....	78
Figure 3.2	Cyclic voltammograms recorded at various scan rates with a MnO_2 thin film deposited by the potentiodynamic method (2 cycles, $8.9 \mu\text{g}$ of MnO_2). The voltammograms were obtained in an aqueous solution of 0.1 M Na_2SO_4 and during the 50 th Cycle.....	79

- Figure 3.3** Cyclic voltammograms recorded at $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ for MnO_2 thin films deposited by the potentiodynamic (2 cycles; a and b) and potentiostatic (1 min deposition time; c and d) methods. The electrolyte was the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:1 (a and c) and a 1:2 (b and d) ratios.... 80
- Figure 3.4** Cyclic voltammogram showing the irreversible dissolution of MnO_2 in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid (1:2) ratio during the first cycle. Potential was scanned from an initial value of +0.7 V and for 3 successive cycles. Arrows indicate the direction of potential sweep..... 81
- Figure 3.5** Effect of active material weight on the specific capacitance showing the maximal utilization of material at low weights. The specific capacitance values were obtained by integration of the cyclic voltammograms (anodic sweep, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) in the 2 methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid (PIL) at both 1:1 and 1:2 base to acid equivalents..... 82
- Figure 3.6** Absorbance spectra recorded for MnO_2 thin films deposited by the potentiodynamic method for 1 (a), 2 (b), 3 (c), and 5 (d) cycles. Each spectrum was obtained for the MnO_2 on ITO substrate in an spectroelectrochemical cell in the presence of the 2- methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent..... 83
- Figure 3.7** Absorbance spectra for MnO_2 thin film electrodes deposited on ITO substrates (potentiodynamic method, 2 cycles) recorded after application of a constant potential for 60 s in 0.1 M Na_2SO_4 aqueous solution (a). The plot in (b) shows the absorbance evolution at 490 nm. after the potential step in aqueous (black squares) and in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent (red squares)..... 84
- Figure 3.8** Absorbance change of MnO_2 thin film on ITO upon successive potential steps between 0.8 and 1.2 V. Inset shows the magnitude of absorbance change upon switching between oxidation and reduction regimes for the 10 cycles recorded..... 85
- Figure 3.9** XPS spectra of a MnO_2 electrode (potentiodynamic deposition, 2 cycles) after application of a potential of +0.8 and +1.2 V vs. AgQRE for 10 minutes in 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent..... 86
- Figure 3.10** Electrode active material utilisation evaluated by the magnitude of absorbance change between application of 1.2 and 0.8 V vs. Ag QRE in the protic ionic liquid. Inset shows

	the evolution of the weight specific magnitude of absorbance change.....	87
Figure 4.1	Relation entre la densité et la viscosité de mélanges PIL/ACN.	104
Figure 4.2	Relations entre la conductivité ionique et la viscosité de mélanges PIL/ACN.....	106
Figure 4.3	CV obtenus avec des électrodes de MnO ₂ dans le PIL pur (a) et un mélange contenant 25% v/v d'ACN (b) à différentes vitesses de balayage.....	107
Figure 4.4	Capacitance spécifique à différentes vitesses de balayage dans le PIL pur et le PIL/ACN (25% v/v d'ACN) à différentes vitesses de balayage.....	108
Figure 5.1	XRD du MnO ₂ et carbone activé.....	117
Figure 5.2	Images SEM obtenues de poudres composites à base de MnO ₂ à des grossissements de a.1) x500 et a.2) x5000 ainsi que du carbone activé à des grossissements de b.1) x500 et b.2) x10 ⁵	118
Figure 5.3	Distribution de taille de particules pour le MnO ₂ et le carbone activé.....	120
Figure 5.4	CV des électrodes composites à base de carbone (droite) et de MnO ₂ (gauche) à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans Na ₂ SO ₄ 0,1M.....	121
Figure 5.5	CV des électrodes à base de mélanges composites de a) MnO ₂ et b) carbone dans PIL à des vitesses de balayage de 2 et 5 mV/s.....	122
Figure 5.6	Images de l'assemblage de la supercapacité hybride.....	123
Figure 5.7	Schéma d'un cycle de charge-décharge montrant l'évolution du potentiel pour une cellule ainsi que la pente de décharge et la chute ohmique.....	124
Figure 5.8	Voltammogramme cyclique d'une supercapacité asymétrique (ou hybride) MnO ₂ /carbone dans Na ₂ SO ₄ 0,1M à différentes vitesses de balayage.....	125
Figure 5.9	Cycles de charge/décharge à différentes valeurs de courant appliqué (a) et à 0,24 mA (b) dans le PIL.....	126
Figure 5.10	CV de la supercapacité hybride à 2 et 5 mV/s dans le PIL.....	127
Figure 5.11	Variation de la capacitance spécifique en fonction du nombre de cycles par CV à 5 mV/s.....	127

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Principales caractéristiques des capacités et d'une batterie.....	4
Tableau 1.2	Caractéristiques des électrolytes couramment utilisés dans des supercapacités.....	25
Tableau 3.1	Properties of the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate ionic liquids at both base:acid ratios and analysis of MnO ₂ thin film electrodes prepared by electrodeposition on ITO substrates....	88
Tableau 4.1	Relation entre conductivité et capacitance spécifique obtenues à 5 mV/s.....	109

Liste des abréviations

- ΔE : Plage de potentiel utilisée pour l'intégration
- ΔT : Différence de température
- ν : Viscosité dynamique
- ρ : Masse volumique, densité
- σ : Conductivité
- ω : Fréquence angulaire
- A : Aire
- ACN : Acétonitrile
- AgQRE : Électrode de quasi-référence d'argent
- AIL : Liquide ionique aprotique
- BAS : Bioanalytical Systems
- BMI-BF₄ : Tétrafluoroborate de 1-butyle-3-méthylimidazolium
- BMIM-PF₆ : Hexafluorophosphate de 1-butyle-3-méthylimidazolium
- C : Capacitance
- C_{DL} : Capacitance de double couche
- CI : Intervalle de confiance
- cP : Centipoise
- Cs : Capacitance spécifique
- CV : Voltammétrie cyclique / voltampérogramme ou voltammogramme cyclique
- DL : Double couche électrique
- E : Potentiel
- EC : Capacité conventionnelle
- EDLC : Supercapacité de double couche électrique
- EDX : Spectrométrie à rayons X par dispersion en énergie
- EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- EMI : 1-éthyle-3-méthylimidazolium
- EMI-BF₄ : Tétrafluoroborate de 1-éthyle-3-méthylimidazolium
- ES : Énergie spécifique
- ESR : Résistance équivalente en série

I : Courant
IL : Liquide ionique
ITO : Oxyde d'indium et d'étain
 K_{Cell} : Constante de cellule
2-MePy : 2-méthyle-pyridine
2-MeOPy : 2-methoxy-pyridine
NHE : Électrode normal d'hydrogène
NMR : Résonance magnétique nucléaire
P : Puissance maximale
PC : Propylène carbonate
PIL : Liquide ionique protique
PMI-BF₄ : Tétrafluoroborate de 1-pentyle-3-methylimidazolium
PSD : Distribution de taille de particule
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
Py : Pyridine
Q_s : Charge spécifique
R_{CT} : Résistance de polarisation due au transfert de charge
R_s : Résistance de la solution
S_{BET} : Surface spécifique Brunauer, Emmet et Teller
SEM : Microscopie électronique à balayage
T₀ : Température de transition vitreuse idéale
Tf : Acide trifluorométhanesulfonique
U : Domaine de potentiel d'utilisation
UV-vis: Ultraviolet-visible
v : Vitesse de balayage
XANES : Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X
XPS : Spectrométrie de photoélectrons induit par rayons X
XRD : Diffraction à rayons X
Z : Impédance
Z_{Im} : Portion imaginaire de l'impédance
Z_{Re} : Portion réelle de l'impédance

À dieu, mon épouse et ma mère

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de recherche Dr. Dominic Rochefort à l'Université de Montréal et mon co-directeur, Dr. Daniel Bélanger à l'Université du Québec à Montréal. Au Dr. Rochefort, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche et me donner son support inconditionnel ainsi que son encouragement tout au long de la réalisation de ce projet. Au Dr. Bélanger pour contribuer avec des idées scientifiques via la réalisation de groupes meetings conjoints à l'avancement de ce projet. Merci pour votre soutien.

Je veux également remercier tous mes collègues du groupe Rochefort pour leur soutien, l'échange d'idées ainsi que pour les moments agréables passés ensemble.

Également merci au personnel de soutien du département de chimie à l'UdeM pour leur support : prêt de matériel, formations offertes, analyses effectués et la conception du matériel.

Un remerciement spécial à ma femme pour son soutien et son encouragement constants tout au long de la réalisation de ce projet surtout quand j'en avais le plus besoin.

Je voudrais aussi remercier ma sœur et mon petit frère pour leur appui et leur intérêt montrés sur l'ensemble de mon parcours.

Finalement, je aimerais exprimer ma reconnaissance envers ma mère qui a contribué et contribue encore de façon permanente à mon développement professionnel, personnel et familial.

Chapitre 1 : Introduction

1.1. Enjeux énergétiques et stockage d'énergie

1.1.1. Généralités

Les besoins en énergie de l'humanité sont comblés en grande partie (80%) par la consommation de combustibles fossiles non - renouvelables (pétrole, du charbon et du gaz). Le reste est réparti entre l'énergie d'origine nucléaire, hydroélectrique, de la « biomasse traditionnelle » (essentiellement le bois) et 1 à 2 % d'autres énergies. Ainsi, au fur et à mesure que la population augmente les besoins en énergie augmentent et il apparaît aujourd'hui inévitable que cette consommation épuisera les ressources fossiles existantes. De plus, il faut remarquer que le fait de brûler des combustibles fossiles (pétrole, charbon ou gaz) a conduit à une augmentation significative du contenu en gaz à effets de serre de l'atmosphère, en particulier de CO₂ qui en conséquence a produit un réchauffement sensible de la planète. Ce réchauffement transformera le climat global de la planète[1].

Il est clair que dans le contexte actuel, le développement de systèmes de stockage d'énergie va jouer un rôle dans l'essor des nouvelles sources d'énergie. Les sources d'énergie renouvelables et non-polluantes, telles que l'énergie éolienne, solaire et d'origine électrochimique constituent la solution durable au problème d'épuisement de ressources mentionné dans le paragraphe précédent. Cependant, l'énergie produite par ces sources doit pouvoir être emmagasinée pour être utilisée. Parmi les systèmes mentionnés ci-dessous, l'énergie électrochimique constitue l'alternative de choix qui pourrait supporter une société dépendent entièrement de l'électricité.

1.1.2. Systèmes de stockage d'énergie

Plusieurs systèmes pour le stockage et la conversion d'énergie d'origine électrochimique ont été développés au cours des dernières années : les batteries, les

piles à combustible, les capacités conventionnelles et les pseudocapacités (ou supercapacités).

Une façon empirique de relier énergie et puissance spécifiques est le diagramme de Ragone. La version simplifié de ce diagramme (**Figure 1.1**) montre que les batteries et les piles à combustible possèdent une excellente densité d'énergie (10-500 et 200-1000 Wh/kg respectivement) tandis que les capacités conventionnelles donnent des valeurs élevées en termes de puissance spécifique (entre 10^3 à 10^7 W/kg)[2]. Les supercapacités ou pseudocapacités sont des dispositifs qui se situent en termes d'énergie/puissance entre les deux dispositifs déjà mentionnés.

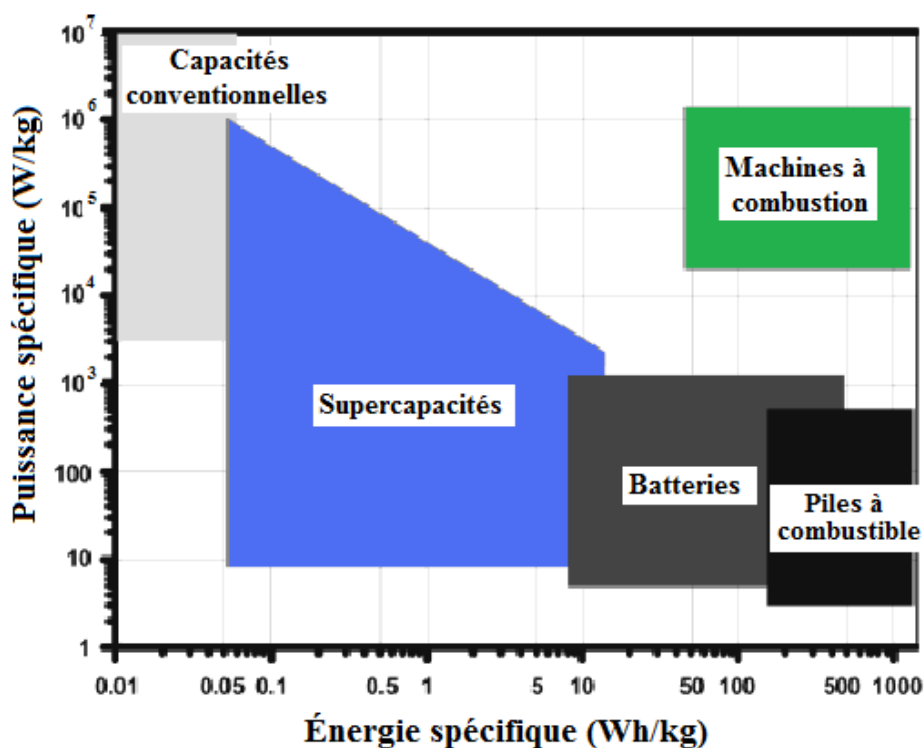


Figure 1.1 : Le diagramme de Ragone simplifié[2].

Il est clair que ces dispositifs de stockage d'énergie sont couramment caractérisés en fonction de leur énergie et puissance spécifiques. Avant de continuer, il faudra d'abord définir ces deux termes. L'énergie spécifique est définie comme le produit de la charge faradique générée par le système à un potentiel donné par gramme ou kilogramme de matériau actif. La puissance spécifique est définie par le

produit du courant de décharge par le voltage correspondant, c'est-à-dire, le taux de décharge du dispositif dépendant du temps[2, 3].

Les batteries sont des systèmes fermés où l'anode et la cathode prennent un rôle actif dans la réaction redox comme des "masses actives" et s'occupent du transfert de charge. La conversion et le stockage d'énergie ont lieu dans le même compartiment. Il existe deux types de batteries : primaires et secondaires. Dans les batteries primaires, une ou plusieurs cellules sont mises ensemble pour la génération d'énergie électrique qui seront utilisées jusqu'à l'épuisement total. À différence des batteries primaires, les batteries secondaires sont constituées d'une ou plusieurs cellules mises ensemble lesquelles une fois déchargées (épuisées) peuvent être remises à leur état de charge initial en faisant circuler un flux de courant électrique dans une direction opposée à celle du flux de courant de décharge[2, 3].

Les piles à combustible sont des systèmes ouverts où l'anode et la cathode ne sont que le milieu de transfert de charge, et les masses actives sont l'oxygène et l'hydrogène provenant d'une source externe. En comparant ces piles aux batteries, on peut remarquer deux principales différences. La première est basée sur le fait que les piles à combustible ne peuvent pas être rechargées parce que les masses actives intervenantes dans ce processus doivent être continuellement fournies de l'extérieur. La deuxième différence est que les batteries sont capables d'emmagasiner l'énergie électrique tandis que les piles à combustible produisent de l'énergie électrique tant qu'elles sont approvisionnées.

Ainsi, à cause d'un grand choix disponible de carburants qui pourraient fournir de l'hydrogène, les piles à combustible pourraient représenter un très bon choix du point de vue environnemental et de l'efficacité énergétique. Par contre, le coût élevé ainsi qu'une infrastructure adéquate au niveau de l'alimentation en hydrogène (i.e : voitures électriques) constituent des défis à surmonter.

Bien que les deux systèmes décrits antérieurement présentent quelques différences, ils partagent un désavantage : leur puissance spécifique est faible. Les

capacités conventionnelles (EC) ainsi que les supercapacités constituent un autre type de systèmes présentant une haute densité de puissance. Les capacités conventionnelles, nommés ainsi pour la première fois par Musschenbroek en 1746[4, 5], sont des dispositifs où le stockage d'énergie est électrostatique c'est-à-dire qui implique seulement des migrations de charges. Ces dispositifs donnent une grande puissance spécifique ($>10^5$ W/kg) et une durée de vie assez élevée ($>5 \times 10^5$ cycles)[6, 7]. En revanche, ces dispositifs donnent une énergie spécifique très faible ($>10^{-1}$ Wh/kg)[6]. Le **Tableau 1.1** compare les principales caractéristiques des batteries et capacités.

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques des capacités et d'une batterie [8, 9]

Caractéristique	Capacité conventionnelle	Supercapacité	Batterie
Énergie spécifique (Whkg^{-1})	$<0,1$	1-10	10-100
Puissance spécifique (Wkg^{-1})	$\gg 10000$	500-10000	<1000
Temps charge	10^{-6} - 10^{-3} sec	sec-min	0,3-3h
Temps de décharge (sec)	10^{-6} - 10^{-3} sec	sec-min	1-5h
Rendement charge/décharge (%)	~ 100	85-98	70-85
Cycles	\sim illimité	>500000	~ 1000
Facteurs déterminant le voltage maximal (V_{max})	Épaisseur et force du diélectrique	F.P. ♦ de stabilité de l'électrode et l'électrolyte	Thermodynamique des phases de Rx
Facteurs déterminant la charge stockée	Aire de l'électrode et du diélectrique	Microstructure de l'électrode et l'électrolyte	Masse active et thermodynamique

F.P. ♦ = fenêtre de potentiel

1.2. Les supercapacités

Le lien en termes de puissance et d'énergie spécifique, entre les batteries et les capacités conventionnelles, est établi par les supercapacités (SC). Elles sont, ainsi, des dispositifs destinés à des applications de puissance qui nécessitent une densité d'énergie élevée. Avant de continuer, il importe de faire la distinction entre deux importants processus de stockage d'énergie en supercapacités[3, 4]: le processus faradique et non faradique.

1.2.1. Processus Faradiques et non-faradiques

Dans les supercapacités, ces processus de stockage d'énergie peuvent être définis de deux façons[3, 4]: non-faradiques et faradiques. Dans un processus non-faradique l'accumulation de charge est accomplie de façon électrostatique par la présence de charges positives et négatives résidant à l'interface matière active/électrolyte (double couche) qui n'implique pas une réaction chimique mais un réarrangement de charges ainsi qu'un processus d'adsorption d'ions à l'interface en question. Le fait qu'il soit un phénomène de surface ainsi que l'absence de réactions chimiques lui confère deux caractéristiques : rapidité et réversibilité, ce qui fait que la supercapacité puisse répondre rapidement aux demandes énergétiques. C'est le cas de supercapacités à double couche électrique (EDLC).

Dans un processus faradique, le processus de stockage de charge est accompli par le transfert électronique qui produit un changement de l'état d'oxydation d'un matériau électroactif (i.e : oxyde métallique) en suivant la loi de Faraday. Les processus faradiques impliquent des réactions d'oxydo/réduction réversibles au cœur de l'espèce électroactive (électrode) ce qui met en place de transformations chimiques et par conséquent de grandes énergies spécifiques. Le courant ainsi généré (faradique), est affecté principalement par les vitesses de transport de réactifs ou de masse dans la solution et de transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte où le transport le plus lent déterminera la vitesse de flux de courant; donc une puissance spécifique limitée. En plus, les matériaux d'électrodes intervenantes subissent une transformation lors du cyclage ce qui les mettent plus à risque de subir des dégradations et d'avoir une durée de vie limitée. Ces processus sont observés dans les supercapacités pseudocapacitives.

1.2.2. Types de supercapacités

Tel que discuté dans la section précédente, les supercapacités sont le lien en termes de puissance et énergie spécifique entre les batteries et les capacités conventionnelles. Trois types de supercapacités sont distinguables selon leur mode

de fonctionnement : les supercapacités à double couche, les supercapacités pseudocapacitives et les supercapacités hybrides.

1.2.2.1. Les supercapacités à double couche électrique (EDLC)

Ce sont des systèmes construits à base des électrodes d'une grande surface électroactive, ce qui permet d'obtenir un phénomène de double couche électrique important. Ce type de dispositif est appelé également supercapacité carbone/carbone, car ce matériau est utilisé pour leur confection. Ce matériau possède une combinaison unique de propriétés chimiques et physiques qui font de celui-ci l'élément de choix pour la construction des EDLC[**3**, **7**, **8**] : une haute surface spécifique disponible ($>2000\text{m}^2/\text{g}$), une haute conductivité, une bonne résistance à la corrosion, une haute stabilité thermique, contrôle de la surface poreuse, compatibilité avec de matériaux composites et un faible coût. Les deux premières propriétés citées précédemment sont critiques pour la confection des EDLC et le carbone offre la possibilité de les manipuler afin de les optimiser. L'existence de ces dispositifs remonte à l'année 1957 où un premier brevet a été déposé par General Electric /Becker[**3**, **10**] concernant une rudimentaire EDLC qui utilisait des électrodes à base de carbone poreux dans un électrolyte aqueux. En 1969, grâce à une meilleure compréhension du processus de stockage de charge à l'interface électrode/électrolyte par formation d'une double couche électrique, la première tentative de commercialisation a été entreprise par l'intermédiaire d'un brevet déposé par la compagnie SOHIO[**3**, **11**].

Maintenant il faudra définir la double couche électrique (DL). Dès qu'une électrode (conducteur électronique) est immergée dans une solution électrolytique (conducteur ionique), il y a une organisation spontanée des charges à l'interface formée par l'électrode et l'électrolyte : une couche à la surface de l'électrode et l'autre à la surface de l'électrolyte en contact avec l'électrode[**2**, **12**]. La partie de la double couche qui fait face à la solution est considérée comme étant formée par plusieurs "couches". La couche la plus proche à l'électrode ("inner, compact, Helmholtz ou Stern layer, IHP") contient des molécules du solvant et des ions qui

seraient adsorbés de façon spécifique. La ligne qui passe par les centres électriques des ions spécifiquement adsorbés délimite la couche interne de Helmholtz (inner Helmholtz plane ou IHP) qui se trouve à une distance x_1 (**Figure 1.2**). La densité totale de charge provenant des ions spécifiquement adsorbés dans la couche interne (inner layer) est σ^i ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Des ions solvatés peuvent s'approcher de l'électrode seulement à une distance x_2 où une ligne qui passe pour le centre des ions solvatés en question délimite ce qu'on appelle la couche externe de Helmholtz (outer Helmholtz plane ou OHP). L'interaction de ces ions solvatés avec la charge du métal n'implique que des forces électrostatiques de longue portée ce qui fait que cette interaction soit indépendante des propriétés chimiques des ions en question considérés comme des ions non-spécifiquement adsorbés. À cause de l'agitation thermique dans la solution, ces ions (non-spécifiquement adsorbés) sont répartis dans une zone appelée la couche de diffusion qui s'étend de la OHP jusqu'à l'intérieur de la solution. Ainsi, l'épaisseur de la couche diffuse dépend de la concentration totale ionique en solution; des concentrations supérieures à 10^{-2} M donneront une épaisseur inférieure à 100 Å. L'excès de densité de charge dans la couche diffuse est représenté par σ^d et l'excès total de la même du côté de la solution de la double couche est donné par : $\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M$.

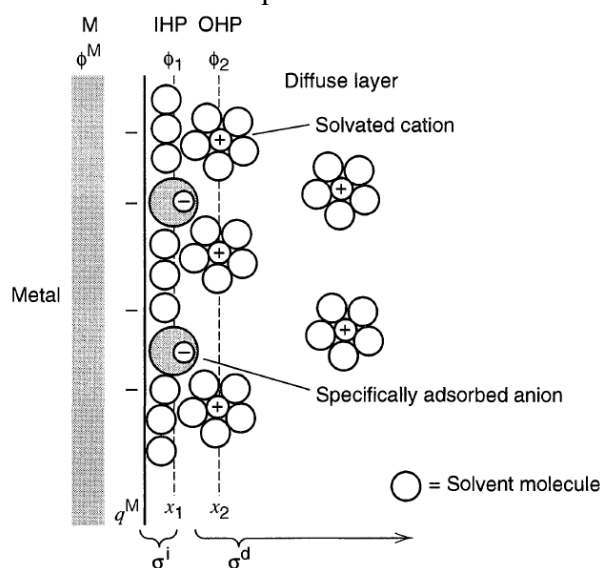


Figure 1.2 : Modèle proposé pour expliquer la double couche électrique[12].

Des modèles ont été proposés pour expliquer cette couche électrique (DL) (**Figure 1.3**). Le premier modèle formulé par Helmholtz[3] en 1879 propose l'existence de deux couches de charge opposée séparées par une distance minimale et parallèle. Le modèle original considérait des interfaces colloïdales mais il fut adapté aussi pour le cas des interfaces utilisant des électrodes métalliques. Toutefois, ce modèle ne prenait pas en compte l'effet de la fluctuation thermique (mouvement des ions, principe de Boltzmann) ni l'influence du potentiel appliqué sur la capacité de la double couche (C_{DL}) ce qui nous amène à des erreurs d'estimation de cette dernière.

Le deuxième modèle est formulé par Gouy[3] en 1910 en considérant que les ions de la solution sont des charges ponctuelles et qui ne restent pas statiques (fluctuation thermique-principe de Boltzmann) dans une double couche "diffuse" (C_{diff}). Ce modèle fut perfectionné et traité mathématiquement en 1913 par Chapman en liant le principe de Boltzmann et l'équation de Poisson. Toutefois, le fait de considérer les ions comme des charges ponctuelles (Gouy-Chapman) entraîne des erreurs de surestimation de la capacité de la double couche.

Le troisième modèle formulé par Stern[3] en 1924 considère les deux précédents et offre une solution au problème de la surestimation de la capacitance de double couche (C_{dl}). Il traite la région interne de la distribution ionique comme un processus d'adsorption selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la distribution d'ions dans la région diffuse de la même façon que Gouy-Chapman. Ce modèle stipule que si on considère que les ions ont une taille délimitée (incluant la couche de solvation), il serait facile de déterminer les dimensions de la région compacte des ions adsorbés à la surface de l'électrode. Ainsi, l'ensemble couche compacte (Helmholtz, C_H) et couche diffuse (Gouy-Chapman, C_{diff}) constituent la double couche électrochimique selon l'**Équation 1.1**:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$$

Équation 1.1

Un quatrième modèle formulé par Grahame[2, 3] en 1948 peut être considéré. Ce modèle divise la couche compacte de Helmholtz en deux : celle interne (IHP) et celle externe (OHP). Cette différenciation est basée sur le fait que la taille des cations est plus petite que celle des anions et forment des couches de solvation dû à la présence d'un fort dipôle ion/solvant. Ainsi, trois régions sont distinguables selon ce modèle : la couche externe (OHP) constituée des cations solvatés, la couche interne (IHP) formée des anions et la couche diffuse. Les anions (désolvatés) sont plus petits que les cations solvatés et par conséquent ils sont plus près de la surface de l'électrode ce qui fait que la capacitance de la couche positive soit le double de celle d'une couche négative.

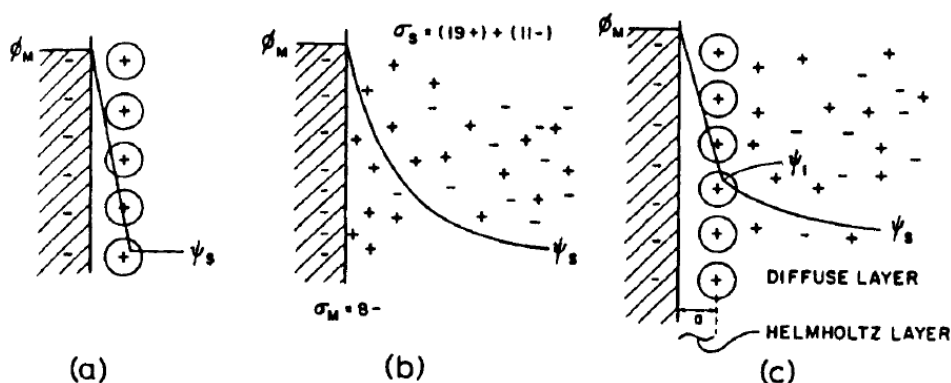


Figure 1.3 : L'évolution des différents modèles proposés de la double couche électrique : a) Modèle de Helmholtz, b) Modèle de Gouy et c) Modèle de Stern[3].

Tel que mentionné, une EDLC est composée de deux électrodes à base de carbone (matière active) de grande surface immergées dans un électrolyte (conducteur ionique) et séparées à la fois par un séparateur (membrane poreuse) qui laisse passer les ions afin d'assurer la conductivité ionique du dispositif. Ces électrodes de carbone se trouvent attachées aux collecteurs de courant (grilles ou feuilles de métal) ce qui permet la circulation d'un courant entre les électrodes et un circuit externe. Ainsi, l'application d'une différence de potentiel provoque une déficience en électrons sur une des électrodes conformant le dispositif et une accumulation de charges sur l'autre ce qui occasionne une réorganisation de charges

autour de ces dernières provoquant la formation d'une double couche électrique pour chacune des interfaces électrode/électrolyte. Cette double couche une fois formée est ensuite relâchée donnant lieu au mouvement parallèle des électrons dans le circuit externe ce qui génère de l'énergie électrique[6, 13]. La capacité totale (C) d'une EDLC peut être évaluée en considérant les deux électrodes comme s'ils s'agissaient de capacités individuelles (C_{DL1} et C_{DL2}) avec une valeur proportionnelle à la surface (A) formée par l'interface électrode/électrolyte, la permittivité de l'électrolyte (ϵ) et la distance que les sépare (d) :

$$C_{dl} = \epsilon \times \frac{A}{d} \quad \text{Équation 1.2}$$

La capacitance totale (C) est contrôlée par l'électrode ayant la C_{dl} la plus faible :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{dl1}} + \frac{1}{C_{dl2}} \quad \text{Équation 1.3}$$

Il faut noter que les valeurs de capacitance sont rapportées normalement en prenant en compte la masse de carbone des deux électrodes intervenantes, c'est-à-dire, la capacitance par masse de matériau actif. Cette valeur est appelée capacitance spécifique (Cs). Des valeurs élevées de capacitance spécifique sont souhaitables pour augmenter la densité d'énergie emmagasinée.

1.2.2.2. Les supercapacités pseudocapacitives

Le mécanisme de stockage d'énergie de ces dispositifs implique des réactions faradiques de surface et/ou au sein du matériau. Le terme pseudocapacitance est utilisé, car il ne s'agit pas d'une capacitance dans le sens stricte comme dans les cas des EDLC mais d'une capacitance impliquant un transfert de charge au travers la double couche électrique sous l'application d'un potentiel[3].

Les matériaux utilisés pour construire ces dispositifs doivent avoir certaines caractéristiques : insolubles dans l'électrolyte sous forme réduites et oxydées, grande conductivité électronique et une grande surface spécifique. Trois types de processus électrochimiques sont à l'origine de la pseudocapacitance dans les supercapacités[**3**, **14**]. Les deux premiers, l'adsorption des ions à partir de l'électrolyte ainsi que les réactions redox de l'électrode (ou matière électroactive) impliquant les ions présents dans l'électrolyte, sont considérés comme des phénomènes de surface ou au sein de l'électrode (près de la surface) et par conséquent dépendants de la surface (aire) de l'électrode. Le troisième, le dopage/dédopage (processus réversible de transfert de charge) de la matière active à base de polymères conducteurs, est considéré comme un phénomène ayant lieu principalement dans le cœur du matériau, ce qui fait que la capacitance spécifique de supercapacités à base de polymères conducteurs soit moins dépendante de l'aire de la matière active en comparaison aux deux autres processus électrochimiques mentionnés ci-dessus. Même si les supercapacités exploitant le dopage/dédopage de la matière active sont moins dépendantes de la surface de l'électrode, des grandes surfaces microporeuses sont souhaitées afin de favoriser la distribution des ions ("in/out") dans le matériau. Ces matériaux peuvent être divisés en deux catégories qui seront traitées dans ce qui suit.

1.2.2.2.1. Oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont considérés comme les meilleurs candidats pour fabriquer ces dispositifs. Ces oxydes présentent plusieurs états d'oxydation ce qui leur permet d'augmenter le nombre de réactions redox possibles et par conséquent d'accroître la possibilité de stockage de charges. Ainsi, ils peuvent offrir une capacitance spécifique élevée et avec une faible résistance, obtenir de très hautes puissances spécifiques. Par conséquent ils s'avèrent très prometteurs pour des applications commerciales[**4**, **15**].

Jusqu'à date, plusieurs oxydes de métaux de transition ont été étudiés comme matériaux d'électrodes pour assembler des supercapacités pseudocapacitives: IrO_2 ,

NiO, Fe₃O₄, Co₃O₄, V₂O₅, TiO₂, RuO₂, MnO₂, entre autres. Chacun d'entre eux ont des propriétés particulières qui font de ces oxydes plus ou moins attrayants comme matériaux d'une supercapacité. L'objectif est de trouver de matériaux qui puissent fournir une cyclabilité très grande ainsi qu'une capacitance spécifique élevée.

Le NiO est un candidat prometteur pour assembler des supercapacités, car il présente une capacitance spécifique pouvant atteindre jusqu'à 578 F/g[**16**] dans un électrolyte aqueux. Toutefois, une augmentation de la densité de courant qui entraîne une diminution de la capacitance spécifique ainsi qu'une dégradation de la microstructure observée après un cyclage élevé sont parmi les principaux désavantages de cet oxyde[**16, 17**].

Le Fe₃O₄ est un oxyde à faible coût qui a récemment fait l'objet de plusieurs études. Cet oxyde présente une bonne capacitance spécifique (~170 F/g)[**18**] dans des électrolytes à base de sulfites et sulfates alcalins, une bonne stabilité au cyclage mais il est très sensible aux espèces anioniques de l'électrolyte et à la dispersion des cristallites de l'oxyde, ce qui lui confère un comportement pseudocapacitif différent de ceux observés avec le MnO₂ et RuO₂[**18, 19**].

Un autre oxyde bon marché ainsi que non toxique et abondant est le TiO₂. Cet oxyde qui accumule préférentiellement de charges en surface dû à la contribution de charges positives de la "zone de déplétion"[**20**] peut être utilisé seul ou en combinaison à d'autres oxydes comme : TiO₂/carbone activé[**21**] et RuO₂/TiO₂[**22**] afin d'améliorer leurs performance en termes de capacitance spécifique, cyclabilité et stabilité. De hautes capacitances spécifiques (912 F/g pour des mélanges MnO₂/TiO₂) ainsi qu'une très bonne stabilité au cyclage ont été rapportées[**23**].

D'autres oxydes comme l'oxyde de cobalt (surtout sous la forme de Co₃O₄) a été aussi étudié, car il présente une réponse courant/voltage similaire à celle de EDLC et des transferts de charge similaire à ceux des batteries[**24**]. Un autre oxyde, l'IrO₂, a été aussi l'objet de plusieurs études car il présente une haute stabilité et

activité électrocatalytique en solution aqueuse ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion. Toutefois, ce matériau est onéreux et sa stabilité après plusieurs cycles est limitée dans des électrolytes corrosives par la détérioration du Ti qui lui sert normalement de substrat [25-27].

Parmi les oxydes métalliques, RuO₂ constitue le matériau le plus étudié et le plus performant jusqu'à présent. Malgré la performance et la haute capacité spécifique (entre 720 et 900 F/g)[24, 28, 29] obtenues avec ce matériau, le coût élevé de cet oxyde restreint son usage pour des applications où le facteur économique est moins important que la performance requise (i.e. : certaines applications militaires, caractérisation à petite échelle). Parmi les nombreux matériaux moins coûteux étudiés ayant une haute capacité spécifique théorique (~1380 F/g), on a le MnO₂ qui est au centre des travaux présentés dans ce mémoire. Il sera discuté en détail dans une section ultérieure.

1.2.2.2.2. Polymères conducteurs

Ces matériaux peuvent réaliser des processus rapides et réversibles combinés d'oxydation et réduction, c'est-à-dire qu'ils peuvent soit recevoir des électrons (réduction, dopage n) soit donner des électrons (oxydation, dopage p) ce qui implique des processus faradiques (ayant lieu aux électrodes) donnant lieu aux phénomènes de pseudocapacité. Le mécanisme de stockage de charge se fait grâce aux cycles rapides et réversibles de dopage/dédopage où ces polymères deviennent des conducteurs électriques. La **Figure 1.4** décrit le processus en question :

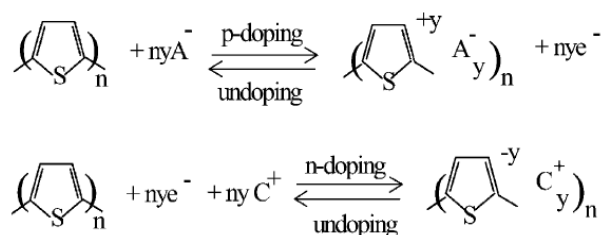


Figure 1.4 : Principe de dopage/dédopage des polymères conducteurs conjugués [où n représente le nombre d'électrons (e^-) et d'agents dopants échangés (A^- , C^+)] [30].

Les polymères conducteurs sont des matériaux très prometteurs à cause de deux caractéristiques principales: a) le processus de charge implique toute la masse du matériau ce qui leur donne une capacitance spécifique élevée; b) durant le processus de charge, ils deviennent hautement conducteurs ce qui leur donne une résistance équivalente en série (ESR) faible. En outre, leurs propriétés plastiques leur confèrent la possibilité de les synthétiser sous forme de films minces et le coût de fabrication de supercapacités à base de ces matériaux est dans certains cas, plus bas que celui à base de carbone.

Plusieurs types de polymères conducteurs ont été testés comme matériaux pseudocapacitifs pour assembler des supercapacités (polyaniline, polypyrrole, polythiophène et ses dérivés) [31]. Ces matériaux utilisent normalement du carbone activé comme substrat afin de réduire leur résistance ainsi que d'augmenter leur durée de vie et leur surface active pour obtenir, ainsi, des valeurs de capacitance spécifique améliorées. Des électrodes "composites" ayant une capacitance spécifique élevée ont été citées dans la littérature comme le polypyrrole/carbone activé ou le poly (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate) nitroxide polyradical/carbone activé présentant une capacitance spécifique d'environ 588 F/g et une bonne stabilité pour les polymères en question (diminution de 20%) même après 1000 cycles de charge/décharge [6].

1.2.2.3. Les supercapacités hybrides

Ce type de supercapacités offre une alternative aux autres supercapacités mentionnées ci-dessus en combinant une électrode de type pseudocapacitif (électrode positive) et une électrode de type capacitif (électrode négative) dans la même cellule ce qui peut améliorer la puissance et l'énergie spécifiques. Par exemple, si on considère un dispositif symétrique de type carbone/carbone dans un électrolyte aqueux, celui-ci ne pourra pas atteindre des valeurs de densité d'énergie assez élevées ni une plage de potentiel souhaitable pour des nouvelles applications dû à la faible capacitance spécifique obtenue par la double couche électrique et à la présence d'une plage de potentiel restreinte[7] caractéristique des solutions aqueuses. De la même façon, si un dispositif de type symétrique à base d'un oxyde de métal tel que par exemple le $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ est utilisé (électrolyte aqueux), celui-ci ne pourra pas dépasser une fenêtre de potentiel de 1V ce qui limitera la densité d'énergie et la puissance du système. Donc, un dispositif asymétrique permettra de contourner ces inconvénients en incrémentant l'énergie volumique et en améliorant la cinétique de la réaction de charge/décharge du système ce qui produira un élargissement de la fenêtre de potentiel d'opération et par conséquent la capacitance spécifique sera plus élevée[32-35].

Deux approches sont disponibles pour assembler ces supercapacités: Li-ion /carbone et oxyde métallique/carbone dans des électrolytes aqueux ou organiques. Divers systèmes Li-ion/carbone sont cités dans la littérature. Le système $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{ACN}/\text{carbone}$ activé développé par le groupe Amatucci[36] présentait une énergie spécifique dépassant 10 Wh/kg pour la première fois dans une fenêtre de potentiel de 2,8 V. Le dispositif développé par Fuji H. I. utilisait comme anode une électrode de Li combinée (pre-dopage) à un carbone de haute surface spécifique ce qui améliorait l'énergie spécifique (15 Wh/kg), élargissait la fenêtre de potentiel (3,8 V) en plus de baisser la résistance de l'électrode et améliorer le rapport coût/performance[37]. Le fait d'utiliser des nanomatériaux pour fabriquer ces

systèmes a montré aussi son efficacité pour bonifier les performances de ces dispositifs[37, 38].

Des systèmes à base des oxydes de métaux de transition sont aussi l'objet d'étude. Parmi le plus populaires, on a celui à base de MnO_2 /carbone (**Figure 1.5**). Ces systèmes seront traités plus en détail dans une section ultérieure.

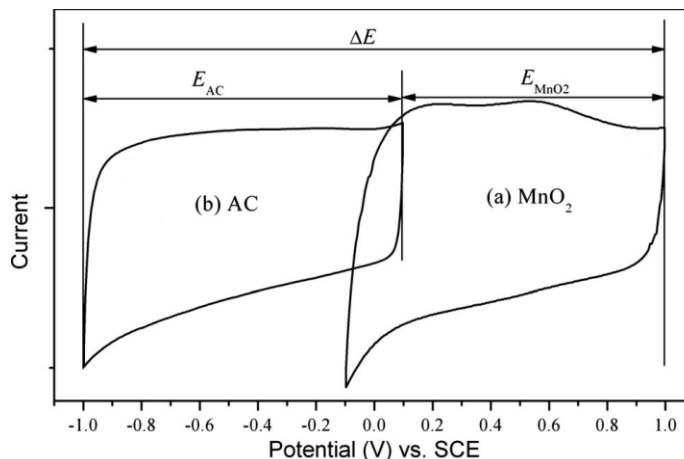


Figure 1.5 : Supercapacité hybride MnO_2 /carbone dans un électrolyte aqueux[39].

Tel que mentionné, de nombreuses combinaisons d'électrodes positives et négatives ont été testées jusqu'à date dans des électrolytes aqueux et organiques augmentant de cette façon l'énergie spécifique au détriment de la durée de vie du dispositif. Il est clair que ce type de dispositif est utile dans des applications où une énergie spécifique élevée ainsi qu'une cyclabilité moyenne sont requises.

1.2.3. L'oxyde de manganèse

1.2.3.1. RuO_2 vs MnO_2

Bien que des électrodes à base de RuO_2 et IrO_2 en milieu aqueux acide soient préférées pour leurs performances élevées, le coût élevé et la toxicité de ces matériaux limitent leur commercialisation. Tel que mentionné, le RuO_2 constitue

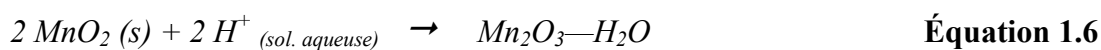
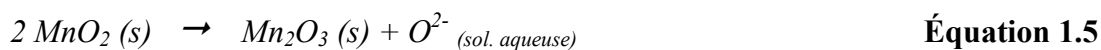
l'un des oxydes le plus étudié. En effet, cet oxyde est un bon conducteur, présente trois états d'oxydation[28] et peut fonctionner dans une plage de potentiel de 1,2V.



Parmi les alternatives moins dispendieuses, le MnO₂ se présente comme un matériau ayant des bonnes propriétés électrochimiques, moins nocif pour l'environnement et ayant une capacitance spécifique théorique élevée. En effet, la capacitance spécifique théorique du MnO₂ attendue pour un processus redox (réduction totale de Mn⁴⁺ à Mn³⁺) impliquant le transfert d'un proton par atome de Mn est de 1380 F/g[40, 41]. Malgré cette capacitance spécifique théorique élevée, la plupart des études portant sur le MnO₂ rapportent des capacitance spécifique entre 100 à 700 F/g dans des électrolytes aqueux. La faible conductivité électronique du MnO₂ (10⁻⁵ à 10⁻⁶ Scm⁻¹)[41, 42] qui limite l'utilisation de la matière active capable d'emmagasiner de l'énergie dans cet oxyde est considérée comme le principal responsable de cet écart entre les valeurs de capacitance spécifique théoriques et expérimentales.

1.2.3.2. Mécanisme de stockage d'énergie du MnO₂

L'utilisation de MnO₂ pour des applications impliquant le stockage d'énergie, remonte aux années 1866 où cet oxyde fut utilisé pour la première fois comme agent dépolarisant pour une batterie à zinc/chlorure d'ammonium/carbone (pile de Leclanché). Quelques améliorations furent apportées au dispositif par Arsdale et Maier (1918), et Glemser (1939) jusqu'à 1946 où Coleman propose deux mécanismes réactionnels possibles pour expliquer l'effet dépolarisant du MnO₂[43] :



Toutefois, cette proposition (**Équations 1.5 et 1.6**) ne pouvait pas expliquer si le rôle du MnO_2 impliquait la perte d'un O_2 ou la capture d'un proton. En 1956, Coleman proposa que l'effet dépolarisant du γ - MnO_2 (caractérisé préalablement par Glemser, Cole et Byström) eût lieu via la capture d'un proton. Cette découverte permit à Brenet de proposer l'existence d'interaction des protons et des électrons avec le MnO_2 , ce qui les amena à décrire la composition du γ - MnO_2 selon la relation suivante (où m et n sont des paramètres de composition): $(MnO_2)_{2n-3}(MnOOH)_{4-2n}(H_2O)_m$

Malheureusement, la relation précédente comprenait la présence d'eau dans la structure et par conséquent, l'existence d'un système à deux phases. Des études ultérieures réalisées par Neuman et Fink (1958) ainsi que par Vosbrug (1959) furent combinées à celles réalisées par Brouillet sur des films minces de MnO_2 . Selon cette étude, la cinétique et la réduction du MnO_2 étaient possibles grâce à la diffusion du proton à l'intérieur du matériel en respectant la loi de Fick (**Équation 1.7**):



Plusieurs travaux suivirent afin d'essayer d'expliquer entre autres le changement d'état d'oxydation (valence) du matériel (lié au processus d'insertion/désinsertion du proton) jusqu'à 1999 où les travaux pionniers de Lee and Goodenough[44] portant sur des électrodes composites à base de MnO_2 amorphe et carbone, essayèrent de montrer l'application de cet oxyde pour des supercapacités électrochimiques. Ainsi, une capacité d'environ 200 F/g fut trouvée dans un électrolyte aqueux (KCl 2M), valeur attribuée au principe de pseudocapacitance. À partir de ce rapport, l'intérêt porté au MnO_2 a augmenté considérablement ce qui est évident d'après le nombre grandissant de publications traitant ce sujet.

Des études ultérieures, essayèrent d'expliquer le comportement pseudocapacitif ainsi que le mécanisme de stockage d'énergie du MnO_2 dans des électrolytes aqueux. Parmi ces études, Pang proposa[45], à partir d'une généralisation préalable[46] du mécanisme proposé dans les années 60 (**Équation 1.7**) un mécanisme de charge/décharge (**Équations 1.8, 1.9 et 1.10**):

Généralisation de l'Équation 1.7 : $MnOOH_n + \delta H^+ + \delta e^- \rightleftharpoons MnOOH_{n+\delta}$ **Équation 1.8**

Si $n=0$ et $\delta=1$: $MnO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons MnOOH_\delta$ **Équation 1.9**

Dans un milieu alcalin: $MnO_2 + H_2O + e^- \rightleftharpoons MnOOH + OH^-$ **Équation 1.10**

Donc, le mécanisme proposé pour la charge/décharge pour des films minces de MnO_2 impliquant l'intercalation/insertion du proton entre l'électrode positive et négative fut représenté de la façon suivante (Équations 1.11, 1.12 et 1.13) :

Positive : $MnOOH \xrightleftharpoons[\text{décharge}]{\text{charge}}, MnO_2H_{1-\delta} + \delta H^+ \delta e^-$ **Équation 1.11**

Négative : $MnO_2 + \delta H^+ + \delta e^- \xrightleftharpoons[\text{décharge}]{\text{charge}}, MnO_2H_\delta$ **Équation 1.12**

Générale : $MnOOH + MnO_2 \xrightleftharpoons[\text{décharge}]{\text{charge}}, MnO_2H_{1-\delta} + MnO_2H_\delta (0 < \delta < 0,5)$ **Équation 1.13**

Bien que ces mécanismes réactionnels essayaient de mieux expliquer le mécanisme de stockage d'énergie de cet oxyde, ces réactions ne pouvaient pas expliquer l'effet de la nature ni de la concentration des cations conformant l'électrolyte à un même pH sur la capacitance spécifique du MnO_2 . Par la suite, d'autres études[40, 47] proposèrent des mécanismes (Équation 1.14) considérant l'adsorption en surface des cations provenant de l'électrolyte à partir de résultats expérimentaux publiés précédemment[44].

$(MnO_2)_{surface} + C^+ + e^- \rightleftharpoons (MnO_2^- C^+)_{surface}$ **Équation 1.14**

Où $C^+ = H^+, Na^+, K^+, Li^+$

Déjà dans les années 70, le système redox Mn^{4+}/Mn^{3+} engendrant le transfert d'un seul électron avait été proposé comme conséquence du processus réversible d'insertion/désinsertion du proton dans le MnO_2 . Des travaux visant une meilleure

compréhension de la variation de l'état d'oxydation du Mn dans des électrodes de MnO_2 durant le processus de charge/décharge furent effectués. Brousse et Bélanger [40] analysèrent des électrodes à base de MnO_2 amorphe ($\alpha\text{-MnO}_2$) sous forme de films minces (sur un substrat de Pt) et composites ($\alpha\text{-MnO}_2$ /graphite/noir d'acétylène/polytétrafluoroéthylène) par CV et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les analyses XPS (niveaux Mn 3s et O 1s) montrèrent que les électrodes composites ne présentaient pas de changement significatif qui pourrait être relié à un changement de l'état d'oxydation du matériel. En revanche, les analyses effectuées sur les films minces révélèrent une conformité des spectres Mn 3s et O1s avec les états réduit (3^+) et oxydé (4^+) du MnO_2 ce qui prouva que seulement une couche mince de MnO_2 était impliquée dans le processus et par conséquent électrochimiquement active. En plus, les données collectées corroborèrent que le cation (dans ce cas Na^+) provenant de l'électrolyte était impliqué dans le processus de charge/décharge des électrodes à base de films minces. Le ratio Na/Mn calculé pour la forme réduite fut plus faible que la valeur attendue pour une compensation de charge dominée entièrement par le Na^+ ce qui suggéra aussi la participation des protons dans le mécanisme.

Des études ultérieures sur des électrodes du MnO_2 ($\varepsilon\text{-MnO}_2$) sous forme de films minces et composites[48], à l'aide des analyses à diffraction à rayons X (XRD) synchrotron in situ et de la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES), révélèrent que l'expansion/ rétrécissement réversible de la structure avait lieu durant le processus de réduction/oxydation du matériel ce qui démontra encore une fois la participation des cations durant ce processus. De façon similaire[49], des analyses XRD et la spectrométrie à rayons X par dispersion en énergie (EDX) corroborèrent l'insertion du cation (Na^+) ainsi que la désinsertion de molécules de H_2O entre les couches conformant des électrodes composites à base de MnO_2 -birnessite. Ces études démontrèrent que l'insertion des cations n'était pas limitée à la surface en contact avec l'électrolyte.

À partir de là, un autre mécanisme de stockage de charge du MnO_2 considérant l'adsorption de cations C^+ (K^+ , Na^+ , etc) en surface ainsi que l'insertion de protons fut proposé[38]:

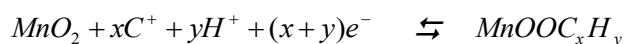
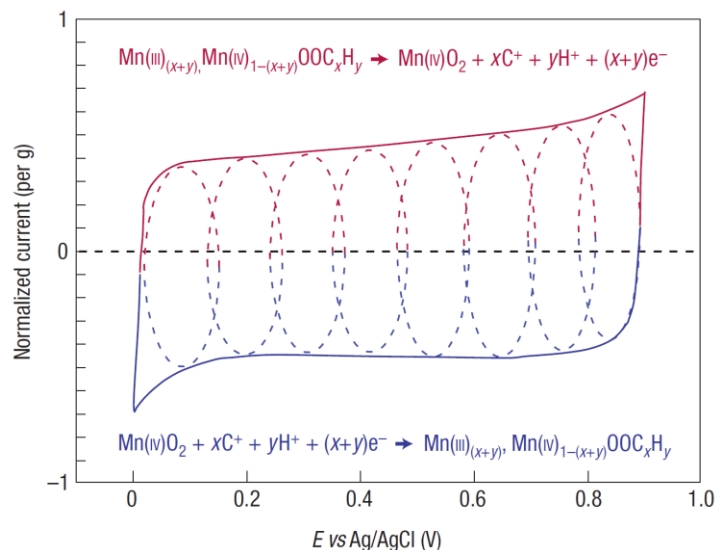


Figure 1.6 : Représentation du voltammogramme cyclique obtenu avec le MnO_2 dans un électrolyte aqueux (K_2SO_4 0,1M) montrant les réactions redox successives donnant lieu au phénomène de pseudocapacitance. La partie supérieure de la courbe correspond à l'oxydation (Mn^{3+} à Mn^{4+}) tandis que la partie inférieure correspond à la réduction (Mn^{4+} à Mn^{3+})[38].

Le voltammogramme de la **Figure 1.6** montre les réactions redox successives, rapides et réversibles qui définissent le comportement pseudocapacitif de cet oxyde dans une solution aqueuse. En réalité, le processus de stockage de charge des électrodes à base de MnO_2 implique la coexistence de deux phénomènes : la double couche électrique et le phénomène de pseudocapacitance. Bien que la double couche électrique contribue au stockage de charge du à la grande surface spécifique (BET analyses) qui peut être obtenue dépendamment de la

méthode de synthèse utilisée pour obtenir les électrodes respectives, les hautes valeurs de capacitance spécifique obtenues ne peuvent pas être expliquées entièrement par ce phénomène (DL) ce qui confirme qu'une grande partie des valeurs de capacitance spécifique obtenues proviennent des réactions redox ayant lieu dans le matériau (pseudocapacitance).

1.2.3.3 Films minces vs films composites

Les matériaux souhaitables pour être utilisés comme des matières actives pour des dispositifs de stockage d'énergie doivent posséder certaines caractéristiques : flexibilité et stabilité structurale, haute capacitance spécifique, diffusion rapide des ions à des hauts taux de charge/décharge en plus d'être écologiques. Le Mn peut se trouver sous forme de plusieurs oxydes stables (MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂)[[50](#)] en plus de présenter différents types de structures cristallines associées à une diversité des morphologies, textures et porosités. Ces paramètres structuraux affectent les propriétés électrochimiques du MnO₂ et par conséquent leur optimisation devient importante pour l'application de cet oxyde comme matériau d'électrode[[51-56](#)].

La capacitance spécifique des électrodes à base de poudres de MnO₂ (films composites) est limitée par la faible conductivité du matériau (10^{-5} - 10^{-6} S/cm). Une façon de contourner cette limitation, en améliorant au même temps leur capacité à emmagasiner la charge électrique, est la préparation des électrodes sous forme des films composites contenant un mélange de l'oxyde, un additif conducteur à base de carbone et un polymère liant (i.e PTFE). D'autres matériaux furent aussi visés comme des additifs conducteurs : Ni, Cu, Fe, V, Co, Mo, Ru ainsi que Al, Sn et Pb. Des méthodes de synthèse variées sont disponibles dans la littérature : coprécipitation[[57](#)], synthèse hydrothermique[[58](#), [59](#)], réduction à faible température[[60](#), [61](#)], combustion/solution[[62](#)] entre autres.

Une autre stratégie conçue afin de compenser la faible conductivité du MnO₂ est la préparation de l'électrode sous forme de films minces sur un substrat ayant

une surface poreuse à grande aire spécifique et conductrice qui puisse fournir une bonne performance électrochimique. Des méthodes de synthèse variées sont disponibles dans la littérature : électrodéposition anodique/cathodique[[63](#), [64](#)], sol-gel[[45](#), [65](#)], électrophorèse[[66](#), [67](#)], formation électrochimique, oxydation électrochimique par grésillement[[54](#)], entre autres.

Tel que mentionné, un des désavantages majeurs de l'utilisation des poudres à base de MnO_2 c'est sa faible conductivité ce qui restreint sa capacité de générer de processus de charge/décharge à haut débit. Il faut les préparer sous forme composite, c'est-à-dire, en ajoutant un conducteur (i.e. le carbone) qui représente de 15 à 35% de la masse totale ce qui sacrifie la densité d'énergie potentielle de l'oxyde. En outre, des études ont suggéré que les processus faradiques qui sont à l'origine de la pseudocapacitance du MnO_2 ont lieu seulement en surface du matériau[[40](#)] (**Figure 1.7**). À cause de cette contrainte, jusqu'à date, les meilleurs résultats en termes de capacitance spécifique sont toujours obtenus avec des films minces (Cs entre 250-700 F/g)[[45](#), [68](#)] comparé aux valeurs de 100 à 300 F/g[[44](#), [51](#), [69](#), [70](#)]obtenues avec des films composites. L'inconvénient est que les films minces (à cause de la très faible quantité de masse déposée) ne peuvent pas fournir les hautes densités d'énergie requises pour des applications industrielles ce qui limite leur utilisation.

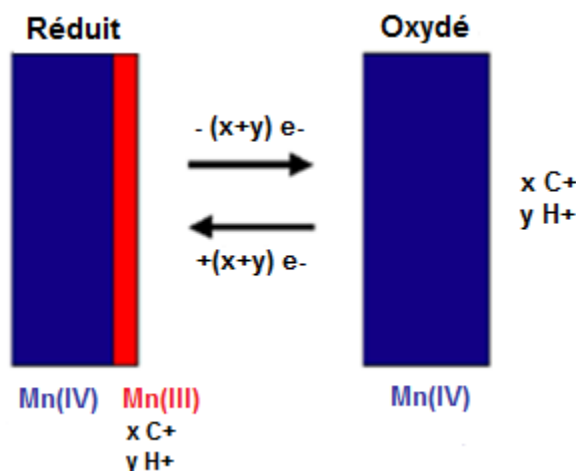


Figure 1.7 : Représentation des processus chimiques et transformations ayant lieu durant la charge/décharge du MnO_2 (Adaptée de [[42](#)]).

1.2.4. Applications

La plupart des supercapacités fabriquées actuellement sont utilisées dans des produits électroniques d'usage répandu où elles jouent le rôle de source de sauvegarde pour des mémoires électroniques, des micro-ordinateurs, horloges digitales, des cartes-mères, entre autres. Ces dispositifs possèdent une source d'énergie primaire qui fournit la charge nécessaire à leur fonctionnement. Dans le cas où une panne d'énergie se produit, les supercapacités pourront fournir l'énergie nécessaire pour maintenir en fonctionnement les parties critiques des dispositifs en question[71]. On peut citer quelques exemples : récepteurs de télé-satellite, enregistreurs digitaux d'audio-vidéo-audio, des radio/réveil-matin, des taximètres, des appareils photos et vidéocaméras.

Dans d'autres applications, les supercapacités jouent le rôle des sources d'énergie primaires où une fois déchargées, une source auxiliaire d'énergie à faible débit recharge le dispositif. Par exemple : des jouets et des applications de démarrage des moteurs à combustion interne. Dans d'autres applications, elles sont utilisées comme sources d'énergie alternatives comme par exemple les appareils fonctionnant à base d'énergie solaire (montres, lanternes, calculatrices, entre autres)[72].

Les deux grands défis à surmonter pour les dispositifs de stockage d'énergie afin qu'ils puissent être utilisés dans des véhicules lourds sont : posséder une cyclabilité élevée et la nécessité de disperser la chaleur générée par les cycles de charge/décharge. Ainsi, l'amélioration de ces deux derniers obstacles a permis que les supercapacités soient, dernièrement, de plus en plus utilisés dans des véhicules motorisés soit hybrides ou 100% électriques. Elles sont particulièrement utiles dans des véhicules devant effectuer faire des arrêts fréquents et des cycles successifs démarrage/arrêt (autobus de transport public, camions poubelle, véhicules de livraison)[73, 74].

1.3. Les liquides ioniques

Les solutions classiques électrolytiques sont obtenues généralement par dissolution des sels inorganiques dans des solvants moléculaires. Ces systèmes traditionnels sont constitués des ions solvatés (chargés ou neutres) et les molécules du solvant. Toutefois, de plus en plus d'intérêt est porté sur les liquides ioniques (IL) en remplacement des électrolytes traditionnels[75]. En incluant cette dernière catégorie, les électrolytes normalement utilisés pour construire des supercapacités peuvent être divisés en trois catégories : les électrolytes aqueux (sel dissous dans l'eau), les électrolytes organiques (sel dissous dans un solvant organique) et les liquides ioniques (sel liquide à température ambiante). Le choix d'un électrolyte donné repose principalement sur trois critères : la plage de potentiel d'utilisation, la conductivité ionique et la température d'utilisation (**Tableau 1.2**)

Tableau 1.2 : Caractéristiques des électrolytes couramment utilisés dans des supercapacités

Electrolyte	Plage de potentiel (V)	Conductivité maximale (mS cm ⁻¹)	Température d'utilisation (°C)
Aqueux	<1	>350	-10 à 100
Organique	<2,7	~50	-50 à 100
Liquide ionique	<3	<10	-100 à 400

1.3.1. Définition et généralités

Bien que les liquides ioniques sont souvent définis comme des sels fondus[76] à température ambiante, il faudra faire une distinction. Les sels fondus sont reconnus pour être des milieux corrosifs, hautement visqueux et ayant de points de fusion élevés tandis que les liquides ioniques peuvent être décrits comme des liquides formés intégralement d'ions qui se trouvent à l'état liquide à des températures inférieures à 100°C[77].

Le premier liquide ionique (IL) démontré, fut le nitrate d'éthylammonium (en principe un liquide ionique protique ou PIL ayant un p.f. de 55°C), découvert par Gabriel et Weiner en 1888[78]. Le premier véritable PIL fut le nitrate d'éthyleammonium ([EtNH₃][NO₃], p.f. de 12°C) rapporté par Paul Walden en 1914 après neutralisation d'une amine par l'acide nitrique concentré[79]. Malgré ces découvertes, il a fallu attendre jusqu'à 1948 pour avoir le premier brevet d'un liquide ionique basé sur un sel de chloroaluminate. En 1963, un autre liquide ionique à température ambiante (RTIL) composé par un anion de chlorocuprate (CuCl₂⁻) et un cation de tétralkyleammonium chloride fut étudié. C'est durant les années 1970 où, grâce aux travaux de Oyster, Mamantov et Gilbert sur les propriétés chimiques et physiques de IL à base de chlorure de 1-butyle-pyridinium et chlorure de Al(III) ([C₄py]Cl-AlCl₃), que ces composés ont attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs dû à la possibilité de les utiliser comme électrolytes dans des batteries thermiques[79-81]. Dans les années 1980, une grande partie de la recherche dédiée à l'étude des RTIL fut centrée sur leurs propriétés électrochimiques afin de les utiliser comme des solvants alternatifs pour explorer les propriétés redox des divers composés organiques, inorganiques et organométalliques[81]. Dans les années 1990, une nouvelle série de IL (plus résistants à l'humidité) à base d'un cation de 1-éthyle-3-méthylimidazolium et d'un anion tétrafluoroborate furent étudiés, démontrant que ces composés ne sont pas limités aux sels de chloroaluminate. Dans les années suivantes, la découverte de nouveaux IL plus résistants et stables à l'humidité a permis leur application dans divers champs incluant : la synthèse organique et inorganique, la catalyse, la polymérisation et des applications industrielles[82].

1.3.2. Classification

Une combinaison unique des propriétés physico-chimiques font des IL les composés idéaux pour une vaste gamme des applications où les solvants organiques conventionnels ne seront pas efficaces. Le nombre de brevets dans ce domaine est passé de quelques uns en 1980 à 100 en 2000 et plus de 800 en 2004 ce qu'indique le grand intérêt porté au sujet des IL de la part des secteurs académiques et

industriels[77, 83, 84]. Les IL peuvent être classifiés en deux groupes : liquides ioniques aprotiques (AIL) et liquides ioniques protiques (PIL)

1.3.2.1. Liquides ioniques aprotiques

Un liquide ionique aprotique est celui qui ne contient aucun proton acide. Ils sont formés par le transfert d'un groupe alkyle (ou d'un autre de complexité similaire) à la même place occupée par le proton dans un PIL[85]. Ce type de liquide est amplement utilisé dans plusieurs domaines qui seront décrits dans la section des applications des IL. Parmi les AIL les plus utilisés, on peut citer : (Figure 1.8)

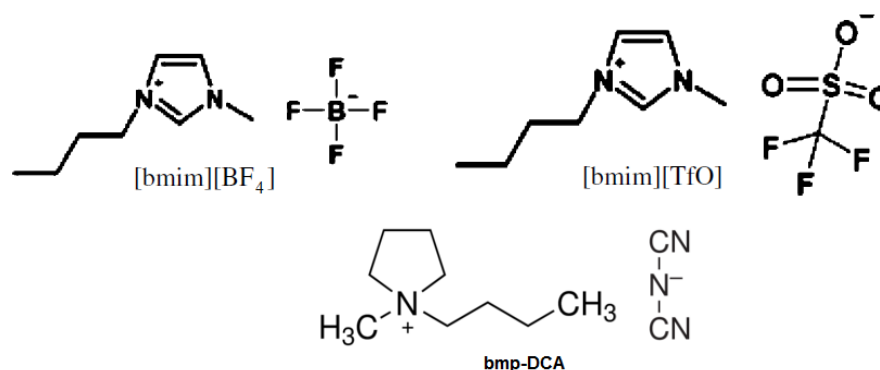


Figure 1.8 : AIL d'usage courant : le tétrafluoroborate de 1-Butyle-3-méthyle-imidazolium tétrafluoroborate et le hexafluorophosphate de 1-butyle-3-méthyle-imidazolium utilisés pour leur propriétés biocatalytiques ainsi que le 1-butyle-méthyle-pyrrolidinium-dicyanamide utilisé comme électrolyte avec le MnO₂[83].

1.3.2.2. Liquides ioniques protiques

À la différence des AIL qui ont été déjà l'objet de plusieurs études incluant leur applications en électrochimie, la synthèse de matériaux nanostructurés, des milieux réactionnels et catalyse, les PIL sont encore en phase de développement mais ils attirent de plus en plus l'intérêt des secteurs académiques et industriels. Ces IL sont formés par le transfert d'un proton à partir d'un acide (HA) de Bronsted vers une base (B) de Bronsted selon l'Équation 1.15[86]. Contrairement aux AIL, les

PIL ont un proton disponible pour faire des liaisons hydrogène, une pression de vapeur non-négligeable ainsi qu'un point d'ébullition moindre que leur température de décomposition. Le proton acide peut être enlevé facilement à température de la pièce grâce à la présence de l'anion basique ce qui forme des espèces neutres qui peuvent être par la suite évaporées facilement donnant, ainsi, une volatilité supérieure aux PIL comparés aux AIL où les groupements greffés pour former le cation nécessitent une grande quantité d'énergie pour être libérés[87, 88]. L'Équation 1.15 montre la formation des PIL montrant l'équilibre entre les espèces neutres (HA et B) et les espèces ioniques (anion A⁻ et cation BH⁺) du au caractère réversible du transfert de proton.



Les cations les plus utilisés (**Figure 1.9**) dans le milieu sont : des ions ammonium (primaire, secondaire et quaternaires) (a), des ions imidazoliums (mono ou di-substitués) (b, c) ainsi que des ions caprolactames (d) et guanidines (e). Les anneaux hétérocycliques de même que ceux d'imidazolium peuvent contenir des substituants sur n'importe quel carbone formant l'anneau tant que l'atome d'azote chargé positivement retienne le proton.

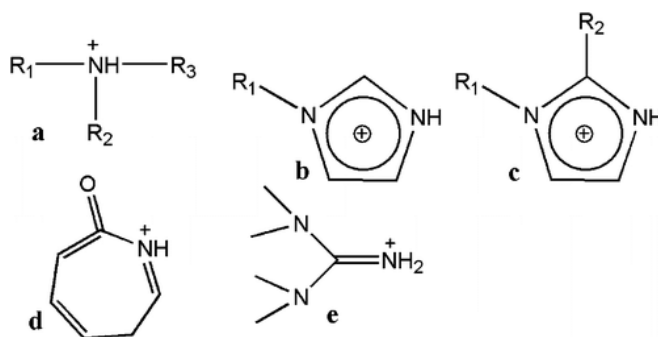


Figure 1.9 : Cations les plus utilisés pour la synthèse de PIL.

De même, les anions (**Figure 1.10**) les plus souvent utilisés peuvent être de nature inorganique (nitrate ou sulfate d'hydrogène) (e,f), organique (carboxylates) (a) ou fluorés [(acide trifluoroacétique [TFA] (b), bis-

(trifluorométhanesulfonyl)imide [TFSI] (d), bis(perfluoroéthylesulfonyl)imide [BETI] (c), tétrafluoroborate ou le hexafluorophosphate)].

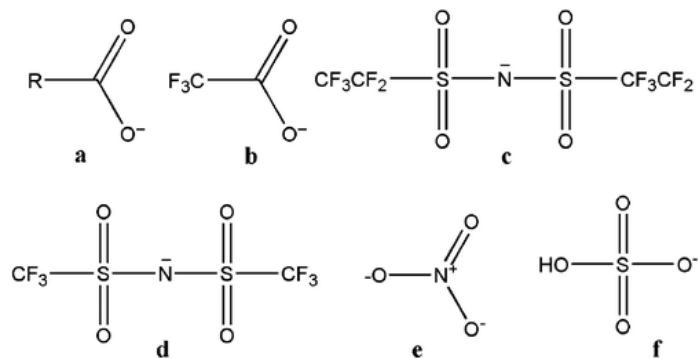


Figure 1.10 : Anions les plus utilisés pour la synthèse de PIL.

1.3.3. Applications

Les propriétés thermiques et physicochimiques des IL peuvent varier grandement dépendamment de la nature de l'anion et du cation composant ce dernier. Ainsi, le choix des ions permet un contrôle sur leurs propriétés donnant la possibilité de les synthétiser en fonction des besoins spécifiques. C'est pourquoi ils sont souvent appelés des **“designer solvents”**. Parmi les principales propriétés des IL qui peuvent être exploitées se trouvent : leurs propriétés thermiques (transition vitreuse, point de fusion, point d'ébullition, point de décomposition) et physicochimiques (densité, tension de surface, viscosité, indice de réfraction, conductivité ionique)[[77](#), [86](#)].

Plusieurs applications des IL ont été discutées. Parmi les principales, on peut nommer : la catalyse des métaux de transition (le 1-alkyle-imidazolium dans des systèmes de catalyse à base de Pd)[[89](#)]; la chromatographie gazeuse et liquide (les nitrates d'alkylammonium comme le EAN [nitrate d'éthyle-ammonium] et le PAN [nitrate de propylammonium] combinés à des solvants de faible viscosité sont utilisés comme des phases mobiles)[[90](#)]. Une autre application possible est la spectrométrie

de masse à désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI-MS) où les PIL ayant une négligeable pression de vapeur, grand pouvoir de solubilisation ainsi qu'une gamme de température de fonctionnement étendue sont utilisées comme des matrices ioniques pour des peptides, protéines et polyéthylène glycol[91]. Des applications biologiques sont aussi possibles : solvants pour protéines (nitrate d'éthyle-ammonium)[92], biocatalyse (nitrate d'éthyle-ammonium, [BMIm]BF₄, [BMIm]PF₆)[93], antimicrobiennes (1-alkyle et 1-alkoxy-méthyle-imidazole)[94], immunotoxines (EAN, nitrate de butyle-ammonium, 2-hydroxyle-éthyle-ammonium)[95] et détection des endospores bactériennes (EAN et des techniques UV)[96]. En électrochimie, ils sont utilisés comme des électrolytes non aqueux : une des applications les plus importantes est leur utilisation comme électrolytes dans des dispositifs de stockage d'énergie. Ainsi, le comportement électrolytique de quelques PIL ont été déjà testés : EAN[97], PAN[98], picrate d'alkylammonium ainsi que des sels formés par la 2-méthyle-pyridine et l'acide trifluoroacétique (TFA)[99]. Les détails concernant leur utilisation en tant qu'électrolytes seront traités dans la section suivante.

1.3.3.1. Électrolytes

Certaines propriétés des IL rendent ces composés intéressants en tant qu'électrolyte alternatif non-aqueux. Il faut noter que plusieurs études dans la littérature utilisent un électrolyte de type aqueux puisque celui-ci est un bon conducteur et une excellente source de proton pour les processus d'oxydo-réduction chez les oxydes métalliques. Toutefois, l'eau possède une plage de potentiel (U) limitée (0 à 1 V vs NHE) et une température d'ébullition faible qui limitent ainsi les valeurs d'énergie spécifique (ES) pouvant être obtenues avec ce type de dispositifs. Afin de contourner ce problème, le groupe Rochefort[99, 100] a proposé l'utilisation des PIL comme solutions électrolytiques qui donnent de plages de potentiel plus élargies, des points d'ébullition plus élevés et qui restent à l'état liquide même à des basses températures. Il est clair que la compréhension de la relation structure/propriété des ces électrolytes est importante afin d'optimiser les propriétés

des ces derniers. À cette fin, les propriétés physico-chimiques d'une nouvelle série de PIL à base d'amines hétérocycliques et d'un acide (trifluoroacétique, trifluorométhanesulfonique, méthanoïque) à différents ratios (base:acide) ont été étudiées.

Le groupe Rochefort a démontré pour la première fois[99] que la pseudocapacitance pouvait être obtenue en utilisant des PIL comme électrolytes avec d'électrodes à base de RuO_2 préparées par la méthode de décomposition thermique. À cette fin, deux IL furent essayés : un de type protique (PIL) formé par la base 2-MePy et le TFA (ratio 1 :2) et l'autre de type aprotique (AIL) comme le 1-éthyle-3-méthyle-imidazolium (EMI-BF_4). Des valeurs de capacitance spécifique de 83, 38 et 6 F/g (à 5mV/s) ainsi que de plages de potentiel de travail de 2, 3 et 1 V furent obtenues avec les PIL, AIL et un électrolyte aqueux respectivement. Les grandeurs de valeurs obtenues (capacitance spécifique et l'intensité de courant) laissèrent conclure que le phénomène de pseudocapacitance était y présent, car la double couche électrique (DL) n'était pas capable de générer de telles valeurs dans le cas de PIL et de l'électrolyte aqueux essayés.

Une fois qu'il a été démontré qu'une pseudocapacitance pouvait être générée avec les PIL, d'études plus approfondies sur les différentes relations structure/propriété de ces PIL furent effectuées. Une nouvelle série de PIL constitués par une base (i.e : 2-méthyle-pyrazine, 3-méthyle-pyrazole, 3-méthyle-pyridazine, 4-méthyle-pyrimidine, entre autres) et un acide (trifluoroacétique, trifluorométhanesulfonique, méthanoïque) furent préparés et étudiés. Les principales conclusions de cette étude sont : la viscosité et la densité affectent de façon importante la capacitance spécifique au fur et à mesure que la vitesse de balayage est augmentée, les PIL formés d'un cation contenant des chaînes alkyles plus courtes exhibent conductivités et des densités élevées et le ratio acide/base 1 :2 montre des viscosités plus basses et des conductivités plus élevées que celles du ratio 1 :1. En outre, les impuretés colorées générées dans le PIL durant le séchage du même

n'affectent pas significativement leurs propriétés (conductivité, viscosité et densité) ni la fenêtre de potentiel de stabilité des PIL évalués[100-102].

1.4. Motivation et objectifs

Tel que mentionné précédemment, les supercapacités électrochimiques combinent deux types de stockage d'énergie : la double couche électrique (transfert de charge inexistant; caractéristique de matériaux à base de carbone) et la pseudocapacitance (transfert de charge impliquant un changement d'état d'oxydation; caractéristique de certains polymères et des oxydes de métaux de transition). Ce type de dispositif qui est de plus en plus utilisé dans l'industrie, présente une densité d'énergie plus élevée que les batteries et une puissance plus grande que les capacités conventionnelles. Parmi une vaste sélection de type d'oxydes de métaux de transition susceptibles d'être utilisés comme matériau d'électrode pour construire une supercapacité électrochimique, le MnO_2 à cause de son faible coût et des autres caractéristiques discutées précédemment, se présente comme un matériau très prometteur.

Bien que jusqu'à date, la plupart des électrolytes étudiés et testés sont de nature aqueuse, une manière d'améliorer les performances des supercapacités électrochimiques serait de développer une nouvelle série d'électrolytes qui puissent contourner les limitations propres des électrolytes aqueux (principalement la température d'opération et la plage de potentiel limitée). Dans ce sens, les liquides ioniques se présentent comme une alternative pour palier aux limitations mentionnées ci-dessus.

Dans le cas spécifique du MnO_2 beaucoup de recherche a été effectuée dans le but d'améliorer la capacitance spécifique de cet oxyde : des nouvelles méthodes de synthèse, des mélanges avec des agents conducteurs, dopage avec des ions métalliques, entre autres. Malgré le fait que les liquides ioniques possèdent des caractéristiques qui font de ces dernières des électrolytes prometteurs, tous les efforts cités précédemment utilisent des électrolytes de nature aqueuse.

Quelques travaux ont été déjà effectués en utilisant des liquides ioniques aprotiques (AIL) comme électrolytes avec l'oxyde en question : EMI-DCA (1-éthyle-3-méthyle-imidazolium-dicyanamide), EMI-BF₄, EMI-SCN (1-éthyle-3-méthyle-imidazolium-thiocyanate) et le BMP-DCA (Butyle-méthyle-pyrrolidinium-dicyanamide)[[103-106](#)]. La capacitance spécifique obtenue avec ces AIL fluctue entre 72 et 125 F/g. Compte tenu qu'il a été démontré que la présence de protons est souhaité afin d'obtenir de valeurs de capacitance spécifique considérables, notre recherche est basée sur des électrolytes à base de liquides ioniques protiques (PIL). D'autres travaux, portant sur des PIL, ont été effectués afin de caractériser de façon détaillée leur propriétés physico-chimiques et montrer ainsi la possibilité de les utiliser comme électrolyte[[107](#)]. Toutefois, ils n'ont pas encore été testés expérimentalement de façon satisfaisante avec le MnO₂. L'originalité de ce travail repose sur le fait que des PIL sont utilisés comme électrolyte avec le MnO₂ et les capacitance spécifique calculées dépassent largement celles obtenues jusqu'à date avec les IL.

Le présent mémoire divisé en trois parties, essaie d'évaluer la possibilité d'obtenir de la pseudocapacitance pour des électrodes de MnO₂ dans les différents PIL constitués de bases hétérocycliques azotées et de TFA déjà caractérisés dans notre groupe. En plus, un nouveau PIL de la même famille composé de 2-MeOPy et de TFA est introduit et caractérisé ici. Les PIL retenus pour cette étude ont été choisis en fonction de leur compatibilité (stabilité et réversibilité) avec le MnO₂.

Le premier volet de ce mémoire évalue le comportement pseudocapacitif d'électrodes à base de MnO₂ dans deux différents PIL retenus en fonction de leur compatibilité avec l'oxyde en question. Les deux PIL choisis ont été obtenus en mélangeant la 2-MePy et la 2-MeOPy avec le TFA dans deux différentes proportions base-acide (1 :1 et 1 :2): 2-MePy :TFA et 2-MeOPy-TFA. La capacitance spécifique de différentes masses électrochimiquement déposées de MnO₂ sous forme de films minces sur de substrats d'ITO est évaluée par CV. Deux méthodes de synthèse différentes ont été utilisées pour préparer les électrodes de

MnO₂ et elles ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction à rayons X (XRD) et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). En outre, la spectroscopie UV-vis couplée aux techniques électrochimiques (spectroélectrochimie) est utilisée dans cette partie afin de suivre les variations des propriétés optiques des films déposés qui seront liées au changement réversible de l'état d'oxydation de l'oxyde.

Le deuxième volet présente les résultats de travaux réalisés dans le but d'augmenter la faible conductivité des PIL (quelques mS/cm) à température de la pièce. Une des stratégies proposées dans cette partie est l'utilisation de mélanges de PIL et un solvant organique tel que l'acétonitrile. La conductivité ainsi que la viscosité de différents ratios (% v/v) de ces mélanges seront présentées ainsi que leur effet sur la capacité spécifique des électrodes de MnO₂ sous forme de films minces.

Le troisième volet relate la fabrication et l'étude d'une supercapacité hybride, assemblée sous la forme de pile-bouton, comme une des stratégies efficaces pour élargir la fenêtre de potentiel d'opération de ces dispositifs et augmenter ainsi leur énergie et puissance spécifiques. De la même façon que dans le premier volet, plusieurs méthodes de préparation des électrodes ainsi que d'assemblages de supercapacités hybrides sont disponibles. Cependant, peu de recherches ont été effectuées sur ces dispositifs utilisant des IL comme électrolytes. Cette partie présente une supercapacité hybride formée par des électrodes composites à base de MnO₂ (positive) et carbone (négative). La caractérisation structurale par diffraction à rayons X (XRD), surface spécifique Brunauer, Emmett et Teller (S_{BET}), distribution de taille de particule (PSD) ainsi que celle électrochimique par cyclage galvanostatique et CV de ces dispositifs sera présentée dans cette section afin de montrer qu'une telle configuration est possible dans un PIL.

Références

1. Yoda, S. and Ishihara, K., *Global energy prospects in the 21st century: a battery-based society*. Journal of Power Sources, 1997. **68**(1): p. 3-7.
2. Winter, M. and Brodd, R.J., *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chem. Rev., 2004. **35**(50): p. 4245-4269
3. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
4. Conway, B.E., Birss, V., and Wojtowicz, J., *The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors*. Journal of Power Sources, 1997. **66**(1-2): p. 1-14.
5. Miller, J.R. and Burke, A.F., *Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications*, in *Interface 2008*, The Electrochemical Society. p. 53-57
6. Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X., and Zhang, L., *Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(11): p. 4889-4899.
7. Kötz, R. and Carlen, M., *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
8. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 11-27.
9. Burke, A.F. and Murphy, T.C., *Material Characteristics and the Performance of Electrochemical Capacitors for Electric/Hybrid Vehicle Applications*. MRS Online Proceedings Library, 1995. **393**: p. 375-396.
10. Becker, H.I., *Low voltage electrolytic capacitor*, U.S. Patent, Editor 1957, 2,800,616: United States of America.
11. Rightmire, R.A., *Electrical energy storage apparatus* U.S.P. Organization, Editor 1966, 3,288,641: United States of America.
12. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2^{ème} ed 2001, New York: John Wiley and Sons.
13. Frackowiak, E., *Carbon materials for supercapacitor application*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(15): p. 1774-1785.

14. Burke, A., *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*. Journal of Power Sources, 2000. **91**(1): p. 37-50.
15. Conway, B.E., *Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage*. Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(6): p. 1539-1548.
16. Zhao, D.-D., Bao, S.-J., Zhou, W.-J., and Li, H.-L., *Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(5): p. 869-874.
17. Wu, M.-S., Huang, Y.-A., Yang, C.-H., and Jow, J.-J., *Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(17): p. 4153-4159.
18. Wang, S.-Y., Ho, K.-C., Kuo, S.-L., and Wu, N.-L., *Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe₃O₄ Electrochemical Capacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(1): p. A75-A80.
19. Zhang, Z.J., Chen, X.Y., Wang, B.N., and Shi, C.W., *Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**(24): p. 5453-5457.
20. Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G., and Bisquert, J., *Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **107**(3): p. 758-768.
21. Brousse, T., Marchand, R., Taberna, P.-L., and Simon, P., *TiO₂ (B)/activated carbon non-aqueous hybrid system for energy storage*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(1): p. 571-577.
22. Wang, Y.-G., Wang, Z.-D., and Xia, Y.-Y., *An asymmetric supercapacitor using RuO₂/TiO₂ nanotube composite and activated carbon electrodes*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(28): p. 5641-5646.
23. Lu, X., Wang, G., Zhai, T., Yu, M., Gan, J., Tong, Y., and Li, Y., *Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors*. Nano Letters, 2012. **12**(3): p. 1690-1696.
24. Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K., *Simple Capacitors to Supercapacitors - An overview*. International Journal of Electrochemistry Science, 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
25. Grupioni, A.A.F., Arashiro, E., and Lassali, T.A.F., *Voltammetric characterization of an iridium oxide-based system: the pseudocapacitive*

nature of the Ir_{0.3}Mn_{0.7}O₂ electrode. *Electrochimica Acta*, 2002. **48**(4): p. 407-418.

26. Velikanova, I., Ivanova, N., and Zharskii, I., *Effects of synthesis conditions on the electrochemical activity of titanium anodes with iridium oxide coating.* *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008. **44**(7): p. 847-851.
27. Burke, L., Naser, N., and Ahern, B., *Use of iridium oxide films as hydrogen gas evolution cathodes in aqueous media.* *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007. **11**(5): p. 655-666.
28. Zheng, J.P., Cygan, P.J., and Jow, T.R., *Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors.* *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. **142**(8): p. 2699-2703.
29. Kim, H. and Popov, B.N., *Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method.* *Journal of Power Sources*, 2002. **104**(1): p. 52-61.
30. Mastragostino, M., Arbizzani, C., and Soavi, F., *Polymer-based supercapacitors.* *Journal of Power Sources*, 2001. **97-98**(0): p. 812-815.
31. Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S., and Ferraris, J.P., *Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors.* *Journal of Power Sources*, 1994. **47**(1-2): p. 89-107.
32. Zheng, J.P., *The Limitations of Energy Density of Battery/Double-Layer Capacitor Asymmetric Cells.* *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(4): p. A484-A492.
33. Ganesh, V., Pitchumani, S., and Lakshminarayanan, V., *New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon.* *Journal of Power Sources*, 2006. **158**(2): p. 1523-1532.
34. Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., and Béguin, F., *Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium.* *Journal of Power Sources*, 2006. **153**(1): p. 183-190.
35. Brousse, T., Toupin, M., and Belanger, D., *A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte.* *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(4): p. A614-A622.
36. Amatucci, G.G., Badway, F., Du Pasquier, A., and Zheng, T., *An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell.* *Journal of The Electrochemical Society*, 2001. **148**(8): p. A930-A939.

37. Naoi, K. and Simon, P., *New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors*. Electrochemical Society Interface, 2008. **17**: p. 34-37.
38. Simon, P. and Gogotsi, Y., *Materials for electrochemical capacitors*. Nat Mater, 2008. **7**(11): p. 845-854.
39. Xu, C., Du, H., Li, B., Kang, F., and Zeng, Y., *Asymmetric Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitors in Mild Aqueous Electrolytes Containing Alkaline-Earth Cations*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(6): p. A435-A441.
40. Toupin, M., Brousse, T., and Bélanger, D., *Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(16): p. 3184-3190.
41. Pang, S.C., Wee, B.H., and Chin, S.F., *The Capacitive Behaviors of Manganese Dioxide Thin-Film Electrochemical Capacitor Prototypes*. International Journal of Electrochemistry, 2011.
42. Belanger, D., Brousse, T., and Long, J.W., *Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors*, in *The Electrochemical Society's Interface* 2008.
43. Chabre, Y. and Pannetier, J., *Structural and electrochemical properties of the proton / γ -MnO₂ system*. Progress in Solid State Chemistry, 1995. **23**(1): p. 1-130.
44. Lee, H.Y. and Goodenough, J.B., *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **144**(1): p. 220-223.
45. Pang, S.C., Anderson, M.A., and Chapman, T.W., *Novel Electrode Materials for Thin - Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol - Gel - Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(2): p. 444-450.
46. Kelliher, E.M. and Rose, T.L., *Stimulation Electrodes Based on MnO₂ Thin Films: Electrical Properties in Carbonate Buffered Saline*. MRS Online Proceedings Library, 1985. **55**: p. 287-292.
47. Wen, S., Lee, J.-W., Yeo, I.-H., Park, J., and Mho, S.-i., *The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 849-855.
48. Kuo, S.-L. and Wu, N.-L., *Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of MnO₂ · nH₂O Supercapacitors in Aqueous Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(7): p. A1317-A1324.

49. Athouel, L., Moser, F., Dugas, R., Crosnier, O., Belanger, D., and Brousse, T., *Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(18): p. 7270-7277.
50. Lide, D.R., ed. *Handbook of Chemistry and Physics*. 72 ed. 1991-1992, CRC Press.
51. Toupin, M., Brousse, T., and Bélanger, D., *Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(9): p. 3946-3952.
52. Yang, X.-h., Wang, Y.-g., Xiong, H.-m., and Xia, Y.-y., *Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 752-757.
53. Ragupathy, P., Park, D.H., Campet, G., Vasan, H.N., Hwang, S.-J., Choy, J.-H., and Munichandraiah, N., *Remarkable Capacity Retention of Nanostructured Manganese Oxide upon Cycling as an Electrode Material for Supercapacitor*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(15): p. 6303-6309.
54. Broughton, J.N. and Brett, M.J., *Electrochemical Capacitance in Manganese Thin Films with Chevron Microstructure*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002. **5**(12): p. A279-A282.
55. Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., and Bélanger, D., *Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(12): p. A2171-A2180.
56. Ghodbane, O., Pascal, J.-L., and Favier, F.d.r., *Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(5): p. 1130-1139.
57. Qu, Q., Zhang, P., Wang, B., Chen, Y., Tian, S., Wu, Y., and Holze, R., *Electrochemical Performance of MnO₂ Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(31): p. 14020-14027.
58. Subramanian, V., Zhu, H., Vajtai, R., Ajayan, P.M., and Wei, B., *Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(43): p. 20207-20214.

59. Tang, N., Tian, X., Yang, C., and Pi, Z., *Facile synthesis of α -MnO₂ nanostructures for supercapacitors*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**(11): p. 2062-2067.
60. Ni, J., Lu, W., Zhang, L., Yue, B., Shang, X., and Lv, Y., *Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and Their Pseudocapacitance Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **113**(1): p. 54-60.
61. Beaudrouet, E., Le Gal La Salle, A., and Guyomard, D., *Nanostructured manganese dioxides: Synthesis and properties as supercapacitor electrode materials*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(4): p. 1240-1248.
62. Yu, P., Zhang, X., Chen, Y., and Ma, Y., *Solution-combustion synthesis of ε -MnO₂ for supercapacitors*. Materials Letters, 2010. **64**(1): p. 61-64.
63. Nagarajan, N., Humadi, H., and Zhitomirsky, I., *Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(15): p. 3039-3045.
64. Nagarajan, N., Cheong, M., and Zhitomirsky, I., *Electrochemical capacitance of MnO_x films*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **103**(1): p. 47-53.
65. Pang, S.-C. and Anderson, M.A., *Novel electrode materials for electrochemical capacitors: Part II. Material characterization of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide thin films*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(10): p. 2096-2106.
66. Chen, C.-Y., Wang, S.-C., Lin, C.-Y., Chen, F.-S., and Lin, C.-K., *Electrophoretically deposited manganese oxide coatings for supercapacitor application*. Ceramics International, 2009. **35**(8): p. 3469-3474.
67. Cheong, M. and Zhitomirsky, I., *Electrophoretic deposition of manganese oxide films*. Surface Engineering, 2009. **25**(5): p. 346-352.
68. Broughton, J.N. and Brett, M.J., *Investigation of thin sputtered Mn films for electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(25): p. 4439-4446.
69. Kim, H. and Popov, B.N., *Synthesis and Characterization of MnO₂-Based Mixed Oxides as Supercapacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(3): p. D56-D62.
70. Rios, E.C., Rosario, A.V., Mello, R.M.Q., and Micaroni, L., *Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ composite electrodes as electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1137-1142.

71. Zogbi, D.M., *Proceedings of the 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Vol., 6, 1996: Deerfield Beach, Florida.
72. Ivanov, A., Poliashov, L., Gerasimov, A., and Lev, F., *Proceedings of the 5th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, 1995, Florida Educational Seminars.
73. Bartley, T., *Ultracapacitors-No Longer Just a Technology: Real, Safe, Available*, in *Proc. Advanced Capacitor World Summit 2004*: Washington DC. p. 14-16.
74. Wouk, V., 1997, *Sci. Am.*, October 1997, **45**
75. Galiński, M., Lewandowski, A., and Stępnik, I., *Ionic liquids as electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
76. Seddon, K.R., *Ionic Liquids for Clean Technology*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1997. **68**(4): p. 351-356.
77. Wasserscheid, P. and Keim, W., *Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000. **39**(21): p. 3772-3789.
78. Gabriel, S. and Weiner, J., *Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1888. **21**(2): p. 2669-2679.
79. Plechkova, N.V. and Seddon, K.R., *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(1): p. 123-150.
80. Wilkes, J.S., *A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents*. *Green Chemistry*, 2002. **4**(2): p. 73-80.
81. Buzzeo, M.C., Evans, R.G., and Compton, R.G., *Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review*. *ChemPhysChem*, 2004. **5**(8): p. 1106-1120.
82. Forsyth, S.A., Pringle, J.M., and MacFarlane, D.R., *Ionic Liquids: An Overview*. *Australian Journal of Chemistry*, 2004. **57**(2): p. 113-119.
83. Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., and Hortaçsu, Ö., *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007. **43**(1): p. 150-180.
84. Endres, F., *Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors*. *ChemPhysChem*, 2002. **3**(2): p. 144-154.

85. Xu, W. and Angell, C.A., *Solvent-Free Electrolytes with Aqueous Solution-Like Conductivities*. Science, 2003. **302**(5644): p. 422-425.
86. Greaves, T.L. and Drummond, C.J., *Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*. Chemical Reviews, 2007. **108**(1): p. 206-237.
87. M. S. S. Esperança, J., Canongia Lopes, J.N., Tariq, M., Santos, L.s.M.N.B.F., Magee, J.W., and Rebelo, L.s.P.N., *Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009. **55**(1): p. 3-12.
88. Rebelo, L.P.N., Canongia Lopes, J.N., Esperança, J.M.S.S., and Filipe, E., *On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(13): p. 6040-6043.
89. Picquet, M., Tkatchenko, I., Tommasi, I., Wasserscheid, P., and Zimmermann, J., *Ionic Liquids, 3. Synthesis and Utilisation of Protic Imidazolium Salts in Homogeneous Catalysis*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2003. **345**(8): p. 959-962.
90. Shetty, P.H., Youngberg, P.J., Kersten, B.R., and Poole, C.F., *Solvent properties of liquid organic salts used as mobile phases in microcolumn reversed-phase liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, 1987. **411**(0): p. 61-79.
91. Armstrong, D.W., Zhang, L.-K., He, L., and Gross, M.L., *Ionic Liquids as Matrixes for Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(15): p. 3679-3686.
92. Garlitz, J.A., Summers, C.A., Flowers, R.A., II, and Borgstahl, G.E.O., *Ethylammonium nitrate: a protein crystallization reagent*. Acta Crystallographica Section D, 1999. **55**(12): p. 2037-2038.
93. Madeira Lau, R., Sorgedraeger, M.J., Carrea, G., van Rantwijk, F., Secundo, F., and Sheldon, R.A., *Dissolution of Candida antarctica lipase B in ionic liquids: effects on structure and activity*. Green Chemistry, 2004. **6**(9): p. 483-487.
94. Pernak, J., Goc, I., and Mirska, I., *Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion*. Green Chemistry, 2004. **6**(7): p. 323-329.
95. Pfuller, U. and Franz, H., *Patent DD262042-A*, 1989.
96. Rosen, D.L., *Luminescence Dynamics of Terbium Monodipicolinate in Ethyl Ammonium Nitrate*. Applied Spectroscopy, 2006. **60**(12): p. 1453-1460.

97. Shotwell, J.B. and Flowers, R.A., *Electrochemical Investigation of the Solvolytic Properties of Ethylammonium Nitrate (EAN) and Propylammonium Nitrate (PAN)*. *Electroanalysis*, 2000. **12**(3): p. 223-226.
98. Martinot, L., Baré, D., and Michaux, C., *Electrochemistry of uranium in ionic organic media: Ethylammonium nitrate and acetamide-KSCN eutectic*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1993. **170**(2): p. 389-398.
99. Rochefort, D. and Pont, A.-L., *Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid*. *Electrochemistry Communications*, 2006. **8**(9): p. 1539-1543.
100. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(4): p. 1632-1639.
101. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Origin and effect of impurities in protic ionic liquids based on 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid for applications in electrochemistry*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. 7422-7428.
102. Mayrand-Provencher, L., Lin, S., Lazzerini, D., and Rochefort, D., *Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**: p. 5114-5121.
103. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Cheng, C.-W., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., Hsieh, Y.-C., and Sun, I.W., *Pseudocapacitive behavior of Mn oxide in aprotic 1-ethyl-3-methylimidazolium-dicyanamide ionic liquid*. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(22): p. 3732-3738.
104. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Cheng, C.-W., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., and Sun, I.W., *Evaluation of Ionic Liquid Electrolytes for Use in Manganese Oxide Supercapacitors*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009. **12**(1): p. A19-A22.
105. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., and Sun, I.W., *X-ray Photoelectron Spectroscopy and in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Studies on Reversible Insertion/Desertion of Dicyanamide Anions into/from Manganese Oxide in Ionic Liquid*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(13): p. 2688-2695.
106. Li, Y.-S., Sun, I.W., Chang, J.-K., Su, C.-J., and Lee, M.-T., *Doped butylmethylpyrrolidinium-dicyanamide ionic liquid as an electrolyte for MnO₂ supercapacitors*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(13): p. 6274-6279.

107. Anouti, M., Timperman, L., El hilali, M., Boisset, A., and Galiano, H., *Sulfonium Bis(trifluorosulfonimide) Plastic Crystal Ionic Liquid as an Electrolyte at Elevated Temperature for High-Energy Supercapacitors*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(17): p. 9412-9418.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Cette partie présente les concepts théoriques reliés à la voltammétrie cyclique (CV), la spectroscopie UV-vis couplée à la CV (spectroélectrochimie) ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Certains détails expérimentaux tels que la préparation de films minces et composites, la synthèse du MnO_2 ainsi que la préparation de PIL, n'ont pas été réécrits dans cette section, car les informations détaillées se trouvent dans les chapitres décrivant les résultats expérimentaux.

2.1 Voltammétrie cyclique

2.1.1. Principes généraux

La voltammétrie cyclique (CV) [1, 2] est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude des espèces électroactives. L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement de l'information concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électron, les réactions chimiques couplées ainsi que les processus d'adsorption. Dans une étude électrochimique, cette technique est la première à être utilisée, car elle permet rapidement l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives et de l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique.

La CV consiste à appliquer linéairement un balayage de potentiel qui suit une forme triangulaire, (**Figure 2.1**) à l'électrode de travail dans une solution maintenue sans agitation en fonction du temps (t) à une vitesse de balayage (v) donnée. En fonction de l'information souhaitée, un seul cycle ou plusieurs cycles peuvent être effectués. Durant le balayage d'un potentiel (E) variant avec le temps, le potentiostat mesure le courant (réponse du système) résultant en fonction du potentiel (excitation) appliqué qui donne lieu à un graphique comportant le courant en ordonnée et le potentiel en abscisse appelé voltampérogramme cyclique. Ces courbes obtenues sont une manifestation d'une série de paramètres physiques et

chimiques impliqués dans le processus. Ainsi, le potentiel initial (E_1) est celui où il n'y a pas d'activité électrochimique tandis que E_2 représente le potentiel final où la réaction est contrôlée par le transport de masse.

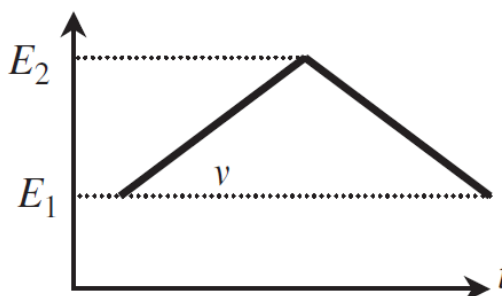


Figure 2.1 : Balayage de potentiel dépendant du temps à une vitesse de balayage donnée[3].

Le voltampérogramme cyclique de la **Figure 2.2**, montre la réponse typique d'un système réversible d'un couple redox. On considère que seulement la forme réduite (R) est présente au début (1). Ainsi, un balayage vers des potentiels plus positifs est effectué pour la première moitié du cycle à partir d'une valeur de potentiel (E_1) où l'oxydation ne se produit pas. Au fur et à mesure que le potentiel appliqué s'approche de la valeur nécessaire (2) pour que l'oxydation de R en O (forme oxydée) puisse avoir lieu, le courant faradique (anodique) augmente jusqu'à ce qu'un pic (maximum) (3) soit atteint. Ainsi, même si des potentiels plus oxydants sont appliqués le courant anodique ne pourra pas augmenter davantage, car il est limité par la vitesse de diffusion de l'espèce R à la surface de l'électrode. Ainsi, une diminution du courant (3 à 6) est observée à cause de la diminution progressive de l'espèce R à proximité de cette surface, ce qui complète le pic d'oxydation. Après avoir traversé la région du potentiel où le processus d'oxydation a lieu, la direction du balayage de potentiel est inversée (5) vers des potentiels plus négatifs où les espèces O formées et accumulées près de la surface de l'électrode en question durant la première moitié sont réduites pour reformer R et donner le pic de réduction (8) caractéristique de la deuxième moitié avec des phénomènes comparables à ceux de la première partie. Ainsi le courant cathodique diminue (8 à 10) au fur et à mesure

que l'espèce O diminue à proximité de la surface de l'électrode ce qui complète un cycle.

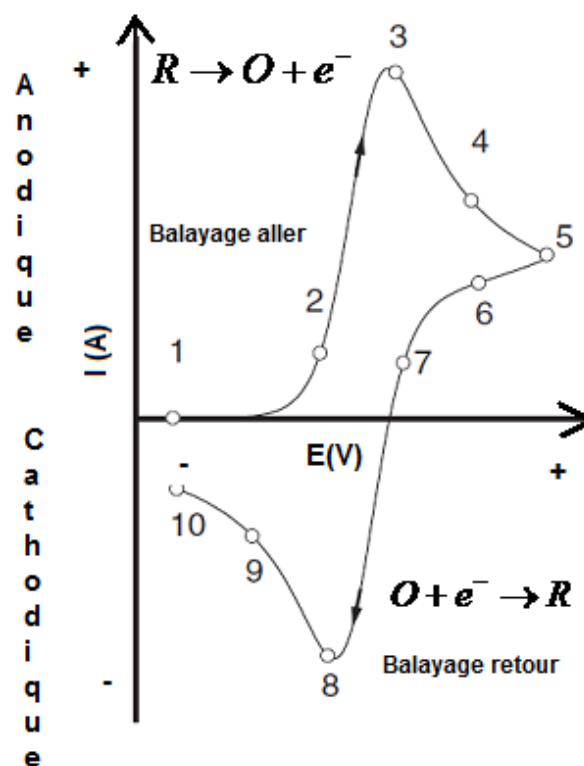


Figure 2.2 : Voltampérométrie cyclique typique pour un système redox réversible[3].

2.1.2. Applications

Plusieurs applications de la CV sont disponibles comme l'étude des mécanismes de réaction, des applications quantitatives d'usage général, l'évaluation du domaine de stabilité des électrodes, la détermination de capacitance spécifique, entre autres. Les deux applications utilisées dans le cadre de ce projet seront expliquées.

2.1.2.1. Domaine de stabilité électrochimique d'électrolytes

Une des plus importantes applications de la CV est la détermination du domaine de stabilité électrochimique, c'est-à-dire, l'établissement de la limite de

stabilité oxydative et réductive, des solutions électrolytiques. Cette détermination est effectuée en balayant vers des potentiels positifs et négatifs jusqu'à ce qu'une augmentation rapide et subite du courant soit obtenue. Ainsi, en balayant d'abord vers des potentiels positifs une augmentation constante du courant anodique est obtenue à partir d'un potentiel donné (**Figure 2.3**) ce qui suggère l'oxydation d'une des composantes constituant l'électrolyte en question. De même, en balayant vers des potentiels négatifs, il est possible d'évaluer la présence de la réduction (**Figure 2.3**) d'un des composants de l'électrolyte. Donc, la plage de potentiel comprise entre les deux pics (limites) de courants mentionnés ci-dessus est le domaine de stabilité de l'électrolyte en étude. Il faut noter que le domaine de stabilité d'un électrolyte donné sera différent en fonction de l'électrode de travail utilisée.

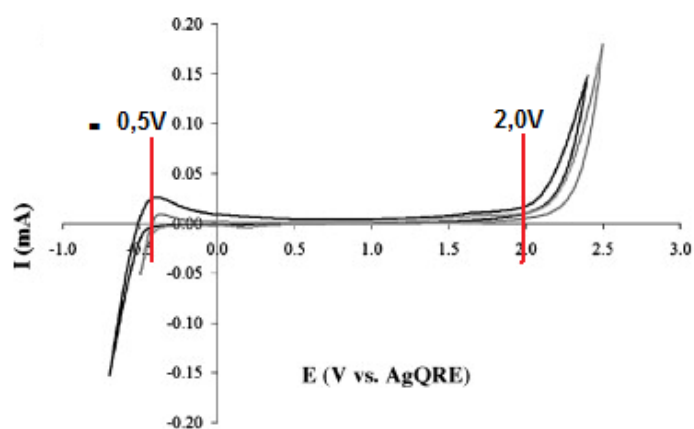


Figure 2.3 : Voltammogramme cyclique à 50 mV/s montrant la fenêtre de potentiel de stabilité du 2-MePy-TFA 1:2 en utilisant une électrode de Pt comme électrode de travail[4].

Les expériences de CV présentées dans ce mémoire ont été réalisées dans une cellule électrochimique à faible volume (1 à 2 mL) en forme de cœur fabriquée à l'atelier mécanique de l'UdeM. Cette cellule possède trois embouchures permettant la mise en place des électrodes (**Figure 2.4**) Le système à trois électrodes utilisé comprend une électrode de travail (contenant le MnO_2), une électrode auxiliaire (grillage de Pt), d'environ 0,7 x 0,7 cm, relié à un fil de Pt et une électrode

de référence (Ag/AgCl) ou quasi-référence (fil de Ag). Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans deux types de solutions électrolytes : aqueuse (Na_2SO_4 0,1M) et non aqueuse (PIL) préalablement dégazage par barbotage d'azote 20 à 30 minutes avant de faire les mesures et en maintenant un flux constant du gaz en surface afin d'éviter l'entrée d'oxygène durant la prise de mesures. Il faut mentionner que le potentiel (E) est mesuré entre l'électrode de référence et de travail tandis que le courant (I) est mesuré entre l'électrode de travail et auxiliaire.

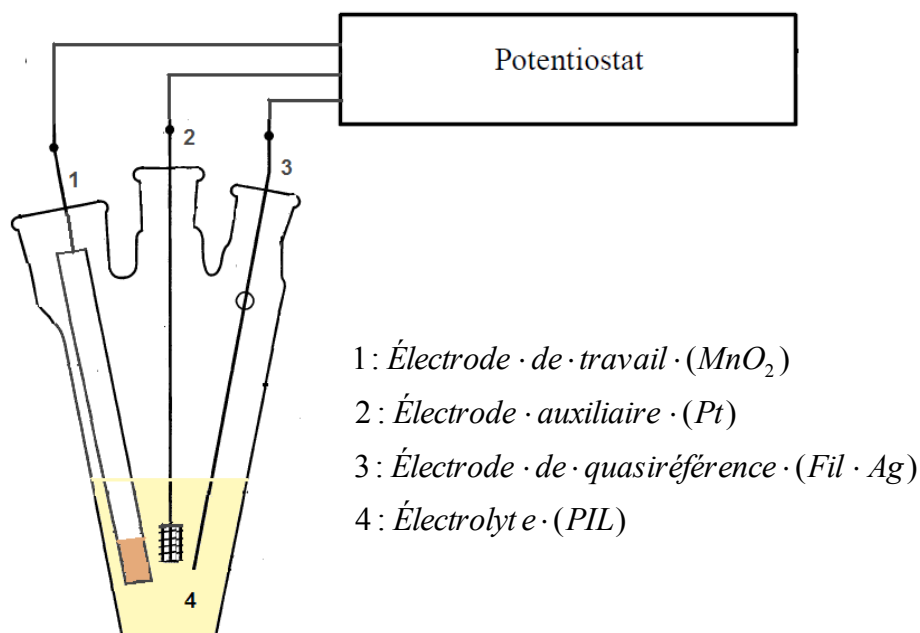


Figure 2.4 : Montage à trois électrodes de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures électrochimiques en utilisant un liquide ionique protique (PIL) comme électrolyte.

2.1.2.2. Capacitance spécifique et charge spécifique

À différence de la EIS où l'interprétation de résultats peut être assez complexe, la CV constitue une technique utile et simple pour évaluer la capacitance spécifique et la charge spécifique (Q_s). Ainsi, à partir d'un voltampérogramme

comme celui montré à la **Figure 2.5** et en intégrant l'aire de la courbe sous une région représentative du processus de stockage de charge de la courbe et à l'aide des équations montrées (**Équation 2.1** et **Équation 2.2**), la capacitance spécifique ainsi que la Q_s sont calculées. La **Figure 2.5** illustre un voltampérogramme de forme quasi-rectangulaire qui est caractéristique du caractère capacitif du MnO_2 dans le PIL et informe sur la réversibilité des réactions ayant lieu à la surface de l'électrode.

$$C_s = \frac{Aire}{m \times v \times \Delta E} \quad \text{Équation 2.1}$$

$$Q_s = \frac{Aire}{m \times v} \quad \text{Équation 2.2}$$

où : Aire est la surface sous la courbe intégrée [A (ou ampères) x V]; m est la masse du film (g) ; v est la vitesse de balayage (V/s) et ΔE est la plage de potentiel (V) considérée pour l'intégration.

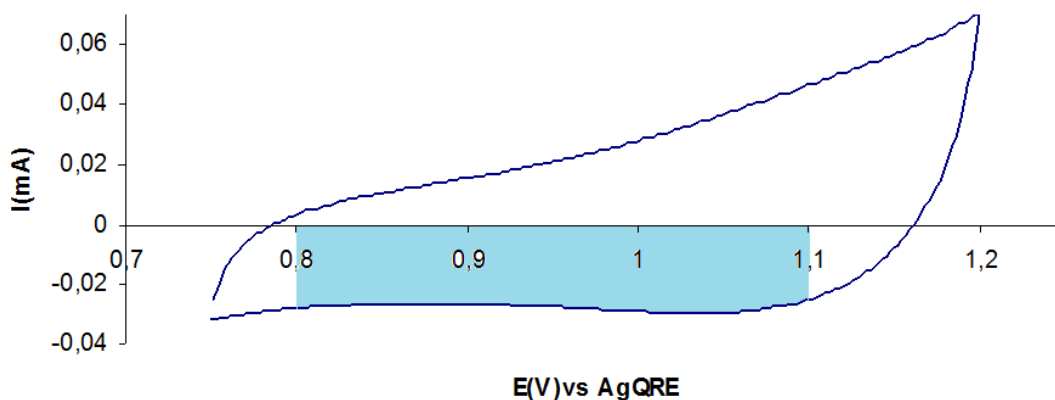


Figure 2.5 : Voltammogramme cyclique à 5 mV/s pour une électrode à base de MnO_2 sous forme d'un film mince dans un PIL comme solution électrolytique.

2.1.2.3. Énergie et puissance spécifique d'une supercapacité

À partir de la capacitance spécifique, l'énergie et la puissance peuvent être calculées. En plus, un incrément de la fenêtre de potentiel voltage (U) de la supercapacité produira une amélioration de la puissance (P) et de l'énergie (ES)

selon les relations décrites ci-dessous. Il faut noter que la présence d'une résistance interne élevée, appelée résistance équivalente en série (ESR), affecte la puissance maximale de ces dispositifs. Les résistances qui forment cette ESR proviennent principalement du matériau de l'électrode, l'interface électrode/collecteur de courant, l'électrolyte et le mouvement des ions au travers le séparateur et les pores de taille faible[5]:

$$ES = \frac{1}{2} CU^2 \quad \text{Équation 2.3}$$

$$P = \frac{U^2}{4ESR} \quad \text{Équation 2.4}$$

2.2 Spectroélectrochimie

Le couplage des techniques optiques et méthodes électrochimiques[2] a été employé depuis une vingtaine d'années pour l'étude de systèmes redox de nature inorganique, organique et biologique. Le fait de combiner des perturbations électrochimiques à la spécificité du suivi optique permet l'élucidation des mécanismes réactionnels ainsi que la détermination de paramètres cinétiques et thermodynamiques.

2.2.1. Principes généraux

Une des avantages majeurs de la spectroélectrochimie est la corrélation croisée de l'information collectée à partir des mesures optiques et électrochimiques simultanées. Dans une expérience typique, les variations de mesures d'absorbance observées comme conséquence de l'apparition ou disparition d'espèces durant une réaction redox sont liées à la concentration et le chemin optique du système. Une évaluation de la réponse absorbance en fonction du temps (A vs t) durant la génération (ou consommation) des espèces optiquement actives peut être de grande utilité pour mieux comprendre le mécanisme et la cinétique d'une diversité des réactions surtout quand les réactifs et produits donnent des spectres assez différents.

Si on considère la réaction redox suivante (O: espèces oxydées et R : espèces réduites)



Lorsque le potentiel des électrodes optiquement transparentes (EOT) est à une valeur où la réaction est contrôlée par la diffusion, l'absorbance en fonction du temps est donnée par :

$$A = \frac{2C_O \epsilon_R D_O^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad \text{Équation 2.6}$$

où: ϵ_R est l'absorptivité molaire de R, D_O est le coefficient de diffusion de O et C_O est la concentration de O.

D'après l'Équation 2.6, l'absorbance (A) augmente linéairement en fonction de la racine carrée du temps. Toutefois cette augmentation est valide seulement si les espèces générées durant la réaction sont stables. En effet, A sera plus petit que la valeur attendue selon l'équation en mention si les espèces R possèdent une durée de vie limitée et cette valeur peut être calculée en mesurant la diminution de A en fonction du temps. La **Figure 2.6** montre un schéma de la cellule utilisée à cet effet.

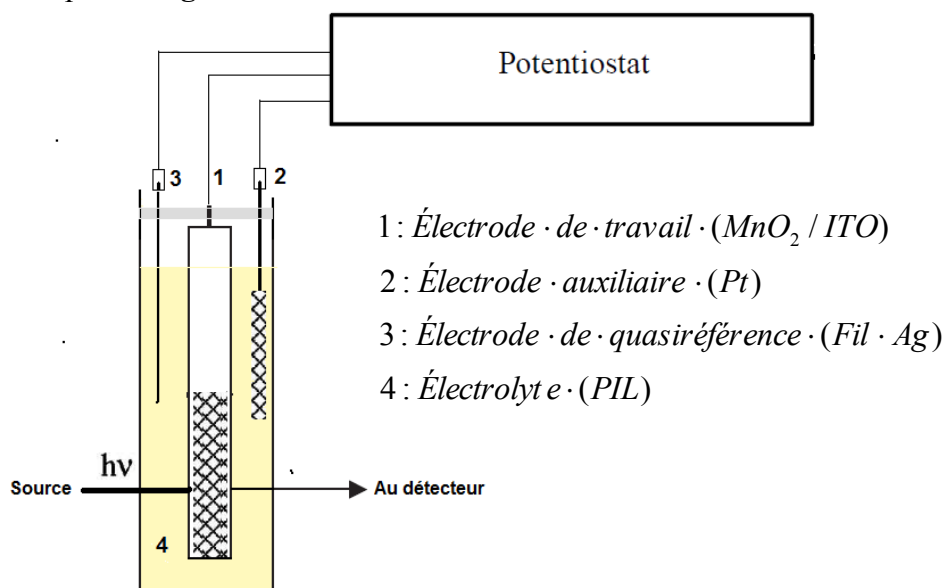


Figure 2.6 : Représentation de la cellule utilisée pour les tests de spectroélectrochimie dans les IL.

2.2.2. Applications

Plusieurs applications sont disponibles pour cette technique : expériences en transmission (comprenant plusieurs sous-applications), expériences de réflectance (SRI), la spectroélectrochimie infrarouge et la spectroélectrochimie Raman. Dans notre cas, des expériences en transmission ont été réalisées afin de suivre les changements en absorbance (sous l'application d'un potentiel) d'un composé déposé sous forme de couche mince sur un substrat optiquement transparent (i.e : ITO ou l'oxyde d'indium et d'étain). Des informations plus détaillées sont fournies au chapitre 3.

Le Mn possède plusieurs états d'oxydation (II, III, IV et VII)[6]. Ces valences forment un grand nombre d'oxydes comme le MnO, MnO₂, Mn₂O₃ entre autres. Dans les chapitres précédents, il a été démontré que le mécanisme de stockage de charge du MnO₂ impliquait le transfert réversible d'un électron entre deux états d'oxydation : le Mn³⁺ (forme réduite) et le Mn⁴⁺ (forme oxydée), ce qui est à l'origine de la pseudocapacitance de cet oxyde. Ces états d'oxydation (III, IV) présentent un diagramme d'orbitales moléculaires (**Figure 2.7**) ainsi que des transitions électroniques d-d de type $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ respectivement[7]. Ces transitions ont lieu à de longueurs d'onde comprises entre (470 et 520 nm) en solution, ce qui les différencie entre eux et des autres états d'oxydation présents dans cet oxyde.

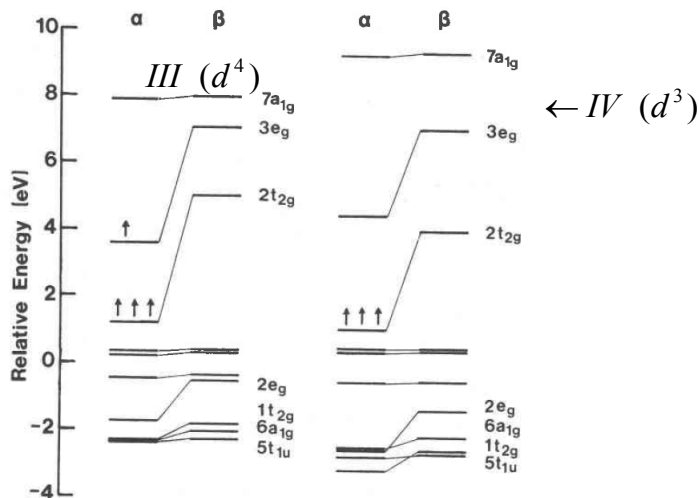


Figure 2.7 : Diagramme d'orbitales moléculaires du Mn (III) et Mn (IV)[6].

Si on prend l'équation de Nernst (**Équation 2.7**), le ratio des concentrations des formes oxydées (O) et réduites (R) des espèces actives à la surface de l'électrode est déterminé par le potentiel qui est appliqué à l'électrode ($E_{\text{appliqué}}$). Ainsi, sous l'application de ce potentiel, le ratio O/R est ajusté afin de satisfaire l'**Équation 2.7**. Le potentiel responsable ($E_{\text{appliqué}}$) de l'oxydation totale d'un matériau donnera un ratio O/R maximal et de valeurs d'absorbance maximales à une longueur d'onde déterminée. De la même façon, le $E_{\text{appliqué}}$ responsable de la réduction total d'un matériau donnera un ratio O/R minimal (absorbance minimale) et des valeurs d'absorbance minimales à la même longueur d'onde[1].

$$E_{\text{appliqué}} = E^o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[O]}{[R]} \quad \text{Équation 2.7}$$

Les états d'oxydation réversibles et non solubles en solution du MnO_2 (Mn^{3+} et Mn^{4+}), sous l'application d'un potentiel compris dans la plage de potentiel de stabilité de l'électrolyte utilisé, produira soit la forme réduite soit la forme oxydée. Si on prend par exemple le cas du MnO_2 dans en électrolyte aqueux, sous l'application d'un potentiel de 0 V, la forme réduite et moins colorée de l'oxyde (Mn^{3+}) produira des valeurs d'absorbance minimales tandis que sous l'application d'un potentiel de 1 V, la forme oxydée et plus colorée de l'oxyde (Mn^{4+}) donnera des valeurs d'absorbance maximales. De cette façon, le changement réversible de l'état d'oxydation du MnO_2 (III et IV) sous l'application d'un potentiel qui est à l'origine de la pseudocapacitance, peut être suivie par cette technique.

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La plupart des expériences classiques en électrochimie impliquent des perturbations de grande amplitude à l'interface électrode/électrolyte. Par exemple, dans une expérience typique de CV, l'électrode est soumise à une rampe de potentiel qui s'étend sur des centaines de millivolts (à partir d'une zone de potentiel

où le courant ne circule pas à une autre où un transport de masse contrôlé a lieu à la surface de l'électrode) et représentant plusieurs ordres de grandeur en terme de force motrice électrochimique. En conséquence, la réponse courant/potentiel est non-linéaire et afin d'analyser le voltamogramme obtenu, il faut utiliser quelques paramètres : E_{pa} et E_{pc} (potentiels associés au pics anodique et cathodique); $E_{1/2}$ (potentiels de demi vague); i_{pa} et i_{pc} (courants de pics anodique et cathodique). De la même façon en chronopotentiométrie, les sauts de potentiel provoquent de larges perturbations et la réponse courant/temps est non-linéaire. Ainsi, la spectroscopie d'impédance électrochimie (EIS)[**1**, **3**] s'avère une technique qui permet d'étudier les systèmes sans trop les perturber et sera utilisée ici pour les mesures de la conductivité d'un électrolyte.

2.3.1. Principes généraux

En général, une expérience basée sur l'impédance électrochimique comprend les étapes suivantes : la cellule électrochimique est soumise à une perturbation électrique périodique de faible amplitude (normalement de type sinusoïdale), la réponse électrique de cette cellule est enregistrée sur une plage de fréquences de perturbation, un circuit équivalent est mis en marche et les différentes composantes d'un circuit équivalent sont reliés aux caractéristiques clés d'un système électrochimique (**Figure 2.8**).

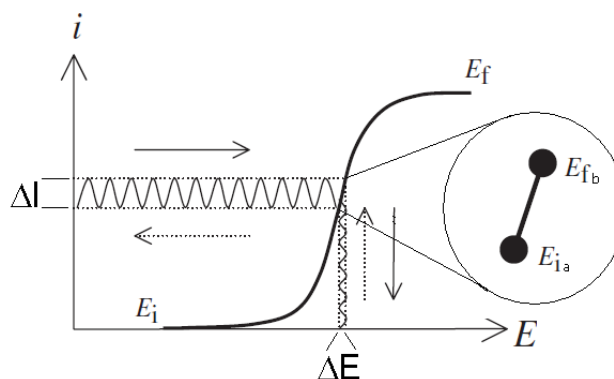


Figure 2.8 : Une perturbation de longue amplitude donnant une relation courant/potentiel non-linéaire (E_i - E_f) et une perturbation de courte amplitude donnant une relation courant/potentiel linéaire (E_{i_a} - E_{f_b}) sont représentées. En outre, les réponses en termes de courant et de potentiel sous l'application d'un potentiel et courant respectivement laissent voir que le courant est proportionnel au potentiel et donnent une réponse sinusoïdale dans la zone linéaire[3].

De la même façon que pour les circuits électriques, l'impédance électrochimique d'une cellule est définie par :

$$Z_{cellule} = \frac{E_{cellule}}{i_{cellule}} \quad \text{Équation 2.8}$$

Où :

$Z_{cellule}$: Résistance de la cellule (Ω)

$E_{cellule}$: Voltage traversant la cellule (V)

$I_{cellule}$: Courant circulant dans la cellule (A)

De même, l'admittance est définie par :

$$Y_{cellule} = \frac{1}{Z_{cellule}} = \frac{i_{cellule}}{E_{cellule}} \quad \text{Équation 2.9}$$

Où :

$Y_{cellule}$: admittance de la cellule (Ω^{-1})

Par définition, Z et Y constituent de ratios des signaux de courant alternatif (CA) et par conséquent elles auront une phase et une amplitude représentées sous forme de coordonnées polaires ou de nombres complexes pour faciliter leur interprétation. Un schéma du montage expérimental[3] de base utilisé pour ce type d'expérience est montré à la **Figure 2.9**. Le facteur clé en EIS, c'est l'assemblage d'un circuit équivalent qui puisse imiter le comportement électrique d'une cellule. Cela implique considérer les différentes façons dont les charges disposent pour participer au passage du courant.

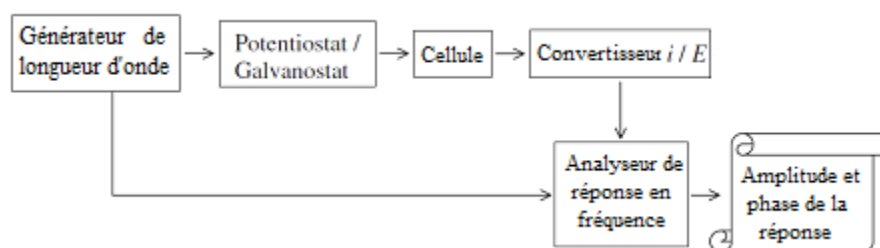


Figure 2.9 : Représentation schématique de la configuration de base pour des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimie[3].

La solution électrolytique dans laquelle baigne les électrodes se comporte comme un conducteur ionique ayant une résistance ohmique, R_{Ω} . À l'interface électrode/électrolyte, il se produit une réorganisation des ions jusqu'à que la charge soit balancée entre la surface de l'électrode et l'électrolyte. Du point de vue électronique, cette réorganisation est l'équivalent du processus de charge/décharge d'un EDLC ayant une capacitance C_{DL} . Simultanément, des espèces redox réalisant des transferts des électrons avec l'électrode produisent un courant faradique dont la magnitude est fonction des vitesses d'arrivée des réactants (transport de masse) et du processus de transfert d'électron. De la même façon, électroniquement, ce dernier processus est l'équivalent à deux résistances en série: a) une résistance associée à la cinétique du processus de transfert d'électron, appelée résistance de transfert de charge (R_{ct}) et b) une autre provenant de la vitesse de transport de masse appelée l'impédance de Warburg (Z_w). La **Figure 2.10** illustre cette configuration.

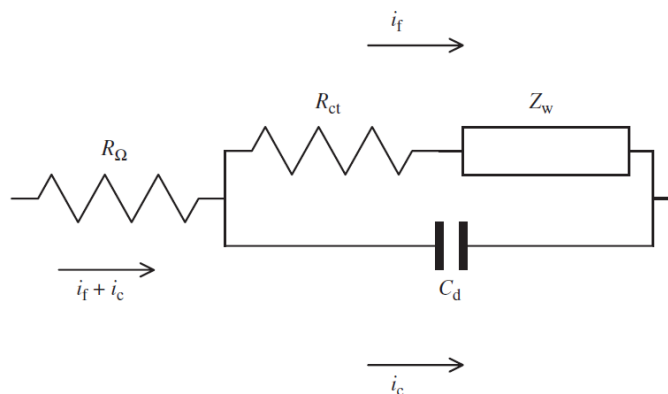


Figure 2. 10 : Le circuit équivalent pour un processus électrochimique. R_{Ω} (résistance ohmique de la solution); R_{ct} (la résistance au transfert de charge); Z_w (l'impédance de Warburg ou résistance au transfert de masse); C_{DL} (C_d ; capacité de la double couche); i_c (le courant de charge) et i_f (le courant faradique)[3].

Ainsi, la résistance de la solution électrolytique est calculée à partir de sa conductivité et de la géométrie de la cellule, c'est-à-dire, la distance entre les électrodes et la section efficace de cette solution électrolytique. La capacité de double couche (C_{DL}) reflète l'interaction électrostatique entre l'électrode et l'électrolyte et à la fois elle est dépendante de l'aire de l'électrode ainsi que de la nature, la force ionique et la permittivité de l'électrolyte. Les deux résistances (R_{ct} et Z_w) ensemble donnent l'impédance faradique où R_{ct} exprime la cinétique du transfert de charge et cette résistance peut être considérée comme le ratio entre la surtension et le courant sans la limitation imposée par le transfert de masse (Z_w). Ainsi, R_{ct} atteint un maximum quand le potentiel est en équilibre ce qui fait possible que la relation courant/potentiel soit linéaire (i_o est le courant d'échange).

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o}$$

Équation 2.10

La résistance liée au transfert de masse (Z_w) est dépendante du mode de transport en question à l'intérieur de la cellule. Pour une diffusion linéaire semi-infinie, Z_w est un nombre complexe formé par une partie imaginaire (Z_{im}) et une partie réelle (Z_{Re}) où ω est la fréquence, σ est la conductivité spécifique et j est le nombre imaginaire (**Équation 2.11 à 2.13**).

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad \text{Équation 2.11}$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o^* D_o^{1/2}} + \frac{1}{C_R^* D_R^{1/2}} \right) \quad \text{Équation 2.12}$$

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Équation 2.13}$$

En combinant l'impédance de quatre composants, on obtient l'impédance moyenne de la cellule :

$$Z_{Re} = R_\Omega + \frac{R_{tc} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d \sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad \text{Équation 2.14}$$

$$Z_{im} = -\frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{1/2} (C_d \sigma\omega^{1/2} + 1)}{(C_d \sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad \text{Équation 2.15}$$

$$Z_{cellule} = Z_{Re} + jZ_{im} \quad \text{Équation 2.16}$$

La fréquence de la cellule est représentée en traçant un graphique de $-Z_{im}$ vs Z_{Re} appelé le diagramme de Nyquist. Une autre alternative serait de tracer un diagramme de Bode ($\log |Z|$) et l'angle de phase vs le $\log \omega$ ou le $\log (Z_{Re})$ et le $\log (Z_{im})$ vs $\log \omega$. La **Figure 2.11** illustre un diagramme de Nyquist. L'information qui

peut être extraite à partir d'un tel diagramme est la suivante : R_{Ω} (à partir de l'intercept à haute fréquence sur l'axe de la partie réelle); R_{ct} (à l'aide du diamètre du demi-cercle formé) et C_{DL} (ou C_d) à partir de la fréquence au maximum du demi-cercle).

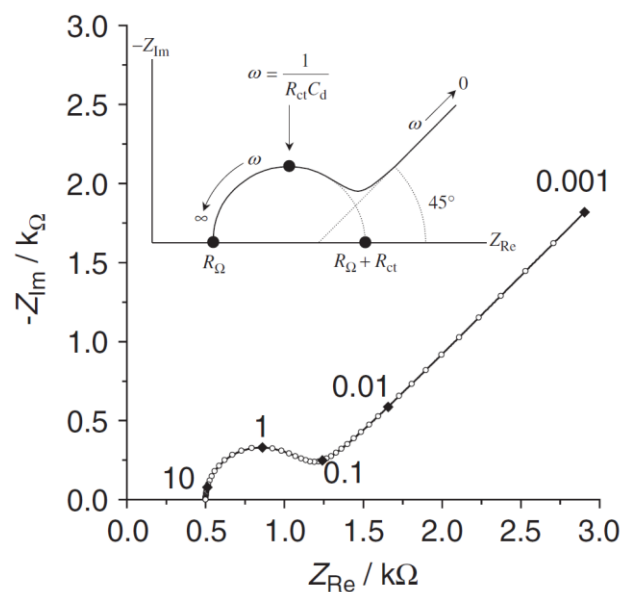


Figure 2.11 : Diagramme de Nyquist[3]

Dépendance impédance/fréquence et circuit équivalent d'une cellule électrochimique typique

Fréquence	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance
$\omega \rightarrow 0$		
$\omega = 1/R_{ct}C_d$		
$\omega \rightarrow \infty$		

La ligne pointillée indique le chemin le moins résistif

Figure 2.12 : La relation entre la fréquence et l'impédance et le circuit équivalent correspondant[3].

2.3.2. Applications

En appliquant les circuits équivalents, une vaste gamme de processus électrochimiques peuvent être modélisés (corrosion, adsorption ou électrodes poreuses) et afin de faciliter l'analyse, des logiciels sont disponibles incluant de basses de données de circuits équivalentes qui peuvent être adaptés aux données provenant de la EIS. Bien que cette technique offre quelques avantages par rapport aux techniques dites stationnaires (chronopotentiométrie, chronoampérométrie, voltampérométrie, entre autres) où l'étude de systèmes très résistifs ou de mécanismes réactionnels peuvent s'avérer compliqués, il faut considérer l'EIS comme une technique complémentaire aux méthodes de grande amplitude (celles où la réponse courant/potentiel est non-linéaire; **Figure 2.8**). Une réponse électrochimique complète sur une grande étendue du temps constitue un des avantages majeurs de l'EIS.

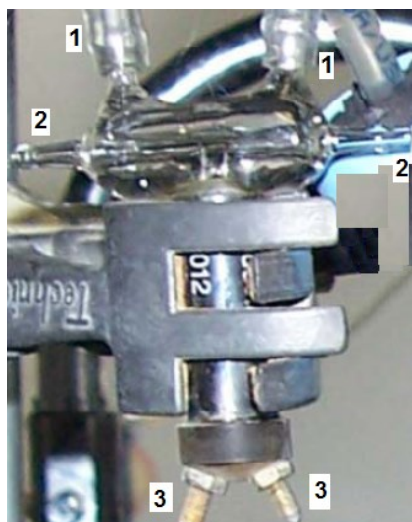
Une des applications spécifiques de l'EIS utilisée pour les travaux présentés ici est la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique. À l'aide d'un diagramme de Nyquist, la R_{Ω} peut être calculée graphiquement en utilisant une solution aqueuse de KCl 0,117 M possédant une conductivité spécifique (σ) connue de $15,00 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ce qui permet de calculer la constante de la cellule de conductivité utilisée à cet effet (K_{cell}) selon la relation suivante :

$$K_{\text{cellule}} = \sigma \times R_{s,\text{KCl}} \quad \text{Équation 2.17}$$

La K_{cellule} qui est dépendante de l'aire, de la géométrie et de la distance entre les électrodes contenues dans la cellule, permet de calculer la conductivité spécifique d'un électrolyte à l'aide aussi d'un diagramme de Nyquist et de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{K_{\text{cellule}}}{R_{s,\text{électrolyte}}} \quad \text{Équation 2.18}$$

Le montage de cette cellule est montré à la **Figure 2.13**. Il faut remarquer que les mesures de conductivité ont une haute dépendance avec la température, ce qui implique l'utilisation d'une cellule thermostatée ainsi qu'un thermocouple qui mesure la température au sein de cette cellule.



- 1: *Entrée / Sortie d'eau (Bain · thremostaté)*
- 2: *Contact entre l'électrolyte et le thermocouple*
- 3: *Bornes des électrodes de la cellule*

Figure 2.13 : Cellule de conductivité Orion du laboratoire Rochefort utilisée pour les mesures de conductivité.

Références

1. Bard, A.J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. 2^{ème} ed 2001, New York: John Wiley and Sons.
2. Wang, J., ed. *Analytical Electrochemistry*. 2nd ed. 2000, Wiley-VCH: New York.
3. Denuault, G., Sosna, M., and Williams, K.-J., *11 - Classical Experiments*, in *Handbook of Electrochemistry*, G.Z. Cynthia, Editor 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 431-469.
4. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Origin and effect of impurities in protic ionic liquids based on 2-methylpyridine and trifluoroacetic acid for applications in electrochemistry*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: p. 7422-7428.
5. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., *Carbon properties and their role in supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2006. **157**(1): p. 11-27.
6. Sherman, D.M., *The electronic structures of manganese oxide minerals*. *American Mineralogist*, 1984. **69**: p. 788-799.
7. Kijlstra, W.S., Poels, E.K., Blik, A., Weckhuysen, B.M., and Schoonheydt, R.A., *Characterization of Al₂O₃-Supported Manganese Oxides by Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997. **101**(3): p. 309-316.

Chapitre 3: Caractérisation électrochimique et spectroélectrochimique mettant en évidence la participation de protons dans des transitions redox ayant lieu dans des électrodes ultra-minces à base de MnO₂ en liquides ioniques protiques.

Avant propos

Le présent chapitre relate le comportement pseudocapacitif de MnO₂ déposé électrochimiquement sur des substrats de verre conducteur (ITO) sous forme de films minces. En outre, la spectroélectrochimie est utilisée dans cette partie afin de suivre les variations de l'absorbance associées aux changements d'état d'oxydation du manganèse durant le cyclage.

Ce chapitre a été soumis au périodique *Journal of Physical Chemistry C* sous le titre

“Electrochemical and spectroelectrochemical evidence of redox transitions involving protons in ultra-thin MnO₂ electrodes in protic ionic liquids”

*Carlos Alberto Castro Ruiz, Daniel Bélanger[§] and Dominic Rochefort**

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. Centre-Ville,
Montréal (Québec) H3C 3J7

Abstract

The protic ionic liquid composed of 2-methoxypyridinium and trifluoroacetate was used in its neat form as an electrolyte to study the charge storage properties of MnO₂. Potentiostatic and potentiodynamic methods were used to prepare MnO₂ thin films on indium tin oxide substrates. The film morphology had an effect on the specific capacitance, with the potentiostatic deposition providing the most suitable structure to increase specific capacitance in the ionic liquid. The deposition time and number of cycles were varied to find optimal electrode preparation conditions in protic ionic liquid. A linear dependency of the specific capacitance on the amount of MnO₂ deposited was observed for thin films up to ca. 4 μg·cm⁻², which corresponds to a 70 nm-thick film. The maximum specific capacitance of these thin films was 397 F·g⁻¹ at 5 mV·s⁻¹ and similar to the values obtained in a Na₂SO₄ aqueous solution. The pseudocapacitive behaviour MnO₂ thin films in protic ionic liquid was investigated further by in-situ UV-visible spectroscopy. While increasing the potential applied to the films, the measurements between 400 and 600 nm revealed an increase of absorbance that is a consequence of the higher absorptivity of Mn(IV) relative to Mn(III). The demonstrated redox transitions occurring in MnO₂ with a protic ionic liquid electrolyte are associated to a proton exchange between the ionic liquid and the active material.

KEYWORDS. Electrochemical capacitor, room temperature molten salt, metal oxide, energy storage, oxidation state, manganese dioxide.

1. Introduction

Electrochemical energy storage will play an important role in the future exploitation of renewable energy sources and in the development of electrical vehicles.[1] Several types of electrical energy storage devices currently in use, mostly batteries and electrochemical capacitors, can potentially be improved to

achieve substantial increase in their power and energy densities. In recent years, electrochemical capacitors (EC) have attracted much attention for their higher power compared to batteries and fuel cells, and higher energy densities than traditional dielectric capacitors.[2-4] Charge storage in these devices occurs via faster electrochemical phenomena than those in batteries, resulting in power densities greater than that of batteries. EC can be roughly divided in two categories according to the type of electrochemical reactions involved in the storage mechanism. Non Faradaic reactions result in the accumulation of charges at the electrode-electrolyte interface within the electrical double-layer in the so-called electrochemical double-layer capacitors (EDLCs).[5] These devices are almost exclusively based on electrodes made from high specific surface area carbons. In the second category are found pseudocapacitors which store charge via Faradaic redox reactions between different oxidation states of conducting metal oxides or polymers.[2, 3, 5, 6] The specific capacitance of pseudocapacitors is generally well above the values obtained with EDLCs because the Faradaic reactions take place to some extent in the bulk of the electrode material.

Several noble and transition metal oxides (RuO_2 , IrO_2 , NiO , CoO_x , SnO_2 and MnO_2) were tested as electrode materials for pseudocapacitors.[7] Among these oxides, MnO_2 due to its low cost, good charge storage performance and low toxicity is considered one of the most promising material to be eventually developed for EC based on this metal oxide in applications ranging from mobile devices to electric vehicles. Several techniques including simple reduction[8-10], coprecipitation[11, 12], sol-gels[13, 14], thermal decomposition[15, 16] and electrochemical methods (pulsed current[17], pulsed potential, cyclic voltammetry[18], galvanostatic[19, 20], potentiostatic[21, 22], potentiodynamic[23]) are available to prepare this metal oxide. In the present case, electrochemical galvanostatic electrodeposition was preferred because it allows for the material to be rapidly and reproducibly deposited on a conducting glass substrate as optically transparent thin films.[24]

The electrolytic solutions providing the best stability, specific capacitance and power density values for MnO₂ electrodes are neutral aqueous solutions of sulfate and nitrate salts of sodium, potassium, lithium as well as divalent cations.[25-27] Organic solvents were also studied as electrolytes for MnO₂ electrochemical capacitors to overcome the restricted electrochemical potential window of aqueous solutions[28, 29] but at the cost of lower conductivity. Over the last decade, ionic liquids have been the object of an increasing attention as alternative electrolytes in many systems, including electrochemical capacitors.[30] This interest initially was for carbon-based double-layer capacitors because of the significant enhancement of the maximum operating voltage attainable in these devices with ionic liquids.[31-33] This will lead to an increase of the energy density (E) of a electrochemical capacitor, which is proportional to the specific capacitance (C_s) and the square of maximum cell voltage (U); $E=C_s U^2/2$. [5] In comparison, there is only few reports on the use of such ionic liquids as electrolytes in metal oxide-based capacitors,[34, 35] mostly because the high viscosity of the ionic liquid limits the penetration of the electrolyte in the electrode material, hence limiting the charge storage by pseudocapacitance. On the other hand, it has been demonstrated that protic ionic liquids (PIL), ionic liquids made by proton transfer from a Bronst ed acid to a base, can sustain significant pseudocapacitance in RuO₂ electrodes[36, 37]. RuO₂ was stable in the protic ionic liquid, as it is in acidic aqueous electrolytes, and the pseudocapacitance was clearly evidenced by redox waves on cyclic voltammograms attributed to transition between different oxidation states.

Applying those protic ionic liquids electrolytes to MnO₂ electrodes may be limited in comparison to RuO₂ because of the material's instability in acidic medium (protons are at the molar level in PIL). To demonstrate the feasibility of the use of PIL with MnO₂ and to determine if the charging mechanism in this media involves Faradaic reactions, MnO₂ films were electrochemically deposited onto ITO substrates. The thin films were studied and characterized by scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and UV-Vis spectroscopy both in typical 0.1 M

Na_2SO_4 aqueous electrolyte and in a protic ionic liquid electrolyte composed of 2-methoxypyridine and trifluoroacetic acid in a 1:2 base-to-acid ratio. This particular composition was selected based on previous work to have suitable viscosity and conductivity.[38] Spectroelectrochemical experiments have been carried out to study the changes in the optical properties of the MnO_2 films, which are representative of changes in the Mn oxidation state. Based on results from cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry, it is concluded that the stable and reversible electrochemical processes occurring in the MnO_2 electrode in PIL are indicative of a pseudocapacitive behavior and that is therefore possible to use protic ionic liquid electrolytes in MnO_2 -based electrochemical capacitors.

2. Experimental

2.1. Materials

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , and ITO (indium tin oxide) substrates (1.1 mm thickness, 8-12 Ω/sq) were purchased from Sigma-Aldrich. 2-methoxypyridine (98%) and trifluoroacetic acid (TFA; 99%) were obtained from Alfa Aesar. Anhydrous sodium sulfate (powder, ACS grade) was purchased from EMD Chemicals. All reagents were used without any further purification and all aqueous solutions were prepared using ultrapure water filtered by a Milli-Q reagent water system (resistivity $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.2. Ionic liquid preparation

The protic ionic liquid was prepared by the slow addition of TFA into 2-methoxypyridine in order to reach the desired molar composition. The addition was done at room temperature ($(21 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$) while stirring. In order to eliminate traces of water either coming from the starting materials or from atmosphere, the resulting mixture was heated at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum. The ionic liquid samples were kept sealed in vials using thick layers of paraffin between uses. The PIL was diluted in

CDCl₃ to determine the purity by NMR using typical 400 MHz ¹H NMR and ¹³C NMR procedures. Clean spectra (see Fig. S1 and S2, Supporting Information) were obtained in which all peaks were attributed to the protonated base and trifluoroacetate for the freshly prepared samples. Drying was kept to a minimal time to avoid changes in the IL composition. After 24h of thermal treatment, new peaks appeared suggesting that some protons were transferred back to the conjugated base (TFA) due to the temperature (see Fig. S2, Supporting Information). The ¹H NMR spectra showed no signals or shifts that could be attributed to water, suggesting that water was efficiently removed by the vacuum-drying procedure.

2.3. MnO₂ film electrodes preparation

The MnO₂ film electrodes were electrochemically deposited from a 5 mM MnSO₄ aqueous solution (method A) or from an aqueous mixture of 50 mM K₂SO₄ and 4 mM MnSO₄ (method B) as described elsewhere,[39, 40] using various deposition times or potential cycles. A glass slide coated with conductive indium-tin oxide (ITO) was used as a substrate with a geometric area exposed from 0.5 to 1 cm². The exact weight deposited was determined by the following procedure. The MnO₂ was firstly dissolved in HNO₃ (70%) and diluted 20 fold with water. The resulting solutions were analyzed for Mn content using AAS (S Series-Thermo Scientific instrument) equipped with a hollow cathode Mn/Fe lamp. The instrument was calibrated with Mn standards (J.T. Baker, 1000ug/ml) and the detection wavelength was set to 279.5 nm.

2.4. Electrochemical measurements

Electrochemical measurements on MnO₂ electrodes were performed in a homemade heart-shaped electrochemical cell in a conventional three-electrode setup using a PARSTAT 2273 potentiostat. The surface area of the working electrode (MnO₂ onto ITO) was 0.5 or 1 cm². A high surface Pt gauze was used as the auxiliary electrode and was cleaned using a flame between experiments. An Ag wire quasi-reference electrode (AgQRE) was used in order to avoid electrolyte

contamination by water, which can occur when using a Ag/AgCl references electrode. The AgQRE was calibrated using a small amount of ferrocene dissolved in the ionic liquids and yielded a potential ($E_{1/2}$) of 0.299 V (E_{pa} = 0.342 V, E_{pc} =0.257 V) vs. Ag/AgCl (Pt electrode, 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ scan rate). Before any measurements were made, this Ag wire was sanded with Carbimet[®] Paper Discs from Buehler and sonicated in Milli-Q water for 15 min. All electrolytic solutions were degassed with nitrogen for 15 min prior to measurements

2.5. Spectroelectrochemistry

Spectroelectrochemical experiments on MnO_2 electrodes were performed in a glass cuvette cell with a 1 cm path length and a conventional three-electrode system as mentioned above. An Ocean Optics USB 2000 UV-VIS spectrometer (single beam) with a Deuterium/Tungsten light source was used to record spectra over the 400-800 nm wavelength range and to follow the changes in absorbance at 490 nm during potential cycling. The reference background was recorded in all experiments with the electrolyte but without the MnO_2/ITO electrode and was subtracted from the measured spectrum.

2.6. X-Ray photoelectron spectroscopy

Spectra were recorded with a VG Escalab 220i-XL apparatus equipped with an Al K_{α} monochromatic source ($h\nu = 1486.6$ eV) and a hemispherical analyzer with a multi-channel detector, using the peak from adventitious carbon as internal standard (284.5 eV). The MnO_2 electrodes studied by XPS were polarized for 10 min. in the protic ionic liquid at either 0.8 or 1.2 V vs. AgQRE, cleaned with Milli-Q water and dried at room temperature overnight prior to measurements.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of MnO_2 films

ITO (indium tin oxide), which shows low electrical resistivity (2×10^{-4} $\Omega\cdot\text{cm}$), was used as substrate for the electrodeposition of MnO_2 . [40] In order to

study both optical properties and electrochemical energy storage of this material, ITO was used as a support for our MnO_2 films. **Fig. 3.1** shows the corresponding typical SEM surface morphology of as-deposited MnO_2 onto ITO substrates. Fig. 1a (method A, potentiostatic 5 min deposition) shows porous microstructural disordered networks of platelets while Fig. 1b (method B, potentiodynamic 5 cycles) shows larger particles (several hundreds of nm) composed of a finer structure of cross-linked needle-like particles (ca. 10 nm).[39, 41] The porous and amorphous structure of these films constitutes a large available surface which is responsible for the high capacitance and high charge-discharge rates observed for such deposits. XPS survey scans (Fig S3 to S6, Supporting Information) show much higher Sn and In signals for the potentiodynamically-deposited films, even for very thick films, (Fig. S4; 5 cycles deposition yielding 335 nm-thick films) and revealing a less uniform and more open structure with some ITO exposed.

3.2. Electrochemistry

The electrochemical behaviour of the deposited films was initially investigated in aqueous electrolyte. **Fig. 3.2** shows a typical CV of MnO_2 films obtained by both deposition methods (the voltammograms for both types were identical in shape) detailed in Section 2.3 in 0.1 M Na_2SO_4 at different scans rates. As expected, the CV curves exhibit near ideal rectangular shape with no distinct redox peaks, a behavior which is typically observed as a result of pseudocapacitance in MnO_2 . [12, 42] From the exact weight of MnO_2 deposited, evaluated by AAS after dissolving the material in HNO_3 (20 μg), a specific capacitance of up to $450 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ scan rate was determined for the MnO_2 films deposited at constant potential, which is in good agreement with some of the higher values found in the literature.[7, 43]

The electrochemical response of both types of MnO_2 electrode was then evaluated in the protic ionic liquid (PIL) composed of 2-methoxypyridinium and trifluoroacetate (**Fig. 3.3**). The shape of the CV curves is less rectangular than in aqueous solution. The continuous increase in current during the anodic sweep

(potentiodynamic deposition, **Fig. 3.3a and 3.3b**) and the tilted shape of the curves for the potentiostatically deposited MnO_2 (**Fig. 3.3c and 3.3d**) are indicative of slower kinetics in the ionic liquid. Ionic liquids are generally much less conductive and more viscous than aqueous solutions, and PILs are no exception. The 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate mixtures under study here present conductivities of 1.8 and $3.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ and viscosities of 31.4 and 25.1 cP , for the 1:1 and 1:2 ratios, respectively. The high viscosity in particular, due to strong interactions between the PIL components, decreases the rate at which the ions can insert in the active material. At very low scan rates (i.e. $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) the specific capacitance in PIL electrolytes (**Table 3.1**) is nonetheless similar to the value obtained in neutral aqueous electrolyte. As we pointed out in a previous study, the capacitance decrease with scan rate is more severe in the PIL than in aqueous solutions.[38] A general observation from our earlier work on these ionic liquids based on pyridinium cations[36, 38] is that the 1:2 ratio provides a lower viscosity than the 1:1, thereby explaining why the specific capacitance values reported here are systematically higher with the less viscous 1:2 ratio. This effect of the composition is believed to originate from the formation of a dimeric trifluoroacetate anion[44], $[\text{CF}_3\text{COO}^-)_2\text{H}^+]^-$, which presents a more diffuse negative charge than the monomeric CF_3COO^- anion. The base-to-acid ratio also seems to have an effect on the anodic potential limit. Using the 1:1 ratio, we were unable to obtain a reversible behaviour of the potential was scanned above 1.1 V (vs. AgQRE). Potentials of 1.2 V and above were reached in the PIL at a 1:2 ratio with satisfactory reversibility. An analysis of the cyclic voltammogram recorded with the bare ITO substrate in the PIL (see Fig. S8, Supporting Information) showed that the oxidation of the trifluoroacetate might be limiting the upper potential range.

While the specific capacitance observed in the PIL (up to $434 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) are similar to those in neutral aqueous electrolyte ($450 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), the window of electrochemical stability is restricted to ca. 0.6 V in the protic ionic liquid. When the potential was scanned to values lower than 0.7 V , a rapid dissolution was observed and the coloured MnO_2 film disappeared while an important reduction

peak appeared on the cyclic voltammogram (see **Fig. 3.4**). This irreversible dissolution of MnO_2 to Mn^{2+} is well documented for acidic aqueous electrolytes[45] and is believed to occur from the loss of (OOH) via reduction or disproportionation in the presence of protons, yielding water molecules. The reduction peaks observed in **Fig. 3.4** suggest that the reduction mechanism is also possible in PIL due to the presence of labile protons. Nonetheless, avoiding potential excursion to values less negative than 0.75 V prevented such dissolution (**Fig. 3.3**) and shows that the disproportionation is not favoured in the protic ionic liquid. Chang et al. claimed that MnO_2 electrodes are stable only in aprotic ionic liquids and they concluded that protic ionic liquids are not compatible with these systems.[46] In their experiment however, the potential range was scanned between -0.2 to -0.8 V vs. Fc/Fc^+ , which according to our data, favours MnO_2 dissolution in the PIL.

The electrodeposition method used to prepare MnO_2 thin films impacts the morphology and porosity of the material,[24, 47] and should therefore affect the charge storage properties in protic ionic liquids, as it does in aqueous electrolytes. **Fig. 3.3** compared two electrodes prepared either by potentiostatic or potentiodynamic (cyclic voltammetry) electrodeposition. **Table 3.1** presents the effect of film parameters (weight and thickness) on the specific capacitance measured in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate PIL at low scan rate ($5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). For both methods, a maximum in C_s is reached for a certain weight above which the specific capacitance decreases due to a higher fraction of the material not being able to participate in charge storage (see **Fig. 3.5**). For a similar weight, the C_s for the potentiostatic deposition is 1.7 times higher than the value obtained with the voltammetric method. The differences in film morphology, notably the presence of platelets obtained with the potentiostatic method (**Fig. 3.1**) can explain the higher capacitance of these electrodes. The potentiodynamic deposition provides a small fraction of the material to which the viscous electrolyte have access, and a higher weight is required to achieve a similar C_s than with potentiostatically deposited

electrodes (**Fig. 3.5**). This is also consistent with the observation of higher capacitance for the higher conductivity and lower viscosity 1:2 mixture.

3.3. Spectroelectrochemistry

MnO₂ thin films exhibit electrochromic behaviour that can be used to study the redox transition of the metal oxide that occurs with the insertion of cations.[40, 41, 48] The UV-vis spectra of the films deposited with different weights and recorded in protic ionic liquid (unbiased electrodes) are shown in **Fig. 3.6**. As expected, higher weights yielded higher absorbance values. To further study the charge mechanism of MnO₂,**[12]** we studied, in-situ, the changes in light absorption properties of the material deposited on ITO substrates, as a function of the potential applied to the electrode in the protic ionic liquid. To ensure a rapid electrochromic response of the films, electrodes with small weights (below 10 µg, see **Table 3.1**) were used for the following experiments. **Fig. 3.7** shows the UV-vis spectra recorded for MnO₂/ITO electrodes after applying a constant potential for 60 s, in 0.1 M Na₂SO₄ (**Fig. 3.7a**) and in the 2-MeOPy:TFA protic ionic liquid at a 1 base:2 acid composition (**Fig. 3.7b**). In all cases, an increase in the potential resulted in an increase in the film absorbance at wavelengths below 600 nm. The increase in absorbance is indicative of a transition to Mn(III) to Mn(IV),**[49]** and demonstrates the pseudocapacitive behaviour of MnO₂ in the protic ionic liquid. As shown above, these redox transitions are reversible; the spectra were recorded in the order from 0.8 to 1.3 V, while the reverse order was used to record the curves in **Fig 3.7b**. In order to evaluate further the reversibility and the response time of the electrode, the absorbance variation was followed at a fixed wavelength of 490 nm while switching the potential between 0.8 and 1.2 V vs. AgQRE. The successive changes in absorbance for 10 potential step cycles (potentiodynamic MnO₂ deposition) are shown in **Fig. 3.8**. Upon oxidation, a rapid increase in absorbance is observed, followed by a plateau. Upon reduction, the sharp absorbance decrease is followed by a decay of the absorbance which does not reach a stable value and that is responsible for the overall decrease of the signal over time. The onset of **Fig. 3.8** however shows that the magnitude of absorbance change upon switching between

oxidation and reduction regimes remains constant within 2% of the average absorbance value. This decrease in absorbance is therefore unlikely due to MnO_2 dissolution, which is also not observed by cyclic voltammetry over the first 50 cycles (see **Fig. 3.3b**). Further proof on the stability of the MnO_2 film under these conditions was obtained by XPS measurements on electrodes that were submitted to a constant potential of 0.8 or 1.2 V for 10 min. The comparative analysis of the Mn, O, In and Sn peaks (**Fig. 3.9**) failed to demonstrate any significant changes in their intensities, showing that the film did not suffer from material losses during the experiment. The study of MnO_2 self-discharge in protic ionic liquid might provide some information on the causes of the decreasing trend observed. Further evidence of the redox transitions occurring during potential cycling of the electrodes in the protic ionic liquid was obtained by XPS, using the Mn 3s peak splitting to monitor the changes in oxidation state.[12, 50] For the very thin films (electrodeposition for 2 minutes and 2 cycles) the difference in binding energy for the two peaks for the Mn 3s signal was lower for the electrode polarized at 1.2 V ($\Delta\text{BE} = 4.64$ eV) than at 0.8 V ($\Delta\text{BE} = 4.92$ eV). The XPS spectra are shown in Fig S7 of the Supporting Information. The Mn 3s peak splitting is due to a spin coupling between the 3 s and the 3d electrons during photoelectronic ejection.[12] The decrease in BE difference between the peaks is due to fewer electrons present in the 3d orbital thereby showing a higher proportion of Mn in the (IV) state and confirming the occurrence of Faradaic transitions and hence pseudocapacitance of MnO_2 in the protic ionic liquid. No change in Mn 3s peak splitting was observed for the thicker electrodes, likely due to the smaller fraction of active material involved in the electrochemical reactions.

Finally, the magnitude of the absorbance changes (ΔAbs) occurring between the two potential steps (extracted from the curves such as those found in **Fig. 3.8**) are presented as a function of the electrode weight in **Fig. 3.10**. The trends observed in **Fig. 3.10** show a higher ΔAbs for the thicker electrodes with higher amounts of MnO_2 deposited. The absolute change in absorbance shows that more material undergoes the oxidation from Mn(III) to Mn(IV) with the potentiodynamic

electrode preparation, but only at higher weights (from 9 to 13 μg). Therefore, when normalizing the ΔAbs by the weight of electrode material (see inset of **Fig. 3.10**), the potentiodynamic method yields lower values, in accordance with the smaller specific capacitance presented in **Table 3.1** and **Fig. 3.5**. For very thin films prepared by the potentiostatic method, the maximum value of ΔAbs corresponds to that of the specific capacitance, as both are found for the 4 μg electrodes. The denser, more uniform films obtained with the potentiostatic deposition provides less access to the electrolyte, thereby reaching a maximum specific capacitance and ΔAbs at very low weights, although the weight-specific capacitance value is higher. In comparison, the more porous material (potentiodynamic deposition) yields higher absolute capacitance at higher weights, resulting in lower specific capacitance. This effect of the morphology could be related to the electrolyte access to the active material. XPS spectra (Fig S3 to S6, Supporting Information) show a consistently higher signal for F 1s, attributed to the CF_3CO_2^- anion, in the potentiostatically-deposited materials, after polarisation at a positive potential. The ionic liquid penetrating in these electrodes could not be entirely removed during the washing procedure. These results demonstrate the effect of the electrode morphology on the electrochemical response of MnO_2 in the protic ionic liquid, where the ions are much larger and less mobile than those of aqueous electrolytes.

4. Conclusions

The electrochemistry and UV-vis spectroscopy data of electrodeposited MnO_2 thin films in protic ionic liquids (PIL) composed of 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate was presented. The viscosity of the protic ionic liquid, which is often much higher than that of aqueous electrolytes, affects the specific capacitance, even at very low scan rates ($5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). The specific capacitance of very thin films (ca. $400 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) is however similar in magnitude compared to the values obtained in an aqueous solution of Na_2SO_4 . A linear dependency of the specific capacitance and magnitude of absorbance in PIL on the

amount of MnO_2 deposited was observed for thin films up to ca. $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, which corresponds to a 70 nm-thick film. Above this value, the decrease in specific capacitance is attributed to a significant portion of the deposited material that cannot be accessed by the ions from the PIL. The potentiostatic deposition method yielded higher specific capacitances vs. potentiodynamically-prepared films, showing the effect of morphology on the electrolyte access to electrode material. While the potential range for reversible charge storage of MnO_2 in the protic ionic liquid is very limited due to the reductive dissolution to Mn^{2+} , the stability at high potential presents an interest for developing a non-aqueous asymmetric electrochemical capacitor with MnO_2 as the positive electrode and a carbon negative electrode. Such asymmetric capacitors are currently under study in our group.

Acknowledgments

The authors acknowledge CQMF (Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels) and NSERC's Strategic Grants program (grant STPGP-396603-10) for financially supporting this research.

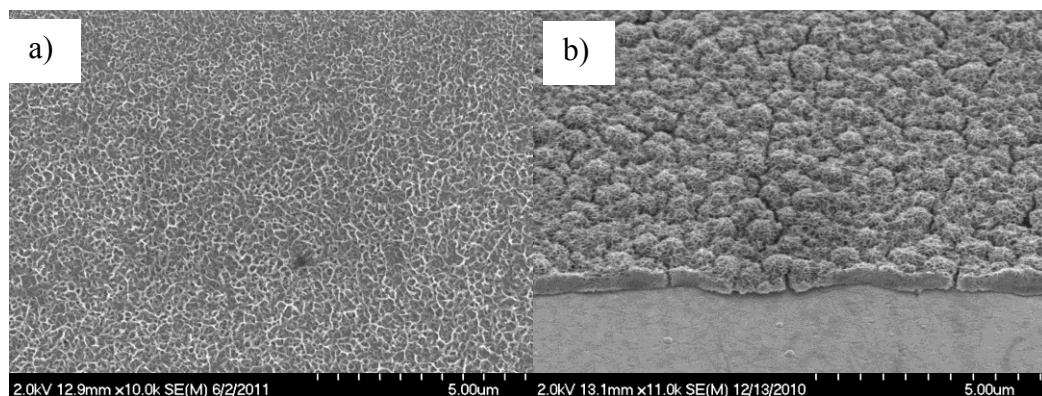


Figure 3.1: SEM micrographs of MnO_2 thin films deposited on ITO substrates using a) 5 min deposition time at $E = 1.2$ V (method A) and b) 5 potential cycles at $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ between 0.435 and 1.335 V (method B). Potential values are given vs. Ag/AgCl (3 M KCl).

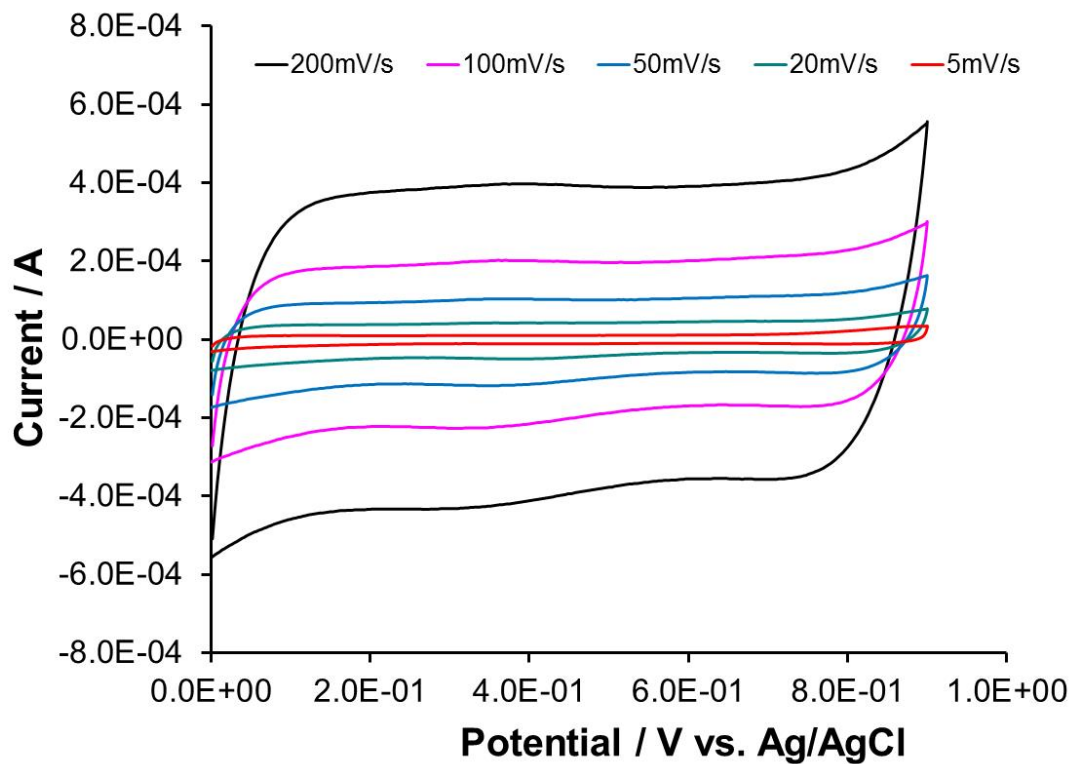


Figure 3.2: Cyclic voltammograms recorded at various scan rates with a MnO_2 thin film deposited by the potentiodynamic method (2 cycles, $8.9 \mu\text{g}$ of MnO_2). The voltammograms were obtained in an aqueous solution of $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ and during the 50th cycle.

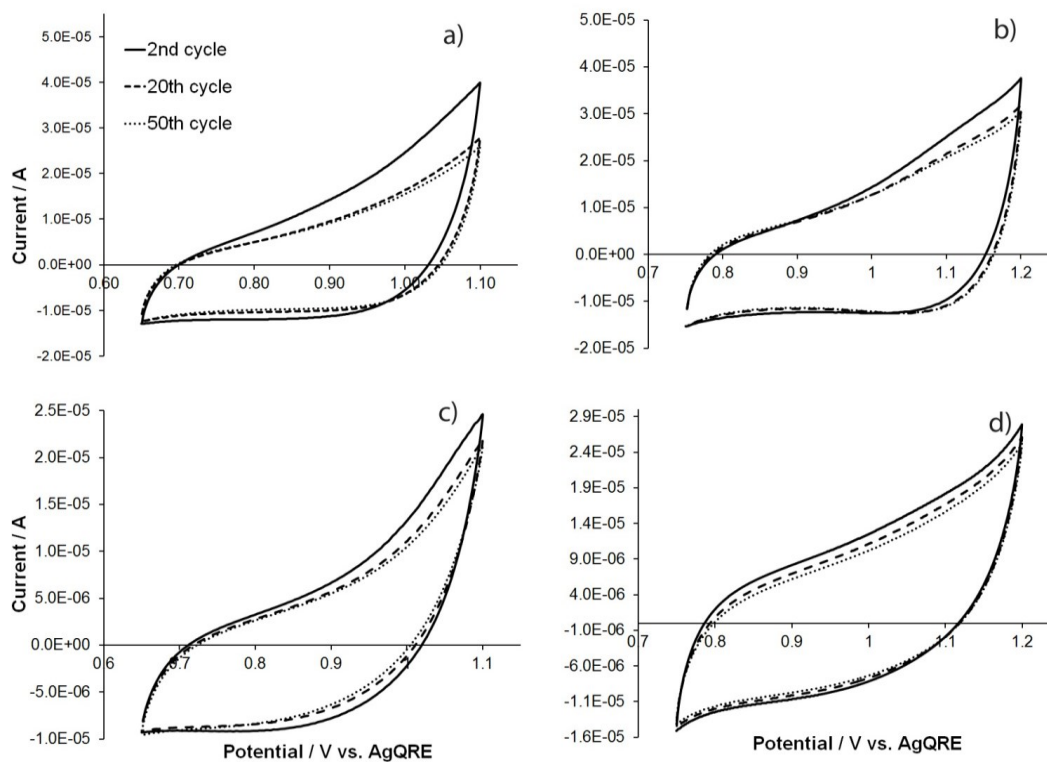


Figure 3.3: Cyclic voltammograms recorded at $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ for MnO_2 thin films deposited by the potentiodynamic (2 cycles; a and b) and potentiostatic (1 min deposition time; c and d) methods. The electrolyte was the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:1 (a and c) and a 1:2 (b and d) ratios.

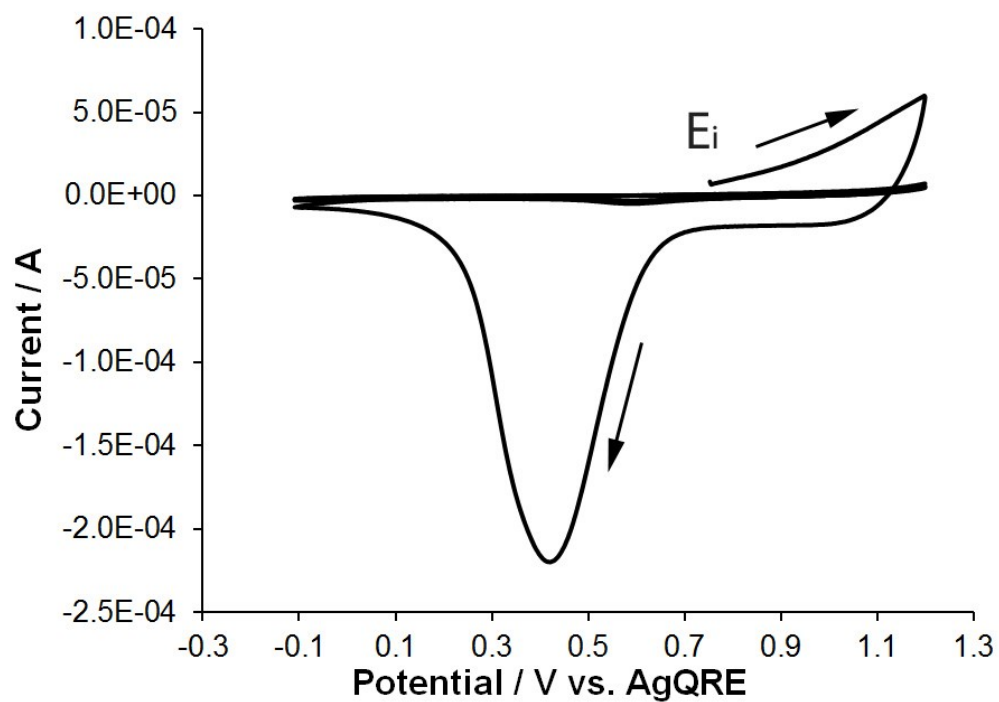


Figure 3.4: Cyclic voltammogram showing the irreversible dissolution of MnO_2 in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid (1:2) ratio during the first cycle. Potential was scanned from an initial value of 0.7 V and for 3 successive cycles. Arrows indicate the direction of potential sweep.

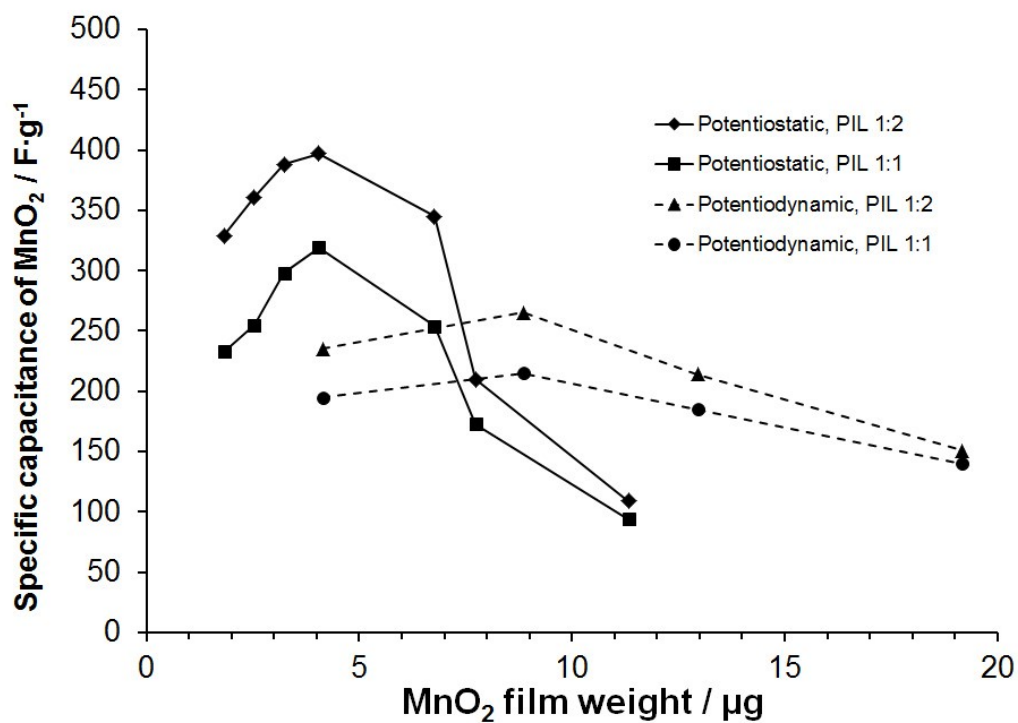


Figure 3.5: Effect of active material weight on the specific capacitance showing the maximal utilization of material at low weights. The specific capacitance values were obtained by integration of the cyclic voltammograms (anodic sweep, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid (PIL) at both 1:1 and 1:2 base to acid equivalents.

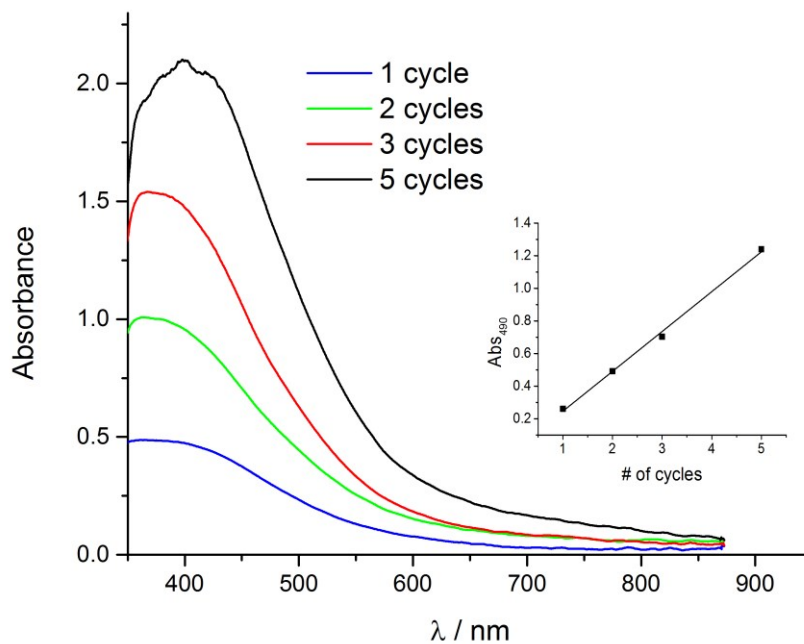


Figure 3.6: Absorbance spectra recorded for MnO₂ thin films deposited by the potentiodynamic method for 1 (a), 2 (b), 3 (c), and 5 (d) cycles. Each spectrum was obtained for the MnO₂ on ITO substrate in an spectroelectrochemical cell in the presence of the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent.

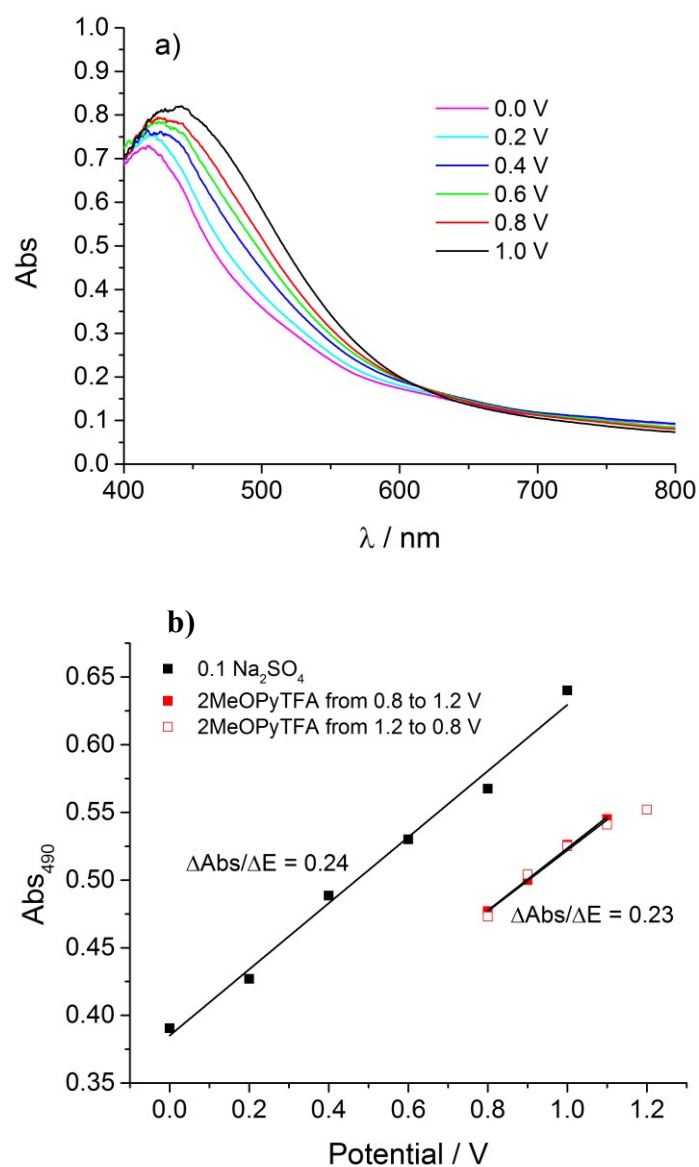


Figure 3.7: Absorbance spectra for MnO₂ thin film electrodes deposited on ITO substrates (potentiodynamic method, 2 cycles) recorded after application of a constant potential for 60 s in 0.1 M Na₂SO₄ aqueous solution (a). The plot in (b) shows the absorbance evolution at 490 nm after the potential step in aqueous (black squares) and in the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent (red squares).

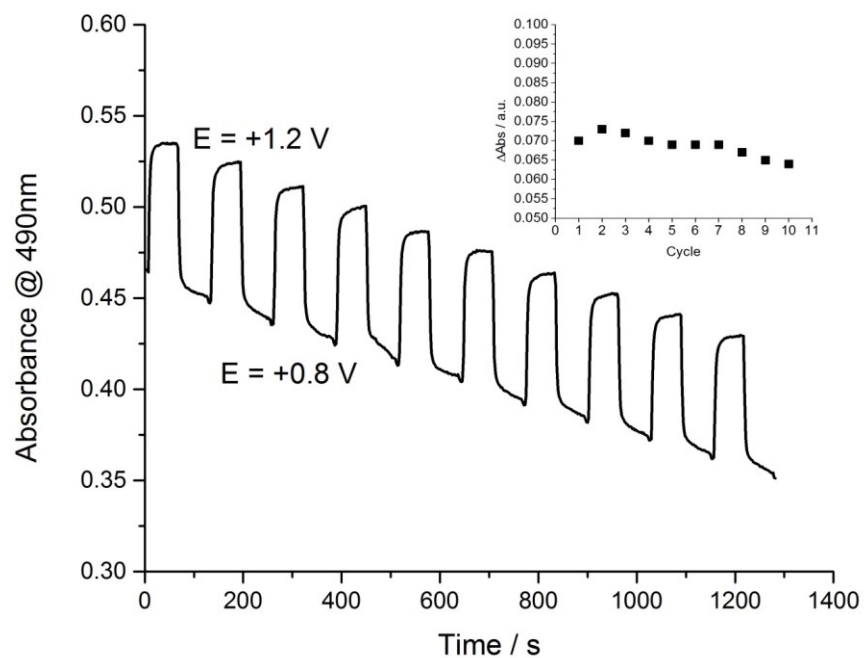


Figure 3.8: Absorbance change of MnO_2 thin film on ITO upon successive potential steps between 0.8 and 1.2 V. Inset shows the magnitude of absorbance change upon switching between oxidation and reduction regimes for the 10 cycles recorded.

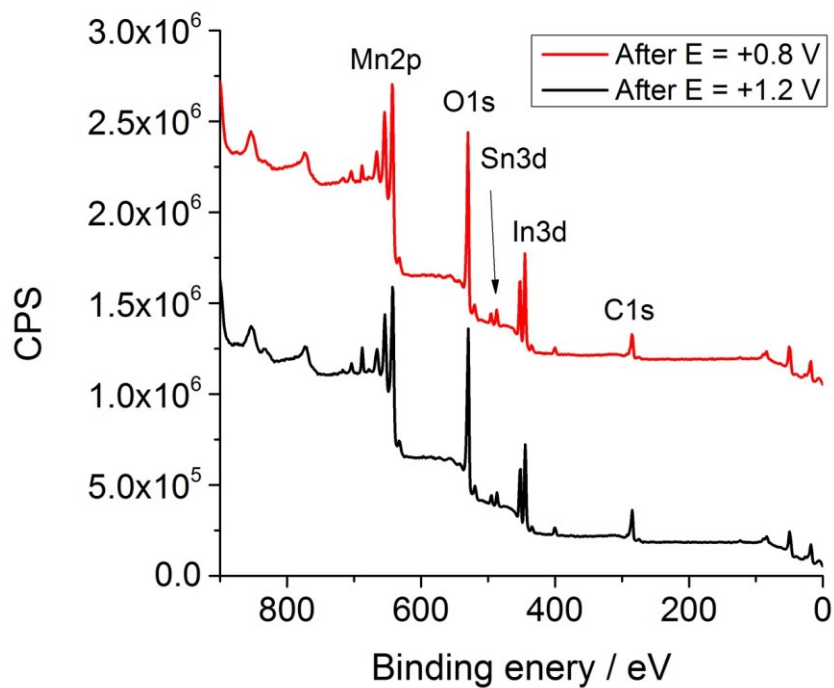


Figure 3.9: XPS spectra of a MnO₂ electrode (potentiodynamic deposition, 2 cycles) after application of a potential of 0.8 and 1.2 V vs. AgQRE for 10 min in 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate protic ionic liquid at 1:2 base to acid equivalent.

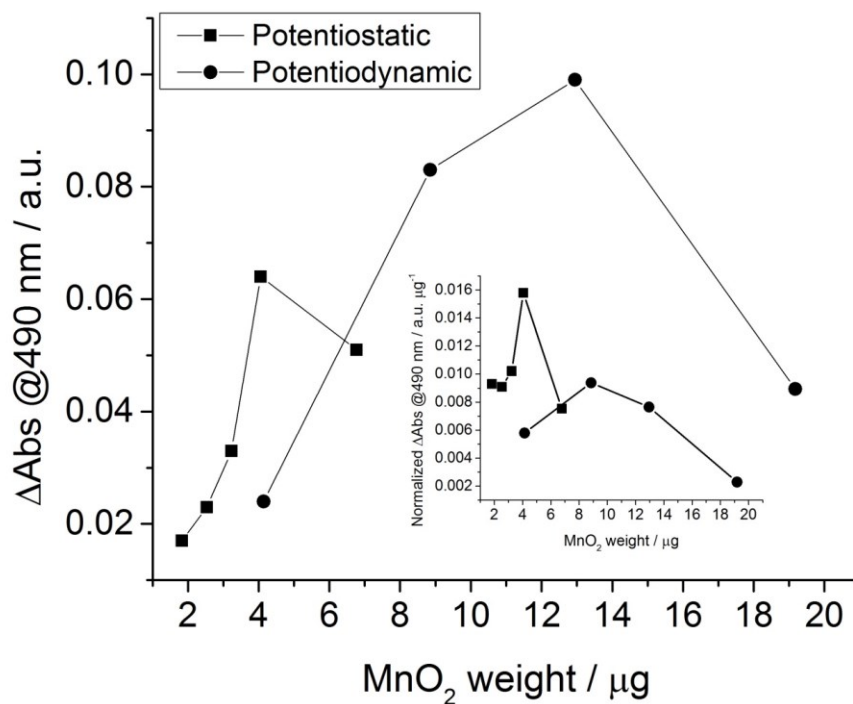


Figure 3.10: Electrode active material utilisation evaluated by the magnitude of absorbance change between application of 1.2 and 0.8 V vs. AgQRE in the protic ionic liquid. Inset shows the evolution of the weight-specific magnitude of absorbance change.

Tableau 3.1: Properties of the 2-methoxypyridinium:trifluoroacetate ionic liquids at both base:acid ratios and analysis of MnO₂ thin film electrodes prepared by electrodeposition on ITO substrates.

Property		PIL 1:1 ratio	PIL 1:2 ratio		
Conductivity (s.d.) ^a / mS·cm ⁻¹		1.79 (0.01)	3.81 (0.02)		
Viscosity / cP		31.4 (0.4)	25.1 (0.1)		
Electrodeposition method	Weight deposited / μg	Film thickness / nm	Specific capacitance @ 5 mV·s ⁻¹ / F·g ⁻¹		
Potentiostatic	Deposition time / min				
	0.25	1.8	28	233	329
	0.50	2.5	43	255	361
	0.75	3.2	52	298	388
	1	4.0	68	319	397
	2	6.8	105	254	345
	3	7.7	131	173	210
	5	11.3	185	94	109
Potential-dynamic	# of cycles				
	1	4.1	70	195	235
	2	8.9	132	215	265
	3	12.9	215	185	214
	5	19.2	335	140	151

^a Standard deviation calculated from the measurements in triplicates.

Supporting Information. $^1\text{H-NMR}$ of protic ionic liquids, cyclic voltammograms of bare ITO substrates and XPS spectra of MnO_2 electrodes. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

1. Winter, M. and Brodd, R.J., *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4269.
2. Kötz, R. and Carlen, M., *Principles and applications of electrochemical capacitors.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(15–16): p. 2483-2498.
3. Simon, P. and Gogotsi, Y., *Materials for electrochemical capacitors.* Nature Materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
4. Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K., *Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview.* International Journal of Electrochemical Science, 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
5. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* 1999, New York, NY: Kluwer Academic/Plenum.
6. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 1-12.
7. Wang, G.P., Zhang, L., and Zhang, J.J., *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors.* Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 797-828.
8. Kim, H. and Popov, B.N., *Synthesis and Characterization of MnO_2 -Based Mixed Oxides as Supercapacitors.* Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(3): p. D56-D62.
9. Jeong, Y.U. and Manthiram, A., *Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(11): p. A1419-A1422.
10. Lee, H.Y. and Goodenough, J.B., *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte.* Journal of Solid State Chemistry, 1999. **144**(1): p. 220-223.

11. Toupin, M., Brousse, T., and Belanger, D., *Influence of microstructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(9): p. 3946-3952.
12. Toupin, M., Brousse, T., and Belanger, D., *Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(16): p. 3184-3190.
13. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., *Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 330-337.
14. Reddy, R.N. and Reddy, R.G., *Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1-2): p. 315-320.
15. Kim, S.H., Kim, S.J., and Oh, S.M., *Preparation of Layered MnO₂ via Thermal Decomposition of KMnO₄ and Its Electrochemical Characterizations*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(3): p. 557-563.
16. Komaba, S., Kumagai, N., and Chiba, S., *Synthesis of layered MnO₂ by calcination of KMnO₄ for rechargeable lithium battery cathode*. Electrochimica Acta, 2000. **46**(1): p. 31-37.
17. Ghaemi, M. and Binder, L., *Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide*. Journal of Power Sources, 2002. **111**(2): p. 248-254.
18. Wu, M.-S., *Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(15): p. 153102-3.
19. Nagarajan, N., Humadi, H., and Zhitomirsky, I., *Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(15): p. 3039-3045.
20. Nagarajan, N., Cheong, M., and Zhitomirsky, I., *Electrochemical capacitance of MnO_x films*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **103**(1): p. 47-53.
21. Chen, Y.-S., Hu, C.-C., and Wu, Y.-T., *Capacitive and textural characteristics of manganese oxide prepared by anodic deposition: effects of manganese precursors and oxide thickness*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2004. **8**(7): p. 467-473.

22. Chun, S.-E., Pyun, S.-I., and Lee, G.-J., *A study on mechanism of charging/discharging at amorphous manganese oxide electrode in 0.1M Na₂SO₄ solution*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(28): p. 6479-6486.
23. Devaraj, S. and Munichandraiah, N., *High Capacitance of Electrodeposited MnO₂ by the Effect of a Surface-Active Agent*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005. **8**(7): p. A373-A377.
24. Chou, S., Cheng, F., and Chen, J., *Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured gamma-MnO₂ films*. *Journal of Power Sources*, 2006. **162**(1): p. 727-734.
25. Mosqueda, H.A., Crosnier, O., Athouel, L., Dandeville, Y., Scudeller, Y., Guillemet, P., Schleich, D.M., and Brousse, T., *Electrolytes for hybrid carbon-MnO₂ electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(25): p. 7479-7483.
26. Xu, C.J., Wei, C.G., Li, B.H., Kang, F.Y., and Guan, Z.C., *Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(18): p. 7854-7859.
27. Xu, C.J., Li, B.H., Du, H.D., Kang, F.Y., and Zeng, Y.Q., *Supercapacitive studies on amorphous MnO₂ in mild solutions*. *Journal of Power Sources*, 2008. **184**(2): p. 691-694.
28. Nam, K.W., Lee, C.W., Yang, X.Q., Cho, B.W., Yoon, W.S., and Kim, K.B., *Electrodeposited manganese oxides on three-dimensional carbon nanotube substrate: Supercapacitive behaviour in aqueous and organic electrolytes*. *Journal of Power Sources*, 2009. **188**(1): p. 323-331.
29. Wang, H.Q., Li, Z.S., Yang, J.H., Li, Q.Y., and Zhong, X.X., *A novel activated mesocarbon microbead(aMCMB)/Mn₃O₄ composite for electrochemical capacitors in organic electrolyte*. *Journal of Power Sources*, 2009. **194**(2): p. 1218-1221.
30. Galinski, M., Lewandowski, A., and Stepniak, I., *Ionic liquids as electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
31. Frackowiak, E., *Carbon materials for supercapacitor application*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(15): p. 1774-1785.
32. Lewandowski, A. and Galinski, M., *Carbon-ionic liquid double-layer capacitors*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004. **65**(2-3): p. 281-286.

33. Sato, T., Masuda, G., and Takagi, K., *Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(21): p. 3603-3611.
34. Li, Y.S., Sun, I.W., Chang, J.K., Su, C.J., and Lee, M.T., *Doped butylmethylpyrrolidinium-dicyanamide ionic liquid as an electrolyte for MnO₂ supercapacitors*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(13): p. 6274-6279.
35. Deng, M.J., Chang, J.K., Wang, C.C., Chen, K.W., Lin, C.M., Tang, M.T., Chen, J.M., and Lu, K.T., *High-performance electrochemical pseudocapacitor based on MnO₂ nanowires/Ni foam as electrode with a novel Li-ion quasi-ionic liquid as electrolyte*. *Energy & Environmental Science*, 2011. **4**(10): p. 3942-3946.
36. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(4): p. 1632-1639.
37. Rochefort, D. and Pont, A.-L., *Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid*. *Electrochemistry Communications*, 2006. **8**(9): p. 1539-1543.
38. Mayrand-Provencher, L., Lin, S.X., Lazzarini, D., and Rochefort, D., *Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO₂ electrochemical capacitors*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(15): p. 5114-5121.
39. Ding, K.-Q., *Cyclic Voltammetrically-prepared MnO₂ coated on an ITO Glass Substrate*. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2009. **56**(1): p. 175-181.
40. Moser, F., Athouel, L., Crosnier, O., Favier, F., Belanger, D., and Brousse, T., *Transparent electrochemical capacitor based on electrodeposited MnO₂ thin film electrodes and gel-type electrolyte*. *Electrochemistry Communications*, 2009. **11**(6): p. 1259-1261.
41. Nakayama, M., Kashiwa, Y., and Suzuki, K., *Electrochromic Properties of MnO₂-Based Layered Polymer Nanocomposite*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009. **156**(4): p. D125-D130.
42. Hu, C.C. and Tsou, T.W., *Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition*. *Electrochemistry Communications*, 2002. **4**(2): p. 105-109.

43. Chang, J.K., Hsu, S.H., Tsai, W.T., and Sun, I.W., *A novel electrochemical process to prepare a high-porosity manganese oxide electrode with promising pseudocapacitive performance*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(2): p. 676-680.
44. Yoshizawa, M., Xu, W., and Angell, C.A., *Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of Delta pK(a) from aqueous solutions*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(50): p. 15411-15419.
45. Bakardjieva, S., Bezdicka, P., Grygar, T., and Vorm, P., *Reductive dissolution of microparticulate manganese oxides*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2000. **4**(6): p. 306-313.
46. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Cheng, C.-W., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., and Sun, I.W., *Evaluation of Ionic Liquid Electrolytes for Use in Manganese Oxide Supercapacitors*. Electrochemical and Solid State Letters, 2009. **12**(1): p. A19-A22.
47. Lee, M.T., Chang, J.K., Hsieh, Y.T., Tsai, W.T., and Lin, C.K., *Manganese oxide thin films prepared by potentiodynamic electrodeposition and their supercapacitor performance*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. **14**(9): p. 1697-1703.
48. Long, J.W., Qadir, L.R., Stroud, R.M., and Rolison, D.R., *Spectroelectrochemical investigations of cation-insertion reactions at sol-gel-derived nanostructured, mesoporous thin films of manganese oxide*. Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(37): p. 8712-8717.
49. Lee, C.-H., Cahan, B., and Yeager, E., *Optical evidence concerning the discharge of manganese(IV) oxide in acid and alkaline electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 1973. **120**(12): p. 1689-92.
50. Subramanian, V., Zhu, H., and Wei, B., *Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte*. Chemical Physics Letters, 2008. **453**(4-6): p. 242-249.

Supporting Information

Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups : synthesis and electrochemical characterisation

Carlos Castro^a, Daniel Bélanger^b and Dominic Rochefort^{*,a}

^aDépartement de chimie, Université de Montréal,

CP6128 Succ. Centre-Ville,

Montréal, Qc, Canada, H3C 3J7

* Corresponding author: 

^bDépartement de chimie, Université du Québec à Montréal,

CP8888 Succ. Centre-Ville,

Montréal, Qc, Canada, H3C 3P8

Table of Contents

NMR Spectra	Pages 95-96
XPS Spectra	Pages 97-99
CV for bare ITO	Page 100

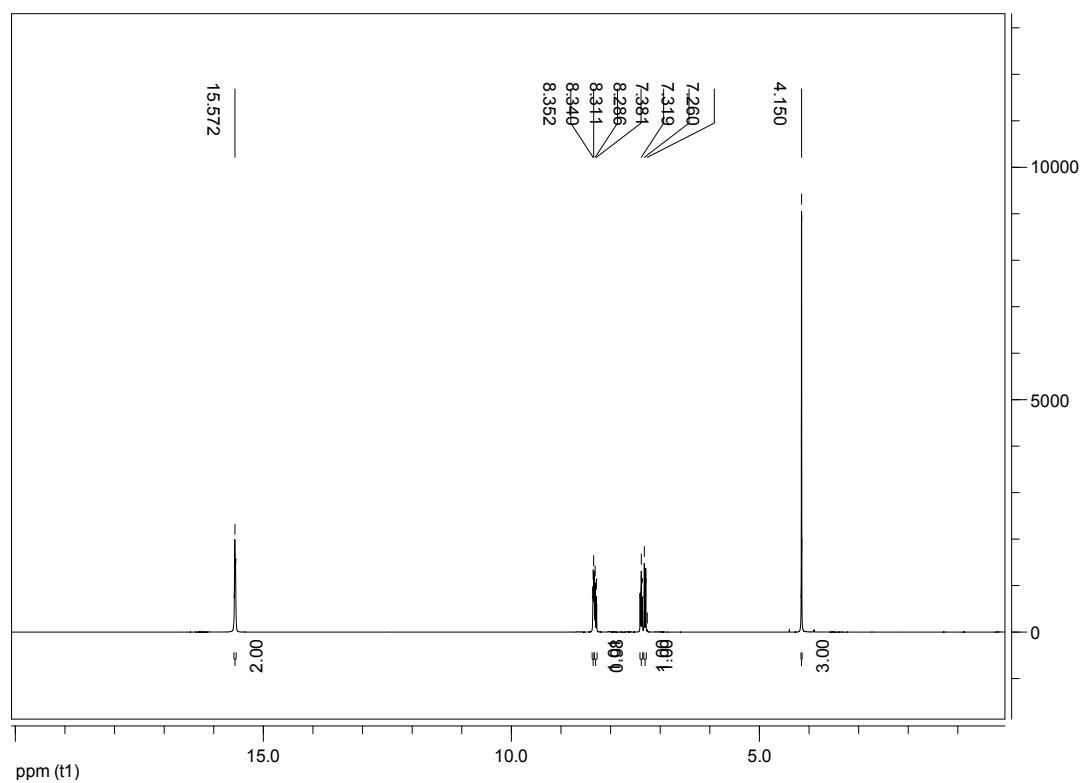


Fig. S1. Proton NMR recorded for the 2-methoxypyridinium trifluoroacetate ionic liquid, freshly prepared, at a 1 base/2 acid composition.

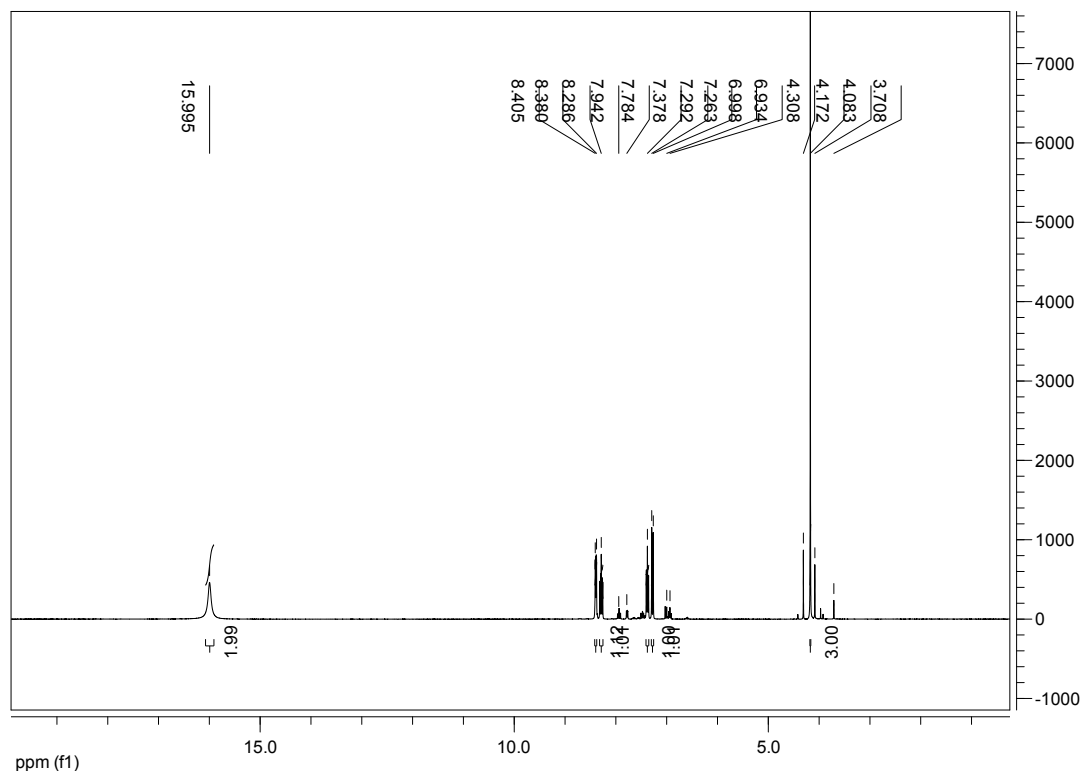


Fig. S2. Proton NMR recorded for the 2-methoxypyridinium trifluoroacetate ionic liquid, after 24 h of heating under vacuum, at a 1 base/2 acid composition.

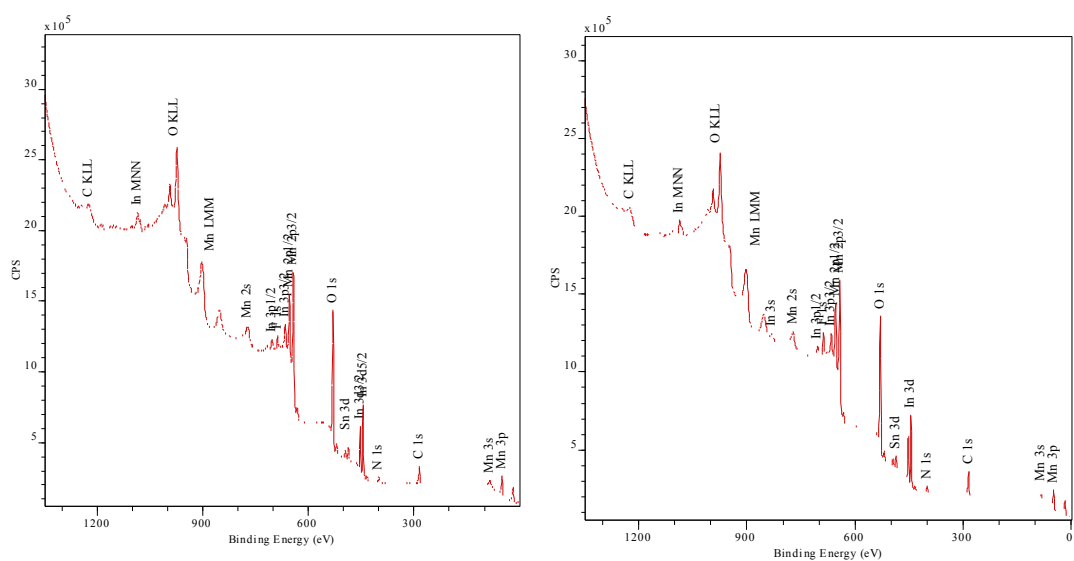


Fig. S3. XPS survey spectra of a MnO_2 thin film electrode prepared by electrodeposition (potentiodynamic method, 2 cycles), recorded after a 10 min treatment at $E = 0.8$ V (left) or 1.2 V (right) vs. AgQRE in the protic ionic liquid.

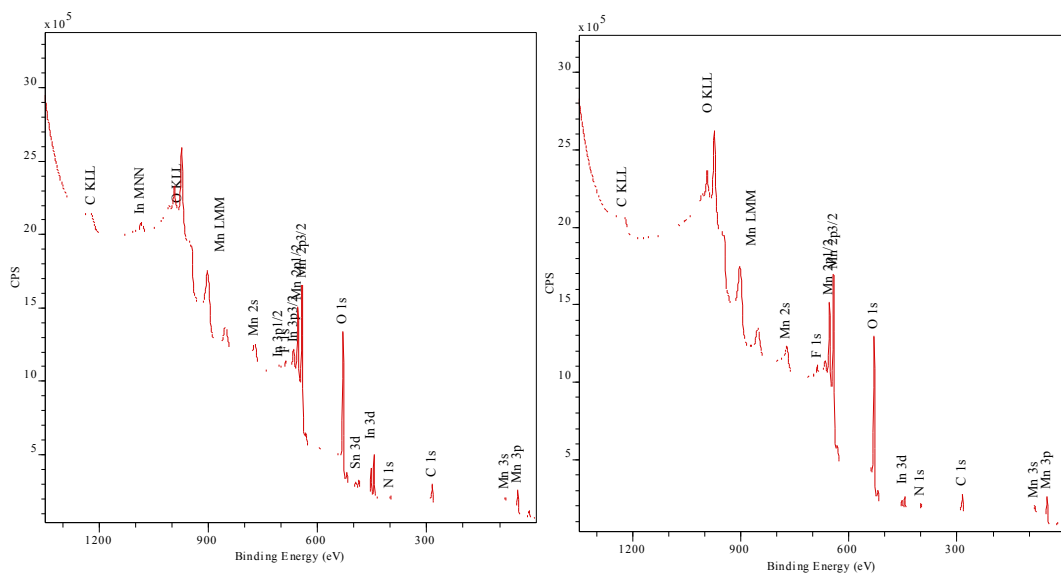


Fig. S4. XPS survey spectra of a MnO_2 thin film electrode prepared by electrodeposition (potentiodynamic method, 5 cycles), recorded after a 10 min treatment at $E = 0.8$ V (left) and 1.2 V (right) vs. AgQRE in the protic ionic liquid.

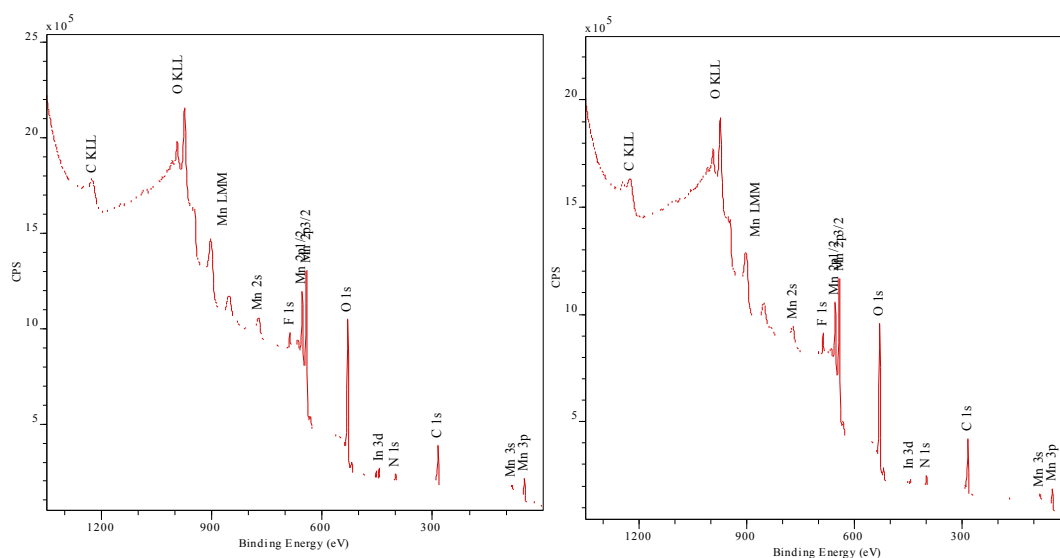


Fig. S5. XPS survey spectra of a MnO_2 thin film electrode prepared by electrodeposition (potentiostatic method, 2 min), recorded after a 10 min treatment at $E = 0.8$ V (left) and 1.2 V (right) vs. AgQRE in the protic ionic liquid.

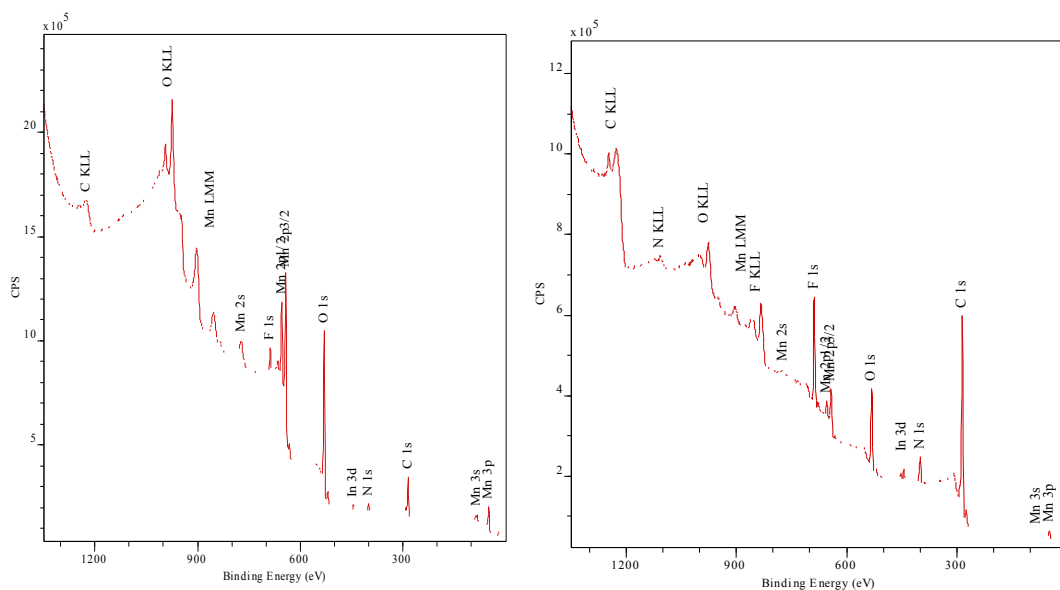


Fig. S6. XPS survey scan of a MnO_2 thin film electrode prepared by electrodeposition (potentiostatic method, 5 min), recorded after a 10 minute treatment at $E = 0.8$ V (left) and 1.2 V (right) vs. AgQRE in the protic ionic liquid.

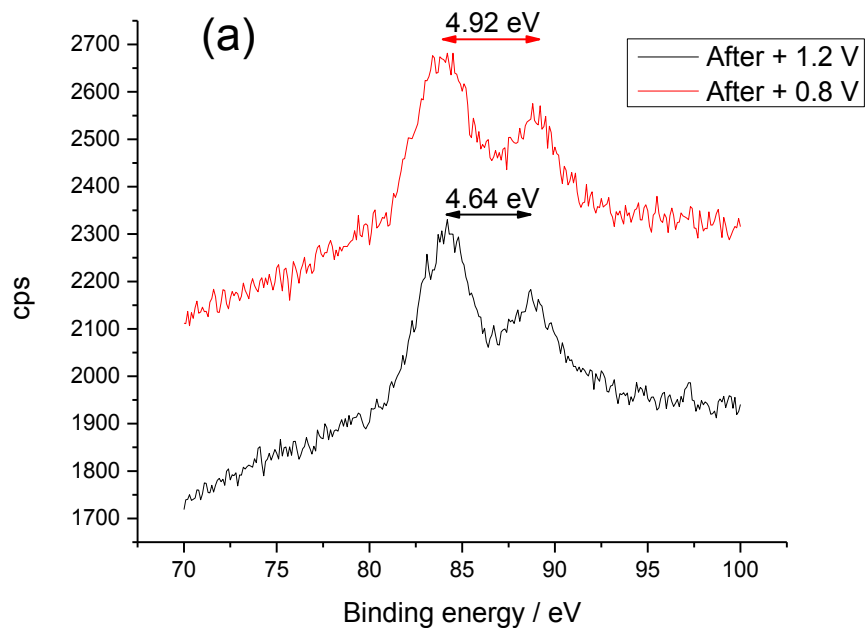


Fig. S7. XPS high-resolution spectra of the Mn 3s region obtained for a MnO₂ thin film electrode prepared by electrodeposition using the potentiostatic method (2 min). Spectra were recorded after a 10 min treatment at E = 0.8 V (red spectrum) and 1.2 V (black spectrum) vs. AgQRE in the protic ionic liquid.

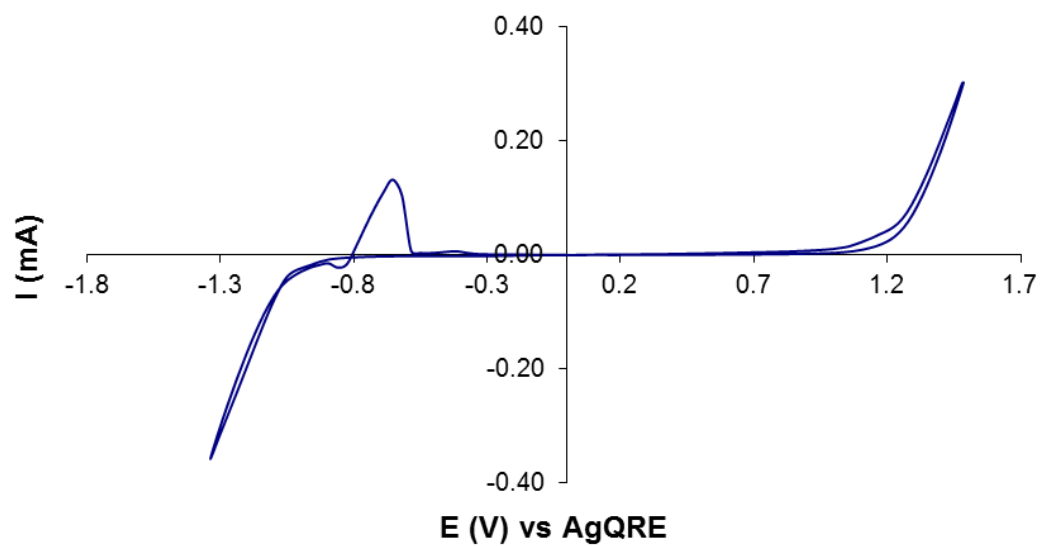


Fig. S8. Cyclic voltammogram of the bare ITO substrate recorded in the 2-methoxypyridinium trifluoroacetate ionic liquid at a 1 base/2 acid composition.

Chapitre 4 : Propriétés des mélanges à base de liquides ioniques protiques de type pyridine et d'acétonitrile.

4.1. Introduction

Les liquides ioniques protiques, (IL) considérés comme de sels fondus à température ambiante, ont été dernièrement l'objet de plusieurs études centrés sur leur possibilité de les utiliser comme des électrolytes non aqueux libres de solvant[1, 2]. Ces IL sont divisés en deux catégories : protique (PIL) et aprotique (AIL). Les PIL sont formés facilement par le transfert d'un proton entre deux molécules qui sont un acide et une base de Bronsted respectivement. Les AIL sont formés par le transfert d'un groupe alkyle (ou d'un autre de complexité similaire) à la même place occupée par les protons dans les PIL. Les PIL offrent une plage de potentiel agrandie, une excellente stabilité thermique en plus d'être non volatils et ininflammables[3-5].

Notre groupe a démontré pour la première fois qu'il était possible de générer de la pseudocapacitance en utilisant un PIL comme électrolyte avec des oxydes métalliques tels que le RuO_2 [3] et le MnO_2 . Bien que des PIL présentent une série d'avantages qui font de ces derniers des électrolytes très prometteurs pour des applications électrochimiques, leur conductivité ionique est limitée à quelques milli Siemens (mS) à température ambiante à cause de leur viscosité relativement élevée. La viscosité d'un PIL est dépendante des interactions ion-ion tels que les forces de van der Waals et les ponts hydrogène qui auront une influence importante sur le taux de transport de masse à l'intérieur d'une solution[6]. Puisque les PIL sont composés entièrement d'ions, ils possèdent des transporteurs de charge en abondance ce qui devraient leur conférer une conductivité ionique élevée[1]. Toutefois, compte tenu que la conductivité ionique n'est pas seulement dépendante du nombre de transporteurs de charges disponibles en solution mais de la mobilité

des ions qui est à la fois dépendante de la viscosité, la conductivité ionique de ces derniers est faible.

Une des stratégies proposées, afin de palier ce problème, est l'utilisation des mélanges de IL et solvants organiques[7-9] lesquels en fonction du ratio (PIL/solvant) utilisé peuvent donner une viscosité réduite[10, 11] et par conséquent une conductivité améliorée[12]. Les solvants organiques le plus utilisés pour préparer les mélanges proposés sont l'acétonitrile (ACN) et le carbonate de propylène (PC). Parmi ces deux solvants, l'ACN est souvent préféré parce que la conductivité ionique de ces solutions est plus élevée que avec le PC[13, 14]. Dans ce chapitre, la conductivité ainsi que la viscosité de différents ratios (v/v%) à base de ACN/2-MeOPy-TFA (1:2; ratio base:acide) de ces mélanges seront présentées ainsi que leur effet sur la capacitance spécifique des électrodes de MnO₂ sous forme de films minces.

4.2. Partie expérimentale

4.2.1. Matériaux

Les réactifs suivants : 2-Méthoxypyridine (98%, Alfa Aesar), acide trifluoroacétique (TFA, 99%, Alfa Aesar), acétonitrile (98% , BDH), sulfate de potassium (K₂SO₄, 98%, Aldrich), sulfate de manganèse (MnSO₄·H₂O, 98%, Sigma), chlorure de potassium (KCl 0,117 M, Alfa Aesar), ont été utilisés tels que reçus. L'oxyde d'indium et d'étain (ITO, 1,1 mm thickness, 8-12 Ω/sq, Sigma) a été utilisé comme électrode.

4.2.2. Conductivité électrique

Les mesures de conductivité (σ) ont été mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avec un potentiostat PAR 2273 à l'aide d'une cellule de conductivité type Orion (modèle 018012) à faible volume portant deux électrodes platinés. La constante de cellule fut calculée à 25°C en utilisant une solution standard 0,117 M de KCl pour laquelle la conductivité spécifique (σ) est égale à 15,00 mS/cm. Un thermocouple en contact direct avec l'électrolyte fut

utilisé pour mesurer la température au moment de la prise de données. À partir de la constante de cellule (K_{cellule} , calculée à partir de la solution standard de KCl) et la résistance de la solution (R_s , déterminée à partir des mesures de EIS), la conductivité fut calculée en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{K_{\text{cellule}}}{R_s} \quad \text{Équation 4.1}$$

4.2.3. Densité

La densité (ρ) fut calculée (par triplicata) par la pesée de 1 mL de l'électrolyte en question.

4.2.4. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique (ν) à 25°C fut mesurée directement (par triplicata) à l'aide d'un viscosimètre automatique de type Cambridge Applied System VL-4100 en utilisant de plages de mesure comprises entre 0,5 et 10 cP ainsi qu'entre 10 et 200 cP. Encore une fois, un thermocouple fut utilisé afin d'exercer un contrôle précis de la température.

4.2.5. Synthèse du MnO_2

Les films minces sur des substrats d'ITO ont été préparés tel que décrit au chapitre 3.

4.2.6. Synthèse de liquides ioniques protiques

Dans une préparation typique le TFA (21,3 mL; 0,276 mmol) est ajouté lentement (débit de 0,6 mL/min) dans un erlenmeyer de 100 mL contenant le 2-MeOPy-TFA (1 :2) (13,6 mL; 0,14 mmol) sous agitation. Une fois l'acide ajouté, le mélange est séché sous vide à 80 °C durant 48 heures afin de retirer les traces d'eau. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaune pâle transparent.

4.2.7. Mesures électrochimiques

Une cellule électrochimique en forme de cœur avec un montage conventionnel à trois électrodes est utilisée pour les tests de CV. L'électrode de MnO_2 fut utilisée comme électrode de travail tandis qu'un grillage de Pt ($1,4 \text{ cm}^2$ d'aire géométrique, Sigma) et un fil d'argent (0,25 mm de diamètre, Alfa Aesar) ont servi respectivement comme électrodes auxiliaire et de référence (AgQRE) (**Figure 2.4**). Les mesures ont été effectuées dans le PIL avec dégazage de la solution par bullage d'azote durant 15 minutes avant la mesure et en maintenant un flux constant en surface durant la prise de données.

4.3. Résultats et discussion

Tel que mentionné, le 2-MeOPy-TFA (1 :2) est mélangé dans ce chapitre avec un solvant organique, l'ACN. Ainsi, la densité, la viscosité et la conductivité électrique des mélanges contenant des compositions variables d'ACN (%v/v) ont été mesurées et analysées. En effet, la **Figure 4.1** montre la variation de la densité et la viscosité dynamique avec la concentration d'ACN. Les résultats montrent que la densité diminue au fur et à mesure que l'ACN est ajouté aux mélanges.

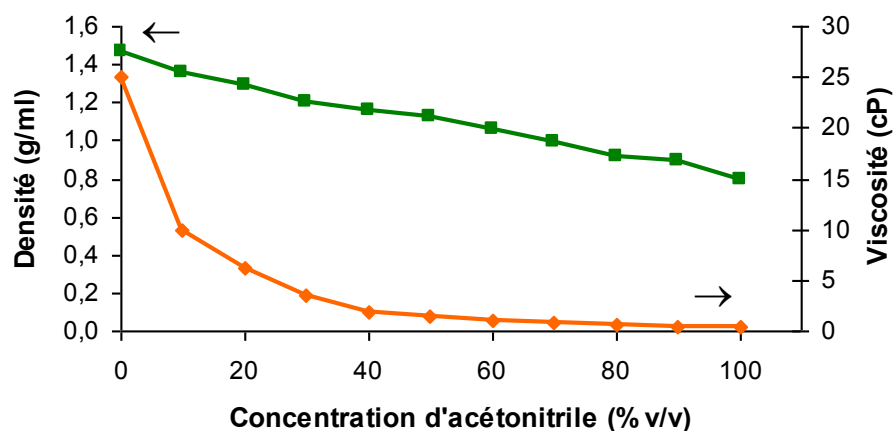


Figure 4. 1 : Relation entre la densité et la viscosité de mélanges PIL/ACN.

Par ailleurs, la viscosité du PIL est viscosité relativement élevée (25,07 cP). L'ajout d'ACN cause une diminution de la viscosité. En effet, déjà la présence de 20 %v/v d'ACN diminue la viscosité de 76%. Ainsi, lorsque la concentration en ACN atteint le 60 % v/v, la viscosité par rapport au IL pur est diminué de 94% pour rester presque constante même si l'ACN est encore ajoutée ce qui indique que la viscosité à ce point là est gouvernée par l'ACN.

Du côté de la conductivité ionique, le IL pur présente une conductivité relativement basse ($3,81 \text{ mS cm}^{-1}$) ce qui est caractéristique de la viscosité élevée de ce type de composé. La **Figure 4.2** illustre la variation de la conductivité ionique et la viscosité avec la concentration d'acétonitrile sans, toutefois, donner une corrélation inversement proportionnelle entre les deux propriétés. Ainsi, la conductivité la plus haute est obtenue avec un ajout de 60% v/v d'ACN ce qui représente une conductivité six fois plus élevée que celle du IL pur. Tel que mentionné dans l'introduction, la haute viscosité des IL limite leur conductivité et l'ajout d'ACN produit une diminution de la viscosité ce qui se traduit en une augmentation de la conductivité. Toutefois, après avoir atteint le 60% v/v d'ACN ajouté, les valeurs de conductivité décroissent même si l'ACN continu d'y être ajouté. Cet effet est dû au fait que le nombre de transporteurs de charge domine la conductivité à partir de cet ajout, c'est-à-dire, la concentration d'espèces ioniques diminue.

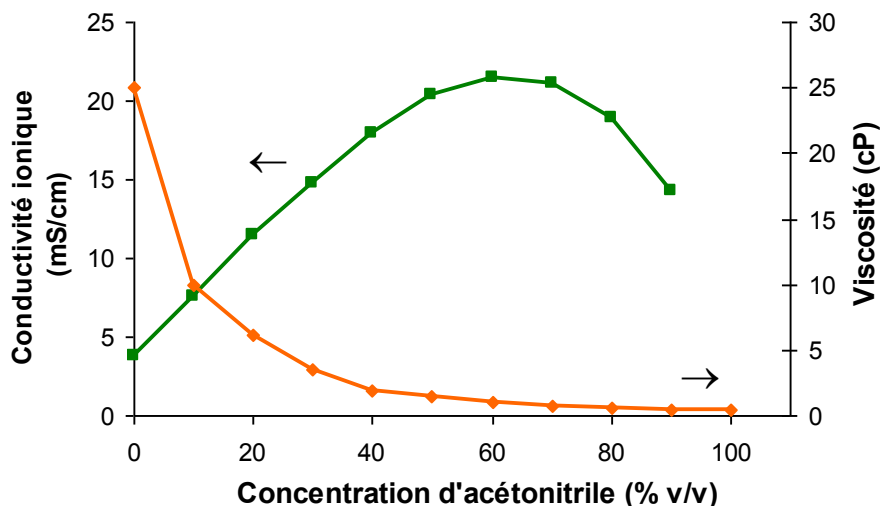


Figure 4.2 : Relations entre la conductivité ionique et la viscosité de mélanges PIL/ACN.

Ainsi, une fois les relations entre viscosité et conductivité établies, l'effet de l'ajout d'ACN a été testé sur des électrodes minces de MnO_2 . À cet effet, des mélanges allant de 5 à 50% v/v ont été essayés. Il faut noter que selon la **Figure 4.2**, la conductivité ionique semble optimale à 60% v/v de contenu en ACN. Toutefois, un des problèmes majeurs rencontrés pour les tests électrochimiques a été le contrôle de l'évaporation du solvant. En effet, bien que les cellules électrochimiques ont été fermées afin d'éviter la perte de ACN par évaporation durant le cyclage, certains facteurs tel que le barbotage à l'azote ainsi que le temps prolongé de cyclage (faibles vitesses de balayage) n'ont pas permis d'obtenir les valeurs de capacitance spécifique de façon reproductible pour les mélanges ayant plus de 25% v/v d'ACN.

Ainsi, les électrodes ont été testées à différentes vitesses de balayage. La **Figure 4.3** montre les voltammogrammes cycliques (CV) obtenus. Tel qu'attendu, une augmentation de la vitesse de balayage donne un courant plus élevé.

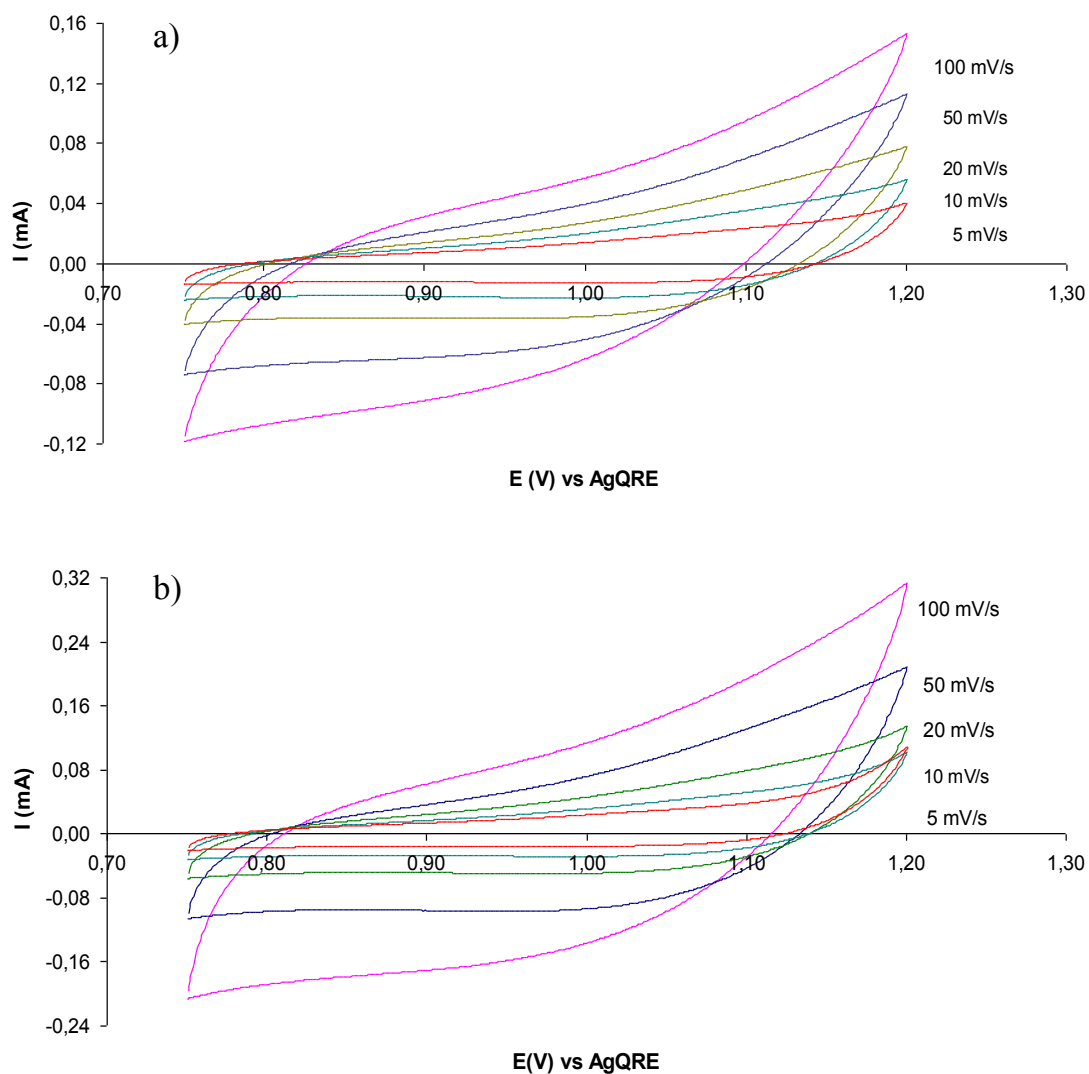


Figure 4.3 : CV obtenus avec des électrodes de MnO_2 dans le PIL pur (a) et un mélange contenant 25% v/v d'ACN (b) à différents vitesses de balayage.

À partir de CV montrés dans la figure précédente, la capacitance spécifique fut calculée à différentes vitesses de balayage dans le PIL ainsi que dans le mélange PIL/ACN contenant 25% v/v d'ACN (**Figure 4.4**).

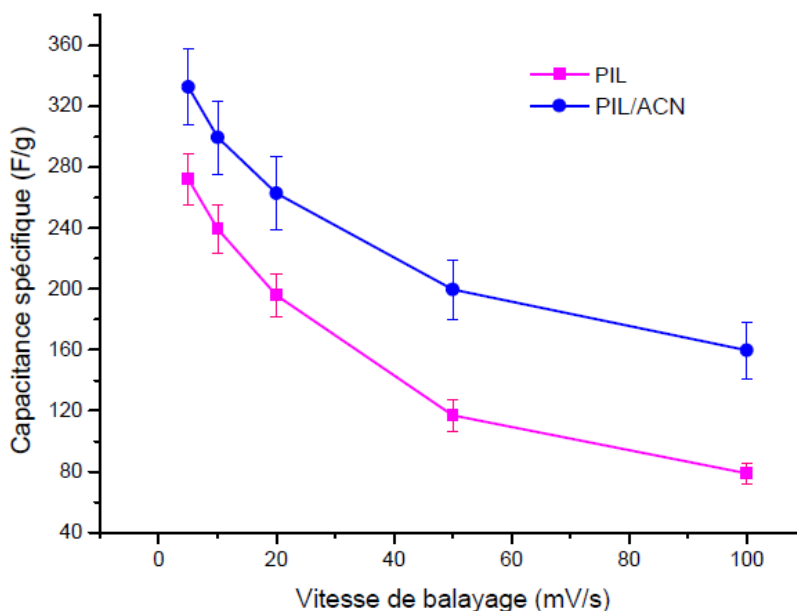


Figure 4.4 : Capacitance spécifique à différentes vitesses de balayage dans le PIL pur et le PIL/ACN (25% v/v d'ACN) à différents vitesses de balayage.

Tel qu'attendu, l'influence de la vitesse de balayage sur la capacitance spécifique est observée. Les valeurs les plus hautes de capacitance spécifique sont toujours obtenues en utilisant de vitesses de balayage plus basses. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, les sites actifs du matériau sont moins accessibles et les transitions redox du MnO_2 ne peuvent pas avoir lieu sur toute l'épaisseur du film.

En outre, l'influence de la conductivité sur la capacitance spécifique est claire. Une amélioration de la conductivité donne une augmentation allant par exemple jusqu'à 30% des valeurs de capacitance spécifique obtenues à 5 mV/s (**Tableau 4.1**). En effet, l'ajout d'une quantité d'acétonitrile produit une diminution de la viscosité du IL ce qui favoriserait la mobilité des ions provenant de

l'électrolyte et par conséquent l'accessibilité aux sites actifs sur la surface de l'électrode seraient bonifiée même à des vitesses de balayage plus hautes.

Tableau 4.1 Relation entre conductivité et capacitance spécifique obtenues à 5 mV/s

Concentration d'ACN (% v/v)	Conductivité (mS/cm)	Capacitance at 5 mV/s (F/g)
0	3,81	271
25%	12,91	332

4.4. Conclusions

L'addition d'un solvant organique tel que l'acétonitrile permet une diminution drastique de la viscosité, l'ajout de 10% de solvant signifie déjà une décroissance de 40% des valeurs de viscosité comparées à celles du IL pur. De même, une conductivité électrique 6 fois plus élevée que celle du IL pur est obtenue avec un ajout de 60% de ACN.

Afin d'évaluer l'effet de l'amélioration de la conductivité électrique sur la capacitance spécifique, des électrodes à base de MnO₂ ont été testées pour la première fois dans un tel mélange. Effectivement, la Cs obtenue avec ces mélanges est incrémentée (~30% à 5 mV/s). Ce résultat ouvre une nouvelle voie de recherche sur les PIL.

Même si les résultats montrés dans ce chapitre sont très prometteurs, beaucoup de travail reste à faire. Des études plus approfondies sur les propriétés physico-chimiques des mélanges PIL/solvant organique, l'effet de certains facteurs comme la température sur la viscosité et la conductivité électrique sont en cours afin d'élucider de façon satisfaisante le mécanisme responsable de l'amélioration des capacitances spécifiques obtenues. De cette façon, ces mélanges pourraient être applicables dans des supercapacités hydrides afin d'accroître la puissance et l'énergie spécifique de ces dispositifs.

Références

1. Buzzeo, M.C., Evans, R.G., and Compton, R.G., *Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review*. ChemPhysChem, 2004. **5**(8): p. 1106-1120.
2. Ohno, H., ed. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. 1st ed. 2005, John Wiley and Sons: Hoboken, New Jersey.
3. Rochefort, D. and Pont, A.-L., *Pseudocapacitive behaviour of RuO₂ in a proton exchange ionic liquid*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1539-1543.
4. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(4): p. 1632-1639.
5. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Cheng, C.-W., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., and Sun, I.W., *Evaluation of Ionic Liquid Electrolytes for Use in Manganese Oxide Supercapacitors*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(1): p. A19-A22.
6. Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., and Grätzel, M., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(5): p. 1168-1178.
7. Anouti, M., Vigeant, A., Jacquemin, J., Brigouleix, C., and Lemordant, D., *Volumetric properties, viscosity and refractive index of the protic ionic liquid, pyrrolidinium octanoate, in molecular solvents*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2010. **42**(7): p. 834-845.
8. Jacquemin, J., Anouti, M.r.m., and Lemordant, D., *Physico-Chemical Properties of Non-Newtonian Shear Thickening Diisopropylethylammonium-Based Protic Ionic Liquids and Their Mixtures with Water and Acetonitrile*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. **56**(3): p. 556-564.
9. Pereiro, A.B. and Rodríguez, A., *Thermodynamic Properties of Ionic Liquids in Organic Solvents from (293.15 to 303.15) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2007. **52**(2): p. 600-608.
10. Guerfi, A., Dontigny, M., Charest, P., Petitclerc, M., Lagacé, M., Vijh, A., and Zaghbi, K., *Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(3): p. 845-852.

11. Kühnel, R.S., Böckenfeld, N., Passerini, S., Winter, M., and Balducci, A., *Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries*. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(11): p. 4092-4099.
12. Krause, A. and Balducci, A., *High voltage electrochemical double layer capacitor containing mixtures of ionic liquids and organic carbonate as electrolytes*. *Electrochemistry Communications*, 2011. **13**(8): p. 814-817.
13. Hall, P.J., Mirzaeian, M., Fletcher, S.I., Sillars, F.B., Rennie, A.J.R., Shitta-Bey, G.O., Wilson, G., Cruden, A., and Carter, R., *Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance*. *Energy & Environmental Science*, 2010. **3**(9): p. 1238-1251.
14. Burke, A., *R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(3): p. 1083-1091.

Chapitre 5 : Supercapacités hybrides à base de MnO₂ et carbone activé dans des liquides ioniques protiques.

5.1. Introduction

Récemment, les supercapacités électrochimiques ont attiré l'intérêt pour le stockage d'énergie électrique grâce à leur puissance spécifique supérieure à celle de batteries[1]. Les supercapacités présentent deux mécanismes de stockage de charge : la double couche électrique via l'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte et la pseudocapacitance par l'intermédiaire des réactions redox impliquant le transfert d'électrons[2, 3].

Parmi le vaste choix des oxydes de métaux de transition (RuO₂, IrO₂, NiO, CoO_x, SnO₂ and MnO₂) testés comme candidats pour assembler ces dispositifs, le MnO₂ à cause de son faible coût, des performances satisfaisantes, son abondance naturelle et sa viabilité du point de vue écologique, est considéré comme un des matériaux le plus prometteurs pour des applications technologiques variées[2, 4].

Compte tenu que la présence de protons est souhaitée afin de produire des réactions faradiques menant au phénomène de pseudocapacitance avec des oxydes métalliques, plusieurs études sur de supercapacités pseudocapacitives à base des oxydes en question ont été restreinte aux électrolytes aqueux[3]. Si on considère que l'énergie spécifique (ES) d'une supercapacité est proportionnelle à sa capacitance spécifique (Cs) et au carré de son voltage maximum [$ES=C_sU^2/2$], une des stratégies pour améliorer le voltage (U) est de remplacer l'électrolyte aqueux par un liquide ionique protique qui a l'aptitude de donner une plage de potentiel de stabilité plus grande ainsi que de posséder une excellente stabilité thermique et d'être non-volatil et ininflammable[5, 6]. Dans cette étude, un PIL formé à partir de la 2-methoxy-pyridine (2-MeOPy) et l'acide trifluoracétique (TFA) qui ont montré générer de la pseudocapacitance avec le MnO₂, sera utilisé comme électrolyte non-

aqueux. Même si le PIL en question permet d'obtenir des valeurs de capacitance spécifique élevées, la plage de potentiel d'utilisation est limitée du côté de la réduction par la dissolution irréversible du MnO_2 [7] en raison de la présence de protons provenant du PIL ce qui limite la fenêtre de potentiel de travail de cet électrolyte et par conséquent l'énergie spécifique (ES) du système.

Une autre stratégie[7-9] pour palier à ce problème, consiste à augmenter la fenêtre de potentiel de stabilité par l'utilisation d'une configuration hybride qui combine deux types d'électrodes : une électrode à base de MnO_2 (positive) présentant des réactions redox et l'autre à base de carbone activé (négative) qui stocke de l'énergie électrique via des processus capacitifs. En effet, une configuration asymétrique présente quelques avantages comparés à celle symétrique. Une configuration symétrique peut se présenter sous deux formes. Ainsi, la supercapacité peut être constituée entièrement de carbone (AC/AC) ce qui limite l'énergie spécifique à obtenir dû à la faible capacitance spécifique associée à la double couche électrique (DL) caractéristique de ce type de matériau. Une autre possibilité est l'utilisation d'un oxyde de métal (i.e : $\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$) où la capacitance spécifique provenant principalement du phénomène de pseudocapacitance donnerait une énergie spécifique plus élevée. Donc, il est clair qu'une configuration asymétrique MnO_2/AC présente deux avantages évidents : l'augmentation de la capacitance spécifique grâce à la présence de l'oxyde de métal (MO) et l'élargissement de la fenêtre de potentiel d'opération grâce à la mise ensemble de deux fenêtres de potentiel complémentaires.

L'originalité de cet assemblage repose sur le fait que le comportement électrochimique d'une supercapacité hybride MnO_2 /carbone dans un PIL comme électrolyte est présenté. En effet, bien que cette stratégie soit déjà utilisée depuis quelques années, la plupart des solutions électrolytiques sont aqueuses (LiSO_4 [10], Na_2SO_4 [11, 12], $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [8], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [13]) et quelques unes non aqueuses (IL, polymères[14], entre autres) mais, à notre connaissance, un PIL n'a pas été jamais reporté dans une telle configuration (MnO_2 /carbone).

Des informations concernant la synthèse des poudres composites à base de MnO_2 et AC ainsi que la caractérisation par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction à rayons X (XRD) et des tests électrochimiques (CV et cyclage galvanostatique) d'une supercapacité hybride seront données dans ce chapitre.

5.2. Partie expérimentale

5.2.1. Matériaux

Les réactifs suivants : 2-méthoxypyridine (98%, Alfa Aesar), acide trifluoroacétique (TFA, 99%, Alfa Aesar), noir d'acétylène ($80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Alfa Aesar), carbone activé (Black pearls 2000, Cabot), permanganate de manganèse (KMnO_4 , 99%, Sigma), acétate de manganèse [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich] ont été utilisés tels que reçus.

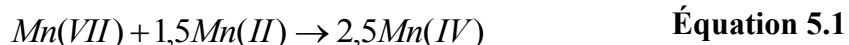
Le polytétrafluoroéthylène solide (PTFE, Aldrich), membrane de filtration (Osmonics, Magna Nylon $0,45 \mu\text{m}$ film), grille d'acier inoxydable (type 340, Alfa Aesar), séparateur poreux (PTFE, $50 \mu\text{m}$ épaisseur), de cellules boutons de type CR2032 de chez Hohsen ont été utilisés pour l'assemblage de la supercapacité.

5.2.2. Caractérisation structurale

L'analyse XRD fut effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D-8 muni d'un détecteur bidimensionnel HI-STAR utilisant une radiation de type $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) et un angle 2θ entre 10° et 105° . Les images SEM furent prises par un microscope électronique à balayage marque Hitachi, S-4700 VII. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) furent déterminées par adsorption/désorption d'azote à l'aide d'un appareil marque Quantochrome Instruments (ASSIMP-VP6) Autosorb-1 tandis que l'analyse de distribution de taille de particule (PSD) fut effectuée par un analyseur à laser HORIBA de type LA-950.

5.2.3. Synthèse du MnO₂

Le MnO₂ hydraté amorphe (α -MnO₂.xH₂O) a été préparé en mélangeant le KMnO₄ (1,58 g/60 mL eau déionisée) et le Mn (CH₃COO)₂.4H₂O (5,21 g/100 mL eau deionisée) selon un processus de précipitation[15] :



Après 6 heures sous agitation constante, le précipité marron formé est lavé plusieurs fois avec de l'eau milli-Q, afin d'enlever l'acide et les autres produits de réaction. Le produit est récupéré après filtration sous vide à travers une membrane sur un entonnoir Büchner et laissé sécher à 100 °C pendant 12 heures.

5.2.4. Préparation des électrodes composites de MnO₂

Le MnO₂ synthétisé est mélangé selon un ratio de 70% p/p de MnO₂, 20% p/p de noir d'acétylène (additif conducteur) et 10% p/p de polymère liant (PTFE). La procédure utilisée a été la suivante[15]: les poudres des matériaux mentionnés ci-dessus sont mélangées et ensuite dispersées dans quelques millilitres d'éthanol absolu, agitées afin d'homogénéiser la suspension et chauffées légèrement jusqu'à l'évaporation du solvant. Ensuite, le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'une pâte uniforme et collante qui est étendue sur une plaque de verre et découpées avec un scalpel en carrés d'environ 0,7 cm². Les films ainsi obtenus sont séchés à 80 °C et pressés dans le repli d'une grille d'acier inoxydable en appliquant une pression de 10 tonnes métriques durant 2 minutes à l'aide d'une presse hydraulique. La masse du film, évaluée par différence de masse entre la grille seule et celle avec le film, avait des valeurs entre 1,5 et 4 mg.

5.2.5. Préparation des électrodes composites de carbone activé

La source de carbone utilisée a été le Black Pearls 2000. Le carbone, utilisé tel que reçu, est mélangé selon un ratio de 80% p/p de carbone, 15% p/p de noir d'acétylène (additif conducteur) et 5% p/p de polymère liant (PTFE). Ces électrodes ont été préparées de la même façon que celles de MnO₂. De même, la masse du

film, évaluée par différence de masse entre la grille seule et celle avec le film, avait des valeurs entre 0,2 et 1 mg.

5.2.6. Assemblage de la supercapacité

Les SC ont été assemblées sous forme de pile bouton. Le dispositif hybride est composé de deux électrodes : l'électrode positive (composite de MnO_2) et celle négative (carbone) préparées selon la procédure décrite ci-haut. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur et placées sous pression entre les deux couvercles métalliques conformant la cellule bouton.

5.2.7. Synthèse du liquide ionique protique

Dans une préparation typique, le TFA (21,3 mL; 0,276 mmol) est ajouté lentement (débit de 0,6 mL/min) dans un erlenmeyer de 100mL contenant la 2-MeOPy (13,6 mL; 0,14 mmol) sous agitation. Une fois l'acide ajouté, le mélange est laissé sous agitation pendant quelques temps après lequel il est séché sous vide à 80°C durant 48 heures afin de retirer les traces d'eau. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaune pâle transparent.

5.2.8. Mesures électrochimiques

Une cellule électrochimique en forme de cœur comprenant un montage conventionnel à trois électrodes est utilisée pour les tests de CV et les cyclages galvanostatiques des électrodes composites. Les électrodes composites de MnO_2 et de carbone furent utilisées comme électrodes de travail (selon le cas) tandis qu'un grillage de Pt (1,5 cm², Sigma) et un fil d'argent (0,25 mm de diamètre, Alfa Aesar) ont servis respectivement comme électrodes auxiliaire et de référence (AgQRE). Les mesures ont été effectuées dans le PIL après un dégazage de la solution par barbotage d'azote durant 15 minutes et en maintenant un flux constant en surface durant la prise de données.

Les dispositifs, une fois assemblés, ont été testés aussi par charge/décharge galvanostatique et CV. Dans ce cas, le dispositif est insérée dans un testeur de piles où le carbone joue le rôle d'électrode de référence et auxiliaire (borne négative) et le MnO_2 celui d'électrode de travail.

5.3. Résultats et Discussion

5.3.1. Caractérisation des électrodes de MnO₂ et carbone

Les diffractogrammes obtenus du dépôt de MnO₂ et du carbone sont montrés à la **Figure 5.1**. L'allure des pics obtenus démontre que le MnO₂ est plus amorphe que cristallin ce qui est comparable à la littérature[**16**, 17]. Pourtant, les deux pics observables à un 2θ de 13° et 26° montreraient la présence d'un faible degré de cristallinité qui donnerait au matériau une certaine organisation. Pour le carbone, les faibles pics obtenus à un 2θ d'environ 21° et 43° suggèrent que cette dernière présente une structure amorphe typique et caractéristique de ce matériau.

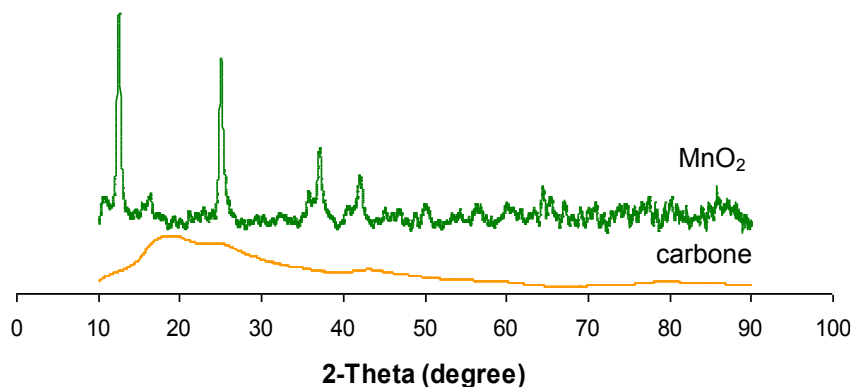


Figure 5.1: XRD du MnO₂ et carbone activé.

La microscopie électronique à balayage (SEM) a permis d'observer la morphologie du MnO₂, du carbone et des électrodes composites étudiées. Le MnO₂ présente des particules désorientées et agglomérées, à cause de sa faible cristallinité, ayant des grandeurs entre 3 et 50 μm. Pour sa part, le carbone est composé de particules présentant une distribution plus uniforme ayant des tailles entre 3 et 12 μm (**Figure 5.2**).

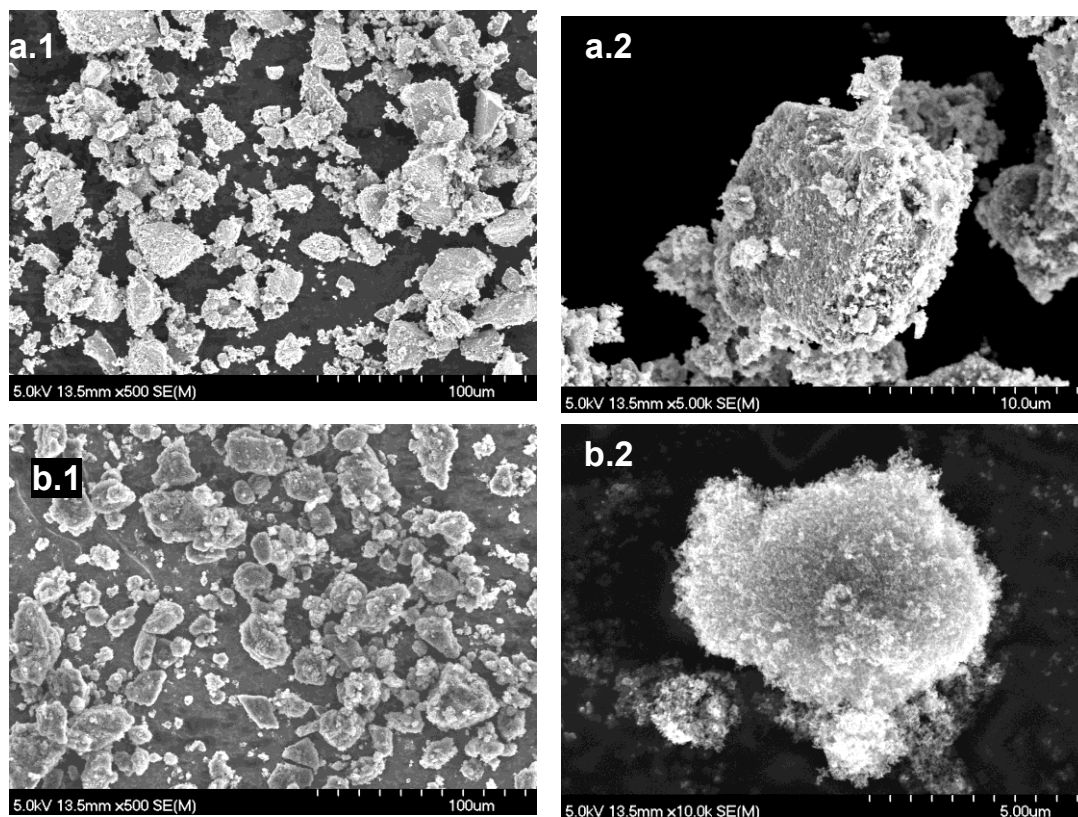


Figure 5.2 : Images SEM obtenues de matériaux composites à base de MnO_2 à des grossissements de a.1) $\times 500$ et a.2) $\times 5000$ ainsi que du carbone activé à des grossissements de b.1) $\times 500$ et b.2) $\times 10^5$.

La surface spécifique d'un matériau, c'est-à-dire, la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules ainsi que la distribution de taille de pores sont deux paramètres à prendre en compte lors de la caractérisation des solides utilisés comme matériaux constituant des électrodes dans des capacités électrochimiques. En effet, cette technique permet la mesure de l'aire totale de la surface incluant la surface ainsi que la porosité de chaque particule sans modifier la structure géométrique du matériau à analyser. Une très grande surface spécifique améliorerait l'accessibilité de molécules à la surface de l'électrode et de cette façon les performances de la supercapacité pourraient être améliorées.

Les isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations relatives à la surface spécifique (S_{BET}) et la distribution de taille de pores (micropores, mésopores, macropores) En effet, le principe d'adsorption couramment utilisé pour la détermination de l'aire massique est basé sur le principe de la physisorption, c'est-à-dire, l'adsorption physique (forces de Van der Waals) entre la surface d'un adsorbant et un gaz (adsorbat) capable d'être emprisonné à la surface en question. Ainsi, le terme adsorption indique le processus de transfert et d'accumulation de molécules adsorptives à la surface (adsorbant) tandis que le terme désorption est utilisé pour indiquer l'effet contraire, c'est-à-dire, une décroissance de molécules adsorbées. La non-coïncidence des courbes de désorption/adsorption s'appelle hystérésis. La relation, à température constante, entre la quantité adsorbée et la pression d'équilibre du gaz est défini comme isotherme d'adsorption[18]. Le gaz le plus couramment utilisé comme adsorbat est l'azote (t.eb. 77 K) et la méthode expérimentale la plus répandue pour mesurer l'adsorption physique d'un gaz à basse température est celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

L'isotherme d'adsorption obtenue pour le MnO_2 donne une surface spécifique de $290 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ce qui est proche de la valeur attendue de $303 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour cette synthèse[15]. Cet isotherme (typique de ce matériau) est de type IV selon la classification de l'IUPAC[19], ce qu'indique une présence majoritaire de mésopores ainsi qu'une hystérésis de type H1/H3 entre les courbes d'adsorption et désorption due au phénomène de condensation capillaire. Pour sa part, l'isotherme d'adsorption du carbone donne une surface spécifique de $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ce qui confirme la valeur attendue de $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [20]. Une augmentation progressive de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre est observée ce qui correspond à une courbe de type II mais comportant une boucle d'hystérésis peu prononcé qui pourrait être attribuée à une courbe de type IV selon la classification de l'IUPAC[19].

Pour des fins de comparaison, les S_{BET} obtenues pour les composants seuls sont comparées à celles obtenues pour les poudres composites. Une S_{BET} de $151 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a été obtenue avec le mélange composite à base de MnO_2 . Le profil des

courbes obtenues pour les poudres composites se trouve à mi-chemin entre ceux d'additif conducteur et ceux du matériau pur.

La distribution de la taille des particules (PSD) est un autre paramètre très important à considérer. Un matériau présentant des particules ayant une distribution plus uniforme améliorerait sa conductivité à cause d'une augmentation de l'énergie volumétrique spécifique[21, 22]. La **Figure 5.3** montre la PSD de MnO_2 et du carbone qui donne respectivement une taille de particule moyenne (D_{50}) de 13,5 et 5,9 μm (**Figure 5.3**). La symétrie des courbes obtenues indique que les deux matériaux possèdent une distribution assez proportionnée.

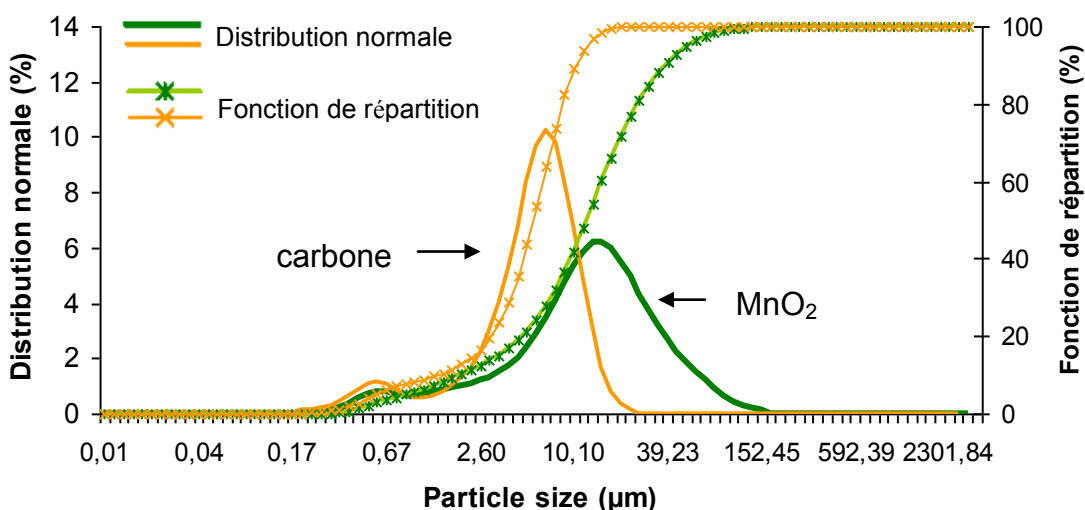


Figure 5.3: Distribution de taille de particules pour le MnO_2 et le carbone activé.

5.3.2. Électrodes composites

Avant de commencer les analyses dans PIL, des tests en demi-cellule en solution aqueuse (Na_2SO_4 0,1M) furent effectués. Les fenêtres de potentiel de stabilité utilisées pour le MnO_2 et le carbone composites furent de 0 à 0,9 V et de -1,0 à 0,6 V vs Ag/AgCl respectivement. En considérant seulement la masse active du matériau, c'est-à-dire, 70% p/p pour le MnO_2 et 80 % p/p pour le carbone, des valeurs respectives de capacitance spécifique de 151 et 133 F/g furent obtenues

avec le MnO_2 et le carbone composites à une vitesse de balayage de 5 mV/s (**Figure 5.4**). Des courbes de charge et décharge ont été obtenues pour le MnO_2 et le carbone en appliquant de densités de courant variant de 0,24 à 4 mA.

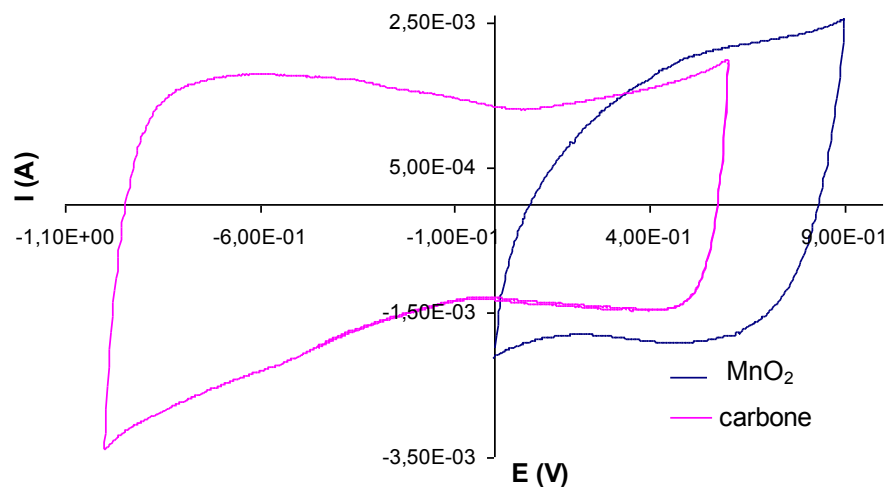


Figure 5.4 : CV des électrodes composites à base de carbone (gauche) et de MnO_2 (droite) à une vitesse de balayage de 5 mV/s dans Na_2SO_4 0,1 M.

De la même façon, les électrodes composites de MnO_2 ainsi que celles à base de carbone ont été testées par CV (**Figure 5.5**) dans le PIL en demi-cellule avant de fabriquer des cellules complètes. L'électrode composite de MnO_2 fut caractérisée à l'intérieur d'une fenêtre de potentiel comprise entre 0,75 et 1,2 V vs AgQRE tandis que celle à base de carbone entre -0,5 et 0,8 V vs AgQRE. Des valeurs respectives de capacitance spécifique de 84 et 21 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s ainsi que de 95 et 41 F/g à une vitesse de 2 mV/s, ont été calculées pour le carbone et le MnO_2 composites à l'aide de l'équation 2.1 (section 2).

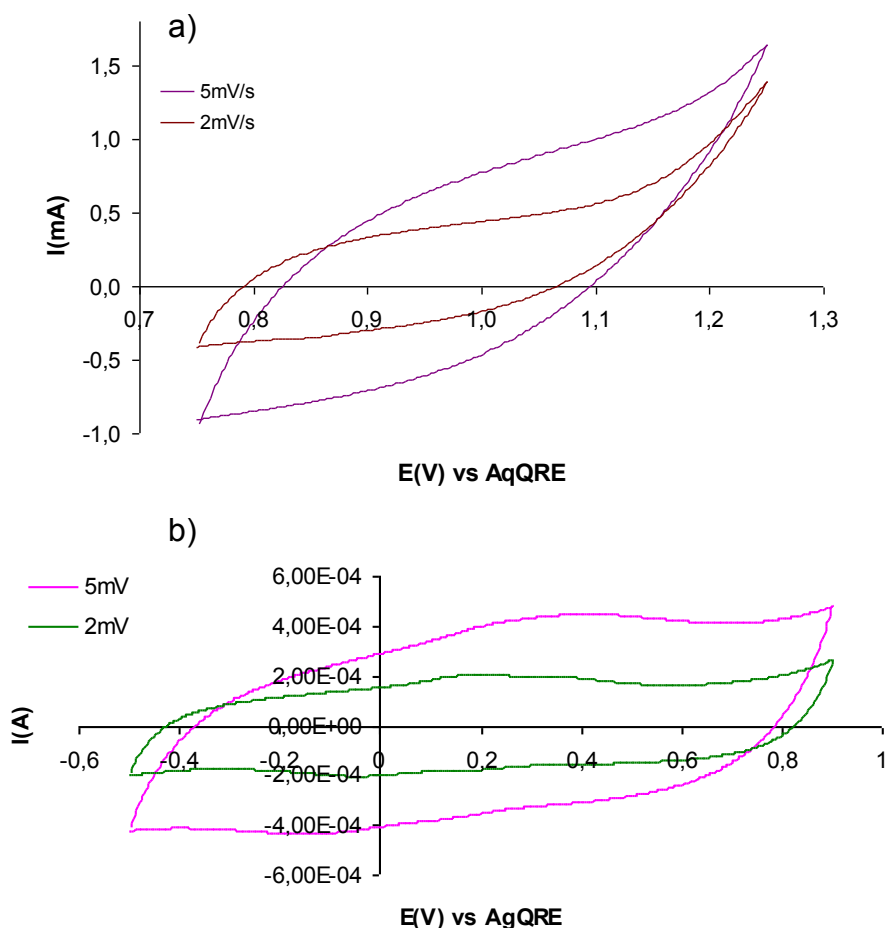


Figure 5.5: CV des électrodes à base de mélanges composites de a) MnO_2 et b) carbone dans PIL à des vitesses de balayage de 2 et 5 mV/s

5.3.3. Supercapacité hybride

Tel qu'indiqué dans la partie expérimentale, des supercapacités hybrides ont été assemblées sous la forme des piles bouton (type CR2016) contenant une électrode composite à base de MnO_2 (positive) et une de carbone activé (négative) pressées dans des collecteurs de courant à base d'acier inoxydable. Les deux électrodes sont séparées par un séparateur poreux (membrane) imbibé d'électrolyte, un électrolyte (PIL), deux couvercles métalliques (le couvercle et le boîtier) et un

joint. Une fois assemblée, la pile est fermée à pression. Une représentation schématique est montrée à la **Figure 5.6**.

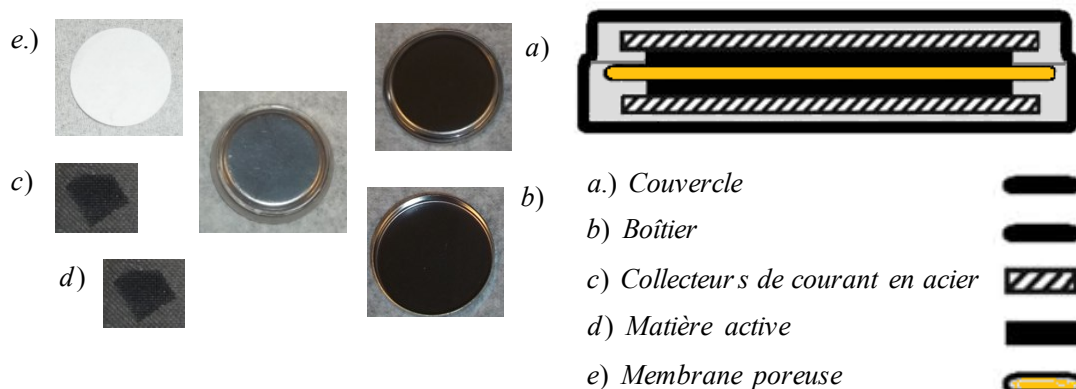


Figure 5.6: Images de l'assemblage de la supercapacité hybride.

Encore une fois, deux électrolytes ont été utilisés pour cette partie: Na_2SO_4 (aqueux) et 2-MeOPy-TFA 1 :2 (PIL). Le comportement électrochimique de la supercapacité hybride a été d'abord testé par des courbes de charge-décharge. Cette approche a été privilégiée à cause de la nécessité de balancer les charges des électrodes lorsque des matériaux conformant les électrodes positives et négatives sont différents. Si une bonne corrélation existe entre les deux matériaux (en termes du ratio des masses utilisées), le courant appliqué et la fenêtre de potentiel employée, la performance de la supercapacité sera améliorée en termes de capacitance spécifique et par conséquent de la puissance ainsi que l'énergie spécifique. Ainsi, un courant constant (I) est appliqué aux bornes de la supercapacité et la réponse en potentiel (E) du dispositif en fonction du temps est enregistrée. L'application d'un courant positif ($+I$) charge la supercapacité jusqu'à la valeur de potentiel maximale (E_{max}). Une fois ce potentiel atteint le courant est inversé ($-I$) jusqu'à un potentiel minimal (E_{min}). Un cycle correspond à une charge et une décharge complète tandis qu'une série de cycles est appelée cyclage galvanostatique (**Figure 5.7**). La capacitance spécifique peut être calculée à partir d'un cycle de décharge à l'aide de l'**Équation 5.2**:

$$C_s = \frac{I_{\text{appliqué}}}{P_{\text{décharge}} \times m_{\text{active}}} \quad \text{Équation 5. 2}$$

où : I est le courant appliqué (A); p est la pente de la courbe de décharge (V/s) et m est la masse active (g).

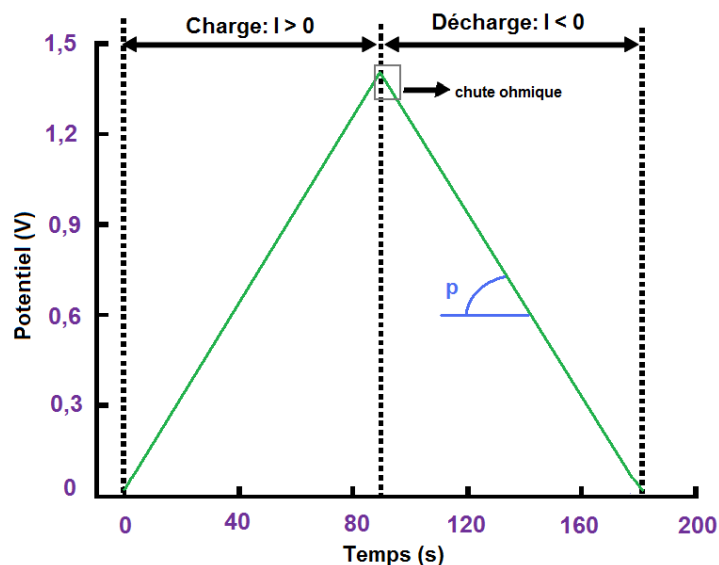


Figure 5.7 : Schéma d'un cycle de charge-décharge montrant l'évolution du potentiel pour une cellule ainsi que la pente de décharge et la chute ohmique.

Du côté de l'électrolyte aqueux, un ratio de masses actives (MnO_2 /carbone) de 1,8 a été choisi comme l'optimal pour l'assemblage d'une cellule asymétrique où le MnO_2 joue le rôle d'électrode positive et de travail et le carbone d'électrode négative ainsi que d'électrode de référence et contre-électrode au même temps. Il faut noter que le ratio optimal de masses actives a été trouvé expérimentalement après essai d'une gamme de ratios choisies de façon stratégique afin de retrouver la corrélation optimale décrite dans le paragraphe précédent. La **Figure 5.8** donne les CV obtenus à différentes vitesses de balayage ce qui permet d'obtenir une fenêtre de potentiel de 2 V et des valeurs de capacitance spécifique entre 25 et

30 F/g de masse active. Donc, cette stratégie permet effectivement d'obtenir une fenêtre de potentiel plus élargie de ce qu'on obtiendrait en utilisant des assemblages symétriques ($\text{MnO}_2/\text{MnO}_2$ ou carbone/carbone).

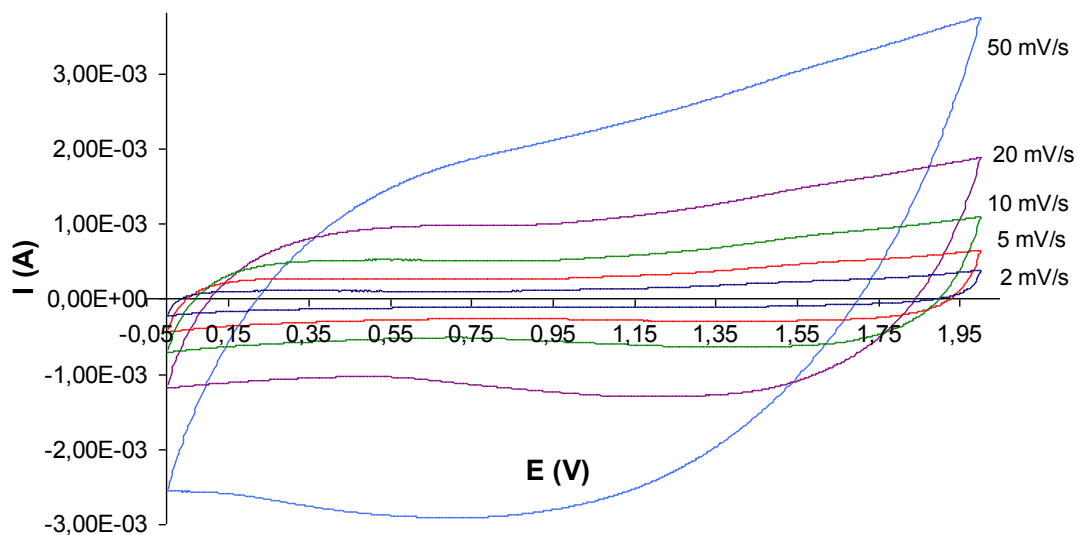


Figure 5. 8 : Voltammogramme cyclique d'une supercapacité asymétrique (ou hybride) MnO_2 /carbone dans Na_2SO_4 0,1M à différentes vitesses de balayage.

En ce qui concerne l'électrolyte non-aqueux (PIL), après plusieurs tests, un ratio de masses 10 :1 (MnO_2 /carbone) a montré des performances améliorées par rapport aux autres ratios essayés. La **Figure 5.9** montre les cycles de charge-décharge obtenus avec le dispositif hybride. Ces cycles ont permis de calculer la capacitance spécifique de la supercapacité. La valeur de capacitance spécifique à une densité de courant de 0,24 mA est d'environ 12 F/g.

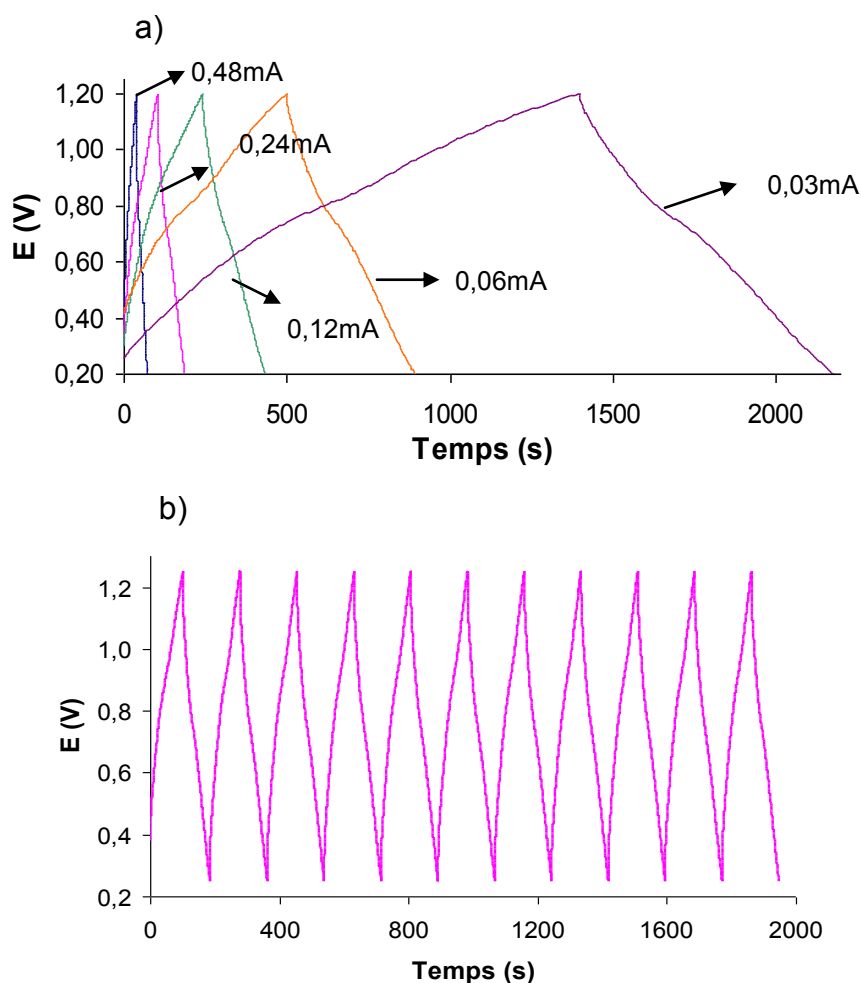


Figure 5.9: Cycles de charge/décharge de la supercapacité hybride à différentes valeurs de courant appliqué (a) et à 0,24 mA (b) dans le PIL.

Une fois le ratio de masses expérimentales ainsi que la fenêtre de potentiel et la densité de courant adéquates trouvées, des tests par CV furent effectués. La **Figure 5.10** présente les voltammogrammes obtenus à faibles vitesses de balayage. Des valeurs respectives de 13 et 15 F/g de capacité spécifique ont été obtenues, cette fois par CV, à des vitesses de balayage de 2 et 5 mV/s respectivement à l'aide de l'**Équation 2.1** (section 2) considérant l'intégration de la demi-courbe de réduction à l'intérieur de la plage de potentiel choisie de 0 et 1,4 V. À partir de

valeurs de C_s trouvées, l'énergie spécifique (ES) ainsi que la puissance spécifique (P_s) ont été calculées : 1,9 Wh/kg et 81 W/kg respectivement.

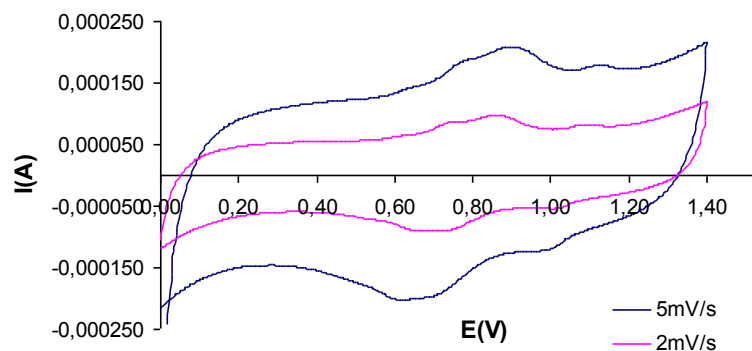


Figure 5.10: CV de la supercapacité hybride à 2 et 5 mV/s dans le PIL.

Compte tenu que la stabilité en termes de C_s est un des paramètres de grande importance pour la fabrication de ce type de dispositif, la supercapacité fut soumise à un cyclage prolongé de 200 cycles à 5 mV/s. Des valeurs de C_s entre 15,6 F/g pour le premier cycle et de 13,1 F/g pour le cycle 200 furent obtenues ce qui correspond à une diminution de 17 % (**Figure 5.11**).

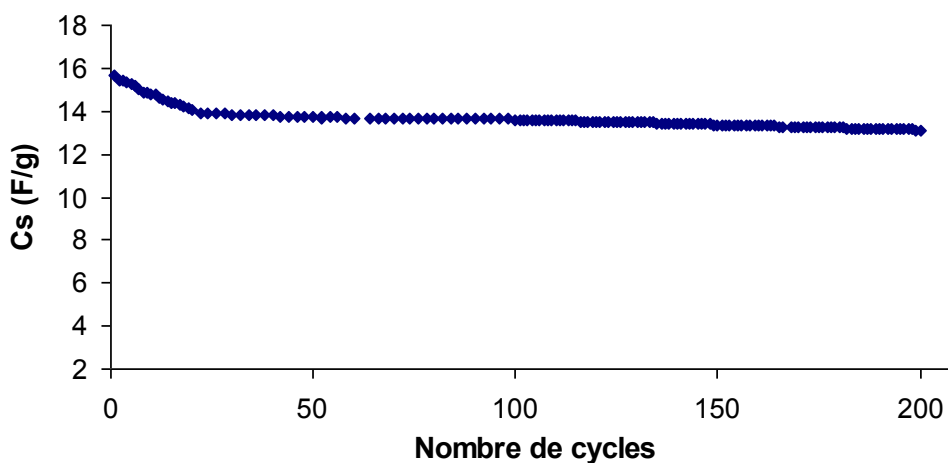


Figure 5.11 : Variation de la capacitance spécifique en fonction du nombre de cycles par CV à 5 mV/s.

5.4. Conclusions

Deux différents types de matériaux, MnO_2 et carbone, ont été synthétisés et utilisés sous forme des électrodes composites pour assembler une supercapacité hybride de type MnO_2 /carbone en utilisant un PIL comme électrolyte. La performance électrochimique des électrodes composites ainsi que celle du dispositif a été testée par CV et courbes de charge/décharge. La supercapacité a donnée des valeurs de C_s (dans les PIL) autour de 14 et 15 F/g à 5 et 2 mV/s ce qui correspond respectivement à une énergie (E) et une puissance (P) de 1,9 Wh/kg et 81 W/kg. En outre, le dispositif a été soumis à un cyclage prolongé et une perte de 17% est évidente après 200 cycles. Même si les résultats obtenus ne se comparent pas encore à ceux obtenus dans des électrolytes aqueux, ils laissent voir que le PIL en question peut être utilisé comme électrolyte pour un tel dispositif.

Références

1. Ye, C., Lin, Z.M., and Hui, S.Z., *Electrochemical and Capacitance Properties of Rod-Shaped MnO₂ for Supercapacitor*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(6): p. A1272-A1278.
2. Subramanian, V., Zhu, H., Vajtai, R., Ajayan, P.M., and Wei, B., *Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(43): p. 20207-20214.
3. Mayrand-Provencher, L. and Rochefort, D., *Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(4): p. 1632-1639.
4. Chang, J.-K., Lee, M.-T., Cheng, C.-W., Tsai, W.-T., Deng, M.-J., and Sun, I.W., *Evaluation of Ionic Liquid Electrolytes for Use in Manganese Oxide Supercapacitors*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(1): p. A19-A22.
5. Jayalakshmi, M. and Balasubramanian, K., *Simple Capacitors to Supercapacitors - An overview*. International Journal of Electrochemistry Science, 2008. **3**(11): p. 1196-1217.
6. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* 1999, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers.
7. Nam, K.-W., Kim, M.G., and Kim, K.-B., *In Situ Mn K-edge X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Electrodeposited Manganese Oxide Films for Electrochemical Capacitors*. The Journal of Physical Chemistry C, 2006. **111**(2): p. 749-758.
8. Xu, C., Du, H., Li, B., Kang, F., and Zeng, Y., *Asymmetric Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitors in Mild Aqueous Electrolytes Containing Alkaline-Earth Cations*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(6): p. A435-A441.
9. Brousse, T., Toupin, M., and Belanger, D., *A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(4): p. A614-A622.
10. Xue, Y., Chen, Y., Zhang, M.-L., and Yan, Y.-D., *A new asymmetric supercapacitor based on λ -MnO₂ and activated carbon electrodes*. Materials Letters, 2008. **62**(23): p. 3884-3886.

11. Wu, Z.-S., Ren, W., Wang, D.-W., Li, F., Liu, B., and Cheng, H.-M., *High-Energy MnO₂ Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors*. ACS Nano, 2010. **4**(10): p. 5835-5842.
12. Lei, Z., Zhang, J., and Zhao, X.S., *Ultrathin MnO₂ nanofibers grown on graphitic carbon spheres as high-performance asymmetric supercapacitor electrodes*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(1): p. 153-160.
13. Roberts, A.J. and Slade, R.C.T., *Effect of specific surface area on capacitance in asymmetric carbon/ α -MnO₂ supercapacitors*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(25): p. 7460-7469.
14. Nohara, S., Asahina, T., Wada, H., Furukawa, N., Inoue, H., Sugoh, N., Iwasaki, H., and Iwakura, C., *Hybrid capacitor with activated carbon electrode, Ni(OH)₂ electrode and polymer hydrogel electrolyte*. Journal of Power Sources, 2006. **157**(1): p. 605-609.
15. Lee, H.Y. and Goodenough, J.B., *Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **144**(1): p. 220-223.
16. Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., and Bélanger, D., *Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(12): p. A2171-A2180.
17. Ragupathy, P., Vasan, H.N., and Munichandraiah, N., *Synthesis and Characterization of Nano-MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor Studies*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(1): p. A34-A40.
18. Atkins, P.W., De Paula, J., Mottet, M., and Toullec, J., *Chimie physique*, 2008, De Boeck Supérieur.
19. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4).
20. Wang, G., Sun, G., Zhou, Z., Liu, J., Wang, Q., Wang, S., Guo, J., Yang, S., Xin, Q., and Yi, B., *Performance Improvement in Direct Methanol Fuel Cell Cathode Using High Mesoporous Area Catalyst Support*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(1): p. A12-A16.
21. Ying, J., Lei, M., Jiang, C., Wan, C., He, X., Li, J., Wang, L., and Ren, J., *Preparation and characterization of high-density spherical Li_{0.97}Cr_{0.01}FePO₄/C cathode material for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(1): p. 543-549.

22. Wang, H.-Q., Li, Z.-S., Huang, Y.-G., Li, Q.-Y., and Wang, X.-Y., *A novel hybrid supercapacitor based on spherical activated carbon and spherical MnO₂ in a non-aqueous electrolyte*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(19): p. 3883-3889.

Chapitre 6 : Conclusion

6.1. Conclusions générales

Des électrodes à base de MnO_2 dans des liquides ioniques protiques ont donné des valeurs de capacitance spécifique améliorées comparées à celles obtenues jusqu'à présent avec ce type d'électrolyte. Des films minces ont été choisis afin de contourner la limitation imposée par la faible conductivité du matériau et obtenir ainsi de valeurs de capacitance spécifique maximales. En outre, le fait d'utiliser un substrat à base de verre conducteur (ITO) ainsi que des techniques de UV-Vis in situ, ont permis de suivre le changement de l'état d'oxydation de l'oxyde qui est à l'origine du phénomène de pseudocapacitance.

Le chapitre 4 a montré qu'une des façons d'augmenter la faible conductivité des liquides ioniques est l'utilisation des mélanges avec l'acétonitrile. A cet effet, des électrodes à base de MnO_2 sous forme de films minces ont été testées à différentes vitesses de balayage (5 à 100 mV/s). Cette approche contribue à une amélioration des valeurs de capacitance spécifique obtenues.

Une des applications possibles de ce type d'électrode est leur utilisation dans des supercapacités. Une supercapacité hybride a été assemblée et testée en PIL. Des mélanges composites de MnO_2 et carbone ont été utilisés à cause de la faible conductivité du matériau, propriété qui pourrait être améliorée en utilisant le carbone conducteur sous différentes morphologies et proportions dans les mélanges composites. D'après les résultats obtenus, un tel dispositif est envisageable en utilisant un liquide ionique protique comme électrolyte. Une telle application des PIL permettrait notamment d'augmenter la température maximale d'opération des supercapacités électrochimiques.

6.2. Travaux futurs

Les résultats obtenus démontrent que les liquides ioniques protiques sont effectivement des électrolytes envisageables pour leur application pratique dans une supercapacité pseudocapacitive. Le MnO_2 se présente une fois de plus comme une très bonne alternative pour des raisons déjà largement mentionnées dans les chapitres précédents.

Malgré des résultats prometteurs obtenus, il reste encore du travail à faire. En effet, au niveau des mélanges de liquides ioniques/ACN une série complète des tests physico-chimiques serait envisageable afin de mieux caractériser ces mélanges ainsi que d'essayer des autres solvants organiques qui puissent donner de valeurs de capacitance spécifique supérieures en améliorant la faible conductivité de liquides ioniques étudiés.

Du côté des supercapacités, des études plus approfondies traitant sur l'effet de l'addition de différents types de carbone sur la capacitance spécifique via l'amélioration de la faible conductivité du MnO_2 , sont en cours présentement. De cette façon, des supercapacités plus efficaces en termes de puissance et d'énergie spécifiques seront obtenues. En outre, de tests à haute cyclage sont envisagés afin de déterminer la durée de vie des tels dispositifs.

Finalement, la synthèse d'une nouvelle série de liquides ioniques protiques, compatibles avec le MnO_2 , afin d'éclaircir les relations structure-propriétés serait de grande pertinence. Ainsi, ces nouvelles séries offriront une nouvelle et ample voie de recherche scientifique.

Tous ces travaux constituent la suite de ce projet de maîtrise.