

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MOLÉCULES, MATIÈRES ET MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Carbon/MnO₂ Nanocomposites
Prepared by Chemical Grafting: Synthesis,
Characterization and Electrochemical Performance

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux

Spécialité : Electrochimie

Présentée

et soutenue publiquement par

Claudia RAMIREZ CASTRO

Le 25 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	<i>Dominique GUYOMARD</i>	<i>Directeur de Recherche CNRS, IMN</i>
Rapporteurs	<i>Frédéric FAVIER</i> <i>Patrice SIMON</i>	<i>Chargé de Recherche CNRS, ICGM</i> <i>Professeur, Université Paul Sabatier</i>
Examineurs	<i>Daniel BELANGER</i> <i>Laurence ATHOUËL</i> <i>Richard RETOUX</i>	<i>Professeur, UQAM Canada</i> <i>Maître de Conférences, Université de Nantes</i> <i>Ingénieur Recherche CNRS, ENSICAen</i>

Directeur de thèse : Thierry BROUSSE

Co-directeur de thèse : Olivier CROSNIER

Carbone/MnO₂ Nanocomposites Préparés par Greffage Chimique: Synthèse, Caractérisations et Performances Electrochimiques

Résumé en français :

Les condensateurs électrochimiques sont des dispositifs de stockage de l'énergie qui ont récemment attiré beaucoup d'attention car ils peuvent compléter ou remplacer les batteries dans plusieurs applications. L'un des défis principaux est le développement et l'amélioration des différentes composantes du dispositif (électrolyte, séparateur et matériaux d'électrode). Parmi ces derniers, le dioxyde de manganèse (MnO₂) a été largement étudié en raison de son faible coût, sa faible toxicité et de ses propriétés électrochimiques prometteuses. Cependant, sa faible conductivité électrique reste un problème pour des applications de haute puissance. Dans le but d'améliorer les performances de MnO₂, le pontage de ce matériau au carbone par un groupement phényle par la technique de la chimie de diazonium est proposé. Le pontage carbone/MnO₂ a été réalisé sur différents formes cristallographiques de MnO₂. Une structure très désordonnée, avec une forte concentration de défauts de réseau et des sites actifs, offre les meilleures conditions pour obtenir un lien chimique entre les matériaux étudiés. Les expériences électrochimiques montrent une amélioration des performances de MnO₂ ponté au carbone en termes de densité de puissance, grâce à un meilleur transfert d'électrons dans le matériau composite, même si, en termes de stabilité du cyclage, une perte précoce de la capacité du matériau ponté se produit. Cette approche originale offre de nouvelles perspectives dans l'amélioration du comportement électrochimique des matériaux utilisés dans les dispositifs de stockage de l'énergie.

Mots-clés : Supercondensateurs, pseudocapacitance, dioxyde de manganèse, diazonium

Carbon/MnO₂ Nanocomposites Prepared by Chemical Grafting: Synthesis, Characterizations and Performance

Résumé en anglais:

Electrochemical capacitors (ECs) are energy storage devices which have recently attracted much attention since they can complement or replace batteries in several applications. One of the main challenges is the development and improvement of the different components of the device (electrode material, electrolyte and separator). As electrode material in ECs, manganese dioxide (MnO₂) has been extensively studied in the last decade due to its low cost, low toxicity and its promising electrochemical properties, however, its low electrical conductivity remains a problem in high power applications. Here, in an attempt to improve the performance of MnO₂, the bridging of this material to carbon through a phenyl group by the diazonium chemistry technique is proposed. For this purpose, different crystallographic forms of MnO₂ were studied and characterized. The bridging of carbon and MnO₂ was successful and the results show that the nature of MnO₂ is extremely important. A highly disordered structure results in a high concentration of lattice defects and active sites, thus giving the best conditions to get a chemical link between the studied materials. The electrochemical experiments show an improvement in the performance of bridged MnO₂ and carbon in terms of power density, due to a better electron transfer through the composite material. In terms of cycling stability, an early loss in the capacity retention of the bridged material upon cycling occurs and can be attributed to the phenyl group which links MnO₂ and carbon. This original approach offers new perspectives in the improvement of the electrochemical behaviour of materials used in energy storage devices.

Keywords: Electrochemical capacitors, pseudocapacitance, manganese oxide, chemical grafting by diazonium chemistry

Agradecimientos

La autora desea agradecer a todas las personas que de una forma directa o indirecta contribuyeron para que este manuscrito pudiese ver la luz del día.

Esta tesis fue realizada en el Instituto de Materiales Jean Rouxel en el grupo de trabajo de Almacenamiento y Conversion de la Energia Electroquimica (ST2E por sus siglas en Francés) bajo la direccion de Dominique Guyomard. El financiamiento para este trabajo fue otorgado por El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (CONACYT) asi como por parte del Gobierno Francés. Mi mas sincero reconocimiento a ambas instituciones por su apoyo economico y profesional.

Agradezco igualmente a los miembros del jurado Sr. Frederic FAVIER y Sr. Patrice SIMON por haber aceptado ser examinadores del manuscrito de tesis, al igual que al Sr. Daniel BELANGER por formar parte del jurado, asi como a la Srta. Laurence ATHOUEL y al Sr. Richard RETOUX por haber aceptado ser miembros invitados jurado. Las contribuciones de cada uno de ustedes han ayudado al enriquecimiento de este trabajo.

Quiero agradecer de una forma especial al Sr. Dominique Guyomard por haber sido presidente de este jurado de tesis asi que todo su apoyo como jefe del equipo ST2E.

Este trabajo de tesis no hubiese sido posible sin dos personas las cuales merecen todo mi reconocimiento, agradecimietno, respeto y admiracion; Thierry BROUSSE director de esta tesis y al Sr. Olivier CROSNIER co-director. Thierry te agradezco por tu confianza y apoyo a lo largo de esta tesis “palomito mio de mi corazon!!!”. Olivier hubiera estado perdida sin todos tus conocimientos y sin esos experimentos del viernes en la tarde “ay ay ay!!!”. Probablemente debi de haberme dado a la tarea de darles algunos cursillos de espagnol.

Quisiera agradecer al Sr. Fanch GUILLOU, Sr. Dominique LAFON, Sr. Yann BORJON-PIRON, Sr. Jonathan HAMON asi como el Sr. Vincent FERNANDEZ por toda su ayuda en la realizacion y caracterizacion de todo mi trabajo. Un especial agradecimiento

al Sr. Richard RETOUX , excelente persona y microscopista que me abrio una puerta muy importante para poder llegar a uan bella conclusion dentro de este trabajo.

Dentro de todo este grupo de personas, tuve la oportunidad de trabajar de cerca con dos “drôle de dames”; Laurence, no solo me enseñaste cosas con respecto al oxido de manganeso y el microelectrodo, sino que aprendi que la vida es para vivirse y disfrutarse siempre con una sonrisa. Y Camille... Empezaste siendo una chica a la que debia mostrarle una sintesis y terminaste siendo una pequegna hermana con el corazon y la sabiduria de una gran persona.

Tuve la oportunidad de compartir la oficina con muchas personas entre ellas Julien, Jing Tao y Boubaker, gracias por todas las risas, discusiones en chino, arabe, espagnol y frances.

Alexander disfrute mucho el tiempo que compartimos esa oficina-chatarrería.

Y mi ultima y no menos importante colloc... Marion, probablemente hemos compartido el momento mas dificil en la vida de un doctorante, el periodo de la redaccion y me alegro porque todos esos momentos cansacio y fastidio, nos permitieron conocernos y entablas una amistad intragnable. Tu siempre seras la colloc de mi corazon.

Muchas gracias a toda las gente que es parte de este lab y que me brindo su amistad y ayuda a través de este trabajo; Caroline, Philippe, Franck, Fred, Pascal, Rene, Yves, Emmanuel, Don, Magali, Yann, Stephane, Julie, Renaud, Arnaud, Martin, Cédric, Moozy asi como Hervé.

Para terminar quiero agradecer a mi familia la cual ha creido en mi y me permitio de estirar mis alas y volar para alcanzar mis suegno.

Table of Contents

GENERAL INTRODUCTION	1
CHAPTER II - INTRODUCTION	5
II.1 ELECTROCHEMICAL CAPACITORS.....	5
II.1.1 Double Layer Capacitance.....	10
II.1.2 Pseudocapacitance.....	14
II.2 MANGANESE OXIDE.....	21
II.2.1 Amorphous Manganese Oxide.....	24
II.2.2 Crystalline Forms of Manganese Oxide.....	24
II.3 GRAFTING BY DIAZONIUM CHEMISTRY.....	29
CHAPTER III - MATERIALS, METHODS AND CHARACTERIZATION TECHNIQUES	35
III.1 CHARACTERIZATION TECHNIQUES.....	35
III.1.1 Structural Characterizations.....	35
III.1.2 Morphology.....	37
III.1.3 Surface Composition.....	38
III.1.4 Thermal Analysis.....	39
III.2 PRECURSOR MATERIALS.....	40
III.2.1 Carbon.....	40
III.2.2 Manganese Oxide.....	42
III.3 CHEMICAL GRAFTING BY DIAZONIUM CHEMISTRY.....	63
III.3.1 Grafting of Aminophenyl Groups onto Carbon.....	63
III.3.2 Bridging Manganese Oxide and Carbon through a Phenyl Group.....	64
III.4 ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE.....	65
III.4.1 Electrode Preparation.....	65
III.4.2 Electrochemical Cell.....	66
III.4.3 Cycling Conditions and Parameters.....	67
CHAPTER IV - BRIDGING MANGANESE OXIDE AND CARBON THROUGH A PHENYL GROUP	69
IV.1 GRAFTING OF AMINOPHENYL GROUPS ONTO A CARBON SURFACE.....	69
IV.2 BRIDGING MANGANESE OXIDE PARTICLES AND CARBON PARTICLES THROUGH A PHENYL GROUP.....	77
IV.2.1 Birnessite.....	77
IV.2.2 Cryptomelane.....	79
IV.2.3 Amorphous Manganese Oxide.....	82
IV.2.4 Comparison between birnessite, cryptomelane and MnO ₂ am.....	94
CHAPTER V - ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF BRIDGED MANGANESE OXIDE AND CARBON	97

V.1 CARBON	97
V.2 BIRNESSITE.....	103
V.3 CRYPTOMELANE.....	105
V.4 AMORPHOUS MANGANESE OXIDE	114
V.5 SUMMARY OF THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF BIRNESSITE, CRYPTOMELANE AND AMORPHOUS MANGANESE OXIDE.....	125
CHAPTER VI - CONCLUSION AND PERSPECTIVES.....	129
CHAPTER VII - RESUME.....	132
VII.2 RESULTATS	166
CHAPTER VIII - BIBLIOGRAPHY	216

General Introduction

Nowadays, mankind is facing an ever growing demand for energy, due to increasing energy consumption which is reaching levels never imagined only a few decades ago. Fossil fuels will not be able to sustain this demand in the near future. This has triggered the use of an increasing part of renewable energies: wind, sun, water, etc. However, these energies are intermittent per nature which means that they are not continuously providing electricity to the consumers. One way to overcome this problem is the use of electrochemical energy storage devices such as batteries or electrochemical capacitors (ECs), also called supercapacitors. This solution is also a good means to lower green house effect gases since renewable energies coupled with energy storage devices emit few or almost no CO₂.

The use of huge batteries or ECs dedicated to energy storage on a large scale is concomitant to an increase in the energy stored in these devices. This also addresses the safety issue since most performing devices are operated with organic based solvents for the electrolyte, which, is probably the main reason for the moderate implementation of large batteries or ECs stacks together with renewable energies, and the use of less performing aqueous based systems such as lead-acid batteries for example. In addition to safety problems, the cost of lithium ion batteries or ECs is much higher than for aqueous based devices mostly because of the water free environment needed to assemble the cells in the case of organic based devices. In addition, a better shielding of the devices as well as more accurate electronic management is required in order to control the safety of the devices.

This is probably the reason why there are still impressive research efforts dedicated to aqueous based energy storage systems. Researchers in that field are trying to overcome the limits of current batteries and supercapacitors by increasing the capacity or capacitance of electrode materials, by increasing the cell voltage trying to enlarge the electrochemical stability window of the solvent, and finally to improve energy and

power densities of the aqueous based devices. This is done in order to achieve energy and power densities at least close to that of organic based devices, with fair cyclability and low production costs.

The ST2E team (Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie) at Institut des Matériaux Jean Rouxel is dedicated to the research & development of innovative materials and devices for energy storage. The studies on aqueous based electrochemical capacitors have been initiated in collaboration with Prof. Daniel Bélanger at UQAM (Université du Québec à Montréal) in 2001. They have led to more than 20 papers on MnO₂ based ECs throughout different projects: CAPRYS (CNRS), ABHYS (ANR), etc.. These projects have led to the maturity of carbon/MnO₂ asymmetric (hybrid) supercapacitors with optimized energy density (10 Wh/kg), cycling ability (over 200000 cycles), increased safety (use of LiNO₃ in water as the electrolyte) and temperature operation (-28 to +100 °C).

One remaining problem with the carbon/MnO₂ asymmetric device is the power capability which is hindered by MnO₂ based electrodes. Indeed, manganese dioxide is a poor electronic conductor which is detrimental to the overall electronic conductivity of the device and which contributes to high equivalent series resistance (ESR).

Many studies now aim at enhancing the electronic conductivity and subsequently the power density of carbon/MnO₂ ECs by engineering the MnO₂ based electrodes. Strategies include the addition of different conductive agents (carbon nanotubes, graphene, conducting polymers) or the design of the electrode (MnO₂ coated on current collectors, etc...).

In this manuscript, an innovating technique is described for designing MnO₂ based electrodes. It is based on the achievement of an intimate contact between manganese dioxide particles and carbon particles using diazonium chemistry.

Four main chapters describing from the principles and current status of ECs investigation up to the synthesis, characterization and electrochemical experiments of

this carbon/MnO₂ material are presented. At the end, a conclusion summarizing the main facts and perspectives for future work are proposed.

The first chapter of this manuscript is dedicated to the basics on pseudocapacitive materials and the state of the art on MnO₂ based electrodes. Also, the principles and applications of diazonium chemistry on the synthesis of new materials is exposed.

In chapter II, the materials, methods and characterization techniques used here are described. In an attempt to establish the different characteristics in the MnO₂ substrate to achieve an intimate contact with carbon, three crystalline forms of manganese oxide (amorphous manganese oxide, birnessite and cryptomelane) were studied and their structural, morphological and chemical characterization are described in this chapter.

Chapter III is dedicated to the characterization of the carbon/MnO₂ composites; by two main techniques: Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Even though, the TEM technique has not often been used in the characterization of materials modified by diazonium chemistry, its importance is evidenced and discussed in this section.

Electrochemical tests are presented in chapter IV. Two different ratios of MnO₂/carbon composites were tested with the objective of observing the influence of carbon on the materials electrochemical performance. Cyclic voltammograms, scan rate response and long term cycling were performed with the aim of observing the pseudocapacitive behavior, the improvement in power capability and the stability during cycling respectively.

As a general conclusion, the importance in the structure of manganese oxide for being bridged to carbon particles by diazonium chemistry will be highlighted. Also, the improvement in the electrochemical performance of manganese oxide in terms of power capability as well as the possibility for new directions of this innovative approach will be discussed.

Chapter II – Introduction

II.1 Electrochemical Capacitors

Electrochemical capacitors (ECs), also known as supercapacitors or ultracapacitors, are energy storage devices which comprise two electrodes immersed in an electrolyte with a separator between the electrodes [1]. The interest in ECs is principally due to their high power density (10 kW kg^{-1}), excellent reversibility (90-95 % or higher), long cycle life ($>100\,000$ cycles), fast charge/discharge rates (< 1 second) as well as operation in an extended temperature range (-40 to 100 °C) [2,3,4,5].

Electrochemical capacitors fill the gap between batteries and conventional capacitors in terms of energy and power density [6]; typically, they exhibit 20 to 200 times greater capacitance per unit volume or mass than conventional capacitors, and have a higher power density than batteries.

Figure II-1 shows the Ragone plot [5] where the specific energy and specific power for the most important energy storage systems are exhibited.

ECs can be used in a large variety of applications, including consumer electronics, memory back-up systems, industrial power, energy management, public transportation and military devices [2]. They also have an important role in complementing batteries in hybrid electric vehicles to transiently provide high power, such as boosting the battery in the vehicle to provide the necessary power for acceleration, and additionally allow for recuperation of brake energy and regenerative braking [6,7]. In all cases, hybrid electric systems, as enabled by energy storage with ECs, can provide significant energy/fuel savings and reduction in harmful gas emissions [8].

Today several companies such as Maxwell Technologies, Batscap, APowerCap Technologies, Inc. (APCT), WIMA, Siemens and several others invest worldwide in electrochemical capacitor development.

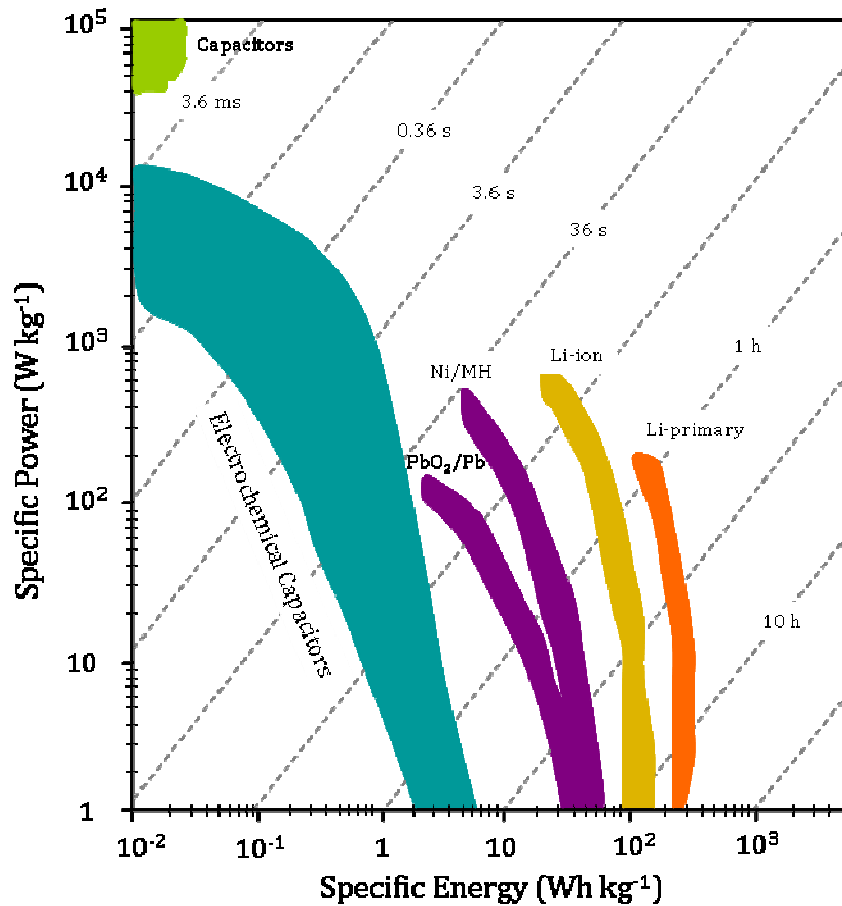


Figure II-1. Ragone Plot [5]

Electrochemical capacitors can store energy by two different mechanisms 1) double layer which arises from the charge separation at the electrode/electrolyte interface [9,3] and 2) so-called pseudocapacitance phenomena where fast and reversible faradaic reactions take place [10]. Because this mechanism involves electron-transfer reactions and is not strictly limited to the electrode/electrolyte interface, materials exhibiting pseudocapacitance can provide as much as one order of magnitude higher energy densities than double-layer capacitors [8].

Double layer capacitance and pseudocapacitance charge storage mechanisms are complementary, in the sense that the former is ideal for high power needs while the latter provides significantly higher energy densities [8]. Generally, one of the storage phenomenon occupies the leading position and the other is relatively weak [3].

A comprehensive discussion of the two mechanisms is presented later in this chapter.

A capacitor subjected to a cyclic regime of linear potential change with time at a rate of $dV/dt=s$ generates a response current $\pm I=C (\pm s)$. This procedure provides a convenient and sensitive method for the characterization of both double-layer and pseudocapacitance behaviour of electrochemical capacitors. Under conditions where the response is reversible to positive and negative-moving sweeps, the resulting voltammogram for one direction of potential sweep is the *mirror image* of that generated for the opposite direction of the sweep, provided there is no involvement of diffusion. This is a useful criterion for reversibility in capacitative or pseudocapacitative charge and discharge processes and is a fundamental characteristic of pure capacitive behaviour [11].

It should be mentioned that in the case of diffusion control, the cyclic voltammogram is not a pure mirror image due to the different potentials required for the anodic and cathodic sweeps to establish given concentration gradients in the boundary diffusion layer that lead to the same diffusion-controlled currents [11].

The capacitance (C) of an electrode can be calculated by the equation

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I}{(dV/dt)}$$

Where Q is the charge of the electrode, V is potential, and I is instantaneous current.

For systems involving faradaic reactions as well as double layer effects, an operational definition of an effective capacitance requires the specification of a practical range of potential in which charge transfer reactions are reversible and do not cause deterioration of the electrode during cycling. For practical purposes, the capacitance C may be reported as an average value of C and does not depend greatly on the nature of the experiment and does not change significantly upon cycling.

If the current is expressed as a current density based on superficial or geometric electrode area, then C would be expressed in units of Farads/area units. With dispersed or nanoparticulated electrode materials, it is more common to report specific capacitance, which has units of Farads/mass of active material.

For a CV with the rectangular shape characteristic of a capacitive behaviour, the current is nearly constant over most of the potential range and has the sign of the potential-time derivative, which confirms the equation. The average specific capacitance of the electrode is calculated using half of the integrated area between the curves of the CV within the potential range established and then dividing by the mass of active material in the electrode or by the electrode area [10].

Some of the main performance characterization of ECs devices consists in:

- Evaluation of the specific capacitance as a function of charge/discharge rates employing cyclic voltammetry and constant current charging curves,
- Examination of reversibility, energy efficiency (specific energy) and conductivity,
- Ragone Plot.

The critical components of ECs includes the electrodes, electrolytes and the separator. The characteristics of electrode materials for EC applications include high cyclability, long term cycling, long term stability, high surface areas and resistance to electrochemical oxidation/reduction. Among the materials that have been studied as electrodes for ECs are carbonaceous materials, metal oxides, nitrides and polymers. Figure I-2, summarizes all materials tested as electrode material for ECs and their specific capacitance values.

In the next sections of this chapter, a detailed description of these materials will be offered.

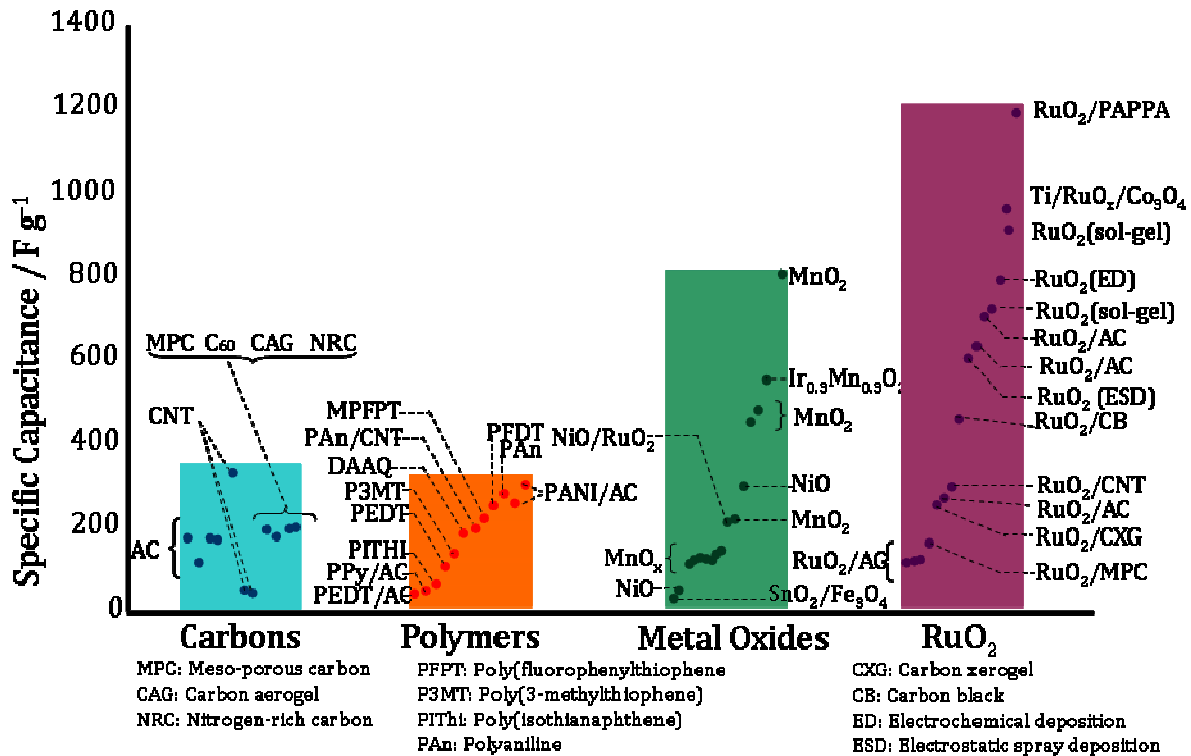


Figure II-2. Materials tested as electrode materials in electrochemical capacitors adapted from [27]

Another important factor to be considered in ECs is the choice of the electrolyte since it determines the performance metrics as well as it can limit the life time of the device [12].

An ideal electrolyte would exhibit i) high ionic conductivity; ii) chemical and electrochemical stability; iii) a wide operating voltage window; iv) low volatility and flammability; v) the ability to exhibit the properties mentioned above over a wide temperature range (-30 – 100 °C); vi) low toxicity and production from renewable and sustainable methods; vii) low cost [7].

Even though achieving all these characteristics in one electrolyte is a difficult task, some of these features have been found in either organic or aqueous electrolytes as well as in room temperature ionic liquids.

Organic electrolytes are characterized by higher achievable voltages than aqueous electrolytes. Since the energy of ECs is proportional to the square of the operating

voltage, organic electrolytes are being employed in many commercial EDLCs. Typically, the cell floating voltage is 2.5 V with the possibility to increase the voltage for a short time to 2.7 V [7]. Acetonitrile and organic carbonates containing quaternary alkyl ammonium salts are the most widely used organic solvents as electrolytes. On the other hand, they have a significant higher specific resistance; compared to a concentrated aqueous electrolyte the resistance increases by a factor of at least 20 to 50. Thus, it affects the equivalent distribution resistance of the porous layer and consequently reduces the maximum power.

For aqueous electrolytes, acid, alkaline and neutral electrolytes are used due to the advantageously high conductivity (0.8 Scm^{-1} in H_2SO_4) and the proton transport mechanism; also, their cost is usually much lower than that of organic electrolytes [12,13]. However, the cell voltage limit of the ECs in aqueous electrolytes (about 1 V) reduces the available energy compared to organic electrolytes.

Ionic liquids (IL) are promising electrolytes in ECs, especially in double layer capacitors, due to their enhanced electrochemical window (5.5 V), stability, non-flammable and non-volatile properties [14]. Furthermore, their physical and chemical properties can be tuned by varying the anion/cation combination [15]. The principal challenge in IL for being used as electrolyte in ECs applications is to design solvent-free IL electrolytes that match their properties with conductivity at least as high as 10^{-3} to 10^{-1} Scm^{-1} in a wide-duty temperature range from -30 to $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [16]. Even though the interest in ILs as electrolytes in ECs is constantly increasing, their application in commercial devices is still limited due to their cost.

II.1.1 Double Layer Capacitance

Double layer capacitance arises from the potential dependence of the surface density of charges stored electrostatically at the interfaces (electrode/electrolyte) of the capacitor electrodes. On the electrochemical capacitor electrodes, the accumulated charge is a combination of an excess or a deficit of conduction band electrons at or in the near surface region of the interface, together with counterbalancing charge densities of accumulated cations or anions of the electrolyte on the solution side of the double layer

at the electrode interfaces [11]. The EC devices which store energy by this mechanism are known as Electrical Double Layer Capacitors (EDLCs) [8,17].

Due to the nature of the storage mechanism, there is no electrochemical kinetic limitation though polarization resistance and the surface storage mechanism allow very fast energy uptake and delivery, having a response time in both charge and discharge operation of about 1 second. Also, one of the most interesting characteristic of EDLCs is their practically unlimited cycle life [5,17].

The interfacial specific double layer capacitance at electrode interfaces usually depends appreciably on the electrode potential, the physicochemical nature of the electrode surface as well as the nature of the electrolyte, more specifically, the electron donor number of the solvent and its solvating power for anions and cations [18].

Electrode materials in EDLC

Because double layer capacitance is an interface phenomenon, the key on achieving a high energy density relies on using high specific surface area electrodes [5]; carbonaceous materials have proved to satisfy the requirements for this application, with also a unique combination of chemical and physical properties, namely [19]:

- High conductivity,
- High surface area range (1 to > 2000 m²/g),
- Good corrosion resistance,
- High temperature stability,
- Controlled pore structure,
- Processability and compatibility in composite materials,
- Relatively low cost.

Many different carbon forms can be used as active materials in EDLC electrodes, some of them are:

Activated carbon: this is the most widely used material today, because of its high surface area and low cost [5]. Activated carbon is obtained from carbon-rich organic precursors by carbonization in inert atmosphere with subsequent oxidation in CO₂,

water vapour or KOH to increase the surface area and the pore volume [5]. Some of the natural sources to obtain activated carbon are frited shells like coconuts, wood, pitch, coke, or from synthetic precursors such as selected polymers [20]. Activated carbons exhibit a surface area in the order of 1000-2000 m²/g with a random distribution of micro (< 2 nm), meso (2-50 nm) and macropores (> 50 nm) where 100 to 200 F/g can be reached in organic (operating cell voltage of 2.7 V) and aqueous electrolytes (operating cell voltage of 0.9 V) respectively [20, 21].

Carbon aerogels: carbon aerogels are highly porous materials prepared by the pyrolysis of carbon aerogels. They are usually synthesized by the poly-condensation of resorcinol and formaldehyde, via a sol-gel process, and subsequent pyrolysis [19]. These carbons have high porosity, high surface area (400 to 1000 m²/g), uniform pore size (mostly between 2 and 50 nm) and high density. Due to this ordered and interconnected pore structure, power capabilities of carbon aerogel-based electrodes are generally high. However, specific capacitance in the range of 50 to 100 F/g for organic and aqueous electrolytes, respectively, limits the useable energy density of these materials [20,21].

Carbon nanotubes: Carbon nanotubes (CNTs) are produced by the catalytic decomposition of certain hydrocarbons. The nanoscale tubular morphology of these materials can offer a unique combination of low electrical resistivity and high porosity in a readily accessible structure [19]. The specific capacitance of CNTs is highly dependent on the morphology and purity of the materials. Values between 15 to 50 F/g with surface areas in the order of 120 to 400 m²/g have been reported for CNTs. Both, single-walled (SWNTs) and multi-walled (MWNTs) nanotubes have been studied as electrode materials in both aqueous and organic electrolytes [19,20,21].

Graphene: Graphene is a single atomic-layer of carbon in a hexagonal structure [22]. Graphene have an ultra-low resistivity for electron transport (10⁻⁶Ωcm) and a high surface area (2630 m²/g). These characteristics had made of graphene a promising material for EDLC. Chemical vapour deposition is considered the best technique for prepare high-quality graphene films. The specific capacitance values measured for graphene are around 100 to 300 F/g depending on the electrolyte.

During the development of double layer carbon capacitors based on high area carbon powders, a fraction of the capacitance was pseudocapacitive in nature due to Faradaic reactivity of the surface oxygen functionalities such as quinonoid or aldehydic groups [11]. The extent of Faradaic capacitance lies in the range 1 to 5 % of their total capacitance value.

Due to this observation, the introduction of heteroatoms such as nitrogen on the surface of carbon-based electrode material in ECs has been reported. As a result, the electrochemical interfacial state of the carbon surface and its double-layer properties that include: wettability, point of zero charge, electrical contact resistance, adsorption of ions (capacitance) and self-discharge characteristics [19] have been influenced. Also, the energy stored in these systems is due to the double layer as well as the pseudocapacitance phenomena.

Capacitance and Pore Size

One of the key issues in designing nanostructured carbons as electrode material in EDLCs is the understanding of the relationship between the electrolyte ion size and the carbon pore size. Initial research on activated carbon was directed towards increasing the pore volume by developing high surface area, however, no linear relationship between the specific surface area and the capacitance could be established for activated carbons with different pore sizes in various electrolytes [5,20]. In 2006 Chmiola and co-workers [23] demonstrated the charge storage in pores smaller than the size of solvated electrolyte ions using carbide-derived carbons. They found that the normalized capacitance decreases with decreasing pore size until a critical value close to 1 nm, and then sharply increases when the pore size approaches the ion size. The proposed explanation to this is the partial or complete removal of the solvation shell to allow the ions to access to micropores and consequently improving the capacitance [5]. Even though this result is very interesting and can define the next generation of EDLCs. A better understanding of the charge storage mechanism in subnanometer pores is necessary to create new opportunities for EDLC applications.

Electrolytes in EDLCs

In the field of EDLCs, the solvent of the electrolyte is not involved in the charge storage mechanism and therefore does not limit the choice of solvents. However, a major interest has been developed in the use of non-aqueous electrolyte solutions (such as acetonitrile or organic carbonates) rather than aqueous ones, owing to the substantially higher operating voltage that can be achieved [8,11]. The energy density of a capacitor is

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

where C is the specific capacitance of an individual electrode and V is the operating voltage of the cell. To maximize energy and take advantage of the square dependency of the voltage term, the use of non-aqueous electrolytes provides operating voltages up to ~3 V. They are preferentially used with respect to aqueous electrolytes with an operating voltage of ~1.0 V. In non-aqueous electrolytes, the energy density is about 8.5 times higher than for systems with aqueous solvent as electrolyte [8,18]. Even though ionic liquids have been proposed as electrolytes in EDLCs, their high cost and modest conductivity limits their use [24].

II.1.2 Pseudocapacitance

The pseudocapacitance arises from fast and reversible faradaic redox reactions occurring at or near to the electrode surface over an appropriate range of potential without any bulk phase transformation [10,25]. This phenomenon proceeds in several one-electron stages and a broad range of significant capacitance values arises over the operating voltage range [11]. The cyclic voltammetry behaviour of pseudocapacitive materials exhibits the shape corresponding to the response of a capacitor. In addition, the reversibility of these systems is excellent with a cycle life over several hundred-thousand cycles [18].

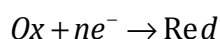
The electrons involved in the Faradaic process are transferred to or from valence-electron states (orbitals) of the redox cathode or anode reagent and they may arrive in or depart from the conduction band states of the electronically conducting support material [25].

Pseudocapacitance arises at electrode surfaces where a completely different charge storage mechanism applies. Its origin is Faradaic, involving the passage of charges across the double layer, as in batteries charging or discharging, but capacitance arises because of the special relation that can originate for thermodynamic reasons between the extent of charge acceptance (Δq) and the change of potential (ΔV), so that the derivative $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ or dq/qV , which is equivalent to a capacitance, can be formulated and experimentally measured by dc, ac or transient techniques [11].

As mentioned before, the energy stored by pseudocapacitance is as much as an order of magnitude greater than that of the double layer mechanism. Nevertheless, the kinetics of pseudocapacitive reactions can be significantly slower than for capacitive processes due to the electrolyte diffusion in the solid host lattice [8,11].

The processes associated with pseudocapacitance are:

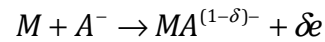
1) The exchange of charges across the double layer, rather than a static separation of charges across a finite distance, resulting in oxidation/reduction reactions



The charge, ne^- , exchanged during this reaction, and the energy storage is analogous to that of a battery. Also, because of redox reactions, pseudocapacitive materials often suffer from a lack of stability during cycling. Even though a redox process is exhibited in pseudocapacitance as in batteries, it is fundamental to understand the difference between the two faradaic behaviours. In the case of the pseudocapacitance, the charging and discharging processes are quite reversible over an appreciable voltage range and significantly, then, the anodic and cathodic voltammograms are almost mirror images of one another, as they are for a pure capacitance. In contrast, the voltammograms for a battery-type bulk electrode material are not a mirror image [18].

2) The second process is associated with the surface adsorption of ions from the electrolyte. The effect occurs when the adsorption is not only electrostatic in origin, but

also depends on some specific electronic interaction between the ion-valence electrons and the electrode-surface orbitals [11]. Such effects are usually accompanied by a partial transfer of charge;



The electrosorption reaction of A^{-} anions at the surface on an electrode, and the quantity δe are related to the electrosorption valence [3].

The electroactive materials used in pseudocapacitors must present three characteristics; high capacitance, scan rate response and cyclability sustaining short- and long-term pulse power [26]. The electroactive materials where pseudocapacitance phenomenon have been observed includes the transition metal oxides, conductive nitrides and conducting polymers [11].

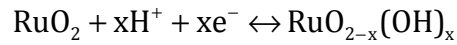
Transition Metal Oxides

Some transition metal oxides, RuO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 , are considered to be the best candidate materials for ECs due to their high specific capacitance coupled with very low resistance which results in a high specific power [3], these characteristics make them very interesting in commercial applications.

One of the most widely investigated metal oxides is hydrous ruthenium oxide ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) because of its high theoretical specific capacitance (1358 F/g) and high electrical conductivity ($3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$) [27].

Prepared by the sol-gel method and annealed at low temperature ($<150^\circ\text{C}$), $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ exhibits high specific capacitance values in the order of 720 F/g in acidic solution [28], this value is associated with redox reactions that go beyond the surface and involve the bulk of the material [10]. Also, the symmetry of cyclic voltammetry curves improved significantly at high voltage scan rates due to reversible oxidation/reduction through electrochemical protonation.

The charge storage mechanism of RuO₂ comprises fast and reversible electron transfers together with an electro-adsorption of protons at the surface of RuO₂ particles, according to:



Where the Ru oxidation states change from (II) up to (IV). The continuous change of x (where $0 \leq x \leq 2$) during proton insertion or de-insertion occurs over a potential window of about 1.2 V and leads to a pseudocapacitive behaviour as depicted on Figure II-3 [11]. Trasatti and co-workers [29] suggest the possible involvement, albeit in surface regions of RuO₂ structures, of higher states of oxidation of Ru in the oxide film, up to VII in alkaline solutions. Under such conditions, in alkalies, soluble ruthenates can be formed. Such high oxidation states at the oxide surface are associated with anodic O₂ evolution from water via intermediate states of Ru ions acting as mediators.

Despite this extraordinary performance, several limitations are present in this material: the high material cost of RuO₂•xH₂O, its high capacitance and large potential window causes depletion of the electrolyte, and the rapid decrease of power density observed at high charge/discharge rates. These limitations make the material inadequate for widespread commercial applications and only useful to niche markets [30].

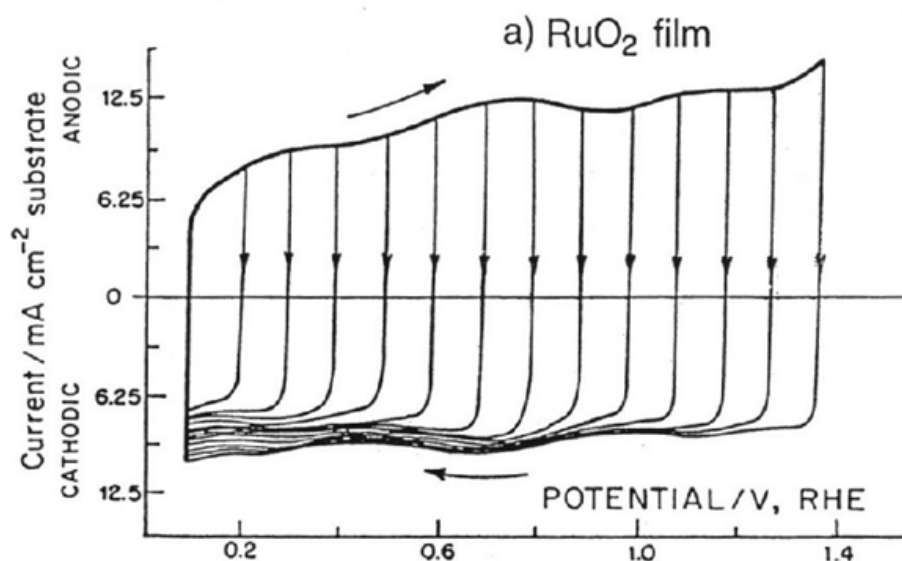


Figure II-3. Cyclic voltammogram of RuO₂ in 1M H₂SO₄ [11]

Consequently, less costly alternative materials have been investigated. To this end, materials such as MnO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , V_2O_5 and NiO are currently being studied [3,5,6,12,31]. The research efforts are focused on compounds providing high cyclability and capacitance. Nevertheless, to date, none have exhibited performance comparable to hydrous RuO_2 .

Manganese oxide (MnO_2) is considered as one of the best candidate to replace ruthenium oxide in ECs applications due to its cost and electrochemical properties [32]. The values of specific capacitance reported in the literature for MnO_2 are usually in the range of 100 to 1380 F/g [33] depending in the synthesis procedure as well as the process for the electrode elaboration. Since the main purpose of this work is the improvement of MnO_2 -base electrode material a complete section in this chapter, section 1.2, is dedicated to describe the characteristics of the material. Previous investigations focused on the use of MnO_2 in ECs applications, the main challenges for the improvement of this material as well as the direction in the actual/future research.

Iron oxide (Fe_3O_4) mixed with carbon and used as an electrode composite in ECs has been previously studied [32]. This material is generally reported to have capacitance values between 5 to 118 F/g with a strong influence on the surface morphology of the material as well as the nature of the anions of the electrolyte [34,35]. The highest capacitance (510 F/g) in a voltage range of 1.2 V was achieved for the composite Fe_3O_4 -carbon black (3 wt % of Fe_3O_4) electrodes using sodium sulphite as the electrolyte. Wu and co-workers [36] suggest that this high value of specific capacitance is due to redox reactions which involves sulphite ions within the surface layer of Fe_3O_4 .

Only a few investigations have been performed on V_2O_5 as electrode material for ECs. It has been prepared by quenching V_2O_5 fine powder at 950 °C with a specific capacitance value of 346 F/g in KCl electrolyte at pH 2 [37]. However, during cycling (100 cycles) a capacity fade is observed and is related with the changes in V_2O_5 structure inducted during the insertion and deinsertion of K^+ ions into the structure of V_2O_5 [38].

Other oxides such as Co_3O_4 or NiO are presented as pseudocapacitive materials but do not fulfill the definition of Conway as previously exposed. In fact, they are Faradaic

electrodes which exhibit battery type behaviour. Thin film designs and nanoparticle coatings provide huge capacity (C/g) values together with cycling ability, but NiO and Co₃O₄ behaviors differ notably from RuO₂ or MnO₂ pseudocapacitive behaviour.

Nitrides

Recently, a new class of ECs based on nanocrystalline vanadium nitride (VN) has been reported [39]. VN electrodes have demonstrated impressive capacitance values, up to 1340 F/g. Such high capacitances are believed to be caused by a series of reversible redox reactions through hydroxyl bonding confined to a few atomic layers of vanadium oxide at the surface of the underlying nitrite nanocrystals. VN is also the topic of recent advanced studies in which original nanostructure involving coated nanotubes [40] or TiN/VN core/shell nanostructure [41] have been prepared and investigated as ECs electrodes. Molybdenum and niobium nitrides have also attracted new interest [42]. However, literature data on nitrides is limited to a few tens of papers and many points are still unclear, requiring further investigation.

Conducting Polymers

Conducting polymer (CPs) materials can be easily and cheaply made in high-area forms, giving rise to materials having large specific capacitance, capable of cycles lives on the order of several thousands [18]. CPs are rendered conductive through a conjugated bond system along the polymer backbone. They are typically formed by oxidation of the monomer or electrochemical oxidation of the monomer with the coincident insertion of a dopant/counter ion [43]. In CPs, the total mass and volume of the material is involved in the charge storage mechanism.

The polymers that are more commonly studied for use in ECs devices are polypyrrole, polyaniline and derivatives of polythiophene [43], Figure II-4.

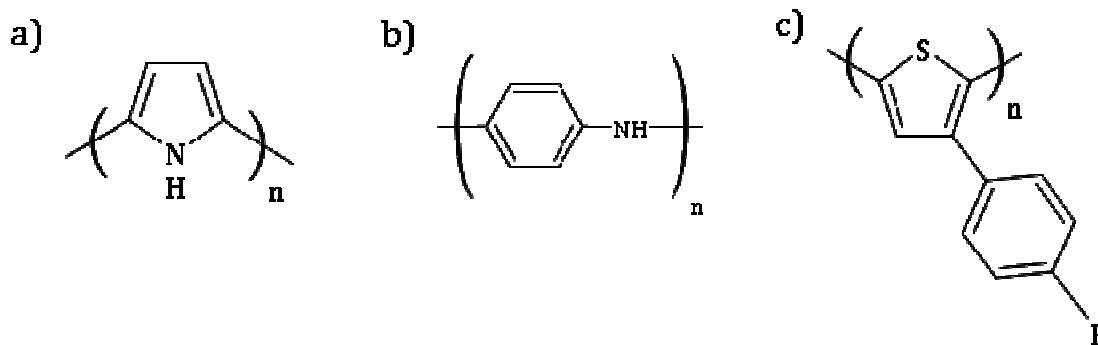


Figure II-4. Conducting polymers structures; a) Polypyrrole, b) Polyaniline, c) poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) [43]

During the Faradaic processes in CPs, the doping and undoping of the polymer takes place and gives rise to the pseudocapacitive phenomena. This process corresponds to the charge and discharge of CPs and is associated with the insertion/desinsertion of counter ions (A^- and C^+) coming from the electrolyte [44]. The following scheme (Figure II-5) shows the p- and n-doping/undoping processes, where a polymer is reversibly oxidized and reversibly reduced. CPs have been tested in different electrolytes such as aqueous, organic, ionic liquids as well as polymer gel electrolytes [43].

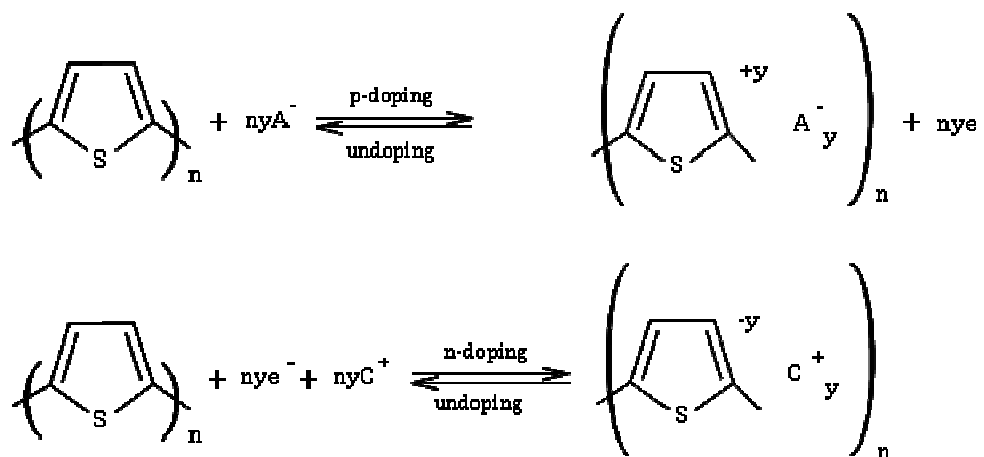


Figure II-5. p- and n-doping/undoping processes [44]

The CPs are generally attractive as they have a good intrinsic conductivity, low band gaps, high charge density, and low cost. The significant drawbacks of these materials are the relative low charge/discharge rates due to the slow diffusion of ions within the bulk of the electrode as well as mechanical failure upon cycling due to volumetric changes during the doping/undoping process [45].

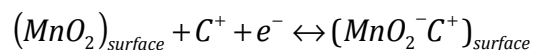
II.2 Manganese Oxide

Manganese oxide (MnO_2) is generally considered to be the most promising transition metal oxide for the next generation of ECs because of its high energy density, low cost, environmental friendliness and natural abundance [2].

Up to now, many manganese oxides with various structures and morphologies have been synthesized via electrochemical and chemical routes, and tested as electrode materials in ECs applications. Some of the methods reported for preparing MnO_2 are the sol-gel technique, electrochemical deposition, hydrothermal method, electro spray deposition and sonochemistry. The literature data reveal that the electrochemical performance of MnO_2 materials strongly depends on their morphology, porosity, specific surface area, electrical conductivity and ionic transport within the pores [2,46,47].

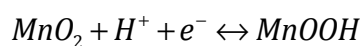
The initial studies of MnO_2 as electrode material were performed with amorphous or poorly crystallized MnO_2 . Lee and Goodenough [48] initially reported that amorphous manganese oxide (MnO_{2am}) powders, incorporated into composite electrodes exhibited a capacitor-like electrochemical response in neutral KCl aqueous electrolytes and delivered a specific capacitance of 200 F/g. Since this initial report, the interest in MnO_2 in ECs applications has grown steadily.

Until now, two mechanisms have been proposed to explain the charge storage behaviour of MnO_2 - based electrode material in ECs applications. The first mechanism implies the surface adsorption of cations of the electrolyte on MnO_2 [48].

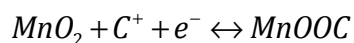


Where $C^+ = H^+, Na^+, K^+, Li^+$.

The second mechanism involves the intercalation of protons (H^+) or alkali metal cations (C^+) in the bulk of the material upon reduction followed by deintercalation upon oxidation [10].



or



The morphology and microstructure of electrodes containing the MnO_2 phase ranges from conventional composite electrodes (pasting manganese oxide powders mixed with binders and conductive additives on conductive current collectors) to advanced nanostructured electrode architectures [49,50]. The design of the electrode is critical for determining the high rate performance of the resulting device.

When prepared as micrometer-thick deposits or as composite electrodes containing carbon and binders, MnO_2 delivers a specific capacitance of 150 to 250 F/g [50], which is competitive with carbon supercapacitors, but falls far short of the 720 F/g of hydrous RuO_2 . On the other hand, ultrathin MnO_2 deposits (ten to hundred of nanometers thick) deliver specific capacitances ranging from 700 to 1380 F/g. The loss in specific capacitance for thick MnO_2 films or conventional composite electrodes is ultimately limited by the dense morphology, the high resistivity and the equivalent series resistance of the MnO_2 electrode which is very large [2,50,51].

The micrometer-thick deposit were prepared by the electrodeposition of manganese oxide on conductive substrates used as current collector [52,53,54]. The film thickness can be controlled by tuning the electrical charge delivered during electrolysis. Among the forms of MnO_2 successively deposited there are amorphous and non stoichiometric manganese oxide as well as crystalline forms such as birnessite [55].

In the case of MnO_2 -based composite electrodes, the composite is formed by three components; the active material (manganese oxide), a conductive additive (carbon) and a binder. In 2004, Toupin and co-workers [56] prepared different ratios of MnO_2 and carbon (with 50 % of acetylene black and 50 % of graphite) with a constant 5 % polymer content, concluding that for all ratios, the pseudocapacitive phenomenon is observed, however at 80 % of MnO_2 and 15 % carbon the highest value in specific capacitance is

reached. Several papers using MnO_2 – based electrode composites use a general composition of around 75 % of active material, 15 % of carbon and 10 % of binder [1, 45,57,58].

Due to the poor electrical conductivity of MnO_2 (10^{-5} - 10^{-6} Scm^{-1}) [50], the addition of a conductive additive improves the percolation through the electrode, resulting in a higher specific capacity and good high-rate capability. Due to its availability and cost, carbon black has been commonly used as conductive additive in different energy storage devices and in ECs based MnO_2 electrode is also the case. Among other carbonaceous materials studied, there are carbon nanotubes [59], graphite [56], and graphene [60].

Finally, the mechanical stability of the electrode composite is defined by the binder. The choice of a binder has to take into account to obtain a chemical and electrochemical stability in the electrode/electrolyte system as well as a good mechanical stability of the electrode during cycling [61]. In ECs, the most used binder is PTFE (poly(tetrafluoroethylene)). The binder must also not be soluble in water.

Several groups have reported that when MnO_2 is formed as ultrathin films on planar current collectors, anomalously high gravimetric capacitances can be observed. The higher average specific capacitance values yielded for these films can be attributed to a lower resistivity for electron conduction across the film matrix onto the current collector, also, a shorter diffusion path length which enhances the proton diffusion kinetics into and out the bulk material [10]. In a general way, nanoscopic MnO_2 is incorporated directly onto the surface of nanostructured carbon by a reduction synthesis of potassium permanganate in the presence of carbonaceous materials as activated carbon, carbon nanotubes, templated mesoporous carbons, carbon aerogel/nanofoams [62,63]. The key issues of carbon matrix/ MnO_2 are conformal coatings of nanosized MnO_2 onto a carbon matrix, enabling full utilization of MnO_2 and an interconnected 3D porous network for fast electronic and ionic conduction through the electrode [62,64].

The study of the different forms of MnO_2 can be divided in two main groups, amorphous manganese oxide ($\text{MnO}_{2\text{am}}$) and crystalline forms of MnO_2 .

II.2.1 Amorphous Manganese Oxide

An important number of papers highlighting the use of MnO_2 in ECs focus on so-called amorphous MnO_2 ($\text{MnO}_{2\text{am}}$). This material has been prepared by different methods such as dip-coating [10], electrodeposition [52], thermal decomposition [1], coprecipitation [37], and sol-gel [46] and used as composite [37,65], thin film [52,53] and ultra thin film [10,64] electrode in ECs applications. Depending on the synthesis procedure, $\text{MnO}_{2\text{am}}$ can contain intergrowth of different tunnel structures [1], leading to an easier cation diffusion which contributes to the total specific capacitance value. So the values of specific capacitance in $\text{MnO}_{2\text{am}}$ are not only related to the pore size distribution but also to the nature of the disordered structure.

II.2.2 Crystalline Forms of Manganese Oxide

Manganese oxide exists in several crystallographic forms, which are known as α , β , γ , δ and λ [66].

The α , β and γ forms possess 1D tunnels in their structure, the δ is a 2D layered compound and λ is a spinel structure with 3D tunnel architecture. These consist of MnO_6 octahedra subunits sharing vertices and edges. The piling up of the MnO_6 octahedra enables the building of 1D, 2D, 3D tunnel or layered structures [1]. The tunnels are filled with either water molecules or cations such as Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ba^{2+} . Because of their various crystallographic structures, MnO_2 is useful as a molecular sieve, catalysts and as electrode material in batteries and supercapacitors [66].

The crystallographic forms of MnO_2 have demonstrated extremely interesting capacitance values. In 2006, Brousse and co-workers [1] summarized the different forms of manganese oxides that have been used as composite electrode materials in ECs. For the crystalline forms they concluded that in addition to the surface processes, the partial intercalation/deintercalation of protons or cations into the tunnel or layered structure can contribute to the energy storage; as a result of this phenomenon, only the crystallographic structures which possess sufficient gaps to accommodate these ions, are interesting in ECs applications [58].

The above conclusion was suggested after studying the electrochemical properties of different crystalline forms of MnO_2 such as; 1) In 1D tunnels; pyrolusite, ramsdellite, cryptomelane, N-todorokite and octahedral molecular sieves (OMS-5); 2) In 2D layers; birnessite and finally 3) In 3D interconnected tunnels; spinel [1,58,66]. Figure II-6 exhibit some of the crystallographic structures of MnO_2 [67].

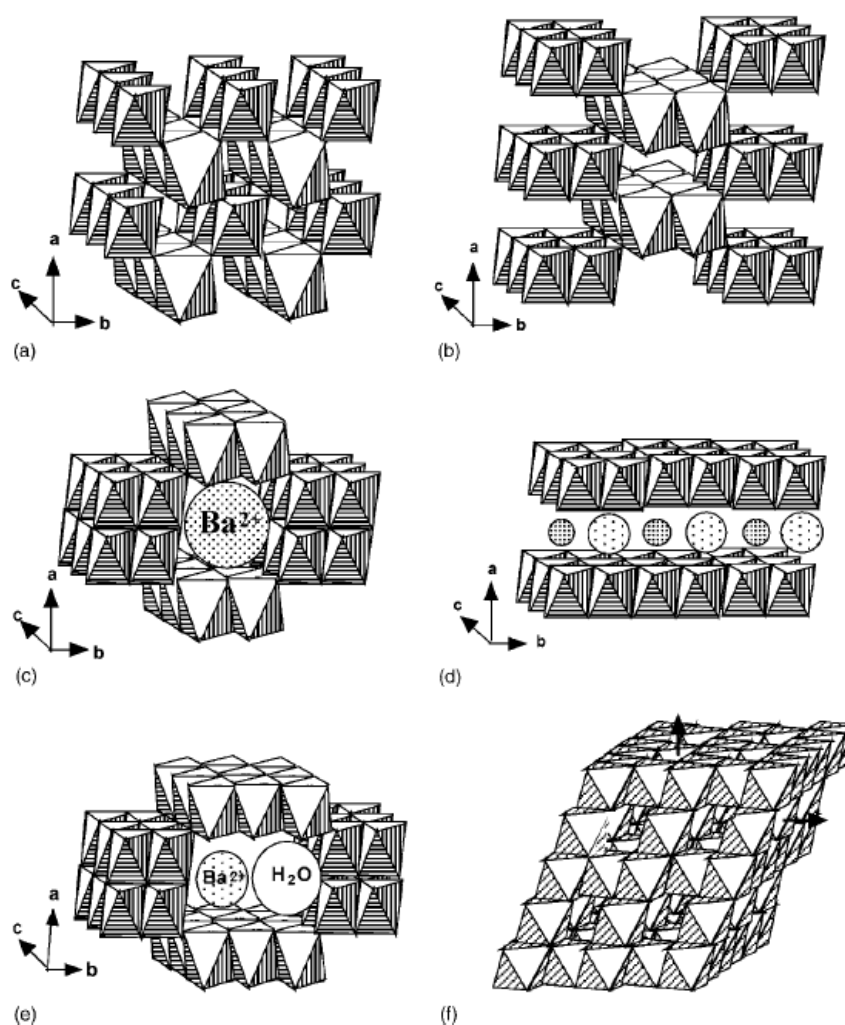


Figure II-6. Schematic representation of various manganese oxide frameworks showing the variation in the chain and tunnel ($m \times n$) structures: a) pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$ (1×1), b) ramsdellite (1×2), c) hollandite (2×2), d) birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ (1×8), e) romanechite (2×3) and f) spinel $\lambda\text{-MnO}_2$ (3D tunnel) [67]

The electrochemical response (in terms of cyclic voltammogram) for these crystalline materials was quite interesting since the CV shapes depend on the MnO_2 microstructure. Figure II-7 exhibits the different CV behaviour of several forms of crystalline MnO_2 this figure is taken from reference [58].

The typical rectangular shape that corresponds to the pseudocapacitance behaviour of manganese oxide is exhibited for pyrolusite, Ni-torodokite, ramsdellite and spinel forms. On the other hand, cryptomelane, birnessite and OMS-5 compounds exhibit redox waves in the CV.

The origin of these waves has been explained by the partial intercalation upon reduction and the partial deintercalation upon oxidation of protons or cations from the electrolyte into the tunnel or layered structure. It is believed that the origin of this phenomena is centred in the cavity sizes of the material which leads the access to water molecules and cations [58,66]. For these materials, two mechanisms are contributing to the energy storage; the adsorption/desorption process of cations at the surface of the material and the insertion/extraction process of cations into the bulk of the material.

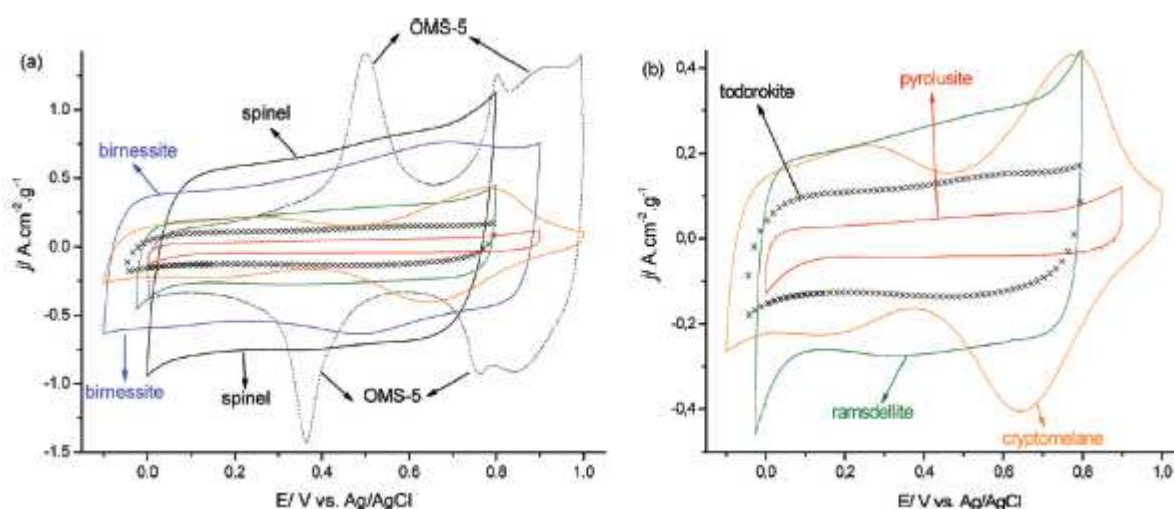


Figure II-7. a) CV curves of different MnO_2 forms recorded in aqueous K_2SO_4 0.5M at 5 mV/s; b) Enlargement of the CV curves of pyrolusite, Ni-todorokite, ramsdellite and cryptomelane phases [62]

With respect to the crystalline forms of MnO_2 where the insertion/extraction phenomenon was not observed, it is possible that the narrow size of tunnels limits the insertions of cations and protons and only the energy storage mechanism at the surface of the material is occurring [58,66].

Among the polymorphs of manganese oxide, the cryptomelane and the birnessite forms are very interesting materials due to their electrochemical properties and availability.

Cryptomelane

Cryptomelane is a form of manganese oxide having a tunnel size of 0.46 nm x 0.46 nm constructed with edge-shared double MnO_6 octahedral chains, which are corner connected to form 1D tunnels as depicted in Figure II-8 [68]. The tunnels are usually stabilized by water molecules and K^+ ion. Cryptomelane has a mixed-valence manganese framework due to the co-existence of Mn (IV) and Mn (III), with an average oxidation state of 3.88 [69].

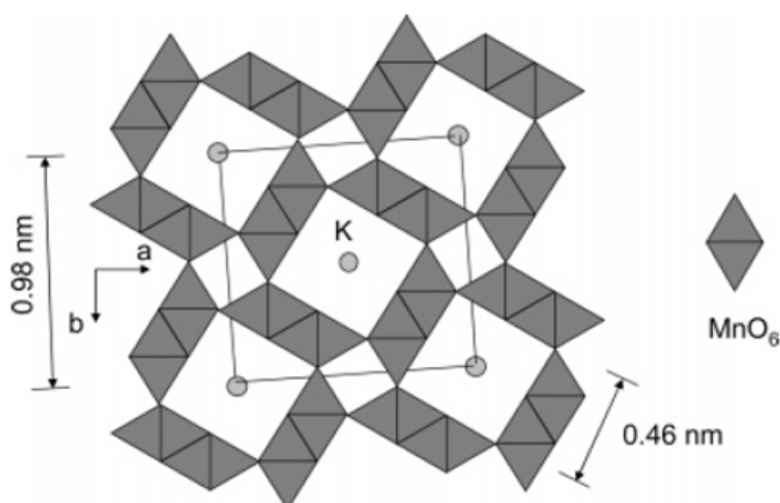


Figure II-8. Representation of the crystal structure of cryptomelane [68]

Cryptomelane has been prepared by thermal and hydrothermal methods, by the oxidation of Mn^{2+} in aqueous acid media, and sol-gel [68,69]. Some of its applications are catalysis, separation, ion sensing and energy storage applications [70].

As electrode material in ECs, cryptomelane has demonstrated interesting performance with specific capacitance values of about 180 F/g over 1000 cycles. As mentioned by Favier and co-workers [58], the tunnel structure of cryptomelane leads to the intercalation/deintercalation of ions during cycling. This, along with the good

cyclability of cryptomelane, makes it a promising material for energy storage applications.

Birnessite

Birnessite is a layered form of manganese oxide, found in soils, ore deposits, and marine manganese nodules [61,71]. Birnessite has potential uses for ion and molecular sieving, catalytic applications, as a ion- exchange material, as cathode material for rechargeable lithium batteries and more recently for electrochemical capacitors [57]. The material has a two dimension layered structure that consists in edge-shared MnO_6 octahedra with cations and water molecules occupying the interlayer region as depicted in Figure II-9. The cations can easily move into or out of the interlayer region, which allows partial cation intercalation. The interlayer distance of birnessite is typically 7 Å, but further hydration can increase this spacing to produce a closely-related 10 Å birnessite structure known as burserite. The average oxidation state of the mixed valence MnO_2 normally falls between 3.6 and 3.8, which represents a predominance of Mn (IV) with a minor amount of Mn(III). Birnessite has been prepared by precipitation, sol-gel, hydrothermal synthesis or electrochemical deposition [57].

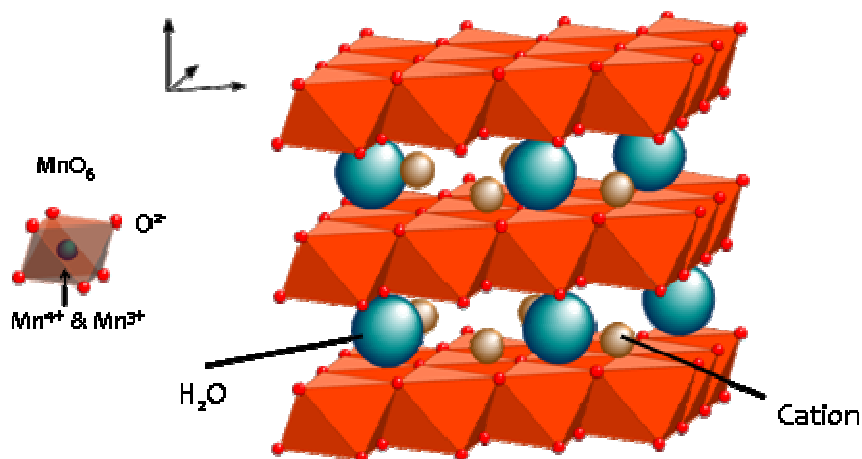


Figure II-9. Representation of the crystal structure of birnessite [72]

As electrode material in ECs, birnessite has exhibited interesting behaviour with specific capacitance values of around 150 F/g over 1000 cycles. In 2008, our group studied the intercalation and deintercalation of cations between the layers of birnessite

upon cycling. The results show an increase in the interplanar spacing upon oxidation which is in agreement to the intercalation of water molecules between the layers during Na^+ deintercalation (breathing of the structure) [57], this behaviour is constant over cycling, evidencing the stability of the material. Also, the experimental values of capacitance compared to the theoretical values show that the energy storage is due to the cations (Na^+) localized in the interlayer.

Even though there have been important improvements in the use of MnO_2 as electrode material in ECs, its intrinsic poor electrical conductivity still limits its use in high power applications. As previously described, up to now, one of the most viable approaches to solve this problem is the use of a conductive additive such as carbon for improving the percolation through the electrode. Carbon has been used just as a simple mixture with manganese oxide and as a substrate for the deposition of an ultrathin film of MnO_2 . However, for the simple mixture, the power capability continues to be limited for commercial applications and in the case of the ultrathin films, the amount of active material (MnO_2) deposited on the carbon substrate is too low to be used in a commercial device.

Some of the actual researches in terms of ECs is centred in the development of new approaches that allow the use of manganese oxide based electrode material in EC commercial applications with the aim of satisfying the actual and future demands of the society in terms of energy and power densities.

II.3 Grafting by Diazonium Chemistry

The grafting by diazonium chemistry is a technique that has been extensively used during the last decade due to the numerous applications of functionalized materials. The versatility of the method allows the attachment of various substituent aryl groups to several surfaces in order to change their surface properties or to immobilize specific chemical functionalities for different applications [73]. Some applications of the modified materials are in electrocatalysis, corrosion protection, thin film optical devices, integrated circuits, information storage and energy storage [74].

Saveant and Pinson [75] were the first to demonstrate that the reduction of an aryl diazonium cation generates the corresponding aryl radical, which can further react with a carbon atom of the carbon substrate to yield the covalent bonding of this aryl group, Figure II-10, the generation of the aryl radical is a concerted process, which involves the electron transfer and the cleavage of dinitrogen before the formation of the covalent bond. It is important to mention that the aryl radical can bind to the substrate or attacks the already grafted phenyl group to give multilayers. These multilayers can contain azo bonds (-N=N-) [76].

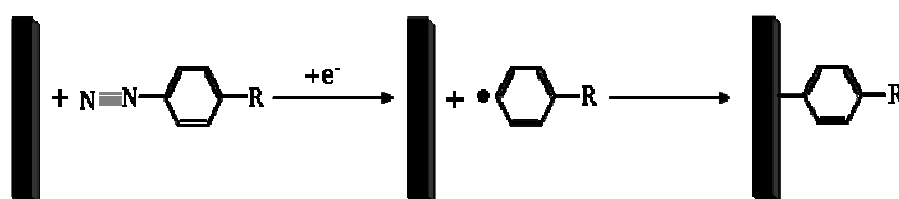


Figure II-10. Electrochemical reduction of diazonium cations and grafting step

The aryl diazonium salt responsible of the generation of the aryl radical can be prepared by two ways; 1) *Ex-situ*, in ice-cold acidic media from the corresponding aromatic amine by using NaNO_2 as a diazotization reactant, followed by filtration and washing of the precipitate. This synthesis can also be performed in an organic medium using tert-butyl nitrite as the diazotization agent [77,78]. 2) *In situ*, during the grafting procedure; by mixing the aromatic amine with the diazotization agent in aqueous acidic medium using sodium nitrite or in organic medium as acetonitrile using tert-butyl nitrite [77] and directly performing the grafting via electrochemically assisted reaction or spontaneous grafting.

Whether the reaction is spontaneous or electrochemical, the same aryl radicals obtained from the concerted electron transfer-bond cleavage of the diazonium ion are involved [79].

In the electrochemically assisted method, the source of electrons to generate the aryl radicals is provided by a potentiostat/galvanostat. Downard and co-workers [80] suggest that there are five main factors significantly influencing the structure of films formed on carbon substrates by electroreduction of aryl diazonium radicals; the

electrolysis time, the applied potential, the type of substrate, the characteristics of the aryl diazonium derivative and its concentration.

A typical cyclic voltammogram showing the electrografting of diazonium salts is exhibited in Figure II-11 . At the first scan, a broad irreversible wave is present and disappears on the second scan. This behaviour is typical of diazonium salts and the disappearance of the wave corresponds to the formation at the surface of an organic layer that blocks the access of the diazonium cations to the electrode [78,81].

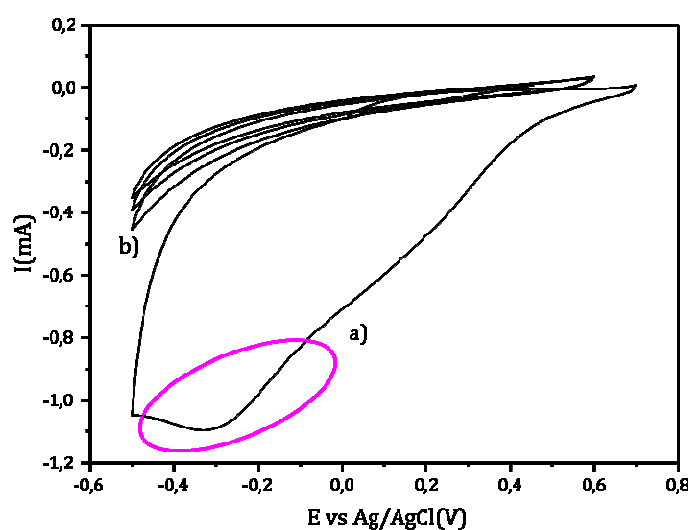


Figure II-11. Cyclic voltammogram of 4-bromoaniline in ; a) first and b) 2nd to 4th scan. Glassy carbon electrode at 100 mV/s vs Ag/AgCl

In the case of spontaneous grafting, the attachment of organic groups on a surface occurs because the injection of electrons of the substrate into the diazonium cation, which leads to the formation of reactive aryl radicals [82]. This radical subsequently reacts with the same surface but also with an already attached aryl group to give a multilayer. Two parameters are of prime importance for spontaneous grafting [78]. 1) the surface has to be reductive enough to be able to give an electron to the diazonium cation and form the diazonium radical and 2) the diazonium salt must be easy to reduce.

As mentioned before, for both electrochemically assisted and spontaneous grafting, the formation of multilayers is possible. For the electrochemically assisted method, the thickness of the layer can be controlled by adjusting the charge consumed

during the electrografting step as well as the use of protective groups or molecules with steric effects that inhibits the formation of multilayers [78].

For the spontaneous grafting, even though the formation of multilayer is possible, the amount of organic moieties that can be grafted on a surface is limited due to the fast saturation of reactive sites [76]. The main parameters controlling the thickness of the layer are the concentration of the reaction solution and the immersion time [79].

Depending on the application, an important amount of substituent aryl groups have been grafted onto substrates, some examples are: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, triazenes, heterocycles and proteins [76,77,78,83].

On the other hand, some of the materials that have been functionalized by spontaneous or electrochemical diazonium chemistry such as carbonaceous materials ranging from highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) to carbon fibers, carbon nanotubes, graphene[84,85]. Materials such as Fe, Si, GeAs and Pd have also been investigated. Also, oxidized surfaces such ITO, SnO_2 , TiO_2 and polymers have been reported [79,86,87,88].

The literature data for the spontaneous grafting of oxide nanoparticles is still limited. Only one report has been published [89]. The reason for this can be due to the special requirements for grafting; the surface to be modified needs to be reducing enough to reduce the diazonium salt to a radical that then will be able to react with this same surface and permit a spontaneous grafting on the surface [78].

Griffete and co-workers [89] were the first to propose the grafting of a metal oxide by diazonium salt chemistry. Their approach consists in the formation of a covalent bond between aryl groups and nanoparticles of Fe_3O_4 at the same time that the synthesis of the iron oxide nanoparticles is taking place. The synthesis was carried out in aqueous media with a basic pH. In basic media the diazonium species can be transformed into diazoates which spontaneously give aryl radicals, thus are going to form a link with the surface of Fe_3O_4 particles. By IR spectra, the signature corresponding to C=C characteristic of benzene groups was observed, this confirms the presence of organic moieties at the surface of Fe_3O_4 with a high grafting density of 0.8 x

10^{19} aryl molecules/m². Finally the post-functionalization by diazonium salt under the same synthesis conditions was also confirmed.

Recent reports in ECs suggested the use of diazonium chemistry for the functionalization of carbon-based electrode materials, this procedure has been proposed in an attempt to increase the capacitance value by adding Faradaic contributions to the double layer capacitance contribution [90]. Pickup and co-workers [91] have reported that the grafting of carbon with anthraquinone increases 40 % the capacitance in comparison with pristine carbon. Subsequently, for the same molecule, Pognon and co-workers [90] suggested that the capacitance values increase linearly with the anthraquinone loading. However a decrease in the capacitance values upon cycling is reported. This behaviour is due to the degradation of the organic molecule.

Up to now only a few groups have reported the use of diazonium chemistry for bridging two materials through a phenyl group. In 2011 our group [92] reported the bridging of carbon nanotubes and silicon nanoparticles for use in lithium-ion batteries. As a result, a better dispersion of both electrode components was observed. This approach prevents the electrode decrepitation upon cycling and also enhances the electronic pathway between carbon nanotubes and silicon nanoparticles. These results encouraged the use of diazonium chemistry for the improvement of electrode materials in other energy storage applications.

In this work, a new approach in which our laboratory has been working is the formation of a covalent bond between the conductive additive (carbon) and the active material (manganese oxide) by diazonium chemistry. It seems that the intimate contact between the two materials through a bond can improve the homogeneity between the carbon and MnO₂ particles as well as the electron transport between both materials.

Also, in an attempt to establish the characteristics of the substrate (MnO₂) that governs its chemical bridging with the conductive additive (carbon), three different forms of MnO₂, two crystalline (cryptomelane and birnessite) and one amorphous (amorphous manganese oxide) were studied.

In the next chapter, the materials, methods and characterization techniques used during this work are presented. For this purpose a complete description of the structural, morphological and chemical characterization of the precursor materials is done, followed by the presentation of the experimental process used to bridge manganese oxide and carbon particles by diazonium chemistry and finishing by the description of the electrochemical test performed to the modified materials.

Chapter III – Materials, methods and characterization techniques

III.1 Characterization Techniques

III.1.1 Structural Characterizations

X-Ray Diffraction

X-ray diffraction (XRD) is an analytical tool in material sciences used for the phase identification of a crystalline material as a fingerprint technique [93]; XRD reveals detailed information about the crystallographic structure of natural and manufactured materials [94], being possible to identify polymorph and single-crystalline structures.

When a material (sample) is irradiated with a parallel beam of monochromatic X-rays, the atomic lattice of the sample acts as a three dimensional diffraction grating causing the X-ray beam to be diffracted at specific angles, Figure III-1 [95].

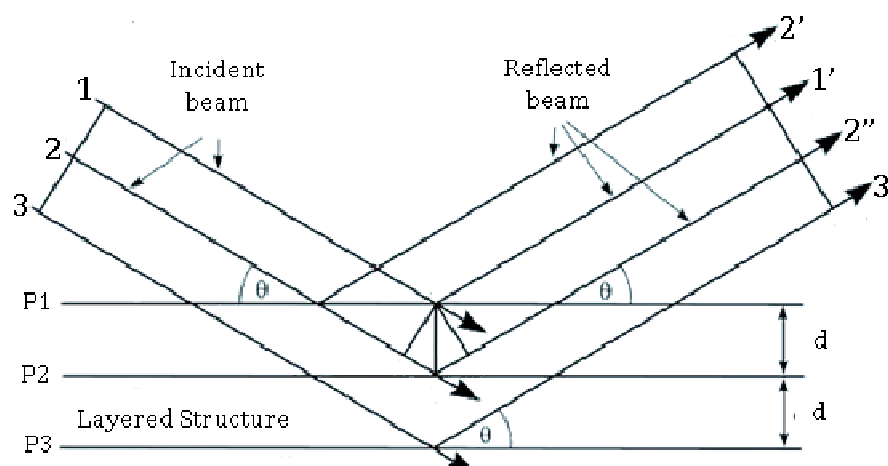


Figure III-1. X-Ray diffraction beam scheme

Considering that an X-ray beam incident on a pair of parallel plans P1 and P2, separated by an interplanar spacing (d), the two parallel incident rays 1 and 2 make an angle (θ) with these phases. A reflected beam of maximum intensity will result if the waves represented by 1' and 2' are in phase. The difference in path length between 1 to 1' and 2 to 2' must then be an integral number of wavelengths (λ). This can be expressed mathematically by the Bragg's law:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Where n is an integer [96].

The diffraction pattern that includes positions and intensities of the diffracted beam provides different information about the sample such as [97]:

- Identification of the crystalline compound
- Determination of the lattice parameters and the type and nature of atoms
- Size of diffraction microdomains and micro-strain in the sample
- Quantitative estimation of a phase in a multicomponent mixture

In powder or polycrystalline diffraction, the ideal sample is homogeneous and the crystallites are randomly distributed with a particles size of about 2 to 5 μm in cross section [98]. XRD is a non destructive technique.

Powder X-ray diffraction data were collected with a PANalytical X'Pert PRO using Cu $K\alpha$ radiation. The diffraction patterns were recorded from 5 to 100° with a step size of 0.008° (θ - θ^* angle). The beam voltage and beam current were 40 kV and 40 mA respectively. Before each analysis the samples were grounded homogeneously by mechanical grinding and pressed onto a sample holder to get a flat surface. The sample was spinned during the acquisition. The software used for data analysis was X'Pert High Score Plus. All diffraction patterns were compared to ICDD[®] standard diffraction patterns.

III.1.2 Morphology

Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) allows the observation and characterization of organic and inorganic materials at nanometer (nm) to micrometer (μm) scale [99].

In a typical SEM, the sample is scanned by an electrons beam (typically with an energy ranging from 0.2 to 40 keV). The energy exchange between the electron beam and the sample results in the reflection of high-energy electrons as secondary electrons, backscattered electrons, diffracted backscattered electrons as well as photons, visible light and heat [100]. They can be detected by specialized detectors such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) for qualitative or semi-quantitative determination of chemical composition, and electron backscattered diffraction (EBSD) for crystalline structure and crystal orientation identification; these electrons are subsequently processed to generate an image or spectrum [99].

In a Field Emission SEM (FE-SEM), the diameter of the electron beam produced is about 1000 times smaller than that in a standard microscope, resulting in an image quality markedly improved [101].

The Scanning Electron Microscope used here was a MERLIN® FE-SEM from ZEISS. The samples (powder) were dispersed in ethanol by ultrasound for 30 seconds and two or three drops of the dispersed powder were deposited in the sampler holder and dried in an oven at 60 °C before analysis.

Transmission Electron Microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) is a technique where an electron beam interacts and passes through a sample, offering an increased spatial resolution in imaging (down to individual atoms) as well as the possibility of carrying out diffraction from nano-sized volumes [102]. Thus, it gives informations such as morphology, sample composition, crystal structure and defects [103].

TEM uses high energy electron beams (up to 200 keV) transmitted through a very thin sample (≤ 100 nm) to image and analyze the microstructure of materials with an atomic scale resolution. The electrons are focused with electromagnetic lenses and the

image is observed on a fluorescent screen, or recorded on films or with digital cameras [104].

All the Energy Dispersive Analyses and High Resolution Electron Microscopy observations were performed at room temperature on a 200 kV JEOL 2010 field emission gun scanning electron microscope, FEG STEM, (tilt $\pm 42^\circ$) equipped with an EDS (Energy Dispersive Spectrometer, Si/Li detector) EDAX and fitted with double tilt sample holder. Samples were prepared by dispersing the different powders in ethanol by ultrasonic treatment; the suspensions were then deposited on a holey carbon film, supported by a copper grid. The chemical composition of the observed composites was determined by EDS point analysis on selected areas and EDS mappings using the STEM option of the TEM.

III.1.3 Surface Composition

X-Ray Photoelectron Spectroscopy

X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS) utilizes the photo-ionization and analysis of the kinetic energy distribution of the emitted photoelectrons to study the composition and electronic state of the surface region of a sample [105].

In XPS, the sample is irradiated with low energy X-rays, leading to the ionization and the emission of a core electron (inner shell). The energy spectrum of the emitted photoelectrons is determined by a high-resolution electron spectrometer. For every element, there will be a characteristic binding energy associated with each core atomic orbital *i.e.* each element will give rise to a characteristic set of peaks in the photoelectron spectrum at kinetic energies determined by the photon energy and the respective binding energies. The presence of peaks at particular energies therefore indicates the presence of a specific element in the studied sample under analysis. Furthermore, the intensity of the peaks is related to the concentration of the element within the sampled area [106,107].

As well as qualitative and quantitative analysis of all the elements of the periodic table (except H and He), XPS is able to analyze the chemical state and the valence band structure of an element [107].

A Kratos Axis Nova was utilized using the Al K α monochromatic beam (eV) with an input powder of 144 W. The sample powders were dispersed onto adherent carbon film. The data were collected at room temperature and typically the operating pressure in the analysis chamber was kept below 10⁻⁹ Torr. XPS survey spectra were recorded with a pass energy of 120 meV, and the core level spectra were recorded with a pass energy of 50 meV. Core level spectra were used to evaluate the atomic concentration of the species present at the surface of the samples. Data analyses were performed with the Casa XPS-Kratos, where every spectrum was corrected according to C 1s at 284.5 eV (graphite like carbon).

III.1.4 Thermal Analysis

Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric Analysis (TGA) measures the amount and rate of change in the weight of a material as a function of temperature in a controlled atmosphere. TGA is able to determine the composition of a material and its stability at different temperatures by its loss or gain of weight due to decomposition, oxidation and dehydration [108].

A Netzsch STA 449 F3 Jupiter[®] - Simultaneous TGA-DSC was used. The temperature range was kept between 30-1000°C at a rate of 10 °C/min under an oxygen flow of 100mL/min for all the samples. About 4 mg of mass were used for each analysis within an Al₂O₃ crucible. TGA curves were used to evaluate the amount of organic moieties grafted at the surface of carbon as well as to calculate the ratio of manganese oxide and carbon present in every sample. When necessary, the end product was analyzed by XPS. All data were analyzed by Proteus[®] Analysis Version 5.2 Netzsch software.

III.2 Precursor Materials

III.2.1 Carbon

The carbon used in this work is commercial carbon black named PUREBLACK[®] 205-110 Carbon (available from Superior Graphite Co. Chicago, IL, USA).

PUREBLACK[®] is a partially graphitized nano-sized carbon prepared by graphitization heat treatment of its carbon black precursor [109]. PUREBLACK[®] 205-110 Carbon consists in spherical carbon nanoparticles with a mean diameter of 50 nm and a specific surface area of 45 m²/g, Figure III-2.

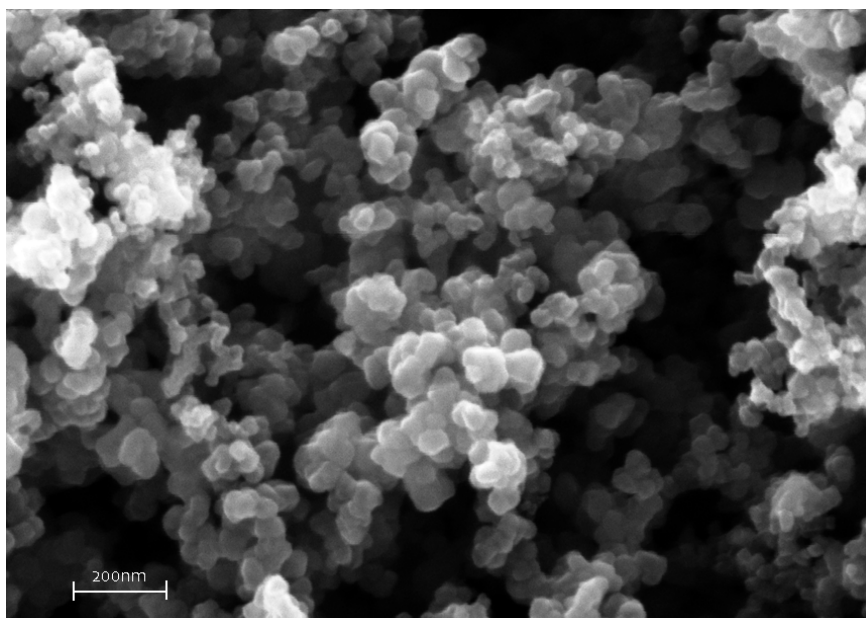


Figure III-2 SEM image of Superior Graphite

Previous reports showed that PUREBLACK[®] 205-110 nanoparticle's outer shell is formed of fully graphitic layers, revealing an unusually parallel stacking of graphene sheets along with increased crystallographic order in the third direction (c-direction) [109,110]. In contrast to the outer shell, the core of the nanoparticle remains as an amorphous structure (black narrow), similar to its precursor as show in Figure III-3.

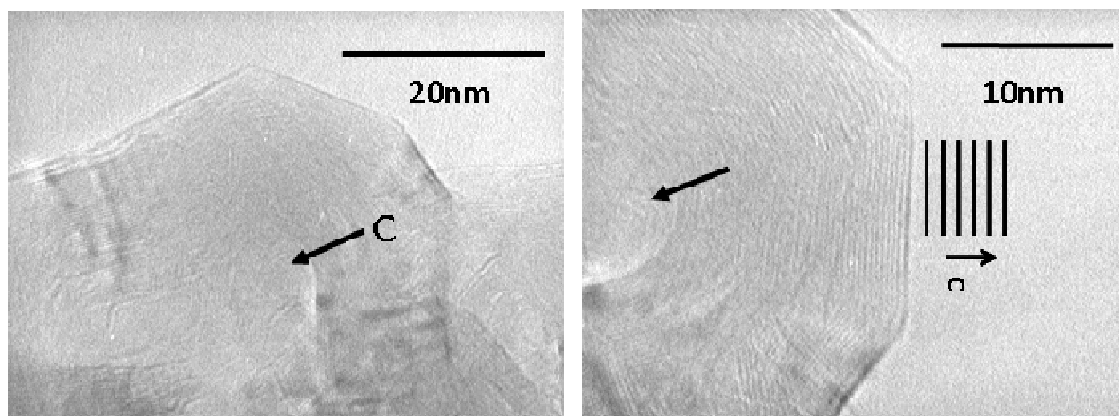


Figure III-3. TEM image of PUREBLACK® carbon black

The small particle size and the graphitic structure of PUREBLACK® allow an increase of contact points with the active material. This result in a more conductive matrix which outperforms other carbon materials as expanded graphite, synthetic graphite and acetylene black as a conductive additive in energy storage applications [109].

Figure III-4 shows the X-ray diffraction pattern of PUREBLACK® 205-110, exhibiting a strong diffraction peak at $2\theta = 25.8^\circ$ which corresponds to the diffraction of the (002) plane characteristic of the graphite structure (hexagonal primitive; $a = 2.46 \text{ \AA}$, $b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 7 \text{ \AA}$) [111].

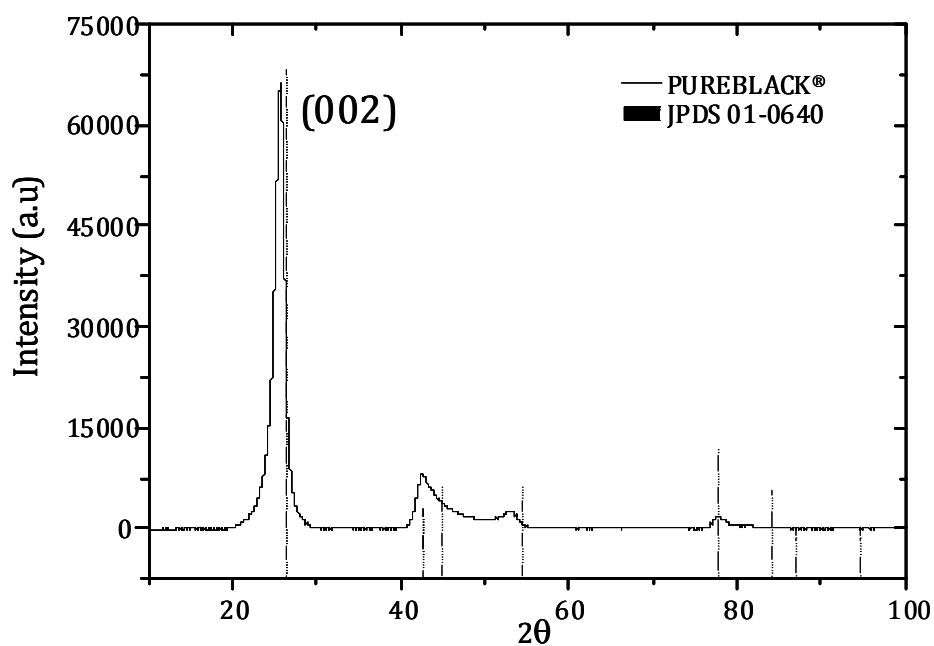


Figure III-4 a) X-ray diffraction pattern of superior PUREBLACK®, b) Graphite standard pattern (JCPDS 1-075-1621)

The slight shift between the sample and the standard pattern indicates an increment in the interlayer distance for the carbon black sample in comparison to the standard pattern.

Figure III-5 shows the thermogravimetric analysis of PUREBLACK[®] under oxygen atmosphere. Only one process occurs in the chosen temperature range: the burnoff of carbon [76] with an onset at about 675.1 °C. At 1000°C all powder sample is burned. The absence of other process evidences the purity of PUREBLACK[®].

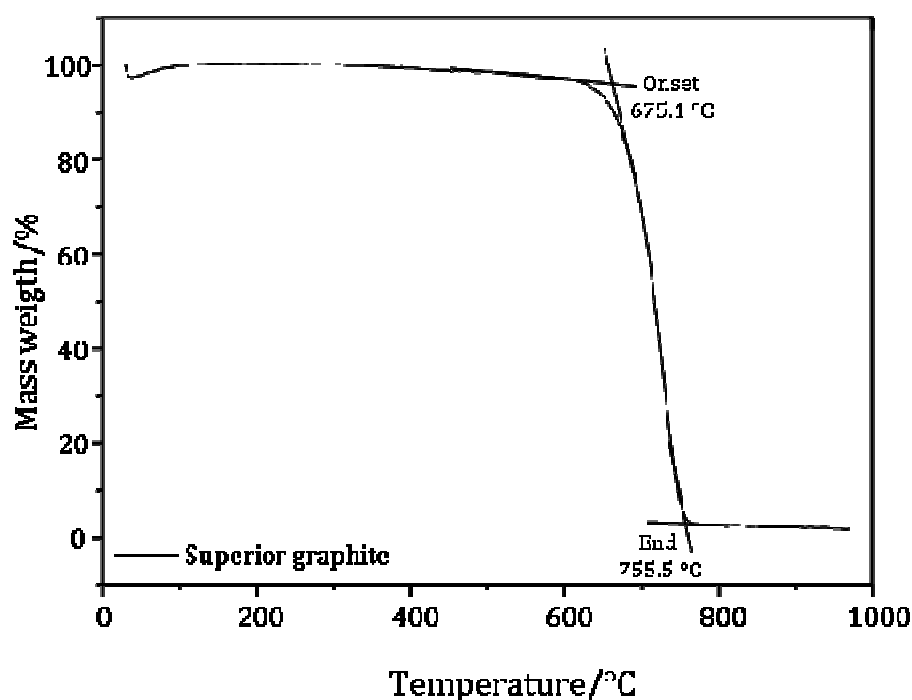


Figure III-5 Thermogravimetric analysis of superior graphite

III.2.2 Manganese Oxide

Birnessite

Birnessite was prepared by a previously reported synthesis [112] where $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) is dissolved in 20 mL of deionized water with vigorous stirring for 5 minutes at room temperature. Then, 30 mL of sodium hydroxide (6 M) is added dropwise to produced an olive-green precipitate of $\text{Mn}(\text{OH})_2$. After stirring for 15 minutes, a granular powder of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (7 mmol) is added very slowly over 30 minutes. The resulting slurry is centrifugated and washed several times with deionized water. Finally the resulting product is dried overnight at 80 °C under air.

Figure III-6 shows a typical XRD pattern of birnessite. The pattern is dominated by two major peaks at 12.4° (001) and 24.9° (002) in 2θ , which are the signatures of synthetic hydrated birnessite material with a monoclinic lamellar structure (space group $C1\ 2/m1$; $a=5.17\ \text{\AA}$, $b=2.85\ \text{\AA}$, $c=7.27\ \text{\AA}$)[57].

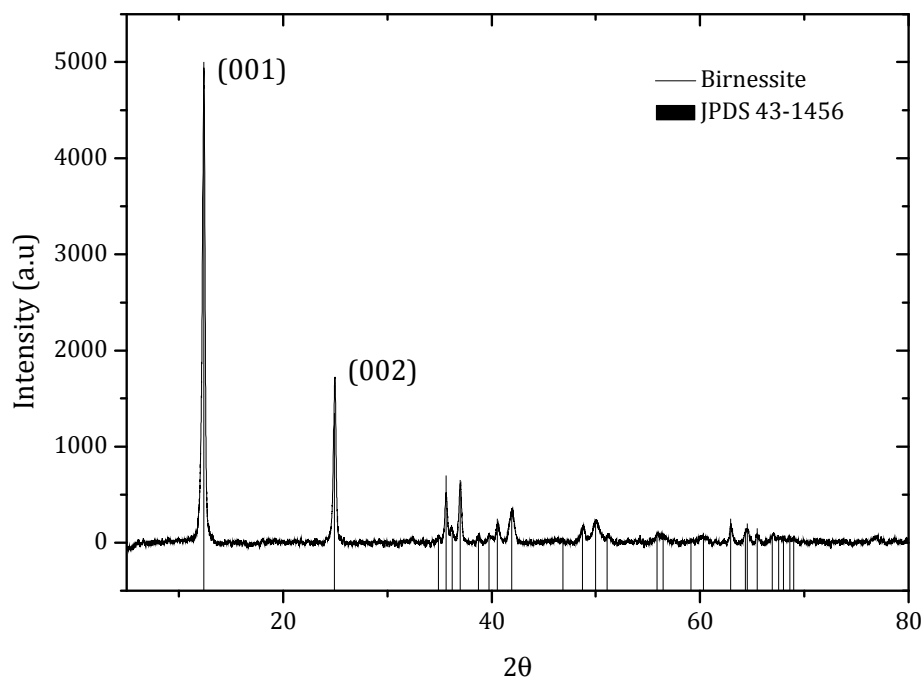


Figure III-6 a) X-ray diffraction pattern of birnessite, b) birnessite standard pattern (JCPDS 43-1456)

Scanning electron micrograph, Figure III-7, presents hexagonal-shaped platelets of birnessite, with mean values of $2\ \mu\text{m}$ on diameter and $35\ \text{nm}$ in thickness. The average coherent length calculated from the Scherrer formula applied to the (001) Bragg peak leads to a value of $24.4\ \text{nm}$ of thickness. This value is in agreement with SEM observations.

The TGA curve of birnessite is presented in Figure III-8. There is a first mass loss (8 %) between 30 to $200\ ^\circ\text{C}$ (α) associated to the loss of adsorbed and interlayer water [113]. Near $380\ ^\circ\text{C}$ the loss of oxygen atoms from the octahedral layer framework induces the collapse of the structure and the possible phase transformation of birnessite to amorphous manganese oxide [114]. The weight loss at $680\ ^\circ\text{C}$ (γ) can be assigned to the conversion of MnO_2 to Mn_2O_3 [115]. Finally the last weight loss near to $900\ ^\circ\text{C}$ (δ) is associated to Mn_3O_4 formation [115,116].

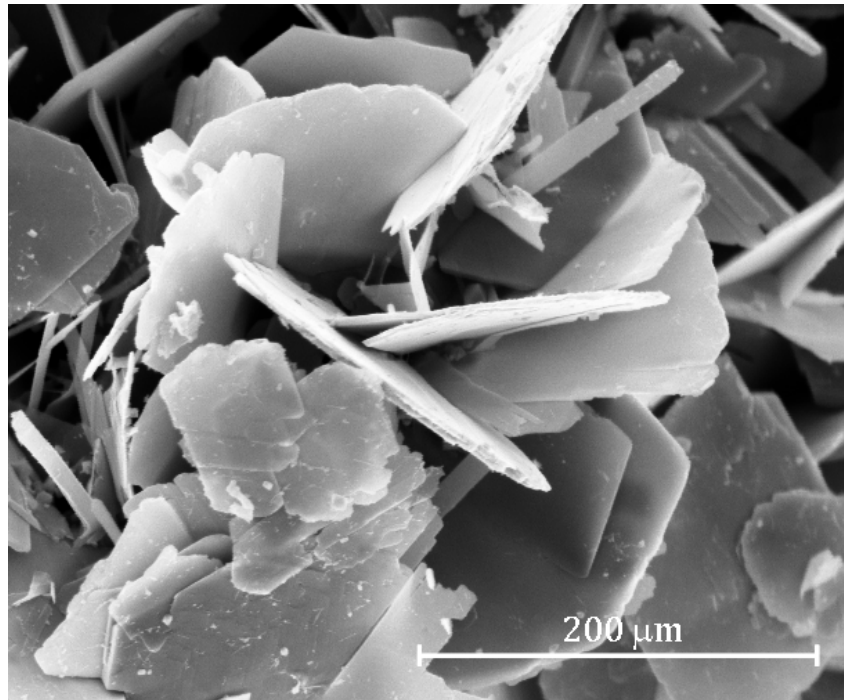


Figure III-7 SEM image of birnessite

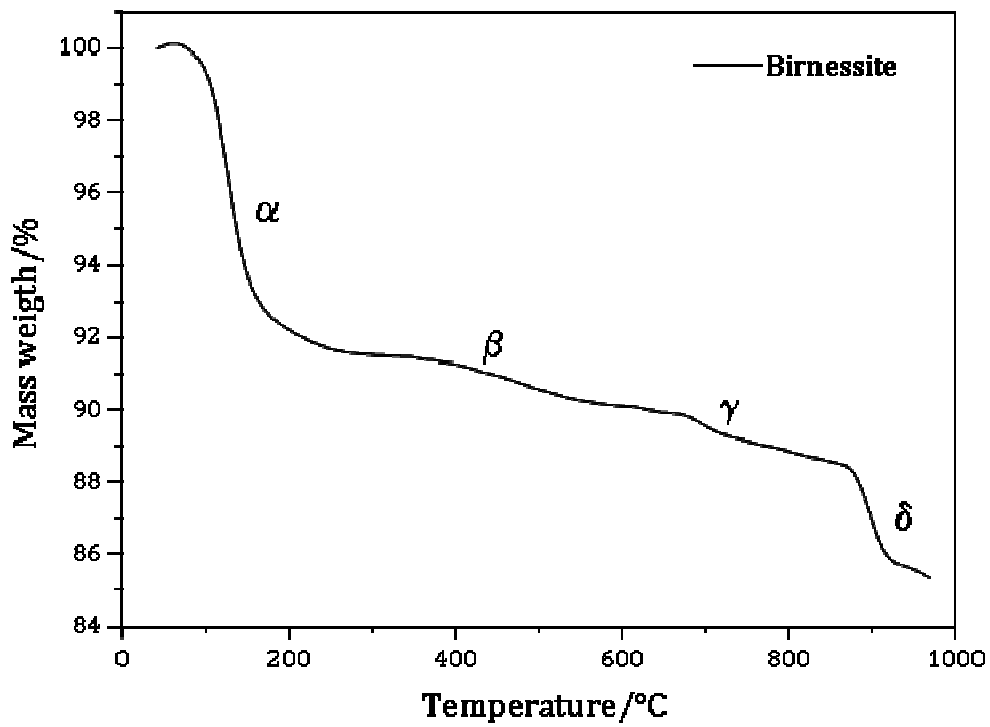


Figure III-8 Thermogravimetric measurement of birnessite

Figure II-9 shows the XPS survey scans obtained for birnessite, where the Mn 2p (642 eV), Mn 3s (84 eV) and O 1s (530 eV) peaks are assigned to the edge-sharing MnO₆ octahedra in the birnessite structure. The presence of Na 1s (1072 eV) signal is associated to the Na cations localized in the interlayer region; these Na cations were intercalated into the layers of birnessite by the Na₂S₂O₈ precursor during the synthesis procedure. The broad peaks at high binding energies are related to Auger signals of Mn at 852.6, 900.6 and 947.6 eV and at low binding energies with Na 2p (31 eV), Na 2s (64 eV), Mn 3p (49 eV) as well as Si 2p (99.7 eV) and Si KLL of the sample holder. The presence of the C 1s (285 eV) peak is related to some carbon impurities [117].

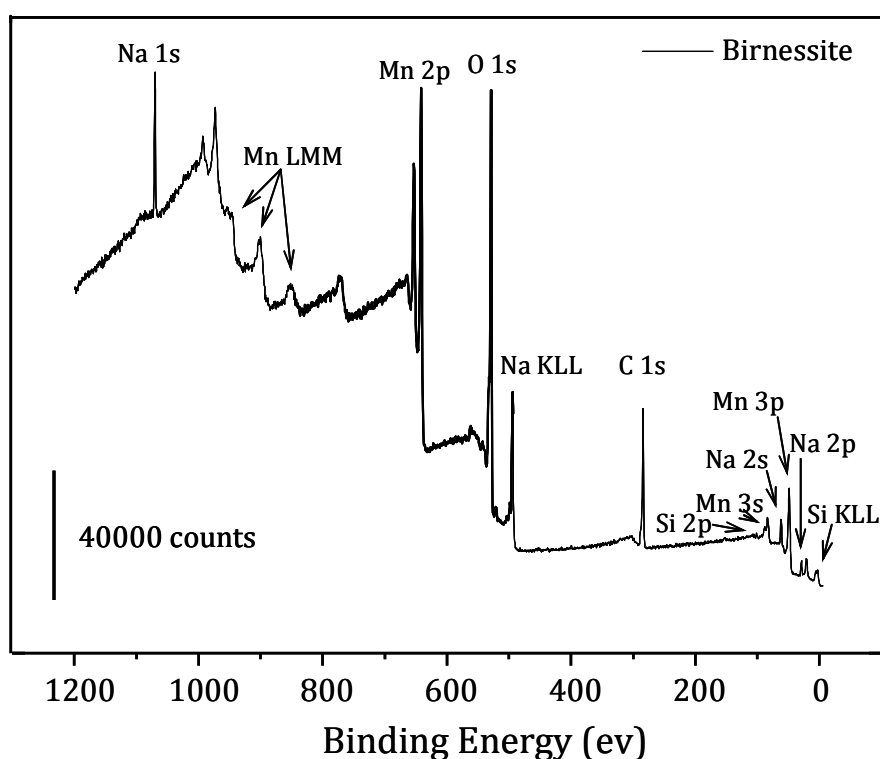


Figure III-9. XPS spectra of birnessite

The Mn 3s, Mn 2p, and O 1s core level spectra, Figure III-10, can be used to assess the change in the oxidation state of manganese oxide. In the Mn 3s core level spectra, (a), the peak separation of electrons in the core level with unpaired electrons in the valence band level is caused by the electron exchange interaction upon photoelectron ejection. Such an exchange between electrons in the 3s-3d level of Mn occurs as a representative multiplet splitting and the corresponding separation of peak energies (ΔE) is related to the mean manganese oxidation state [117]. Since a lower valence implies more electrons

in the 3d orbital, more interactions can occur upon photoelectron ejection. Consequently, the energy separation between the two components of the Mn 3s multiplet increases. The inverse trend is observed when the manganese valency increases [56].

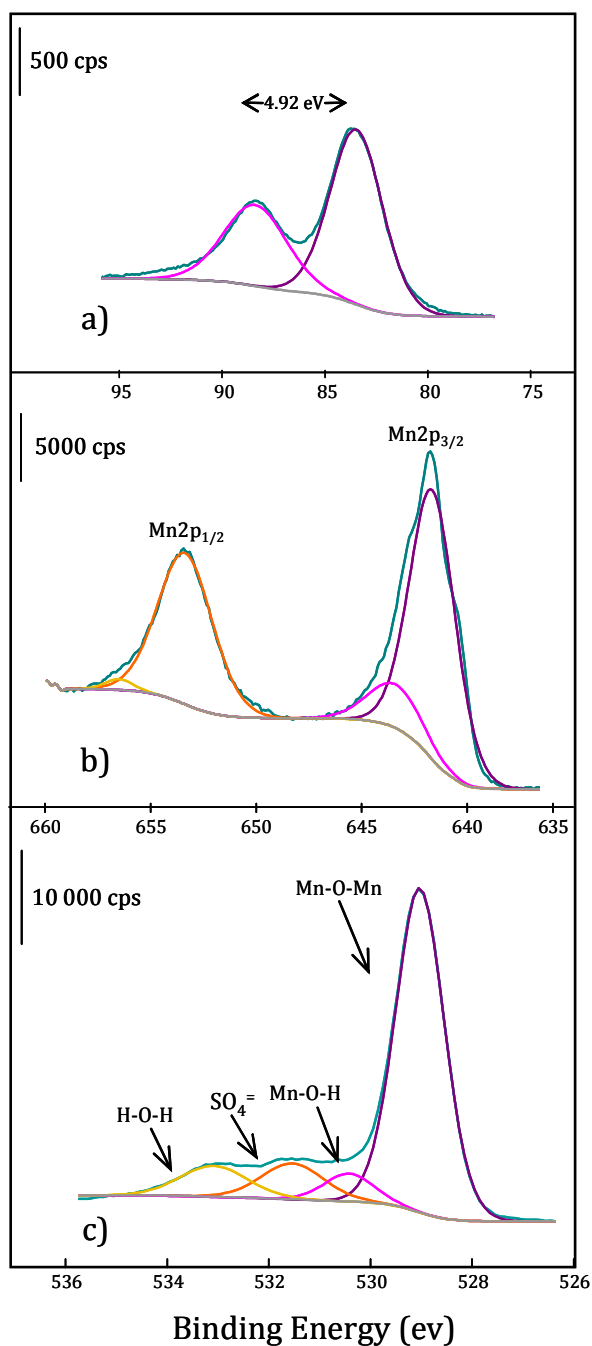


Figure III-10. XPS core level spectra of birnessite for a) Mn 3s; b) Mn 2p and c) O 1s

A graphical representation of the separation of peak energies (ΔE) as a function of the manganese oxidation state is given in Figure III-11. These data were collected from available literature (pink squares) [117] and confirmed by XPS measurements made in the course of this work. The reference samples used are MnO, β -MnO₂ and Mn₂O₃ Mn 3s energy (yellow squares). For birnessite, the energy splitting of Mn 3s is 4.9 eV and corresponds to an average oxidation state of 3.6. Table III-1 shows the data obtained from XPS spectra of birnessite. This graphical representation will be used to obtain the average oxidation state of all MnO₂ forms discussed in this work.

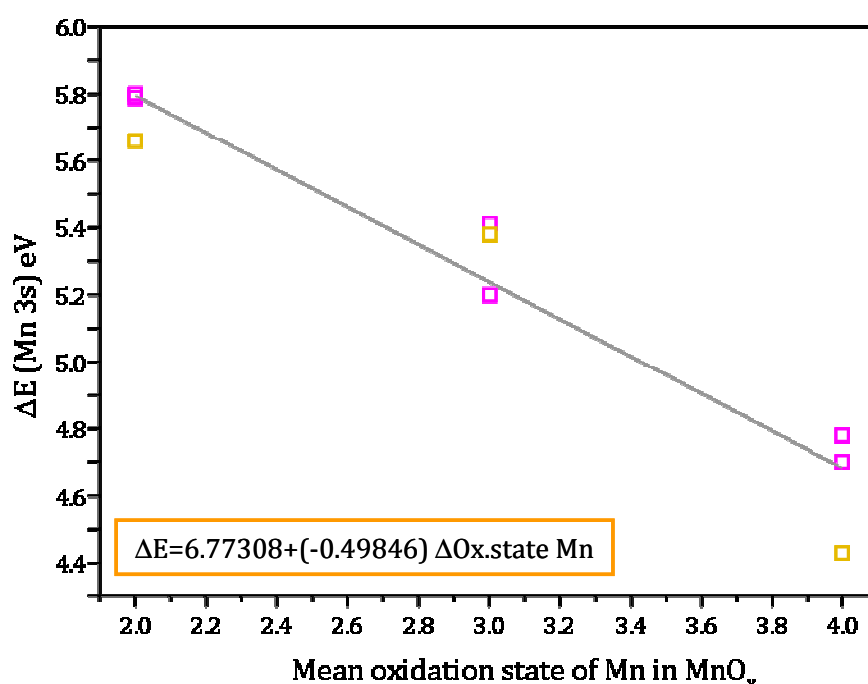


Figure III-11. Separation of peaks energies ΔE representative of the Mn 3s multiplet splitting as a function of the mean manganese oxidation state according to sample data from literature (pink squares) and experimental data obtained in this work (yellow squares).

Even though this graphical representation is a good way to obtain the mean oxidation state of MnO₂ it is important to take into consideration that at higher oxidation states there is an increment in the spread of the ΔE values from the literature and those measured here, which causes incertitude in the oxidation state values. A way to corroborate the surface oxidation state of Mn (Δ Mn Ox. state) is from the O 1s core level spectra (explained later in this section).

Mn 2p core level spectra,(b), shows a binding energy for Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} of 641.8 and 653.5 eV respectively, which is in agreement with the binding energy of Mn 2p_{3/2} and the energy separation (11.7 eV) between Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} reported for manganese oxide (MnO₂)[56, 62,117].

In MnO₂, the O 1s spectrum can be curve-fitted into three constituents corresponding to H-O-H bond between 531.8 to 533.2 eV for residual water, the Mn-O-H bond between 530.5 to 531.5 eV for a hydrated trivalent oxide, and the Mn-O-Mn bond between 529.3 to 530.0 eV for the tetravalent oxide [56,117].

Figure III-10c shows the O 1s core spectra of birnessite, where the three typical peaks corresponding to water molecules, the hydroxide and the oxide signals in manganese oxide are identified. A fourth contribution (at 531.8 eV) is observed and it can be probably due to the presence of some sulphate species remaining from the synthesis [56].

Additionally, the Mn-O value, as derived from the difference in peak position between the Mn 2p_{3/2} and the O 1s component at the lowest position is 112.4 eV and corresponds to trivalent-tetravalent MnO_x [117], is in agreement with the oxidation state value calculated from Mn 3s.

Table III-1. Data obtained from the birnessite XPS spectra.

Sample	Mn 3s (eV)			Mn 2p (eV)			O 1s (eV)		
	Peak 1	Peak 2	ΔE	3/2	ΔBE _{Mn-O}	Ox.st.	Be (eV)	% at.	
Birnessite	88.7	83.8	4.9	641.8	112.4	3.6	Mn-O-Mn	529.3	25.5
							Mn-O-H	530.7	2.3
							SO ₄ ⁼	531.9	3.6
							H-O-H	533.4	3.4

The average oxidation state of birnessite was calculated from the atomic percentage of O 1s values for Mn-O-Mn (Mn⁴⁺), Mn-O-H (Mn³⁺) and SO₄⁼ (Mn²⁺);

$$\frac{25.48}{25.48 + 2.25 + 3.6} = 0.81Mn^{4+}; \quad \frac{2.25}{25.48 + 2.25 + 3.6} = 0.07Mn^{3+}; \quad \frac{3.6}{25.48 + 2.25 + 3.6} = 0.12Mn^{2+}$$

$$Mn_{0.12}^{2+} \bullet Mn_{0.07}^{3+} \bullet Mn_{0.81}^{4+} = 3.69 Mn \text{ ox. state}$$

Even though this value is in agreement with the ΔMn Ox. state of Figure II-11, it is difficult to determine accurately the mean oxidation state from the curve.

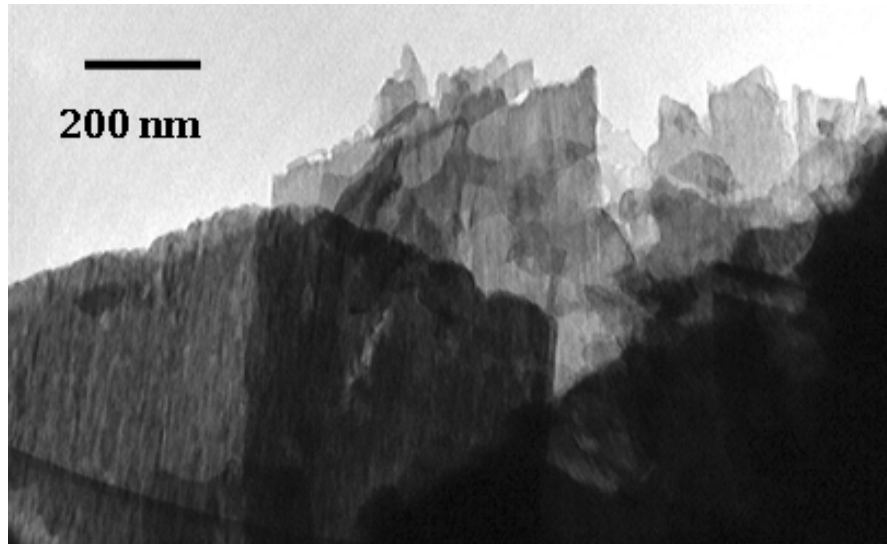


Figure III-12. TEM image of birnessite

High resolution transmission electron microscopy of birnessite, (Figure III-12), confirms the SEM observations with a platelet-like structure in a hexagonal shape for birnessite. The platelets seem to be piled up in a disoriented way.

SAED pattern of the sample, Figure III-13, shows punctual diffraction spots characteristics of a crystalline material with a hexagonal arrangement [118,119]. As TEM images display, the crystallites stacks are disoriented between them (a, b); the stacking faults into the structure are evidenced by the diffuse streaks (white arrows).

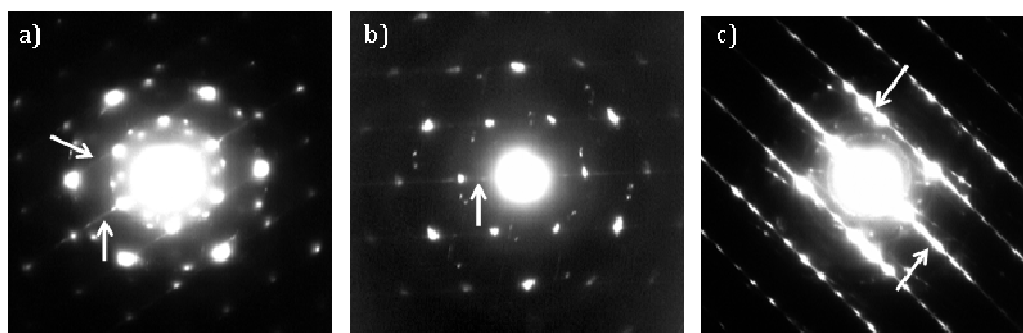


Figure III-13. SAED pattern of birnessite

Cryptomelane

Cryptomelane powders were obtained from Erachem Comilog and used as received. The commercial name of cryptomelane is Manganese Dioxide High Surface Area (USA); Ref JB70712E.

XRD pattern of cryptomelane is presented in Figure II-14; all observed peaks can be indexed to the standard pattern of the pure tetragonal cryptomelane-Q phase (space group $I4/m$; $a=9.82 \text{ \AA}$, $b=9.82 \text{ \AA}$, $c=2.845 \text{ \AA}$) [68]. Diffraction peak broadening effects imply the small crystallite size of cryptomelane. No impurity phases were identified.

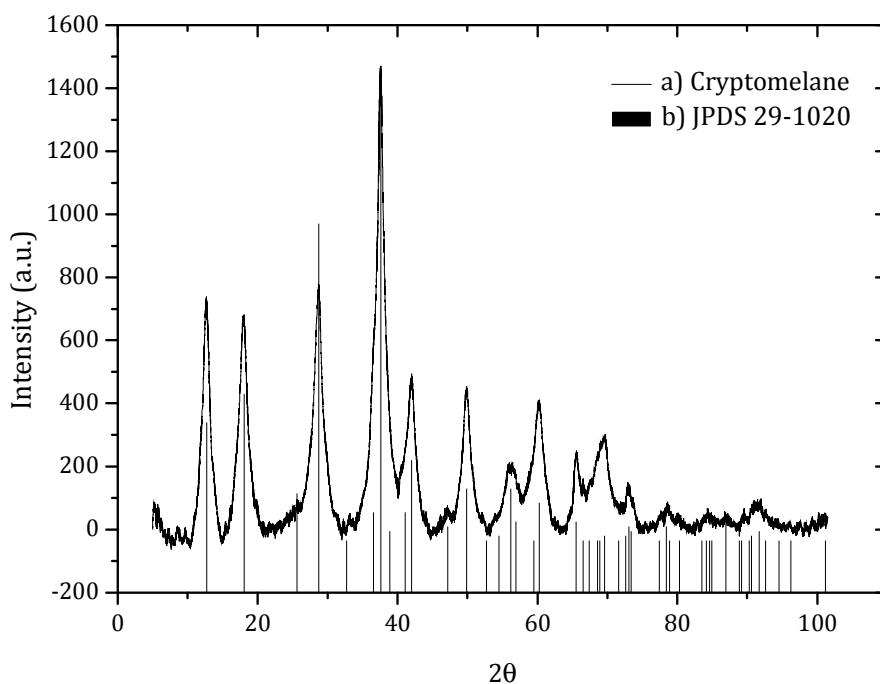


Figure III-14 a) X-ray diffraction pattern of cryptomelane, b) cryptomelane standard pattern (JCPDS 29-1020).

The SEM image presented in Figure III-15 shows a nanotube-like structure of cryptomelane with 10nm x 100nm in diameter and length respectively.

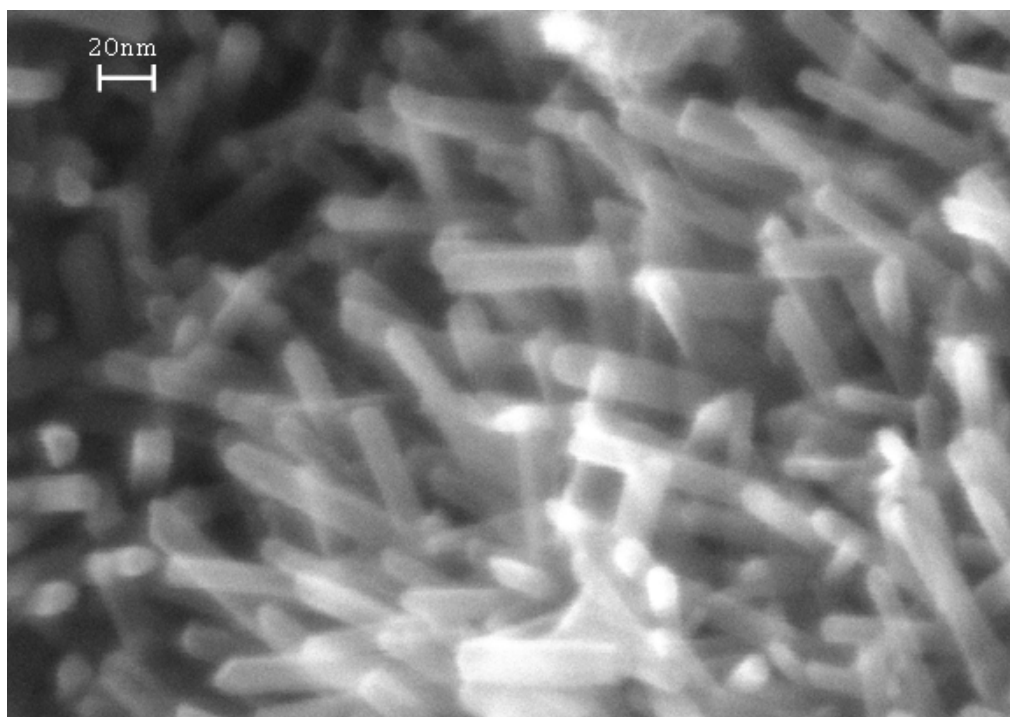


Figure III-15 SEM image of cryptomelane

The TGA profile of cryptomelane shows a first weight loss (9 %) between 30-230 °C (α) that is due to water physically adsorbed at the surface, then, the steady weight loss between 230-550 °C (β) related to the release of structural water; with a weight loss of 2%. A third mass loss (about 2%) occurs between 550-630°C (γ) and can be related to the elution of lattice oxygen species from cryptomelane and the formation of Mn_2O_3 bixibite phase [68,120]. Finally, a fourth weight loss happens over 900°C (δ) and can be associated to the formation of Mn_3O_4 spinel structure [116,120].

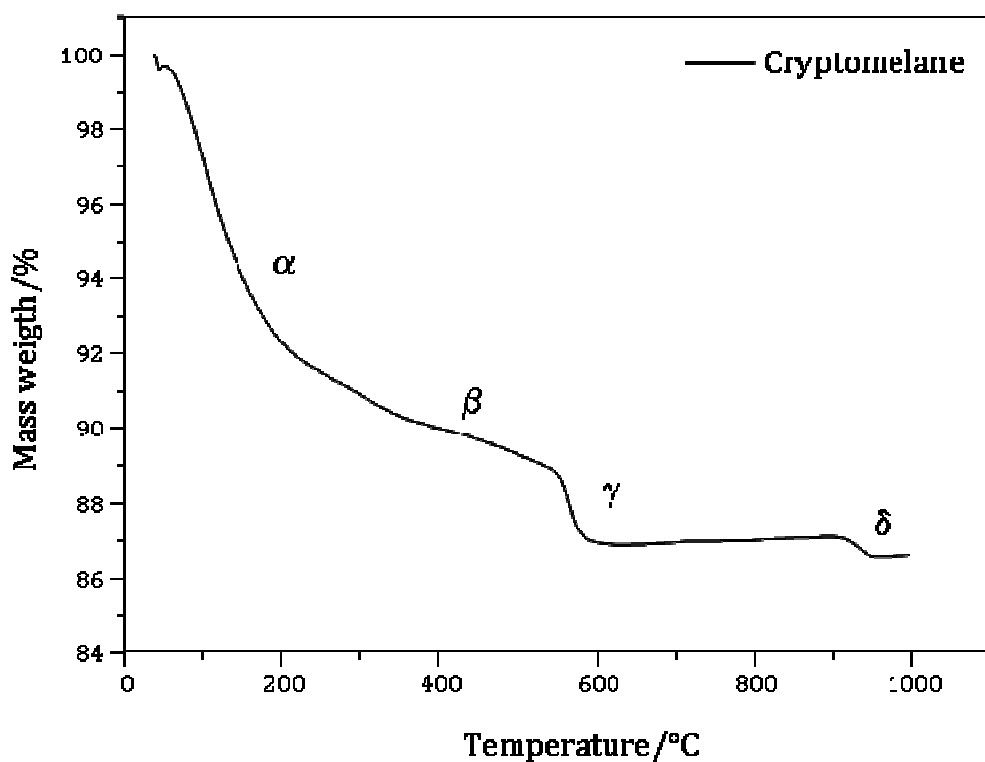


Figure III-16 Thermogravimetric analysis of cryptomelane

Figure III-17 displays the XPS survey scans obtained for cryptomelane, where the Mn 2p (642 eV), Mn 3s (84 eV) and O 1s (530 eV) peaks characteristics of manganese oxide are present. The N 1s signal probably associated to impurities from cryptomelane synthesis is exhibited at 400 eV; since cryptomelane was obtained from Erachem Comilog, the synthesis procedure is unknown. As for birnessite, the broad peaks at high binding energies are related to Auger signal of Mn and at low binding energies with Mn 3p (49 eV), K 3p (18 eV) as well as Si KLL of the holder sample. C 1s (285 eV) signal is related to some carbon impurities [117].

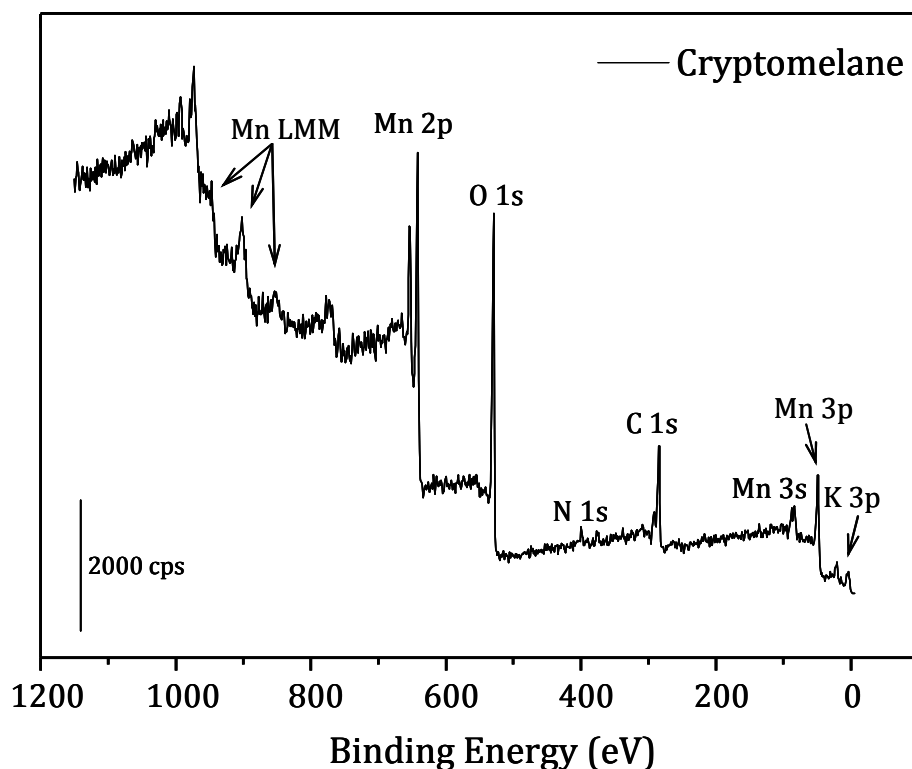


Figure III-17. XPS spectra of cryptomelane

The Mn 3s, Mn 2p, and O 1s core level spectra of cryptomelane are presented in Figure III-18. For Mn 3s core level spectra, (a), the energy splitting is 4.7 eV, corresponding to an average oxidation state of 3.99. Table III-2 shows the data obtained from XPS spectra of cryptomelane. As for birnessite, the average oxidation state of cryptomelane was obtained from Figure III-11.

Mn 2p core level spectra, (b), exhibit a binding energy for Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} of 641.9 and 653.5 eV respectively. These values, together with their energy separation of 11.59 eV are in agreement with the reported data for manganese oxide (MnO₂) [56, 62,117].

The O 1s core spectra of cryptomelane, Figure III-18c, exhibits three peaks at 529.5, 531.2 and 532.7 eV corresponding to Mn-O-Mn, Mn-O-H and H-O-H respectively [56,117]. The Mn-O value from the difference in peak position between Mn 2p_{3/2} and O 1s component at the lowest position is 112.4 eV and belongs to a trivalent-tetravalent MnO_x [117], thus confirming the oxidation state calculated from Mn 3s.

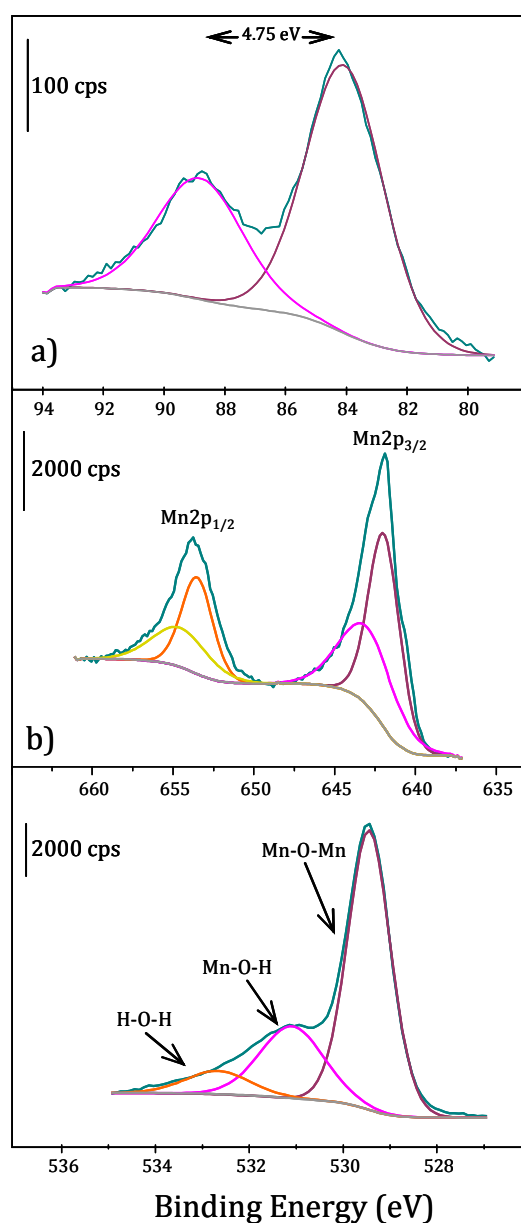


Figure III-18. XPS core level spectra of cryptomelane for a) Mn3s; b) Mn 2p and c) O 1s

Table III-2. Data obtained from the XPS spectra of cryptomelane

Sample	Mn 3s (eV)			Mn 2p (eV)			N 1s	O 1s (eV)		
	Peak 1	Peak 2	ΔE	3/2	ΔBE_{Mn-O}	Ox.st.		Be (eV)	% at.	
Crypto	88.8	84.1	4.7	641.9	112.4	3.99	399.2 Ev	Mn-O-Mn	529.5	23.1
							400.2 Ev	Mn-O-H	531.2	8.9
							0.7 % at.	H-O-H	532.7	2.9

The average oxidation state of Mn in cryptomelane from the O 1s is 3.7, which differs from the value obtained by figure II-11. As mentioned for birnessite, this discrepancy can be due to the slope in the ΔE vs $\Delta \text{Mn Ox. state}$.

The survey spectra of cryptomelane revealed an N 1s signal, Figure III-19. The curve-fitted peak shows two signals at 399.2 and 400.2 eV. These peaks can be probably due to the precursor materials or the synthesis procedure of cryptomelane. According to the handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [121], different species are in the same range of energy found here. However, it is not possible to assign these peaks to a specific material since the synthesis procedure of this commercial cryptomelane is out of our knowledge.

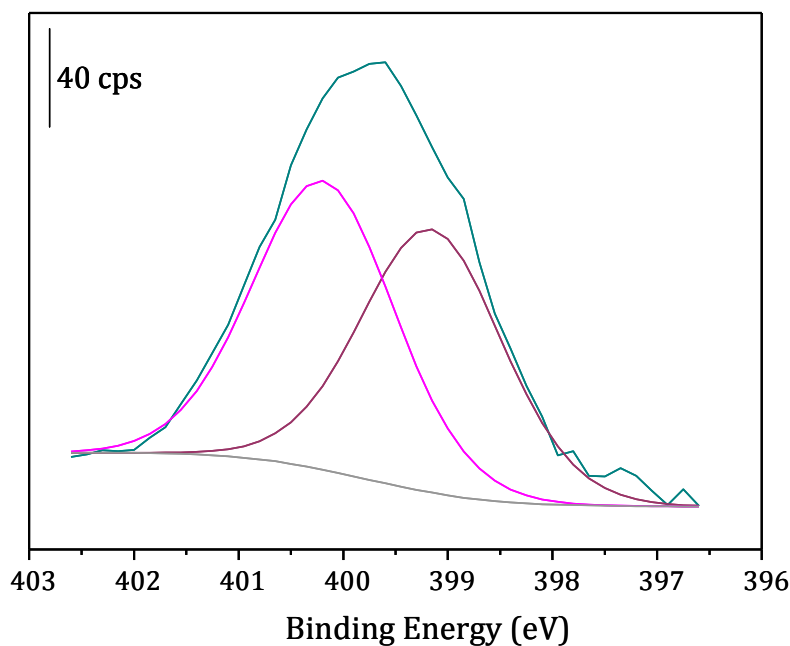


Figure III-19. N 1s core level spectra for cryptomelane

TEM images for cryptomelane, Figure III-20, show a nanotube-like structure with around 10 nm in width and 100 nm in length. The SAED pattern, Figure III-20b, presents a spotted diffraction ring characteristic of a crystalline material. The non uniformity between the spots is due to the disorientation between the crystallites. Figure III-20c displays a front view of a nanotube, where it is possible to appreciate the 1D tunnel structure of cryptomelane with the edge-share and corner-shared MnO_6 octahedra [122]

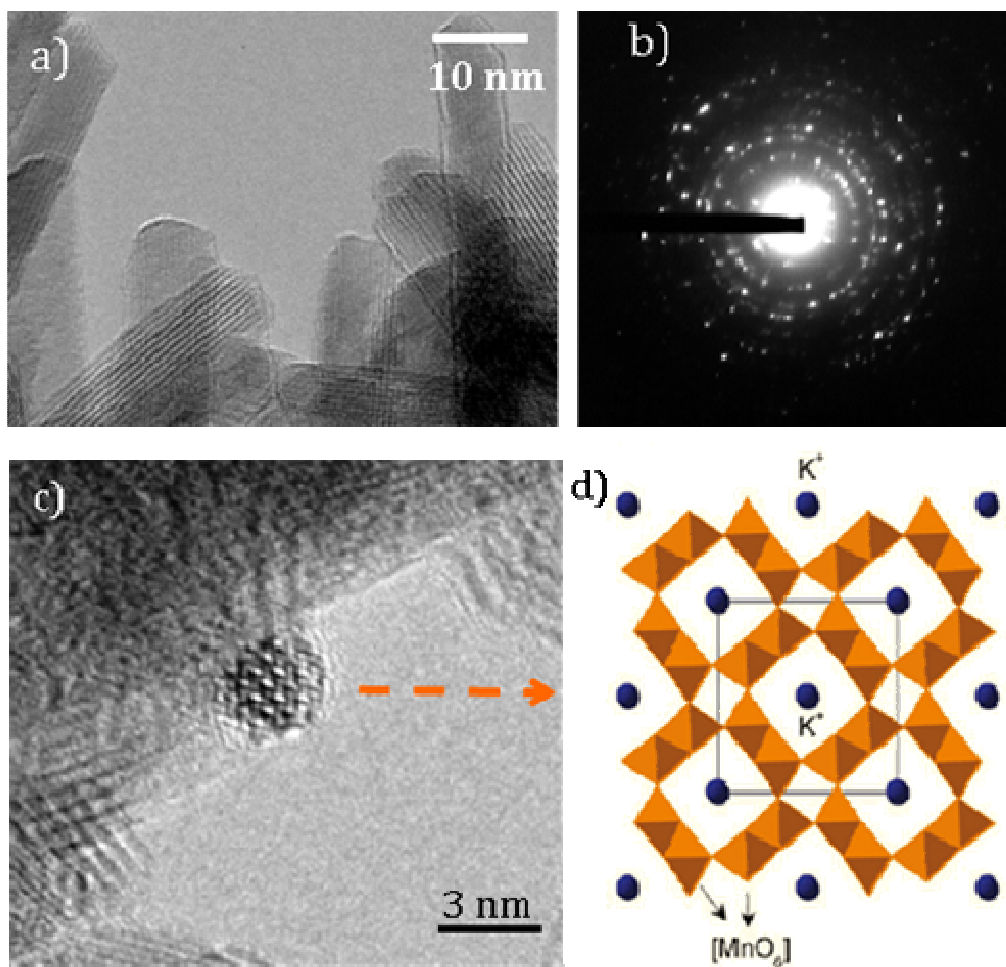
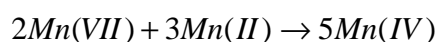


Figure III-20. TEM image of cryptomelane (a, b, c) and d) crystal structure of cryptomelane

Amorphous Manganese Oxide

So called “Amorphous Manganese Oxide” ($\text{MnO}_{2\text{am}}$) was prepared by the coprecipitation technique [48]; KMnO_4 (10 mmol) was firstly dissolved in 60 mL of water. When the powder was completely dissolved, a dissolution of 100 mL of manganese(II) acetate (15 mmol) was added dropwise, keeping the temperature between 0 to 5 °C for 6 h.

According to the equation



A dark brown precipitate is obtained, washed several times with deionized water and centrifuged until the washing solution is colorless. The resulting powder is dried in an oven at 80 °C for 12 h in air. $\text{MnO}_{2\text{am}}$ was characterized by XRD, SEM and TGA.

Figure II-2 presents the X-ray diffraction of MnO_2am powders, showing the almost completely amorphous nature of the synthesized powder. A broad peak near 37°C is present and corresponds to a poorly crystallized cryptomelane. This peak splits into others, indicating a mixture of amorphous and poorly crystallized microdomains [48,65].

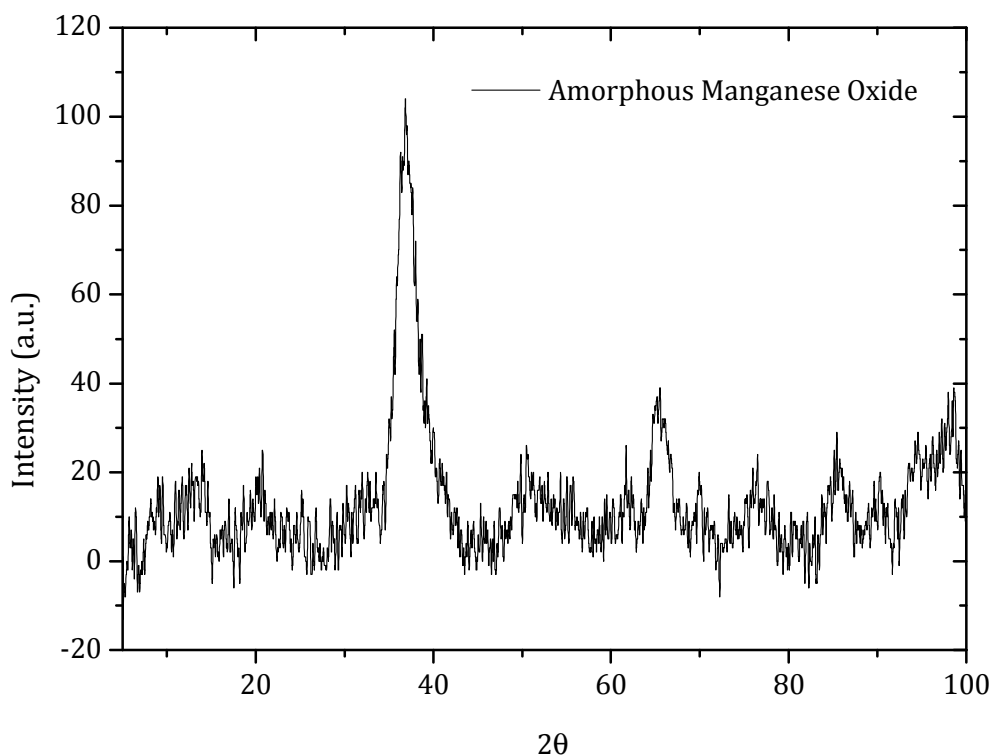


Figure III-21 X-ray diffraction pattern of so-called amorphous manganese oxide

The microstructure of MnO_2am powder is shown in Figure III-22. The SEM image shows a structure built of a network of MnO_2am and pores, with a particle size inferior to 20 nm.

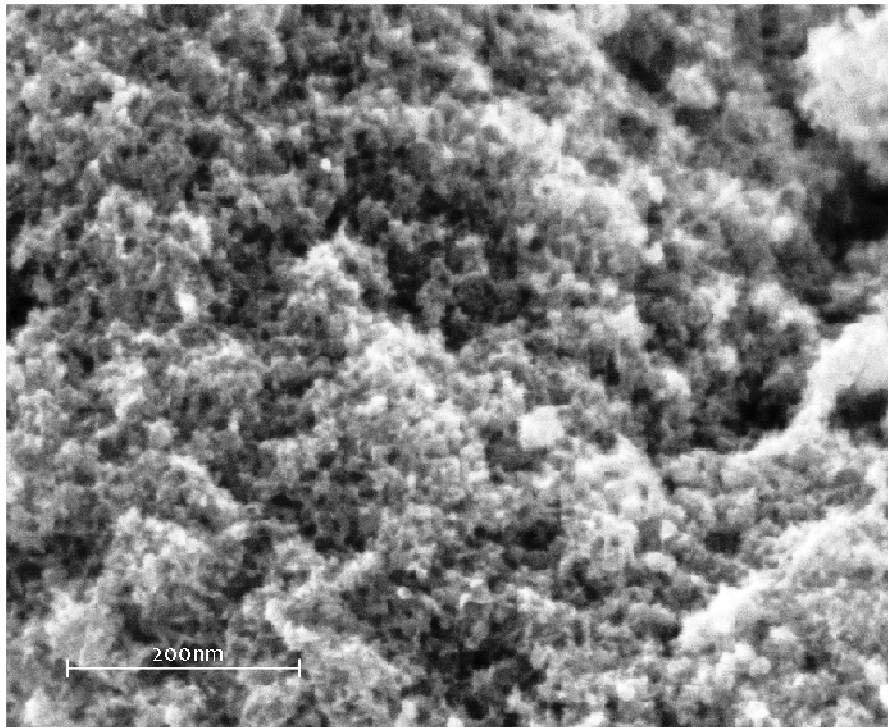


Figure III-22 SEM image of amorphous manganese oxide

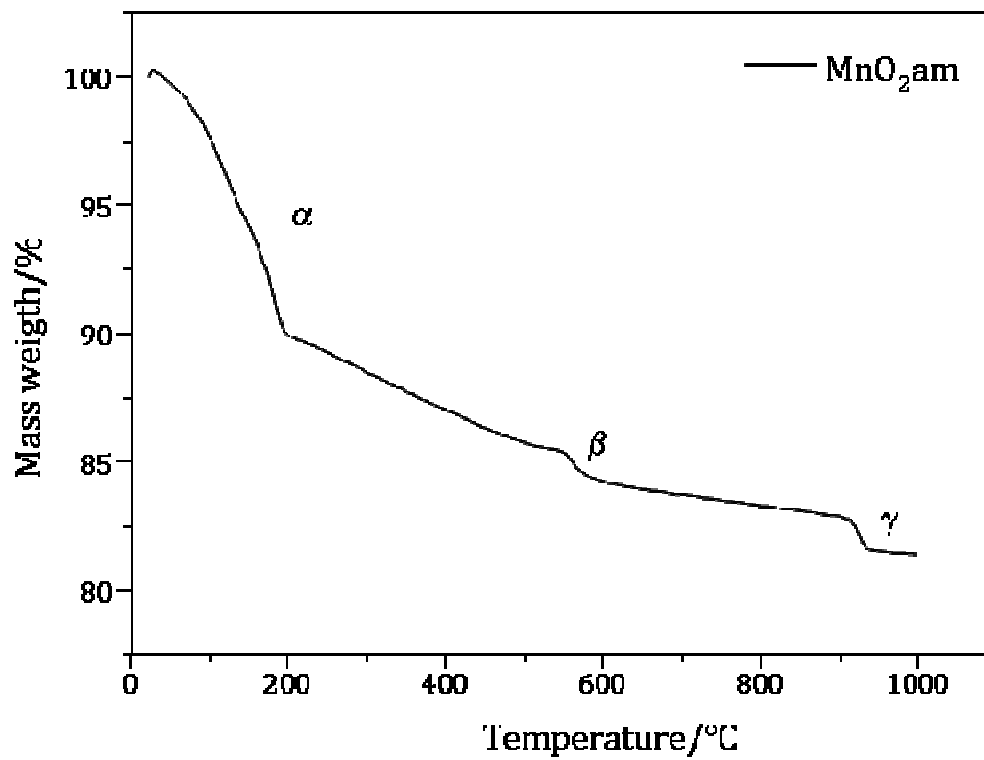


Figure III-23 Thermogravimetric analysis of amorphous manganese oxide

The thermal analysis of MnO₂am is shown in Figure II-6, where three main phenomena can be identified, beginning with the loss of physisorbed water (about 11 %) between 30 to 250 °C (α). Above this temperature the weight loss steadily continues and between 550 and 600 °C (β) a weight loss of 1 % suggests a release of oxygen upon transformation to α -Mn₂O₃ bixibite [65] and finally, near to 900 °C (γ) the material phase transformation to Mn₃O₄ phase brings 1.3 % of mass loss [123].

Figure III-24 displays the survey scans obtained for amorphous manganese oxide. As for the other manganese oxide materials studied here, the Mn 2p (642 eV), Mn 3s (84 eV) and O 1s (530 eV) signals are present; K 2s (377 eV) peak is associated to KMnO₄ precursor of MnO₂am. At high binding energies, the broad signals are related to Auger signals of Mn (LMM), O (KLL) and Mn 2s (769 eV) and at low binding energies with Mn 3P (49 eV) and K 3p (18 eV). C 1s (285 eV) signal is related to some carbon impurities [117].

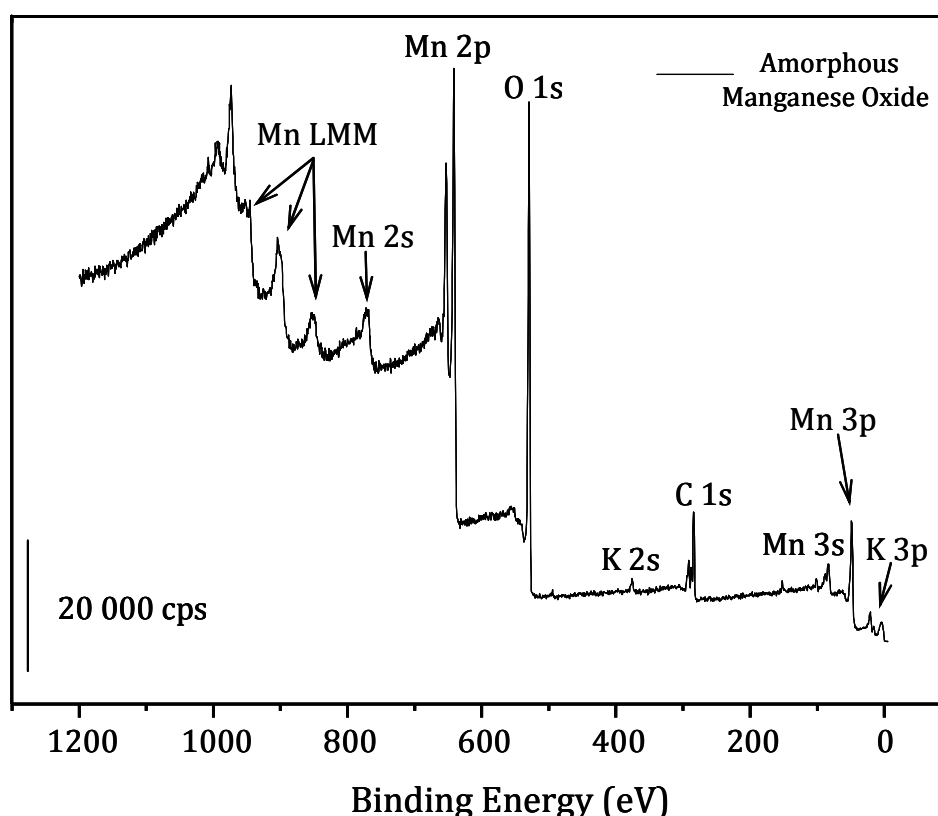


Figure III-24. XPS spectra of amorphous manganese oxide

The Mn 3s, Mn 2p, and O 1s core level spectra of MnO₂am are shown in Figure III-25. For Mn 3s core level spectra, (a), the energy splitting is 5.2 eV, corresponding to an average oxidation state of 3.1.

Mn 2p core level spectra, (b), exhibit a binding energy for Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} of 641.9 and 653.5 eV respectively; the energy splitting (11.6 eV) between them is in agreement with the reported values for manganese oxide (MnO₂)[56,117,124].

Figure III-25c shows the O 1s core level spectra of MnO₂am, where the three typical peaks corresponding to water molecules, the hydroxide and the oxide signals in manganese oxide are identified [56,117]. The Mn-O value is 112.4 eV and corresponds to trivalent-tetravalent MnO_x [117], confirming the oxidation state value calculated from Mn 3s. Table III-3 shows the data obtained from XPS spectra of MnO₂am.

From the O 1s signal, the average oxidation state of MnO₂am is 3.6. Comparing this value with the ΔOx. State obtained by ΔE of Mn 3s (3.1) a significant difference between the two values is observed. As mentioned before, this discrepancy can be due to the slope in the ΔE vs Δ Mn Ox. state.

Table III-3. Data obtained from XPS spectra of MnO₂am

Sample	Mn 3s (eV)			Mn 2p (eV)		Ox.st.	O 1s (eV)		
	Peak 1	Peak 2	ΔE	3/2	ΔBE _{Mn-O}		Be (eV)	% at.	
MnO ₂ am	88.7	83.5	5.2	641.9	112.4	3.1	Mn-O-Mn	529.4	20.8
							Mn-O-H	531.1	15.0
							H-O-H	533.5	0.7

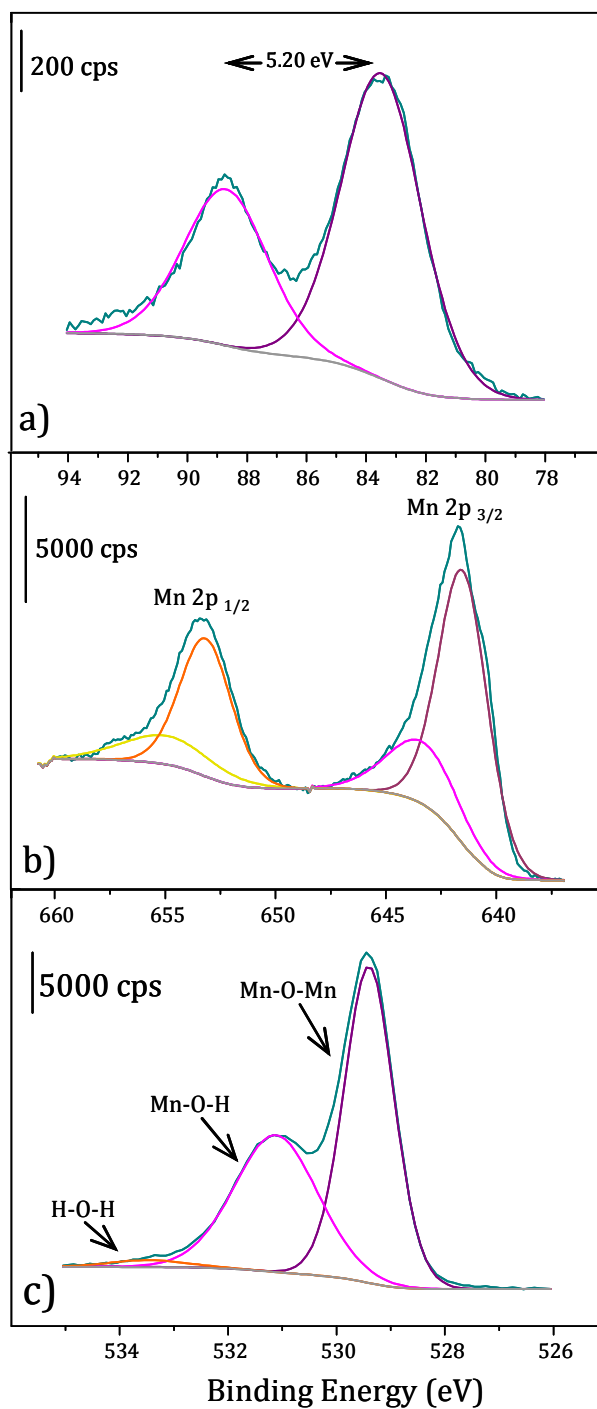


Figure III-25. XPS core level spectra of MnO₂am for a) Mn 3s; b) Mn 2p and c) O 1s

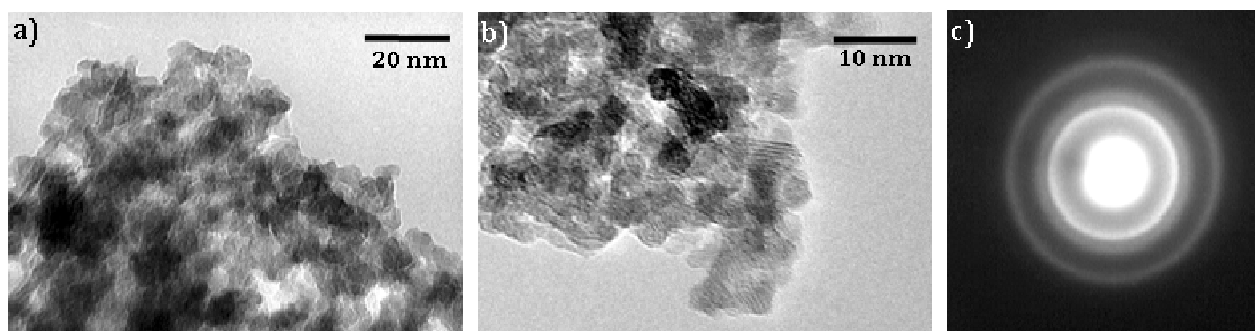


Figure III-26. TEM images of amorphous manganese oxide

Morphology studies using TEM, Figure III-26a, exhibit aggregates of nanoparticles for $\text{MnO}_{2\text{am}}$. In Figure III-26b, the image shows nanocrystallites with random orientations. This observation is in agreement with XRD analysis which shows the presence of poorly crystallized cryptomelane structure. The SAED pattern, Figure III-26c, has diffuse rings or halos, characteristic of a short-range order material. These findings confirm the amorphous nature of $\text{MnO}_{2\text{am}}$ [125]

In this section the synthesis and characterization of carbon as well as the different manganese oxide precursor materials were reported. The structural, morphological and chemical natures of the materials as well as their thermal stability were shown by XRD, TEM/SEM, XPS and TGA analysis respectively.

For carbon, partial graphitized nanospheres in the order of 50 nm were perceived. The purity of this material was confirmed by only one thermal process in the range of 25 to 1000 °C: the complete burnoff of carbon.

In terms of MnO_2 materials, the crystalline nature of birnessite (layered structure) and cryptomelane (tunnel structure) was evidenced. For amorphous manganese oxide a mixture of amorphous and poorly crystallized microdomains were observed.

For the three MnO_2 materials, the average oxidation state of their surface was established by the XPS technique.

In 2002 Toupin and co-workers [65] compiled various literature data relating the ΔE of Mn 3s signal at different oxidation states of Mn in MnO_x . By plotting these two parameters, an approximation of the surface oxidation state of Mn in MnO_x materials from their Mn 3s energy can be done. In our case, in an attempt to confirm literature data, various XPS measurements were done and the results show an uncertainty in the slope of the curve when all data are plotted.

A means to corroborate the average oxidation state of MnO_2 was calculated from the O 1s signal for Mn(VI) and Mn(III). Table III-4.

Table III-4. Average oxidation state of MnO_2 materials by Mn 3s and O 1s values

Material	Mean oxidation state	
	Mn 3s	O 1s
Birnessite	3.65	3.69
Cryptomelane	3.99	3.72
MnO_{2am}	3.07	3.58

Despite a correlation between the two sets of data (Mn 3s and O 1s), the difference in the two values leads us to conclude that it is difficult to establish the precision in the average oxidation state of manganese from the plot.

III.3 Chemical Grafting by Diazonium Chemistry

III.3.1 Grafting of Aminophenyl Groups onto Carbon

Carbon modification was performed by a previously reported synthesis method [76,57,83] where 1 g of carbon black (PUREBLACK[®]) was dispersed in 100 mL of deionized water. Then, 1 equivalent of p-diaminophenyl amine (Sigma Aldrich) and 1 equivalent of sodium nitrite (98%, Alfa Aesar) were added. The solution was stirred until complete dissolution of the reactants and subsequently 10 mL of concentrated hydrochloric acid (12M HCl) was added dropwise. The mixture was stirred overnight at room temperature and subsequently vacuum filtered; modified carbon was washed

several times with deionized water, methanol, dimethylformamide and acetone. Finally the powder was dried overnight at 60 °C under vacuum. Figure III-27.

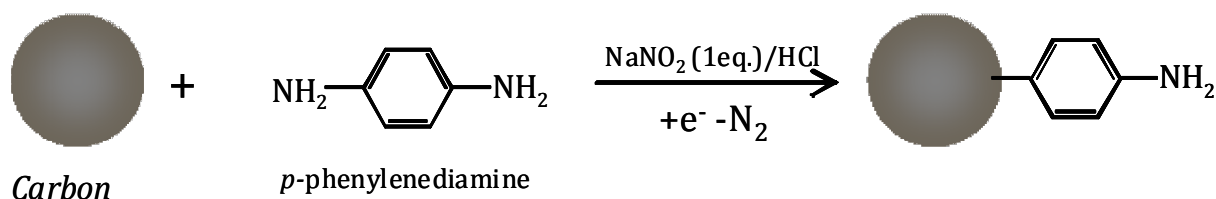


Figure III-27. Procedure to graft of aminophenyl groups onto carbon in acidic media

According to the literature [77,82], grafting by diazonium chemistry happens at the surface of carbon. The amount of *p*-aminophenyl cation used here was calculated from the amount of aminophenyl groups required to cover with a monolayer the carbon black surface.

III.3.2 Bridging Manganese Oxide and Carbon through a Phenyl Group

Modified carbon and manganese oxide were dispersed in acetonitrile (the ratio between solvent and powder was 100 mL/g) and 3 eq. of tert-butyl nitrite (tech. 90 %, Alfa Aesar) compared to modified carbon was added. The mixture was stirred for 4 hours, vacuum filtered and washed with acetonitrile. The final powder was dried overnight at 60 °C under vacuum. The amount of tert-butyl nitrite used was based on previous work done in our laboratory [92].

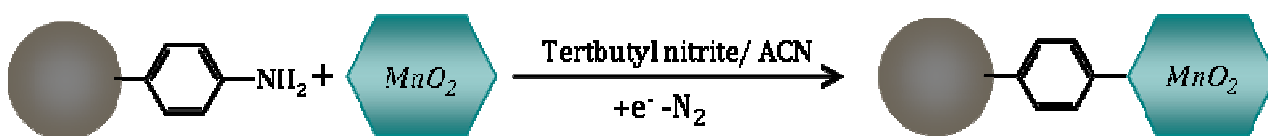


Figure III-28. Procedure to to bond MnO₂ and carbon particles through a phenyl group in organic media

In an attempt to study the influence of bridging manganese oxide and carbon on the charge storage properties of synthesized materials, different ratios of manganese oxide and carbon were prepared. The selected ratios are indicated in Table III-5.

Table III-5 Manganese oxide/Carbon ratios

% wt. Manganese oxide	% wt. Carbon
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50

The same synthesis was used for the three polymorphs of manganese oxide studied, as well as the same manganese oxide/carbon ratio.

In order to compare the grafted materials ($\text{MnO}_2\text{-}\phi\text{-C}$) with a reference material, two different types of mixtures were made; 1) Manganese oxide + carbon ($\text{MnO}_2 + \text{C}$) and 2) Manganese oxide + grafted carbon ($\text{MnO}_2 + \text{C-}\phi\text{-NH}_2$). These mixtures were prepared for every manganese oxide and for every ratio. For the mixture materials no tert-butyl nitrite was added. Thus, no chemical change in grafted carbon in contact with acetonitrile occurs.

III.4 Electrochemical Performance

III.4.1 Electrode Preparation

Composite Electrode

Usually, composite electrodes are composed by three components: 1) active material, 2) conductive additive and 3) binder (polytetrafluoroethylene 60% dispersion in water) in a weight proportion of 75/15/10 respectively, this proportion between the components was chosen taking into consideration previous works with Carbon/ MnO_2 /Teflon composite electrode materials [65]. As explained in II.3.2, the active material and the conductive additive are already mixed or chemically grafted in different ratios. In this case, in order to keep constant the amount of binder independent of the ratio used between manganese oxide and carbon, a composition of 90/10 of (MnO_2 /carbon)/polymer is selected.

The procedure to prepare the electrode film is as followed: film components are weighed and placed into a beaker with 50-60 mL of ethanol, and stirred continuously while heating (60 °C) to improve the component mixture and to evaporate the solvent. When all the ethanol is evaporated the mixture results in a rubber-like paste that is rolled in a film on a flat glass surface. Resulting film is dried 1 hour at 60 °C.

For the working electrode; 10 mg/cm² of film is cut and pressed between two grids of stainless steel at 9 ton/cm² for 2 minutes. The film thickness is around 150 μm, Figure III-29.

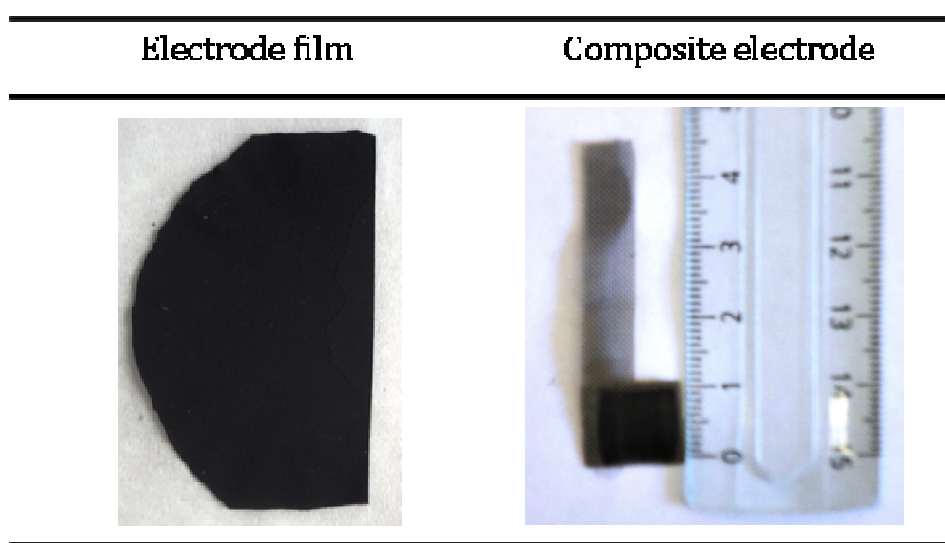


Figure III-29 Electrode film and composite electrode

III.4.2 Electrochemical Cell

For all electrochemical tests, a three electrode system was employed. Using as a working electrode, the composite electrode, an Ag/AgCl in NaCl electrode as the reference and a platinum wire as the counter electrode. These were used for all electrochemical tests. The system configuration is drawn in Figure III-30.

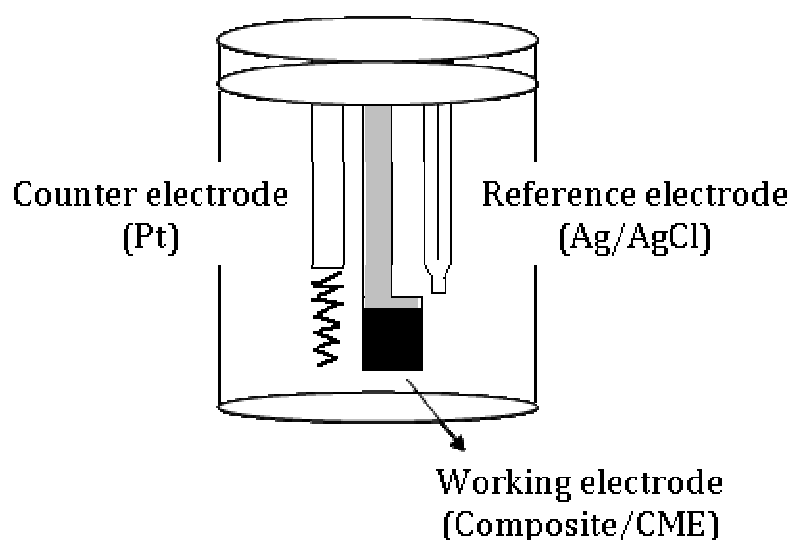


Figure III-30 Three electrodes cell configuration

III.4.3 Cycling Conditions and Parameters

All electrochemical experiments were performed on a VMP3 multi-potentiostat (BioLogic) with EC-Lab as the software.

Cyclic voltammetry (CV) was the chosen technique for the electrochemical evaluation of prepared materials. CV is the most widely used technique for acquiring qualitative information about electrochemical reactions, providing information on redox processes, heterogeneous electron-transfer reactions and adsorption processes. It offers a rapid location of redox potential of the electroactive species [126].

Cyclic voltammetry consists of scanning linearly the potential of a stationary working electrode. During the potential sweep the potentiostat measures the current resulting from electrochemical reactions (consecutive to the applied potential). The cycling voltammogram is a current response as a function of the applied potential.

The choice of electrolyte for this work was based on previous work done in our lab [127]. In the case of amorphous manganese oxide and cryptomelane, 5M LiNO_3 is used due to its high ionic conductivity and solubility and also taking into account, the ion Li^+ size that can lead to the partial intercalation phenomenon, increasing the capacitance values. For birnessite, 0.5 M Na_2SO_4 is used due to the interesting capacitance values

reported for this electrolyte when used with birnessite; the intercalation/deintercalation of Na⁺ governs the energy storage mechanism in this material [57]. The potential window from 0 to 0.9 V was selected taking into consideration the possible oxygen evolution and Mn²⁺ dissolution at high and low potentials respectively.

Through cyclic voltammetry, three main characteristics of the materials are analyzed:

- 1) The specific capacitance at 2 mV/s;
- 2) The effect of the scan rate at 2, 5, 10, 20, 50, 100 and 200 mV/s;
- 3) The long term cycling stability.

For 1 and 2, all the capacitance values reported are recorded with respect to the fourth cycle which, based on our experience, corresponds to a stabilized electrode response to cycling. Before electrochemical tests all composite electrodes were immersed in the electrolyte solution for 2 hours in an attempt to insure a good impregnation. This immersion time was established following the stabilization of the open circuit potential (OCP) of the working electrode through time.

Specific capacitance, C, was calculated using the voltammetric charge integrated from the cyclic voltammogram according to

$$C = \frac{Q}{\Delta E * m_{AM}}$$

Where C is the specific capacitance (F/g), ΔE is the window potential (V) and m_{AM} is the mass of active material in the working electrode (g) [56].

The specific capacitance values reported here for all materials (F/g) will be reported with respect to the active material.

Chapter IV – Bridging Manganese Oxide and Carbon through a Phenyl Group

This chapter is dedicated to the structural and chemical characterization of the bridged manganese oxide and carbon materials by the diazonium technique as well as their control samples. Two main characterization techniques are presented in this chapter; XPS and TEM analyses.

XPS has been the most widely used characterization technique in surface functionalization by diazonium chemistry due to the possibility to confirm the diazotation reaction (the departure of the nitrogen group for the phenyl radical formation) and the subsequent possible determination of the new formed bond.

On the other hand, there are only few reports dealing with the use of TEM analysis as a characterization tool in diazonium chemistry. However, previous work performed in our lab has demonstrated that this technique coupled with EDS analysis is a powerful characterization technique in surface functionalization by diazonium chemistry.

IV.1 Grafting of Aminophenyl Groups onto a Carbon Surface

Carbon modification was determined by three main techniques; XPS, TGA and TEM.

Thermogravimetric analyses have been an important technique for characterization and quantification of grafted carbonaceous materials due to well identified departure temperatures of organic groups attached on the carbon surface. Three weight losses are identified; the first one between 100-200 °C is attributed to the desorption of organic species on the surface. These adsorbed species could be reaction products such as dimers or oligomers coming from the chemically generated radical [76]. The second identified phenomenon occurs between 350-500 °C and is related to

the departure of covalently attached functional groups at the carbon powder surface [76, 128]. And the last weight loss is related to the carbon burnoff at about 600 °C.

Figure IV-1a shows the TGA of grafted carbon compared to the unmodified carbon; In the inset, (b), is possible to observe that for the unmodified carbon there is a slow mass loss up to about 620 °C related to the departure of oxygenated species commonly present at the surface of carbonaceous materials [129]. On the other hand, the modified carbon suffers a weight loss between 250 and 620 °C, which, as explained above, is attributed to the chemically attached organic functionalities at the surface of carbon. This weight loss (almost 5.5 %) corresponds to 0.598 mmol/g of aminophenyl groups linked to carbon surface, this value is in good agreement with previous obtained results with aminophenyl modified carbon [83]. The latter process observed for both carbons near 620 °C is related to their burnoff.

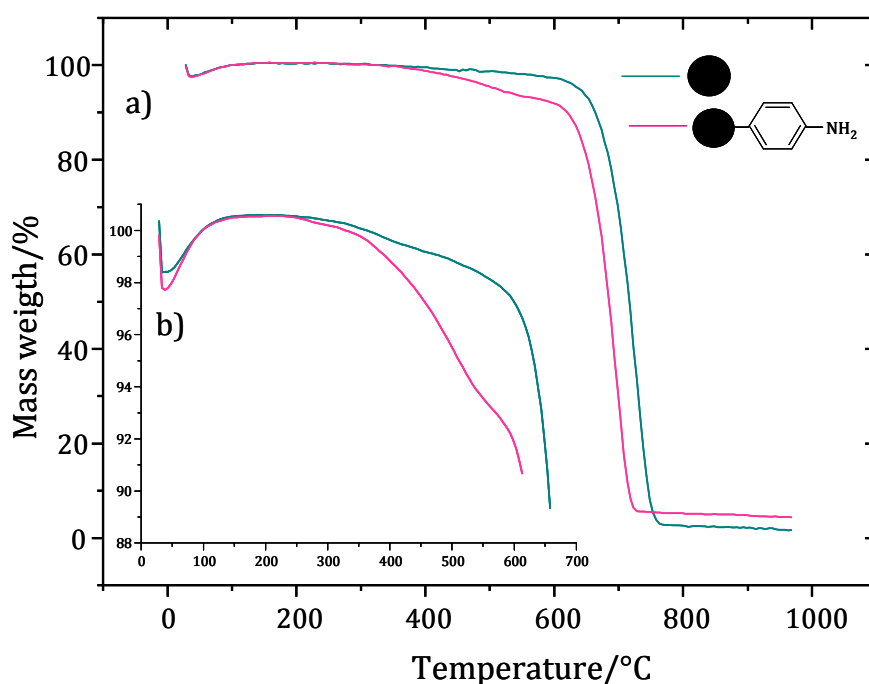


Figure IV-1. a) Thermogravimetric analysis of aminophenyl modified carbon (pink) and unmodified carbon (green), b) Inset of a

It is interesting to mention that the absence of weight loss between 100-200 °C for the modified carbon suggests that there are no physisorbed organic species at the carbon surface, which denotes an efficient washing and filtration treatment.

The carbon modification process seems to affect the thermal stability of the material since the combustion temperature for the unmodified carbon is relatively higher ($\sim +25\text{ }^{\circ}\text{C}$) than the combustion temperature for the modified one. Some reports suggest that for smaller carbon particle size, the combustion occurs at lower temperatures [76]. In this case, the grafted aminophenyl groups possibly improves the carbon particles dispersion, leading to a better oxygen circulation through the particles, and thus resulting in a decrease of the burnoff temperature, Figure IV-2.

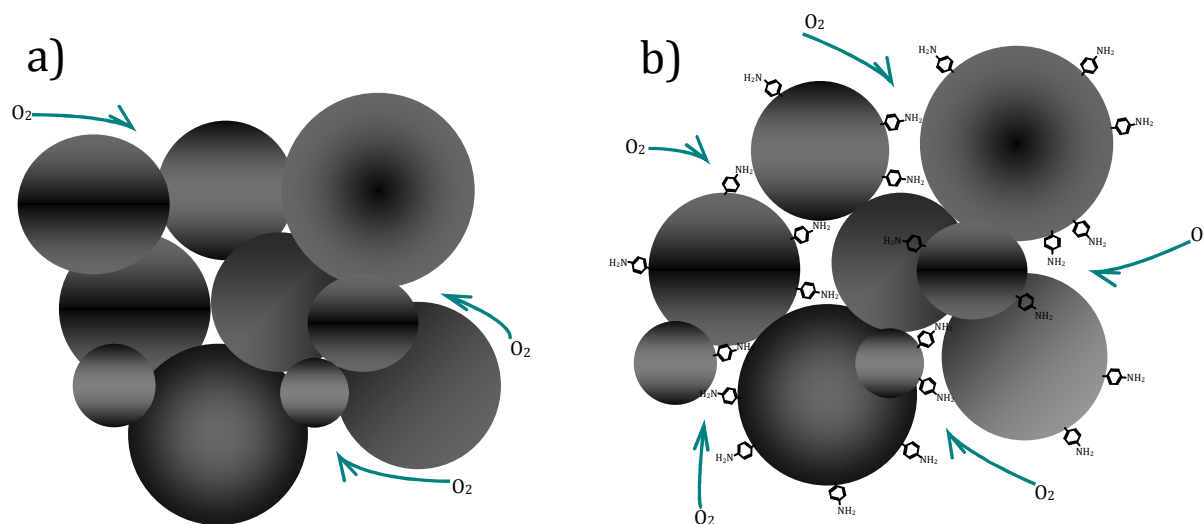


Figure IV-2. Oxygen circulation between the carbon particles a) before and b) after modification

In chemical grafting by diazonium chemistry, X-ray photoelectron spectroscopy analysis provides information about the chemical state as well as the chemical environment of the grafted material and the substrate, being an important technique for confirming the covalent bond established between them as well as other possible chemical changes at the surface of materials.

Figure IV-3 displays the survey scans obtained for carbon before and after modification. For unmodified carbon, two characteristic peaks are presents, C 1s and O 1s at about 285 and 530 eV, respectively. For the unmodified carbon the N 1s signal was not noticeable.

After modification ($\text{C}-\phi-\text{NH}_2$), no obvious change of the C 1s and O 1s peaks are observed, however a clear N 1s peak at about 400 eV indicates that the aminophenyl moieties are present at the surface of the carbon particles.

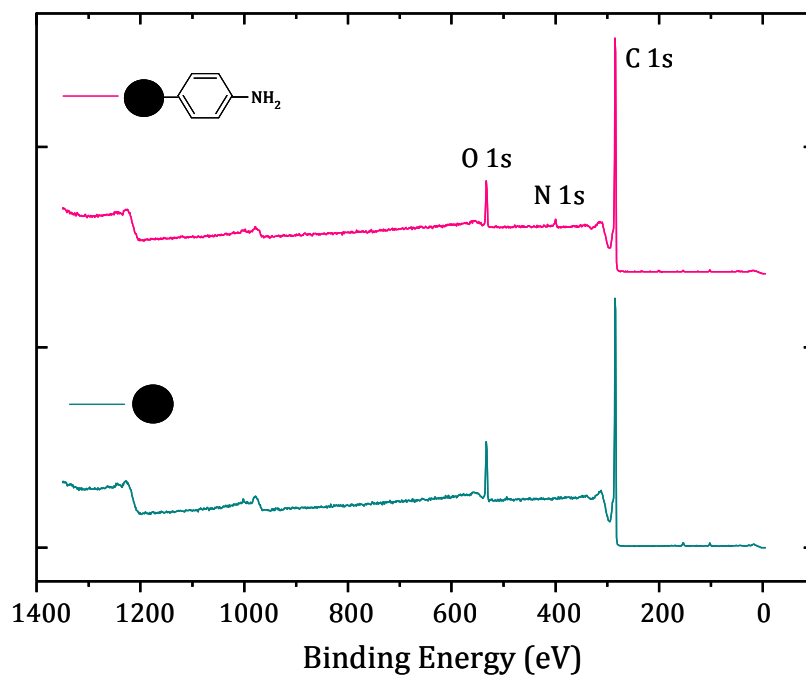


Figure IV-3. XPS spectra of unmodified (green) and modified (pink) carbon

Figure IV-4 presents the N 1s core level spectra for the unmodified and modified carbon. The spectrum of the unmodified carbon does not show any peaks, confirming the absence of any detectable nitrogen species at the surface. For the aminophenyl modified carbon, the spectrum presents a single component peak at 399.5 eV that can be attributed to the neutral amine group of the grafted aryl molecule [83]. A shoulder of the main NH₂ peak is observed at 401.0 eV and is associated to the presence of ammonium species. These are formed in the acidic solution used for the diazotization and it seems that a small fraction of the ammonium groups remains present after washing [83]. It is important to mention that the grafting of aminophenyl groups onto the carbon surface can occur *via* azo bond formation (-N=N-) which can as well contribute to the signal of the 400 eV peak, but its presence can not be resolved here because it overlaps with the contribution of neutral amine [76,83]. This azo linkage might occur in addition to the formation of the covalent carbon-carbon bond, Figure IV-5 [76]. Table IV-1 displays data obtained by XPS spectra, where the surface coverage by aminophenyl moieties is 9.58×10^{-11} mol/cm². This value is lower than that reported for the grafting on ordered porous carbon i.e. 1.5×10^{-10} mol/cm² [76].

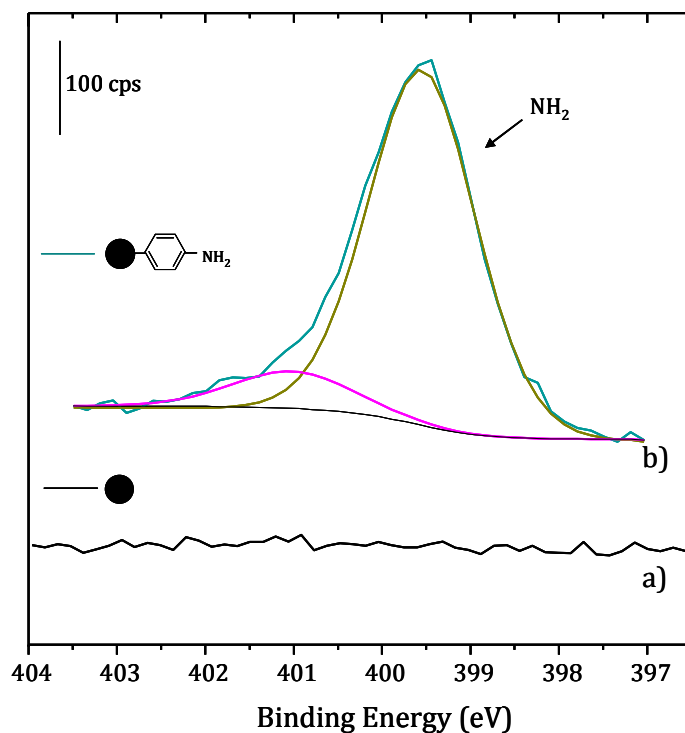


Figure IV-4. XPS N 1s core level spectra of a) unmodified carbon and b) modified carbon

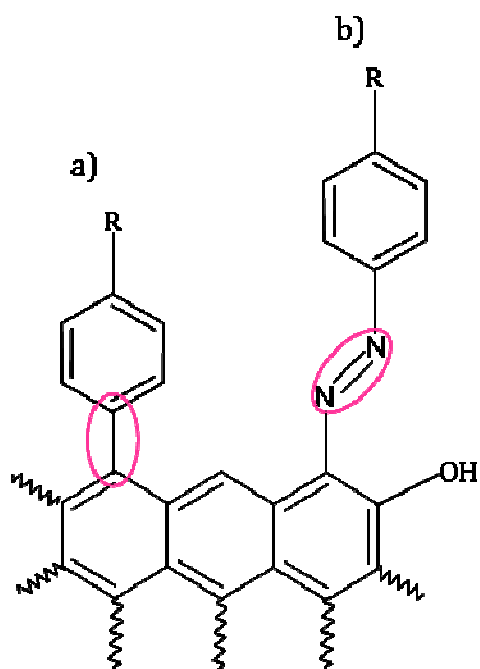


Figure IV-5. Possible linkage between an aryl group and a carbon surface; a) Linkage of a functionality by a -C-C- bond b) Linkage by an azo bridge (-N=N-) in ortho position of a phenolic functionality [76]

The C 1s core level spectra for the unmodified and modified carbon are presented in Figure IV-6; for both materials the spectrum shows a strong graphite signal at 284.5 eV and subsequently different signals for the surface components such as benzene; C-OH; C=O; COOH and shake up π - π close to 284.8, 285.4, 287.2, 289.0 and 291.0 eV respectively.

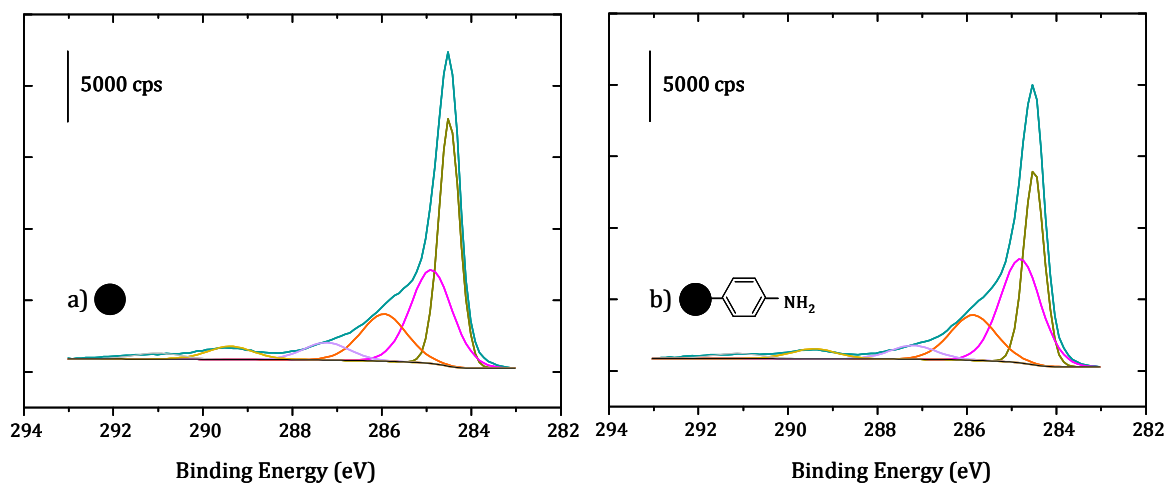


Figure IV-6. XPS C 1s core level spectra of a) unmodified and b) modified carbon

For the aminophenyl modified carbon, a slight decrease in the graphite signal (284.5 eV) and an increase of the benzene ring signal (284.8 eV) are observed. The increment in the atomic concentration of benzene is expected since every amine contributes with one benzene group. The graphite signal diminution is possibly due to the conversion of sp^2 C to sp^3 C on the carbon particles during the formation of the bond between the carbon particles (sp^3) and the aminophenyl groups (sp^2) [130]. For the other C 1s components, there is not any significant signal difference before and after carbon modification.

The O 1s core level spectra for grafted and ungrafted carbons are presented in Figure IV-7, for the unmodified carbon two components are identified at 532.4, 533.8 for C-OH, C=O(-OH) [107] respectively. After modification, the two components are still present but a decrease in the O 1s signal is observed. In a previous work, Toupin and Bélanger [82], observed a loss of oxygen from the carbon surface after grafting, suggesting that in the presence of oxygenated functionalities, the mechanism proceeds through a concerted decarboxylation by the arenium ion mechanism presented in Figure

IV-8. The O 1s results exposed here are in agreement with this proposed grafting mechanism pathway.

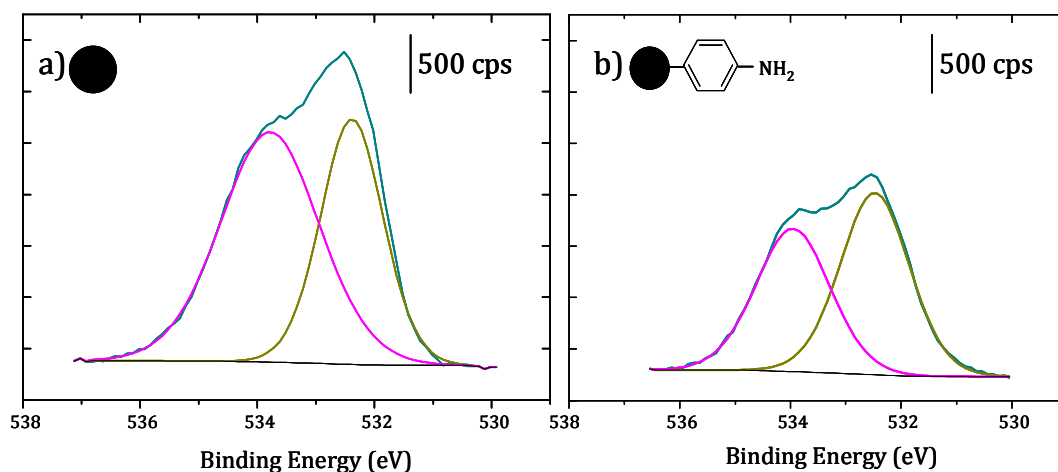


Figure IV-7. XPS O 1s core level spectra of a) unmodified and b) modified carbon

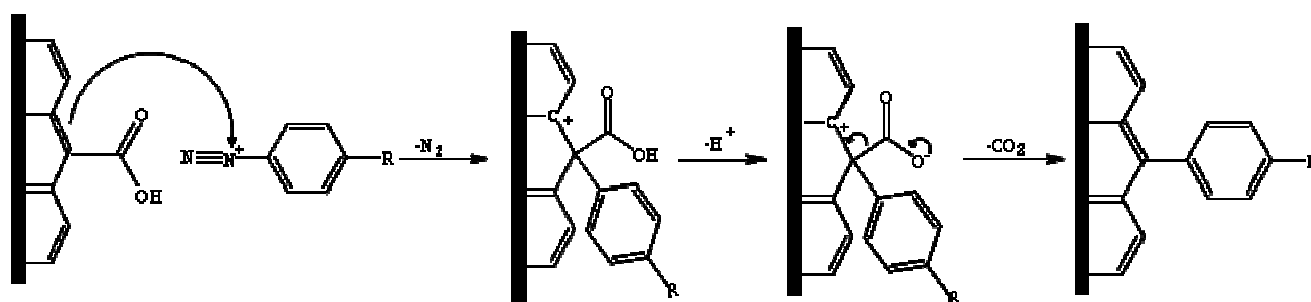


Figure IV-8. Concerted decarboxylation by the arenium ion mechanism [82]

Table IV-1. XPS data for unmodified and modified carbon

Sample	C 1s (at.%)	O 1s (at.%)	N 1s (at.%)	N/C	Γ (mol/cm ²)	ATG
			399.5 eV			
Unmodified carbon	92.1	7.9	-	-	-	-
Modified carbon	92.9	5.7	1.2	0.013	9.58×10^{-11}	1.33×10^{-9}

TEM images of unmodified and aminophenyl modified carbon surfaces are presented in Figure IV-9. As previously explained, unmodified carbon is composed of stacked parallel layers of graphitic sheets with well defined edges and a core constituted of an amorphous structure (a). For the modified carbon (b and c) at the surface of the graphitic layers, a blurred layer corresponding to aminophenyl groups grafted onto carbon surface is detected (this layer is not detected for the unmodified carbon, a).

When two materials overlay, the resulting TEM image shows a discontinuity (a line around the materials border), highlighting that materials coexist but there is no chemical bond between them. Here, the covalent attachment between carbon surface and the organic moieties is confirmed due to the continuity on the border of carbon and aminophenyl layer.

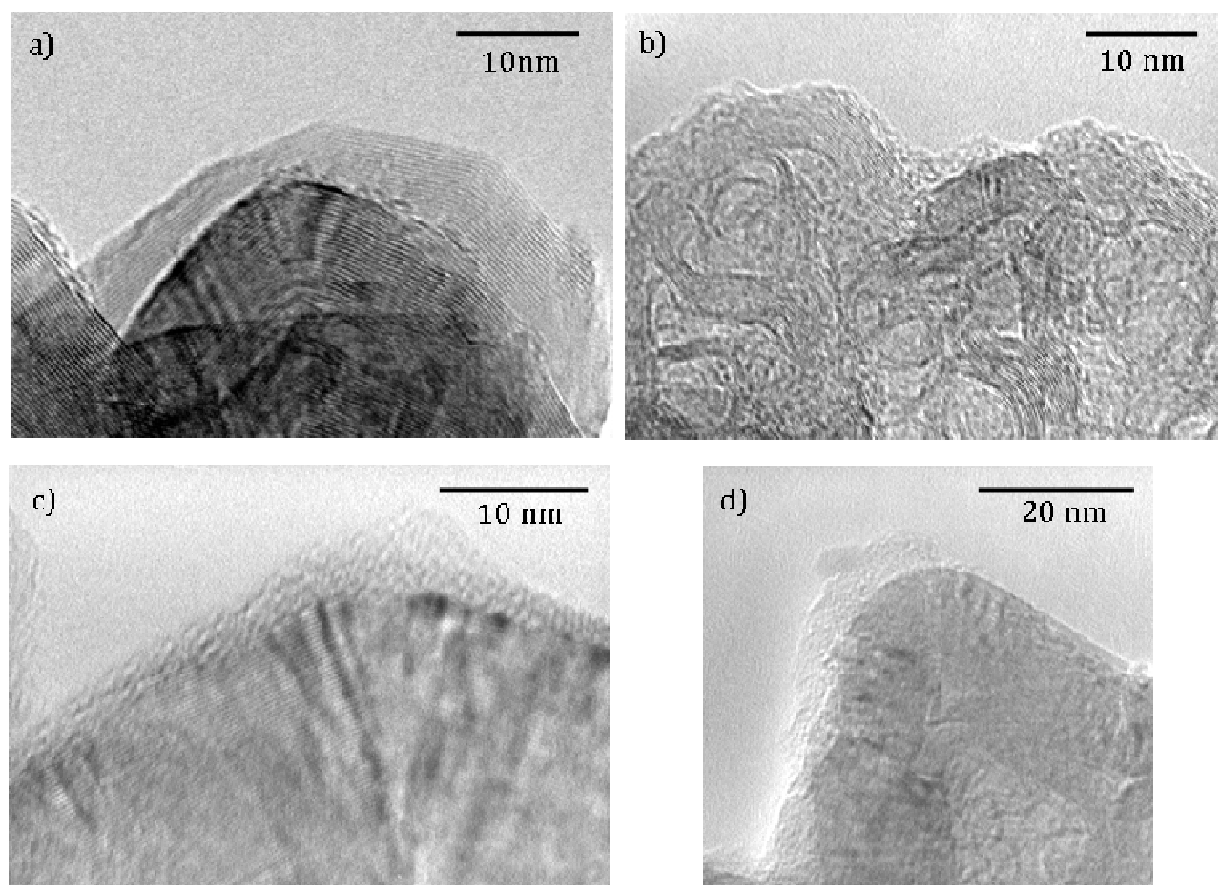


Figure IV-9. TEM images of a) Unmodified carbon, b, c and d) modified carbon

The grafted layer thickness is about 24 \AA , considering that one aminophenyl moiety size is about 7.6 \AA , then, an average of 3 layers of aminophenyl groups are chemically bonded to the carbon surface. For the spontaneous functionalization of carbon black, Toupin and co-workers [82] advise that, after the growth of the monolayer, multilayers can be formed by the attack of the aminophenyl radicals on the already grafted phenyl rings. The uniformity of the multilayer as well as its thickness depends on the active sites available for the covalent attachment. For spontaneous functionalization by diazonium chemistry, an extensive layer growth is not expected due to the fast saturation of reactive sites.

Figure IV-9d exhibits a carbon particle which is not completely covered by aminophenyl moieties. Compton and co-workers [131], suggested that the edge-plane as well as defects sites present in graphite are preferential reactive sites for electron transfer and chemical reactivity. This observation is in agreement with the presence of covalently attached aryl moieties onto the edge-planes of the graphitized PUREBLACK® carbon black as well as the lack of these organic groups onto the basal planes of the material.

IV.2 Bridging Manganese Oxide Particles and Carbon Particles through a Phenyl Group

IV.2.1 Birnessite

TEM image of Birn- ϕ -C is displayed in Figure IV-10. In Figure IV-10a it is possible to identify two types of morphologies; in the right side of the image, the grafted carbon particles and in the left side the birnessite stacked platelets.

Figure IV-10b exhibits a magnification of the border where birnessite and carbon are in intimate contact. For the birnessite platelets, a dark line around the borders is exhibited and is characteristic of a discontinuity with respect to grafted carbon particles, meaning that, both materials are just superimposed between them and not grafted.

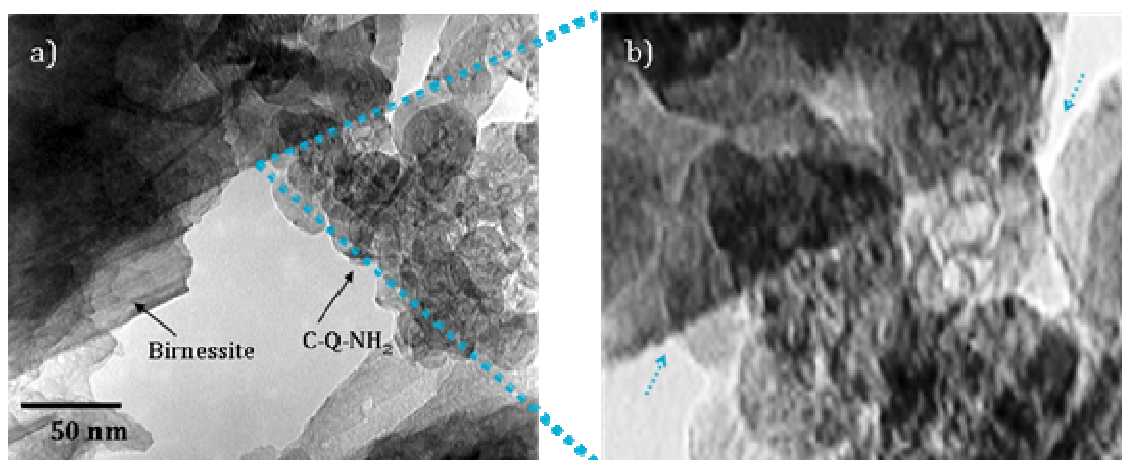


Figure IV-10. a) TEM image of Birn- ϕ -C; b) A magnification of a at the intersection between birnessite and carbon particles

Since there is no evidence of chemical grafting in the Birn- ϕ -C sample, the TEM analysis for Birn + C- ϕ -NH₂ and Birn + C samples will not be shown here.

Even though XPS analysis was conducted for all materials (Birn- ϕ -C, Birn + C- ϕ -NH₂ and Birn + C), no conclusive evidence was found; 1) No change was observed for the Mn 3s core level spectra for the three materials and its corroboration with O 1s is not possible since the carbon present in the samples contributes to the O 1s signal; 2) the N 1s contribution for both, Birn- ϕ -C and Birn + C- ϕ -NH₂ samples can be related to the neutral amine group or an azo bond, the overlap between the signals make it difficult to identify each contribution and the ambiguity of this result does not allow us to establish a definitive proof of the nature of the nitrogen bond in the samples.

The formation of a covalent bond between birnessite surface and grafted carbon was expected to induce surface modification. However neither N 1s nor Mn 3s core level spectra exhibit energy changes for the grafted birnessite in comparison to the mixture of materials. These XPS results lead to conclude that there is not enough evidence of a successful bridging between birnessite and carbon.

However, TEM images have resulted in sufficient proof to conclude that the bridging of birnessite and carbon particles through a phenyl group was not accomplished by the grafting procedure.

As previously explained, birnessite, is a crystalline form of manganese oxide with a two-dimensional layered structure formed by MnO₆ shared edges. The average oxidation state of birnessite is 3.7 and Na⁺ ions between the layers are responsible for charge balance. All these characteristics in the birnessite structure lead to an energy stability that can be responsible for its poor reactivity towards aminophenyl modified carbon.

IV.2.2 Cryptomelane

Figure IV-11 presents the TEM image of Crypto- ϕ -C; in the right side of the image it is possible to see the grafted carbon particles and in the left side the cryptomelane nanotubes in contact with grafted carbon particles.

Cryptomelane nanotubes display a white line around their borders, being characteristic of a discontinuity with respect to grafted carbon particles, showing that both materials are just superimposed between them and not grafted. Since the bridging between cryptomelane and carbon particles by diazonium chemistry does not seem to be efficient, TEM images for Crypto + C- ϕ -NH₂ and Crypto + C will not be presented.

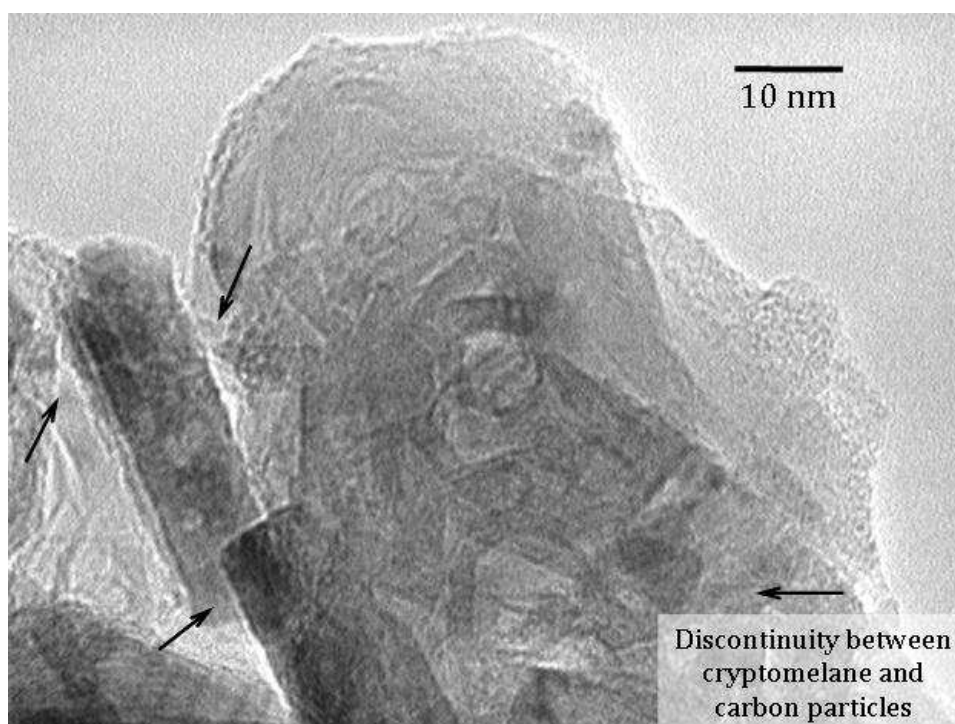


Figure IV-11. TEM image of Crypto- ϕ -Carbon

Figure IV-12 shows various images of Crypto- ϕ -C. Figure IV-12 a and b exhibit a cryptomelane nanotube covered by amorphous nanoparticles with an average size of less than 10 nm. The presence of these nanoparticles onto the cryptomelane surface was confirmed by SEM (c). In an attempt to establish the nature of these nanoparticles, EDS analyses were performed (Figure IV-12d), indicating that these particles are composed of manganese and oxygen.

When cryptomelane is in contact with tert-butyl nitrite; Mn (IV) present in MnO_6 octahedra, can be possibly reduced to Mn (III) with a subsequent disproportionation reaction to give Mn (IV) and Mn (II). Mn (IV) can re-precipitate at the surface of cryptomelane to give amorphous manganese oxide, which explains the presence of the nanoparticles onto the cryptomelane surface. On the other hand, the Mn (II) species present in the solution are solvated by the acetonitrile solvent [132]. This side reaction between cryptomelane and tert-butyl nitrite is also confirmed by the presence of Mn (II) in the solution quantified by atomic absorption spectroscopy where 482.6 ppm of manganese were found in 10 mL of mother solution.

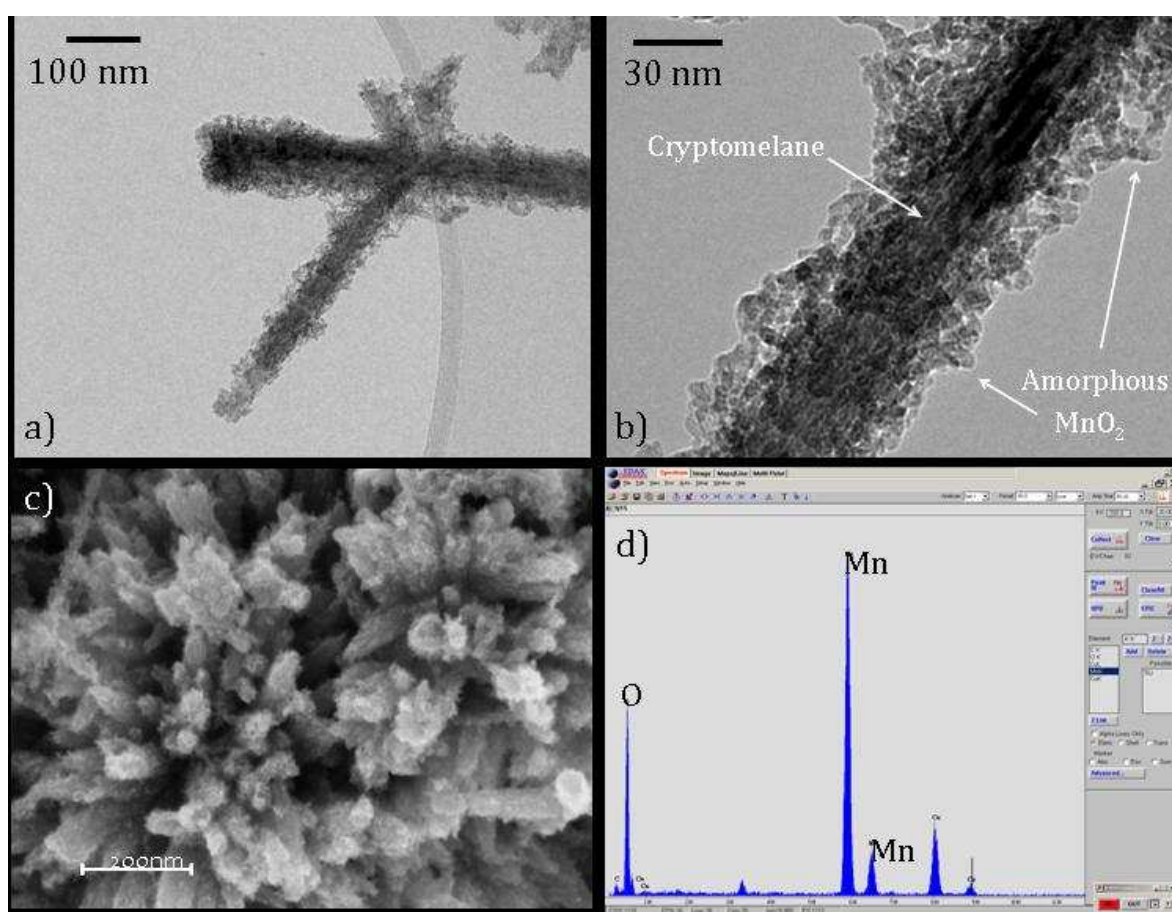


Figure IV-12. Images of Crypto- ϕ -Carbon in TEM (a and b); SEM (c) and EDS analysis (d) of the nanoparticles present on the surface of cryptomelane

Figure IV-13 exhibits the Crypto- ϕ -C sample where the carbon particles coated by grafted moieties are shown. On the surface of grafted carbon, the re-precipitated manganese particles were identified by EDS analysis, Figure III-13c. In Figure IV-13b the meniscus formed between manganese oxide particles and the grafted carbon surface

indicates continuity through the particles, suggesting a chemical attachment between them. This phenomenon is of great interest as it highlights the importance in the nature of manganese oxide to carry out a chemical bond with carbon through a phenyl group.

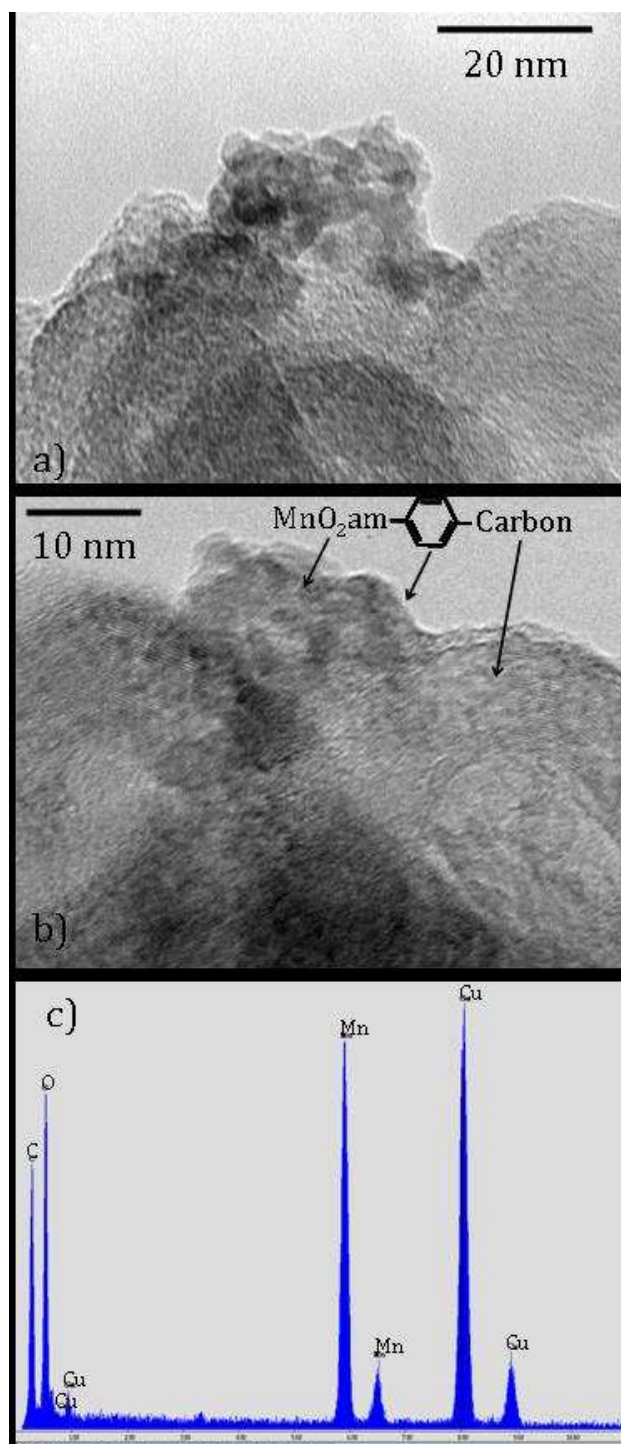


Figure IV-13. TEM image of Crypto- ϕ -Carbon (a and b), EDS analysis (c) of the nanoparticles bridged on the surface of aminophenyl modified carbon

As for birnessite, XPS analyses of cryptomelane samples do not give strong evidence of grafting. 1) Even though a slight change in the signal of Mn 3s core level spectra was observed for Crypto- ϕ -Carbon, it can be due to the diazotization agent (tert-butyl nitrite) and not necessarily to grafting. Also, the corroboration of the average oxidation state with O 1s signal is not possible since the carbon present in the samples contributes to this signal too. 2) Since N 1s signal was observed for the pristine cryptomelane at almost the same energy values than the neutral amine group, an overlap between the signals prevents the identification of each contribution.

Cryptomelane is a crystalline form of manganese oxide with a 2 x 2 tunnel structure with nanotube lengths going up to approximately 100 nm. For a tunneled structure only the tunnel edges may provide reactive sites able to form a covalent bond with the grafted carbon, limiting or preventing the bridge of both materials through a phenyl group. This characteristic of the cryptomelane structure explains the lack of successful bridging of cryptomelane with carbon particles through a phenyl group as observed by TEM images.

On the other hand, for the re-precipitated nanoparticles of manganese oxide the success in the attachment with carbon particles can be due to the amorphous nature of manganese oxide, which highlights the importance in the structure of manganese oxide for a successful bridging to carbon. This proof idea is discussed in section III.2.3.

IV.2.3 Amorphous Manganese Oxide

From the previous observations, the bridging of MnO₂ materials and carbon particles has not been accomplished, attributing this to the energy structure stability of the crystalline forms of manganese oxides.

During the synthesis modification of cryptomelane, one important observation was made. The recrystallized amorphous nanoparticles of MnO₂ were able to bond to the surface of aminophenyl modified carbon. Thanks to this evidence, the possible crucial role of the MnO₂ form for being able to bridge MnO₂ and carbon through a phenyl group was taken into consideration.

In this section the amorphous form of manganese oxide ($\text{MnO}_{2\text{am}}$) is analyzed with the aim of determining if the structural and chemical characteristics of MnO_2 are decisive in the coupling of manganese oxide and carbon by the diazonium chemistry technique.

Figure IV-14 displays TEM images for a) $\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$, b) $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ and c) $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$.

For the image corresponding to $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$ sample (c), the coexistence between carbon particles, at the bottom, and $\text{MnO}_{2\text{am}}$, on the top, is observed. No chemical bond is established between them.

For $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ sample (b), the image shows at the left side grafted carbon particles and at the right side, $\text{MnO}_{2\text{am}}$ nanoparticles. The dark line around carbon indicates a discontinuity between the materials since they are just superimposed.

For $\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$ (a), at the bottom of the image, carbon particles covered by a thin layer of grafted particles are shown. For the carbon particle loaded in the left side, it is possible to identify agglomerated nanoparticles of MnO_2 onto the surface. These, are not superimposed since no discontinuity lines are visible between them, also, the meniscus forms between Carbon-Organic layer- $\text{MnO}_{2\text{am}}$, proof of the chemical attachment between these three species.

In an attempt to confirm the nature of the particles grafted at the carbon surface ($\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$ sample), a chemical mapping was carried out by EDS in the STEM mode, Figure IV-15. The STEM image at low resolution (a) corresponds to different sites in the material where the bridging between manganese oxide and carbon was observed (black arrows); subsequently, from this image, a specific site across the interface between carbon-organic layer- $\text{MnO}_{2\text{am}}$ was chosen and the EDS mapping for carbon (b), oxygen (c) and manganese (d) was performed.

In red, the carbon matrix present in the material as well as the organic layer at carbon surface are shown, then, the intensity of the Mn and O elements in the mapping, are in agreement with the presence of amorphous manganese oxide. This analysis is strong evidence for the bridging of manganese oxide and carbon through a phenyl group.

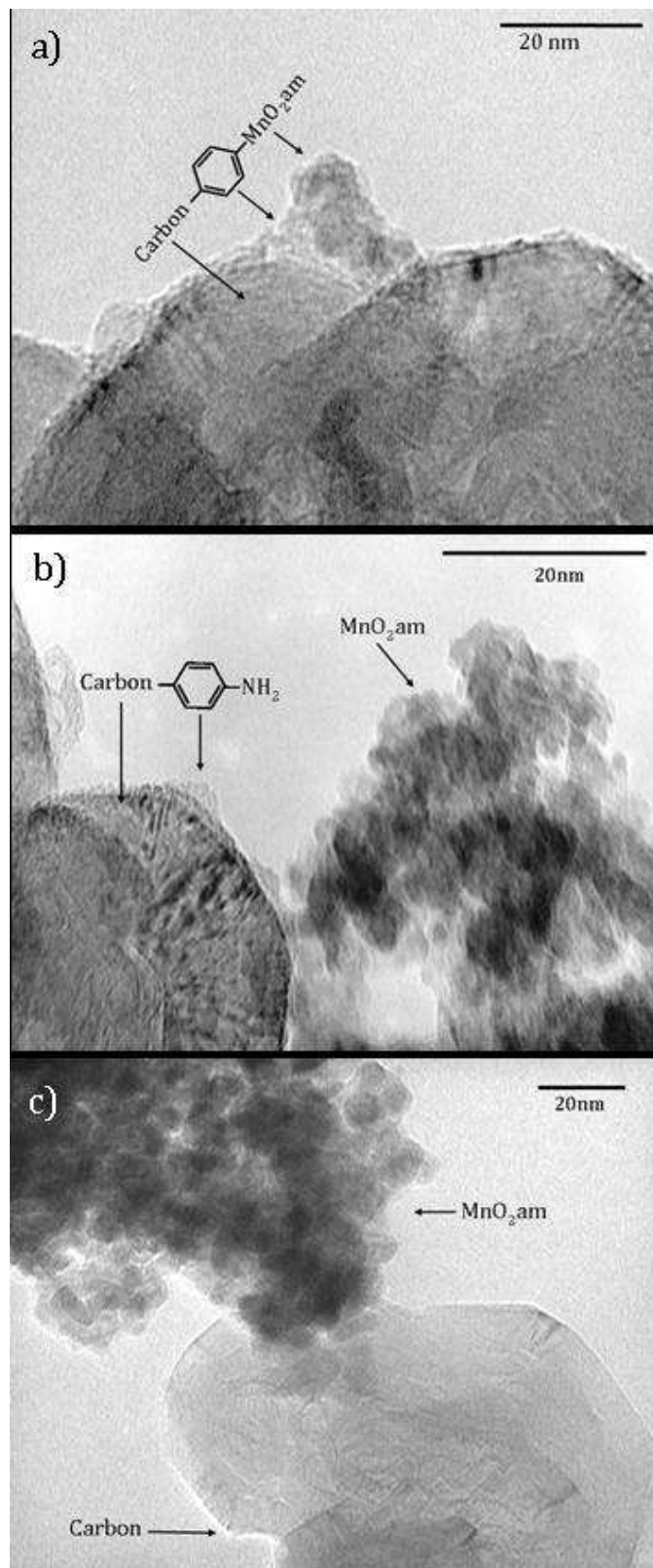


Figure IV-14. TEM images of a) MnO₂am-φ-Carbon, b) MnO₂am + Carbon-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbon

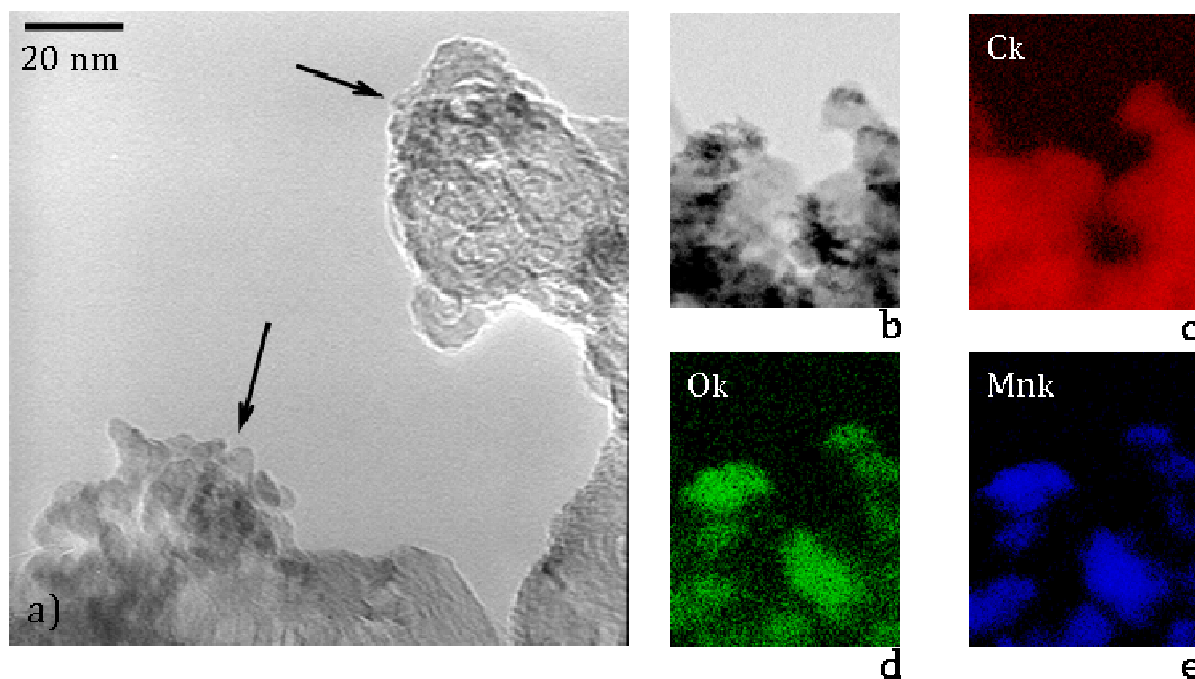


Figure IV-15. a) STEM image of MnO₂am-φ-C; b) STEM image corresponding at the site to the element mapping; c) C EDS map; d) O EDS map; e) Mn EDS map

Unlike birnessite and cryptomelane, XPS analysis of MnO₂am has provided important information on the nature of the sample surface. Figure IV-16 shows Mn 3s core level spectra for 90/10 and 50/50 MnO₂am ratios. For both compositions, the peak splitting of the doublet of the Mn 3s is slight larger for the grafted materials (MnO₂am-φ-C) than for the control samples, resulting in a decrease in the average oxidation state in comparison to the mixture of both materials. Table IV-2 summarizes the XPS data obtained for 90/10 and 50/50 ratios of MnO₂am/carbon.

At the beginning, one of the possible explanations to the decrease in the oxidation state of MnO₂am was 1) the formation of a bond between the surface of MnO₂am and the phenyl group grafted to carbon through manganese, however, as explained in chapter I, one of the requirements to form a covalent bond between one substrate and the aryl diazonium cation is that the substrate needs to be reductive enough for be able to give an electron to the diazonium cation and form the diazonium radical, with the subsequently chemical attach to the substrate. If this were the case for MnO₂am-φ-C, the oxidation state of Mn would have changed to higher values (> 3.1 which corresponds to non-modified MnO₂am) instead of decrease. This leads to reject this first hypothesis.

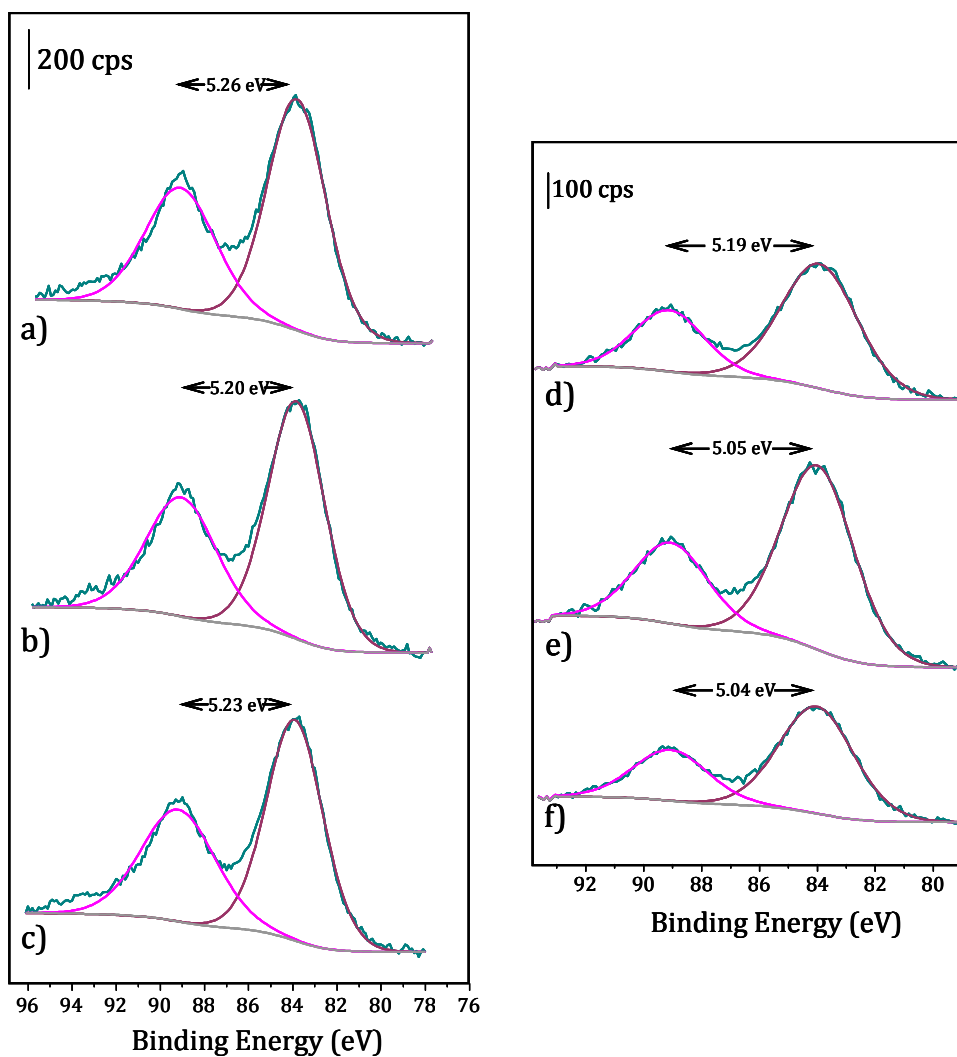


Figure IV-16. XPS Mn 3s core level spectra of 90/10 ratio a) MnO₂am- ϕ -Carbon, b) MnO₂am + Carbon- ϕ -NH₂ and c) MnO₂am + Carbon; 50/50 ratio d) MnO₂am- ϕ -Carbon, e) MnO₂am + Carbon- ϕ -NH₂ and f) MnO₂am + Carbon

Another explanation propose that as for cryptomelane, the tert-butyl nitrite present during the synthesis can reduce Mn(IV) to Mn(III) with a subsequently disproportionation reaction to give Mn (IV and II). This was confirmed by measuring the amount of Mn(II) present in solution by atomic absorption spectroscopy where 562.5 ppm for 0.1 mL of mother solution was detected.

Table IV-2. XPS data for 90/10 and 50/50 proportions of MnO₂am/carbon

Sample	Mn 3s (eV)			Mn 2p (eV)			N 1s (eV)		O 1s (eV)			
	Peak 1	Peak 2	ΔE	3/2	ΔBE _{Mn-o}	Ox.st.	Area%		Be (eV)	area%		
90/10												
MnO ₂ am-φ-C	89.1	83.8	5.3	642.0	112.2	2.9	399.1	0.3	Mn-O-Mn	529.7	13.3	
							400.2	0.4	Mn-O-H	531.6	12.7	
									H-O-H	533.8	1.9	
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	89.0	83.8	5.2	642.0	112.2	3.1	399.4	0.8	Mn-O-Mn	529.7	15.9	
							400.2	0.3	Mn-O-H	531.4	10.4	
									H-O-H	532.9	1.2	
MnO ₂ am + C	89.1	83.9	5.2	642.0	112.2	3.0	-	-	Mn-O-Mn	529.8	14.4	
							-	-	Mn-O-H	531.4	8.9	
									H-O-H	532.7	1.0	
50/50												
MnO ₂ am-φ-C	89.1	83.9	5.2	642.0	112.2	3.1	399.7	0.8	Mn-O-Mn	529.8	7.2	
							400.6	0.5	Mn-O-H	531.2	4.5	
									H-O-H	532.3	4.2	
									C=O(-OH)	533.8	2.6	
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	89.0	84.0	5.0	642.0	112.2	3.3	399.7	1.4	Mn-O-Mn	529.8	11.4	
							400.9	0.2	Mn-O-H	531.1	6.9	
									H-O-H	532.1	2.6	
									C=O(-OH)	533.7	1.1	
MnO ₂ am + C	89.0	84.0	5.0	642.0	112.2	3.3	-	-	Mn-O-Mn	529.8	5.6	
							-	-	Mn-O-H	531.3	3.4	
									H-O-H	532.5	0.9	
									C=O(-OH)	534.0	0.6	

N 1s core level spectra for 90/10 and 50/10 ratios are displayed in Figure IV-17. For 90/10 composition, the mixture of MnO₂am + C-φ-NH₂ shows two peaks at 399.4 and 400.2 eV corresponding to the amine group and the azo bond respectively [76,83].

In the case of MnO₂am-φ-C a signal at 399.1 eV is present; even though this signal is slightly away from that corresponding to the amine group contribution, it has been suggested that depending on the path occurring through grafting, a displacement in the N 1s peaks energy due to other nitrogen contributions can happen [133]. Also, a signal at 400.2 eV that belongs to an azo bond is observed. The amount of azo bond in MnO₂am-φ-C is greater in comparison with MnO₂am + C-φ-NH₂. As mentioned before the departure

of an amine group as well as the increase in the amount of azo bonds is an important indication of a successful diazotation reaction and subsequently, the formation of a covalent bond in diazonium chemistry [76,82,83].

No N 1s signals was identified for MnO₂am + C.

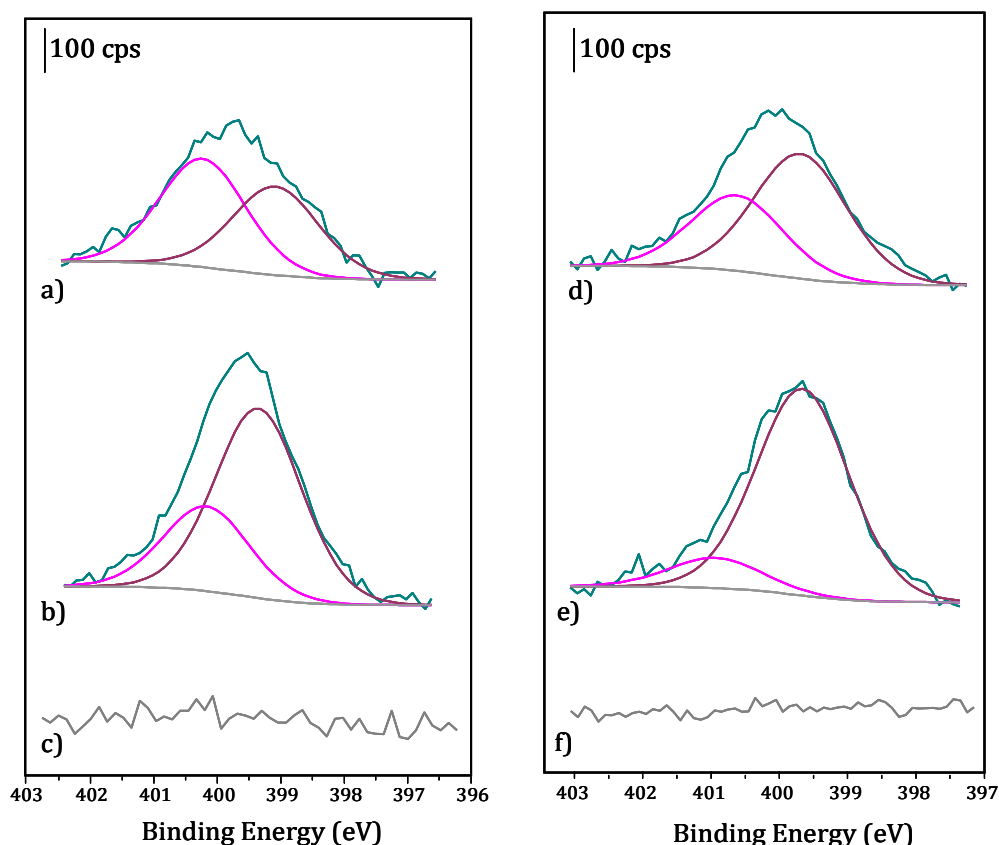


Figure IV-17. XPS N 1s core level spectra of 90/10 ratio a) MnO₂am-φ-Carbon, b) MnO₂am + Carbon-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbon; 50/50 ratio d) MnO₂am-φ-Carbon, e) MnO₂am + Carbon-φ-NH₂ and f) MnO₂am + Carbon

For the 50/50 composition, the azo bond signal close to 399.6 eV is present for MnO₂am-φ-C and MnO₂am + C-φ-NH₂. In the case of the mixture, the greater amount of azo bond suggests that a contribution due to a neutral amine group at 399.4 eV can be present. Nevertheless, this signal can be overlapped with the azo bond contribution [83]. As explained before, the second contribution at 400.6 eV can be due to amines or azo bond shifted due to the reaction mechanism [133].

For MnO₂am-φ-C the neutral amine group signal (-NH₂) is expected to disappear before a second diazotation process. However, it is not the case; probably, the multilayer formed during the first step (the functionalization of carbon), trapped some aminophenyl groups into the multilayer, avoiding their reaction with the diazotization agent during the second step (the bridging process) and being responsible for the -NH₂ signal in the N 1s core level spectra.

O 1s core level spectra for 90/10 and 50/50 ratio are shown in Figure IV-18. For all materials the signals corresponding to Mn-O-Mn, Mn-O-H and H-O-H are present. The concentration of each species is summarized in Table IV-2.

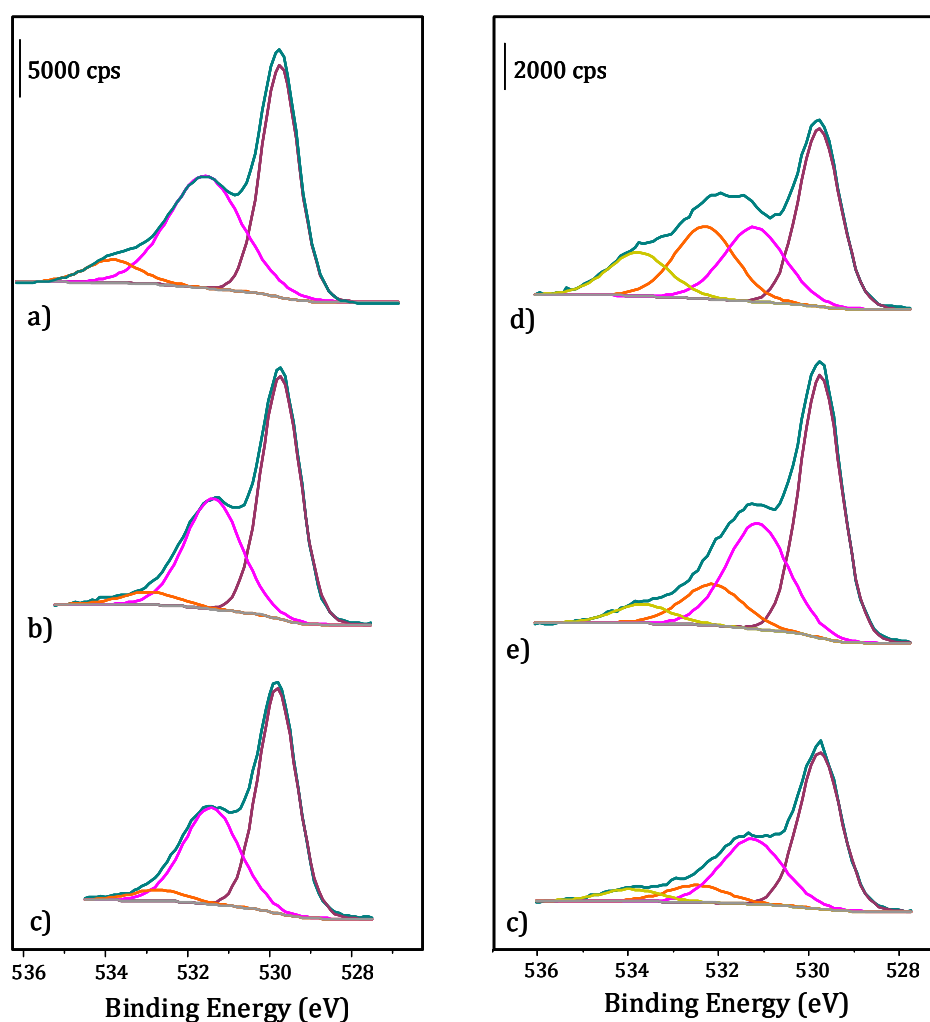


Figure IV-18. XPS O 1s core level spectra of 90/10 proportion a) MnO₂am-φ-Carbon, b) MnO₂am + Carbon-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbon; 50/50 proportion d) MnO₂am-φ-Carbon, e) MnO₂am + Carbon-φ-NH₂ and f) MnO₂am + Carbon

For the 50/50 ratio, a fourth contribution has been identified and can be related to an organic species present in carbon such as C=O(-OH) [107]. For the 90/10 ratio, the absence of this signal can be due to the small amount of carbon present in the samples or to an overlap with the H-O-H energy.

The average oxidation state of MnO₂am could not be calculated from O 1s due to the presence of carbon. Nevertheless, the ratio between Mn (III) and the total amount of the Mn-O bond is displayed in Table IV-3. For MnO₂am-φ-C the amount of Mn (III) present in the sample is higher in comparison with the mixture of materials, this behaviour is in agreement with ΔE data for all compositions. These data follows a trend for bridged material and is in agreement with the reduction of Mn (IV) to Mn (III) due to the presence of tert-butyl nitrite as explained before for Mn 3s core level spectra.

Table IV-3. Amount (%) of Mn (III) present in MnO₂am/C samples

Sample	$\frac{Mn(III)}{Mn(III) + Mn(IV)}$ (%)	ΔE
90/10		
MnO ₂ am-φ-C	48.9	5.3
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	39.5	5.2
MnO ₂ am + C	38.1	5.2
50/50		
MnO ₂ am-φ-C	38.3	5.2
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	37.5	5.0
MnO ₂ am + C	37.9	5.0

It is interesting to mention that for MnO₂am-φ-C at 90/10 and 50/50 ratio, the contribution near 533 eV is more intense with respect to the control samples. This observation leads to a main question: is this contribution related to a modification in the MnO₂am surface due to its bridging with the phenyl group?

In an attempt to answer this question and with the objective to propose a possible bond between MnO₂/Carbon, the core level spectra of Mn 3s, Mn 2p, O 1s and C 1s for bridged and non-bridged samples are analyzed.

Figure IV-19 show the Mn 3s and Mn 2p core level spectra for MnO₂am-φ-C and MnO₂am + C. The spectras do not show any signal difference before and after bridging which leads to think that manganese is not directly involved in the bridging process since no additional contribution has been detected in the Mn 3s spectrum, neither in the Mn 2p, compared to the pristine mixture, Figure IV-20.

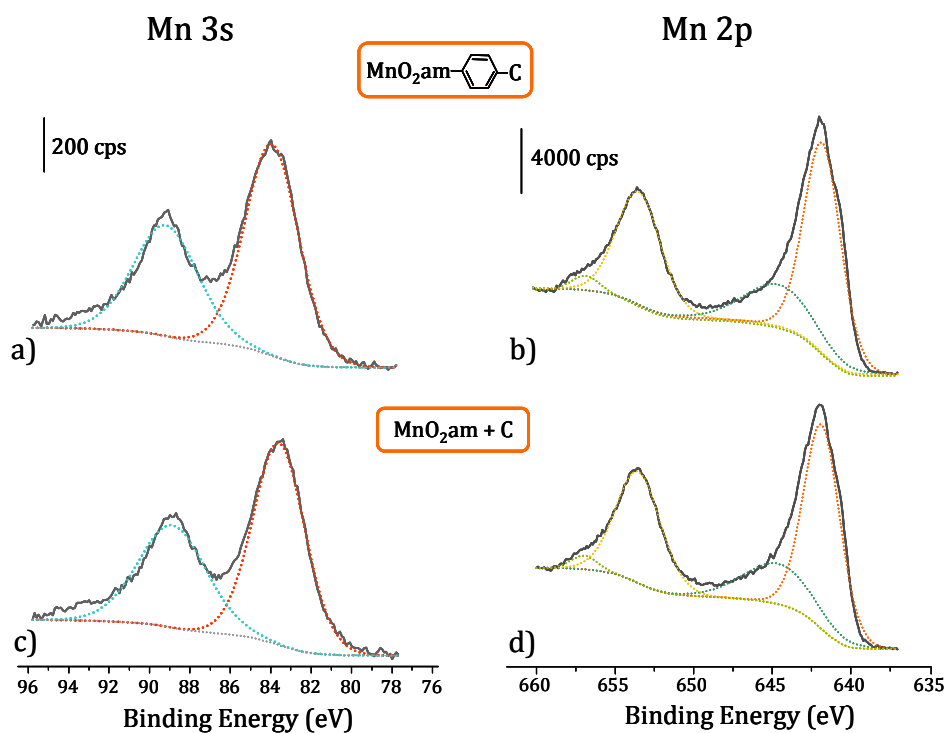


Figure IV-19. Core level spectra of Mn 3s and Mn 2p at 90/10 ratio for MnO₂am-φ-C (a and b respectively) and MnO₂am + Carbon (c and d respectively)

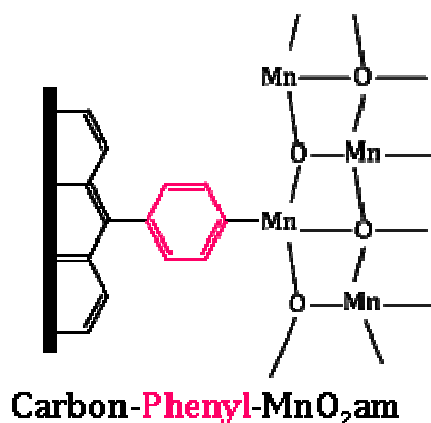


Figure IV-20. Possible bridge between MnO₂am and carbon particles through C – Mn bond

Figure IV-21 show the O 1s and C 1s core level spectra of MnO₂am-φ-C and MnO₂am + C. Unlike Mn 3s and 2p the core level spectra for O 1s and C 1s show differences before and after bridging.

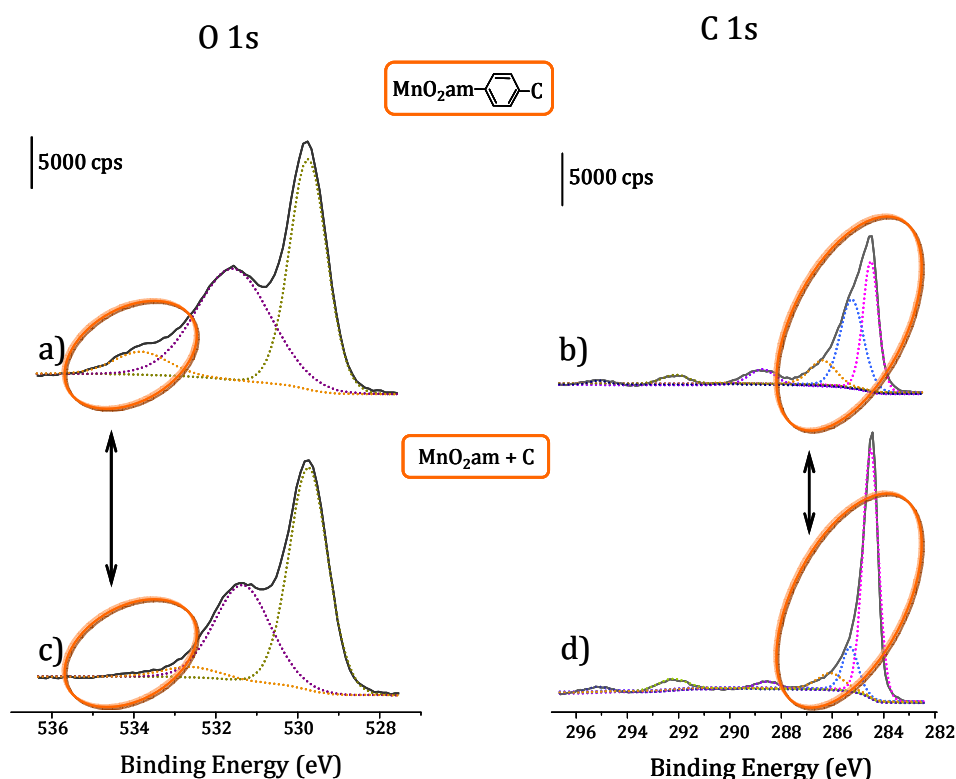


Figure IV-21. Core level spectra of O 1s and C 1s at 90/10 ratio for MnO₂am-φ-C (a and b respectively) and MnO₂am + Carbon (c and d respectively)

As mention before, for O 1s a new contribution is observed near to 533 eV. In the case of C 1s, a decrease in the contribution near to 284.5 eV as well as an increment in the peak near to 284.7 eV are evidenced, this contribution is related to benzene groups and its increment is in agreement with the presence of phenyls group is expected since as shown by TEM analysis, a multilayer probably mainly form of phenyl groups is observed for MnO₂am-φ-C. Finally, an increment on the signal near to 286.4 eV is noticed for MnO₂am-φ-C.

Different possible bonds between manganese oxide and carbon particles can be proposed from the energie values of the new contributions. One of them corresponds to its link through a peptide bond (O 1s; 534 eV=C(O)-OH, 532 eV=C(O)NR and C 1s; 286 eV=C(O)NR), Figure IV-22.

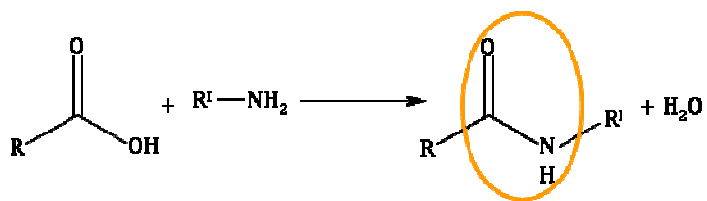


Figure IV-22. Peptide Bond [141]

The peptide bond is a covalent chemical bond formed between the amine group of one molecule and the carboxylic group of another molecule. The resulting C(O)NH bond is called a peptide bond [141].

With the aim of establishing the feasibility of this bond in our system, we observed the starting reactants. In the case of carbon, there are amine groups covering the surface of the particles which is in agreement with the amine group necessary to form the peptide bond. For MnO₂am, even though the presence of carboxyl groups is not evident, during the synthesis of amorphous manganese oxide, one of the reactants was manganese acetate. Probably somehow the acetate groups of the initial reaction keep on the surface of MnO₂am and subsequently, they allow the formation of a peptide bond between carbon and MnO₂am particles as shown in Figure IV-23. Although this seems a possible explanation, different more analyses are needed to validate this conclusion.

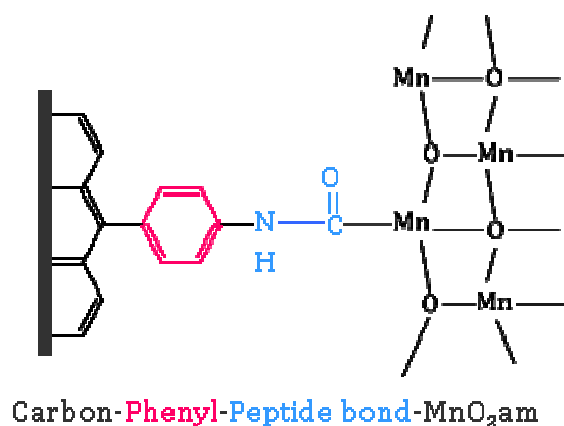
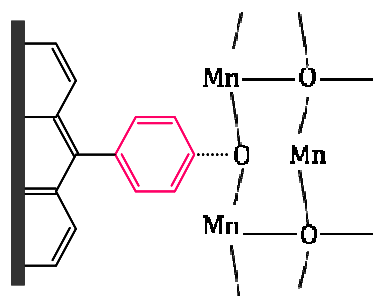


Figure IV-23. Possible bridge between MnO₂am and carbon particles through a peptide bond

Other possibility is to relate the energy contributions with C-O or C-OH (534 eV) for O 1s and C-O (286 eV) for C 1s [107]. In this case, the O 1s and C 1s signal together

with literature data lead to the hypothesis that the bridge between MnO₂am and Carbon can occur *via* Figure IV-24.



Carbone-Phenyl-MnO₂am

Figure IV-24. Possible bridge between MnO₂am and carbon particle through C-O bond

Even though more characterization is necessary to establish the definitive nature of the bond as well as a bridging pathway mechanism. The evidence found up to now implies that a chemical bond between the two powders through a phenyl group is occurring.

Amorphous manganese oxide is a distorted structure of MnO₂ with a surface average oxidation state of 3.1. The high concentration of lattice defects, the active sites as well as the high amount of Mn (III) probably favours the bridging with carbon particles through diazonium chemistry as observed by TEM. On the other hand, XPS analysis has led to corroborate the changes in the surface of amorphous manganese oxide due to bridging and from here, proposed two possible kind of bond between the MnO₂am and carbon through a phenyl group.

IV.2.4 Comparison between birnessite, cryptomelane and MnO₂am

As mentioned in literature [78,134], the spontaneous grafting of metals oxides by diazonium chemistry is an interesting and difficult task since the surface of the metals is already oxidized and the covalent bond obtained by diazonium chemistry is only possible if there are sources of electrons for the reduction of the diazonium salt into an aryl radical, to subsequently form a covalent bond. This source of electrons can be the substrate or an external agent.

As described in chapter I, various characteristics of the substrates and the organic groups have to be taken into account to be able to form a covalent bond [79]. One of the objectives of this work is to establish these characteristics for manganese oxide substrates.

The discussion primarily focuses on the correlation between the grafting feasibility and the compositional and structural differences manifested by these three manganese oxides, as elucidated by XRD, XPS, SEM and TEM analysis.

Three forms of manganese oxide were tested: birnessite, cryptomelane and amorphous manganese oxide, where, the first two are crystalline materials with a layered and tunnel structure respectively and the last one is mostly an amorphous material with nanocrystalline microdomains.

TEM images coupled with EDS has been a conclusive technique to verify the bridging between manganese oxide and carbon. From the images, the chemical attachment is highlighted by the meniscus that binds carbon-phenyl groups-manganese oxide as well as by the EDS mapping. From this, an interesting observation has been made. The only material to be grafted is amorphous manganese oxide. To explain the differences observed between the amorphous form of MnO_2 and the crystalline ones, two different hypotheses have been evaluated. 1) the lower oxidation state of $\text{MnO}_{2\text{am}}$ with respect to birnessite and cryptomelane; and 2) the amorphous nature of $\text{MnO}_{2\text{am}}$.

XPS analysis is a valuable tool in diazonium chemistry since the covalent attachment between a substrate and an organic functionality can be identified and quantified. In this work, XPS analysis has allowed to 1) identify the diazotation reaction between the aminophenyl modified carbon and the $\text{MnO}_{2\text{am}}$, and subsequently, 2) the changes in the chemical environment of the elements on the surface of $\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$ due to bridging, had lead to proposed two possible paths by which the reaction may have occurred; by a peptide bond or by a C-O bond.

The lower oxidation state of MnO₂am implies a higher amount of Mn (III) species in the material and the increment in the reducing power. This low oxidation state probably facilitates the reduction of the diazonium salts and the subsequent spontaneous grafting.

Birnessite and cryptomelane are two crystalline structures with energy stability due to the organization of their atoms, leading to the inhibition or the unreactivity of these materials to form a covalent bond with organic moieties. On the other hand, the structure of MnO₂am is highly disordered, resulting in a high concentration of lattice defects and active sites, these probably improves the reaction kinetics and enables the bridging of manganese oxide and carbon through a phenyl group.

Here, for the first time, the bridging between manganese oxide and carbon is presumably achieved by diazonium chemistry, indicating the importance in the morphology of MnO₂ for being coupled to carbon. Nevertheless, additional work with model materials of manganese oxide is still needed to be able to elucidate the reaction mechanism. Event though, TEM has been rarely used to evidence grafting by diazonium chemistry. Here its potential application as a characterization technique in the covalent bond of two materials is highlighted.

Chapter V – Electrochemical Performance of Bridged Manganese Oxide and Carbon

This chapter is dedicated to the analysis of the electrochemical performance of the prepared materials in terms of energy and power density as well as their cycling efficiency.

In the previous chapter, it was demonstrated that the bridging between carbon particles and the different forms of MnO_2 has only been possible for the amorphous form of manganese oxide, arguing that the structure is fundamental for surface modification.

Despite this result, electrochemical experiments were performed for all materials in an attempt to see if the modified carbon influenced the electrochemical behaviour of the MnO_2 -based electrode and also, to observe if the bridging procedure had affected the response of the samples.

Cyclic voltammograms, scan rate tests as well as long term cycling will be presented for aminophenyl modified carbon, birnessite, cryptolmelane and amorphous manganese oxide and their control samples.

V.1 Carbon

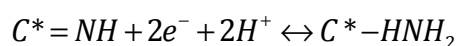
In an attempt to study the influence of grafted organic moieties on the electrochemical performance of carbon, cyclic voltammetry tests were performed for unmodified and modified carbon. Figure V-1 exhibits the cyclic voltammogram of the unmodified carbon (pink) and aminophenyl modified carbon (green) at 50 mV/s with a potential range between 0.0 to 0.9 V vs Ag/AgCl in 5M LiNO_3 . At this sweep rate, for unmodified carbon, $I-E$ curve exhibits near rectangular shape, which is characteristic of electrochemical double layer capacitors [11].

For aminophenyl modified carbon, the *I-E* curve suffers a deviation from the theoretical rectangular shape. Note that wide humps close to 0.4 V can be clearly observed, also, the curve area for this sample is significantly larger than unmodified carbon, which suggests that carbon- ϕ -NH₂ possess a larger capacitance.

As known, the specific capacitance of carbonaceous electrode materials is related to the BET surface area and the pore structure [135]. Table V-1 exhibits the specific capacitance determined by equation II-2 as well as the specific surface area calculated by the BET method. The specific surface area values show an increment in the surface for aminophenyl modified carbon; as mentioned in chapter III, the grafting of organic moieties possibly improves the carbon particles dispersion, leading to the increment in surface area and subsequently the increase of capacitance values as shown in Table V-1. However, the surface increment in carbon- ϕ -NH₂ is not proportional to the increase in the specific capacitance assuming that all the capacitance is only due to the double layer.

Lota and co-workers [136] suggest that nitrogen functionalities on carbon surface can enhance the capacitance by two ways. First, the wettability between the electrolyte and the electrode material is improved by the increment in the number of hydrophilic polar sites, resulting in an increment of the surface area available to store the energy by double layer phenomena. Also, various reports have shown that a better wettability of nitrogen-doped carbon, brings a more rapid charge transfer due to a lowering of the intrinsic resistance of the electrode [137,138,139]. Second, the nitrogen functionality may result in the pseudocapacitive effect since the amino groups (-NH₂) present at the surface of carbon, can act as electron donors [136,140,141], generating electrochemically active sites to carry out pseudofaradaic redox reactions. Even though, further investigations are necessary to completely understand this phenomenon, the initial results indicate that the presence of nitrogen atoms plays a crucial role in the aminophenyl modified carbon energy storage process.

E. Frackowiak and co-workers [140] suggest that the enhancement of the capacitance values in acidic medium could be interpreted by pseudofaradaic reaction due to nitrogen functionalities according to the equations. Where 2 e⁻ are involved in the storage mechanism.



The double layer capacitance of unmodified carbon is 0.8 F/g over a window potential of 0.9 V in 5M LiNO₃.

Assuming that the aminophenyl group contributes with 2 e⁻ during the energy storage,

$$9F/g * 0.9V = 8.1C/g \text{ of total charge}$$

where

$$8.1C/g - (0.8 \times 0.9)C/g = 7.38C/g \text{ purely pseudocapacitive}$$

$$\frac{7.38C/g}{2 \times 96500C/mol} = 3.83 * 10^{-5} \text{ mol/g}$$

$$\frac{3.83 * 10^{-5} \text{ mol/g}}{53 * 10^{-4} \text{ cm}^2/g} = 7.2 * 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$$

The theoretical amount of aminophenyl functionalities needed to have 9 F/g as specific capacitance is in agreement with the experimental result obtained by XPS (9.58 x 10⁻¹¹ mol/cm²) and presented in chapter III. It's important to remember that the XPS calculation is based on a full coverage of the surface by a monolayer which is obviously not the case according to TEM images; this can explain the difference in the surface coverage values between the XPS and 2e⁻ process.

It is important to remember that the TEM images shown in chapter III, exhibit the not complete covering of the carbon surface by the organic groups. This result is in agreement with the difference in the number of electrons proposed in the calculation and those of the equation.

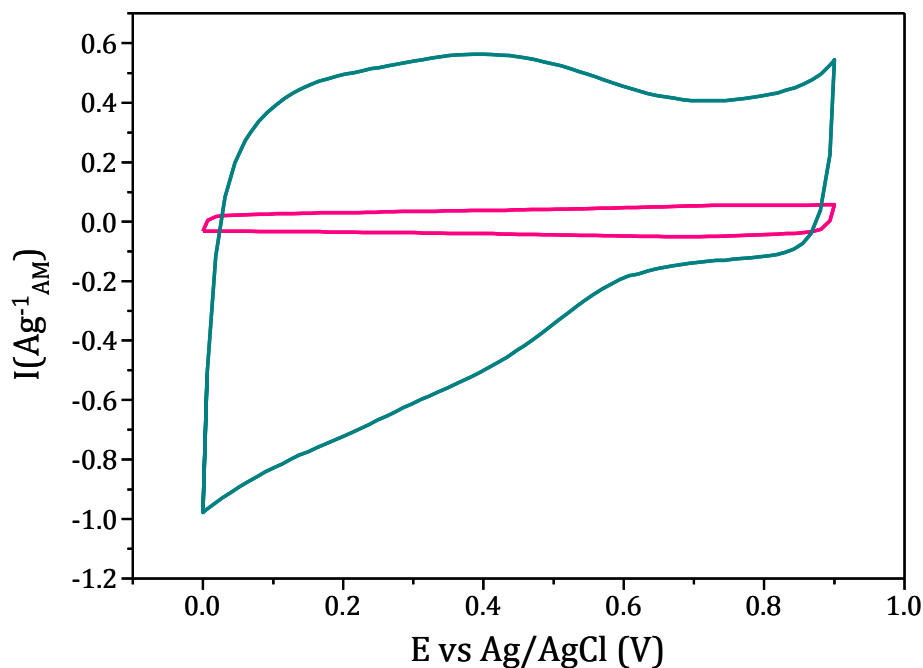


Figure V-1. Cyclic voltammogram of unmodified carbon (pink) and aminophenyl modified carbon (green) at a scan rate of 50 mv/s in 5M LiNO₃ aqueous electrolyte

Analogous to the experimental measurement, the surface area (S) of unmodified carbon was calculated from;

$$S = \frac{6}{\rho d}$$

where ρ is the density of carbon black and d is the diameter of the nanoparticles measured by SEM analysis. The surface area obtained by this equation is 60 m²/g. The approachment of this result with the experimental one indicates that the particles of unmodified carbon do not present an important porosity, which justifies that during this work, the pore structure of carbon was not taken into account.

Table V-1. Specific capacitance and BET surface area for modified and unmodified carbon

Sample	BET (m ² /g)	C (F/g) at 50 mV/s
Carbon	34.0	0.8
Carbon-φ-NH ₂	53.0	9.1

The capacity retention of carbon and aminophenyl modified carbon at various scan rates is shown in Figure V-2. For both materials a loss in capacity retention with the increment in the scan rate is observed. The loss in capacitance shown for carbon electrode is a common feature in supercapacitors and is related to a limitation in the accessibility of ions at the surface of carbon at high scan rates [142].

In the case of the aminophenyl modified carbon a higher loss in capacity retention upon scan rate increase is observed and can be explained by the limitation of polarization which is characteristic of pseudofaradaic reactions related with the nitrogen functionalities [140].

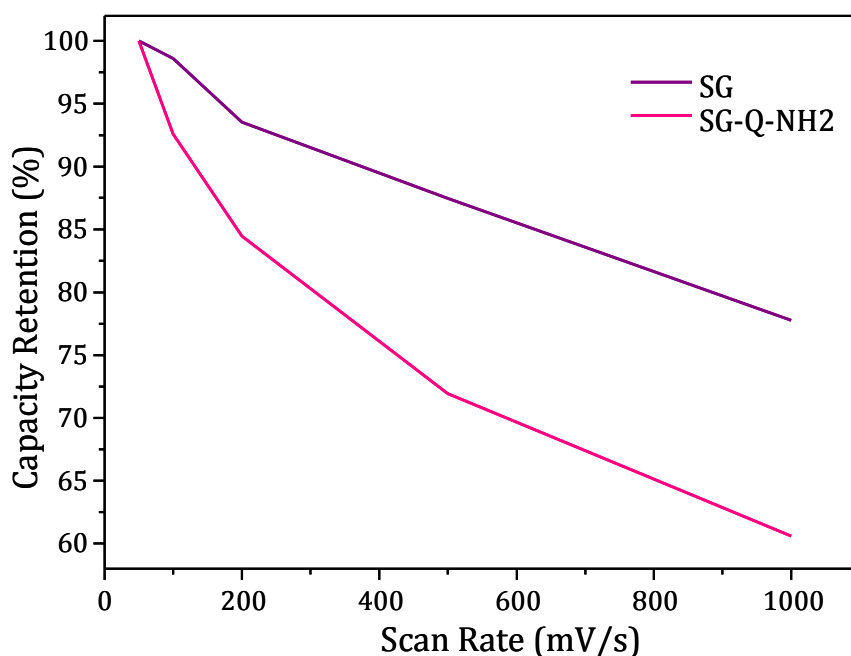


Figure V-2. Capacity retention of unmodified carbon (purple) and modified carbon (pink) at different scan rates

Figure V-3 exhibits the specific capacitance evolution of both materials through cycling. The long term cycling were recorded in aqueous 5M LiNO₃ electrolyte between 0 and 0.9 V vs Ag/AgCl. For the unmodified carbon, no change in the capacitance values was observed during cycling. The capacity retention after 1000 cycles is 103 % of its initial value. This reversible behaviour upon cycling is usual with carbon materials that can sustain up to 10⁶ cycles with almost no capacity loss. On the other hand, the aminophenyl modified carbon exhibits a decrease in its capacity retention upon cycling. In an attempt to explain this, G. Pognon and co-workers [90], suggest that 1) the initial

decrease in capacitance can be due to the loss of aminophenyl species that are only physisorbed onto the carbon surface; 2) the degradation of the organic moieties covalently bond to the carbon surface through cycling might happen. After 1000 cycles the capacity retention for aminophenyl modified carbon is 72 %.

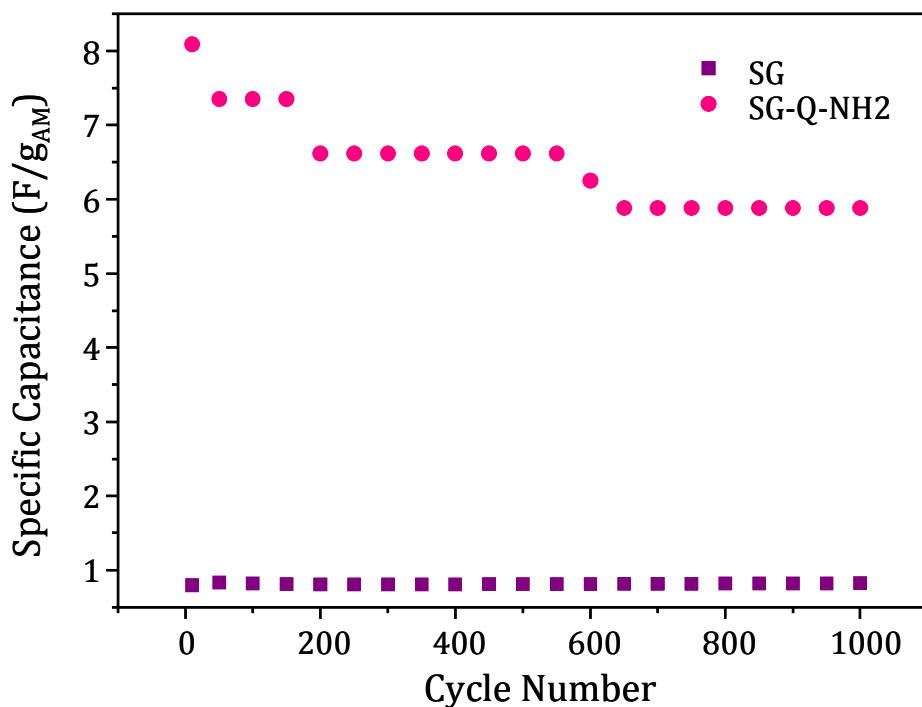


Figure V-3. Specific capacitance evolution vs cycling for unmodified (purple) and modified (pink) carbon

The electrochemical performance of unmodified and modified carbon have shown an important improvement in the specific capacitance values due to the presence of aminophenyl groups. These functionalities allow the storage of energy a by pseudocapacitance mechanism as well as thanks to a better wettability of the electrode material with the electrolyte. However, despite the increment in the specific capacitance values, compared to the reported values of manganese oxide, this improvement is still modest and it needs to be moderated through the next sections.

In an attempt to observe the influence of grafting in the electrochemical performance of the three different manganese oxides studied here, three different composite electrodes will be presented: 1) the simple mixture of MnO₂ and carbon; 2) A mixture of MnO₂ and aminophenyl modified carbon and finally 3) the modified MnO₂-phenyl group-carbon material. Even though for birnessite and cryptomelane the

bridging was not accomplished the electrochemical result deserves to be presented and discussed.

V.2 Birnessite

Birnessite has shown to be a promising material in ECs due to its possibility to store charges by two mechanisms; the adsorption/desorption of ions on the surface and by the intercalation process. The energy stored by birnessite is mostly governed by the intercalation mechanism since its specific surface area is limited (around 35 m²/g).

In the previous chapter (section III.2.1), XPS and TEM analyses lead us to conclude that the bridging of birnessite and carbon through a phenyl group was not accomplished, arguing that the crystalline structure of birnessite does not favour the procedure.

Despite this result, electrochemical tests were performed on the birnessite- based electrode materials with the objective to observe the influence of grafted carbon as well as the bridging procedure in the electrochemical response of the studied samples.

Cyclic voltammograms for Birn- ϕ -C, Birn+C- ϕ -NH₂ and Birn + C are shown in Figure V-4. The CV curves were recorded between 0.0 to 0.8 V vs Ag/AgCl in 0.5M Na₂SO₄ aqueous electrolyte. The composition for all materials is 80/20 of birnessite/ carbon respectively.

It should be noted that all the CV curves presented in this work are the fourth recorded cycle corresponding to stabilized electrode responses to cycling. Also, the specific capacitance values are related to the active material (AM) which is manganese oxide.

For Birn + C, two anodic peaks at 0.63 and 0.75 V and two cathodic peaks at 0.57 and 0.38 V are present. The shape of this voltammogram is in agreement with Na-birnessite based composite electrodes previously reported [57]. The four anodic and

cathodic peaks have been related to the presence of sites for the insertion and extraction of cations from the electrolyte in the layers of birnessite [1,58]; the difference in the shape of the peaks can be possibly due to a different mechanism during the intercalation and deintercalation processes [57].

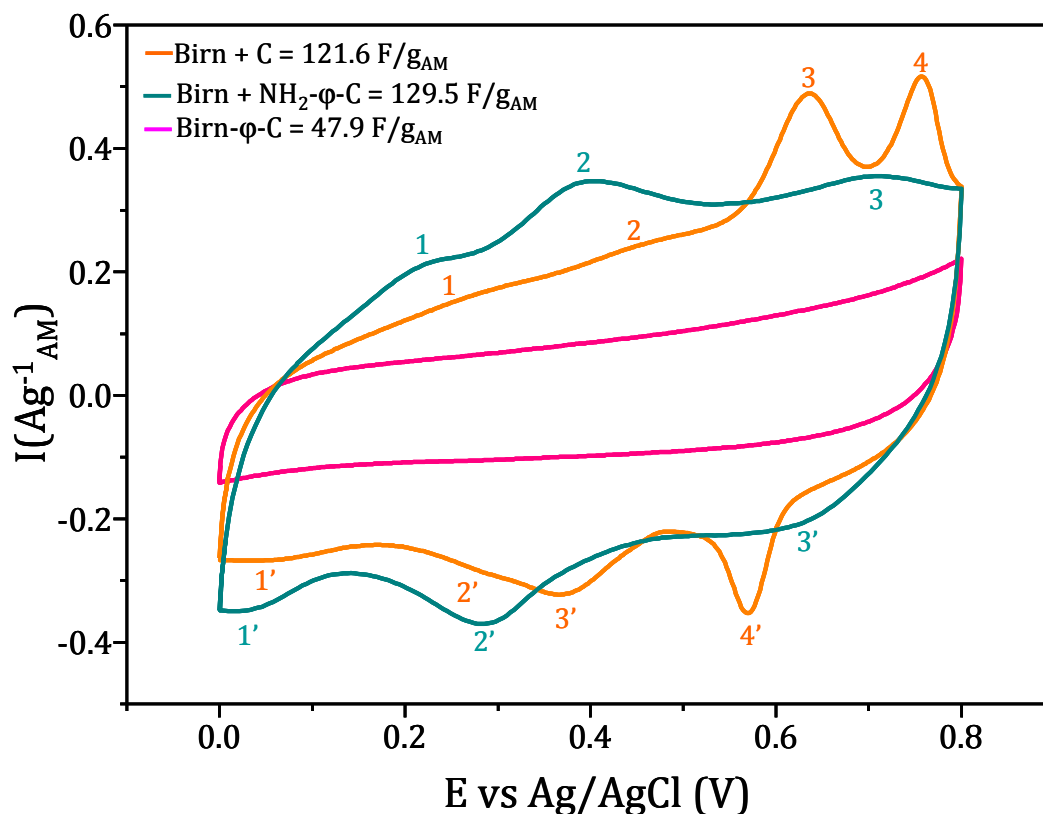


Figure V-4. Cyclic voltammograms of Birn-φ-C (pink), Birn+C-φ-NH₂ (blue) and Birn + C (orange) at 2 mV/s in 0.5M Na₂SO₄

For Birn+C-φ-NH₂ sample, the peaks 1 and 2 for the oxidation and reduction processes exhibited for the pristine material have shifted, also, it seems that peaks 3 and 4 for the simple mixture are turned to one peak (peak 3 in Birn+C-φ-NH₂). The distance between the peaks in Birn+C-φ-NH₂ is smaller in comparison to Birn+C, this can indicate a better kinetics during the intercalation/deintercalation process for the mixture with the aminophenyl modified carbon. As previously discussed, the presence of aminophenyl groups onto the surface of carbon affects the properties of the conductive additive, allowing a better wettability of the electrode with the electrolyte and also, it is possible that the amino groups present at the surface of carbon serve as a source of electrons, resulting in a different insertion/extraction mechanism which can explain the

shift of the peaks. Different electrochemical test are still necessary to establish a complete explanation for the shift and change on the form of the anodic and cathodic peaks in this sample.

In the case of Birn- ϕ -C, no intercalation/deintercalation peaks are observed, also, a significant loss in the current response is detected. Although, as discussed in chapter III, there are no conclusive evidences that the bridging between birnessite and carbon particles took place. It is possible that during the bridging procedure, the aminophenyl modified carbon particles undergoes a second diazotation process (due to the presence of tert-butyl nitrite), forming a covalent bond between them, thus resulting in their agglomeration with the subsequent loss of intimate contacts with birnessite platelets. The loss in percolation can explain the electrochemical performance of Birn- ϕ -C.

Even though birnessite was not successfully bridged to carbon, the results obtained here lead to conclude that the nature of carbon is decisive in the electrochemical response of this electrode material. However since the objective of this study is the analysis of bridged materials as MnO₂am; no other electrochemical tests were performed for birnessite.

V.3 Cryptomelane

Cryptomelane is a crystalline form of manganese oxide with a 1D tunnel structure. The potassium ions in the tunnels are responsible for the structure stabilization. The high specific surface area of cryptomelane as well as the possibility of energy storage by the insertion/extraction mechanism made this MnO₂ crystalline form an interesting material in ECs applications. Like birnessite, the charge storage mechanism in cryptomelane is governed by cation insertion and surface redox phenomena to a less extend. The high specific surface area (about 200 m²/g) of cryptomelane is expected to promote both processes.

In chapter III (section III.2.2) two main observations were the centre of discussion for the cryptomelane material. Firstly, the difficulty to bridge cryptomelane and carbon

particles by diazonium chemistry, where the main argument proposed was the high energy stability of the surface due to the crystalline tunnel structure of cryptomelane; and secondly, during the bridging modification procedure, the presence of the diazotization agent (tert-butyl nitrite), leads to the dissolution of cryptomelane and its reprecipitation as amorphous manganese oxide. Some of these nanoparticles, were able to be bridged with carbon through a phenyl group.

In this section, the electrochemical tests for the modified cryptomelane and the control samples are presented. The interest to electrochemically test these samples is principally due to the surface modification observed for cryptomelane during bridging as well as the use of aminophenyl modified carbon as conductive additive. For this end, two proportions will be studied; one with a small amount of carbon (90/10 ratio) and another with the same amount of active material and conductive additive (50/50 ratio of cryptomelane/carbon respectively).

Cyclic voltammetry curves of cryptomelane/carbon at 90/10 and 50/50 ratio at 2 mV/s are exhibited in Figure V-5. The CV curves were recorded in aqueous 5M LiNO₃ electrolyte between 0.0 to 0.9 V vs Ag/AgCl. As for birnessite, it should be noted that CV curves are of the fourth recorded cycle corresponding to stabilized electrode response to cycling.

A rectangular profile in the CV curves is observed for all materials; this signal has already been reported for cryptomelane- based electrode materials in ECs [127]. Also, CV curves show the presence of an anodic and cathodic broad wave centred at around 0.6 and 0.5 V respectively. The presence of broad redox waves for cryptomelane electrodes has already been reported [58,143,1] and is associated to cations deintercalation upon oxidation and cation insertion upon reduction into the material bulk; this phenomena presumably takes place in the tunnel structure of cryptomelane. The specific capacitances of the 90/10 and 50/50 ratios at 2 and 50 mV/s are reported in Table V-2.

For the 90/10 ratio, Figure V-5a, the three studied materials (Crypt- ϕ -C, Crypt+C- ϕ -NH₂ and Crypt + C) present almost the same CV shape and the specific capacitance values are in the order of 160 F/g of active material. These values are in agreement with literature data for cryptomelane in neutral aqueous electrolytes [58,143,144].

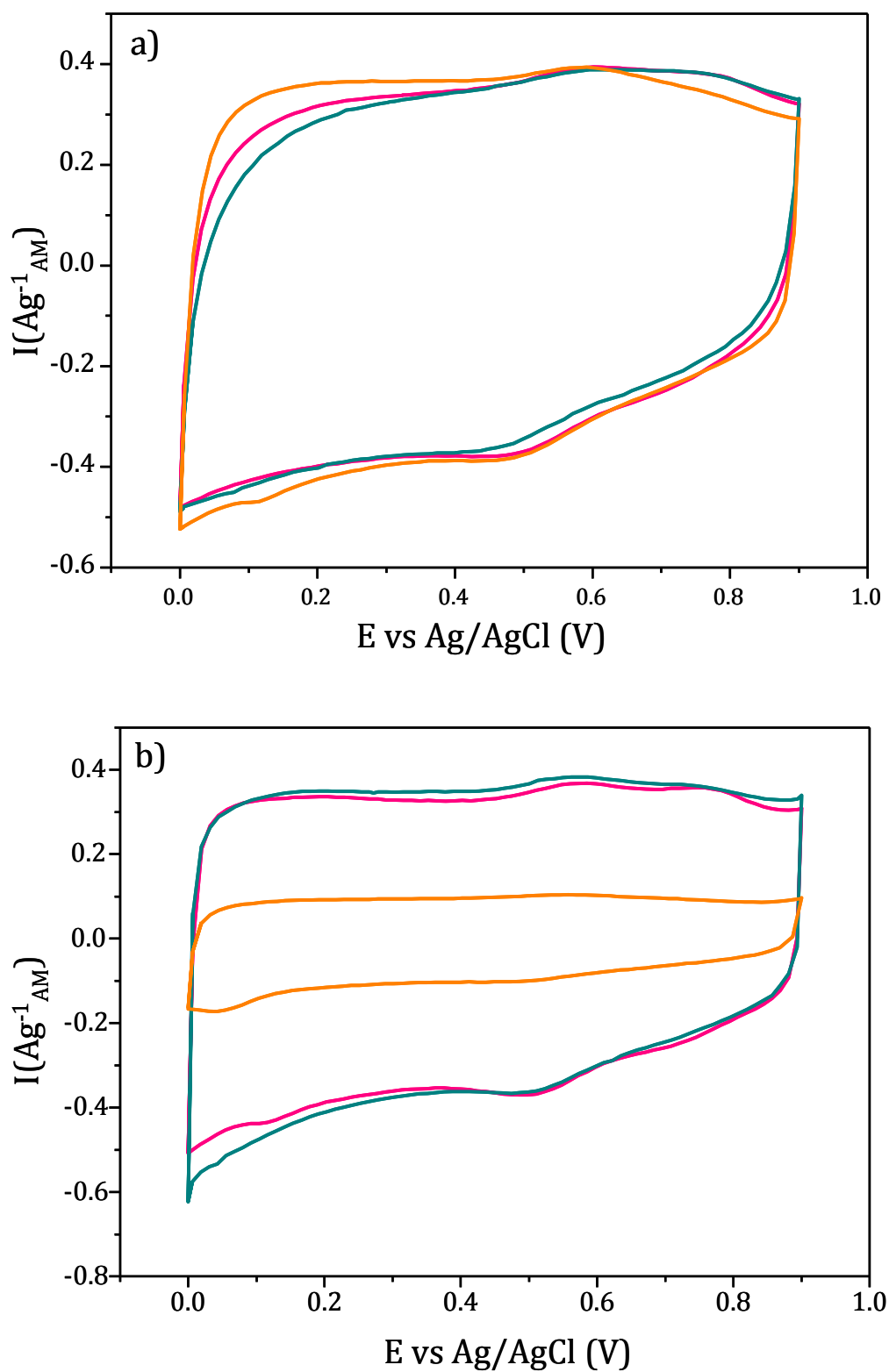


Figure V-5. Cyclic voltammograms of Crypt- ϕ -C (pink), Crypt+C- ϕ -NH₂ (blue) and Crypt + C (orange) at 2 mV/s in 5M LiNO₃ for a) 90/10 and b) 50/50ratio

For 50/50 ratio, even though a rectangular shape of the CV curve is observed for the three materials, adding more carbon leads to almost the same capacitance values for Crypt- ϕ -C and Crypt+C- ϕ -NH₂, unlike what is observed for the simple mixture Crypt+C. As mentioned in section IV.I, the functionalization of carbonaceous materials with nitrogen groups can enhance the capacity by a better wettability of carbon with the electrolyte [137]. Also, Hou and co-workers [2] suggested that the enhanced hydrophilicity of the functionalized carbon improved the interaction between MnO₂ nanoparticles and carbon. This explains the higher current response for Crypt- ϕ -C and Crypt+C- ϕ -NH₂.

Table V-2. Specific capacitance values and BET surface area for cryptomelane

Sample	C(F/g _{AM}) at 2 mV/s	C(F/g _{AM}) at 50 mV/s	BET (m ² /g)
90/10			
Crypt- ϕ -C	166	76	106
Crypt+C- ϕ -NH ₂	159	64	107
Crypt + C	166	87	115
50/50			
Crypt- ϕ -C	158	126	78
Crypt+C- ϕ -NH ₂	172	148	79
Crypt + C	48	31	81

The comparison between the specific capacitance values of all samples and the corresponding BET surface area does not allow us to establish a direct relationship between them; this observation is in agreement for materials exhibiting both surface redox sites and partial intercalation/deintercalation charge storage mechanisms [1].

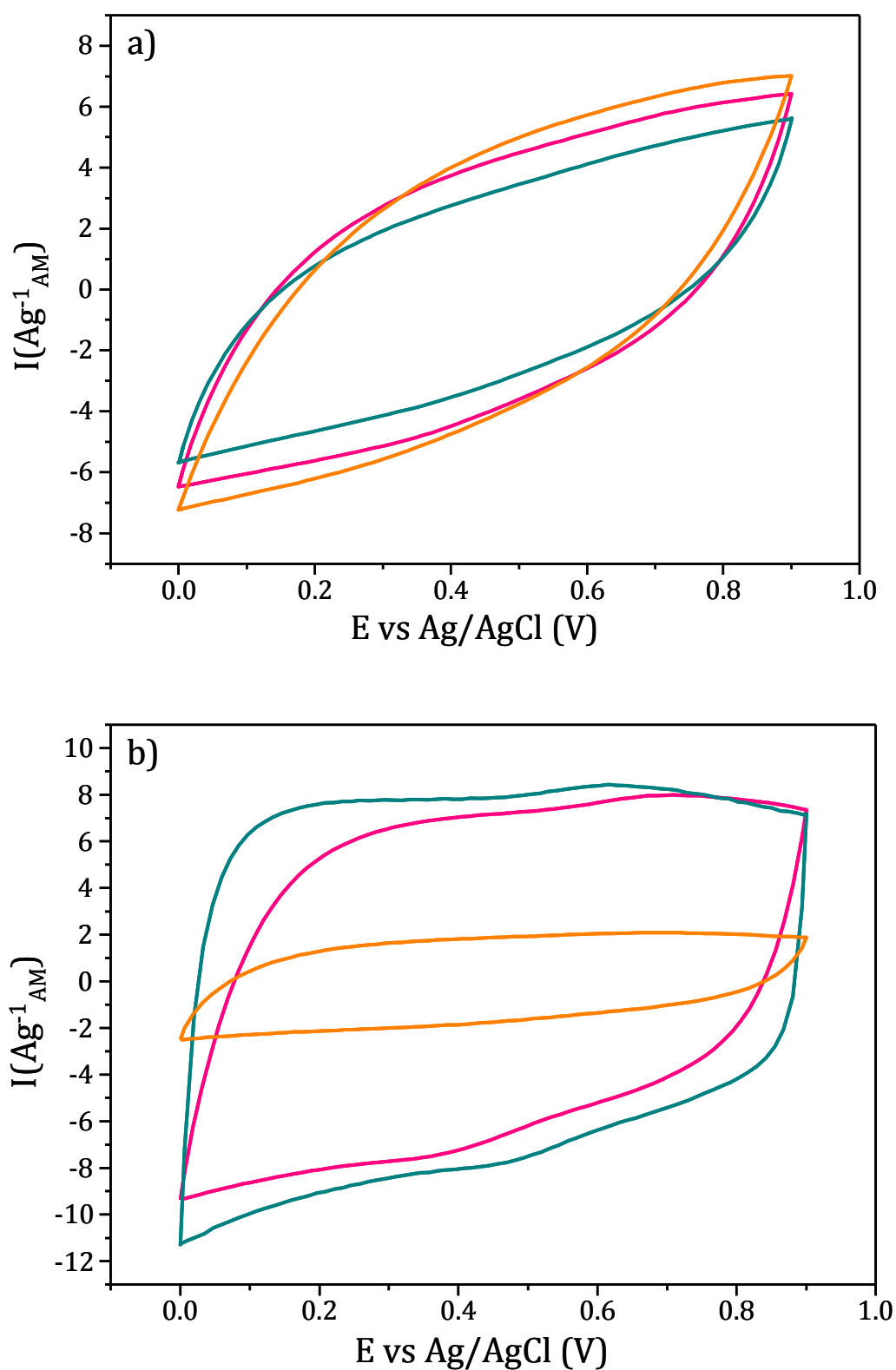


Figure V-6. Cyclic voltammograms of Crypt- ϕ -C (pink), Crypt+C- ϕ -NH₂ (blue) and Crypt + C (orange) at 50 mV/s in 5M LiNO₃ for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

CV curves for 90/10 and 50/50 ratio at 50 mV/s are shown in Figure V-6. In the case of 90/10 ratio (a), the three samples have lost their rectangular shape due to some electrode polarization [65]. For 50/50 ratio (b), even though the Crypt + C sample shows decrease in the rectangular shape of the CV curve, the reversibility in the pseudocapacitive charge and discharge processes is still present [11].

For Crypt- ϕ -C, Crypt+C- ϕ -NH₂ 50/50 ratio samples, the rectangular shape as well as the redox waves are still present in the CV curves at 50 mV/s. Nevertheless a decrease of the rectangular shape as well as in the specific capacitance values with respect to 2 mV/s is observed. The Crypt+C- ϕ -NH₂ material, exhibits the best electrochemical performance at this scan rate. This behaviour enhances the importance of the organic functionalities grafted onto the surface of carbon since the improved wettability of carbon particles as well as its better distribution around cryptomelane particles can improve the charge transfer at fast scan rates.

The electrochemical behaviour of Crypt- ϕ -C at 50 mV/s is less attractive with respect to the Crypt+C- ϕ -NH₂ sample in terms of reversibility and specific capacitance. It is important to remember that during the synthesis procedure, aminophenyl modified carbon is mixed with cryptomelane and the diazotization agent (tert-butyl nitrite) is added, it is possible that aminophenyl functional groups present at the surface of carbon have suffered a second diazotation process, resulting in the removal of nitrogen or the formation of azo groups (-N=N-) as well as the covalent bridging between carbon particles. Figure V-7.

Since nitrogen functionalities have proved to be an important factor in the hydrophilicity of carbon and the homogeneity between cryptomelane and carbon, an increment in the intrinsic resistance of the electrode is expected with the departure of aminophenyl groups. Also, Brooksby and Downard [145] results indicate that the azo bonds present inside the layer are electrochemically inactive.

On the other hand, the covalent bridge between carbon particles can result in their agglomeration, which diminishes the contact between the active material (cryptomelane) and the conductive additive (carbon). Also, the multilayer formed on the

surface of carbon can block or slow down the electron transfer through the carbon particles [78]. This explains the decrease in the electrochemical performance of Crypt- ϕ -C at higher scan rates (up to 50 mV/s).

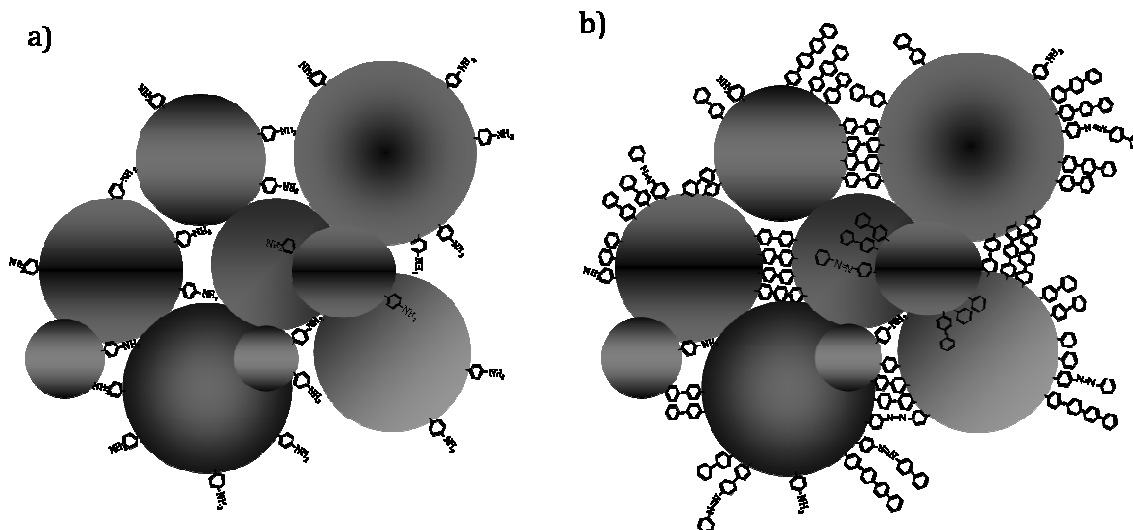


Figure V-7. Schematic drawing of carbon agglomeration

The effect of the scan rate in the capacity retention for 90/10 and 50/50 ratio is shown in Figure V-8. For 90/10 ratio samples the capacity retention decreases constantly with the increment in the scan rate. Even though there are some differences in the composition of these materials, especially in the nature of the carbon surface, the fact that the three of them follow the same trend can be due to the high amount of cryptomelane present in the samples if we consider that the electrochemical response is principally due to this electrode component.

In the case of 50/50 ratio, Crypt+C- ϕ -NH₂ exhibits higher capacity retention (71 %) compared with Crypt- ϕ -C and Crypt + C (47 and 41 % respectively). As mentioned before, this behaviour can be explained by the presence of aminophenyl groups onto the surface of carbon.

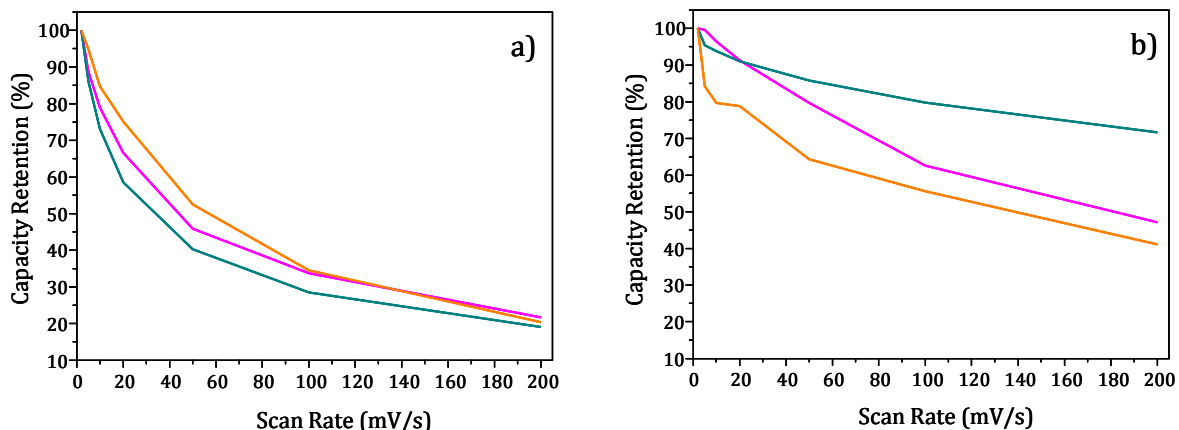


Figure V-8. Capacity retention of Crypt-φ-C (pink), Crypt+C-φ-NH₂ (blue) and Crypt + C (orange) at different scan rates for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

The evolution in the specific capacitance at long term cycling is presented in Figure V-9, where three main phenomena can be pointed out;

1) In the case of 90/10 ratio, Crypt-φ-C there is a slight decrease in the specific capacitance through the first 320 cycles, then, the capacitance remains stable with 97 % of capacity retention up to 560 cycles. Subsequently, a more pronounced decrease in capacitance with a final capacity retention of 74 % after 1000 cycles is observed; various groups have related the loss of efficiency during long term cycling with the partial dissolution of the active material into the electrolyte [10,46]. Also, as explained in chapter III, the surface modification experienced by the cryptomelane during the bridging procedure (the dissolution and reprecipitation of MnO₂) has affected its initial morphology and possibly the electrochemical performance of the electrode material.

2) Crypt+C-φ-NH₂ exhibits a good cycling stability throughout the cycling, with a capacity retention of 115 %. This result highlights that in the conditions established to carry out the long term cycling, there are no major structural changes in the electrode material [65].

3) Crypt + C present an increment in the specific capacitance during the first 160 cycles (130 % of capacity retention). This increment in capacitance has been reported as the increase in the density and grain size of the material upon cycling [10,62,146], subsequently, a continuous drop in capacitance is observed and after 1000 cycles up to

97 % of the initial capacitance is still present. The capacity fading of MnO_2 -based composite electrodes has been related to the slow dissolution of the Mn in the form of Mn^{2+} into the electrolyte due to the disproportionation of Mn^{3+} into Mn^{4+} and Mn^{2+} [10,46]. Recent literature data suggest the dimensional variation (expansion/contraction) of the active components within an electrode during long term cycling has a significant impact on the stability of electrode structure and contributes to the capacitance fade [147,148].

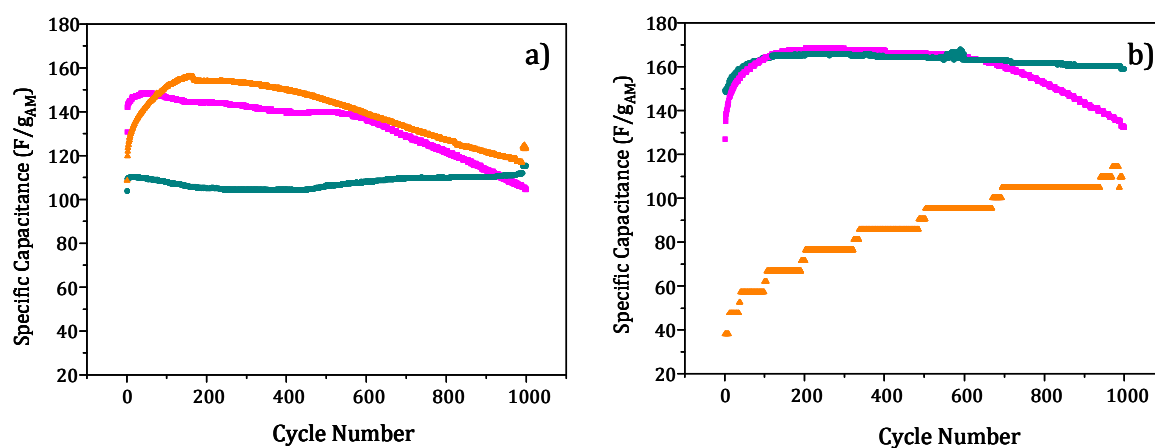


Figure V-9. Specific capacitance evolution through cycling for Crypt- ϕ -C (pink), Crypt+C- ϕ - NH_2 (blue) and Crypt + C (orange) at 10 mV/s for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

In the 50/50 ratio long term cycling, the Crypt- ϕ -C sample exhibits a more stable behaviour upon cycling; a first increment in the specific capacitance up to 115 cycles is observed (121 % of capacity retention). Subsequently, the capacitance remains stable up to 600 cycles. At 1000 cycles, the capacitance fades to 98 % of its initial value. As discussed for 90/10 ratio, it is possible that the surface modification undergone by cryptomelane during the bridging procedure affects its electrochemical properties. This explains the capacity fade for 90/10 and 50/50 ratio.

Crypt+C- ϕ - NH_2 material exhibits a stable specific capacitance upon cycling, with 107 % of capacity retention after 1000 cycles.

Finally, Crypt + C material presents a constant increment throughout cycling, with a 290 % of its initial capacitance. Taking into account that the intrinsic nature of carbon black (unmodified carbon) is the hydrophobicity, the constant increment in the

capacitance values for the simple mixture can be explained by a better wettability of the electrode material upon cycling, which results in a better access to Crypt + C surface with the subsequently improvement in the energy contribution. It can be noted that the cycling ability of cryptomelane –based electrodes is strongly dependent on the electrode formulation. Several thousands of charge/discharge cycles were obtained in pur lab with different formulation.

In this section, a major result was observed. The use of amoniphenyl modified carbon improves the electrochemical results of cryptomelane-based electrodes in terms of energy and power density as well as in the cycling efficiency. Based on literature data, the reason of this behaviour is attributed to the better wettability and distribution of the conductive additive in the electrode.

V.4 Amorphous Manganese Oxide

Among all manganese oxide forms studied as electrode material in ECs, the amorphous is one of the most referenced in literature data due to its facile preparation as well as the possibility of being used in composites, thin films and ultrathin film electrodes. MnO₂am presents a high surface area (115 m²/g) which governs its storage mechanism. Ion adsorption/desorption. Some reports suggest that depending on the synthesis procedure, MnO₂am can contain intergrowth of different tunnel structures which contributes slightly to the energy storage mechanism by the insertion/extraction of cations.

In chapter III, *section III.2.3*, the bridging between MnO₂am and carbon particles through a phenyl was shown by XPS and TEM images. The success on the bridging was attributed to the high concentration of lattice defects and active sites intrinsic to the amorphous nature of MnO₂.

In this section, the electrochemical tests realized for the modified material as well as for the control samples will be presented with the objective to observe the influence of the chemical bridge in the electrochemical performance of MnO₂am. Also, two different

ratios of MnO₂am/carbon will be discussed in an attempt to determine if various amounts of carbon particles bonded to MnO₂am affect the behaviour in terms of cycling efficiency, energy and power density.

Figure V-10 shows the cyclic voltammograms of amorphous manganese oxide/carbon at 90/10 and 50/50 ratios at 2 mV/s. All the carbon/MnO₂am electrodes presented here can be cycled between 0 to 0.9 V vs Ag/AgCl in 5M LiNO₃ without noticeable oxygen evolution or Mn(II) dissolution [149]. It is reasonable to mention that in terms of reproducibility, several electrodes have been tested for all the materials presented in this work. For the same material, after testing 3 to 5 electrodes the average difference in the specific capacitance is about 10 F/g_{AM}.

For all materials, the shapes of the CV are pseudorectangular. This response has already been reported for amorphous manganese oxide-based electrode material in ECs [114,146,149]. The related capacitances measured for the active materials are reported in Table V-3.

For 90/10 ratio, the three materials (MnO₂am- ϕ -C, MnO₂am + C- ϕ -NH₂ and MnO₂am + C) have the same shape and the related capacitance values are in agreement with the capacitance reported for amorphous manganese oxide bulk composite electrodes, which are in the range of 100 to 200 F/g [1,114]; MnO₂am- ϕ -C exhibits a slightly higher capacitance.

For 50/50 ratio, different performance is identified for the three studied materials. In the case of MnO₂am + C a rectangular shape in the cyclic voltammogram and a capacitance value of 54.8 F/g is measured.

For MnO₂am- ϕ -C and MnO₂am + C- ϕ -NH₂ the capacitance values are about three times higher and an improvement in the rectangular shape of the CV's, especially for the grafted material, is exhibited.

For $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C-}\phi\text{-NH}_2$, as explained for cryptomelane in section IV.III, nitrogen functionalities present on the surface of carbon are able to improve the specific capacitance by 1) a better wettability of carbon with the electrolyte and 2) for an enhanced interaction between MnO_2 nanoparticles and carbon due to a better hydrophilicity of carbon [145].

In the case of $\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-C}$, a higher capacitance value as well as a more rectangular cyclic voltammogram is observed. Probably, the bridging between carbon and MnO_2 improves the electron transport between both materials. The absence of this behavior at 90/10 ratio can be related to the low amount of carbon, since just a small part of MnO_2 can be bridged, hiding the influence of grafting in the electrochemical performance of the synthesized materials.

Table V-3. Specific capacitance values and BET surface area for amorphous manganese oxide

Sample	C(F/g _{AM}) at 2 mV/s	C(F/g _{AM}) at 50 mV/s	BET (m ² /g)
90/10			
$\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-C}$	164	80	137
$\text{MnO}_2\text{am+C-}\phi\text{-NH}_2$	138	60	139
$\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$	153	85	125
50/50			
$\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-C}$	185	144	118
$\text{MnO}_2\text{am+C-}\phi\text{-NH}_2$	157	97	90
$\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$	55	18	70

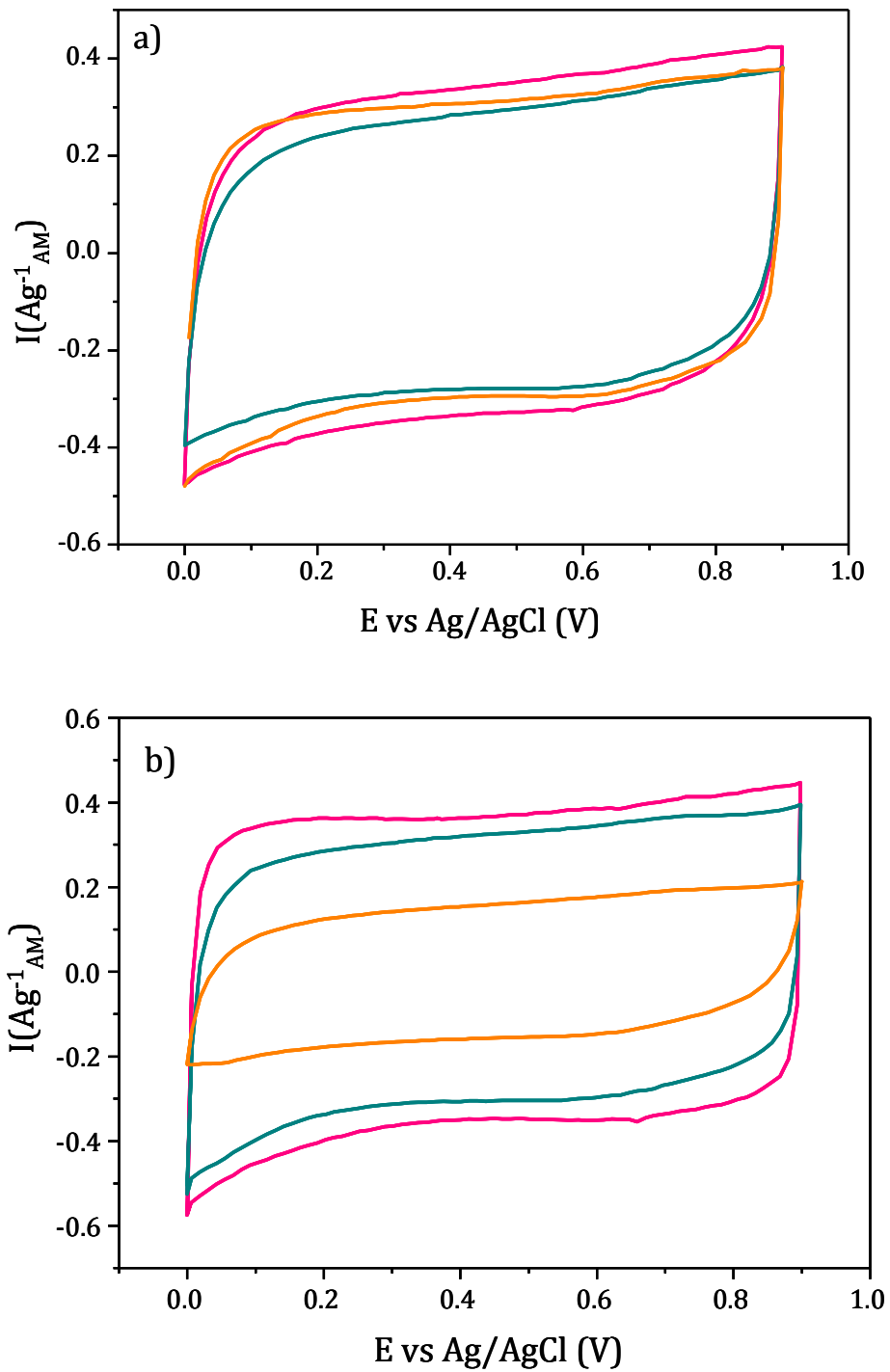


Figure V-10. Cyclic voltammograms of MnO₂am-φ-C (pink), MnO₂am + C-φ-NH₂ (blue) and MnO₂am + C (orange) at 2 mV/s in 5M LiNO₃ for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

Figure V-11 exhibits cyclic voltammograms of amorphous manganese oxide/carbon at 90/10 and 50/50 ratio at 50 mV/s. For 90/10 ratio (a), the responses of the materials differ from the ideal pseudocapacitive behaviour and a decrease in the capacitance values is observed, this is due to some polarization since the charge/discharge of the electrode can not be fully achieved at this scan rate [65].

In the case of the 50/50 ratio (b), the $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$ exhibit an important loss in its capacitance value as well as a decrease in the rectangular shape of the CV. For $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C} - \phi - \text{NH}_2$ and $\text{MnO}_{2\text{am}} - \phi - \text{C}$, even though a deviation from the rectangular shape of the samples is shown, there is an improvement in their responses with respect to the simple mixture $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$. As mentioned before, for the $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C} - \phi - \text{NH}_2$ electrode, the amoniphenyl modified carbon improves the charge transfer between electrode/electrolyte interface [137] and due to the better homogenization between $\text{MnO}_{2\text{am}}$ and carbon, a higher amount of manganese oxide participates in the energy storage, improving the capacitance values at higher scan rates.

Among the three samples cycled at 50 mV/s, the bridged material ($\text{MnO}_{2\text{am}} - \phi - \text{C}$) exhibits the best performance since the rectangular shape is still present with an attractive value of specific capacitance for a composite electrode.

By comparing with control samples, the improvement of $\text{MnO}_{2\text{am}} - \phi - \text{C}$ behaviour at high scan rates seems to be due to chemical bridging between manganese oxide and carbon. The intimate coupling between the particles is suspected to bring a lower charge transfer barrier, facilitating the electron transfer through the whole electrode.

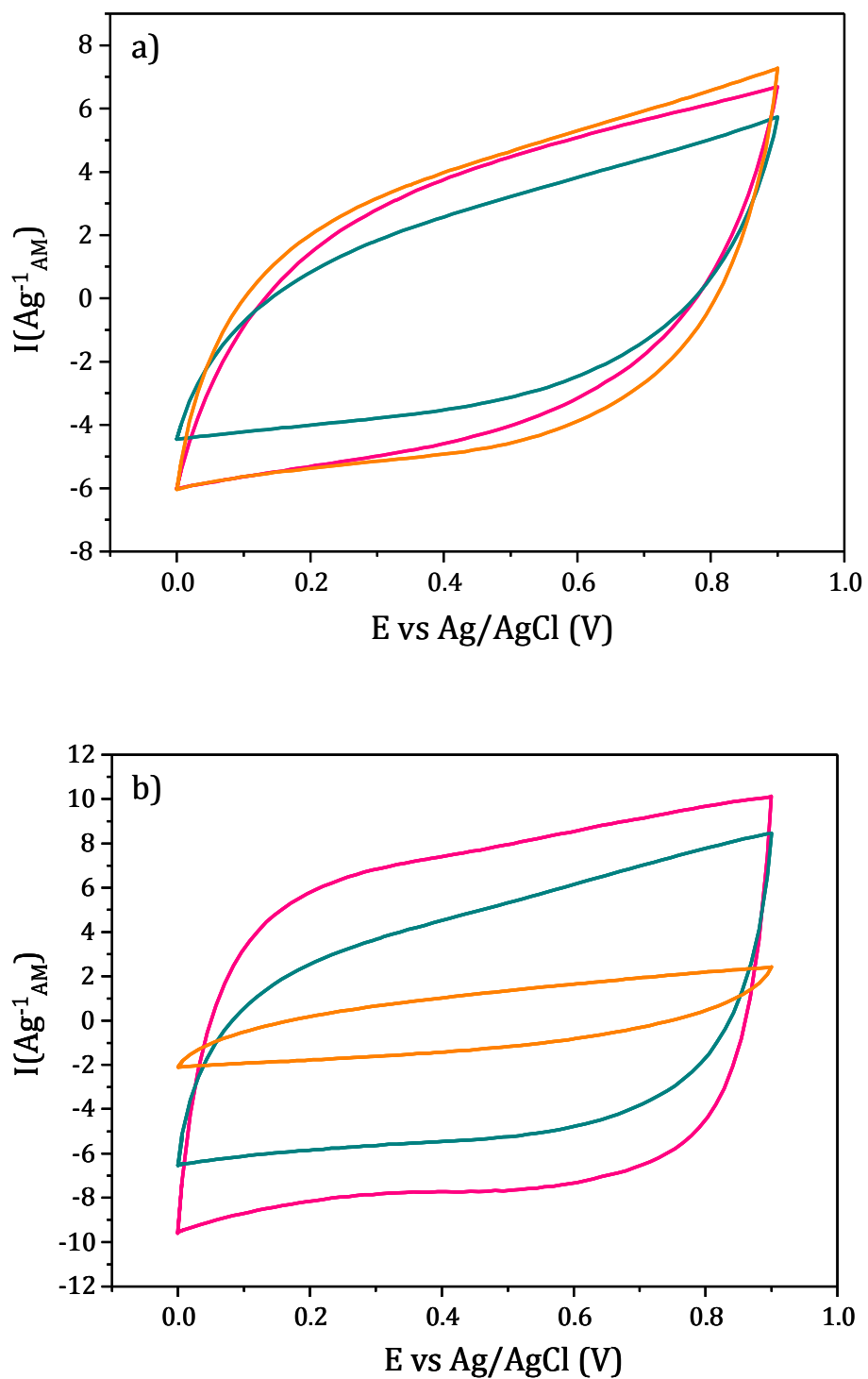


Figure V-11. Cyclic voltammograms of MnO₂am-φ-C (pink), MnO₂am + C-φ-NH₂ (blue) and MnO₂am + C (orange) at 50 mV/s in LiNO₃ 5M for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

Figure V-12 displays the effect of the scan rate on the capacity retention response of 90/10 and 50/50 electrodes. For the 90/10 ratio, no influence of the modified electrodes is observed since the three materials follow the same trend in the loss of capacity with the increment of the scan rate. In the case of the 50/50 ratio, $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ exhibits an important improvement in the capacity retention with respect to $\text{MnO}_2\text{am}+\text{C}-\phi\text{-NH}_2$ and $\text{MnO}_2\text{am}+\text{C}$. At 200 mV/s the bridged material still retains 53 % of its maximum capacitance, while a composite electrode based on the mixture of MnO_2am and carbon only retains 14 % of its initial value. This result is significant since the use of MnO_2 -based electrodes for supercapacitors in practical applications will be defined by its cycling rate [114,138].

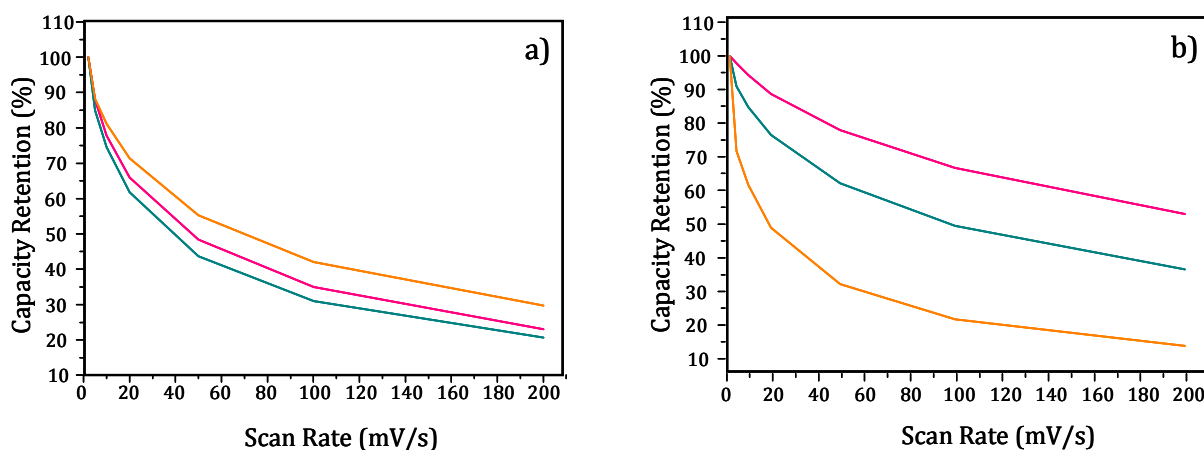


Figure V-12. Capacity retention of $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ (pink), $\text{MnO}_2\text{am}+\text{C}-\phi\text{-NH}_2$ (blue) and $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$ (orange) at different scan rates for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

The long term cycling stability of composite electrodes based on 90/10 and 50/50 ratio of $\text{MnO}_2\text{am}/\text{Carbon}$ was investigated (Figure V-13). For the 90/10 ratio (a), $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ shows a good cycling stability with 95 % retention of its initial specific capacitance. This result indicates the good electrochemical stability of the material. For $\text{MnO}_2\text{am}+\text{C}-\phi\text{-NH}_2$, (a), the capacitance increases up to 123 % of its initial value near to 400 cycles. Such an improvement of the specific capacitance upon cycling has already been reported [10,58,65] and is discussed in *section IV.3*. After this increment, the capacitance remains stable up to 1000 cycles. This demonstrates that in the established cycling conditions, there are no significant structural or microstructural changes of the electrode as expected for pseudocapacitive reactions [65]. For $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$, (a), there is

an increase in the specific capacitance during the first 350 cycles (124 % of capacity retention), subsequently, a slight and continuous drop in capacitance values is exhibited and after 1000 cycles, 106 % of the initial capacity is still present. As mentioned in *section IV.3*, the capacity fading in MnO₂-base electrodes has been attributed to 1) the slow dissolution of Mn into the electrolyte [46] and 2) to the mechanical stability of the electrode during long term cycling [147,148].

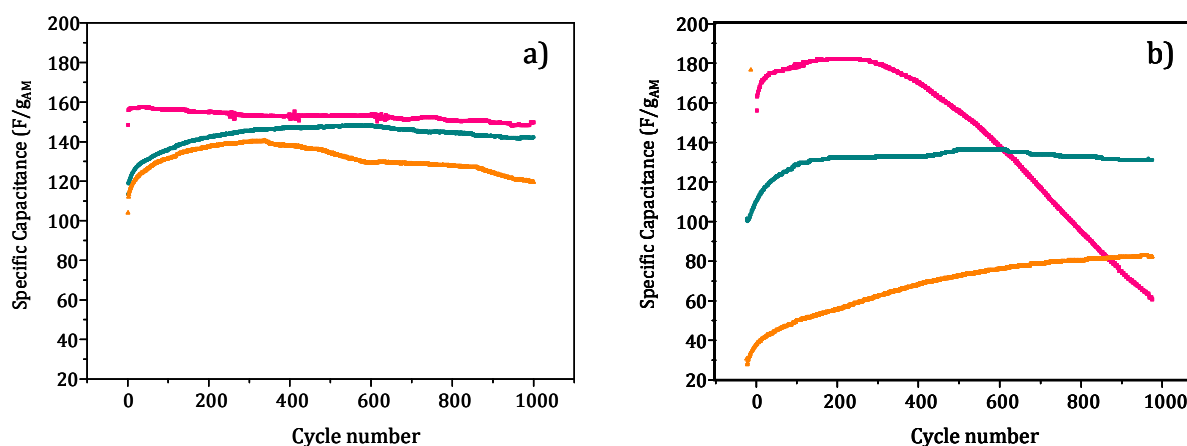


Figure V-13. Specific capacitance evolution through cycling for MnO₂am-φ-C (pink), MnO₂am+C-φ-NH₂ (blue) and MnO₂am + C (orange) at 10 mV/s for a) 90/10 and b) 50/50 ratio

Long term cycling stability for 50/50 ratio is displayed in Figure V-13b. MnO₂am-φ-C shows an increment of its initial specific capacitance during the first 120 cycles, subsequently, the capacitance remains stable (111 % of capacity retention) up to 320 cycles and then, a constant capacitance fading is exhibit. After 1000 cycles, only 38% of the initial specific capacitance still remains.

As shown in Figure V-13 a and b, MnO₂am-φ-C samples follow a completely different behaviour at 90/10 and 50/50 ratio. In an attempt to understand this phenomenon, the long term cycling stability for all bridged MnO₂am/carbon ratios will be presented below and a possible explanation will be given.

In the case of MnO₂am + C-φ-NH₂ at 50/50 ratio, an increment in the specific capacitance is observed during the first 130 cycles with capacity retention of 130 %. This increment can be due to the time required for the total impregnation of the

electrode by the electrolyte. In chapter III, section III.1, TEM images shown that there are some carbon particles that are not completely recovered by aminophenyl groups, this observation is in agreement with a first number of cycles addressed to the total wettability of the electrode before the stabilization of the system. After this increment, the capacitance remains relatively stable up to 1000 cycles (129 % of capacity retention).

For MnO₂am + C, a constant increment in the specific capacitance from the first cycle and up to the 1000th cycle is observed. This same observation was done for the Crypt + C sample, *section IV-3*; and it was attributed to a better wettability of the electrode upon cycling which is translated in a greater involvement of the electrode material in the charge storage, hence an increase in the specific capacitance values.

Figure IV-14 shows the long term stability of MnO₂am-φ-C at 90/10; 80/20; 70/30 and 50/50 ratio. For the three last proportions, the same behaviour is observed: a first increase in the specific capacitance, followed by stability and finishing by constant capacitance fading. After 1000 cycles, the capacity retention for 80/10, 70/30 and 50/50 ratios are 71, 37 and 38 % respectively.

These results point out a trend between the MnO₂am/C ratio and the long term stability of bridged materials where the specific capacitance decreases with cycling in the following order 90/10 < 80/20 < 70/30 < 50/50 ratio.

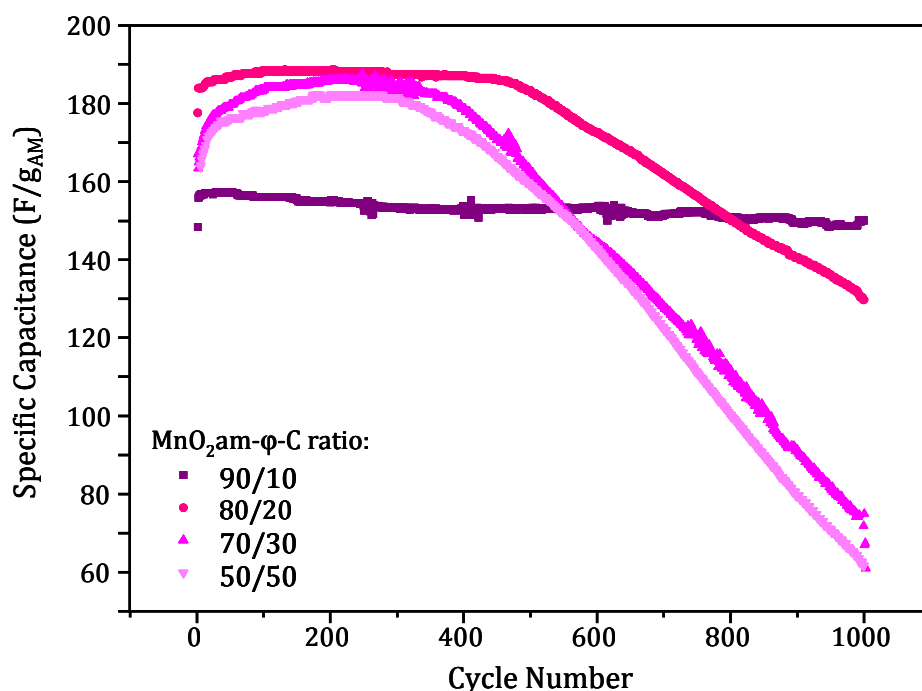


Figure V-14. Specific capacitance evolution through cycling for MnO₂am-φ-C at 10 mV/s for a) 90/10; b)80/20; c)70/30 and b) 50/50 ratio

The cyclic voltammograms of MnO₂am-Q-C before and after 1000 cycles is shown in Figure V-15.

In the case of the 90/10 ratio, even though a decline in the charge-storage capacity after long cycling is observed, the reversibility of the electrode remains constant throughout the cycling duration, suggesting that the loss in capacity upon cycling is caused by a partial dissolution of MnO₂am electrode into the electrolyte by a disproportionation reaction [10].

For the remaining ratios, after 1000 cycles, an anodic and cathodic wave centred at 0.7 and 0.6 V respectively is observed. The intensity of the wave increases as follows 80/20 < 70/30 < 50/50. Pang and co-workers [10] suggest that the change in the CV shape of an electrode after long term cycling can be explained by a structural or chemical degradation of the film. Such structural changes due to the dissolution/deposition mechanism can induce new cristallographic structure promoting

intercalation which signature results in the redox waves at the CV. This can explain the poor cycling stability of the materials with a pronounced capacity loss.

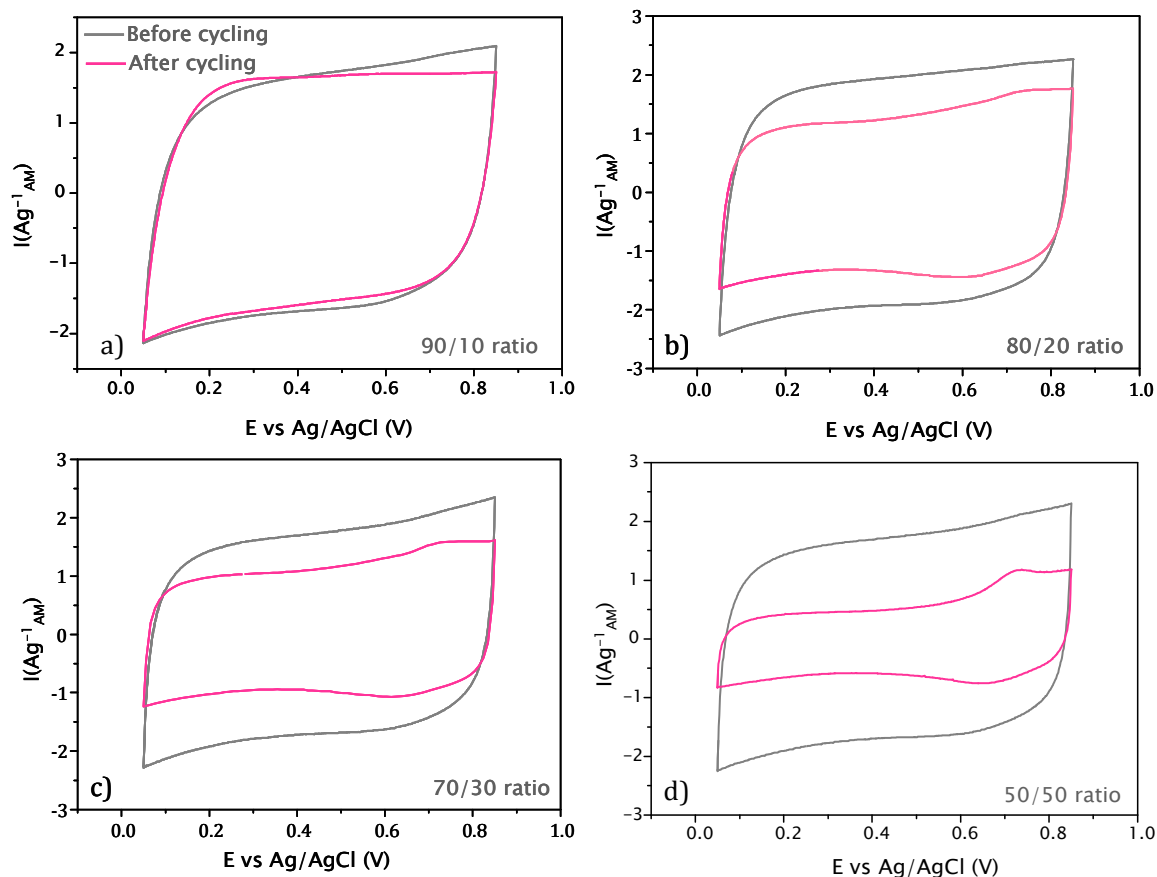


Figure V-15. Cyclic voltammogram of $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ at 10 mV/s for a) 90/10; b) 80/20; c) 70/30 and d) 50/50 ratio at 2 mV/s in LiNO_3 5M before (pink) and after (grey) 1000 cycles

In an attempt to establish the causes of this capacity loss, different approaches have been analyzed.

First, in *section III.2.3*, the XPS and EAA data demonstrated that the bridging of amorphous manganese oxide and carbon brings some changes in the surface chemistry of MnO_2am due to the covalent bond between the materials and also, for the use of tert-butyl nitrite as diazotization agent (it is important to remember that tert-butyl nitrite is able to reduce Mn(IV) present in MnO_2am to Mn(III)). The modification in the surface composition, can result in the loss of stability of the MnO_2 -lattice and hence decrease its electrochemical stability.

Second, Pognon and co-workers [90], suggested that organic molecules grafted at carbon surfaces by diazonium chemistry, can suffer from degradation during long term cycling. In this case, if the multilayer observed on the electrode material prior to cycling is affected, the small $\text{MnO}_{2\text{am}}$ particles which are more sensitive to surface changes could be released or suffer from electrochemical inhibition, resulting in a dramatic capacity loss. The increase in capacity loss ($50/50 > 70/30 > 80/20 > 90/10$) follows a higher amount of $\text{MnO}_{2\text{am}}$ particles bridged to carbon particles.

Here, the influence in the electrochemical properties by bridging $\text{MnO}_{2\text{am}}$ and carbon particles has been presented. It seems that the intimate contact between the active material and the conductive additive improves the electron transport through the electrode material, meaning a better power capability. In terms of long term cycling the results show an early capacity fade for $\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$ which can be due to the instability of the organic layer with the subsequently loss of MnO_2 particles. The loss in capacity upon cycling seems to be directly related to the amount of bridged $\text{MnO}_{2\text{am}}$ and carbon particles.

For the mixture $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$, an improvement in the electrochemical behaviour similar to that observed in $\text{Crypto} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ material is confirmed. As previously, this improvement is related to the nitrogen groups located at the surface of carbon particles.

V.5 Summary of the Electrochemical Performance of Birnessite, Cryptomelane and Amorphous Manganese Oxide

In the last decade, many studies have been devoted to study manganese oxides as electrode material in electrochemical capacitors due to its interesting electrochemical response, low cost, low impact on the environment, as well as the variety of structures.

Depending on its form, manganese oxide is able to store about $150 \text{ F/g}_{\text{AM}}$ for an electrode composite in an aqueous electrolyte. This amount of energy storage is comparable with carbon based electrode actually used in commercial applications.

Despite this benefit, the intrinsic low electric conductivity of MnO_2 limits its use in commercial applications where high power capability of the device is required.

One of the main purposes of bridging manganese oxide and carbon particles is to facilitate the electron transfer through the electrode material for the consequent improvement in the power capability of the device.

Here two main electrochemical responses will be emphasized; i) the use of aminophenyl modified carbon as conductive additive; ii) the influence of bridging in the electrochemical response of MnO_2/am .

Due to the nitrogen groups present in the aminophenyl modified carbon electrode ($\text{C}-\phi-\text{NH}_2$) a better wettability of the electrode with the electrolyte as well as a contribution to the energy storage by the pseudocapacitance mechanism enhance the specific capacitance of 0.8 F/g for unmodified carbon to 9.0 F/g for modified carbon. Even though for carbon materials, this increase in capacitance is important. This increment is relative if we compare this value to those exhibited for MnO_2 -based electrode materials. However, as shown in this chapter, the better wettability observed for $\text{C}-\phi-\text{NH}_2$ plays an important role in the electrochemical behaviour of manganese oxide-based electrodes.

For the control samples of cryptomelane and MnO_2/am where the aminophenyl modified carbon was used as conductive additive ($\text{crypt} + \text{C}-\phi-\text{NH}_2$ and $\text{MnO}_2/\text{am} + \text{C}-\phi-\text{NH}_2$), an improvement in the electrochemical response of the electrode materials in terms of energy and power density as well as in cycling efficiency is observed. The main reasons for these results were attributed to the better wettability through the electrode material as well as a better homogeneity in the $\text{MnO}_2/\text{carbon}$ composites.

In terms of the crystalline MnO_2 samples (birnessite and cryptomelane) where the bridging was not accomplished, the modification procedure seems to affect the carbon particles, contributing to their agglomeration and loss of good homogeneity in the electrode, with the subsequently decrease in the electrochemical response.

For the bridged MnO₂am and carbon particles through a phenyl group, the intimate contact improves the rate capability probably due to better electron transport. This improvement in the rate capability can be understood as a higher power capability for commercial applications. These results were confirmed by the cavity microelectrode.

However, early capacity fade is observed. Degradation on the organic layer upon cycling followed by the possible loss in the small particles of MnO₂am can explain this behaviour. However, TEM observations in the electrode material before and after long term cycling are necessary to validate this hypothesis.

It is worth mentioning that in 2002 Toupin and co-workers [65] investigated the electrode composition to check if the specific capacitance was limited by the electronic conductivity of the composite electrode. While the amount of binder was kept constant, they varied the amount of manganese oxide and conductive additive (a mixture of 50/50 ratio of acetylene black and graphite). In these experiments they found that with 15 % of conductive additive a satisfying rectangular cyclic voltammogram is recorded, also, the same rectangular shape was found for all the composite materials where carbon additive was present.

In contrast to these results, in this work it was found that for a higher amount of carbon, the specific capacitance decreases (pag. 119). A main difference between the experiments performed here and by Toupin is that, in their case two carbon materials were mixed as conductive additive, graphite and acetylene black.

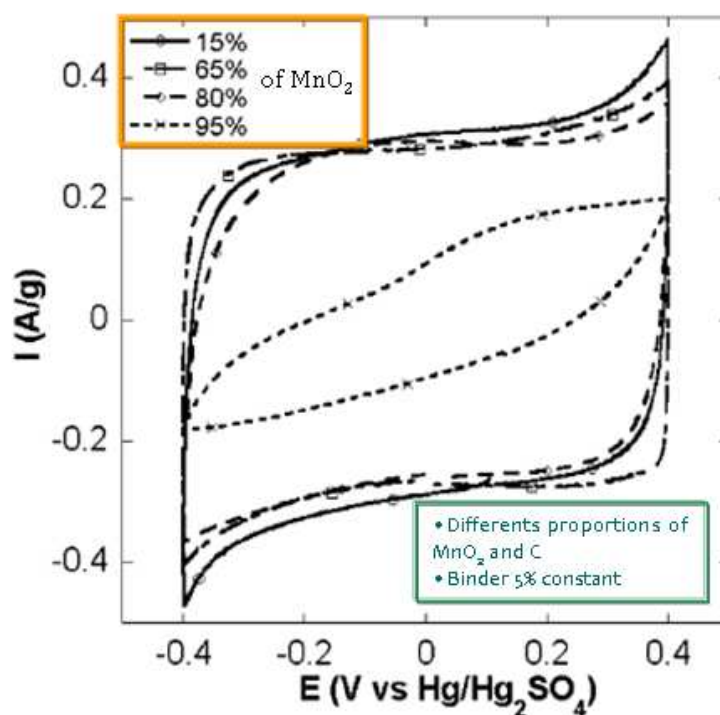


Figure V-16. Cyclic voltammogram of different α -MnO₂ composite electrodes in 0.1 M Na₂SO₄ at a sweep rate of 2 mV/s: (a) 95% MnO₂, (b) 80% MnO₂, (c) 65% MnO₂, and (d) 15% MnO₂ [65]

The behaviour of our system is attributed to the poor wettability of carbon black surrounding the MnO₂ nanoparticles and preventing its contribution to the energy storage. Since the main objective of this work is bridging MnO₂ and carbon particles, the use of two different forms of carbon with significantly different shapes, would have made it difficult to obtain our goal.

Chapter VI – Conclusion and Perspectives

The principal objective of this work has been the improvement in the power capability of the actual ECs devices based on manganese oxide as electrode material. Even though, MnO_2 is one of the most promising materials for this application, its intrinsic low electric conductivity has limited its use in commercial applications when high power capabilities are required.

In an attempt to solve this problem, the adding of a conductive additive such as carbon has been proposed. Carbon has principally been tested with MnO_2 as a simple mixture of the components and through an intimate contact between MnO_2 /carbon in the literature.

In this work, a third approach is proposed and studied. It consists in the bridging of MnO_2 and carbon through a phenyl group by using the diazonium chemistry technique. For this purpose three forms of manganese oxide (two crystalline and one amorphous) were studied.

As explained in chapter III, the success in the bridging between the two materials highly depends on the characteristics of the surface of MnO_2 . For a highly disordered structure of MnO_2 (amorphous manganese oxide), the high concentration of lattice defects and active sites seems to facilitate the link with carbon particles. On the other hand, none of the two crystalline structures of MnO_2 (birnessite and cryptomelane), were linked to carbon. This can be explained by the higher energy stability of well organized structures, which leads to the inhibition or the unreactivity of the surface to form a bond with carbon through a phenyl group.

The principal characterization techniques used to identify the bridging between MnO_2 and carbon were XPS and TEM. XPS is a widely used technique in diazonium chemistry due to the possibility to identify the chemical environment of the substrate

surface. On the other hand, although TEM coupled with EDS has rarely been used in surface modification by diazonium chemistry, its potential application is demonstrated here.

In terms of electrochemical performance, the control samples using aminophenyl modified carbon as conductive additive have exhibited interesting electrochemical performance due to the improved wettability and homogenization through the electrode.

The bridged material, exhibits an improvement in its pseudocapacitance behaviour at higher scan rates in comparison to control samples. This observation highlights a better electron transfer through the electrode material, leading to a possible future application in high power applications.

However, the early decrease in the specific capacitance values upon cycling is an important issue that needs to be analyzed and taken into account. Earlier works [90] suggest that upon cycling, the organic layer bonded to a surface can be damaged with the subsequent loss in capacitance. In this case, in addition to the loss of the organic layer, the MnO_2 particles linked to the phenyl groups can suffer from surface or chemical changes, resulting in their release or electrochemical inhibition. Due to this result, the research in the improvement of MnO_2 -based electrodes bonded to the carbon-conductive additive has to be continued with the purpose to achieve 100,000 cycles without any important capacity loss.

Here, a first approach in the chemical bond between manganese oxide and carbon for used as electrode material has been presented. In order to make this technique a real alternative in ECs applications, the elucidation and understanding of the chemical bond mechanism is essential. The fulfilment of this goal can be achieved by using model materials of manganese oxide.

Also a deeper understanding on the electrochemical performance of bridged manganese oxide and carbon material can help to understand its early loss upon cycling. This knowledge can lead to define specific applications of this new material in ECs

devices and also, can contribute to its future improvement. For example, it can be used for testing different kinds of carbons and different kind of organic molecules that enables the bridging between the active material and the conductive additive and at the same time enhance the energy and power capabilities of electrochemical capacitors.

This original approach offers new perspectives in the improvement of the electrochemical behaviour of materials used in energy storage devices.

Chapter VII – Résumé

De nos jours, la société doit faire face à une demande sans cesse croissante d'énergie, en raison d'une consommation toujours plus importante d'énergie, qui atteint des niveaux jamais imaginés il y a seulement quelques décennies. Les combustibles fossiles ne seront pas en mesure de soutenir cette demande dans un avenir proche. Cela a en partie déclenché le développement des énergies renouvelables: vent, soleil, eau, etc... Toutefois, ces énergies sont intermittentes par nature ce qui signifie qu'elles ne peuvent pas fournir en permanence l'électricité aux consommateurs. Un dispositif de stockage d'énergie électrochimique comme les batteries ou les condensateurs électrochimiques (Electrochemical capacitors, EC), aussi appelés super-condensateurs, est une façon de surmonter ce problème. Cette solution est également un bon moyen d'abaisser l'émission de gaz à effet de serre grâce au couplage des énergies renouvelables avec ces dispositifs de stockage de l'énergie qui émettent peu ou presque pas de CO₂.

L'utilisation de batteries énormes ou d'ECs dédiés au stockage d'énergie à grande échelle est concomitante à une augmentation de l'énergie stockée dans ces appareils. Cela répond aussi à la question de sécurité; la plupart des appareils performants utilisant des électrolytes à base de solvants organiques. C'est probablement la principale raison de la faible utilisation de grosses batteries ou ECs couplés avec les énergies renouvelables et l'utilisation de systèmes moins performants avec des électrolytes aqueux tels que des batteries au plomb, par exemple. En parallèle aux problèmes de sécurité, le coût des batteries lithium-ion ou des EC est beaucoup plus élevé que pour les dispositifs à base d'électrolytes aqueux, principalement en raison de l'environnement anhydre nécessaire pour assembler les cellules dans le cas de dispositifs organiques. En outre, une meilleure gestion des dispositifs de blindage, ainsi que plus de précision électronique est nécessaire afin de contrôler la sécurité de ces dispositifs.

C'est probablement la raison pour laquelle de nombreux et importants efforts de recherche sont dédiés aux systèmes aqueux de stockage de l'énergie. Les chercheurs, dans ce domaine, tentent de surmonter les limites des batteries actuelles et des

supercapacités en augmentant la capacité des matériaux d'électrode, en augmentant la tension de la cellule en faisant varier la surtension qui peut provoquer un dégagement de gaz, dans l'objectif d'améliorer la densité d'énergie et la puissance des appareils à base aqueuse. Ceci est fait dans le but d'atteindre des densités d'énergie et de puissance d'au moins proche de celle des dispositifs organiques à base, avec une bonne cyclabilité et des faibles coûts de production.

L'activité de l'équipe ST2E (Stockage et transformation Electrochimiques de l'Energie) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel est dédiée à la recherche et au développement de matériaux innovants pour les dispositifs de stockage de l'énergie. Les études sur les condensateurs électrochimiques à base aqueuse ont été lancés en collaboration avec le professeur Daniel Bélanger à l'UQAM (Université du Québec à Montréal) en 2001. Elles ont donné lieu à plus de 20 articles sur des supercondensateurs à base de MnO_2 pendant différents projets: CAPRYS (CNRS), ABHYS (ANR), etc. Ces projets ont permis d'arriver à la maturité des supercondensateurs carbone/ MnO_2 asymétriques (hybrides) avec une densité d'énergie optimisée (10 Wh / kg), une bonne capacité de cyclage (plus de 200000 cycles), une sécurité accrue (utilisation de LiNO_3 dans l'eau comme électrolyte) et un fonctionnement dans une large gamme de température (-28 à +100 ° C).

Un problème qui subsiste avec le système carbone/ MnO_2 asymétrique est la capacité de puissance qui est restreinte par les électrodes à base de MnO_2 . En effet, le dioxyde de manganèse est un mauvais conducteur électronique, ce qui est préjudiciable à la conductivité électronique globale du système, et ce qui contribue également à l'obtention d'une résistance série équivalente (ESR) élevée.

De nombreuses études visent maintenant à l'amélioration de la conductivité électronique et par voie de conséquence la densité de puissance carbone/ MnO_2 , en repensant les électrodes à base de MnO_2 . Les stratégies comprennent l'ajout de différents agents conducteurs (comme des nanotubes de carbone, le graphène, les polymères conducteurs,...) ou la conception de l'électrode (MnO_2 enduit sur des collecteurs de courant, etc ...).

Dans ce manuscrit, une technique innovante est décrite pour la conception d'électrodes à base de MnO_2 . Celle-ci est basée sur la réalisation d'un contact intime entre les particules de dioxyde de manganèse et de particules de carbone en utilisant la chimie des sels de diazonium.

Quatre grands chapitres décrivant les principes et l'état actuel des supercondensateurs, jusqu'à la synthèse, la caractérisation et les tests électrochimiques de ce matériau composite carbone/ MnO_2 sont présentés. A la fin, une conclusion, qui résume les faits principaux et les perspectives pour les travaux futurs, est également proposée.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré aux notions de base sur les matériaux pseudocapacitifs et à l'état de l'art sur les électrodes à base de MnO_2 . En outre, les principes et les applications de la chimie des sels de diazonium sur la synthèse de nouveaux matériaux est exposé.

Dans le chapitre II, les matériaux, les méthodes et les techniques de caractérisation utilisées ici sont décrites. Afin de décrire les différentes caractéristiques importantes de MnO_2 pour obtenir un contact intime avec le carbone, trois formes cristallines de l'oxyde de manganèse (amorphe, birnessite et cryptomélane) ont été étudiés et leurs caractérisations structurales, morphologiques et chimiques sont décrits dans ce chapitre.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation des matériaux composites carbone/ MnO_2 par deux techniques principales: la microscopie électronique à transmission (MET) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Même si la technique MET n'a pas souvent été utilisée pour la caractérisation des matériaux modifiés par la chimie du diazonium, son importance est mise en évidence et discutée dans cette section.

Les tests électrochimiques réalisés sont présentés dans le chapitre IV. Deux rapports massiques différents de matériaux composites MnO_2 /carbone ont été testés dans le but d'observer l'influence du carbone sur les performances électrochimiques des

matériaux synthétisés. Des expériences effectuées par voltammétrie cyclique, l'étude de la réponse électrochimique en fonction de la vitesse de balayage, et des cyclages à long terme ont été effectués dans le but d'observer le comportement pseudocapacitif, ainsi que l'amélioration de la capacité, de la puissance et de la stabilité au cours du cyclage.

En conclusion générale, l'importance de la structure cristallographique de l'oxyde de manganèse pour être couplé à des particules de carbone par la chimie du diazonium, sera mise en évidence. En outre, l'amélioration des performances électrochimiques de l'oxyde de manganèse, en termes de capacité de puissance, ainsi que les éventuelles orientations de cette approche novatrice seront discutés.

Bibliographie

Les condensateurs électrochimiques (CE), également connus sous le nom de supercondensateurs, sont des dispositifs de stockage d'énergie, qui comprennent deux électrodes immergées dans un électrolyte avec un séparateur entre les électrodes [1]. L'intérêt pour les CE est principalement dû à leur haute densité de puissance (10 kW kg), une excellente réversibilité (90-95% ou plus), une longue durée de vie (> 100 000 cycles), des cycles de charge/décharge rapides (< 1 seconde) ainsi que le fonctionnement dans une large plage de température (-40 à 100 ° C) [2,3,4,5].

Les condensateurs électrochimiques peuvent ainsi combler l'écart entre les batteries et les condensateurs conventionnels en termes de densité d'énergie et de puissance [6]; généralement, ils présentent des capacités de 20 à 200 fois plus grandes par unité de volume ou de masse que les condensateurs classiques, ainsi qu'une densité de puissance plus élevée que les batteries. La Figure II-1 présente un diagramme de Ragone [5] où l'énergie spécifique et la puissance spécifique sont exposés pour les systèmes de stockage d'énergie les plus importants.

Les CE peuvent être utilisés pour une grande variété d'applications, y compris l'électronique grand public, la mémoire de sauvegarde des systèmes, la gestion de l'énergie, les transports publics et les dispositifs militaires [2]. Ils ont également un rôle important lorsqu'ils sont couplés aux batteries de véhicules hybrides et/ou électriques lors d'un besoin de forte puissance, comme par exemple pour le renforcement de la

batterie dans le véhicule pour fournir la puissance nécessaire à l'accélération, ou encore pour permettre la récupération de l'énergie lors du freinage [6,7]. Dans tous les cas, les systèmes hybrides électriques, peuvent stocker et fournir beaucoup d'énergie et permettre l'économie de carburant et donc la réduction des émissions de gaz nocifs [8].

Aujourd'hui, plusieurs compagnies telles que Maxwell Technologies, Batscap, Technologies APowerCap, Inc (APCT), WIMA, Siemens et plusieurs autres sont en train d'investir à travers le monde dans le développement des condensateurs électrochimiques.

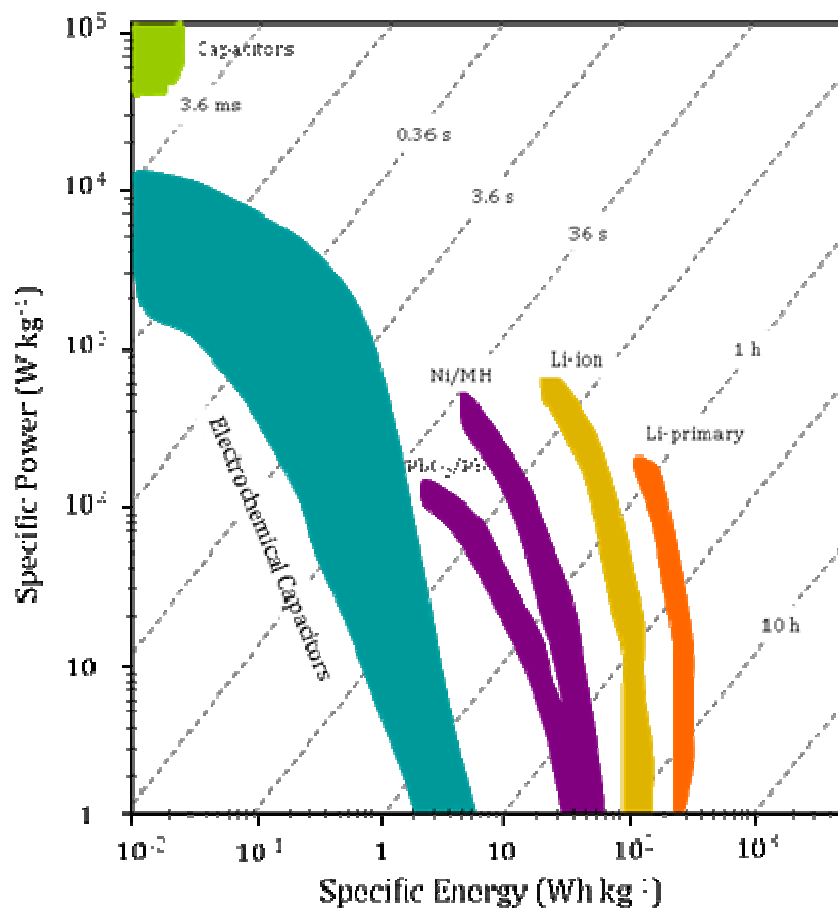


Figure II-1 Diagramme de Ragone

Les condensateurs électrochimiques peuvent stocker de l'énergie par deux mécanismes différents 1) par la double couche qui résulte de la séparation de charges à l'interface électrode / électrolyte [3,9], et 2) par le phénomène de la pseudocapacitance qui résulte des réactions redox rapides et réversibles [10]. Ce dernier mécanisme implique des réactions de transfert d'électrons et n'est pas strictement limitée à

l'interface électrode / électrolyte. Les matériaux qui présentent le phénomène de pseudocapacitance peuvent fournir des densités d'énergie jusqu'à un ordre de grandeur supérieures à celles des condensateurs à double couche [8].

Le mécanisme de stockage par la double couche, ainsi que celui de stockage de charges par pseudocapacitance, sont complémentaires, en ce sens que le premier est idéal pour les besoins de forte puissance tandis que le dernier fournit des densités d'énergie nettement plus élevées [8]. En général, l'un des phénomènes de stockage occupe la position de leader et l'autre est relativement faible [3].

Une discussion complète des deux mécanismes est présentée un peu plus loin dans ce chapitre.

Un condensateur soumis à un régime cyclique de changement de potentiel linéaire avec le temps à une vitesse de $dV / dt = \pm s$ génère une réponse de courant $I = C (\pm s)$. Cette procédure fournit une méthode pratique et sensible pour la caractérisation de double-couche et le comportement pseudocapacitif des condensateurs électrochimiques. Dans des conditions où la réaction est réversible, le voltamogramme obtenu pour un sens de balayage de potentiel est l'image miroir de celle générée pour le sens inverse du balayage, s'il n'y a pas de participation de la diffusion. Il s'agit d'un critère utile pour la réversibilité en charge capacitive ou pseudocapacitative et le processus de décharge et est alors une caractéristique clé du comportement capacitif pur [11].

Il faut préciser que dans le cas d'un mécanisme contrôlé par le phénomène de diffusion, le voltamogramme cyclique n'est pas une image miroir pure. En effet, il existe des potentiels différents lors de balayages anodiques et cathodiques qui établissent des gradients de concentration dans les couches de diffusion [11].

La capacité (C) de l'électrode peut être calculée par l'équation

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{I}{(dV/dt)}$$

Où Q est la charge de l'électrode, V est le potentiel, et I est le courant instantané.

Pour les systèmes impliquant des réactions faradiques ainsi que des effets à double couche, une définition d'une capacité effective nécessite la spécification d'une plage de potentiel dans laquelle les réactions de transfert de charge sont réversibles et n'entraînent pas de dégradation de l'électrode au cours du cyclage. Pour des raisons pratiques, la capacité C peut être notée comme une valeur moyenne de C ; elle ne dépend pas fortement de la nature de l'expérience et ne change pas de manière significative au cours du cyclage.

Si le courant est exprimé en densité de courant par unité de surface d'électrode, alors C serait exprimé en unités de Farads/unités de surface. Avec des matériaux d'électrode dispersés ou sous forme de nanoparticules, il est plus fréquent de mentionner la capacité spécifique, qui dispose d'unités en Farads/masse de matière active.

Pour une Voltammétrie Cyclique (VC) avec une forme rectangulaire caractéristique de d'un comportement capacitif, le courant est pratiquement constant sur la majeure partie de la plage de potentiel et porte la marque de la dérivée en temps potentiel, ce qui confirme l'équation. La capacité spécifique moyenne de l'électrode est calculée à partir de l'intégration de la moitié de l'aire entre les courbes de la VC dans le domaine de potentiel établi, puis en divisant par la masse de matériau actif de l'électrode ou de la surface d'électrode [10].

Certaines caractérisations importantes pour les performances électrochimiques des supercondensateurs consistent en :

- Évaluation de la capacité spécifique en fonction de taux de charge/décharge à partir de la voltammétrie cyclique et des courbes de charge à courante constant,
- Évaluation de la réversibilité, l'efficacité énergétique (énergie spécifique) et de la conductivité,
- Tracé des courbes dans un diagramme de Ragone

Les éléments essentiels d'un supercondensateur comprennent les électrodes, les électrolytes et le séparateur. Les caractéristiques des matériaux d'électrodes pour des applications en CE comprennent : une cyclabilité élevée, une longue durée de vie, une bonne stabilité à long terme, de grandes surfaces spécifiques, et la résistance à l'oxydation/réduction électrochimique. Parmi les matériaux qui ont été étudiés comme électrodes pour les CE, on trouve des matériaux carbonés, des oxydes métalliques, des nitrures et des polymères conducteurs. Figure II-2, résume tous les matériaux testés comme matériau d'électrodes pour les CE et les leurs valeurs de capacités spécifiques.

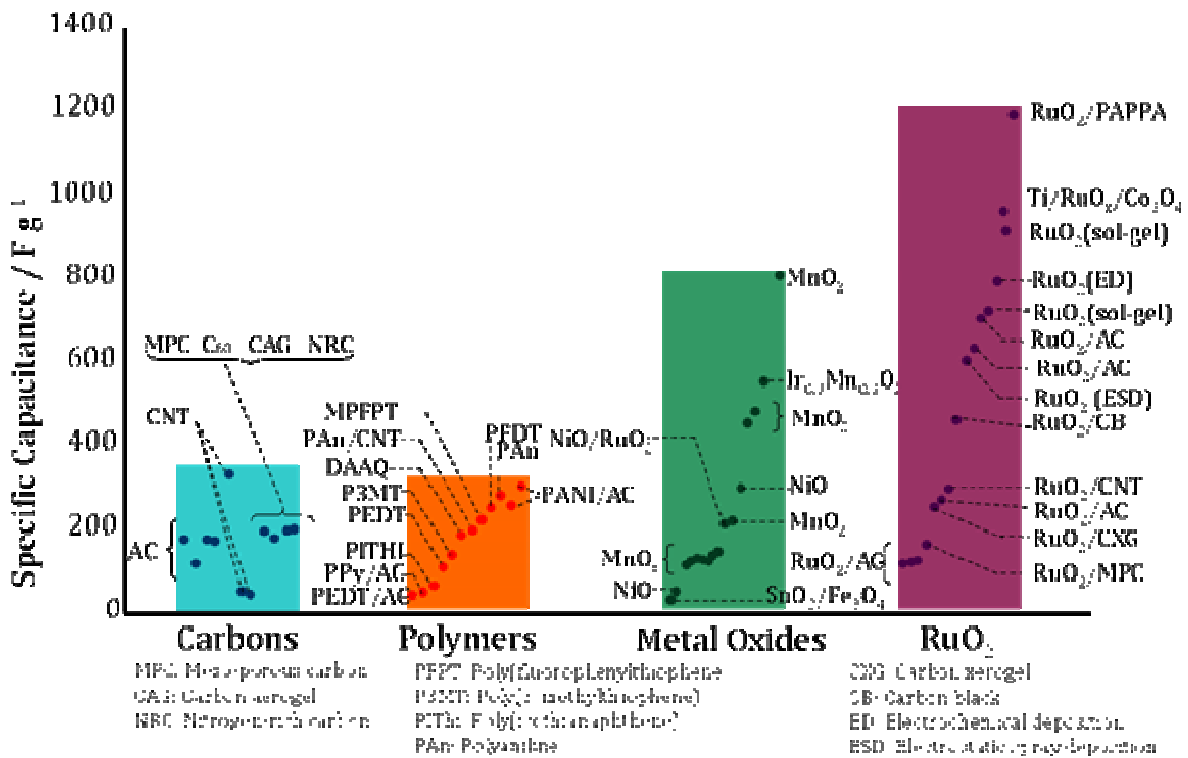


Figure II-2. Capacité spécifique des matériaux testés pour supercondensateurs électrochimiques

Dans les sections suivantes de ce chapitre, une description détaillée de ces matériaux sera effectuée.

Un autre facteur important à considérer dans les CE est le choix de l'électrolyte, car il détermine les indicateurs de performance et cela peut également imiter la durée de vie du dispositif [12].

Un électrolyte idéal devrait présenter i) une conductivité ionique élevée; ii) une bonne stabilité chimique et électrochimique; iii) une large plage de potentiel; iv) une

faible volatilité et inflammabilité; v) la capacité de présenter les propriétés mentionnées ci-dessus sur une large plage de température (- 30 à 100 ° C), vi) une faible toxicité et être produit à partir de méthodes renouvelables et durables; vii) une faible coût [7].

Même si l'obtention de toutes ces caractéristiques dans un même électrolyte est une tâche difficile, certaines de ces fonctionnalités ont été trouvées soit dans des électrolytes organiques ou aqueux ainsi que dans les liquides ioniques à température ambiante.

Les électrolytes organiques sont caractérisés par des tensions de travail plus élevées que les électrolytes aqueux. Comme l'énergie des CE est proportionnelle au carré de la tension, les électrolytes organiques sont employés dans de nombreux EDLC commerciaux. Typiquement, la tension de cellule est de 2,5 V avec la possibilité d'augmenter la tension pendant une courte période à 2,7 V [7]. Les solvants les plus utilisés comme électrolytes organiques sont l'acétonitrile et les carbonates organiques contenant sels d'ammonium quaternaires. Par contre, ils ont une résistance spécifique importante par rapport à un électrolyte aqueux concentré, la résistance augmente par un facteur d'au moins 20 à 50. Ainsi, cette dernière affecte la distribution des résistances équivalentes de la couche poreuse et réduit par conséquent la puissance maximale.

Les électrolytes aqueux acides, alcalins et neutres sont utilisés en raison de leurs conductivités élevées ($0,8 \text{ Scm}^{-1}$ en H_2SO_4) et le mécanisme de transport des protons; aussi, leur coût est généralement beaucoup plus faible que celui des électrolytes organiques [12,13]. Cependant, la limite de tension de travail dans des électrolytes aqueux (environ 1 V) réduit considérablement l'énergie disponible par rapport aux électrolytes organiques.

Les liquides ioniques (LI) sont des électrolytes prometteurs pour les CE, en particulier dans les condensateurs électrochimiques à double couche, en raison de leur stabilité dans une fenêtre électrochimique élargie (jusqu'à 5,5 V), et car ils sont non inflammables et non volatils [14]. En outre, leurs propriétés physiques et chimiques peuvent être ajustées par variation de la combinaison anions/cations [15]. Le principal défi des LI afin de les utiliser comme électrolyte dans les applications de

supercondensateurs électrochimiques, est de concevoir des électrolytes sans solvant qui répondent à des propriétés de conductivité au moins aussi élevée que 10^{-3} à 10^{-1} S.cm⁻¹ dans une large plage de température (-30 à 60 °C) [16]. Même si l'intérêt pour les LI comme électrolytes dans les CE est en constante augmentation, leur application dans des dispositifs commerciaux est encore limitée en raison de leur coût trop élevé.

La double-couche électrochimique

La capacité de double couche résulte de la dépendance potentielle de la densité surfacique de charges stockées électrostatiquement au niveau des interfaces (électrode / électrolyte) des électrodes du condensateur. Sur les électrodes de condensateur électrochimique, la charge accumulée est une combinaison d'un excès ou d'un déficit d'électrons dans la bande de conduction ou dans la région proche de la surface de l'interface, avec équilibrage des densités de charge par des cations ou des anions de l'électrolyte accumulés sur la surface de l'électrode au niveau des interfaces d'électrode [11]. Les dispositifs de la CE qui stockent l'énergie par ce mécanisme sont connus comme des condensateurs à double couche électrochimique (CDCE) [8,17].

En raison de la nature du mécanisme de stockage, il n'y a pas de limitation cinétique électrochimique par résistance de polarisation. Le mécanisme de stockage de surface permet une charge et décharge de l'énergie très rapide, ayant un temps de réponse dans les deux cas d'environ 1 seconde. En outre, l'une des caractéristiques les plus intéressantes des CDCE est leur durée de vie pratiquement illimitée [5,17].

La capacité de double couche au niveau des interfaces d'électrode/électrolyte dépend généralement du potentiel de l'électrode, la nature physico-chimique de la surface de l'électrode ainsi que la nature de l'électrolyte, en particulier, le nombre de donneurs d'électrons du solvant et son pouvoir solvant pour les anions et cations [18].

Matériaux d'Electrode dans les CDCE

Comme la capacité de double couche est un phénomène d'interface, le point clé pour obtenir une haute densité d'énergie repose sur l'utilisation d'électrodes avec une surface spécifique élevée [5]; les matériaux carbonés sont ceux qui peuvent satisfaire

aux exigences d'une telle demande, également combinée aux propriétés chimiques et physiques comme [19] :

- Haute conductivité,
- Haute surface spécifique (1 à > 2000 m²/g)
- Bonne résistance à la corrosion
- Stabilité à haute température
- Structure des pores contrôlée
- Process et compatibilité dans des matériaux composites
- Coût relativement faible

De nombreuses formes de carbone peuvent être utilisées comme matériaux actifs dans les électrodes de CDCE, certains d'entre eux sont les suivants :

Le carbone actif: c'est le matériau le plus utilisé aujourd'hui, en raison de sa grande surface spécifique et son faible coût [5]. Le carbone actif est obtenu à partir de précurseurs organiques riches en carbone par carbonisation en atmosphère inerte avec une oxydation ultérieure en CO₂, vapeur d'eau ou KOH pour augmenter la surface spécifique et le volume poreux [5]. Parmi les sources naturelles pour obtenir du carbone actif ; on trouve des coquilles de noix de coco, du bois, du coke ; il peut également être obtenu à partir de précurseurs synthétiques tels que certains polymères [20]. Les carbones actifs présentent une surface spécifique de l'ordre de 1000-2000 m²/g avec une distribution aléatoire des micro (< 2 nm), méso (2-50 nm) et des macropores (> 50 nm) et des capacités de 100 à 200 F/g peuvent être atteintes avec des électrolytes organiques (tension de fonctionnement des cellules de 2,7 V) et avec des électrolytes aqueux (tension de la cellule de fonctionnement de 0,9 V), respectivement [20,21].

Les Carbones aérogels: Les Carbones aérogels sont des matériaux très poreux préparés par la pyrolyse de carbone aérogels. Ils sont généralement synthétisés par condensation de poly-résorcinol et de formaldéhyde, par l'intermédiaire d'un procédé sol-gel, suivi par une pyrolyse [19]. Ces charbons ont une grande porosité, une surface spécifique élevée (400 à 1000 m²/g), une taille des pores uniforme (le plus souvent entre 2 et 50 nm) et une haute densité. En raison de cette structure ordonnée et

interconnecté de pores, les capacités de puissance de carbone aérogel comme matériau d'électrodes sont généralement élevées. Toutefois, la densité d'énergie utilisable de ces matériaux est limitée à une capacité spécifique entre 50 à 100 F/g dans des électrolytes organiques et aqueux respectivement [20,21].

Les nanotubes de carbone: Les nanotubes de carbone (NTC) sont produits par la décomposition catalytique de certains hydrocarbures. La morphologie tubulaire à l'échelle nanométrique de ces matériaux peut offrir une combinaison unique d'une faible résistivité électrique et d'une porosité élevée dans une structure facilement accessible [19]. La capacité spécifique des nanotubes de carbone est fortement tributaire de la morphologie et la pureté des matériaux. Des valeurs de 15 à 50F/g avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 120 à 400 m²/g ont été rapportées pour les NTC. Les deux types, single-walled nanotubes (SWNT) et multi-walled nanotubes (MWNT), ont été étudiés comme matériaux d'électrode dans des électrolytes aqueux et organiques [19,20,21].

Au cours de l'élaboration des condensateurs à double couche à base de carbone avec es poudres de carbone de grande surface, une fraction de la capacité était pseudopacacitive en raison de la réactivité faradique des fonctionnalités d'oxygène en surface tels que des groupes quinonoid ou aldéhydique [11]. La proportion de la capacité faradique est de l'ordre de 1 à 5% de la valeur totale de la capacité.

En raison de cette observation, l'introduction d'hétéroatomes tels que l'azote sur la surface du matériau d'électrode à base de carbone dans les ECs a été rapporté dans la littérature. En conséquence, l'état électrochimique interfacial de la surface du carbone ainsi que ses propriétés de double couche (qui incluent: mouillabilité, point de charge nulle, la résistance de contact électrique, l'adsorption des ions et des caractéristiques d'auto-décharge [19]) ont été fortement influencés. En outre, l'énergie stockée dans ces systèmes est due à la double couche ainsi qu'aux phénomènes de pseudocapacitance.

Capacité et taille des pores

L'une des questions clés dans la conception de carbones nanostructurés comme matériau d'électrode dans les CDCE est la compréhension de la relation entre la taille

des ions de l'électrolyte et la taille des pores du carbone. Les premières recherches sur le charbon actif visaient à accroître le volume des pores en développant une grande surface ; cependant, aucune relation linéaire entre la surface spécifique et la capacité n'a pu être mise en évidence pour les carbones actifs avec différentes tailles de pores dans différents électrolytes [5,20]. En 2006 Chmiola et ses collègues [23] ont démontré que l'accumulation de charges dans les pores plus petits que la taille des ions de l'électrolyte solvatés était possible, en utilisant des carbones issus de carbures (Carbide derived carbons, CDC). Ils ont constaté que la capacité normalisée diminue avec la taille des pores jusqu'à une valeur proche de la taille critique de 1 nm, puis augmente brusquement lorsque la taille des pores se rapproche de la taille des ions. L'explication proposée à cette règle est l'ablation partielle ou totale de la sphère de solvatation pour permettre aux ions d'accéder aux micropores et par conséquent l'amélioration de la capacité [5]. Même si ce résultat est très intéressant et permet de définir la prochaine génération de CDCE, une meilleure compréhension du mécanisme de stockage de charge dans les pores subnanométrique est nécessaire pour créer de nouvelles applications pour les CDCE.

Electrolytes dans les CDCE

Dans le domaine des CDCE, l'électrolyte n'est pas impliqué dans le mécanisme de stockage de charge et par conséquent ne limite pas le choix des solvants. Cependant, un intérêt majeur a été développé dans l'utilisation des solutions d'électrolytes non aqueux (tel que l'acétonitrile ou des carbonates organiques) plutôt que les électrolytes aqueux, en raison de la tension de fonctionnement sensiblement plus élevée qui peut être obtenue [8,11]. La densité d'énergie est alors

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

où C est la capacité spécifique d'une électrode individuelle et V est la tension de fonctionnement de la cellule. Afin de maximiser l'énergie et profiter de la dépendance du terme tension au carré, l'utilisation d'électrolytes non aqueux fournit des tensions de service jusqu'à ~ 3 V. Ils sont utilisés préférentiellement par rapport aux électrolytes aqueux fonctionnant avec une tension de 1,0 V. En électrolytes non aqueux, la densité d'énergie est environ 8,5 fois plus élevée que pour les systèmes à solvant aqueux comme

électrolyte [8,18]. Même si les liquides ioniques ont été proposés comme électrolytes dans les CDCE, leur coût élevé et de la conductivité modeste limite leur utilisation [24].

Pseudocapacité

La pseudocapacité résulte de réactions faradiques rapides et réversibles qui se produisent au niveau de la surface d'électrode sur une zone appropriée de potentiel sans aucune transformation de phase [10,25]. Ce phénomène se produit en plusieurs étapes et un large éventail de valeurs de capacité importantes peut être obtenu sur toute la plage de tension de fonctionnement [11]. En voltamétrie cyclique, les matériaux avec un comportement pseudocapacitif présentent la forme correspondant à la réponse d'un condensateur. En outre, la réversibilité de ces systèmes est excellente, avec une durée de vie de plusieurs centaines de milliers de cycles [18].

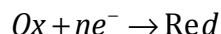
Les électrons impliqués dans le processus faradique sont transférés vers (ou à partir) d'électrons de valence (orbitales) de la cathode ou de l'anode et ils peuvent arriver (ou quitter) la bande de conduction du matériau conducteur électronique [25].

La pseudocapacitance générée à la surface des électrodes présente un mécanisme de stockage de charge complètement différent. Son origine est faradique, impliquant le passage des charges à travers la double couche, selon la charge ou la décharge des systèmes. La capacité s'obtient pour une relation spéciale qui peut provenir, pour des raisons thermodynamiques, entre la mesure de l'acceptation de charge (Δq) et le changement de potentiel (ΔV), de sorte que la dérivée $d(\Delta Q) / d(\Delta V)$ ou dq / qV , ce qui correspond à une capacité. Cette capacitance peut être mesurée expérimentalement par courant continu, alternatif ou par des techniques transitoires [11].

Comme mentionné précédemment, l'énergie accumulée par pseudocapacitance est environ d'un ordre de grandeur supérieure à celle du mécanisme de double couche. Néanmoins, la cinétique des réactions pseudocapacitives peut être beaucoup plus lente que pour les processus capacitifs du fait de la diffusion d'électrolyte dans le réseau hôte du solide [8,11].

Les processus associés à la pseudocapacité sont les suivants :

L'échange de charges à travers la double couche, plutôt qu'une séparation statique de charges à travers une distance finie, ce qui entraîne des réactions d'oxydation / réduction selon :



La charge, ne^- , échangée au cours de cette réaction, et le stockage de l'énergie sont analogues à ceux d'une batterie. En outre, en raison des réactions d'oxydoréduction, les matériaux pseudocapacitifs souffrent souvent d'un manque de stabilité au cours du cyclage. Même si un processus d'oxydoréduction est similaire dans les pseudocapacitances et dans les batteries, il est fondamental de comprendre la différence entre les deux comportements faradiques. Dans le cas de la pseudocapacitance, les processus de charge et de décharge sont tout à fait réversibles sur une plage de tension notable et significative, alors, les voltammogrammes anodiques et cathodiques sont presque des images en miroir les uns des autres. En revanche, les voltampérogrammes pour une électrode massive pour les batteries n'est pas une image miroir [18].

Le deuxième processus est associé à l'adsorption des ions de l'électrolyte sur la surface d'électrode. L'effet se produit lorsque l'adsorption n'est pas seulement électrostatique à l'origine, mais quand elle dépend aussi d'une certaine interaction électronique spécifique entre les électrons de valence des ions et les orbitales des électrodes en surface [11]. Ces effets sont généralement accompagnés d'un transfert partiel de la charge;



La réaction d'électrosorption des anions A^- à la surface d'une électrode, ainsi que la quantité δe sont liés. [3].

Les matériaux électroactifs utilisés dans des systèmes pseudocapacitifs doit présenter trois caractéristiques; une capacité élevée, une réponse électrochimique rapide et une bonne tenue en cyclage, même lors de pics de puissance. [26]. Les

matériaux électroactifs où le phénomène de pseudocapacitance a été observée, comprennent les oxydes de métaux de transition, les nitrures conducteurs et des polymères conducteurs [11].

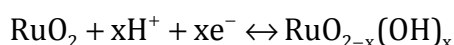
Oxydes de métaux de transition

Certains oxydes de métaux de transition, comme RuO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 , sont considérés comme les meilleurs matériaux candidats pour les CE en raison de leur capacité spécifique élevée couplée à une très faible résistance qui se traduit par une puissance spécifique élevée [3], ces caractéristiques les rendent très intéressants pour des applications commerciales.

Un des oxydes de métaux largement étudié est l'oxyde de ruthénium hydraté ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en raison de sa haute capacité spécifique théorique (1358 F/g) et d'une conductivité électronique élevée ($3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$) [27].

Préparé par la méthode sol-gel et recuit à basse température ($<150^\circ\text{C}$), $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ présente des hautes valeurs de capacité spécifiques de l'ordre de 720 F/g dans une solution acide [28], cette valeur est associée à des réactions d'oxydoréduction qui vont au-delà de la surface et impliquent le cœur du matériau [10]. De plus, la symétrie des courbes de voltampérométrie cyclique s'améliore de manière significative aux taux élevés de tension de balayage due à la réversibilité en l'oxydation / réduction par protonation électrochimique.

Le mécanisme de stockage de charges de RuO_2 comprend un transfert d'électron rapide et réversible ainsi que l'électro-adsorption des protons à la surface de particules de RuO_2 , selon:



Où les états d'oxydation de Ru changent de (II) à (IV). Le changement continu de x (où $0 \leq x \leq 2$) au cours de l'insertion de protons ou de-insertion a lieu sur une fenêtre de potentiel d'environ 1,2 V et conduit à un comportement pseudo-capacitif tel que représenté sur la Figure II-3 [11]. Trasatti et ses collègues [29] suggèrent l'implication possible, mais dans les régions superficielles de la structure de RuO_2 , des états supérieurs d'oxydation de Ru dans l'oxyde, jusqu'à VII dans les solutions alcalines. Dans

de telles conditions, des ruthénates solubles peuvent être formés. Ces hauts degrés d'oxydation à la surface de l'oxyde sont associés à un dégagement d'O₂ provenant de l'eau par les états intermédiaires des ions Ru agissant comme médiateurs.

Malgré les excellentes performances, plusieurs limites sont présentes dans ce matériau: le coût élevé de RuO₂•xH₂O, ainsi que sa capacité élevée et une grande fenêtre potentiel qui provoquent l'épuisement progressif de l'électrolyte, et la diminution rapide de la densité de puissance observée à fortes vitesses de charge/décharge. Ces limitations rendent le matériau inadéquat pour des applications commerciales et utile seulement pour des marchés de niche [30].

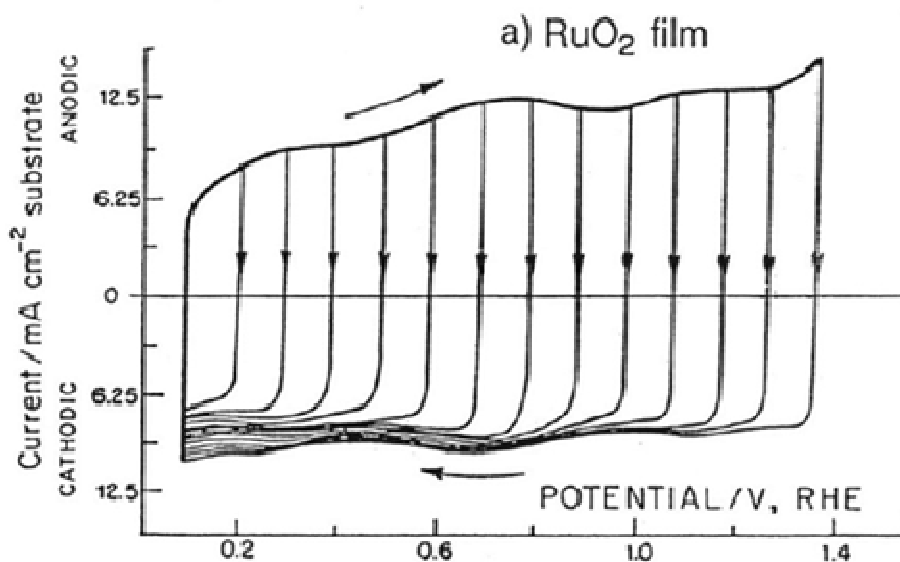


Figure II-3. Voltammétrie cyclique du RuO₂ dans H₂SO₄ 1M [11]

Par conséquent, des matériaux alternatifs moins coûteux ont été étudiés. À cette fin, des matériaux tels que MnO₂, Fe₃O₄, TiO₂, V₂O₅ et NiO sont actuellement à l'étude [3,5,6,12,31]. Les efforts de recherche se concentrent sur des composés qui peuvent avoir à la fois une cyclabilité et une capacité élevées. Néanmoins, à ce jour, aucun n'a montré des performances comparables à RuO₂ hydraté.

L'oxyde de manganèse (MnO₂) est considéré comme l'un des meilleurs candidats pour remplacer l'oxyde de ruthénium dans les applications CE en raison de son coût et de ses propriétés électrochimiques [32]. Les valeurs de capacité spécifique décrites dans la littérature pour MnO₂ sont généralement dans la plage de 100 à 1380 F/g [33]

en fonction de la procédure de synthèse, ainsi que le procédé pour l'élaboration d'électrodes. Puisque le but principal de ce travail est l'amélioration de MnO_2 comme matériau d'électrode, une section complète dans ce chapitre est consacrée à décrire ses caractéristiques, les recherches antérieures portées sur l'utilisation de MnO_2 dans les applications CE, les principaux défis pour l'amélioration de ce matériel ainsi que la direction dans la recherche actuelle/future.

L'oxyde de fer (Fe_3O_4) mélangé au carbone et utilisé comme une électrode composite en CE a été étudié précédemment [32]. Les valeurs de capacité rapportées pour ce matériau sont généralement comprises entre 5 et 118 F/g, avec une forte influence de la morphologie de surface du matériau ainsi que la nature des anions de l'électrolyte [34,35]. La plus haute capacité (510 F/g) dans une plage de tension de 1,2 V a été réalisée pour les électrodes composite Fe_3O_4 -noir de carbone (3% en poids de Fe_3O_4) à l'aide de sulfite de sodium comme électrolyte. Wu et ses collègues [36] indiquent que cette valeur élevée de la capacité spécifique est due à des réactions d'oxydo-réduction qui impliquent les ions sulfites dans la couche superficielle de Fe_3O_4 .

Seules quelques études ont été réalisées sur V_2O_5 comme matériau d'électrode pour CE. Il a été préparé par trempe à 950 °C avec une valeur de capacité spécifique de 346 F/g dans l'électrolyte KCl à pH 2 [37]. Toutefois, au cours du cyclage (100 cycles) un affaiblissement de capacité est observé et est en relation avec les changements de structure de V_2O_5 induits lors de l'insertion et de désinsertion des ions K^+ dans la structure de V_2O_5 [38].

D'autres oxydes tels que Co_3O_4 ou NiO sont présentés comme des matières pseudocapacitives mais ne répondent pas à la définition de Conway comme précédemment exposée. En fait, ce sont des électrodes faradiques qui présentent un comportement de type batterie. Les films minces et les revêtements de nanoparticules fournissent une capacité énorme (en C/g) ainsi que une bonne cyclabilité, mais le comportement de NiO et Co_3O_4 diffère notablement de comportement pseudocapacitif de RuO_2 ou MnO_2 .

Nitrures

Récemment, une nouvelle classe de CE à base de nitrure de vanadium nanocristallin (NV) a été rapportée [39]. Les électrodes de NV ont démontré des valeurs de capacité impressionnantes, jusqu'à 1340 F/g. Ces capacités élevées sont probablement la cause d'une série de réactions d'oxydo-réduction réversibles confinées à quelques couches atomiques d'oxyde de vanadium. NV est également le sujet d'études récentes dans lequel des nanotubes enrobés [40] ou bien des nanostructures TiN/VN cœur/coquille [41] ont été préparés et étudiés comme électrodes en CE. Des nitrures de molybdène et de niobium ont également suscité un intérêt [42]. Toutefois, les données de la littérature sur les nitrures sont limitées à quelques dizaines d'articles et de nombreux points restent obscurs, nécessitant des investigations plus approfondies.

Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (PC) peuvent être obtenus facilement et à bon marché, et sont à l'origine de matériaux qui présentent une grande capacité spécifique, et une durée de vie de l'ordre de plusieurs milliers de cycles [18]. Les PC sont rendus conducteurs par le biais d'un système de liaison conjuguée le long de la chaîne principale du polymère. Ils sont généralement formés par l'oxydation de monomère ou par l'oxydation électrochimique de monomère avec l'insertion d'un dopant [43]. Dans les PC, la masse totale et le volume du matériau interviennent dans le mécanisme de stockage de charge.

Les polymères qui sont plus communément étudiés pour une utilisation dans des dispositifs CE sont le polypyrrole, la polyaniline et les dérivés de polythiophène [43], Figure II-4.

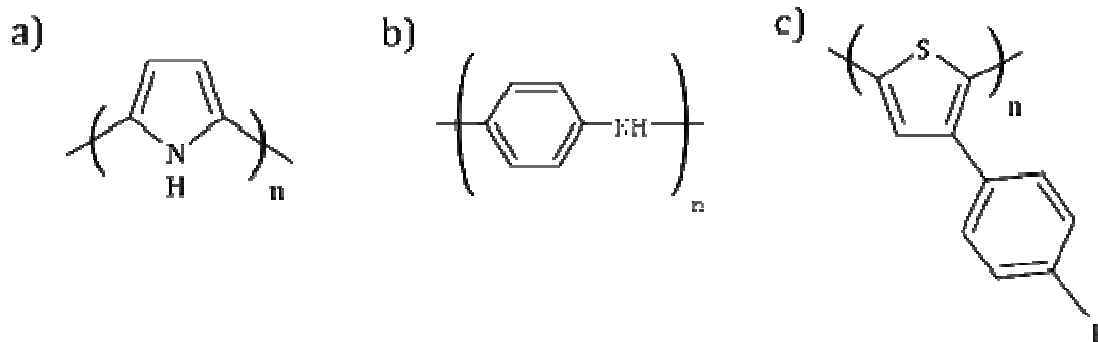


Figure II-4. Structures des polymères conducteurs ; a) polypyrrole, b) polyaniline, c) dérivés de polythiophène

Pendant les processus faradiques dans les PC, le dopage et dédopage du polymère apparaissent et donnent lieu à des phénomènes pseudocapacitifs. Ce processus correspond à la charge et la décharge des PC et est associé à l'insertion/désinsertion de contre-ions (A^- et C^+) provenant de l'électrolyte [44]. Le schéma suivant (Figure II-5) montre les processus p et n-doping/undoping, où un polymère est oxydé et réversiblement réduit. Les PC ont été testés dans différents électrolytes tels que les électrolytes aqueux, organiques, les liquides ioniques ainsi que des électrolytes sous forme de gel polymère [43].

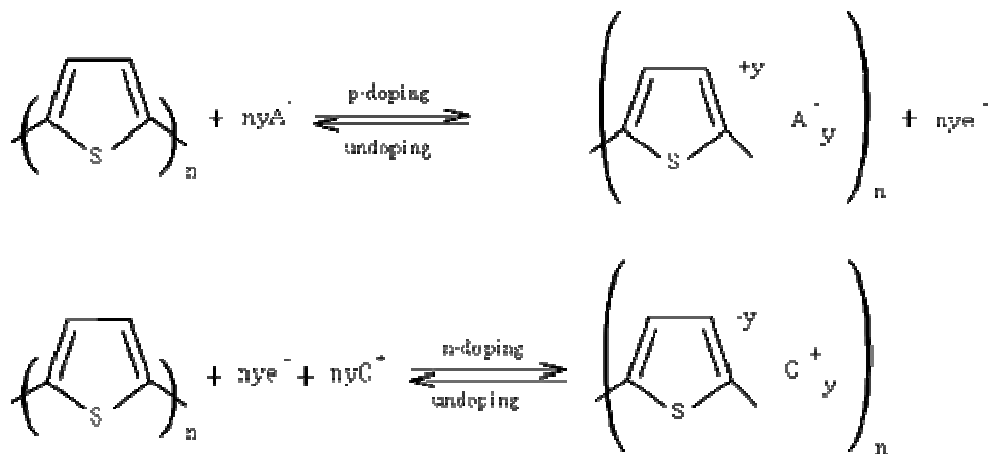


Figure II-5. Processus p et n-doping/undoping

Les PC sont généralement attractifs car ils ont une bonne conductivité intrinsèque, une densité de charge élevée et un faible coût. Les inconvénients majeurs de ces matériaux sont une faible vitesse de charge/décharge en raison de la diffusion lente des ions dans l'électrode ainsi que une détérioration mécanique progressive en raison de changements volumétriques au cours du processus de dopage / dédopage [45].

Oxyde de manganèse

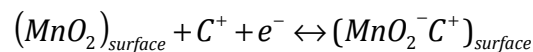
L'oxyde de manganèse (MnO_2) est considéré comme l'oxyde de métal de transition le plus prometteur pour la prochaine génération des CE en raison de sa haute densité d'énergie, son faible coût et de son abondance [2].

Jusqu'à présent, de nombreux oxydes de manganèse avec des structures et des morphologies différentes ont été synthétisés par voie chimique et électrochimique, et testés comme matériaux d'électrodes pour des applications dans les CE. Parmi les

méthodes signalées pour la préparation de MnO₂, on retrouve la technique sol-gel, le dépôt électrochimique, les méthodes hydrothermales, par spray pyrolytique et par sonochemistry. Les données de la littérature montrent que les performances électrochimiques des électrodes à base de MnO₂ dépendent fortement de leur morphologie, de la porosité, la surface spécifique, la conductivité électrique et du transport ionique dans les pores [2,46,47].

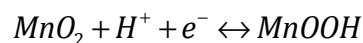
Les premières études de MnO₂ comme matériau d'électrode ont été réalisées avec MnO₂ amorphe. Lee et Goodenough [48] ont d'abord indiqué que la poudre d'oxyde de manganèse amorphe (MnO₂am) incorporée dans des électrodes composites ont présenté une réponse de type condensateur électrochimique dans un électrolyte aqueux neutre (KCl) avec une capacité spécifique de 200 F/g. Depuis ce premier rapport, l'intérêt pour MnO₂ dans des applications pour les CE a augmenté de façon constante.

Jusqu'à présent, deux mécanismes ont été proposés pour expliquer le comportement de stockage de charge du MnO₂ comme matériau d'électrode dans les applications CE. Le premier mécanisme implique l'adsorption de cations de l'électrolyte sur la surface de MnO₂ [48].

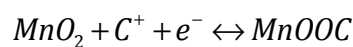


Où C⁺= H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺.

Le second mécanisme comprend l'intercalation de protons (H⁺) ou des cations de métaux alcalins (C⁺) dans la masse du matériau lors d'une réduction et suivie d'une désintercalation lors d'une oxydation [10].



or



La morphologie et la microstructure des électrodes contenant MnO_2 varient d'une électrode composite conventionnelle (poudres d'oxyde de manganèse mélangées à un liant et à un conducteur électronique) à des électrodes de MnO_2 avec des architectures nanostructurées [49,50]. La conception de l'électrode est un point critique pour la détermination du taux de performance de l'appareil qui en résulte.

Lorsqu'elles sont préparées comme électrodes composites ou comme dépôts de quelques micromètres d'épaisseur, MnO_2 offre une capacité spécifique de 150 à 250 F/g [50], valeur qui est à mettre en concurrence avec celles de supercondensateurs à base de carbone, mais est loin de RuO_2 hydraté (720 F/g). D'autre part, les dépôts ultra-minces de MnO_2 (de dix à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur) fournissent des capacités spécifiques allant de 700 à 1380 F/g. La perte de capacité spécifique des films épais ou des électrodes composites conventionnels de MnO_2 est due à la morphologie dense, la résistivité élevée et la grande résistance équivalente en série de l'électrode de MnO_2 [2,50,51].

Les dépôts de quelques micromètres d'épaisseur ont été préparés par électrodéposition de l'oxyde de manganèse sur des substrats conducteurs utilisés en tant que collecteur de courant [52,53,54]. L'épaisseur du film peut être contrôlée par le réglage de la charge électrique délivrée lors de l'électrolyse. Parmi les formes de MnO_2 successivement déposées il y a l'oxyde de manganèse amorphe et non stœchiométrique ainsi que certaines formes cristallines telles que la birnessite [55].

Dans le cas d'électrodes composites à base de MnO_2 , le composite est formé par trois éléments constitutifs; la matière active (oxyde de manganèse), un additif conducteur (carbone) et d'un liant. En 2004, Toupin et ses collègues [56] ont préparé différents ratios de MnO_2 et de carbone (avec 50% de noir d'acétylène et 50% de graphite) avec une teneur constante en liant de 5%, concluant que pour tous les rapports, le phénomène pseudocapacitif est observé, cependant à 80% de MnO_2 et 15% du carbone, la valeur la plus élevée de capacité spécifique est atteinte. Plusieurs articles avec des électrodes composites à base de MnO_2 utilisent une composition globale de l'ordre de 75% de matière active, 15% de carbone et 10% de liant [1,45,57,58].

En raison de la mauvaise conductivité électrique de MnO_2 (10^{-5} - 10^{-6} Scm^{-1}) [50], l'ajout d'un additif conducteur améliore la percolation à travers l'électrode, ce qui entraîne une plus grande capacité spécifique et un bon fonctionnement à haute vitesse de cyclage. En raison de sa disponibilité et de son coût, le noir de carbone a été couramment utilisé comme additif conducteur dans les différents dispositifs de stockage d'énergie ; c'est également le cas dans les CE avec MnO_2 comme matériau d'électrode. Parmi les autres matériaux carbonés étudiés comme additif, il existe des nanotubes de carbone [59], le graphite [56], et le graphène [60].

Finalement, la stabilité mécanique de l'électrode composite est définie par le liant. Le choix d'un liant doit prendre en compte une bonne stabilité chimique et électrochimique du système électrode/électrolyte, ainsi que une bonne stabilité mécanique de l'électrode au cours du cyclage [61]. Dans les CE, le liant le plus utilisé est le PTFE (poly (tétrafluoroéthylène)). Le liant ne doit pas non plus être soluble dans l'eau.

Plusieurs groupes ont rapporté que quand MnO_2 électrode est préparé comme films ultraminces sur des collecteurs de courant, les capacités gravimétriques anormalement élevées peuvent être observés. Les hautes valeurs moyennes de capacité spécifique de ces films peuvent être attribués à une faible résistivité pour la conduction d'électrons à travers le film, mais aussi à un chemin de longueur de diffusion plus court qui améliore la cinétique de diffusion de protons dans et hors du cœur de la matière [10]. D'une manière générale, MnO_2 nanoscopique est incorporé directement sur la surface nanostructurée de carbone par une réduction du permanganate de potassium en présence de matières carbonées comme le carbone actif, les nanotubes de carbone, le carbone mésoporeux, le carbone en aérogel [62,63].

L'étude des différentes formes de MnO_2 peut être divisée en deux groupes principaux, l'oxyde de manganèse amorphe ($\text{MnO}_{2\text{am}}$) et des formes cristallines de MnO_2 .

Oxyde de manganèse amorphe

Un nombre important d'articles, mettant en évidence l'utilisation de MnO_2 dans les CE, concernent le composé MnO_2 amorphe ($\text{MnO}_{2\text{am}}$). Ce matériau a été préparé par différentes méthodes telles que le dip-coating, [10], l'électrodéposition [52], la décomposition thermique [1], co-précipitation [37], et sol-gel [46], ou encore dans des électrodes composites [37,65], sous forme de couches minces [52,53] ainsi que comme film ultra mince [1064]. Selon la procédure de synthèse utilisée, $\text{MnO}_{2\text{am}}$ peut contenir des tunnels dans sa structure [1], ce qui conduit à une diffusion plus facile des cations qui contribuent à la capacité spécifique totale. Ainsi, les valeurs de capacité spécifique dans $\text{MnO}_{2\text{am}}$ ne sont pas seulement liées à la distribution de taille des pores, mais aussi à la nature de la structure désordonnée.

Formes cristallines de l'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse existe sous plusieurs formes cristallographiques qui sont connues sous le nom α , β , γ , δ et λ [66].

Les formes α , β et γ présentent des tunnels 1D dans leur structure, la forme δ est un composé 2D en feuillets et la forme λ est une structure spinelle avec l'architecture tunnel en 3D. Il s'agit de sous-unités octaèdres de MnO_6 partageant des sommets et des arêtes. L'empilement d'octaèdres MnO_6 permet la construction de structures tunnel ou lamellelaires en 1D, 2D, 3D [1]. Les tunnels sont remplis soit de molécules d'eau, soit de cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ba^{2+} . En raison de leurs différentes structures cristallographiques, les nombreuses formes de MnO_2 peuvent être utilisées comme tamis moléculaire, catalyseur et comme matériau d'électrode dans les batteries et les supercondensateurs [66].

Les formes cristallographiques de MnO_2 ont des valeurs de capacité extrêmement intéressantes. En 2006, Brousse et ses collègues [1] ont résumé les différentes formes d'oxydes de manganèse qui ont été utilisées comme matériaux d'électrodes composites dans les condensateurs électrochimiques. Pour les formes cristallines, ils ont conclu que les phénomènes qui contribuent au stockage de l'énergie sont les processus de surface associés à l'intercalation/désintercalation partielle des protons ou des cations dans les tunnels ou les feuillets. En raison de ce dernier phénomène, seules les structures

cristallographiques qui possèdent des lacunes pour accueillir les ions peuvent être intéressantes dans des applications en CE [58].

La conclusion ci-dessus a été suggérée après avoir étudié les propriétés électrochimiques des différentes formes cristallines de MnO_2 , tels que: 1) En Tunnels 1D; pyrolusite, ramsdellite, cryptomélane, N-todorokite et tamis moléculaires octaédriques (OMS-5); 2) En lamelles 2D; birnessite et enfin 3) En tunnels 3D interconnectés; spinelle [1,58,66]. La Figure II-6 présente quelques structures cristallographiques de MnO_2 [67].

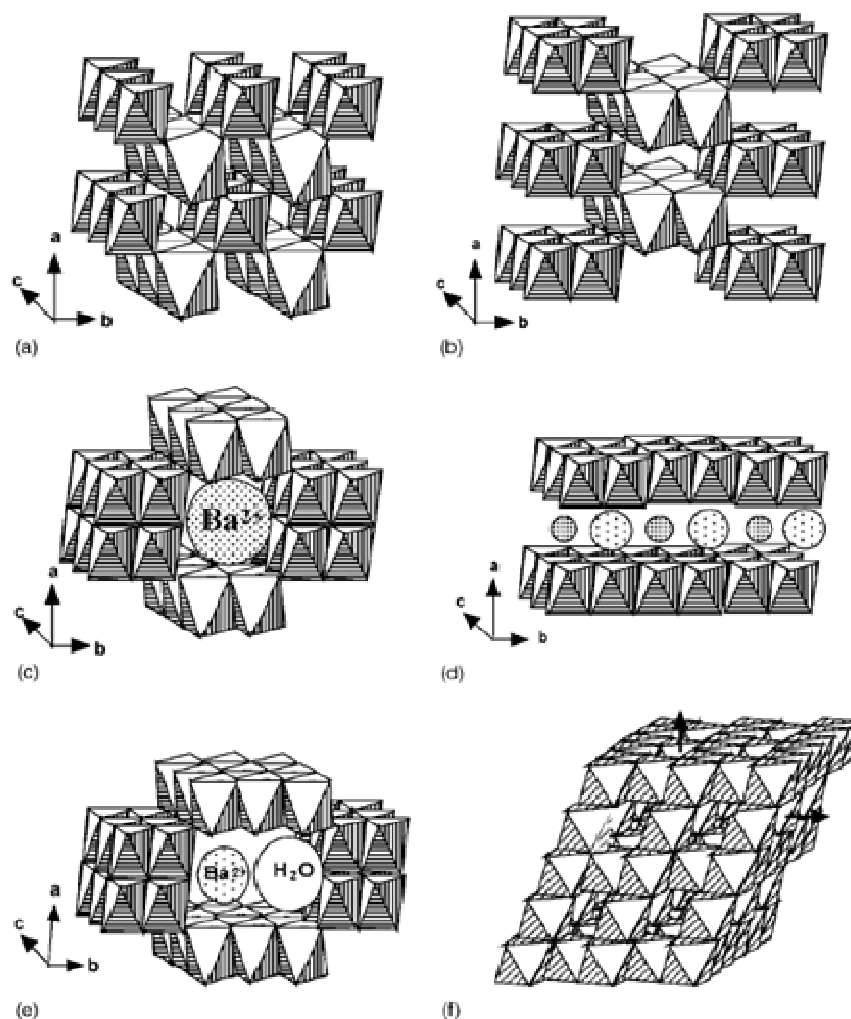


Figure II-6. Structures cristallographiques de MnO_2 ; a) pyrolusite, b) ramsdellite, c) hollandite, d) birnessite, e) romanechite et f) spinelle

La réponse électrochimique (en termes de voltamogramme cyclique) pour ces matériaux cristallins est très intéressante car la forme de ces courbes dépend de la

microstructure de MnO_2 . La Figure II-7 présente les voltamogrammes cycliques de plusieurs formes cristallines de MnO_2 [58].

La forme typiquement rectangulaire qui correspond au comportement pseudocapacitif de l'oxyde de manganèse est présente pour la pyrolusite, Ni-torodokite, ramsdellite et les formes de spinelle de MnO_2 . D'autre part, les composés cryptomélane, birnessite et OMS-5 présentent quelques vagues caractéristiques d'une réaction redox dans le voltamogramme obtenu.

L'origine de ces vagues a été expliquée par l'intercalation/désintercalation partielle des protons ou des cations de l'électrolyte dans les tunnels ou feuillets lors des réactions de réduction et d'oxydation, respectivement. On pense que l'origine de ce phénomène vient des tailles des cavités du matériau qui permettent l'accès aux molécules d'eau et des cations [58,66]. Pour ces matériaux, deux mécanismes contribuent au stockage d'énergie ; le processus d'adsorption/désorption de cations à la surface de la matière et le processus d'insertion/extraction de cations dans le cœur du matériau.

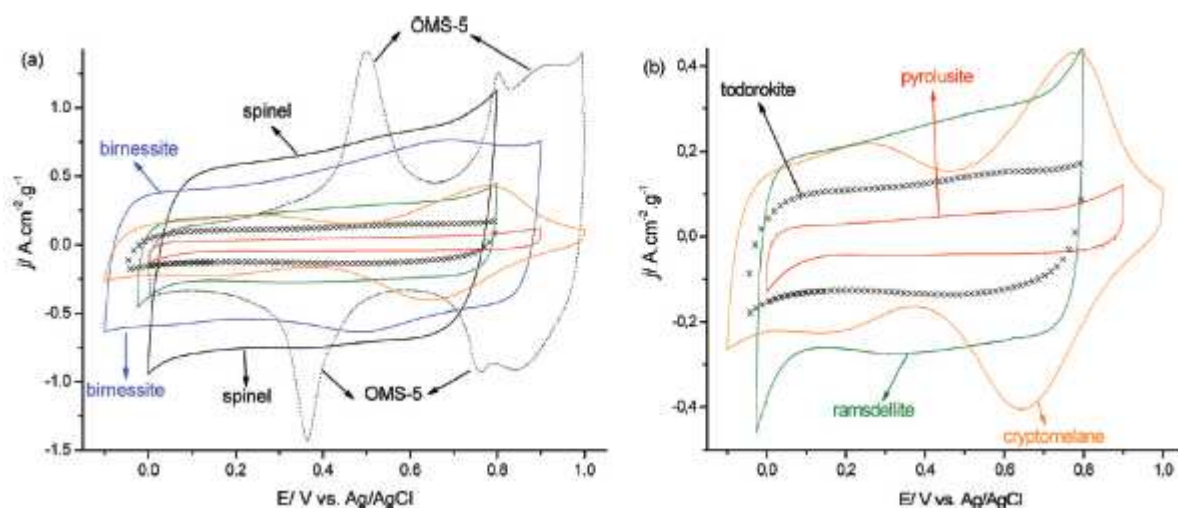


Figure II-7. Voltamogrammes cycliques de plusieurs formes cristallines de MnO_2 dans K_2SO_4 0.5M à 5mV/s [62].

En ce qui concerne les formes cristallines de MnO_2 où le phénomène d'insertion/extraction n'a pas été observé, il est possible que la taille étroite des tunnels

limite les insertions des cations et des protons et que le seul mécanisme de stockage d'énergie se produise à la surface du matériau [58,66].

Parmi les polymorphes de l'oxyde de manganèse, la cryptomélane et la birnessite sont des matériaux très intéressants en raison de leurs propriétés électrochimiques et de leur disponibilité.

Cryptomélane

Le cryptomélane est une forme de l'oxyde de manganèse comportant des tunnels dont la taille fait 0.46 nm x 0.46 nm et qui sont construits par des chaînes d'octaèdres mettant en commun des arêtes, et dont les sommets sont connectés entre eux pour former des tunnels 1D, comme on peut le voir sur la Figure II-8 [68]. Les tunnels sont généralement stabilisés par des molécules d'eau et des ions K^+ . Le cryptomélane a une valence mixte en raison de la co-existence de Mn (IV), Mn (III) dans sa structure, avec un état d'oxydation moyen de 3,88 [69].

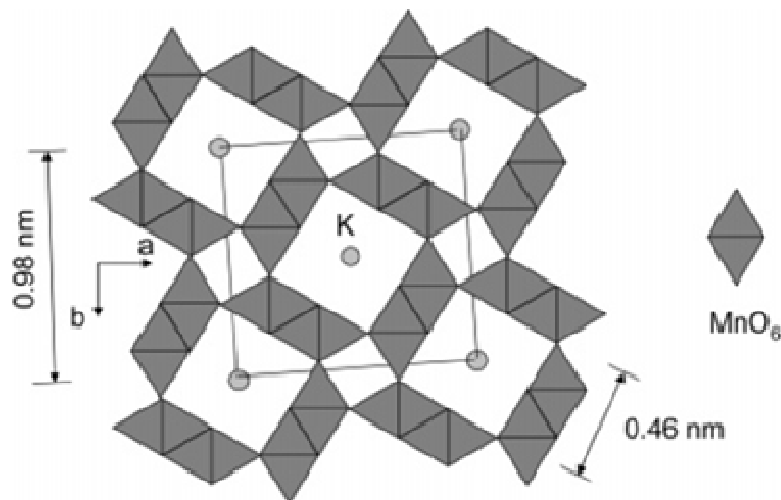


Figure II-8. Représentation de la structure cristalline de la cryptomélane

Le Cryptomélane a été préparé par des procédés thermiques et par synthèse hydrothermale, par l'oxydation du Mn^{2+} en milieu acide, et par méthode sol-gel [68,69]. Certaines de ses applications se retrouvent dans la catalyse, la détection d'ions et des applications dans le stockage d'énergie [70].

Comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs, le cryptomélane a démontré un comportement intéressant avec des valeurs de capacité spécifiques d'environ 180 F/g sur plus de 1000 cycles. Comme mentionné par Favier et collaborateurs [58], la structure en tunnel du cryptomélane conduit à l'intercalation/désintercalation d'ions pendant le cyclage. Ces propriétés, associées avec la bonne cyclabilité du cryptomélane, en font un matériau prometteur pour des applications de stockage d'énergie.

Birnessite

La birnessite est une forme lamellaire d'oxyde de manganèse que se trouve dans les sols, les dépôts de minerai et dans des nodules marins de manganèse [61,71]. La birnessite a des utilisations potentielles pour le tamisage moléculaire et d'ions, des applications catalytiques en tant que matériau d'échange d'ions, comme matériau pour des batteries rechargeables au lithium, et plus récemment pour des condensateurs électrochimiques [57]. Le matériau a une structure lamellaire en 2D qui consiste à partager des octaèdres de MnO_6 , avec des cations et des molécules d'eau qui occupent la région entre les feuillets comme le montre la Figure II-9. Les cations peuvent facilement se déplacer dans ou hors de la région interfeuille, ce qui permet l'intercalation/désintercalation partielle de cations. La distance entre les feuillets de birnessite est habituellement de l'ordre de 7Å , mais une hydratation supplémentaire peut augmenter cet espacement jusqu'à 10Å , cette structure est alors connue sous le nom de busserite. L'état d'oxydation moyen du Manganèse dans la birnessite se situe normalement entre 3,6 et 3,8, ce qui représente une prédominance de Mn (IV) avec une quantité mineure de Mn (III). La birnessite a été préparée par précipitation, sol-gel, synthèse hydrothermale ou par dépôt électrochimique [57].

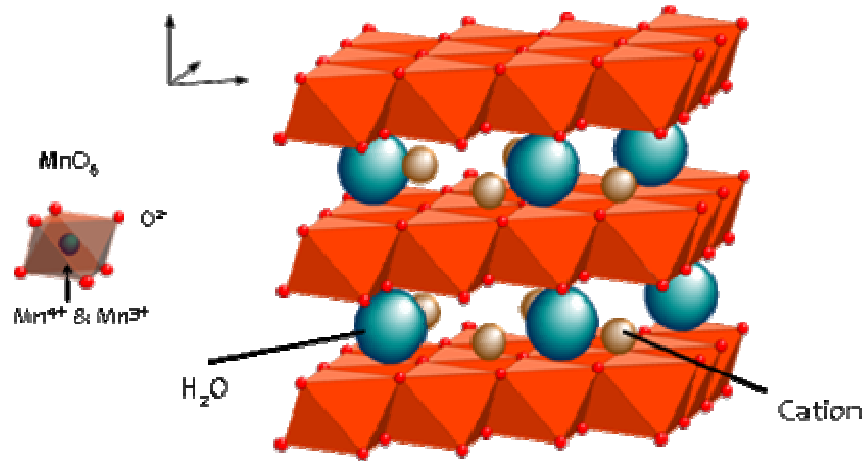


Figure II-9. Représentation de la structure cristalline du birnessite

Comme matériau d'électrode dans un CE, la birnessite a montré un comportement intéressant avec des valeurs de capacités spécifiques de l'ordre de 150 F/g pendant plus de 1000 cycles. En 2008, notre groupe a étudié l'intercalation/désintercalation de cations dans les feuillets de birnessite pendant le cyclage. Les résultats montrent une augmentation de la distance inter-feuillet lors de l'oxydation, ce qui est en accord à l'intercalation de molécules d'eau entre les couches pendant la désintercalation de Na^+ (respiration de la structure) [57], ce comportement est constant pendant le cyclage, attestant de la bonne stabilité du matériau. En outre, les valeurs expérimentales de la capacité par rapport aux valeurs théoriques montrent que le mécanisme de stockage d'énergie est dû ici aux cations (Na^+) localisés dans les feuillets.

Même s'il y a eu des améliorations importantes dans l'utilisation de MnO_2 comme matériau d'électrode dans un CE, sa faible conductivité électrique intrinsèque limite encore son utilisation dans les applications à haute puissance. Comme décrit précédemment, jusqu'à présent, l'une des approches les plus viables pour résoudre ce problème est l'utilisation d'un additif conducteur tel que le carbone pour améliorer la percolation à travers l'électrode. Le carbone a été utilisé comme un simple mélange avec l'oxyde de manganèse et aussi comme un substrat pour le dépôt d'un film ultra-mince de MnO_2 . Toutefois, pour le mélange simple, la capacité de puissance reste limitée pour des applications commerciales et dans le cas des films ultra-minces, la quantité de matière active (MnO_2) déposée sur le substrat carboné est trop faible pour être utilisée dans un appareil commercial.

Certaines recherches actuelles sont centrées sur le développement de nouvelles approches qui permettent l'utilisation d'oxyde de manganèse comme matériau d'électrode dans des applications commerciales de supercondensateurs dans le but de satisfaire les exigences actuelles et futures de la société en termes de densités d'énergie et de puissance.

Greffage par la chimie de diazonium

Le greffage par la chimie de diazonium est une technique qui a été largement utilisée au cours de la dernière décennie en raison des nombreuses applications des matériaux fonctionnalisés. La versatilité de la méthode permet la fixation de divers substituant à plusieurs surfaces afin de modifier leurs propriétés de surface ou d'immobiliser des fonctionnalités chimiques spécifiques pour différentes applications [73]. Certaines applications de ces matériaux modifiés se retrouvent en électrocatalyse, dans la protection contre la corrosion, dans des dispositifs optiques à couches minces, des circuits intégrés et pour le stockage d'énergie [74].

Saveant et Pinson [75] ont été les premiers à démontrer que la réduction d'un cation d'aryle de diazonium génère le radical aryle correspondant, qui ensuite peut réagir avec un atome de carbone du substrat carboné pour produire la liaison covalente de ce groupe aryle, comme le montre la Figure II-10. La génération du radical aryle est un processus concerté, ce qui implique le transfert d'électrons et le clivage de diazote avant la formation de la liaison covalente. Il est important de préciser que le radical aryle peut se lier au substrat ou attaquer le groupe phényle déjà greffé pour donner des multicouches. Ces multicouches peuvent contenir des liaisons azoïques (-N=N-) [76].

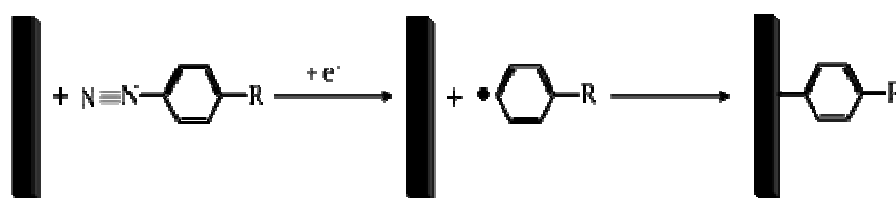


Figure II-10. Réduction électrochimique des cations diazonium et étape de greffage

Le sel d'aryle diazonium responsable de la génération du radical aryle peut être préparé par deux voies: 1) *ex-situ*, à basse température en milieu acide à partir de

l'amine aromatique correspondante en utilisant comme réactif NaNO_2 , suivi par une filtration et un lavage du produit de synthèse. Cette synthèse peut également être effectuée dans un milieu organique en utilisant de tert-butyle nitrite comme agent de diazotation [77,78]. 2) *in situ*, au cours de la procédure de greffage; par mélange de l'amine aromatique avec l'agent réducteur dans un milieu acide à l'aide de NaNO_2 ou dans un milieu organique dans l'acétonitrile et avec du tert-butyle nitrite [77] et directement effectuer le greffage par réaction électrochimique assistée ou greffage spontané.

Si la réaction est spontanée ou électrochimique, les mêmes radicaux aryles obtenus à partir du processus concerté transfert d'électrons/clivage de l'ion diazonium sont impliqués [79].

Dans la méthode électrochimique assistée, la source d'électrons pour générer les radicaux aryle est fournie par un potentiostat/galvanostat. Downard et ses collègues [80] suggèrent qu'il y a cinq facteurs principaux ayant une influence significative sur la structure des films formés sur des substrats de carbone par l'électroréduction des radicaux aryle diazonium; le temps d'électrolyse, le potentiel appliqué, le type de substrat, les caractéristiques du sel d'aryle diazonium et sa concentration.

Un voltamogramme cyclique typique montrant l'électrogreffage des sels de diazonium est montré à la Figure II-11. Lors du premier balayage, une large vague irréversible est présente et disparaît sur le deuxième cycle. Ce comportement est typique de sels de diazonium et la disparition de la vague correspond à la formation d'une couche organique en surface qui bloque l'accès des cations diazonium sur l'électrode [78,81].

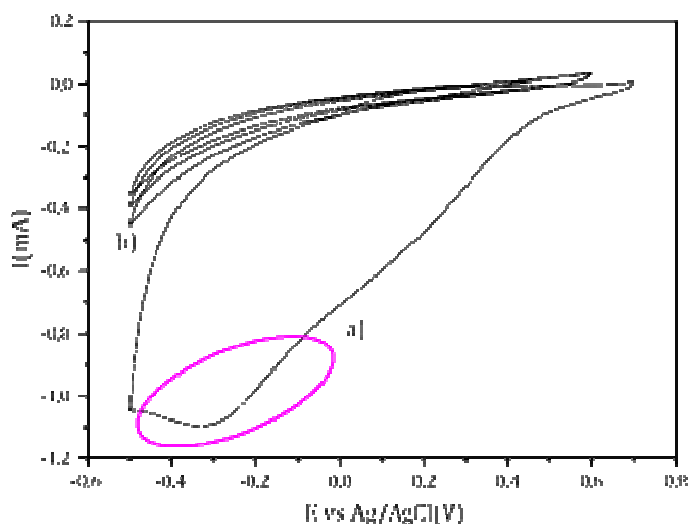


Figure II-11. Voltammétrie cyclique de 4-bromoaniline dans ; a) 1^{er} et b) 2^{ème} à 4^{ème} scan.
Electrode de carbone vitreux à 100 mV/s vs Ag/AgCl

Dans le cas de greffage spontané, la fixation des groupes organiques sur une surface se produit du fait de l'injection d'électrons du substrat jusqu'au cation diazonium, ce qui conduit à la formation de radicaux aryles [82]. Ce radical réagit ensuite avec la même surface, mais aussi avec un groupe aryle déjà attaché pour donner une multicouche. Deux paramètres sont d'une importance primordiale pour le greffage spontané [78]. 1) la surface doit être assez réductrice pour être en mesure de donner un électron pour le cation diazonium et former le radical diazonium et 2) le sel de diazonium doit être facile à réduire.

Comme mentionné précédemment, la formation de multicouches est possible à la fois pour le greffage électrochimique et pour le greffage spontané. Pour le procédé électrochimiquement assisté, l'épaisseur de la couche peut être contrôlée en ajustant la charge consommée lors de l'étape d'électrogreffage ainsi que pour l'utilisation de groupes protecteurs ou des molécules ayant des effets stériques qui inhibent la formation de multicouches [78].

Pour le greffage spontané, même si la formation de multicouches est possible, la quantité de groupements organiques qui peuvent être greffés sur une surface est limitée en raison de la saturation rapide des sites réactifs [76]. Les principaux paramètres de

contrôle de l'épaisseur de la couche sont la concentration de la solution de réaction et le temps d'immersion [79].

Selon l'application, une quantité importante de substituants aryle ont été greffés sur des substrats, voici quelques exemples: $-NO_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-Br$, $-NH_2$, triazènes, hétérocycles ainsi que des protéines [76,77,78,83].

D'autre part, une partie des matériaux ont été fonctionnalisés par chimie de diazonium spontanée ou électrochimique telles que des matières carbonées allant de graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG), fibres de carbone, nanotubes de carbone et graphène [84,85]. Des matériaux tels que Fe, Si, GeAs et Pd ont également été étudiés. En outre, surfaces oxydées telles qu'ITO, SnO_2 , TiO_2 et différents polymères ont été rapportés [79,86,87,88].

Les données pour le greffage spontané de nanoparticules d'oxyde de métaux sont encore limités, un seul article a été publié [89]. Ceci peut être dû à des exigences particulières pour le greffage, la surface à modifier doit être suffisamment réductrice pour réduire le sel de diazonium à un radical qui sera alors en mesure de réagir avec cette même surface, en permettant ainsi le greffage spontané [78].

Griffete et ses collègues [89] ont été les premiers à proposer le greffage d'un oxyde métallique par la chimie du sel de diazonium. Leur approche consiste à former une liaison covalente entre les groupements aryles et des nanoparticules de Fe_3O_4 pendant la synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer. La synthèse a été réalisée dans un milieu aqueux avec un pH basique. En milieu basique, l'espèce diazonium peut être transformée en diazoates qui donnent spontanément des radicaux aryles, et qui vont ainsi former un lien avec la surface de particules de Fe_3O_4 . A partir des spectres IR, la signature correspondant à $C=C$, caractéristique de groupes benzène, a été observée, ce qui confirme la présence de groupements organiques à la surface de Fe_3O_4 avec une haute densité de greffage de l'ordre de $0,8 \times 10^{19}$ molécules aryle/m². Enfin, la post-fonctionnalisation par le sel de diazonium dans les conditions de synthèse identiques a également été confirmée.

De récents articles sur des CE ont suggéré l'utilisation de la chimie de diazonium pour la fonctionnalisation des matériaux d'électrodes à base de carbone, cette procédure a été proposée dans le but d'augmenter la valeur de capacité en ajoutant les contributions faradiques à la contribution de capacité de double couche [90]. Ramassage et ses collègues [91] ont rapporté que le greffage de carbone avec l'antraquinone augmente de 40% la capacité en comparaison avec le carbone non modifié. Par la suite, pour la même molécule, Pognon et ses collègues [90] ont suggéré que les valeurs de capacité augmentent linéairement avec la quantité d'antraquinone. Cependant, une diminution des valeurs de capacité au cours du cyclage est signalée. Ce comportement est dû à la dégradation de la molécule organique.

Jusqu'à présent, seuls quelques groupes de recherche ont rapporté l'utilisation de la chimie de diazonium pour ponter deux matériaux par un groupe phényle. En 2011, notre groupe [92] a démontré le pontage des nanotubes de carbone et de nanoparticules de silicium pour une utilisation dans les batteries lithium-ion. En conséquence, une meilleure dispersion des deux composants de l'électrode a été observée. Cette approche empêche la décrépitation d'électrode pendant le cyclage et améliore également les chemins de conduction électronique entre les nanotubes de carbone et les nanoparticules silicium. Ces résultats ont encouragé l'utilisation de la chimie de diazonium pour l'amélioration des matériaux d'électrode dans d'autres applications de stockage d'énergie.

Dans ce travail, une nouvelle approche dans laquelle notre laboratoire a travaillé est la formation d'une liaison covalente entre l'additif conducteur (carbone) et la matière active (oxyde de manganèse) par la chimie du diazonium. Il semble que le contact intime entre les deux matériaux grâce à un lien peut améliorer l'homogénéité entre le carbone et les particules de MnO_2 ainsi que le transport des électrons entre les deux matériaux.

En outre, dans le but d'établir les caractéristiques du substrat (MnO_2) nécessaires pour le pontage chimique avec l'additif conducteur (carbone), trois formes différentes de MnO_2 , deux cristallines (cryptomélane et birnessite) et une amorphe (oxyde de manganèse amorphe) ont été étudiées.

VII.2 Resultats

Pontage de l'oxyde de manganèse et du carbone par un groupement phényle

La caractérisation structurale et chimique des matériaux pontés a été effectuée par deux techniques principales d'analyses ; la microscopie électronique en transmission (MET) et la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

L'XPS est la technique de caractérisation la plus largement utilisée dans l'étude de la fonctionnalisation de surface par la chimie de diazonium en raison de la possibilité de confirmer la réaction de diazotation (le départ du groupe azote pour la formation du radical phenyl) et la détermination éventuelle de la nouvelle liaison formée.

D'autre part, il n'y a que peu de rapports traitant de l'utilisation de l'analyse par MET comme un outil de caractérisation de la chimie de diazonium. Cependant, les travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire ont démontré que cette technique couplée à l'analyse EDS est une technique de caractérisation puissante dans l'étude de la fonctionnalisation de surface par la chimie de diazonium.

Greffage des groupements aminophenyl sur la surface du carbone

La modification du carbone a été déterminée principalement par trois techniques; par XPS, ATG et MET.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été une technique importante pour la caractérisation et la quantification des matières carbonées greffées car les températures de départ des différents groupes organiques attachés à la surface du carbone sont bien identifiées. Trois pertes de masse sont présentes, la première entre 100-200 °C est attribuée à la désorption des espèces organiques à la surface. Ces espèces adsorbées peuvent être des produits de réaction tels que des oligomères provenant du radical produit [76]. Le second phénomène produit est identifié entre 350-500 °C et est en relation avec le départ des groupes fonctionnels fixés de manière covalente à la surface de la poudre de carbone [76,128]. Et la dernière perte de masse est liée à la combustion de carbone à environ 600 °C.

La Figure IV-1 montre la courbe d'ATG du carbone greffé par rapport au carbone non modifié. Dans l'encart, (b), on peut observer que, pour le carbone non modifié il y a une lente perte de masse jusqu'à environ 620 °C liée au départ des espèces oxygénées communément présentes à la surface des matériaux carbonés [129]. D'autre part, le carbone modifié subit une perte de masse entre 250 et 620 °C, ce qui, comme expliqué ci-dessus, est attribué à des fonctionnalités organiques chimiquement attachées à la surface du carbone. Cette perte de masse (près de 5,5%) correspond à 0.598 mmol/g de groupes aminophényl liés à la surface du carbone ; cette valeur est en bon accord avec des résultats antérieurs obtenus avec un carbone modifié par des groupements aminophényl [83]. Le dernier process observé pour les deux carbones près de 620 °C est lié à leur combustion.

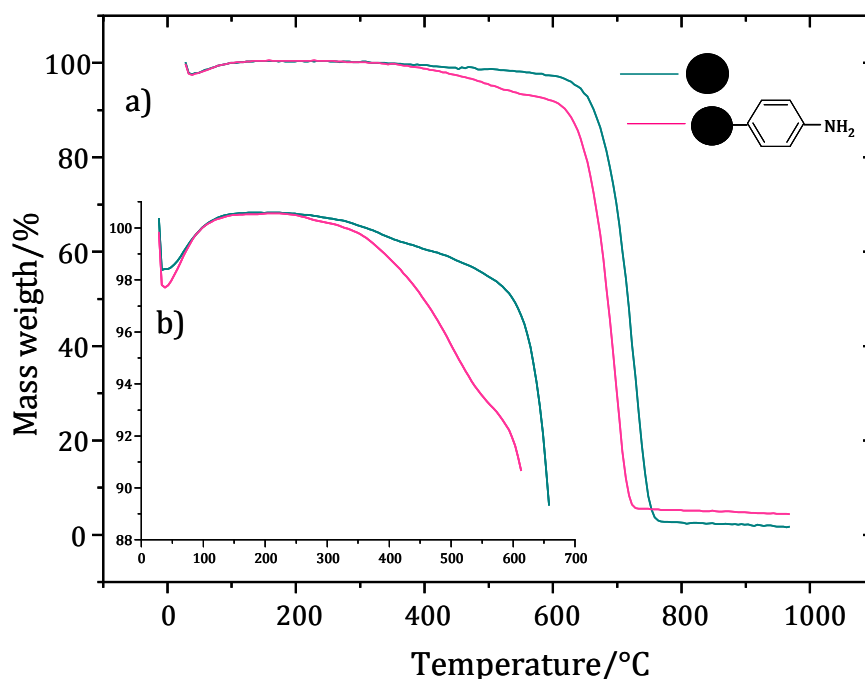


Figure IV-1. Analyse thermogravimétrique d'un carbone modifié (rose) et non-modifié (vert)

Il est intéressant de noter que l'absence de perte de masse entre 100-200 °C pour le carbone modifié suggère qu'il n'y a pas d'espèces organiques physisorbées à la surface du carbone, ce qui dénote un lavage et un traitement de filtration efficaces.

Le processus de modification du carbone semble affecter la stabilité thermique de la matière puisque la température de combustion du carbone non modifié est relativement plus élevée ($\sim +25$ °C) que la température de combustion de celui modifié.

Certains articles suggèrent que, quand la taille des particules de carbone est plus faible, la combustion se produit à des températures plus basses [76]. Dans ce cas, les groupes aminophényl greffés améliorent éventuellement la dispersion des particules de carbone, conduisant à une meilleure circulation de l'oxygène à travers les particules, et ce qui se traduit par une diminution de la température de brûlage (Figure IV-2).

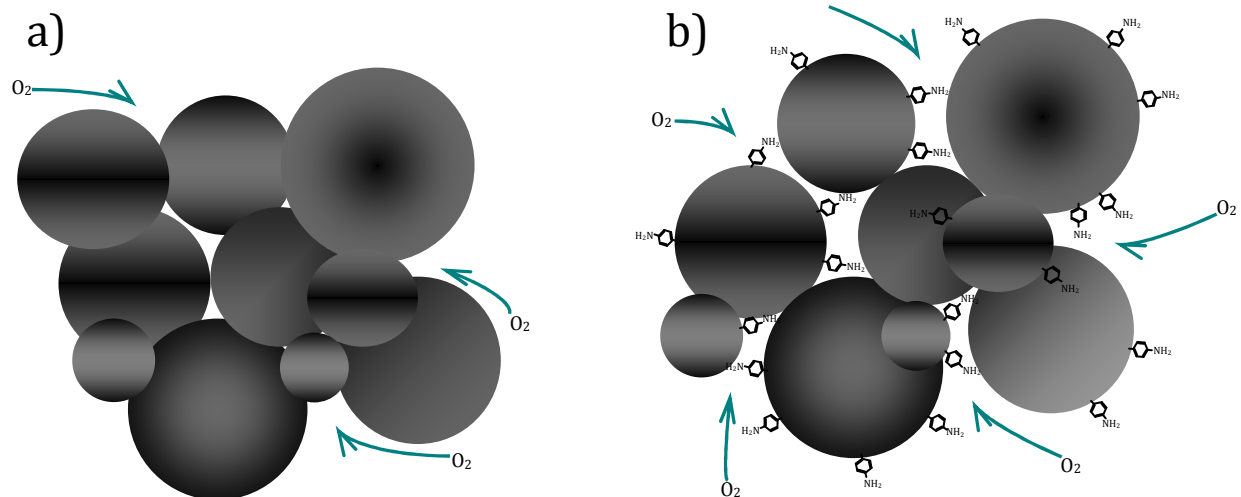


Figure IV-2. Circulation de l'oxygène entre les particules de carbone a) avant et b) après modification

Dans le cas du greffage chimique par la chimie du diazonium, l'XPS fournit des informations sur l'état d'oxydation chimique ainsi que sur l'environnement chimique du matériau greffé et le substrat. C'est une technique importante pour confirmer qu'une liaison covalente a été établie entre les matériaux ainsi que pour d'autres modifications chimiques de la surface des matériaux liés au procédé de synthèse.

La Figure IV-3 affiche les spectres de survol obtenus pour le carbone avant et après modification. Pour le carbone non modifié, deux pics caractéristiques sont présents, C 1s et O 1s à environ 285 et 530 eV, respectivement. Pour le carbone non modifié le signal N 1s n'est pas détectable.

Après modification (C-φ-NH₂), aucune modification notable des pics correspondant à C 1s et O 1s sont observés, cependant un pic de N 1s à environ 400 eV indique que les groupes aminophényl sont bien présents à la surface des particules de carbone.

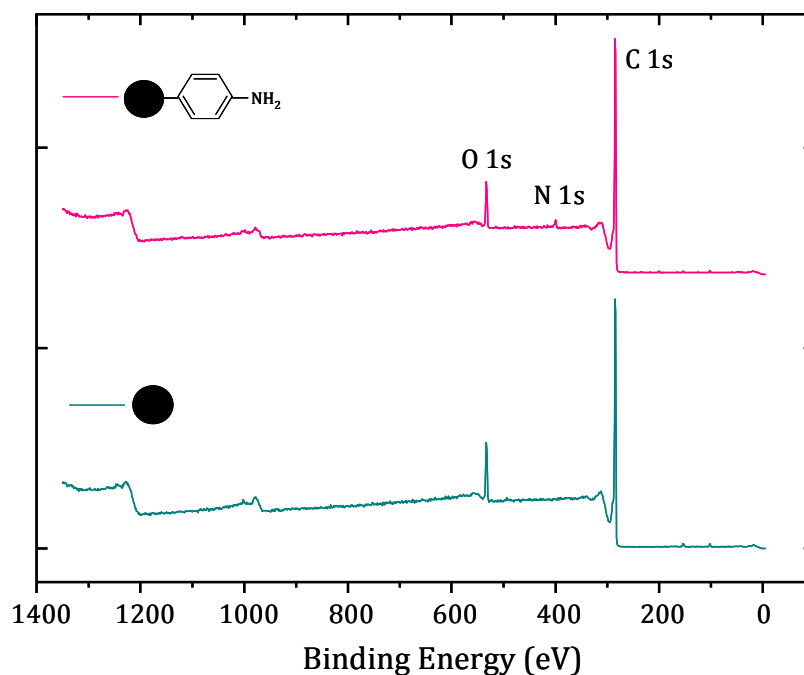


Figure IV-3. Spectres de survol d'un carbone modifié (rose) et non modifié (vert) par des fonctions aminophenyle

La Figure IV-4 présente le spectre haute définition de N 1s pour le carbone non modifié et modifié. Le spectre du carbone non modifié ne présente pas de pics, confirmant l'absence de toute espèce d'azote détectable à la surface du carbone. Pour le carbone avec des groupements aminophenyl, le spectre présente un pic unique à 399,5 eV qui peut être attribué au groupe amine neutre (NH₂) de la molécule greffée [83]. Un épaulement du pic principal NH₂ est également observé à 401 eV et est associé à la présence d'espèces ammonium. Celles-ci sont formées dans la solution acide utilisée pour la diazotation et il semble qu'une petite fraction des groupes ammonium reste présente après lavage [83]. Il est important de mentionner que le greffage de groupes aminophenyl sur la surface de carbone peut se produire par formation d'une liaison azoïque (-N=N-) qui peut ainsi contribuer au signal du pic à 400 eV, mais sa présence ne peut être déterminée ici car il se confond avec la contribution de l'amine neutre [76,83]. Cette liaison azoïque peut se produire, en plus de la formation de la liaison carbone-carbone, comme le montre la Figure IV-5, [76]. Le tableau III-1 présente les données obtenues par spectres XPS, où la surface recouverte par des groupements aminophenyle correspond à $9,58 \times 10^{-11}$ mol/cm². Cette valeur est inférieure à celle observée pour le greffage sur le carbone poreux ordonné, à savoir $1,5 \times 10^{-10}$ mol/cm² [76].

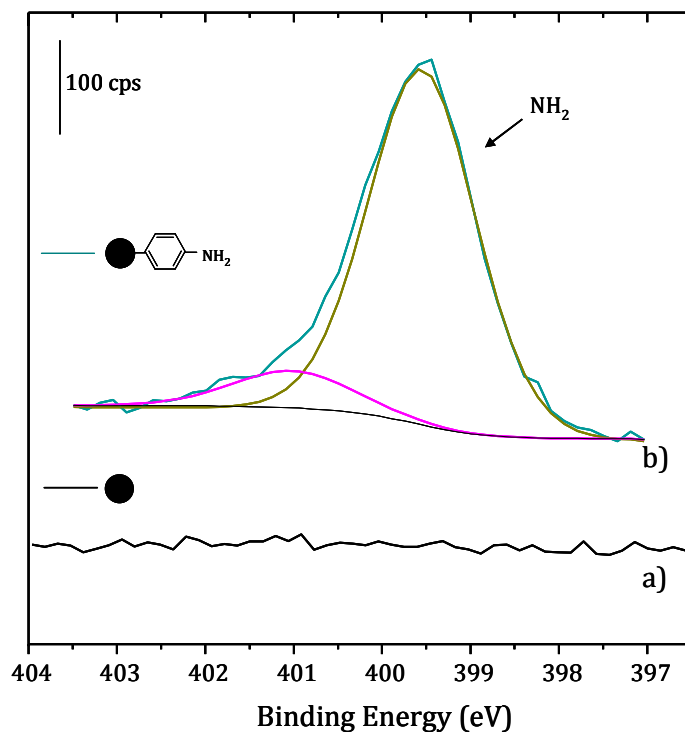


Figure IV-4. Spectre du niveau du cœur de N 1s pour un carbone a) non modifié et b) modifié

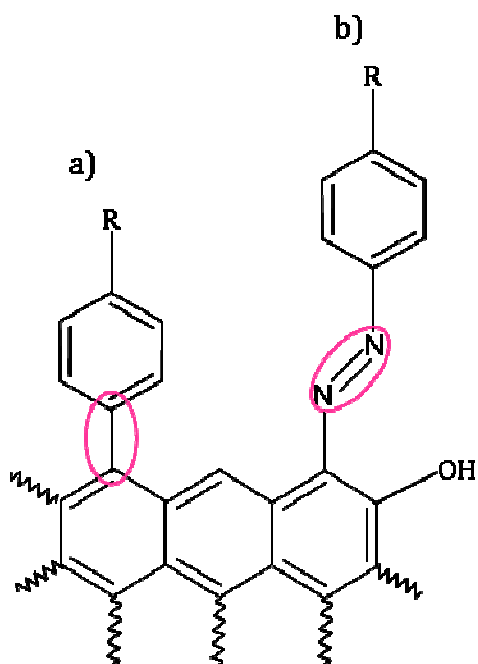


Figure IV-5. Liaisons possibles entre un groupe aryle et une surface de carbone, a) couplage d'une fonction par une liaison-C-C- b) couplage par une liaison azoïque (-N=N-) dans la position ortho d'une fonction phénol

Les spectres C1s pour le carbone non modifié et modifié sont présentés à la Figure IV-6. Pour les deux matériaux le spectre montre un signal fort correspondant au graphite

vers 284.5 eV et par la suite des signaux différents pour les composants de surface tels que le benzène, C-OH, C = O; COOH et « shake up » $\pi - \pi$ aux énergies 284,8 ; 285,4 ; 287,2 ; 289,0 et 291,0 eV respectivement.

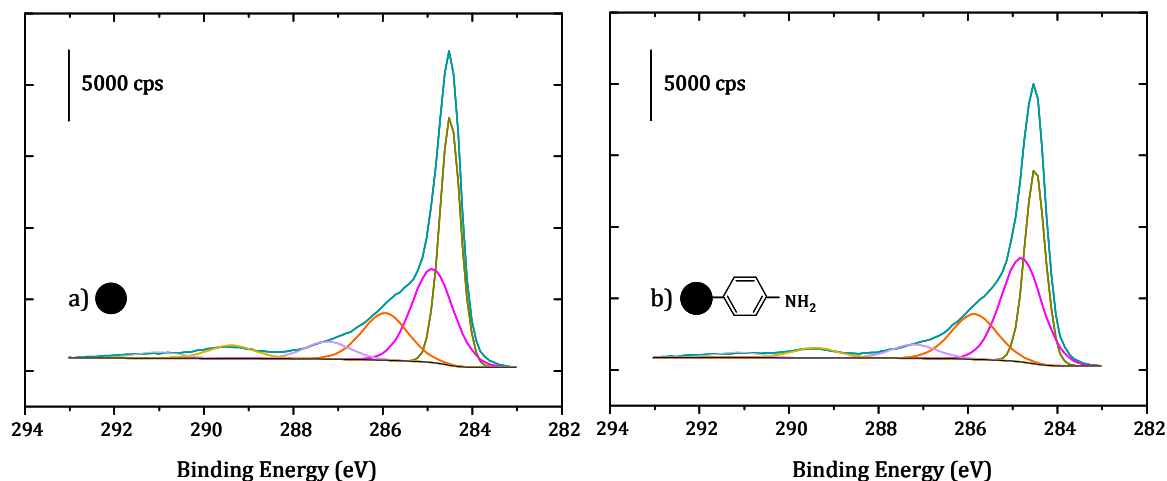


Figure IV-6. Spectre du niveau de cœur de C 1s pour un carbone a) non modifié et b) modifié

Pour le carbone modifié, une légère diminution du signal de graphite (284,5 eV) et une augmentation du signal correspondant au groupement benzène (284,8 eV) sont observées. L'augmentation de la concentration atomique de benzène est attendue puisque chaque amine contribue avec un groupe benzène. La diminution du signal du graphite est peut-être due à sa conversion de C sp^2 à C sp^3 sur les particules de carbone au cours de la formation de la liaison entre les particules de carbone (sp^3) et le groupement organique (sp^2) [130]. Pour les autres composants C 1s, il n'y a pas de différence significative du signal avant et après la modification du carbone.

Les spectres O 1s pour les carbones greffés et non greffés sont présentés à la Figure IV-7, pour le carbone non modifié deux composants sont identifiés à 532,4 et 533,8 eV pour le C-OH et C=O(-OH) [107], respectivement. Après modification, les deux composants sont encore présents, mais une diminution du signal O 1s est observée. Dans un travail précédent, Toupin et Bélanger [82], ont observé une perte d'oxygène de la surface de carbone après greffage, ce qui laisse supposer que, en présence de fonctions oxygène, le mécanisme se produit par une décarboxylation selon le mécanisme d'ions arénium présentée à la Figure IV-8. Les résultats O 1s exposés ici sont en accord avec ce mécanisme.

matériaux coexistent, mais il n'existe pas de liaison chimique entre eux. Ici, la liaison covalente entre la surface de carbone et les groupements organiques est confirmée en raison de la continuité qui existe sur la frontière de carbone et de la couche des groupements aminophényl.

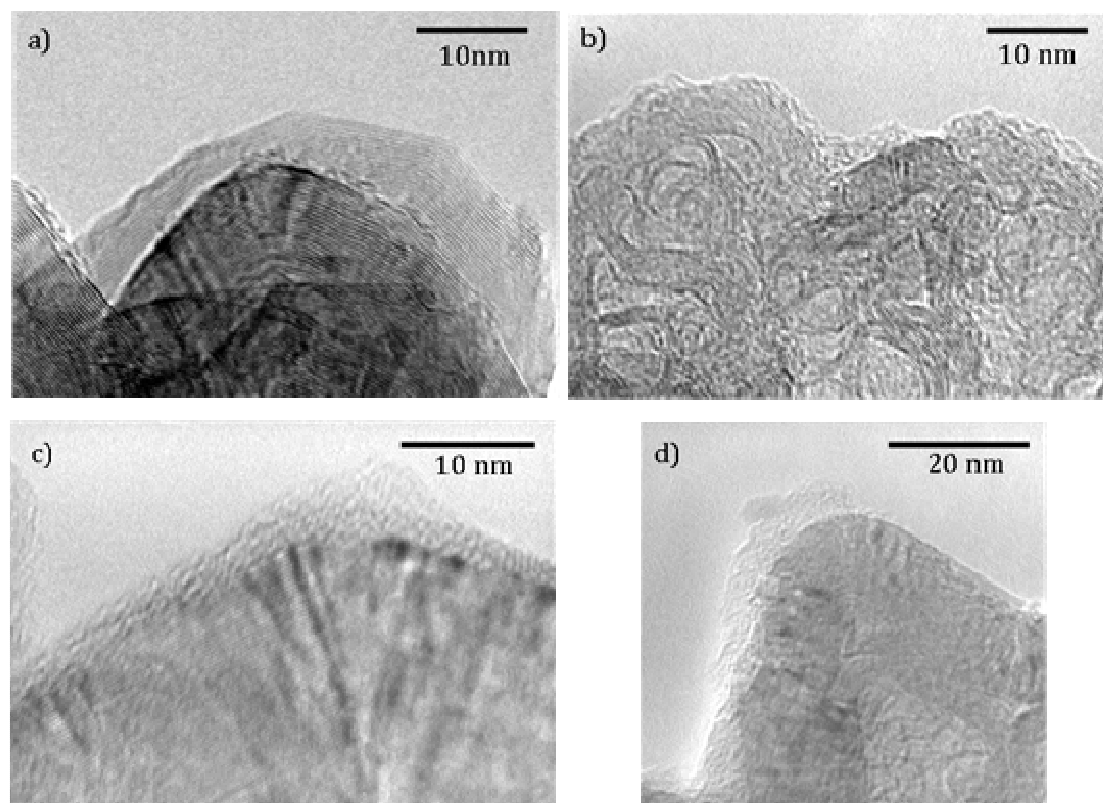


Figure IV-9. Clichés MET de carbones a) non modifié et b, c, d) modifié

L'épaisseur de la couche greffée est d'environ 24 Å, compte tenu que la taille d'une molécule aminophényl fait environ 7,63 Å, ce qui correspond donc à une moyenne de 3 couches de groupes aminophényl qui sont liés chimiquement à la surface du carbone. Pour la fonctionnalisation spontanée sur du noir de carbone, Toupin et ses collègues [82] ont montré que, après la croissance de la monocouche, des multicouches peuvent être formées par l'attaque des radicaux aminophényl sur les groupements phényl déjà greffés. L'uniformité de l'empilement, ainsi que son épaisseur, dépend des sites actifs disponibles pour réaliser la fixation covalente. Pour la fonctionnalisation spontanée par la chimie des sels de diazonium, une croissance continue de la couche n'est pas prévue en raison de la saturation rapide des sites réactifs.

La Figure IV-9d montre une particule de carbone qui n'est pas complètement couverte par les groupements aminophényl. Compton et ses collègues [131], ont suggéré

que les bords des feuillets, ainsi que des sites de défauts présents dans le graphite, sont des sites réactifs préférentiels pour le transfert d'électrons et pour la réactivité chimique. Cette observation est en accord avec la présence des groupements aryles joints de manière covalente sur les bords des particules du noir de carbone PUREBLACK[®] ainsi que l'absence de ces groupes organiques sur les plans de base de l'échantillon.

Birnessite

Une image MET de l'échantillon Birn- ϕ -C est présentée à la Figure IV-10. Dans la Figure IV-10a, il est possible d'identifier deux types de morphologies, dans la partie droite de l'image, les particules de carbone greffées et à gauche les plaquettes de birnessite empilées.

La Figure IV-10b présente un agrandissement de la zone frontière où la birnessite et le carbone sont en contact intime. Pour les plaquettes de birnessite, une ligne autour des frontières est présente et est caractéristique d'une discontinuité par rapport aux particules de carbone greffées, ce qui signifie que, les deux matériaux sont simplement superposés entre eux et non greffés.

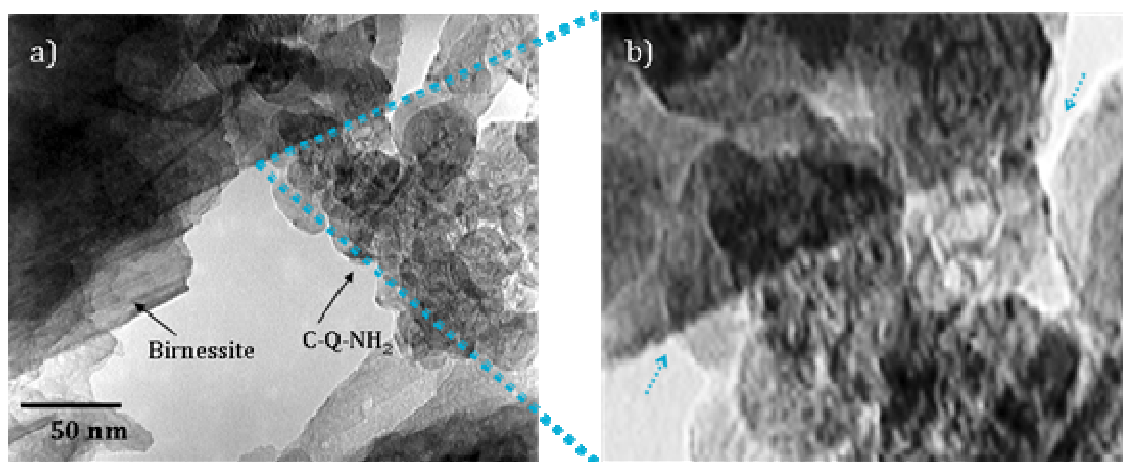


Figure IV-10. Clichés MET de Birn- ϕ -C

Comme il n'y a aucune preuve de greffage chimique dans l'échantillon de Birn- ϕ -C, l'analyse par MET pour les échantillons témoins Birn + C- ϕ -NH₂ et Birn + C ne sera pas montrée ici.

Même si l'analyse XPS a été réalisée pour tous les matériaux (Bir_n-φ-C, Bir_n + C-φ-NH₂ et Bir_n+C), aucune preuve concluante n'a été trouvée; 1) Aucun changement n'a été observé pour les spectres de Mn 3s pour les trois matériaux, 2) la contribution N 1s pour les deux échantillons, Bir_n-φ-C et Bir_n + C-φ-NH₂ peut être liée au groupement amine neutre ou bien, à une liaison azo ; il est difficile d'identifier chaque contribution en raison de la superposition entre les signaux, l'ambiguïté de ce résultat ne nous permet donc pas d'établir une preuve définitive de la nature de la liaison azote dans les différents échantillons.

Avec la formation d'une liaison covalente entre la surface de la birnessite et du carbone greffé, on s'attendait à induire une modification de surface. Toutefois, ni le signal N 1s ni celui de Mn 3s ne montrent des changements au niveau d'énergie pour l'échantillon greffé de birnessite par rapport au mélange de matériaux. Ces résultats d'XPS amènent à conclure qu'il n'y a pas suffisamment de preuves d'un pontage réussi entre la birnessite et le carbone.

Cependant, les images obtenues par MET ont donné des preuves suffisantes pour conclure que le pontage des particules de birnessite et des particules de carbone par la chimie de diazonium n'a pas été accomplie par la procédure utilisée.

Comme expliqué précédemment, la birnessite est une forme cristalline de l'oxyde de manganèse avec une structure bidimensionnelle en lamelles. Le degré d'oxydation moyen de la birnessite est de 3,7, et les ions Na⁺ que se trouvent entre les couches sont responsables de l'équilibre des charges. Toutes ces caractéristiques structurales de la birnessite lui donnent une grande stabilité énergétique qui peut ainsi être responsable de sa faible réactivité vis-à-vis du carbone modifié par les groupements aminophényl.

Cryptomélane

La Figure IV-11 présente l'image MET de l'échantillon Crypto-φ-C. Dans la partie droite de l'image, il est possible d'observer les particules de carbone greffé, sur le côté gauche on peut noter que les nanotubes de cryptomélane sont en contact avec les particules de carbone greffées.

On peut voir sur les nanotubes de cryptomélane une ligne blanche autour de leur extrémité, ce qui est caractéristique d'une discontinuité par rapport à des particules de carbone greffées, indiquant que les deux matériaux sont simplement superposés entre eux et non greffés. Ainsi, le pontage entre les particules de cryptomélane et les particules de carbone par la chimie de diazonium ne semble pas être efficace, les images obtenues par TEM pour les matériaux Crypto + C- ϕ -NH₂ et Crypto + C ne seront ainsi pas présentés.

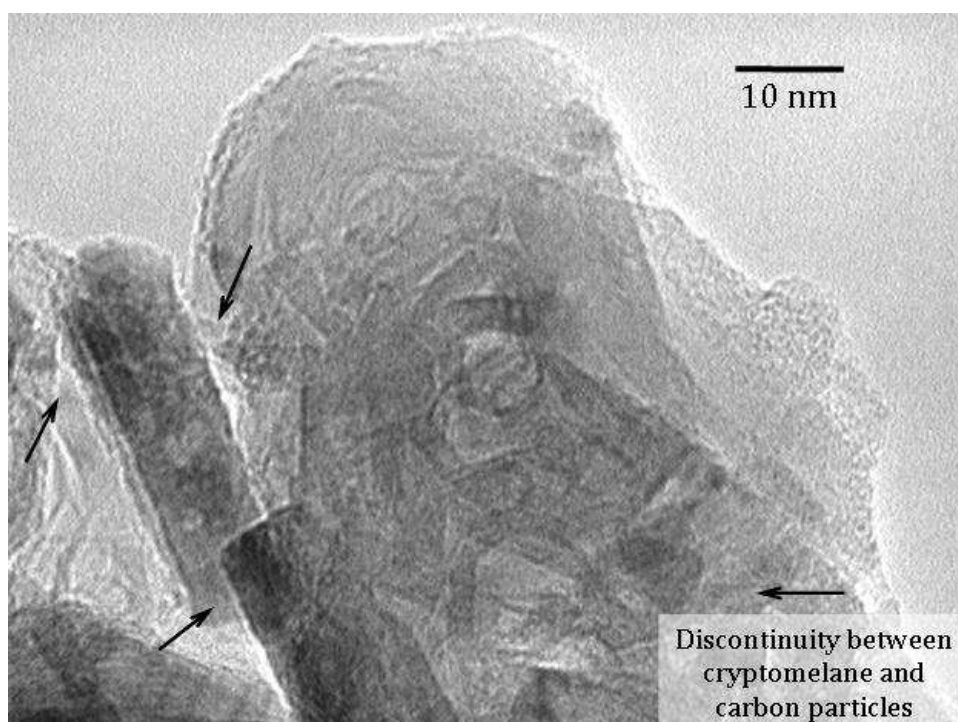


Figure IV-11. Clichés MET de Crypto- ϕ -C

La Figure IV-12 montre différentes images de Crypto-C- ϕ . Les Figure IV-12 a et b présentent un nanotube de cryptomélane couvert par des nanoparticules amorphes ayant une taille moyenne inférieure à 10 nm. La présence de ces nanoparticules sur la surface de cryptomélane a été confirmée par MEB (c). Afin d'établir la nature de ces nanoparticules, l'analyse EDS a été réalisée Figure IV-12d), ce qui confirme que ces particules sont composées de manganèse et d'oxygène.

Lorsque la cryptomélane est en contact avec le tert-butyle nitrite; les ions Mn(IV) présents dans les octaèdres de MnO₆, peuvent être éventuellement réduits en Mn (III) avec une réaction de dismutation pour donner Mn(IV) et Mn(II). Les ions Mn(IV) peuvent ainsi être re-précipités à la surface de cryptomélane comme oxyde de manganèse amorphe, ce qui explique la présence des nanoparticules sur la surface de

cryptomélane. D'autre part, les espèces de Mn(II) présentes dans la solution sont solvatées par l'acétonitrile [132]. Cette réaction secondaire entre la cryptomélane et le tert-butyle nitrite est d'ailleurs confirmée et quantifiée par spectroscopie d'absorption atomique, pour laquelle 482,6 ppm de manganèse ont été trouvées dans 10 mL de solution mère.

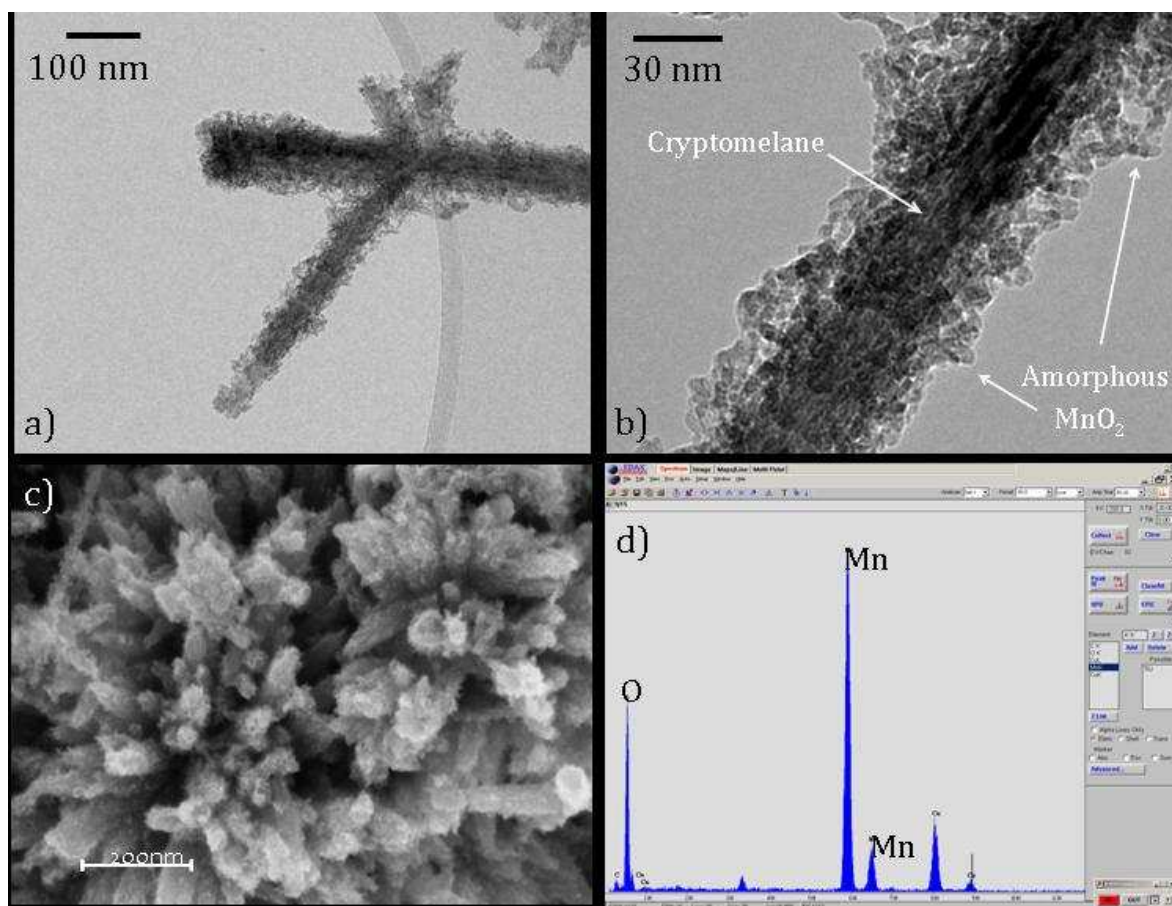


Figure IV-12. Clichés MET de (a et b) Crypto- ϕ -C; (c) MEB analyse (d) EDX des nanoparticules présentes sur la surface de cryptomélane

La Figure IV-13 présente l'échantillon Crypto- ϕ -C où les particules de carbone revêtues par des groupements greffés sont présentées. Sur la surface de carbone greffée, les particules re-précipitées d'oxyde de manganèse ont été identifiées par analyse EDS, Figure IV-13c. Dans la Figure IV-13b le ménisque formé entre les particules d'oxyde de manganèse et la surface de carbone greffé montre la continuité entre les particules, ce qui suggère donc une liaison chimique entre eux. Ce phénomène est d'un grand intérêt car il souligne l'importance de la nature de l'oxyde de manganèse pour réaliser une liaison chimique avec le carbone par un groupe phényle.

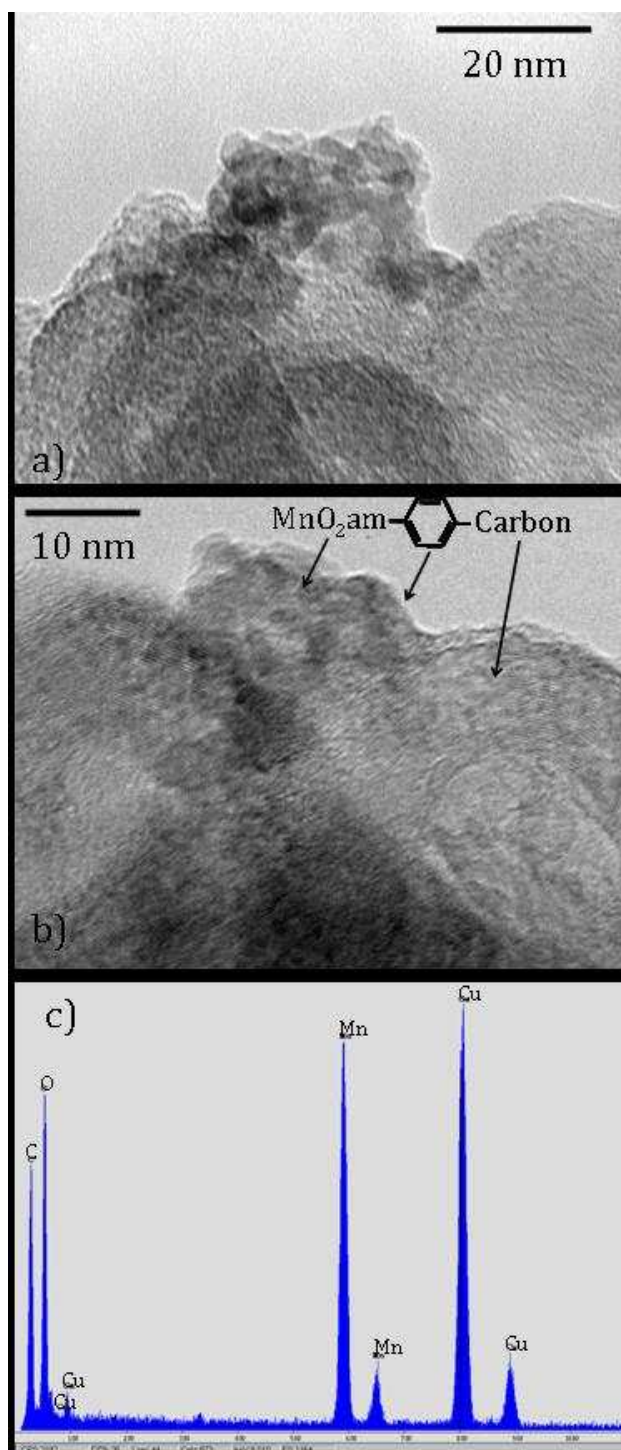


Figure IV-13. Clichés MET de (a et b) Crypto- ϕ -C; (c) analyse EDX des particules pontées sur la surface de carbone modifié avec des fonctions aminophényle

Les analyses XPS des échantillons de cryptomélane ne donnent pas une preuve évidente du pontage. 1) Même si un léger changement dans le signal de Mn 3s a été observé pour l'échantillon Crypto- ϕ -carbone, ceci peut être dû à l'agent réducteur (tert-butyle nitrite) et pas nécessairement au greffage. Aussi, la confirmation de l'état

'oxydation moyen par le signal d'O 1s n'est pas possible, car le carbone présent dans les échantillons contribue aussi à ce signal. 2) Puisque le signal N 1s a été observé pour la cryptomélane brute pour à peu près les mêmes valeurs d'énergie que le groupe amine neutre, une superposition entre les signaux empêche l'identification de chaque contribution.

La cryptomélane est une forme cristalline de l'oxyde de manganèse avec une structure en tunnels avec des longueurs de nanotubes allant jusqu'à environ 100 nm. Pour une structure en tunnel seuls, les bords du tunnel peuvent fournir des sites réactifs capables de former une liaison covalente avec l'atome de carbone greffé, limitant ou empêchant le pontage de deux matériaux par un groupement phényle. Cette caractéristique de la structure de cryptomélane explique le manque de réussite du pontage entre les particules de cryptomélane avec les particules de carbone par un groupe phényle.

D'autre part, les nanoparticules re-précipitées d'oxyde de manganèse amorphe se sont pontées avec succès sur les particules de carbone, ce qui souligne l'importance de la structure cristallographique de l'oxyde de manganèse pour la réussite de pontage avec les particules de carbone. Cette idée sera discutée dans la prochaine section.

Oxyde de manganèse amorphe

D'après les observations précédentes, le pontage de particules de MnO_2 et des particules de carbone n'a pas été effectué, attribuant cela à la stabilité énergétique de la structure des formes cristallines d'oxydes de manganèse.

Lors de la modification de cryptomélane, une observation importante a été faite. Les nanoparticules amorphes de MnO_2 re-précipitées sont capables de se lier à la surface de carbone modifié par groupements aminophenyl. Cette preuve met en évidence le rôle crucial éventuel de la forme MnO_2 pour être capable de se ponter avec du carbone par un groupe phényle.

Dans cette section, la forme amorphe d'oxyde de manganèse (MnO_{2am}) est analysée dans le but de déterminer si les caractéristiques structurales et chimiques de

MnO₂ sont déterminantes dans le couplage d'oxyde de manganèse et de carbone par la technique de la chimie de diazonium.

La Figure IV-14 montre des images obtenues par MET pour a) MnO₂am-φ-C, b) MnO₂am + C- φ-NH₂ et c) MnO₂am + C.

Pour l'image correspondant à l'échantillon C + MnO₂am (c), la coexistence entre les particules de carbone, à la base, et MnO₂am, sur le dessus, est observée. Aucune liaison chimique n'est établie entre les deux matériaux.

Pour l'échantillon MnO₂am + C-φ-NH₂ (b), l'image présente sur le côté gauche des particules de carbone greffé et sur le côté droit, des nanoparticules de MnO₂am. La ligne sombre autour du carbone indique une discontinuité entre les matériaux car ils sont simplement superposés.

Pour MnO₂am-φ-C (a), au bas de l'image, des particules de carbone recouvertes d'une couche mince de particules greffées sont représentées. Pour les particules de carbone dans la partie gauche, il est possible d'identifier des nanoparticules de MnO₂ agglomérées à leur surface. Celles-ci ne se superposent pas puisque aucune des lignes de discontinuité ne sont visibles entre eux, aussi, les formes du ménisque entre le carbone et la couche organique -MnO₂am, est la preuve de la liaison chimique entre ces trois espèces.

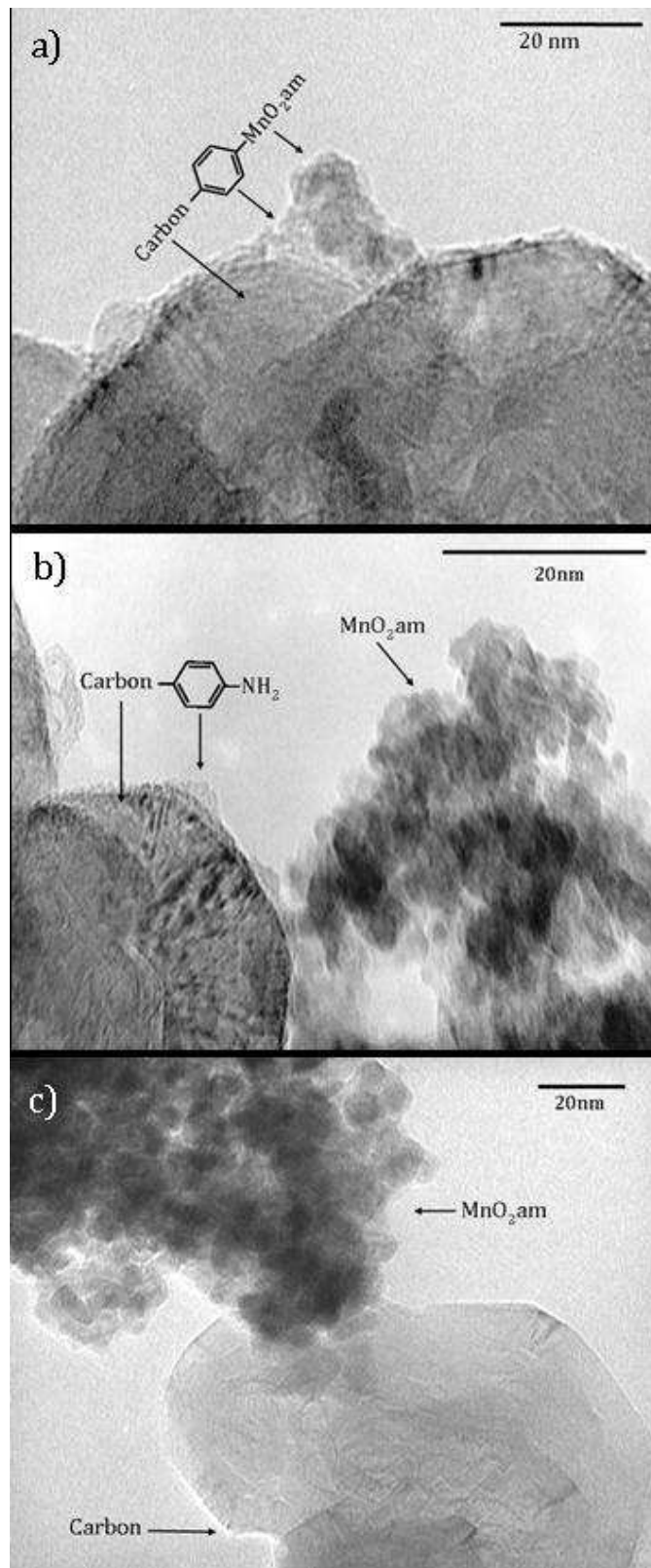


Figure IV-14. Clichés MET de: a) MnO₂am-φ-Carbone, b) MnO₂am + Carbone-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbone

Afin de confirmer la nature des particules greffées à la surface de carbone de l'échantillon $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$, une cartographie chimique a été réalisée par EDS en mode STEM, Figure IV-15. L'image STEM en basse résolution (a) correspond à différents sites dans le matériau où le pontage entre l'oxyde de manganèse et le carbone a été observée (flèches noires); par la suite, à partir de cette image, un site spécifique à travers l'interface entre le carbone-la organique couche- MnO_2am a été choisi et la cartographie EDS pour le carbone (b), l'oxygène (c) et le manganèse (d) a été réalisée.

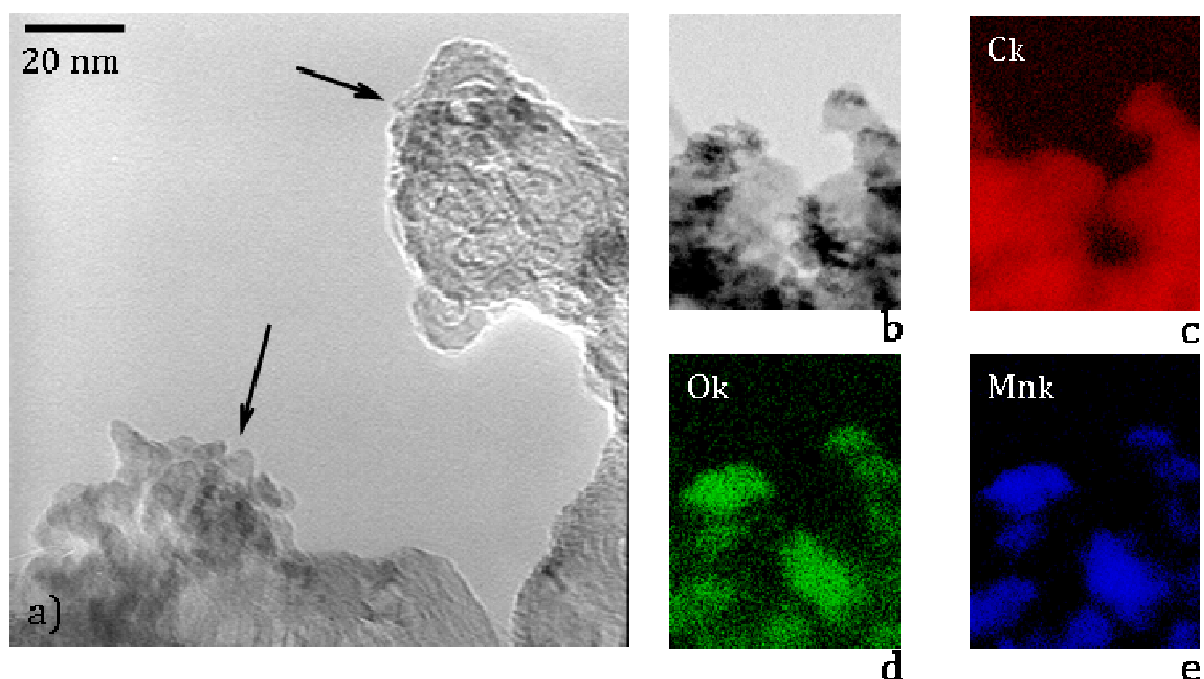


Figure IV-15. a) Clichés MET de $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$, b) Clichés MET correspondant sur le site où la cartographie des éléments a été effectuée, cartographies EDX de c) C, d) O et e) Mn

En rouge, on peut voir la matrice de carbone dans le matériau ainsi que la phase organique à la surface du carbone, puis, les intensités des éléments Mn et O dans la cartographie, sont en accord avec la présence d'oxyde de manganèse amorphe. Cette analyse montre clairement que le pontage entre l'oxyde de manganèse et de carbone par un groupe phényle a eue lieu.

Contrairement à la birnessite et la cryptomélane, l'analyse XPS de MnO_2am a fourni des informations importantes sur la nature de la surface de l'échantillon. La Figure IV-16 montre des spectres de Mn 3s pour les rapports $\text{MnO}_2\text{am}/\text{carbone}$ 90/10 et 50/50. Pour les deux compositions, la séparation des pics de doublet Mn 3s est légèrement plus

importante pour les matériaux greffés ($\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-C}$) que pour les échantillons de contrôle, ce qui entraîne une diminution de l'état d'oxydation moyen par rapport aux deux matériaux de contrôle. Le Table IV-2 résume les données XPS obtenues pour les rapports $\text{MnO}_2\text{am/carbone}$ 90/10 et 50/50.

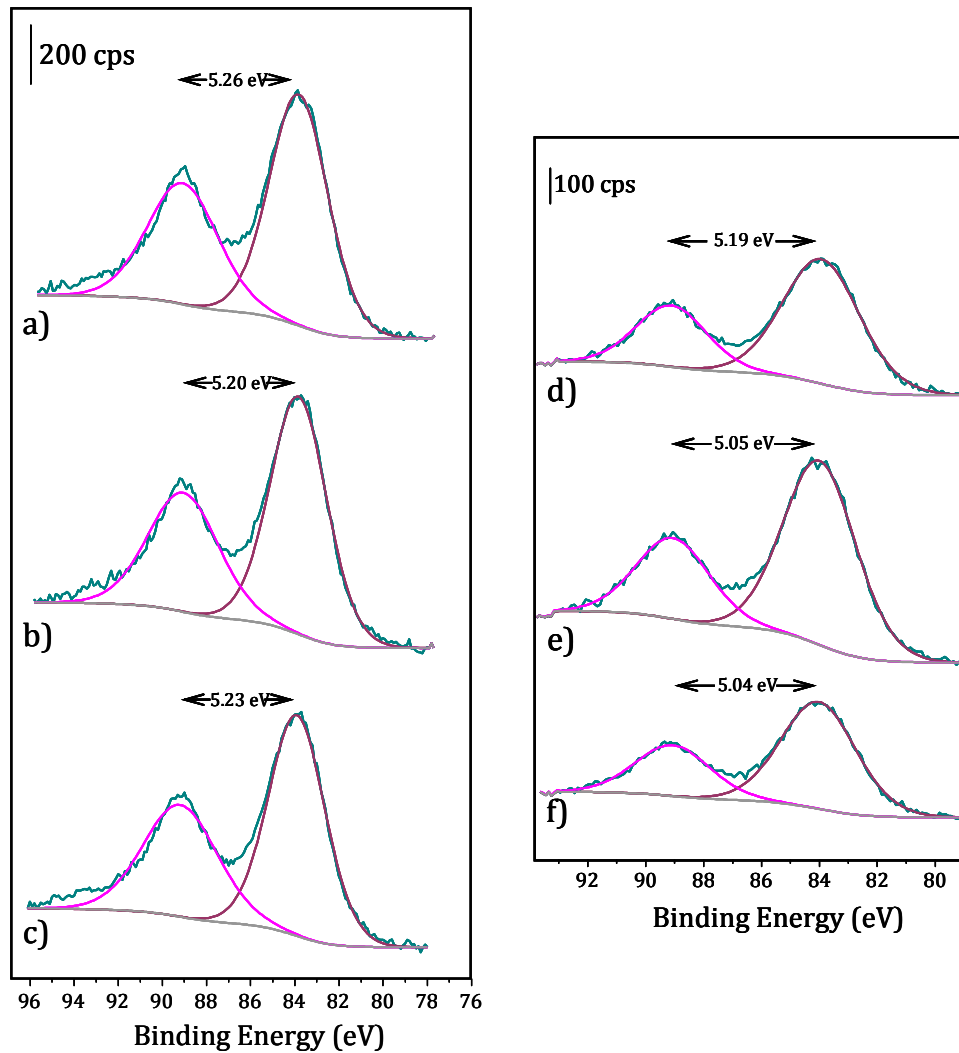


Figure IV-16. Spectre de niveau de cœur Mn 3s avec un rapport 90/10 pour a) $\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-Carbone}$, b) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone-}\phi\text{-NH}_2$ and c) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}$ et un rapport 50/50 pour d) $\text{MnO}_2\text{am-}\phi\text{-Carbone}$, e) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone-}\phi\text{-NH}_2$ and f) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}$

Table IV-2. Récapitulatif des données XPS de MnO₂am et carbone pour les rapports 90/10 et 50/50

Sample	Mn 3s (eV)			Mn 2p (eV)			N 1s (eV)		O 1s (eV)			
	Peak 1	Peak 2	ΔE	3/2	ΔBE_{Mn-o}	Ox.st.	Area%		Be (eV)	area%		
90/10												
MnO ₂ am- ϕ -C	89.1	83.8	5.3	642.0	112.2	2.9	399.1	0.3	Mn-O-Mn	529.7	13.3	
							400.2	0.4	Mn-O-H	531.6	12.7	
									H-O-H	533.8	1.9	
MnO ₂ am+C- ϕ -NH ₂	89.0	83.8	5.2	642.0	112.2	3.1	399.4	0.8	Mn-O-Mn	529.7	15.9	
							400.2	0.3	Mn-O-H	531.4	10.4	
									H-O-H	532.9	1.2	
MnO ₂ am + C	89.1	83.9	5.2	642.0	112.2	3.0	-	-	Mn-O-Mn	529.8	14.4	
							-	-	Mn-O-H	531.4	8.9	
									H-O-H	532.7	1.0	
50/50												
MnO ₂ am- ϕ -C	89.1	83.9	5.2	642.0	112.2	3.1	399.7	0.8	Mn-O-Mn	529.8	7.2	
							400.6	0.5	Mn-O-H	531.2	4.5	
									H-O-H	532.3	4.2	
									C=O(-OH)	533.8	2.6	
MnO ₂ am+C- ϕ -NH ₂	89.0	84.0	5.0	642.0	112.2	3.3	399.7	1.4	Mn-O-Mn	529.8	11.4	
							400.9	0.2	Mn-O-H	531.1	6.9	
									H-O-H	532.1	2.6	
									C=O(-OH)	533.7	1.1	
MnO ₂ am + C	89.0	84.0	5.0	642.0	112.2	3.3	-	-	Mn-O-Mn	529.8	5.6	
							-	-	Mn-O-H	531.3	3.4	
									H-O-H	532.5	0.9	
									C=O(-OH)	534.0	0.6	

Au début, l'une des raisons possibles pour expliquer la diminution de l'état d'oxydation de MnO₂am était 1) la formation d'une liaison entre la surface de MnO₂am et le groupe phényle greffé sur le carbone à travers le manganèse, mais, comme il est expliqué dans le chapitre I, l'une des exigences pour former une liaison covalente entre un substrat et le cation diazonium est que le substrat doit être assez réducteur pour être capable de donner un électron au cation diazonium pour ainsi former un radical diazonium, qui est, par la suite, attaché au substrat. Si cela est le cas pour MnO₂am- ϕ -C, l'état d'oxydation de Mn aurait changé pour aller vers des valeurs plus élevées (> 3.1) qui correspond à l'état d'oxydation de MnO₂am non modifié) au lieu de diminuer. Ces conclusions conduisent donc à rejeter cette première hypothèse.

Une autre explication est la présence de tert-butyle nitrite qui, lors de la synthèse, permet de réduire Mn(IV) à Mn(III) avec ensuite une réaction de dismutation pour donner Mn (II et IV). Cela a été confirmé par la quantification de Mn (II) en solution par spectroscopie d'absorption atomique où 562,5 ppm de Mn pour 0,1 mL de solution mère ont été détectés.

Les spectres de N 1s pour les rapports 90/10 et 50/10 sont présentées à la Figure IV-17. Pour le rapport 90/10, le mélange de MnO₂am + C-φ-NH₂ montre deux pics à 399,35 et 400,17 eV correspondant au groupement amine et la liaison azoïque, respectivement [76,83].

Dans le cas de MnO₂am-φ-C un signal à 399,08 eV est présent. Même si ce signal est légèrement en retrait de celui correspondant à la contribution du groupe amine, il a été suggéré que, selon le mécanisme par lequel le greffage se produit, un déplacement de l'énergie des pics de N 1s dû aux autres contributions peut se produire [133]. En outre, un signal à 400,23 eV qui appartient à une liaison azo est observé. La quantité de contribution azo dans MnO₂am-φ-C est supérieure en comparaison avec MnO₂am + C-φ-NH₂. Comme mentionné avant le départ d'un groupe amine, l'augmentation de la quantité de liaisons azoïques est une indication importante d'une réaction de diazotation réussie et qui peut par la suite entraîner la formation d'une liaison covalente en chimie par les sels de diazonium [76,82,83].

Aucun signal N 1s n'a été détecté pour MnO₂am + C.

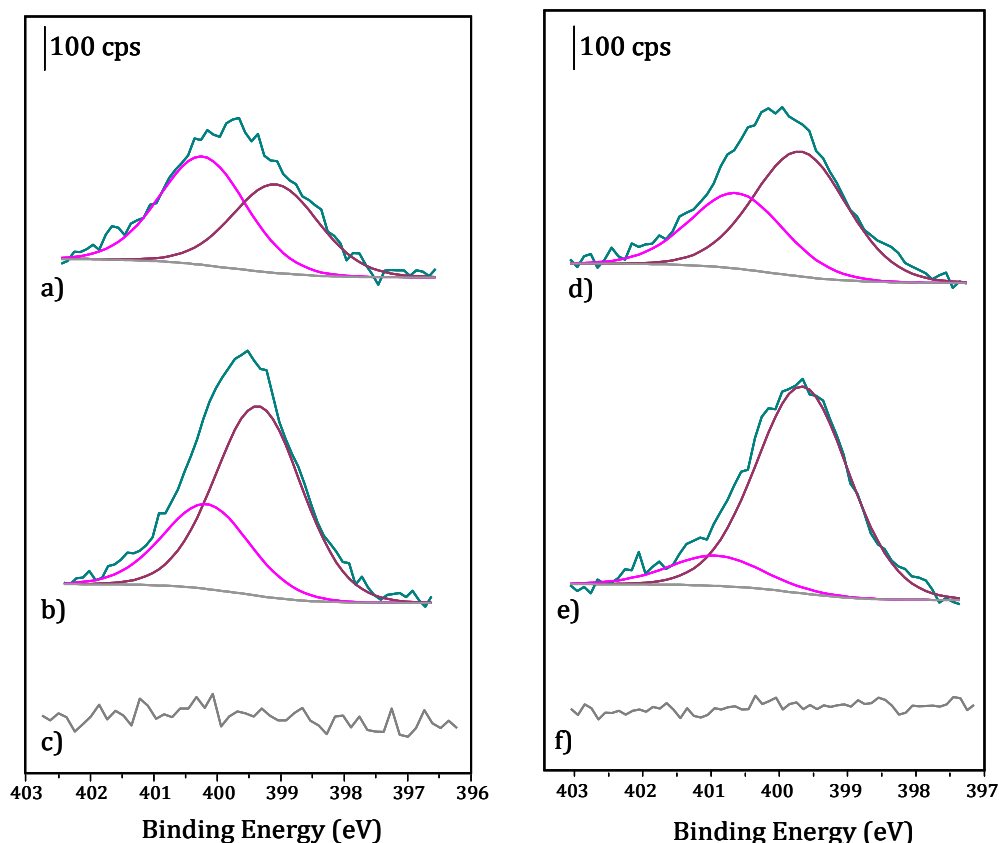


Figure IV-17. Spectre de niveau de cœur de N 1s avec un rapport 90/10 pour a) MnO₂am-φ-Carbone, b) MnO₂am + Carbone-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbone et un rapport 50/50 pour d) MnO₂am-φ-Carbone, e) MnO₂am + Carbone-φ-NH₂ and f) MnO₂am + Carbone

Pour le rapport 50/50, le signal de la liaison azoïque près de 399,6 eV est présent pour MnO₂am-φ-C et MnO₂am + C-φ-NH₂. Dans le cas du mélange, la plus grande quantité de liaison azoïque suggère que la contribution due à un groupe amine neutre à 399,40 eV peut être présente. Néanmoins, ce signal peut être superposé avec la contribution azo [83]. Comme expliqué précédemment, la deuxième contribution à 400,60 eV peut être due à des amines ou des groupes azo déplacés en raison du mécanisme de réaction [133].

Pour MnO₂am-φ-C, le signal du groupe amine neutre (-NH₂) devrait disparaître. Cependant, ce n'est pas le cas, car il est probable que l'empilement de couches formées pendant la première étape (la fonctionnalisation de carbone), piège certains groupes aminophényl dans le multicouche, en évitant leur réaction avec l'agent réducteur lors de

la deuxième étape de synthèse (le pontage moléculaire) et étant ainsi responsable du signal -NH₂ dans les spectres de N 1s.

Les spectres d'O 1s pour les rapports 90/10 et 50/50 sont indiqués dans la Figure IV-18. Pour tous les matériaux les signaux correspondant à Mn-O-Mn, Mn-OH et H-O-H sont présents. La concentration de chaque espèce est résumée dans le Table IV-2.

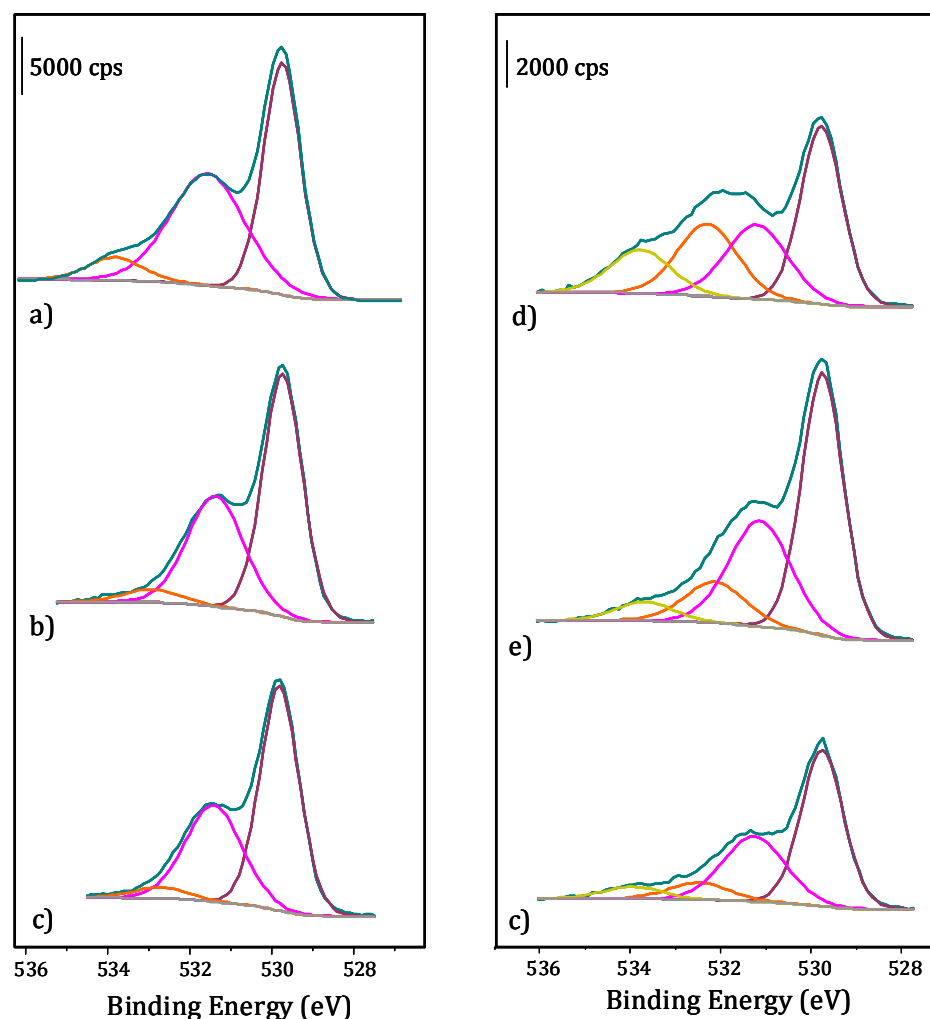


Figure IV-18. Spectre de niveau de cœur O 1s avec un rapport 90/10 pour a) MnO₂am-φ-Carbone, b) MnO₂am + Carbone-φ-NH₂ and c) MnO₂am + Carbone et un rapport 50/50 pour d) MnO₂am-φ-Carbone, e) MnO₂am + Carbone-φ-NH₂ and f) MnO₂am + Carbone

Pour le rapport 50/50, une quatrième contribution a été identifiée et peut être liée à une espèce organiques présents en surface du carbone, comme C=O(-OH) [107]. Pour le rapport 90/10, l'absence de ce signal peut être due à la faible quantité de carbone présent dans les échantillons ou à un chevauchement avec l'énergie H-O-H.

L'état d'oxydation moyen de MnO₂am n'a pas pu être calculé à partir de O 1s du fait de la présence de carbone. Néanmoins, le rapport entre Mn (III) et la quantité totale de la liaison Mn-O est présentée dans le Table IV-3. Pour MnO₂am-C-φ la quantité de Mn (III) présents dans l'échantillon est plus élevée en comparaison avec les échantillons témoins, ce comportement est en accord avec les données ΔE pour toutes les compositions. Cette diminution en ΔE pour les matériaux pontés et est en accord avec la réduction de Mn (IV), Mn (III) en raison de la présence de tert-butyle nitrite comme expliqué précédemment pour le signal Mn 3s.

Table IV-3. Pourcentage de Mn (III) dans MnO₂am/carbone

Echantillon	$\frac{Mn(III)}{Mn(III) + Mn(IV)}$ (%)	ΔE
90/10		
MnO ₂ am-φ-C	48.9	5.3
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	39.5	5.2
MnO ₂ am + C	38.1	5.2
50/50		
MnO ₂ am-φ-C	38.3	5.2
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	37.5	5.0
MnO ₂ am + C	37.9	5.0

Il est intéressant de mentionner que pour MnO₂am-φ-C dans les proportions 90/10 et 50/50, la contribution près de 533 eV est plus intense en ce qui concerne les échantillons de contrôle. Ce constat amène à une question principale: est-ce la contribution liée à une modification de la surface de MnO₂am en raison d'une liaison chimique avec le groupe phényle ?

Pour tenter de répondre à cette question et afin de proposer une liaison possible entre MnO₂/Carbone, les spectres de Mn 3s, Mn 2p, O 1s et C 1s pour les échantillons pontés et non pontés sont présentés.

La Figure IV-19 présente les différents spectres de Mn 3s et Mn 2p pour MnO₂am-φ-C et MnO₂am + C. Les spectres ne montrent pas de différence entre les signaux avant et après pontage, ce qui conduit à penser que le manganèse n'est pas directement

impliqué dans le pontage puisque aucune contribution supplémentaire n'a été détectée dans le spectre 3s Mn, ni dans le spectre 2p Mn, par rapport au mélange simple (voir Figure IV-20).

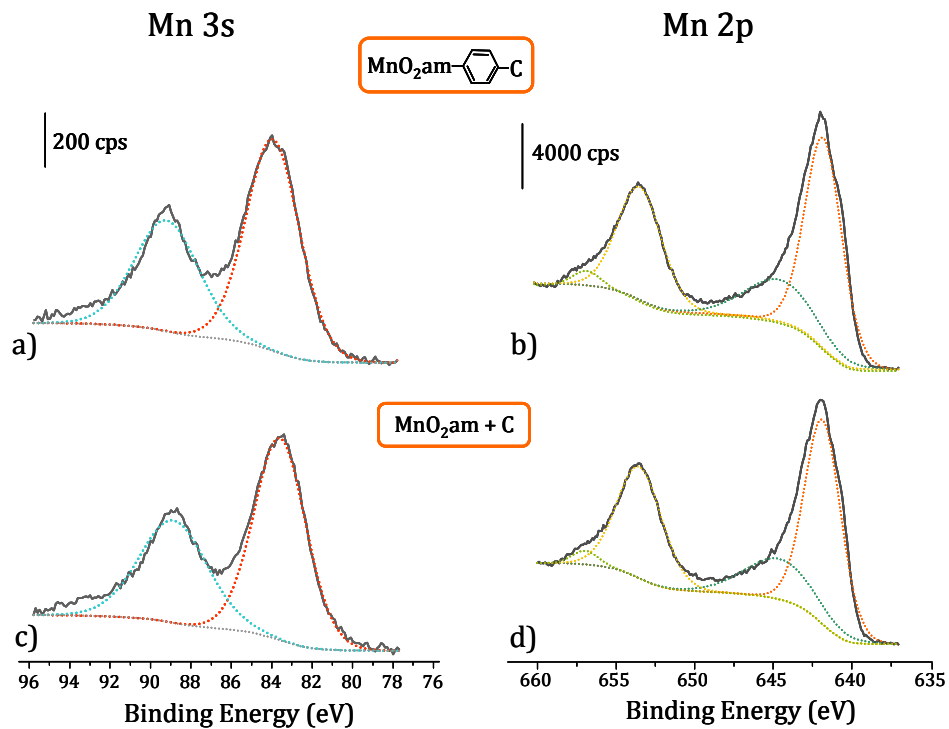


Figure IV-19. Spectre de niveau de cœur Mn 3s et Mn 2p pour un rapport 90/10 (MnO₂am/C) de MnO₂am-φ-Carbone (a et b respectivement) et MnO₂am + Carbone (c et d respectivement)

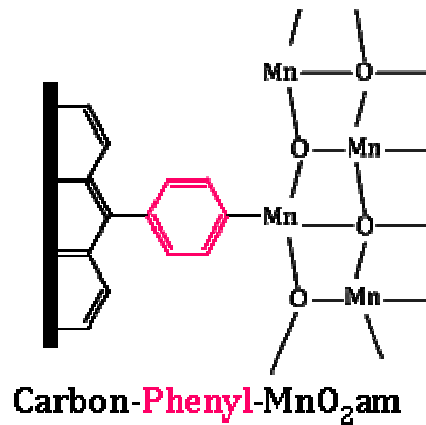


Figure IV-20. Représentation schématique du pontage entre les particules de MnO₂am et le carbone par une liaison C-Mn

La Figure IV-21 montre les spectres O 1s et C 1s de MnO₂am-φ-C et MnO₂am + C. Contrairement à 3s Mn et 2p, les spectres pour O 1s et C 1s montrent des différences significatives avant et après pontage.

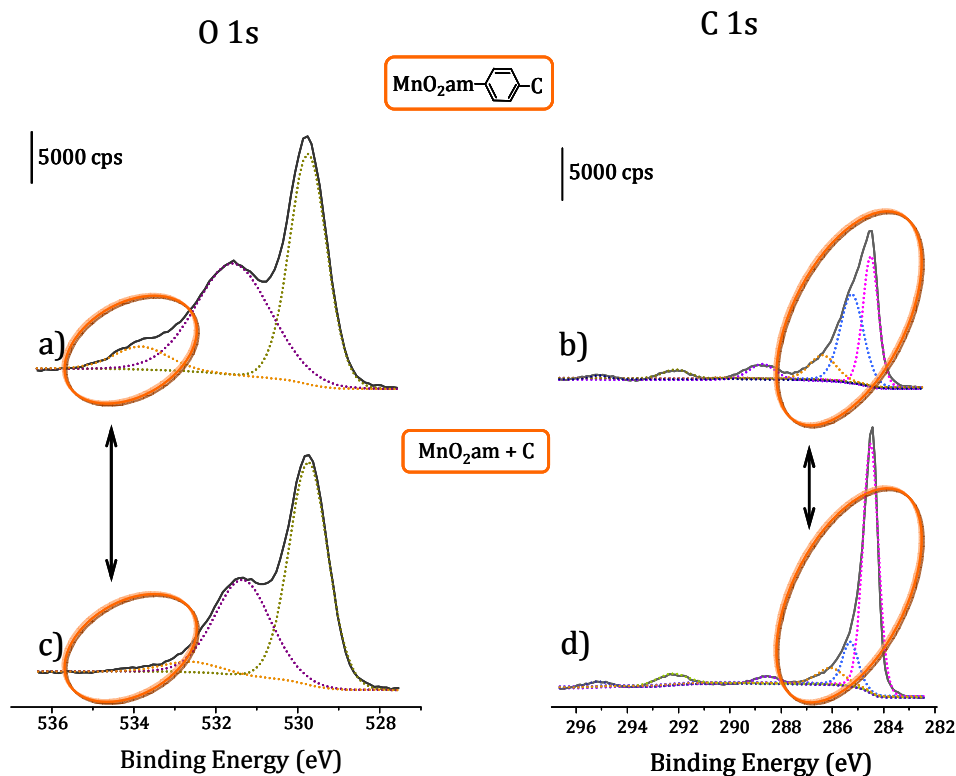


Figure IV-21. Spectre de niveau de cœur O 1s pour un rapport 90/10 de MnO₂am-φ-Carbone (a et b respectivement) et MnO₂am + Carbone (c et d respectivement)

Comme mentionné précédemment, pour O 1s une nouvelle contribution est observée près de 533 eV. Dans le cas de C 1s, une diminution de la contribution près de 284,5 eV ainsi que d'une augmentation du pic près de 284,7 eV sont attestées, cette contribution est liée à des groupes de benzène et son incrément est en accord avec la présence du groupe phényles comme indiqué par l'analyse MET. Enfin, une augmentation du signal à proximité de 286,4 eV pour MnO₂am-φ-C est remarqué.

Différentes liaisons possibles entre l'oxyde de manganèse et de particules de carbone peuvent être proposées à partir des valeurs énergie des nouvelles contributions. L'un d'eux correspond à sa liaison par une liaison peptidique (O 1s; 534 eV = C(O)-OH, 532 eV = C(O)NR et C 1s; 286 eV = C(O)NR), voir Figure IV-22.

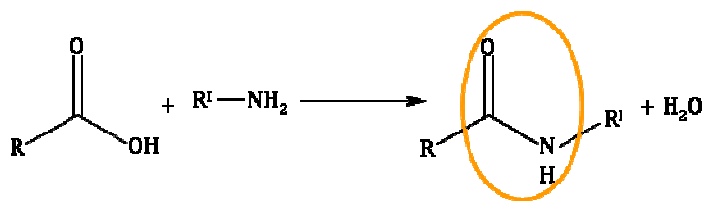


Figure IV-22. Liaison peptidique

La liaison peptidique est une liaison chimique covalente formée entre le groupe amine d'une molécule et le groupe carboxylique d'une autre molécule, entraînant une liaison C(O)NH qui est appelée liaison peptidique [141].

Dans le but d'établir la faisabilité de cette liaison dans notre système, nous nous sommes intéressés aux réactifs de départ. Dans le cas du carbone, la présence des groupes amines sur la surface des particules de carbone est en accord avec le groupe amine nécessaire pour former la liaison peptidique. Pour MnO₂am, même si la présence de groupes carboxyle n'est pas évidente, au cours de la synthèse de l'oxyde de manganèse amorphe, l'un des réactifs est l'acétate de manganèse. Il est probable que des groupes acétate de la première réaction soient conservés à la surface de MnO₂am et par la suite, ces derniers permettent la formation d'une liaison peptidique entre le carbone et les particules de MnO₂am, Figure IV-23. Bien que cela semble une explication possible, d'autres expériences sont nécessaires pour parvenir à une conclusion complète.

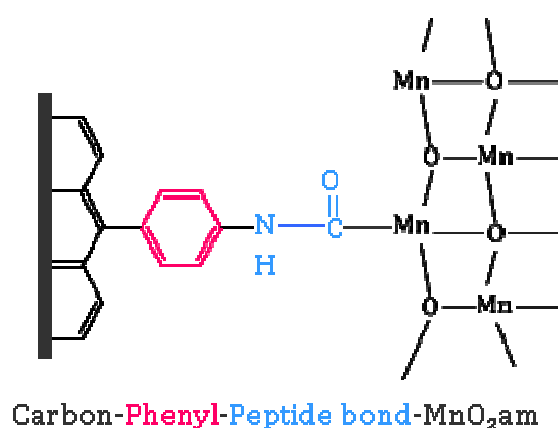


Figure IV-23. Représentation schématique du pontage entre les particules de MnO₂am et le carbone par une liaison peptidique

Une autre possibilité est de relier les apports énergétiques avec C-O ou C-OH (534 eV) pour O 1s et C-O (286 eV) pour C 1s [107]. Dans ce cas, le signal O 1s et C 1s ainsi que les données de la littérature conduisent à l'hypothèse que le pontage entre MnO₂am et de carbone peut se produire, comme le montre la Figure IV-24:

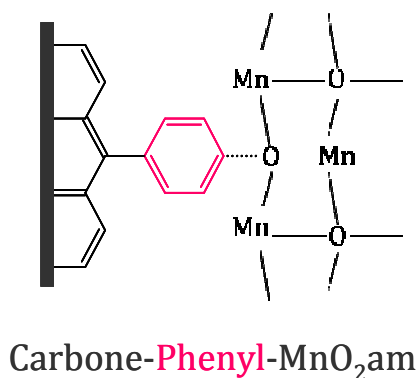


Figure IV-24. Représentation schématique du pontage entre les particules de MnO₂am et le carbone par une liaison C-O

Cependant, plus de caractérisations sont nécessaires pour pouvoir établir le caractère définitif de la liaison ainsi que pour définir le mécanisme pour lequel le pontage se produit. Les preuves trouvées jusqu'à maintenant montrent qu'une liaison chimique entre les deux poudres par un groupe phényle est possible.

L'oxyde de manganèse amorphe est une structure déformée de l'oxyde de manganèse avec un état d'oxydation de surface moyenne de 3,07. La forte concentration de défauts de réseau, les sites actifs ainsi que la proportion élevée de Mn (III) favorise probablement le pontage avec des particules de carbone par la chimie de sels de diazonium.

Comparaison entre birnessite, cryptomélane et MnO₂am

Comme il est mentionné dans la littérature [78,134], le greffage spontané d'oxydes de métaux par la chimie de diazonium est une tâche intéressante et difficile car la surface des métaux est déjà oxydée et la liaison covalente obtenue par la chimie de diazonium n'est possible que s'il y a des sources d'électrons pour la réduction du sel de diazonium dans un radical aryle, pour ensuite former une liaison covalente avec le substrat. Cette source d'électrons peut être le substrat ou provenir d'un agent externe.

Comme décrit au-dessus, les différentes caractéristiques des substrats ainsi que des groupes organiques doivent être pris en compte pour être en mesure de former une liaison covalente [79]. L'un des objectifs de ce travail est de mettre en place ces caractéristiques pour les substrats d'oxyde de manganèse.

La discussion se concentre principalement sur la corrélation entre la faisabilité du greffage et les différences de structure et de composition pour les différents oxydes de manganèse étudiés.

Trois formes de l'oxyde de manganèse ont été testés: la birnessite, la cryptomélane et l'oxyde de manganèse amorphe, où les deux premiers sont des matériaux cristallins avec une structure lamellaire et en tunnel, respectivement, et le dernier est le plus souvent un matériau amorphe avec des microdomaines nanocristallins.

Les images MET couplées avec la spectroscopie EDS ont été une technique concluante pour vérifier la liaison entre l'oxyde de manganèse et de carbone. À partir des images, la fixation chimique est mise en évidence par le ménisque qui se lie entre le carbone et les groupes phényle-oxyde de manganèse ainsi que par la cartographie EDS. A partir de là, une observation intéressante a été faite. Le seul matériau pour lequel il est possible d'effectuer le greffage est l'oxyde de manganèse amorphe. Pour expliquer cela, deux hypothèses différentes ont été évaluées. 1) l'état d'oxydation inférieur à l'égard de la birnessite et la cryptomélane, et 2) la nature amorphe de $\text{MnO}_{2\text{am}}$.

L'analyse par XPS est un outil précieux dans la chimie de diazonium puisque la liaison covalente entre un substrat et une fonction organique peut être identifiée et quantifiée. Dans ce travail, l'analyse XPS a permis de 1) identifier la réaction de diazotation entre le carbone modifié et le $\text{MnO}_{2\text{am}}$, et par la suite, 2) les modifications de l'environnement chimique des éléments sur la surface de $\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$ en raison de pontage ont conduit à deux mécanismes possibles par lesquels la réaction a pu se produire.

L'état d'oxydation inférieur de $\text{MnO}_{2\text{am}}$ par rapport à la birnessite et la cryptomélane implique une plus grande quantité des espèces de Mn (III) dans le

matériau et ainsi l'augmentation de leur pouvoir réducteur. Cet état d'oxydation plus faible facilite probablement la réduction des sels de diazonium et ensuite le greffage spontané.

La birnessite et la cryptomélane sont deux structures cristallines avec une forte stabilité énergétique en raison de l'organisation de leurs atomes, conduisant à l'inhibition ou l'inactivité de ces matériaux pour former une liaison covalente avec des groupements organiques. D'autre part, la structure de MnO_2 am est très désordonnée, ce qui entraîne une forte concentration de défauts du réseau et des sites actifs, ceux-ci améliorent sans doute la cinétique de la réaction et permettent aussi le pontage de l'oxyde de manganèse et du carbone par un groupe phényle.

Ici, pour la première fois, le pontage entre l'oxyde de manganèse et le carbone par la chimie de diazonium a ainsi été mise en évidence, indiquant l'importance de la morphologie de MnO_2 pour être ponté à un carbone. Néanmoins, un travail supplémentaire avec des matériaux modèles d'oxyde de manganèse est encore nécessaire pour être en mesure d'élucider le mécanisme de la réaction. De plus, la technique MET a été rarement utilisée comme un outil de caractérisation dans la chimie de diazonium, et ici son application est clairement mise en évidence.

Performances électrochimiques de l'oxyde de manganèse amorphe

Dans cette section, les tests électrochimiques réalisés pour le $\text{MnO}_{2\text{am}}$ modifié ainsi que pour les échantillons de contrôle sont présentés dans le but d'observer l'influence du pont chimique dans les performances électrochimiques de $\text{MnO}_{2\text{am}}$. En outre, deux rapports différents de $\text{MnO}_{2\text{am}}$ /carbone sont discutés dans le but de déterminer si diverses quantités de particules de carbone liés à $\text{MnO}_{2\text{am}}$ affectent le comportement en termes d'efficacité du cyclage, de l'énergie et la densité de puissance.

La Figure V-10 montre les voltamogrammes cycliques à 2 mV/s de l'oxyde de manganèse amorphe/carbone ; rapports 90/10 et 50/50 respectivement. Toutes les électrodes $\text{MnO}_{2\text{am}}$ /carbone présentées ici peuvent être cyclées entre 0 à 0,9 V vs Ag/AgCl dans LiNO_3 5M sans une évolution notable d'oxygène ou de dissolution de Mn (II) [149]. Il est important de préciser qu'en termes de reproductibilité, plusieurs électrodes ont été testées pour tous les échantillons présentés dans ce travail. Pour le même matériau, après avoir testé entre 3 à 5 électrodes, la différence moyenne de la capacité spécifique est d'environ 10 F/g_{MA}.

Pour tous les matériaux, les formes des voltamogrammes cycliques sont presque rectangulaires avec un comportement pseudocapacitif. Cette réponse a déjà été signalée pour l'oxyde de manganèse amorphe comme matériau d'électrode dans les CE [114, 146,149]. Les valeurs de capacité spécifique mesurées pour les matières actives sont rapportées dans le Table V-3.

Pour le rapport 90/10, les trois matériaux ($\text{MnO}_{2\text{am}}-\phi\text{-C}$, $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ et $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$) ont la même forme et les valeurs des capacités sont similaires et en accord avec la capacité spécifique rapporté par l'oxyde de manganèse amorphe comme électrode composite (valeurs rapportées ; 100 à 200 F/g) [1,114].

Pour le rapport 50/50, des performances différentes sont identifiées pour chacun des trois matériaux étudiés. Dans le cas de $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$ le voltamogramme cyclique présente une forme rectangulaire avec une valeur de capacité spécifique de 54,8 F/g.

Pour MnO₂am-φ-C et MnO₂am + C-φ-NH₂ les valeurs de capacité sont environ sept fois plus élevées que dans le mélange simple, en plus, une amélioration de la forme rectangulaire de la VC, en particulier pour le matériau greffé, est clairement démontrée.

Pour MnO₂am + C-φ-NH₂, les fonctionnalités d'azote présents sur la surface du carbone sont capables d'améliorer la capacité spécifique par 1) une meilleure mouillabilité du carbone avec l'électrolyte et 2) une interaction renforcée entre les nanoparticules et MnO₂ et carbone grâce à une meilleure hydrophilicité du carbone [145].

Dans le cas de MnO₂am-φ-C, une valeur de capacité spécifique plus élevée ainsi qu'un voltamogramme cyclique plus rectangulaire est observée. Probablement, le pontage entre le carbone et MnO₂ améliore le transport des électrons entre les deux matériaux. L'absence de ce comportement pour le rapport 90/10 peut être liée à la faible quantité de carbone présente dans l'échantillon ; si seulement une petite partie de MnO₂ est ponté avec les particules de carbone, probablement son influence n'est pas sensible au total des performances électrochimiques des matériaux synthétisés.

Table V-3. Valeurs de capacités spécifiques et surfaces BET pour les échantillons à base d'oxyde de manganèse amorphe

Echantillon	C(F/g _{AM}) at 2 mV/s	C(F/g _{AM}) at 50 mV/s	BET (m ² /g)
90/10			
MnO ₂ am-φ-C	164	80	137
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	138	60	139
MnO ₂ am + C	153	85	125
50/50			
MnO ₂ am-φ-C	185	144	118
MnO ₂ am+C-φ-NH ₂	157	97	90
MnO ₂ am + C	55	18	70

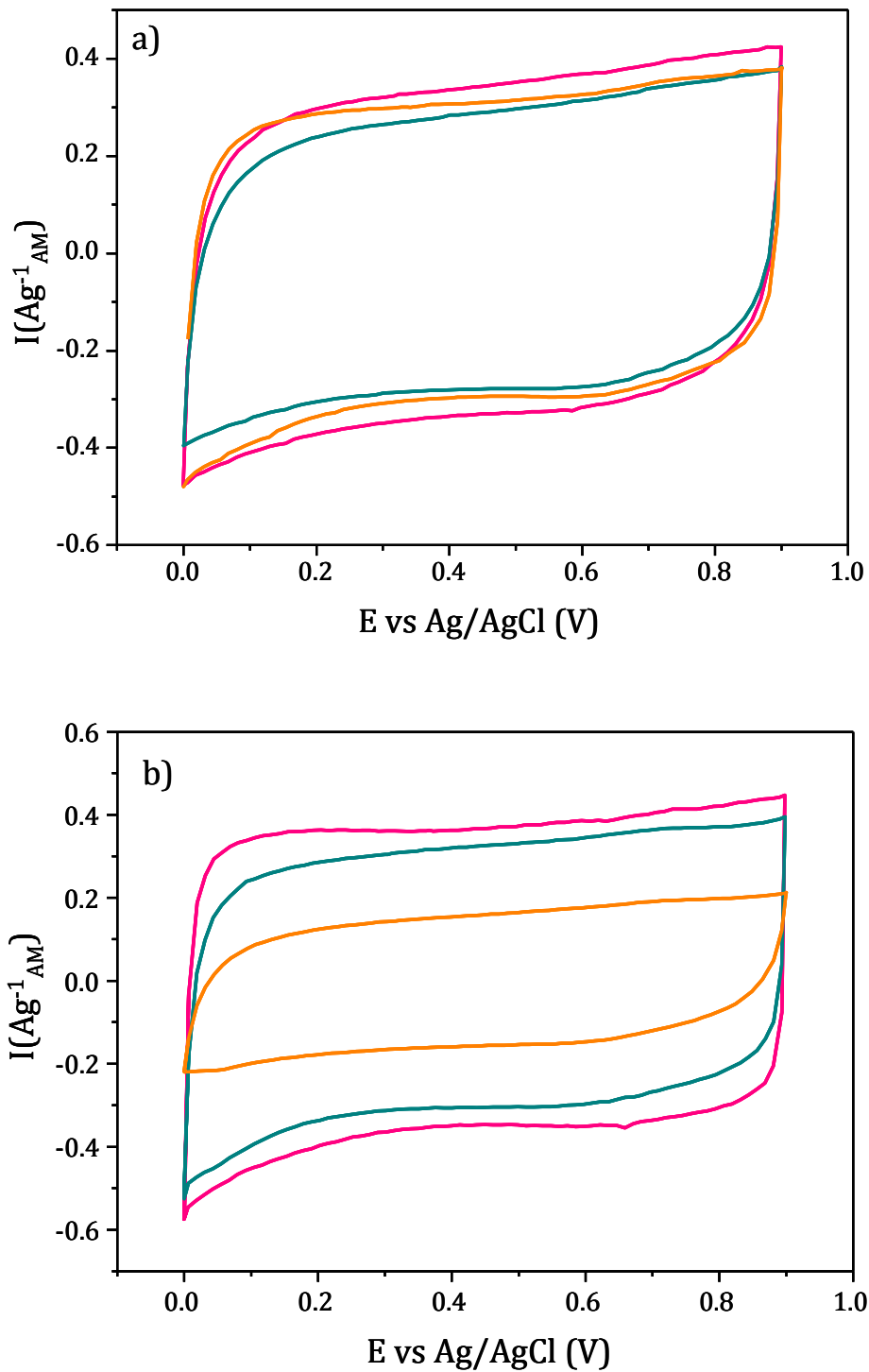


Figure V-10. Voltammétrie cycliques de (rose) MnO₂am- ϕ -Carbone, (vert) MnO₂am + Carbone- ϕ -NH₂ et (orange) MnO₂am + Carbone dans LiNO₃ 5M à 2 mV/s pour les rapports MnO₂am/C a) 90/10 et b) 50/50

La Figure V-11 présente les voltamogrammes cycliques de l'oxyde de manganèse amorphe/carbone avec des rapports 90/10 et 50/50 à 50 mV/s. Pour le rapport 90/10 (a), les réponses des matériaux sont déformées du comportement pseudocapacitif idéal, on note également une diminution des valeurs de capacité spécifique ; cela est dû à une certaine polarisation de l'électrode puisque les cycles de charge/décharge ne peuvent pas être réalisés pleinement à cette vitesse de balayage [65].

Dans le cas du rapport 50/50 (b), le mélange simple $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$ présente une perte importante dans sa valeur de capacité ainsi qu'une diminution dans la forme rectangulaire de sa VC. Pour $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C-}\phi\text{-NH}_2$ et $\text{MnO}_{2\text{am}}\text{-}\phi\text{-C}$, même si un écart par rapport à la forme rectangulaire des échantillons est montré, il y a une amélioration dans leurs réponses électrochimiques par rapport au mélange simple de $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C}$. Comme mentionné précédemment, pour l'électrode $\text{MnO}_{2\text{am}} + \text{C-}\phi\text{-NH}_2$, le carbone modifié par des groupes aminophenyle améliore le transfert de charge entre l'interface électrode/électrolyte [137] et en raison de la meilleure homogénéisation entre le $\text{MnO}_{2\text{am}}$ et le carbone, une plus grande quantité d'oxyde de manganèse participe au stockage de l'énergie, cela améliore ainsi les valeurs de capacités à vitesses de balayage élevées.

Parmi les trois échantillons cyclés à 50 mV/s, le matériau ponté ($\text{MnO}_{2\text{am}}\text{-}\phi\text{-C}$) présente la meilleure réponse ; la forme rectangulaire dans la VC est encore présente avec une valeur de capacité spécifique intéressante pour une électrode composite.

Par comparaison avec les échantillons de contrôle, l'amélioration du comportement de $\text{MnO}_{2\text{am}}\text{-}\phi\text{-C}$ à vitesses de balayage élevées semble être due au pontage chimique entre l'oxyde de manganèse et le carbone. Le couplage intime entre les particules est soupçonnée de diminuer la barrière de transfert de charge, facilitent le transfert d'électrons à travers l'électrode.

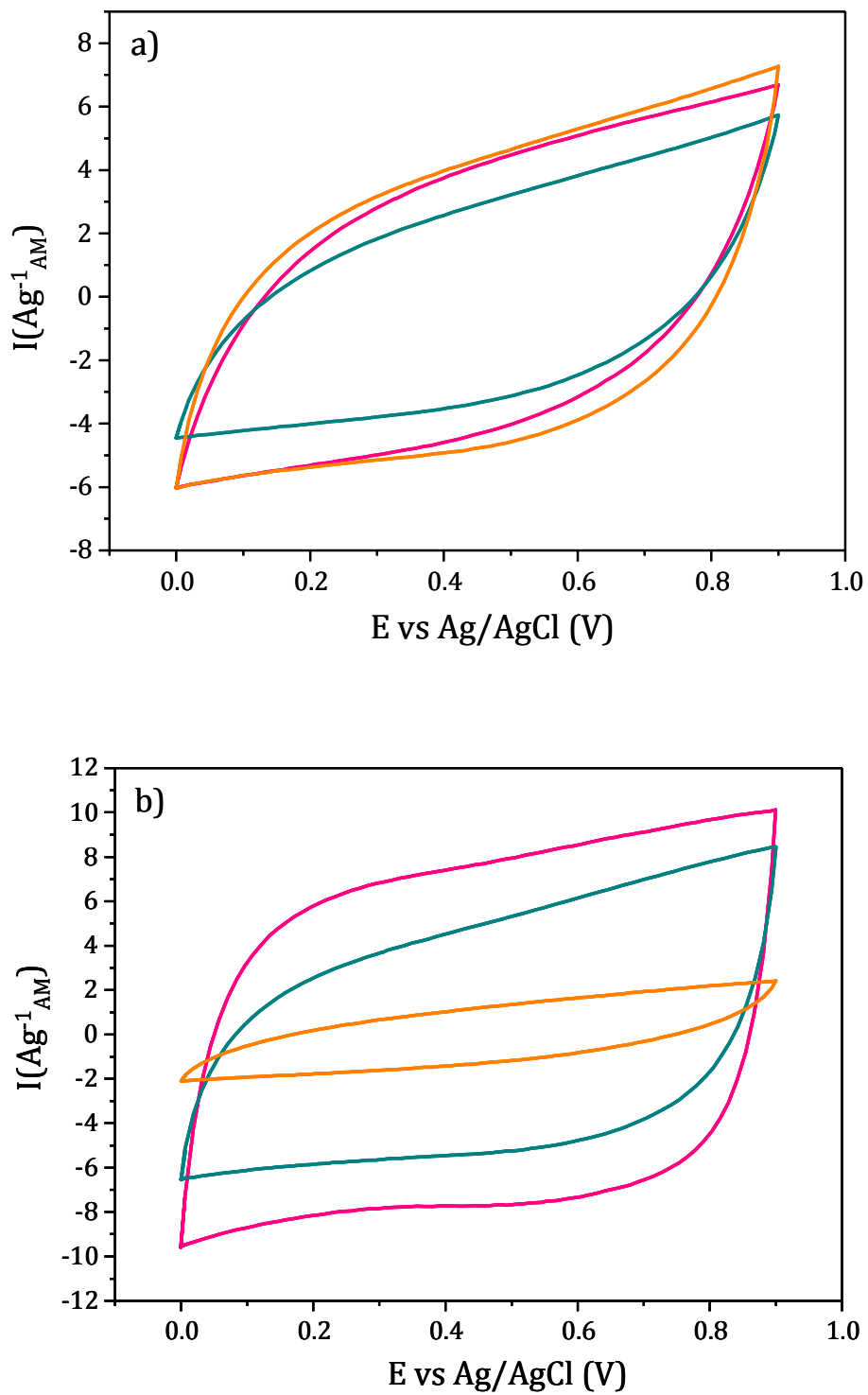


Figure V-11. Voltammétrie cycliques de (rose) MnO₂am- ϕ -Carbone, (vert) MnO₂am + Carbone- ϕ -NH₂ et (orange) MnO₂am + Carbone dans LiNO₃ 5M à 50 mV/s pour les rapports MnO₂am/C a) 90/10 et b) 50/50

La Figure V-12 montre l'effet de la vitesse de balayage dans la réponse de la capacité relative des électrodes à 90/10 et 50/50. Pour le rapport 90/10, le $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ ainsi comme les deux échantillons de contrôle ($\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ et $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$) suivent la même tendance de perte de capacité avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Dans le cas du rapport 50/50, $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ présente une amélioration importante de la capacité relative à l'égard de $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ et $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$. À 200 mV/s le matériau ponté conserve encore 53% de sa capacité relative, tandis qu'une électrode composite de carbone et MnO_2am ne retient que 14% de sa valeur initiale. Ce résultat est important car l'utilisation de MnO_2 comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs est définie en particulier par sa tenue à la vitesse de cyclage [114,138].

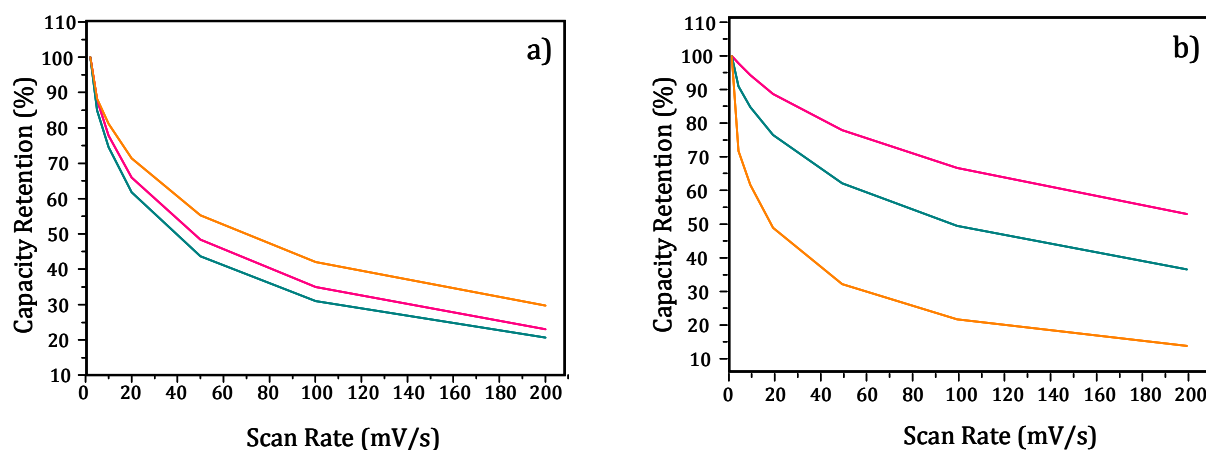


Figure V-12. Capacité relative de (rose) $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-Carbone}$, (vert) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}-\phi\text{-NH}_2$ et (orange) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}$ à différents vitesse de balayage pour les rapports $\text{MnO}_2\text{am}/\text{C}$ a) 90/10 et b) 50/50

La stabilité à long terme pour les électrodes composites composées à 90/10 et 50/50 à base de $\text{MnO}_2\text{am}/\text{carbone}$ a été étudiée (Figure V-13). Pour le rapport 90/10 (a), le $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ montre une bonne stabilité en cyclage avec une rétention de 95% de sa capacité spécifique initiale après 1000 cycles. Ce résultat indique la bonne stabilité électrochimique du matériau. Pour $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$, (a), la capacité augmente jusqu'à 123% de sa valeur initiale après environ 400 cycles. Après cette hausse, la capacité reste stable jusqu'à 1000 cycles. Cela montre que dans les conditions de cyclage établies, il n'y a pas de changements structuraux ou microstructuraux importants dans l'électrode, ce comportement a été déjà prévu pour les réactions pseudocapacitives [6546147148].

Pour $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$, (a), il y a une augmentation de la capacité spécifique au cours des 350 premiers cycles (124% de rétention de la capacité), puis par la suite, une légère baisse continue des valeurs de capacité est observée et après 1000 cycles, environ 106% de la capacité initiale est toujours présente. La chute des valeurs de capacité spécifique dans les électrodes à base de MnO_2 a été attribuée à 1) la lente dissolution de Mn dans l'électrolyte [46] et 2) à la stabilité mécanique de l'électrode au cours du cyclage [147,148].

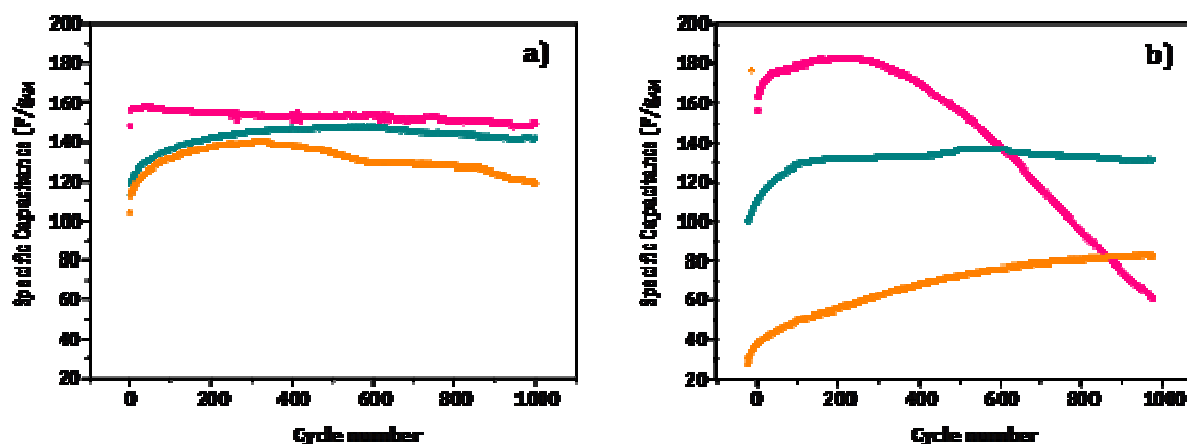


Figure V-13. Evolution de la capacité spécifique à travers le cyclage de (rose) $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-Carbone}$, (vert) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}-\phi\text{-NH}_2$ et (orange) $\text{MnO}_2\text{am} + \text{Carbone}$ à 10 mV/s pour les rapports $\text{MnO}_2\text{am}/\text{C}$ a) 90/10 et b) 50/50

La stabilité à long terme pour le rapport 50/50 est présentée à la Figure V-13b. Le $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ montre une augmentation de sa capacité initiale spécifique au cours des 120 premiers cycles, puis par la suite, la capacité reste stable (111% de la capacité initiale) jusqu'à 320 cycles et puis, une chute constante de la capacité est observé. Après 1000 cycles, seulement 38% de la capacité spécifique initiale est encore présente.

Comme le montrent les Figure V-13a et b, les échantillons de $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ suivent un comportement complètement différent au rapport 90/10 et 50/50. Pour essayer de comprendre ce phénomène, la stabilité à long terme pour différents rapports $\text{MnO}_2\text{am}/\text{carbone}$ est présentée ci-dessous et une explication possible sera donnée.

Dans le cas de $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}-\phi\text{-NH}_2$ à 50/50, une augmentation de la capacité spécifique est observée pendant les 130 premiers cycles avec 130% de la capacité spécifique initiale. Cette augmentation peut être due à la durée nécessaire pour

l'imprégnation totale de l'électrode par l'électrolyte. Les images MET montrent qu'il y a des particules de carbone qui ne sont pas complètement enrobées par les groupes aminophényle, cette observation est en accord avec l'augmentation de la capacité lors des premiers cycles attribuée à la mouillabilité totale de l'électrode avant la stabilisation du système. Après cette augmentation, la capacité reste relativement stable jusqu'à 1000 cycles (129% de la capacité initiale).

Pour $\text{MnO}_2\text{am} + \text{C}$, une augmentation constante de la capacité spécifique du premier cycle et le cycle 1000 est observée. Cet incrément est attribué à une meilleure mouillabilité de l'électrode au cours du cyclage qui se traduit par une plus grande implication du matériau d'électrode dans le stockage de charge et finalement en une augmentation des valeurs de capacités spécifiques.

La Figure IV-14 montre la stabilité en fonction du nombre de cycles de $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ avec les rapports 90/10; 80/20; 70/30 et 50/50. Pour les trois dernières proportions, le même comportement est observé: une première augmentation de la capacité spécifique, suivie par une stabilité et puis une chute constante de la capacité spécifique. Après 1000 cycles, la capacité de rétention des rapports 80/10, 70/30 et 50/50 sont de 71, 37 et 38 % respectivement.

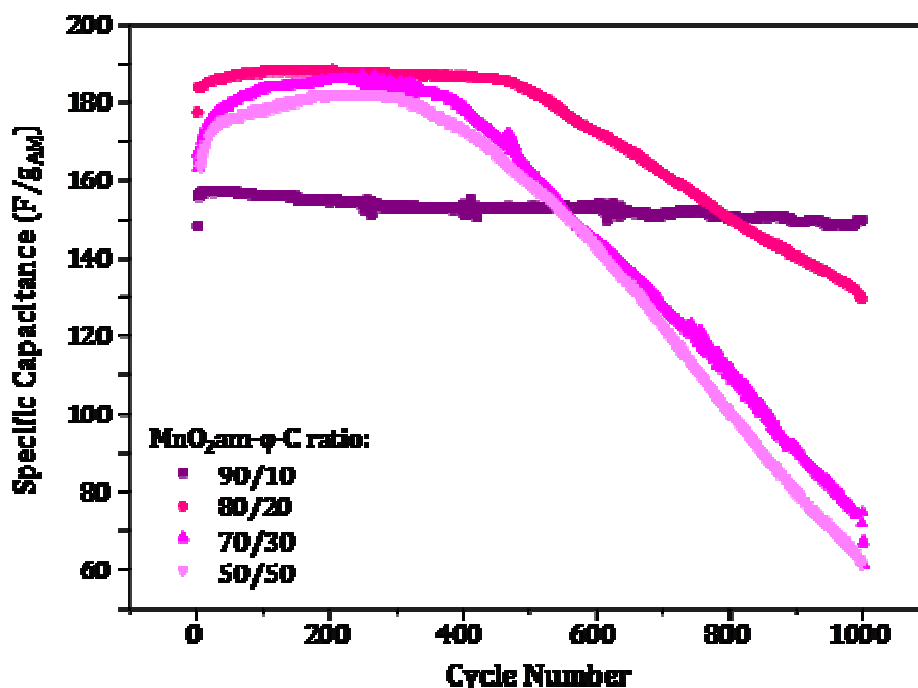


Figure IV-14. Evolution de la capacité spécifique a travers le cyclage de $\text{MnO}_2\text{am}-\phi\text{-C}$ à 10 mV/s pour les rapports a) 90/10 ; b) 80/20, c) 70/30 et d) 50/50

Ces résultats soulignent une tendance entre le rapport $\text{MnO}_2/\text{am}/\text{C}$ et la stabilité à long terme des matériaux pontés où la capacité spécifique diminue avec le cyclage dans l'ordre suivant $90/10 < 80/20 < 70/30 < 50/50$.

Les voltammogrammes cycliques de $\text{MnO}_2/\text{am}-\phi\text{-C}$, avant et après 1000 cycles sont présentés à la Figure V-15.

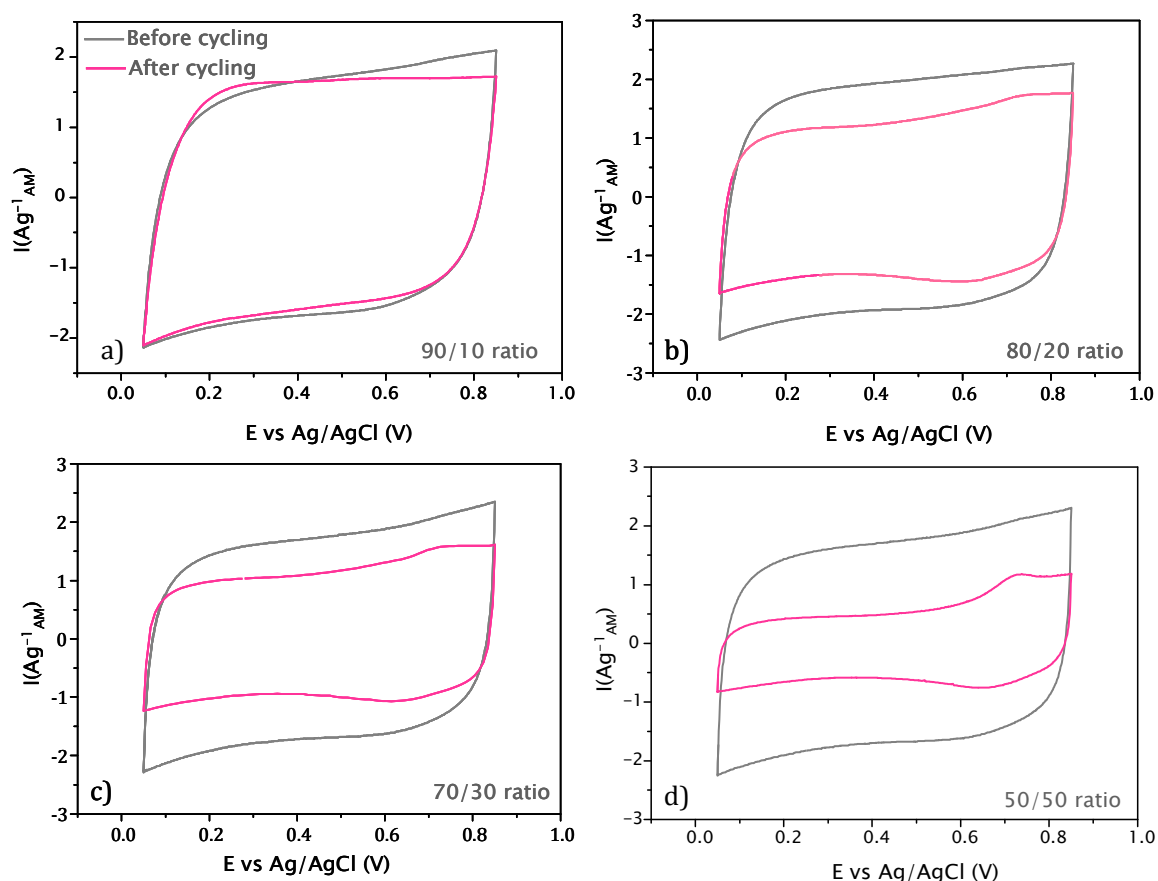


Figure V-15. Voltammétrie cycliques de $\text{MnO}_2/\text{am}-\phi\text{-C}$ pour les pour les rapports a) 90/10 ; b) 80/20, c) 70/30 et d) 50/50 à 10 mV/s dans LiNO_3 5M (rose) avant et (gris) après cyclage

Dans le cas du rapport 90/10, même si une baisse de capacité de stockage de charges après 1000 cycles est observée, la réversibilité de l'électrode reste constante pendant toute la durée de vie, ce qui suggère que la perte de capacité au cours du cyclage est causée par une dissolution partielle de l'électrode de MnO_2/am dans l'électrolyte par une réaction de dismutation [10].

Pour les autres rapports, après 1000 cycles, un signal électrochimique anodique et cathodique centré à 0,7 et 0,6 V respectivement est observé. L'intensité du signal augmente selon les rapports 80/20 < 70/30 < 50/50. Pang et ses collègues [10] suggèrent que le changement dans la forme du signal observé en VC d'une électrode après un long cyclage peut être expliqué par une dégradation structurale ou chimique de l'électrode. Ces changements structuraux peuvent induire une nouvelle structure cristallographique que permet l'intercalation, ce qui se traduit par une signature électrochimique avec des signaux redox dans les voltamogrammes cycliques. Cela peut expliquer la stabilité de cyclage médiocre des matériaux avec une perte de capacité prononcée.

Pour établir les causes de cette perte de capacité, différentes approches ont été analysés :

Tout d'abord, précédemment, les spectres XPS et les données de l'EAA ont démontré que le processus de pontage de l'oxyde de manganèse et du carbone amorphe apporte quelques changements dans la chimie de surface $\text{MnO}_{2\text{am}}$ en raison de la liaison covalente entre le matériau et aussi, pour l'utilisation de tert-butyle nitrites comme agent réducteur (il est important de se rappeler que le tert-butyle nitrite est en mesure de réduire Mn (IV) présent dans le $\text{MnO}_{2\text{am}}$ en Mn (III)). La modification de la composition de la surface peut entraîner la perte de stabilité du réseau de MnO_2 et donc diminuer sa stabilité électrochimique.

Deuxièmement, Pognon et ses collègues [90], ont suggéré que les molécules organiques greffés sur les surfaces de carbone par la chimie de diazonium, peuvent souffrir de la dégradation au cours du cyclage à long terme. Dans ce cas, si la multicouche observée sur le matériau d'électrode avant cyclage est affectée, les petites particules de $\text{MnO}_{2\text{am}}$ (qui sont plus sensibles aux variations de surface) pourraient être libérées ou encore souffrir d'inhibition électrochimique, ce qui entraînerait une perte importante de capacité. L'augmentation de la perte de capacité (50/50 > 70/30 > 80/20 > 90/10) fait suite à une plus grande quantité de particules $\text{MnO}_{2\text{am}}$ pontées de particules de carbone ; la tendance observée pour la perte de capacité spécifique est en accord avec cette explication.

Ici, l'influence dans les propriétés électrochimiques du pontage chimique entre les particules de carbone et le MnO_2 am a été présentée. Il semble que le contact intime entre le matériau actif et l'additif conducteur améliore le transport d'électrons à travers le matériau d'électrode, ce qui signifie une meilleure capacité de puissance. En termes de cyclage à long terme, les résultats montrent un affaiblissement de la capacité spécifique à travers le cyclage pour MnO_2 am- ϕ -C qui peut être due à l'instabilité de la couche organique avec la perte de particules de MnO_2 . La perte de la capacité au cours du cyclage semble être directement liée à la quantité de particules MnO_2 am et carbone pontés.

Pour le mélange MnO_2 am + C- ϕ - NH_2 , une amélioration dans le comportement électrochimique est liée à des groupes azotés situés à la surface des particules de carbone.

Chapter VIII – Bibliography

- ¹ T. Brousse, M. Toupin, L. Athouël, O. Crosnier, D. Bélanger. **Crystalline MnO₂ as Possible Alternative to Compounds in Electrochemical Capacitors.** *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A2171
- ² Y. Hou, Y. Cheng, J. Liu. **Desing and Synthesis of Hierarchical MnO₂ Nanospheres/Carbon Nanotubes/Conducting Polymer Ternary Composite for High Performance Electrochemical Electrodes.** *Nano Lett.* 10 (2010) 2727
- ³ Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang et al. **Progress of Electrochemical Capacitor Electrode materials: A review.** *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4889
- ⁴ V. Obreja. **On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Materials- A Review.** *Physica E* 40 (2008) 2596
- ⁵ P. Simon, Y. Gogotsi. **Materials for Electrochemical Capacitors.** *Nature Materials* 7 (2008) 845
- ⁶ J. Jiang, A. Kucernak. **Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization.** *Electrochimica Acta* 47 (2004) 2381
- ⁷ R. Kötz, M. Carlen. **Principles and Applications of Electrochemical Capacitors.** *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483
- ⁸ J. Long. **Current Status and Future Research Opportunities for Electrochemical Capacitors: Relevance for Naval and Civilian Applications.** *Naval Research Laboratory. NRL/MR/6170--08-9119*
- ⁹ A. Burke. **Ultracapacitors: why, how, and where is the technology.** *J. Power Sources* 91 (2000) 37
- ¹⁰ S. Pang, M. Anderson, T. Chapman. **Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide.** *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 444
- ¹¹ B. Conway. **Electrochemical Supercapacitors; Scientific Fundamentals and Technological Applications** *Kluwer Academic/ Plenum Publishers.* 1999
- ¹² J. Long. **Basic Research Needs for Electrical Energy Storage. Report of the Basic Energy Science Workshop on Electrical Energy Storage.**
- ¹³ X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu et al. **Effect of Aqueous Electrolytes in the Electrochemical Behaviors of Supercapacitors Based on Hierarchically Porous Carbons.** *Journal of Power Sources* 216 (2012) 290
- ¹⁴ D. Wei, T. Ng. **Application of Room Temperature Ionic Liquids in Flexible Supercapacitors.** *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1996
- ¹⁵ M. Anouti, E. Couadou, L. Timperman, H. Galiano. **Protic Ionic Liquid as Electrolyte for High-Densities Electrochemical Double Layer Capacitors with Activated Carbon Electrode Material.** *Electrochimica Acta* 64 (2012) 110

-
- ¹⁶ C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari *et al.* **Safe, High-Energy Supercapacitors Based on Solvent Free Ionic Liquid Electrolytes.** *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1575
- ¹⁷ C. Portet, Z. Yang, Y. Korenblit, Y. Gogotsy *et al.* **Electrical Double-Layer Capacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolyte.** *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) A1
- ¹⁸ B. Conway, W. Pell. **Double-layer and Pseudocapacitance types of Electrochemical Capacitors and their Applications to the Development of Hybrid Devices.** *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (2003) 637
- ¹⁹ A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. **Carbon Properties and their Role in Supercapacitors.** *Journal of Power Sources* 157 (2006) 27
- ²⁰ P. Simon, A. Burke. **Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More.** *The Electrochemical Society Interface Spring* (2008) 38
- ²¹ E. Frackowiak, F. Beguin. **Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors.** *Carbon* 39 (2001) 937
- ²² X. Zhao, H. Tian, M. Zhu, K. Tian *et al.* **Carbon Nanosheets as the Electrode Material in Supercapacitors.** *Journal of Power Sources* 194 (2009) 1208
- ²³ J. Chimiola, G. Yushin, Y. Gogotsy, C. Portet *et al.* **Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less than 1 Nanometer.** *Science* 313 (2006) 1760
- ²⁴ T. Tsuda, C. Hussey. **Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids.** *The Electrochemical Society Interfac.* Spring (2007) 42
- ²⁵ K. Shukla, S. Sampath, K. Vijayamohanan. **Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries.** *Curr. Sci.* 79 (2000) 1656
- ²⁶ A. Shukla, A. Banerjee, M. Ravikumar, A. Jalajakshi. **Electrochemical Capacitors: Technical Challenges and Prognosis for Future Markets.** *Electrochimica Acta* (2012) Article in Press
- ²⁷ K. Naoi, P. Simon. **New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors.** *The Electrochemical Society Interface Spring* (2008) 34
- ²⁸ X. Liu, P. Pickup. **Ru oxide/carbon fabric Composites for Supercapacitors.** *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 231
- ²⁹ S. Trasatti. **Effect of the Nature of the Metal on the Dielectric Properties of Polar Liquids at the Interface with Electrodes. A Phenomenological Approach.** *J. Electroanal. Chem.* 123 (1981) 121
- ³⁰ H. Kim, B. Popov. **Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide/Carbon Nanocomposite Supercapacitors Prepared by a Colloidal Method.** *Journal of Power Sources* 104 (2002) 52
- ³¹ T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, *et al.* **Nanostructured Transition Metal Oxides for Aqueous Hybrid Electrochemical Supercapacitors.** *Appl. Phys.* A82 (2006) 599
- ³² C. Lokhande, D. Dubal, O. Joo. **Metal Oxide Thin Films Based Supercapacitors.** *Current Applied Physics* 11 (2011) 255

-
- ³³ A. Fisher, K. Pettigrew, D. Rolinson, R. Stroud *et al.* **Incorporation of Homogeneous, Nanoscale MnO₂ within Ultraporous Carbon Structure Via Self-Limiting Electroless Deposition: Implications For Electrochemical Capacitors.** *Nano Letters* 7 (2007) 281
- ³⁴ K. Xie, J. Lie, Y. Lai, W. Lu *et al.* **Highly Ordered Iron Oxide Nanotubes Arrays as Electrodes for Electrochemical Energy Storage.** *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 657
- ³⁵ N. Nagarajan, I. Zhitomirsky. **Cathodic Electrosynthesis of Iron Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors.** *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 1399
- ³⁶ N. Wu, S. Wang, C. Han, D. Wu *et al.* **Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous Electrolytes.** *Journal of Power Sources* 113 (2003) 173
- ³⁷ H. Lee, J. Goodenough. **Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V₂O₅ · nH₂O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution.** *Journal of Solid State Chemistry* 148 (1999) 81
- ³⁸ R. Reddy, R. Reddy. **Porous Structure Vanadium Oxide Electrode Material for Electrochemical Capacitors.** *Journal of Power Sources* 156 (2006) 700
- ³⁹ D. Choi, G.E. Blomgren, and P.N. Kumta. **Fast and Reversible Surface Redox Reactions in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors.** *Advanced Materials* 18 (2006) 1178
- ⁴⁰ C.M. Ghimbeu, E. Raymundo-Piñero, P. Fioux, F. Béguin *et al.* **Vanadium Nitride/Carbon Nanotube Nanocomposites as Electrodes for Supercapacitors.** *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 13268
- ⁴¹ S. Dong, X. Chen, L. Gu, X. Zhou *et al.* *Chen, Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 835
- ⁴² D. Choi, P.N. Kumta. **Synthesis and Characterization of Nanostructured Niobium and Molybdenum Nitrides by a Two-Steps Transition Metal Halide Approach.** *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011) 2371
- ⁴³ G. Snook, P. Kao, A. Best. **Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes.** *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1
- ⁴⁴ M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi. **Polymer-based Supercapacitors.** *Journal of Power Sources* 97 (2001) 812
- ⁴⁵ E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota *et al.* **Supercapacitors Based on Conducting Polymers/ Nanotubes Composites.** *Journal of Power Sources* 153 (2006) 413
- ⁴⁶ R. Reddy, R. Reddy. **Sol-Gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors.** *Journal of Power Sources* 124 (2003) 330
- ⁴⁷ X. Tang, Z. Liu, C. Zhang, Z. Yang *et al.* **Synthesis and Capacitive Property of Hierarchical Hollow Manganese Oxide Nanospheres With Large Specific Surface Area.** *Journal of Power Sources* 193 (2009) 939
- ⁴⁸ H. Lee and J. Goodenough. **Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte.** *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220
- ⁴⁹ J. Wei, N. Nagarajan, I. Zhitomirsky. **Manganese Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors.** *Journal of Materials Processing Technology* 186 (2007) 356
-

-
- ⁵⁰ D. Belanger, T. Brousse, J. Long. **Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors.** *Electrochemical Society Interface* 17 (2008) 49
- ⁵¹ E. Liu, X. Meng, R. Ding, J. Zhou *et al.* **Potentiodynamical co-Deposited Manganese Oxide/Carbon Composite for High Capacitance Electrochemical Capacitors.** *Materials Letters* 61 (2007) 3486
- ⁵² M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue. **Anodic Deposition of Layered Manganese Oxide Into a Colloidal Crystal Template for Electrochemical Supercapacitors.** *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1154
- ⁵³ C. Hu, C. Wang. **Nanostructured and Capacitive Characteristics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition.** *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A1079
- ⁵⁴ H. Zhang, G. Cao, Z. Wang, Y. Yang *et al.* **Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotubes Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage.** *Nano Letters* 8 (2008) 2664
- ⁵⁵ F. Moser, L. Athöuel, O. Crosnier, F. Favier *et al.* **Transparent Electrochemical Capacitor Based on Electrodeposit MnO₂ Thin Film Electrodes and Gel-Type Electrolyte.** *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1259
- ⁵⁶ M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger. **Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor.** *Chem Mater.* 16 (2004) 3184
- ⁵⁷ L. Athouel, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Belanger, T. Brousse. **Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte.** *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 7270
- ⁵⁸ O. Ghodbane, J. Pascal, F. Favier. **Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors.** *ACS Applied Materials and Interfaces* 1 (2009) 1130
- ⁵⁹ G. Wang, B. Zhang, Z. Yu, M. Qu. **Manganese Oxide/MWNTs Composite Electrodes for Supercapacitors.** *Solid State Ionics* 176(2005)1169
- ⁶⁰ Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang *et al.* **Graphene and Nanostructured MnO₂ Composite Electrodes for Supercapacitors.** *Carbon* 49 (2011) 2917
- ⁶¹ J. Drofienik, M. Gaberscek, R. Dominiko, F. Poulsen *et al.* **Cellulose as Binding Material in Graphitic Anodes for Li Ion Batteries: A Performance and Degradation Study.** *Electrochimica Acta* 48 (2003) 883
- ⁶² S. Lee, J. Kim, S. Chen, P. Hammond *et al.* **Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors.** *ACS Nano* 4 (2010) 3889
- ⁶³ Y. Lee, C. Fournier, J. Pascal, F. Favier. **Mesoporous Carbon-Manganese Oxide Composites as Negative Electrode Material for Supercapacitor.** *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 167
- ⁶⁴ V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei. **Synthesis and Electrochemical Characterizations of Amorphous Manganese Oxide and Single Walled Carbon Nanotubes Composites as Supercapacitors Electrode Materials.** *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 827
-

-
- ⁶⁵ M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger. **Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide.** *Chem. Mater.* 14 (2002) 3946
- ⁶⁶ S. Devaraj, N. Munichandraiah. **Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on its Electrochemical Capacitance Properties.** *Journal of Phys. Chem C.* 112 (2008) 4406
- ⁶⁷ C. M. Julien, M. Massot, C. Poinignon. **Lattice Vibrations of Manganese Oxides Part I. Periodic Structures.** *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 689
- ⁶⁸ Y. Ding, W. Shen, S. Sithambaram, S. Gomez et al. **Synthesis and Catalytic Activity of Cryptomelane-Type Manganese Dioxide Nanomaterials Produced by a Novel Solvent-Free Method.** *Chem. Mater.* 17 (2005) 5382
- ⁶⁹ S. Ching, J. Roark, **Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane.** *Chem. Mater* 9 (1997) 750
- ⁷⁰ D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrain, J. Jolivet. **Morphology Control of Cryptomelane Type MnO₂ Nanowires by Soft Chemistry. Growth Mechanism in Aqueous Medium.** *Chem. Mater* 19 (2007) 5410
- ⁷¹ J. Luo, S. Suib. **Preparative Parameters, Magnesium Effects, and Anion Effects in the Crystallization of Birnessite.** *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10403
- ⁷² M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura, L. Athouël, O. Crosnier, T. Brousse. **Framework Doping of Cobalt into Layered Manganese Oxide for Improved Capacitive Behaviour.** *216th ECS Meeting* (2009)
- ⁷³ T. Breton, D. Bélanger. **Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of In Situ Generated Diazonium Cations.** *Langmuir* 24 (2008) 8711
- ⁷⁴ C. Saby, B. Ortiz, G. Champagne, D. Bélanger. **Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups.** *Langmuir* 13 (1997) 6805
- ⁷⁵ M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson J.M. Saveant. **Covalent Modification of Carbon Surfaces by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced From Electrochemical Reduction of Diazonium Salts.** *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 5883
- ⁷⁶ M. Toupin, D. Bélanger. **Thermal Stability Studied of Aryl Modified Carbon Black by In-Situ Generated Diazonium Salts.** *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394
- ⁷⁷ S. Baranton, D. Bélanger. **Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations.** *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24401
- ⁷⁸ D. Bélanger, J. Pinson. **Electrografting; A Powerful Method for Surface Modification** *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3995
- ⁷⁹ C. Combellas, D. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson et al. **Steric Effect in the Reaction of Aryl Radicals on Surfaces.** *Langmuir* 25 (2009) 28
- ⁸⁰ J. Lehr, B. Williamson, B. Flavel, A. Downard. **Reaction on Gold Substrate with Diazonium Salts in Acidic Solution at Open-Circuit Potential.** *Langmuir* 25 (2009) 13503
-

-
- ⁸¹ O. Ghodbane, G. Chamoulaud, D. Bélanger. **Chemical Reactivity of 4-bromophenyl Modified Glassy Carbon Electrode.** *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 254
- ⁸² M. Toupin, D. Bélanger. **Spontaneous Functionalization of Carbon Black by Reaction with 4-Nitrophenyldiazonium Cations.** *Langmuir* 24 (2008) 1910
- ⁸³ J. Lyskawa, A. Grondein, D. Bélanger. **Chemical Modifications of Carbon Powders with Aminophenyl and Cyanophenyl Groups and a Study of Their Reactivity.** *Carbon* 48 (2010) 1271
- ⁸⁴ Y. Liu, R. McCreery. **Reactions of Organic Monolayers on Carbon Surfaces Observed with Unenhanced Raman Spectroscopy.** *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 11254
- ⁸⁵ J. Bahr, J. Yang, D. Kosynkin, M. Bronikowski. **Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduciton of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode.** *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536
- ⁸⁶ M. Stewart, F. Maya, D. Kosynkin, S. Dirk. **Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules Onto Si, GaAs, and Pd Surfaces From Aryldiazonium Salts.** *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 370
- ⁸⁷ S. Maldonado, T. Smith, R. Williams, S. Morin *et al.* **Surface Modification of Indium Tin Oxide Via Electrochemical Reduction of Aeyldiazonium Cations.** *Langmuir* 22 (2006) 2884
- ⁸⁸ F. Podvorica, F. Kanoufi, J. Pinson, C. Combellas. **Spontaneous Grafting of Diazoates on Metals.** *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2164
- ⁸⁹ N. Griffete, F. Herbst, J. Pinson, S. Ammar, C. Mangeney. **Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals Using Aryl Diazonium Salts Chemistry.** *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1646
- ⁹⁰ G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Bélanger. **Performance and Stability of Electrochemical Capacitors Based on Anthraquinone Modified Activated Carbon.** *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4117
- ⁹¹ K. Kalinathan, D. DesRoches, X. Liu, P. Pickup. **Anthraquinone Modified Carbon Fabric Supercapacitors with Improved Energy and Power Densities.** *Journal of Power Sources* 181 (2008) 182
- ⁹² C. Martin, O. Crosnier, R. Retoux, D. Bélanger. **Chemical Coupling of Carbon Nanotubes and Silicon Nanoparticles for Improve Negative Electrode Performance in Lithium-Ion Batteries.** *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 3524
- ⁹³ M. Rajeswaran, T. Blanton, D. Giesen, D. Withcomb *et al.* **Azine Bridge Silver Coordination Polymers: Power X-Ray Diffraction Route to Crystal Structure Determination of Silver Benzotriazole.** *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1053
- ⁹⁴ <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=135> 02-04-12 15h30
- ⁹⁵ <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>
- ⁹⁶ <http://epswww.unm.edu/xrd/xrdbasics.pdf>
- ⁹⁷ <http://www.xraydiffrac.com/xraydiff.html>
- ⁹⁸ [xrdbasics.pdf](#)
-

-
- ⁹⁹ Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer and Joseph Michael. Third Edition. Springer, 2003
- ¹⁰⁰ http://www.sjsu.edu/people/anastasia.micheals/courses/MatE143/s1/SEM_GUIDE.pdf
- ¹⁰¹ <http://www.formatex.org/microscopy3/pdf/pp568-575.pdf>
- ¹⁰² <http://www.dur.ac.uk/resources/research/publicity/TransmissionElectronMicroscopyPrint.pdf>
- ¹⁰³ L. Reimer, H. Kohl. **Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation.** Springer (2008)
- ¹⁰⁴ <http://www.stanford.edu/group/snl/tem.htm>
- ¹⁰⁵ XPS-Center for Microanalysis of Materials Frederick Seitz Materials Research Laboratory University of Illinois at Urbana-Champaign
- ¹⁰⁶ http://www.casaxps.com/help_manual/XPSInformation/IntroductiontoXPS.htm
- ¹⁰⁷ Vincent Fernandez. **Initiation théorique aux spectroscopies électroniques de surface XPS-UPS-Auger.** Formation Thématique d'Ecole Doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)
- ¹⁰⁸ **Metler Combines Thermal Analysis Systems: Recording Vacuum Thermoanalyzer Gives Simultaneous Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis.** *Chem. Eng. News* 42 (1964) 52
- ¹⁰⁹ I. Barsukov, M. Gallego, J. Doninger. **Novel Materials for Electrochemical Power Sources- Introduction of PUREBLACK® Carbons.** *Journal of Power Sources* 153 (2006) 288
- ¹¹⁰ A. Kannan, A. Menghal, I. Barsukov. **Gas Diffusion Layer Using a New Type of Graphitized Non-Carbon PUREBLACK® for Proton Exchange Membrane Fuel Cells.** *Electrochemistry Communication* 8 (2006) 887
- ¹¹¹ H. Wang, Y. Hu. **Effect of Oxygen Content on Structures of Graphite Oxide.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6132
- ¹¹² S. Ching, K. Krukowska, S. Suib. **A New Synthetic Route to Todorokite-Type Manganese Oxides.** *Inorganica Chimica Acta* 294 (1999) 123
- ¹¹³ A. Gaillot, B. Lanson, V. Drits. **Structure of Birnessite Obtained for Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature.** *Chem. Mater* 17 (2005) 2959
- ¹¹⁴ S. Ching, E. Welsh, S. Hughes, A. Bahadoor. **Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of Microporous Manganese Oxides.** *Chem. Mater.* 14 (2002) 1292
- ¹¹⁵ J. Long, R. Stroud, D. Rolinson. **Controlling the Pore-Solid Architecture of Mesoporous, High Surface Area Manganese Oxides with the Birnessite Structure.** *Journal of Non-crystalline Solids* 285 (2001) 288
- ¹¹⁶ M. Zaki, M. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari. **Thermochemistry of Manganese Oxides in Reactive Gases Atmospheres: Probing Redox Compositions in the Decomposition Course $MnO_2=MnO$.** *Thermochimica acta* 303 (1997) 171
-

-
- ¹¹⁷ M. Chigane, M. Ishikawa. **Manganese Oxide Thin Film Preparation by Potentiostatic Electrolyses and Electrochromism.** *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 2246
- ¹¹⁸ D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. Jolivet. **Design of Hierarchical Core-Corona Architectures of Layered Manganese Oxide by Aqueous Precipitation.** *Chem.Mater.* 20 (2008) 6140
- ¹¹⁹ X. Yang, Y. Makita, Z. Liu, K. Sakane, K. Ooi. **Structural Characterization of Self-Assembled MnO₂ Nanosheets from Birnessite Manganese Oxide Single Crystals.** *Chem. Mater* 16 (2004) 5581
- ¹²⁰ R. DeGuzman, Y. Shen, E. Neth, S. Suib *et al.* **Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure.** *Chem. Mater.* 6 (1994) 815
- ¹²¹ J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol *et al.* **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.** *Physical Electronics Inc.* (1995)
- ¹²² J. Liu, Y. Son, J. Cai, X. Shen *et al.* **Size Control, Metal Substitution, and Catalytic Application of Cryptomelane Nanomaterials Prepared Using Cross-Linking Reagents.** *Chem. Mater.* 16 (2004) 276
- ¹²³ F. Schurz J. Bauchert, T. Merker, T. Shleid *et al.* **Octahedral Molecular Sieves of the Type K-OMS-2 with Different Particle Sizes and Morphologies: Impact on the Catalytic Properties in the Aerobic Partial Oxidation of Benzyl Alcohol.** *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 42
- ¹²⁴ S. Lee, J. Kim, S. Chen, P. Hammond *et al.* **Carbon Nanotube/Manganese Oxide Ultrathin Film Electrodes for Electrochemical Capacitors.** *ACS Nano* 4 (2010) 3889
- ¹²⁵ A. Iyer, J. Del-Pilar, C. King'ondeu, E. Kissel *et al.* **Water Oxidation Catalysis Using Amorphous Manganese Oxides, Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) and Octahedral Layered (OL-1) Manganese Oxide Structures.** *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6474
- ¹²⁶ **EC-Lab V 10.18**
- ¹²⁷ H. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athöuel, Y. Dandeville *et al.* **Electrolytes for Hybrid Carbon-MnO₂ Electrochemical Capacitors.** *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7479
- ¹²⁸ Z. Li, S. Dai. **Surface Functionalization and Pore Size Manipulation for Carbons of Ordered Structure.** *Chem. Mater.* 17 (2005) 1717
- ¹²⁹ K. Kangasniemi, D. Condit, T. Jarvi. **Characterization of Vulca Electrochemical Oxidized Under Simulated PEM Fuel Cell Conditions.** *J.Electrochem Society* 151 (2004) E125
- ¹³⁰ M. Strano, C. Dyke, M. Usrey, P. Barone *et al.* **Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization.** *Science* 301 (2003) 1519
- ¹³¹ C. Banks, T. Davies, G. Wildgoose, R. Compton. **Electrocatalysis at Graphite and Carbon Nanotube Modified Electrodes: Edge-Plane Sites and Tube Ends are the Reactive Sites.** *Chem. Commun* (2005) 829
- ¹³² Y. Inada, T. Sugata, K. Ozutsumi, S. Funahashi. **Solvation Structures and Kinetics of Solvent Exchange Reactions of the Manganese (II) Ion in Six Nitriles as Studied by X-Ray Diffraction, EXAFS, and NMR Techniques.** *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1886

-
- ¹³³ E. Lebègue, L. Madec, T. Brousse, J. Gaubicher *et al.* **Modification of Activated Carbon Based on Diazonium Ions In Situ Produced from Aminobenzene Organic Acid Without Addition of Other Acid.** *Journal of Material Chemistry* 21 (2011) 12221
- ¹³⁴ A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé *et al.* **Study of the Spontaneous Formation of Organic Layers on Carbon and Metal Surfaces From Diazonium Salts.** *Surface Science* 600 (2006) 4801
- ¹³⁵ J. Miller, P. Simon. **Fundamentals of Electrochemical Capacitor Design and Operation.** *The Electrochemical Society Interface* Spring (2008) 31
- ¹³⁶ G. Lota, B. Grzyb, H. Mashnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak. **Effect of Nitrogen on Carbon Electrode on the Supercapacitor Performance.** *Chemical Physics Letters* 404 (2005) 53
- ¹³⁷ J. Kim, S. Park. **Effect of Nitrogen-Containing Groups on Enhanced Capacitive Behaviors of Multi-Walled Carbon Nanotubes.** *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2184
- ¹³⁸ G. Lota, K. Lota, E. Frackowiak. **Nanotubes Based Composites Rich in Nitrogen for Supercapacitors Applications.** *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1828
- ¹³⁹ E. Jeong, M. Jung, S. Cho, S. Lee *et al.* **Surface and Electrochemical Properties of Amino Fluorinated Activated Carbon.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 377 (2011) 243
- ¹⁴⁰ E. Frackowiak, G. Lota, J. Machinkowski, F. Béguin. **Optimisation of Supercapacitors Using Carbons With Controlled Nanotexture and Nitrogen Content.** *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2209
- ¹⁴¹ Morrison y Boyd. **Química Organica.** PEARSON
- ¹⁴² M. Sereydych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Lu, T. Bandozsz. **Surface Functional Groups of Carbons and the Effects on Their Chemical Character, Density and Accessibility to Ions on Electrochemical Performance.** *Carbon* 46 (2008) 1475
- ¹⁴³ O. Ghodbane, J. Pascal, B. Fraisse, F. Favier. **Structural In Situ Study of the Thermal Behaviour of Manganese Dioxide Materials: Toward Selected Electrode Materials for Supercapacitors.** *ACS Applied Materials and Interfaces* 2 (2010) 3493
- ¹⁴⁴ C. Ramirez-Castro, L. Torres-Gonzalez. **Synthesis and Characterization of Cryptomelane for Use in Electrochemical Capacitors.** *ECS Transactions* 15 (2008) 91
- ¹⁴⁵ P. Brooksby, A. Downard. **Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification Via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions.** *Langmuir* 20 (2004) 5038
- ¹⁴⁶ T. Brousse, M. Toupin, D. Bélanger. **A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor Using a Mild Aqueous Electrolyte.** *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A614
- ¹⁴⁷ Y. Hsieh, K. Lee, Y. Lin, N. Wu *et al.* **Investigation on Capacity Fading of Aqueous $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Electrochemical Capacitor.** *Journal of Power Sources* 177 (2008) 660
- ¹⁴⁸ V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin. **Determination of the Specific Capacitance of Conducting Polymer/Nanotubes Composite Electrodes Using Different Cell Configuration.** *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2499
-

¹⁴⁹ T. Brousse, D. Bélanger. **A Hybrid Fe₃O₄-MnO₂ Capacitor in Mild Aqueous Electrolyte.**
Electrochemical and Solid State Letters 6 (2003) A244