

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**Synthèse des nouveaux matériaux à base des polymères organométalliques pour électrode de
supercondensateur**

THÈSE PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE DU

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR

Najmeddine Ferhi

JUIN 2024

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Pierre Bénard

Nom du directeur de recherche

Directeur de recherche

Ramzi Zarrougui

Nom du codirecteur de recherche

Codirecteur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Prof. Pierre Bénard

Nom du directeur de recherche

Directeur de recherche

Prof. Ramzi Zarrougui

Nom du codirecteur de recherche

Codirecteur de recherche

Prof. Jaques Goyette

Nom du président de jury

Président de jury

Prof. Mihaela Cibian

Nom de l'évaluateur interne ou externe

Évaluateur interne

Noureddine Raouafi

Nom de l'évaluateur externe

Évaluateur externe

Sommaire

Le monde est confronté à une transition énergétique provoquée par les conséquences néfastes de l'utilisation des énergies fossiles sur l'environnement, et motivée par les progrès significatifs des technologies de production et de stockage des énergies propres. Désormais, des sources d'énergies renouvelables et propres, telles que l'énergie éolienne et solaire commencent à devenir compétitives. Cependant, leur nature intermittente requiert la mise en place de nouvelles méthodes et moyens de stockage de l'énergie électrique en vue de son utilisation future. Parmi les dispositifs de stockage d'énergie électrique, nous nous intéresserons, dans cette thèse, aux supercondensateurs qui sont appelés à jouer un rôle important pour le stockage et la gestion de l'énergie. Il s'agit d'un composant électronique capable de stocker de l'énergie électrostatiquement et/ou au moyen de réactions d'oxydoréduction rapides et réversibles.

Cette thèse repose sur la synthèse, la caractérisation et l'étude de divers matériaux basés sur les polymères organométalliques en tant qu'électrodes alternatives pour les supercondensateurs. Les travaux de cette thèse ont mené à la publication de trois articles scientifiques. Le premier se porte sur le MOF-808, et propose une stratégie novatrice consistant à créer des défauts dans sa structure afin d'intégrer de la polyaniline, pour améliorer la conductivité du MOF-808. La génération de défauts évite l'obstruction des pores du MOF, notamment à un rapport MOF : PANI de 60:1, ce qui se traduit par une nette amélioration des performances du MOF-808.

Le deuxième article explore l'impact de la morphologie cristalline du MOF IRH-2 sur ses performances électrochimiques, que ce soit lors de son utilisation en tant que matériau individuel ou en combinaison avec la polyaniline. Cette étude met en lumière l'influence significative de la morphologie cristalline sur les performances électrochimiques du MOF IRH-2.

Le troisième article se concentre sur la synthèse d'un nouveau polymère de coordination, le KCu-Cy, sous forme de cristaux libres ou fixés sur un substrat en mousse de nickel. Cette étude révèle que le MOF synthétisé sur le substrat de nickel affiche des améliorations

notables en termes de comportement électrochimique par rapport au film préparé à partir des cristaux libres.

Dans l'ensemble, ces articles contribuent à enrichir notre compréhension de l'utilisation des polymères organométalliques en tant que matériaux d'électrode pour les supercondensateurs. Ils offrent de nouvelles avenues pour améliorer leurs performances électrochimiques et apportent ainsi une contribution significative à la recherche sur le stockage d'énergie électrique dans le contexte de la transition énergétique.

Mots-clés : Polymères de coordinations organométalliques, Polyaniline, Stratégie de créations de défauts, conductivité électrique, blocage des pores, capacité spécifique, taille de pores, zirconium, MOF-808, D-MOF-808, IRH-2, IRH-2-O, IRH-2-ESBP, morphologie cristalline, taille des cristaux, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique, KCuCy, cuivre, cyamelurate, liant organique, agent conducteur.

Summary

The world is undergoing an energy transition due to the negative impact of our use of fossil fuels on the environment, as well as to significant advances in clean energy technologies. Nowadays, intermittent renewable and clean sources of energy such as wind and solar are competitive. However, the utilization of these energies for the energy transition requires the development of new methods and means for storing electrical energy for future use. Among the electrical energy storage devices, the supercapacitor stands out as an innovative means for short term energy storage. It is an electronic component capable of storing electrical energy electrostatically and/or through fast and reversible redox reactions. This technology offers crucial prospects for efficient electrical energy storage, thereby contributing to addressing the challenges associated with the global energy transition.

This thesis is based on the synthesis, characterization, and study of various materials based on organometallic polymers as potential electrodes for supercapacitors. It is divided into three distinct articles. The first article focuses on MOF-808, introducing an innovative strategy involving the deliberate creation of defects in its structure. This approach paves the way for the integration of polyaniline, aimed at improving the conductivity of MOF-808. The generation of defects avoids pore obstruction in MOF, especially at a MOF: PANI ratio of 60:1, resulting in a significant enhancement of MOF-808's performance.

The second article explores the impact of the crystal morphology of MOF IRH-2 on its electrochemical performance whether used as an individual material or in combination with polyaniline. This study highlights the significant influence of crystal morphology on the electrochemical performance of MOF IRH-2.

The third article focuses on the synthesis of a new coordination polymer, KCu-Cy, in the form of free crystals or attached to a nickel foam substrate. This study reveals that MOF synthesized on the nickel substrate exhibits notable improvements in electrochemical behavior compared to the film prepared from free crystals.

Overall, these articles contribute to enriching our understanding of the use of organometallic polymers as electrode materials for supercapacitors. They provide insights into approaches to enhance their electrochemical performance and, thus, make a valuable contribution to research in electrical energy storage in the context of the energy transition.

Keywords: Organometallic coordination polymers, Polyaniline, Defect creation strategy, electrical conductivity, pore blocking, specific capacitance, pore size, zirconium, MOF-808, D-MOF-808, IRH-2, IRH-2 -O, IRH-2-ESBP, crystal morphology, crystal size, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, KCuCy, copper, cyamelurate, organic binder, conductive agent.

Table des matières

Sommaire	ii
Summary	iv
Liste des figures	ix
Liste d'abréviation, sigles et acronymes	xi
Contributions importantes	xv
Remerciement	xvii
Chapitre I : Introduction générale.....	xix
I.1. Introduction	1
I.2. Objectifs des travaux et présentation de la structure de la thèse	5
I.2.1 Objectifs	5
I.2.2. Présentation de la structure de la thèse	6
Chapitre II : Les supercondensateurs	7
II.1. Condensateur conventionnel et condensateur électrochimique	8
II.2. Les supercondensateurs	9
II.2.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique	10
II.2.2. Les supercondensateurs "pseudo-capacitifs"	11
II.2.3. Les supercondensateurs hybrides	11
II.3. Fonctionnement du supercondensateur et différents mécanismes de charge \décharge	12
II.3.1. Processus faradiques	12
II.3.2. Processus non faradiques.....	12
Chapitre III : Matériaux pour les supercondensateurs	13
III.1. Introduction	14
III.2. Les matériaux carbonés	19
III.2.1. Charbon actif (CA).....	21
III.2.2. Les Nanotubes de carbone	24
III.2.3. Graphene	26
III.3. Les oxydes métalliques	30
III.3.1 Oxyde de ruthénium (RuO ₂)	32
III.3.2. Oxyde de Nickel	32
III.3.3. Oxyde de Cobalt (Co ₃ O ₄).....	34
III.3.4. Oxydes de fer (Fe ₂ O ₃ et Fe ₃ O ₄)	36

III.3.5. Oxyde de Manganèse (MnO ₂)	36
III.4. MXENES (Carbures de métaux de transition 2D)	38
III.5. Polymères conducteurs (PCs)	41
III.5.1. Polyaniline (PANI)	44
III.5.2. Polypyrrole (PPy)	45
III.5.3. PolyThiophene (PTh)	47
III.5.4. Polyindole (PIn).....	49
III.6. Les réseaux organométalliques « Metal Organic Frameworks »	50
III.6.1. MOF vierges.....	53
III.6.2. Carbones nanoporeux dérivés de MOF.....	57
III.6.3. Oxydes métalliques dérivés de MOF	61
III.7. Électrodes à base de composite MOF pour supercondensateurs	64
III.7.1. MOF@polymère conducteur.....	65
III.7.2. MOF@oxydes/hydroxydes métalliques	67
III.7.3. Nanocomposites MOF@NTC (Nanotubes de Carbon)	71
III.7.4. Nanocomposites MOF@graphène	74
Chapitre IV : Méthodologie.....	79
IV.1. Choix des matériaux et critères pris en compte	80
IV.1.1. MOF-808 défectueux (D-MOF-808)	80
IV.1.2. IRH-2 (Institut de Recherche sur l'Hydrogène-2)	81
IV.1.3. KCu-Cy (PotassiumCuivre-Cyamelurate)	82
IV.1.4. PANI (Polyaniline).....	82
IV.2. Caractérisations et techniques d'analyses	83
IV.2.1. Diffractométrie aux rayons X	84
IV.2.2. Diffractométrie aux rayons X sur poudre.....	85
IV.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	85
IV.2.4. Spectrophotométrie d'absorption Ultraviolet-Visible	86
IV.2.5. Voltamétrie cyclique	87
IV.2.6. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	87
IV.2.7. Spectroscopie photoélectrique X (XPS).....	88
IV.3. Article I : Matériaux composites organométalliques MOF-808- défectueux@polyaniline pour électrodes de supercondensateur à haute capacité de rétention	89
IV.3.1. Introduction.....	90

IV.3.2. Objectifs	90
IV.3.3. Contribution générale des auteurs	91
IV.3.4. Résumé article I.....	92
IV.3.5. Conclusion	93
IV.4. Article II : Effet de la morphologie des cristaux sur les performances électrochimiques des matériaux composites IRH-2 et IRH-2/PANI pour électrodes de supercondensateurs	94
IV.4.1. Introduction.....	94
IV.4.2. Objectifs	95
V.4.3. Contribution générale des auteurs	96
IV.4.4. Résumé article II.....	96
IV.4.5. Conclusion	98
IV.5. Article III : Performances électrochimiques améliorées dans les supercondensateurs grâce aux électrodes à structure organométallique Cu-Cy	99
IV.5.1. Introduction.....	99
IV.5.2. Objectifs	100
IV.5.3. Contribution générale des auteurs	100
IV.5.4. Résumé article III.....	100
IV.5.5. Conclusion	102
Chapitre V : Conclusion	104
Références bibliographiques :	107
Appendice 1 Article I.....	155
Appendice 2 Article 2	165
Appendice 3 Article 3	177
Annexe 1 Informations supplémentaires de l'article I	206
Annexe 2 Informations supplémentaires de l'article II	224
Annexe 3 Informations supplémentaires de l'article III	236

Liste des figures

Figure 1. Consommation de combustibles fossiles inaltérés – Scénario d'évolution des politiques¹	1
Figure 2. Jalon principal de l'électrification proposé par la comité génération énergie ⁴	3
Figure 3. Schéma simplifié d'un condensateur conventionnel au cours de son cycle de recharge¹⁹	9
Figure 4. Schéma d'un supercondensateur EDLC en recharge	10
Figure 5. Schéma descriptif des deux électrodes d'un pseudo condensateur à base de nanoparticules d'oxydes de Nickel dopé sur les nanotubes de carbones.²⁶	11
Figure 6. Schémas représentant le mécanisme de stockage de charge d'un EDLC : (a) état déchargé, (b) état chargé et (c) le circuit électrique simplifié équivalent à un EDLC avec deux condensateurs (C1 et C2) en série avec une résistance (Ri) de l'électrolyte³⁵	15
Figure 7. Illustration schématique du mécanisme d'un pseudo-condensateur de base³¹	16
Figure 8. Différentes structures de nanomatériaux carbonés.⁵⁵	23
Figure 9(a) Illustration synthétique du charbon actif dérivé des déchets de thé et de sa progression d'activation, (b) Images SEM du charbon actif, (c) Performance électrochimique des électrodes synthétisées : CV, GCD et stabilité cyclique.⁵⁴	24
Figure 10. La structure de SWCNT et MWCNT ⁶⁸	26
Figure 11. Préparation d'oxyde de graphène réduit (RGO) par réduction d'oxyde de graphène (GO).⁷⁴	30
Figure 12. (a) Illustration schématique de la synthèse de fibres hybrides rGO/CNT, (b,c) courbes CV à différents angles de torsion, (d,e) profils GCD d'appareils connectés simples et en série (parallèles). (f) Diagramme de Rangone, (d) Images numériques d'une LED-lite par le supercondensateur.⁸⁴	30
Figure 13. Mécanismes de stockage de charge dans les électrodes à base de NiO.⁹⁴	34
Figure 14. Représentation schématique des électrodes de supercondensateur à base de MXenes et de leur mécanisme de stockage d'énergie électrochimique.¹³⁶	40
Figure 15. (a, b) Photographie de l'appareil asymétrique CP/PANI et (c) LED rouge allumée par l'appareil, (d) Illustration schématique du processus de charge/décharge, (e,f) Activité électrochimique de l'appareil : CV et Courbes GCD, (g) courbe de Ragone pour dispositif à semi-conducteurs⁸⁴	44
Figure 16. (a) Voie schématique du dispositif en sandwich PPy/PVA/H2SO4-PPy (PHP), (b) Les images numériques de l'hydrogel PVA/H2SO4 (PH), qui présentent les performances de douceur ; (c) Les photos numériques de l'hydrogel PHP, (d, e) les courbes GCD à différents états de flexion et de torsion.¹⁶³	47
Figure 17. (a) Structures chimiques de PEDOT : PSS et cellulose, (b) Images de solutions dispersées ((i) PEDOT : PSS, (ii) CNFs, et (iii) PEDOT : PSS/CNF), (c) Schéma de principe de PEDOT : Fabrication composite PSS/CNFs, (d) image numérique de la flexibilité du film	

synthétisé, (e-h) Performance électrochimique et affichage de la LED éclairée avant et après le pliage du film. ¹⁷³	49
Figure 18. Schéma explicatif de formations des réseaux organométalliques	51
Figure 19. Échelle temporelle des événements marquants pour les électrodes SC's à base du MOFs. ¹⁸⁶	52
Figure 20. Schéma de la structure du MOF-867 et sa démonstration expérimentale en tant que matériau d'électrode amélioré (par exemple, par rapport au graphène vierge et au charbon actif) ²¹⁶	56
Figure 21. (a) Schéma de la synthèse de NPC à partir d'un Zn-MOF. (b) Illustration d'un supercondensateur symétrique fabriqué à l'aide de NPC dérivés de MOF. La cellule de supercondensateur symétrique a été fabriquée à l'aide de deux électrodes de NPC ayant des capacités de charge similaires. Les électrodes étaient séparées par un électrolyte sans séparateur. ²³¹	59
Figure 22. Schéma de la conversion d'un Co-ABTC en agrégats poreux de Co_3O_4 et ses performances électrochimiques. ²⁴⁷	62
Figure 23. (a) Illustration schématique du dispositif SC à semi-conducteurs flexible PANI-ZIF-67-CC. (b-d) Photographies optiques du dispositif SC à semi-conducteurs flexible fabriqué sous (b) normal, (c) plié et (d) état tordu. (e) Photographie d'une diode électroluminescente (DEL) rouge alimentée par les trois SC connectés en série. ²⁶⁰	66
Figure 24. Application du CNP dérivé de ZIF-8 dans un supercondensateur hybride MOF/oxyde métallique : (a) courbes CV pour l'électrode hybride NPC/ MnO_2 et (b) tracé de Ragone du supercondensateur assemblé et comparaison des performances de l'appareil avec d'autres matériaux. ²⁷¹	68
Figure 25. Schéma illustrative de la synthèse du nanocages de Co_3O_4 / NiCo_2O_4 . ²⁷⁴	70
Figure 26. (a) Modèles schématiques (à gauche) et circuits équivalents (à droite) montrant une diffusion facile des ions pour l'électrode collier C-ZIF-8@MWCNT par rapport à celle du C-ZIF-8, et (b) Relations entre Z_{Re} et la fréquence pour celles-ci électrodes et les droites ajustées autour des coefficients de Warburg. ²⁸⁷	73
Figure 27. Exemple de composite CNP (dérivé du ZIF-8 dopé-N)/NTC comme matériau d'électrode pour supercondensateurs. (a) Schéma du mécanisme de transport de charge dans l'électrode et (b) Image SEM du composite. ²⁸⁹	74
Figure 28. Schéma du dopage du Ni dans un hybride MOF-5/RGO. ²⁹⁶	76

Liste d'abréviation, sigles et acronymes

- 2D: Bidimensionnel
- α , δ , γ , λ et β : alpha, delta, gamma, lambda et beta
- 0D: zéro dimension
- 1D: unidimensionnel
- 3D: tridimensionnel
- A/g: Ampere par gramme
- Acide phosphorique
- Acide sulfurique
- Amino-BDC : amino-Benzene-1,4-dicarboxylic acid
- Argon (Ar)
- Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC)
- Benzene-1,4-dicarboxylic acid (BDC)
- Bi_2O_3 : Bismuth (III) oxide
- C: capacité
- CA: charbon actif
- $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$: centimètre au carré par Volt par seconde
- CNP: carbon nano poreux
- CO_2 : dioxyde de carbone
- Co_3O_4 : tetraoxyde de tricobalt
- CoO: oxide de Cobalt
- CMG: chemical modified graphene
- CVD: Chemical Vapour Deposition
- Cu, Ni, Co, Fe, Al, Zn, Mo et Sn: cuivre, Nickel, cobalt, fer, aluminium, zinc, molybdène et étain
- Cu_2O : oxyde de cuivre(I)
- CuO: oxyde de cuivre(II)
- DTP: distribution de taille de pores

- DMF: diméthyl formamide
- EDLC: electric double layer capacitor
- Fe₂O₃: oxyde de fer (III)
- Fe₃O₄: tétraoxyde de trifer
- FeO: oxyde de fer
- f/g: farad par gramme
- F: Farad
- GE: Graphene expansé
- GO: Graphene Oxyde
- GPa: Giga Pascale
- H⁺, Li⁺, Na⁺ et K⁺: cation hydrogène, lithium, sodium et potassium
- H₂O: oxyde de dihydrogène (l'eau)
- H₃PO₄: acide phosphorique
- HAB: hexa-aminobenzène
- HMS: hexagonal mesoporous silice
- HOPG: Highly oriented pyrolytic graphite
- ICP: Intrinsically Conducting Polymer
- In₂O₃: oxyde d'indium (III)
- IrO₂: Oxyde de Iridium
- KCl: chlorure de potassium
- KOH: hydroxyde de potassium
- LDH: hydroxyde double en couches
- LIB: lithium Ion Battery
- m² g⁻¹: mètre au carré par gramme
- mF cm²: millifarad centimètre au carré
- mV/s: milliVolt par seconde
- MCM-48: Mobil Composition of Matter-48
- MHCF: hexacyanoferrate de manganèse

- MWCNT: multiwalled carbon nanotube
- Na₂SO₃: sulfite de sodium
- Na₂SO₄: sulfate de sodium
- N: Nitrogène
- N₂: Azote
- NTC: nanotube de carbone
- O: Oxygène
- OH⁻: Ion Hydroxyde
- OM: oxyde métallique
- PAN: 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol
- PANI: polyaniline
- PC: pseudo condensateur
- PF: Polyfurane
- PG: Peta joule
- PH: Potentiel hydrogène
- Pin: polyindole
- PMMA: polymethyl methacrylate
- POM's: polyoxométalates
- PPV: polyphénylène vinylène
- PPy: polypyrolle
- QD: quantum dots
- rGO: reduced graphene oxide
- RuO₂: Dioxyde de Ruthénium
- SC: supercondensateur
- SiC: Silicium Carbide
- SSA: Specific surface area
- SSD: solide-state drive
- SWCNT: single walled carbon nanotube

- T: Téra Pascale
- Ti_3C_2 : carbure de titanium
- TiO_2 : Dioxyde de titane
- UPS: uninterruptible power supply
- VC: voltamétrie cyclique
- V/s: Volt par seconde
- V_2O_5 : oxyde de vanadium(V)
- Vol: Volt
- W/Kg: watt/Kilogramme
- Wh/Kg: wattheure par kilogramme
- WO_3 : Trioxyde de tungstène
- °C: degré Celsius
- nm: nanomètre

Contributions importantes

➤ Publications scientifiques

Au cours de mes quatre années de doctorat à l'Université du Québec à Trois-Rivières, j'ai eu l'opportunité de contribuer de manière significative à plusieurs travaux de recherche couvrant divers axes. Mon engagement s'est concrétisé par la publication de deux articles en tant que premier auteur, et je viens de soumettre mon troisième article.

Au total, j'ai contribué à neuf articles, dont trois en tant que premier auteur, soulignant ma participation active et mon engagement dans la recherche universitaire. Ces expériences de collaboration diversifiées ont enrichi mon parcours académique et renforcé ma présence au sein de la communauté scientifique. Les articles auxquels j'ai contribué au cours de mon parcours académique sont :

1. Essalhi, M., Ferhi, N., & Abidi, A. (2024). Theoretical investigation of hydrogen sulfide capture from methane binary mixture using s-heptazine-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Modeling*, 30(3), 79.
2. Zarrougui, R., Ferhi, N., Raouafi, N., Hamzaoui, A. H., & Messaoudi, S. (2024). Advanced Uranium Removal with Pure, Nonfluorinated Ionic Liquids: Fine-Tuning Hydrophilic and Hydrophobic Properties for Enhanced Selectivity. *Inorganic Chemistry*.
3. Zarrougui, R., Ferhi, N., Rahali, S., Messaoudi, S., Hamzaoui, AH. Investigating the Influence of Physical and Chemical Properties of New Non-Fluorinated Ionic Liquids on Uranium Extraction Mechanisms. (soumis).
4. Ferhi, N., Essalhi, M., & Zarrougui, R. (2024). Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes. *ChemPhysChem*, e202300822.
5. Ferhi, N., Essalhi, M., & Zarrougui, R. (2023). Effect of Crystal Morphology on Electrochemical Performances of IRH-2 and IRH-2/PANI Composite for Supercapacitor Electrodes. *ACS omega*, 8(46), 43708-43718.
6. Essalhi, M., Mohan, M., Dissem, N., Ferhi, N., Abidi, A., Maris, T., & Duong, A. (2023). Two different pore architectures of cy. amelurate-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ capture under ambient conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10(3), 1037-1048.

7. Narimani, A., Kordnejad, F., Kaur, P., Trivedi, J., Najmeddine, F., Hemmati, M., & Duong, A. (2023). Synthesis and preparation of poly (AM-co-AMPS)/GO nanocomposites hydrogel as a rheology modifier and fluid loss controller for use in oil well cementing. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 44(9), 1738-1749.
8. Dissem, N., Ferhi, N., Maris, T., & Duong, A. (2022). Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni (II) and Zn (II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1254, 132317.
9. Ferhi, N., Desalegn Assresahegn, B., Ardila-Suarez, C., Dissem, N., Guay, D., & Duong, A. (2022). Defective metal–organic framework-808@ polyaniline composite materials for high capacitance retention supercapacitor electrodes. *ACS Applied Energy Materials*, 5(1), 1235-1243.
10. Dissem, N., Essalhi, M., Ferhi, N., Abidi, A., Maris, T., & Duong, A. (2021). Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies. *Dalton Transactions*, 50(25), 8727-8735.

Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma famille, en particulier mes précieux parents Abdelaziz Hamdani et Hafsia Ferhi, frères, sœurs et ma femme Rahma Younsi, pour leur soutien indéfectible, leurs encouragements et les sacrifices qu'ils ont consentis tout au long de mon parcours. Leur présence dans ma vie a été l'un des piliers essentiels de mon succès, et je n'aurais jamais pu réaliser mes rêves sans leur amour et leur soutien constants.

Au cours de ma formation académique, j'ai eu le privilège de rencontrer de nombreuses personnes qui m'ont apporté leur aide, partagé leur savoir, prodigué des conseils précieux et offert une orientation inestimable. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers tous les enseignants et professeurs qui ont eu un impact sur mon apprentissage. En particulier, je souhaite adresser mes plus chaleureux remerciements à Maîtresse Hela Khmila, Professeure Saida Ezzin et Professeur Khaled Boujlel pour leur enseignement et leur encadrement exceptionnels.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mon précédent directeur de thèse, le Professeur Adam Duong, pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse au Canada et pour les conseils inestimables qu'il m'a prodigués tout au long de ma collaboration avec lui. De même, je remercie sincèrement mon directeur de thèse actuel, le Professeur Pierre Bénard, d'avoir accepté de superviser mon travail et de prendre la relève du Professeur Duong. Mes remerciements s'étendent également à mon co-directeur, le Professeur Ramzi Zarrougui, pour son soutien scientifique et son encadrement.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers tous mes collaborateurs, notamment le Dr. Carolina Ardela-Suarez, Birhanu Desalegn Assresahegn, le Professeur Daniel Guay, Nour Dissem et Mohamed Essalhi, dont les contributions à mes travaux de recherche ont été inestimables.

Je souhaite remercier chaleureusement l'ensemble du personnel de l'UQTR, en particulier Mr. Le Doyen des études, François Millaire, les Professeurs Marc Beauregard et Benoit Daoust, pour avoir assuré le bon déroulement de mon parcours académique, même dans les moments les plus difficiles.

Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude envers tout le personnel de l'IRH, en particulier Mr. Raphael Gervais-Lavoie et Mme. Marie-Ève Marchant-Lamarche. Mes remerciements vont également à Mme. Agnès Lejeune et Mme. Kéziah Milette pour leurs efforts inlassables dans les analyses au microscope électronique à balayage et au microscope électronique en transmission.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous mes anciens collègues de travail dans l'industrie pharmaceutique Said, dont Moncef Hammemi, Walid Hammemi et Basma Guesmi, ainsi que dans la pharmacie Jean Coutu de la rue Barkoff, notamment Tanya Deschênes et Sylvie Dénomés. Je profite également de cette occasion pour exprimer ma gratitude envers mes collègues de travail dans la pharmacie Grégoire Arakelian, notamment Jiaofa Paré, Lyne Lebel, Lixandra Moya Garcia, Millie Pratte, Patricia Blanchette, France Baril, Vanessa Chayer, David Désilets, Pierre-David Thibault, Simon Cyrenne et Alexandre Lacerte. Votre soutien et votre amitié ont été précieux tout au long de mon parcours, et je suis reconnaissant de vous avoir à mes côtés.

Chapitre I :

Introduction

générale

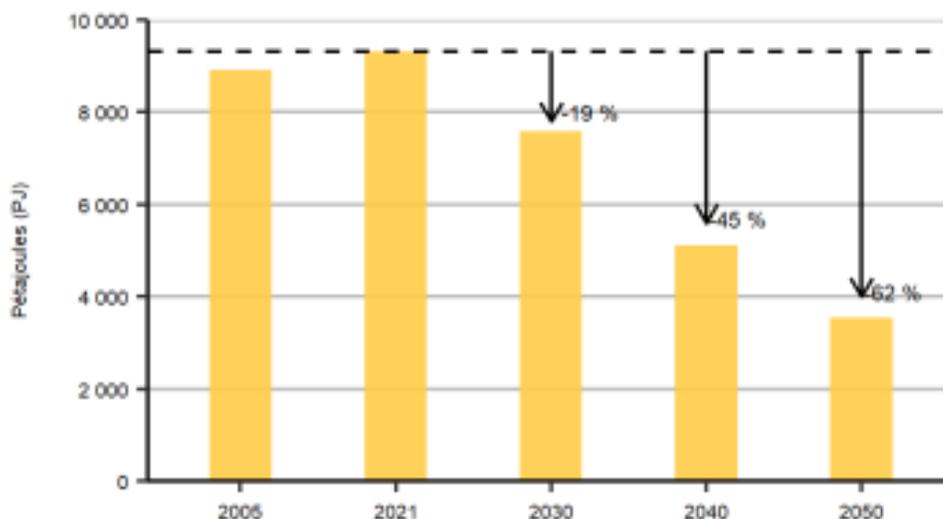
I.1. Introduction

L'humanité est confrontée à un défi majeur dû à la demande croissante en énergie, à la pénurie d'énergie et à la pollution environnementale. Depuis le siècle dernier, l'énergie est devenue un enjeu crucial avec d'importantes répercussions sur la société et la géopolitique.¹

La consommation mondiale d'énergie augmente rapidement en raison de la croissance démographique et du développement des pays émergents. Les prévisions indiquent que d'ici 2030, le monde aura besoin de deux fois plus d'énergie qu'actuellement.² L'approvisionnement mondial en énergie repose principalement sur des combustibles fossiles non renouvelables tels que le charbon, le gaz naturel et le pétrole, qui sont en voie d'épuisement rapide.³

Selon le rapport de l'Office national de l'énergie de 2021, le Canada consomme près de 10 000 PJ de carburants fossiles.¹ Cette forte consommation entraîne des émissions de CO₂, de SO₂ et de NO_x qui ont un impact néfaste sur l'environnement. Pour cette raison, le Canada cherche à réduire sa dépendance aux combustibles fossiles de 62 % d'ici 2050.¹

Figure 1. Consommation de combustibles fossiles inaltérés – Scénario d'évolution des politiques¹



En 2017, le gouvernement du Canada a initié le projet Génération Énergie, une initiative nationale visant à engager un dialogue ouvert et inclusif avec les parties prenantes, les experts et les citoyens canadiens pour imaginer un avenir à faibles émissions de carbone

pour le Canada sur une génération.⁴ S'appuyant sur les résultats de ce dialogue, le ministre des Ressources naturelles cherche à répondre à quatre questions essentielles : i) comment devrait être configuré l'avenir énergétique à long terme du Canada ? ii) Quels objectifs générationnels devrions-nous viser ? iii) Quelles valeurs devraient guider nos décisions ? iv) Quelles sont les différentes voies possibles à suivre et comment tracerons-nous notre parcours ? En conséquence, le gouvernement du Canada a adopté et soutient la transition énergétique en cours à l'échelle mondiale.⁴

La transition énergétique offre une opportunité significative pour le Canada, car elle peut renforcer le pays, atténuer les effets des changements climatiques et redéfinir notre rôle dans un monde en évolution. Elle implique le passage des combustibles fossiles vers des sources d'énergie renouvelables dans le but de réduire les émissions de CO₂. Pour réussir cette transition vers un avenir à faibles émissions de carbone, il est essentiel de procéder à des changements profonds et fondamentaux dans notre manière de produire, de stocker et d'utiliser l'énergie au Canada. Les nouvelles technologies de stockage de l'énergie joueront un rôle essentiel dans les futurs réseaux électriques qui s'appuieront sur une diversité de sources d'énergie, y compris des sources intermittentes telles que l'énergie solaire et éolienne.⁴

Un élément clé de la transition énergétique est l'électrification du secteur de l'énergie, et le Canada vise à faire de l'électricité propre la principale source d'approvisionnement énergétique du pays d'ici 2050 (l'électricité représente actuellement 20% de l'approvisionnement énergétique total en 2021).⁴ Dans le cadre du projet Génération Énergie, plusieurs objectifs d'électrification ont été définis :⁴ i) Réduction de l'intensité carbone : d'ici 2030, le Canada vise à ce que 90% de l'électricité soit produite à partir de sources sans émissions, et d'ici 2050, presque 100% de l'électricité sera d'origine sans émissions. ii) Électrification des transports : Les objectifs d'électrification des transports comprennent la vente de 30% de véhicules électriques d'ici 2030, la mise en place d'un réseau national de bornes de recharge, la connexion des navires dans les ports à des installations d'alimentation à quai, et l'utilisation de sources d'énergie sans émissions pour les nouveaux services de transport en commun d'ici 2025. iii) Recherche accrue sur le stockage d'énergie : d'ici 2030, le Canada vise à être reconnu comme un centre mondial de développement et de déploiement de technologies de stockage d'énergie. iv) Satisfaction

des préférences des consommateurs : D'ici 2030, la majorité des Canadiens auront la possibilité de devenir des consommateurs proactifs en choisissant l'énergie propre qui leur convient. v) Amélioration de la connectivité : d'ici 2030, plus de 50% des communautés éloignées et hors réseau auront accès à des technologies d'énergie sans émissions, et d'ici 2050, toutes ces communautés y auront accès. De plus, les raccordements au réseau national et international du Canada augmenteront pour favoriser la consommation et l'exportation d'électricité sans émissions. vi) Électrification des bâtiments : d'ici 2050, l'électricité deviendra la principale source d'énergie pour les habitations à travers le Canada. De plus, d'ici 2050, les bâtiments commerciaux et institutionnels dotés d'une taille et d'une orientation de toit adéquates devront installer des panneaux solaires. vii) Électrification de l'industrie : d'ici une génération, il sera économiquement viable pour les nouvelles entreprises industrielles de se tourner vers l'électricité pour leurs activités sur place. Ces objectifs visent à accélérer l'électrification du Canada et à encourager l'utilisation d'énergies propres dans tous les secteurs, contribuant ainsi à une transition énergétique durable.

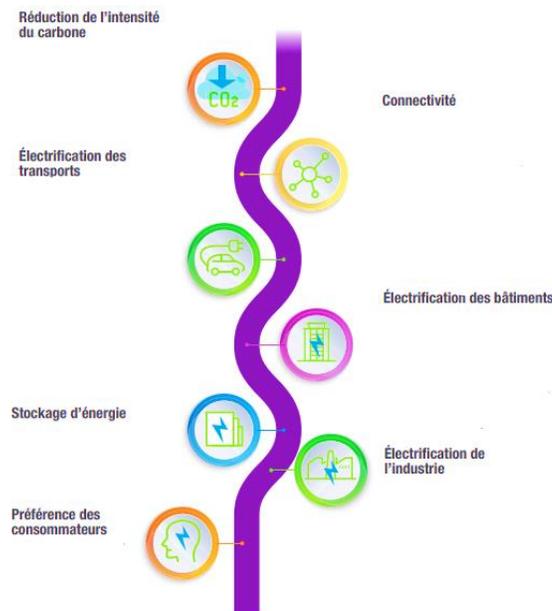


Figure 2. Jalon principal de l'électrification proposé par la comité génération énergie ⁴

Une composante essentielle de la stratégie Canadienne d'électrification est le développement de technologies de stockage de l'énergie électrique efficaces. Les

chercheurs se consacrent intensivement à la création de solutions de stockage capables de répondre aux besoins actuels et futurs de l'énergie produite à partir de sources propres et renouvelables. Parmi les systèmes énergétiques les plus prometteurs, on trouve les technologies électrochimiques, telles que les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs. Ces derniers semblent représenter une option particulièrement intéressante pour des applications telles que les voitures électrique le stockage de l'énergie ainsi que d'autres applications.

Les supercondensateurs électrochimiques, également connus sous le nom d'ultra-capacités, sont des dispositifs de stockage d'énergie efficaces qui peuvent répondre à un large éventail d'applications. Cette technologie présente plusieurs caractéristiques clés : (i) une capacité Spécifique (F/g) élevée (ii) une charge et une décharge rapides (iii) une longue durée de vie (iv) une large plage de températures de fonctionnement et une sécurité accrue.⁵ Les supercondensateurs sont généralement classés en deux grandes catégories en fonction de leur mécanisme de stockage de charge :⁶ 1) les condensateurs électriques à double couche (EDLC) et 2) les pseudocondensateurs. Les EDLC's stockent l'énergie électrique principalement par interaction électrostatique, tandis que les pseudocondensateurs sont des supercondensateurs électrochimiques qui utilisent des réactions redox rapides à la surface des électrodes pour stocker la charge. Les matériaux utilisés comme électrodes dans ces dispositifs peuvent être classés en deux catégories : les matériaux capacitifs et les matériaux pseudo-capacitifs, également appelés matériaux de type faradique.⁷ Les matériaux capacitifs pour les supercondensateurs stockent l'énergie principalement par l'accumulation de charges à la surface des électrodes, comme le carbone activé, offrant une charge et une décharge rapides. En revanche, les matériaux faradiques, tels que l'oxyde de ruthénium, utilisent des réactions électrochimiques redox pour stocker de l'énergie, permettant ainsi une densité énergétique plus élevée.

Depuis l'invention des supercondensateurs, différents types de matériaux ont été utilisés pour la fabrication des électrodes en l'occurrence, les matériaux à base de carbone, comme le graphène, les nanotubes de carbone et les charbons actifs, etc,⁸ les polymères conducteurs,⁹ les oxydes / hydroxydes métalliques.¹⁰ Tous ces matériaux ont donné des avantages, mais aussi des inconvénients.

Actuellement, les chimistes proposent l'utilisation des réseaux de coordinations métalliques (Metal-Organic Frameworks = MOFs) dans la fabrication d'électrodes pour surmonter les inconvénients des matériaux utilisés par le passé. Les MOFs se révèlent prometteurs en raison de leurs structures poreuses et de la possibilité d'ajuster les morphologies des pores lors de la synthèse. Ces solides poreux présentent également une surface spécifique élevée, une caractéristique essentielle pour favoriser les échanges ioniques.¹¹

Les MOFs offrent ainsi une plateforme unique pour concevoir des électrodes optimisées. La possibilité de moduler la taille et la forme des pores permet de réguler la diffusion des ions, favorisant ainsi une meilleure performance électrochimique. De plus, la grande surface spécifique des MOFs offre une zone réactive étendue, ce qui peut améliorer l'efficacité des réactions redox et des processus électrochimiques.¹²

En intégrant les MOFs dans la conception d'électrodes, les chercheurs visent à améliorer la capacité de stockage d'énergie, la densité de puissance et la stabilité cyclique des dispositifs électrochimiques.¹³ Cette approche ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de technologies de stockage d'énergie plus performantes, telles que les batteries et les supercondensateurs.

En résumé, l'utilisation des MOFs dans la fabrication d'électrodes représente une avancée significative dans le domaine de la recherche sur les matériaux énergétiques, offrant des solutions potentielles pour surmonter les limitations des matériaux traditionnels et ouvrant la voie à des applications plus efficaces dans le domaine du stockage d'énergie.

I.2. Objectifs des travaux et présentation de la structure de la thèse

I.2.1 Objectifs

L'objectif principal de cette thèse est de concevoir de nouveaux matériaux organométalliques, notamment des composites avec du Polyaniline, en vue de les exploiter comme électrodes pour les supercondensateurs. Dans cette perspective, différentes stratégies ont été explorées afin d'améliorer l'efficacité de ces matériaux et de leurs électrodes. La recherche s'est particulièrement concentrée sur l'amélioration de la conductivité électrique de divers matériaux, tels que le D-MOF-808, l'IRH-2, et le KCu-Cy. Ces approches novatrices ont été développées dans le but d'optimiser les performances des supercondensateurs et d'ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine du stockage d'énergie électrique.

En se penchant sur l'amélioration de la conductivité électrique, ces recherches visent à enrichir les propriétés fondamentales des matériaux, favorisant ainsi des échanges énergétiques plus efficaces au sein des supercondensateurs. Les avancées réalisées dans ce domaine ont le potentiel de transformer la manière dont nous concevons les systèmes de stockage d'énergie, en fournissant des solutions plus performantes et durables.

Grâce à ces progrès, cette thèse contribue de manière significative à l'avancement de la technologie des supercondensateurs. En proposant des solutions plus efficaces et durables pour le stockage de l'énergie, ce travail enrichit le domaine en ouvrant la voie à de nouvelles stratégies et en renforçant les bases technologiques des supercondensateurs. Ainsi, cette recherche vise à performer non seulement en termes d'innovation, mais aussi en termes d'impact positif sur les technologies énergétiques émergentes.

I.2.2. Présentation de la structure de la thèse

Cette thèse aura la structure suivante :

À la suite de l'introduction, le chapitre II offre une revue de la littérature sur les supercondensateurs ainsi que sur les matériaux couramment utilisés dans leurs électrodes'. Chapitre III – Matériaux pour supercondensateurs : dans ce chapitre nous examinons les matériaux utilisés jusqu'à présent comme électrode pour le supercondensateur tout en présentant leurs avantages et leurs désavantages.

Le chapitre IV présente un résumé des articles présentés en support de cette thèse. Il discute notamment du choix des différents matériaux utilisés dans les articles présentés tout au long de la thèse. Une attention particulière est portée à la description détaillée des méthodes de caractérisation et d'analyse utilisées tout au long de cette étude. Une attention particulière est consacrée à une discussion détaillée des divers articles qui constituent le fondement de cette thèse. Chaque article est abordé individuellement, avec une analyse détaillée de ses résultats, de ses méthodes et de sa contribution à la recherche dans le domaine des supercondensateurs. Finalement, le dernier chapitre rappelle les conclusions des travaux de la thèse et les perspectives et les avenues potentielles pour des développements futurs.

Chapitre II : Les supercondensateurs

II.1. Condensateur conventionnel et condensateur électrochimique

Un condensateur conventionnel, également appelé condensateur ou condensateur électrostatique, est un dispositif de stockage d'énergie constitué de deux plaques électriquement conductrices (parfois appelées électrodes), qui sont séparées par une couche diélectrique.¹⁴ Les matériaux diélectriques sont des isolants tels que la céramique, le verre, le papier, le plastique et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).¹⁵ Le processus de charge des condensateurs est simple. Lorsque les deux plaques conductrices sont connectées à une source d'alimentation externe, ce qui induit une différence de potentiel entre les deux plaques, des charges positives s'accumulent sur une plaque et des charges négatives s'accumulent sur l'autre plaque.¹⁶ Les charges restent sur leurs plaques correspondantes même après le retrait de la source d'alimentation externe ; c'est l'état chargé d'un condensateur. Pendant la décharge, le condensateur libère les charges positives / négatives sur une charge résistive connectée pour fournir son énergie stockée. Cependant, les applications de ces condensateurs classiques sont limitées par leur faible capacité énergétique. En conséquence, la recherche d'un nouveau matériau a conduit à un nouveau type de condensateur appelé condensateur électrochimique et après la découverte du supercondensateur ou SC. Contrairement aux condensateurs conventionnels, les électrodes de ces derniers sont normalement composées de matériaux poreux à haute surface tels que des matériaux de carbone poreux et le séparateur est soit solide soit liquide, ainsi des interfaces électrode / électrolyte sont générées. Ces interfaces, appelées double couche électrique,¹⁷ ont une surface plus élevée que les condensateurs diélectriques et peuvent donc stocker plus de charges. Il est reconnu que la structure améliorée d'un supercondensateur permet un meilleur stockage d'énergie que les condensateurs conventionnels.

Bien que les condensateurs se présentent sous une variété de formes, leur conception fondamentale demeure similaire. Comme mentionné précédemment, ils sont essentiellement constitués de matériaux diélectriques tels que le verre, le plastique, la céramique, le papier, ou même simplement de l'air, qui sépare deux plaques électriquement conductrices, également appelées électrodes. Lorsqu'une différence de potentiel est induite entre ces plaques, un champ électrique se crée dans la couche diélectrique, accumulant des charges positives et négatives de manière équivalente, comme illustré dans la Figure 3.¹⁸

Dans ce cas, grâce à cet arrangement de charges, la capacité sera la mesure par laquelle les condensateurs stockent de l'énergie. En effet, la capacité (C) est mesurée en farad (F) et peut être calculée en utilisant l'équation (1) où A (m²) est la surface des plaques, ϵ (F.m⁻¹) est la permittivité du matériau diélectrique, qui mesure la résistance du matériau pendant la formation des champs électriques, et d (m) est la distance entre les plaques. Les condensateurs commerciaux peuvent stocker de l'énergie dans la plage entre les pico et les microfarads

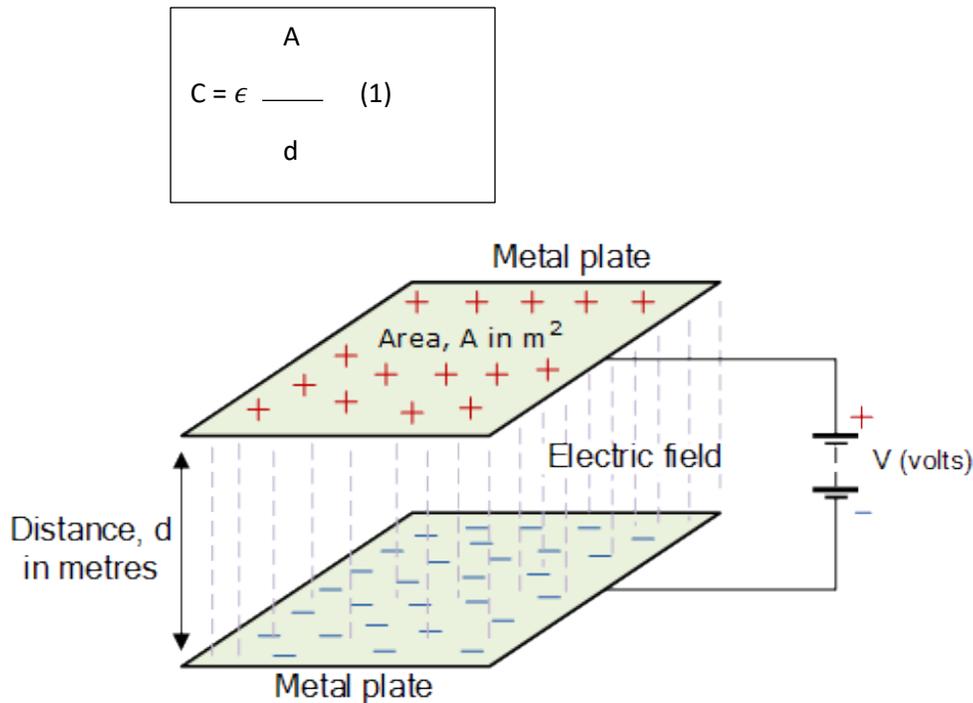


Figure 3. Schéma simplifié d'un condensateur conventionnel au cours de son cycle de recharge¹⁹

II.2. Les supercondensateurs

Le terme “supercondensateur” désigne plusieurs types de systèmes électrochimiques fonctionnant suivant des mécanismes distincts, mais présentant des performances similaires. Ils sont des systèmes de stockage / conversion d'énergie électrochimique de forte puissance spécifique,²⁰ capable d'être chargé et déchargé en peu de temps (de l'ordre de quelques secondes). Les supercondensateurs sont composés de deux électrodes immergées dans un électrolyte, avec un séparateur perméable aux ions situé entre les électrodes.²¹

En général, le stockage de l'énergie électrique par voie électrochimique dans le supercondensateur peut être réalisé suivant deux procédés distincts : l'un impliquant des

processus faradiques, c'est-à-dire des réactions électrochimiques, et l'autre non.²² Ces deux modes de stockage, de par leur principe de fonctionnement, possèdent des propriétés différentes, en particulier en ce qui concerne les densités d'énergie et de puissance. Et par la suite les électrodes pour supercondensateurs peuvent être divisées en deux classes principales : les électrodes carbonées dans lesquelles le processus principal de charge / décharge est électrostatique et les électrodes pseudo-capacitives dans lesquelles le processus de charge / décharge est faradique et des réactions redox réversibles rapides se produisent.

II.2.1. Les supercondensateurs à double couche électrochimique

Les condensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie à l'interface électrode/électrolyte par adsorption réversible des ions comme le montre la figure 4.¹⁵ L'accumulation des charges se fait à la surface du matériau et permet le développement d'une grande puissance spécifique. Par ailleurs, l'adsorption physique des ions se fait sans modification structurale importante du matériau d'électrode, ainsi un supercondensateur peut subir de nombreux cycles sans être détérioré.²³ Enfin, grâce à l'utilisation d'électrodes de grandes surfaces spécifiques, la quantité d'énergie stockée peut être augmentée et atteint des valeurs bien supérieures à celles des condensateurs conventionnels. Cependant, l'énergie spécifique caractérisant les supercondensateurs est inférieure à celle des batteries exploitées actuellement.

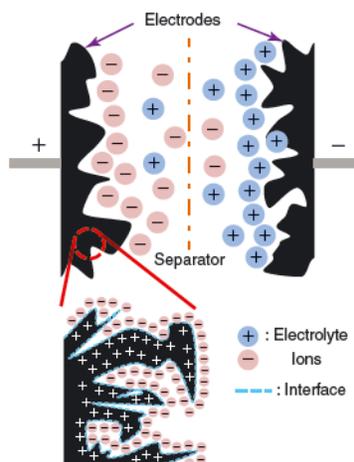


Figure 4. Schéma d'un supercondensateur EDLC en recharge

II.2.2. Les supercondensateurs “pseudo-capacitifs”

Les supercondensateurs pseudo-capacitifs stockent l'énergie par des réactions faradiques réversibles et rapides qui ont lieu à la surface du matériau. Ces supercondensateurs permettent donc de stocker une quantité d'énergie plus grande que les condensateurs à double couche électrochimique. Les principaux matériaux étudiés actuellement sont les oxydes métalliques²⁴ et les polymères conducteurs.²⁵ Ces systèmes se rapprochent des condensateurs, car les réactions faradiques ont lieu à la surface du matériau, et donc les puissances développées sont élevées. Cependant, l'existence de réactions électrochimiques entraîne, comme pour les batteries, une dégradation rapide des électrodes et la durée de vie des supercondensateurs pseudo-capacitifs est très limitée par rapport aux condensateurs à double couche électrochimique. Ci-après on présente un schéma simplifiant le mode de fonctionnement de pseudo condensateurs.

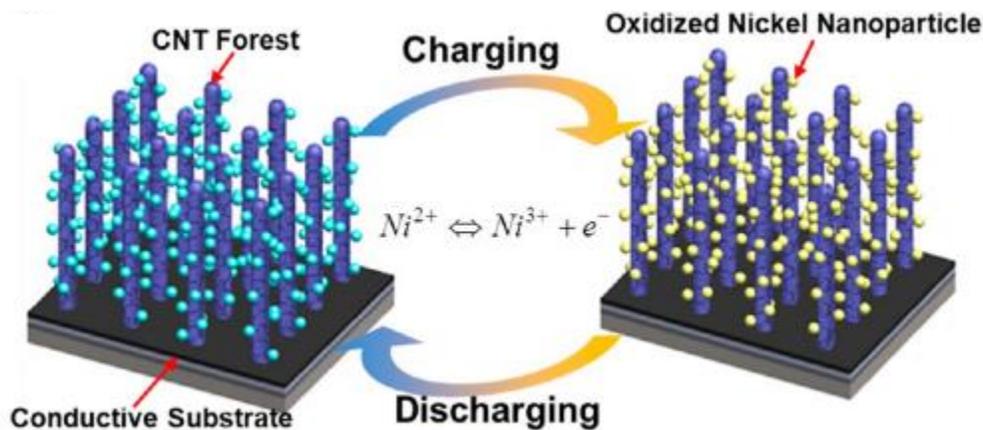


Figure 5. Schéma descriptif des deux électrodes d'un pseudo condensateur à base de nanoparticules d'oxydes de Nickel dopé sur les nanotubes de carbones.²⁶

II.2.3. Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont le résultat de l'association d'une électrode de type accumulateur et d'une électrode de type supercondensateur.²⁷ En théorie, cette classe de systèmes est intéressante, car elle associe les avantages des supercondensateurs et des batteries. De plus, l'utilisation des électrodes de natures différentes permet d'augmenter la tension de fonctionnement du système. En pratique, ici encore, l'existence des modifications structurales liées aux réactions faradiques entraîne une dégradation du supercondensateur hybride au bout de quelques milliers de cycles. Ce type de

supercondensateur est donc utilisé pour des applications particulières requérant une grande densité d'énergie et de puissance, mais ne nécessitant pas une durée de vie longue.

II.3. Fonctionnement du supercondensateur et différents mécanismes de charge \décharge

II.3.1. Processus faradiques

Les systèmes impliquant des processus faradiques sont appelés accumulateurs électrochimiques permettant de stocker l'énergie par conversion de l'énergie électrique en énergie chimique via des réactions d'oxydoréductions. La conversion énergétique est basée sur le transfert des électrons entre deux espèces et la quantité d'énergie stockée par mole de matériau est d'autant plus grande que le nombre des électrons échangés par mole d'espèce transformée est élevé. Cependant, pour les applications industrielles, la grandeur intéressante est l'énergie stockée par masse de matériau (énergie spécifique) ou par volume de matériau (énergie volumique). Les réactions ont lieu dans le volume de l'électrode et permettent de stocker une quantité d'énergie élevée. Cependant, la transformation chimique induit des changements de structure et des dilatations/contractions du matériau lors des charges et décharges du système. Ces déformations entraînent une dégradation de l'accumulateur au cours de son fonctionnement et limitent le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectués. Par ailleurs, les processus faradiques sont caractérisés par une certaine cinétique qui impacte les temps de charge/décharge et réduit la puissance délivrable.²⁸

II.3.2. Processus non faradiques

Les systèmes qui n'impliquent pas des processus faradiques sont appelés condensateurs. Ils stockent l'énergie électrique via des phénomènes électrostatiques. Les condensateurs diélectriques conventionnels sont constitués de deux armatures métalliques séparées par un isolant et reliées à un circuit extérieur. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du condensateur, des charges s'accumulent à la surface des armatures métalliques stockant ainsi l'énergie électrique fournie. Ces condensateurs peuvent être chargés et déchargés très rapidement, mais ils stockent une quantité d'énergie très restreinte.²⁹

Chapitre III :

Matériaux pour les

supercondensateurs

III.1. Introduction

Depuis quelques années, la communauté scientifique commence à réfléchir plus sérieusement à ce qu'il faut faire pour maîtriser la consommation d'énergie et préserver les ressources naturelles. De nombreuses recherches sont en cours sur les énergies renouvelables, mais à mesure que la population continue de croître, il est également nécessaire d'envisager d'améliorer ou de remplacer les méthodes actuellement utilisées pour le stockage de l'énergie. De nombreuses sources d'énergie renouvelables (notamment l'énergie solaire et éolienne) ont des saisons et des heures de pointe auxquelles les dispositifs de stockage d'énergie doivent s'adapter. Cela signifie que les dispositifs de stockage doivent être capables de stocker de grandes quantités d'énergie pendant les heures de pointe, jusqu'à ce qu'elles soient nécessaires pendant les périodes sans production d'énergie. Bénéficiant d'une cyclabilité incroyablement élevée (plus de 100 000 cycles) et de taux de charge/décharge rapides, les supercondensateurs (SC) sont très prometteurs dans le domaine du stockage de l'énergie.

Bien que la plupart des recherches les plus révolutionnaires aient été effectuées relativement récemment, le concept original des SC remonte au 19^{ème} siècle, avec les travaux effectués par Hermann von Helmholtz sur les suspensions colloïdales.³⁰ Après cela, peu d'attention a été accordée à la technologie jusqu'en 1957, lorsque General Electric a démontré et breveté un condensateur à double couche.³¹ Avec l'octroi d'un autre brevet en 1966 à «La Standard Oil Company of Ohio» (SOHIO),³² la technologie a connu de plus petits progrès et a finalement été licenciée au «National Electrical Code» (NEC) des États-Unis en 1971. À ce stade de l'histoire, les SCs connaissaient encore une tension plutôt basse et une résistance interne élevée.³³ Aujourd'hui, les performances des SCs ont été considérablement améliorées, mais certains aspects peuvent encore être perfectionner. Une grande partie des recherches menées sur les SCs concerne l'amélioration de leur densité d'énergie qui, pour les SCs typiques, est nettement inférieure à celle des batteries. La densité d'énergie des SCs est proportionnelle au carré de la tension de la cellule, il est donc intéressant d'améliorer la fenêtre de tension dans laquelle les SCs peuvent fonctionner.³⁴ Les SCs sont souvent considérées comme le pont entre les condensateurs et les batteries. Avec des condensateurs capables de se charger et de se décharger incroyablement rapidement et des batteries capables de stocker une grande quantité d'énergie, les SC offrent

le meilleur des deux options. Dans un SC typique, il y a deux électrodes, chacune étant composée d'un collecteur de courant métallique recouvert d'un matériau hautement poreux et immergé dans un électrolyte avec un séparateur électrolyte poreux entre elles. Lorsque la cellule est chargée, une électrode devient chargée positivement et l'autre devient chargée négativement. À ce stade, les ions de l'électrolyte sont attirés vers la surface des électrodes (anions vers l'électrode positive et cations vers l'électrode négative). Cela crée une "double couche" à l'interface de la surface de l'électrode et de l'électrolyte. C'est pour cette raison que ce type de capacité est communément appelé capacité électrochimique à double couche (EDLC). La figure 6 montre un schéma de ce processus.

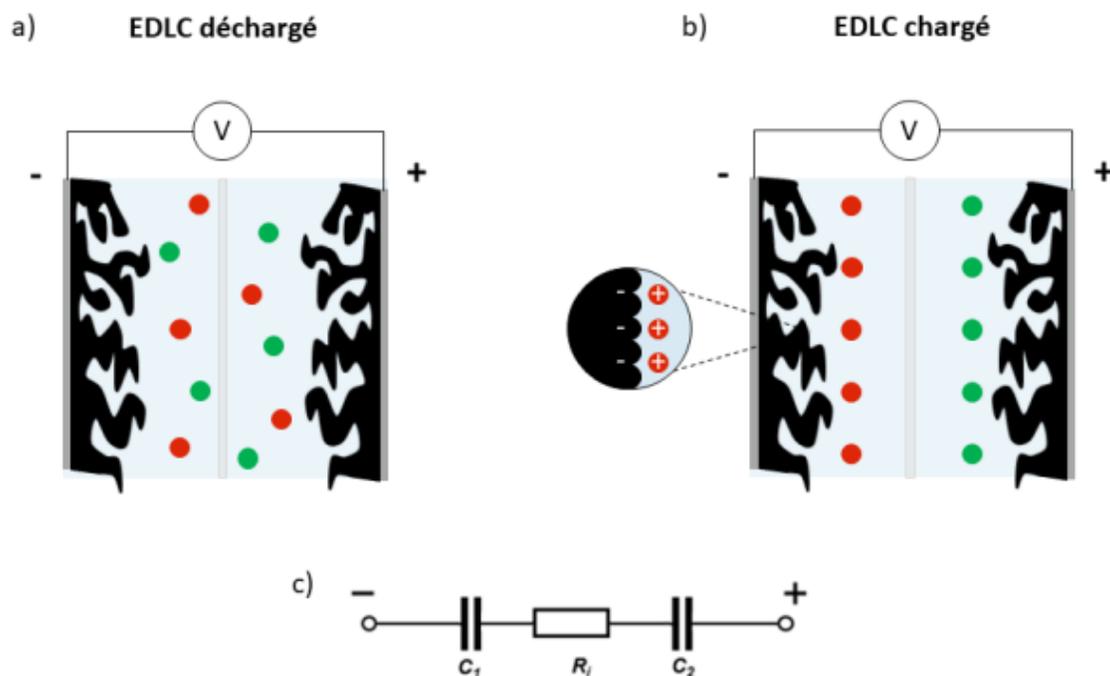


Figure 6. Schémas représentant le mécanisme de stockage de charge d'un EDLC : (a) état déchargé, (b) état chargé et (c) le circuit électrique simplifié équivalent à un EDLC avec deux condensateurs (C_1 et C_2) en série avec une résistance (R_i) de l'électrolyte³⁵

Le mécanisme EDLC est ce qui permet aux SCs d'être cyclés autant de fois puisqu'il n'y a pas de réactions chimiques en cours et que l'électrolyte ne s'épuise pas du tout. Il n'y a pas non plus de changement de volume dans l'EDLC, ce qui est significatif, car un changement de volume exercerait une pression sur les matériaux impliqués, réduisant considérablement la capacité de cyclage du SC. Cependant, bien que ces performances soient bien meilleures que celles d'un condensateur ordinaire, la densité d'énergie obtenue est encore bien

inférieure à celle d'une batterie. Afin d'atteindre une densité d'énergie plus élevée, une partie de la cyclabilité d'un SC est souvent compromise par l'utilisation d'une pseudo-capacité. En pseudo-capacité, l'énergie est stockée par des réactions redox de surface rapides qui ont lieu à l'interface électrode-électrolyte. Ce mécanisme est illustré ci-dessous sur la figure 7. Ces réactions s'ajoutent à l'EDLC et peuvent augmenter considérablement la capacité et la densité d'énergie du SC. L'inconvénient de l'utilisation de la pseudo-capacité réside dans le fait qu'elle introduit des réactions chimiques dans le processus, ce qui signifie que le taux de charge/décharge est plus lent et que la cyclabilité est réduite. En effet, le taux de pseudo-capacité est limité par la cinétique de la réaction chimique, et il y aura inévitablement un épuisement de l'électrolyte, ainsi qu'un changement de volume. Souvent, cependant, le cycle de vie des pseudo-condensateurs (également appelés condensateurs faradiques) est encore nettement supérieur à celui des batteries.

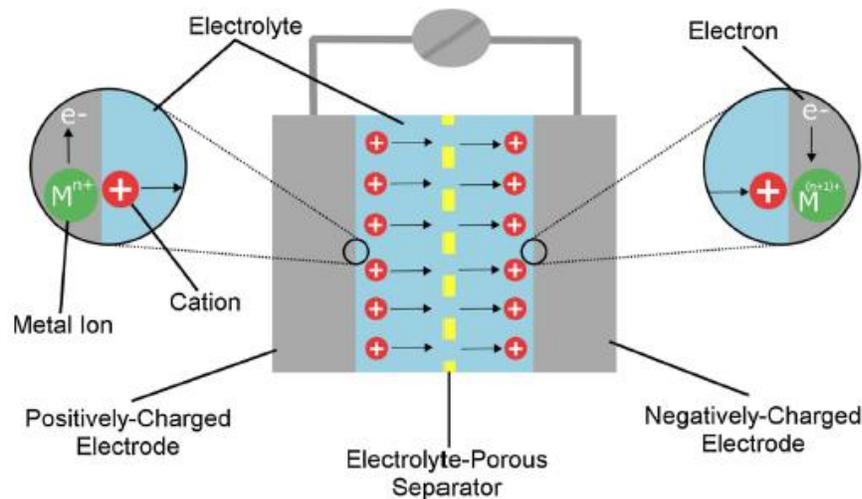


Figure 7. Illustration schématique du mécanisme d'un pseudo-condensateur de base³¹

Le type de capacité qu'un SC délivrera dépend fortement du matériau utilisé dans les électrodes. Dans les SC symétriques, il y a deux électrodes composées du même matériau. Dans les SCs asymétriques ou hybrides, il y a souvent une électrode qui présente une pseudo-capacité et une seconde qui présente une EDLC ; cette combinaison des deux types de capacité est ce qui permet à de nombreux SC hybrides de maintenir un rendement plus élevé que les pseudo-condensateurs standard et une capacité spécifique plus élevée que les EDLC.³⁶ Il existe une multitude de matériaux différents qui peuvent être utilisés dans les électrodes de l'un ou l'autre type de supercondensateur. Les EDLC purs classiques utilisent

généralement des électrodes en charbon actif poreux (CA), mais les pseudo-condensateurs peuvent également impliquer des métaux de transition et des polymères conducteurs. Il existe une corrélation certaine entre l'augmentation de la surface spécifique (SSA) des CA et la capacité due à l'EDLC, mais la SSA n'est pas le contributeur définitif à la capacité, ce qui incite à la recherche de différents matériaux d'électrode.³⁷

Sur la base de ces deux mécanismes, la capacité varie considérablement, en fonction des matériaux utilisés pour les électrodes ainsi que de l'électrolyte. Les matériaux se comporteront différemment en raison de quelques facteurs différents : la surface spécifique, la distribution de la taille des pores (DTP) et les groupes fonctionnels. Les deux premiers facteurs affectent la capacité du matériau à fournir EDLC. Une SSA plus élevée signifie qu'il y aura plus de contact entre la surface de l'électrode et l'électrolyte, et conduit généralement à une capacité plus élevée. La DTP est moins simple, le DTP optimal dépendant de l'électrolyte utilisé, ainsi que des particularités du matériau. Selon le type d'électrolyte (aqueux, organique ou ionique) et la solution spécifique choisie, la taille de ses ions variera. Cela signifie que le fait de n'avoir que des micropores par opposition aux mésopores, aux macropores ou à toute combinaison de ceux-ci pourrait nuire aux performances du SC, car les ions peuvent ne pas pouvoir pénétrer dans certaines parties de l'électrode. Le choix de l'électrolyte peut également affecter les performances, car différents électrolytes peuvent être utilisés dans différentes fenêtres de potentiel. Étant donné que la densité d'énergie d'une cellule est proportionnelle au carré de la tension à laquelle elle fonctionne, un électrolyte qui peut fonctionner sur une plus grande fenêtre de potentiel est idéal. La raison pour laquelle la capacité est également influencée par les groupes fonctionnels est liée à la pseudo-capacité. Certains groupes fonctionnels (par exemple, l'oxygène, l'azote ou le soufre) facilitent les réactions redox qui conduisent à la pseudo-capacité. C'est l'une des raisons pour lesquelles les CA préparés de la même manière, mais à partir de deux sources différentes, peuvent se comporter de manière radicalement différente.

Les SCs sont chargés en appliquant une tension entre les deux électrodes. En règle générale, les SCs peuvent être chargés en quelques secondes, ce qui est l'un de leurs nombreux avantages par rapport aux batteries. Cette propriété a conduit les chercheurs à examiner le rôle que les SCs peuvent jouer dans le stockage de l'énergie photovoltaïque (énergie

solaire). En combinant des batteries avec des SCs les systèmes photovoltaïques sont capables de stocker plus efficacement l'énergie face à l'intermittence de la source.³⁸ L'un des inconvénients des SCs par rapport aux batteries, et ce qui complique encore les efforts pour remplacer ces dernières par les premières est la densité d'énergie nettement plus élevée des batteries par rapport aux SCs.

Il existe déjà des applications mieux adaptées aux SCs qu'aux batteries en raison de leurs capacités de charge/décharge rapides. Actuellement, certains types de voitures utilisent cette propriété dans des systèmes de récupération de freinage afin de réduire l'énergie perdue lors du freinage.³⁹ De même, il est utilisé dans certains véhicules hybrides dans le cadre du système d'allumage ou d'extinction rapide du véhicule. Les SCs sont également intégrés dans un large éventail de technologies de sauvegarde de mémoire et de produits grand public (par exemple, les téléphones portables, les ordinateurs portables et les disques SSD), fournissant rapidement la puissance nécessaire pour créer une sauvegarde.⁴⁰ En plus d'être utilisées dans des applications pulsées pour partager la charge, les SCs peuvent être utilisés en tandem avec des batteries pour prolonger la durée de vie de la batterie en fournissant une assistance de puissance de pointe et en réduisant le cycle de service des batteries. Ils fournissent également une alimentation de secours à action rapide et à court terme pour les applications UPS (alimentation sans interruption) en se combinant avec un système UPS basé sur batterie. En termes d'applications futures, il existe un certain intérêt autour du potentiel des SC pour une utilisation dans la technologie portable flexible. Les SCs envisagés pour cette technologie sont connus sous le nom de SCs flexibles à semi-conducteurs et utilisent des électrodes flexibles ainsi qu'un électrolyte en gel afin de surmonter les limitations physiques des SCs typiques.⁴¹ À partir de maintenant, les SCs promettent d'être l'une des technologies de stockage d'énergie les plus innovantes à voir dans un avenir proche. Avec des progrès fréquents et significatifs à la suite des découvertes de cette dernière décennie, il n'y a aucun signe de fin de ces améliorations. La densité d'énergie continue de s'améliorer, et le cycle de vie et le temps de charge/décharge restent impressionnants.

Dans cette section, divers matériaux d'électrode seront présentés. Les résultats dans la littérature sont résumés selon le type du matériau et classés comme étant uniquement des matériaux carbonés ou des oxydes métalliques, les MXENES, les réseaux

organométalliques, des polymères conducteurs et des matériaux composites. Ci-après LR tableau 1⁴² qui résume les avantages et les désavantages de chaque type de matériaux

Tableau 1 : Différents types des matériaux actifs utilisées pour électrodes supercondensateur

Types du matériau	Matériaux Carbonées	Oxide/hydroxyde métalliques	Polymères conducteurs	Mxenes	MOFs
Propriétés	-Conducteurs -Grande surface spécifique jusqu'à 3000 m ² /g (charbon actif) -Structures bidimensionnelles et tridimensionnelles peut être poreuse -Absence des réactions d'oxydoréductions -Langue duré de vie	-Très conducteurs -Surfaces spécifiques moyennes a faibles - Structures bidimensionnelles avec absence des pores -Réactions d'oxydoréductions rapides et réversibles -Duré de vie moyennement faible	-Conducteurs -Surfaces spécifiques moyennes a faibles - Structures en chaines avec absence des pores -Dopage positif ou négatif -Duré de vie moyennement faible	-Très conducteurs - Grande surface spécifique -Structures bidimensionnelles sous formes de couches séparés -Réactions d'oxydoréductions rapides et réversibles - Duré de vie moyenne	-conductivité limité - Grande surface spécifique Structures bidimensionnelles et tridimensionnelles avec des pores contrôlables et ajustable -Réactions d'oxydoréductions rapides et réversibles - Duré de vie moyenne
Capacité spécifique et cyclage	10-500 F/g (1000000 cycles et +)	100-2500 F/g (5000 cycles et -)	100-700 F/g (100000 cycles et -)	1-700 F/g (25000 cycles et -)	100-2000 F/g (20000 cycles)

III.2. Les matériaux carbonés

La recherche actuelle sur les supercondensateurs SCs est largement axée sur les matériaux d'électrode à base de carbone, en mettant particulièrement l'accent sur le carbone activé (CA).⁴² Ce matériau, souvent favorisé, est une forme de carbone qui a été modifié chimiquement ou physiquement afin d'accroître sa porosité et son aptitude à l'adsorption.

Cependant, des avancées récentes ont élargi le champ en explorant d'autres matériaux carbonés qui surpassent fréquemment les performances des électrodes standard à base de CA.⁴³

Diverses formes de carbone, telles que les nanotubes de carbone, les graphènes et les nanofibres de carbone, sont désormais au centre des recherches. Ces matériaux présentent des propriétés uniques, telles qu'une plus grande surface spécifique et une conductivité électrique améliorée, contribuant ainsi à des performances accrues des supercondensateurs.⁴⁴ Le tableau 2⁴⁵ ci-après présente les différents types des matériaux carbonés ainsi que leurs performances en tant que électrodes pour le supercondensateur.

Tableau 2 : Matériaux carbonés pour électrodes supercondensateur

Type du matériau	Performances	Capacité spécifique (f/g)
Charbon activé	Grande surface spécifique, porosité élevée, capacité de stockage d'énergie significative	20-120
Graphène	Excellente conductivité électrique, stabilité cyclique élevée, haute surface spécifique	100-200
Nanotubes de Carbone	Grande surface spécifique, conductivité électrique élevée, capacité de stockage élevée	100-300
Graphène Oxydé (GO)	Bonne dispersibilité dans l'eau, propriétés électrochimiques réglables	50-150
Nanofibres de Carbone	Haute conductivité électrique, résistance mécanique	50-200
Aérogels de Carbone	Haute surface spécifique, capacité de stockage élevée	100-300

Les méthodes colloïdales de préparation gagnent également en popularité dans le développement des SCs. Ces approches consistent à disperser uniformément le matériau actif dans une solution, assurant ainsi une distribution homogène sur l'électrode.⁴⁶ Cette uniformité revêt une importance cruciale pour l'optimisation des propriétés physiques des électrodes, un facteur déterminant pour des performances idéales.

En résumé, la tendance actuelle consiste à dépasser les limites du carbone activé en explorant d'autres matériaux carbonés et en adoptant des méthodes de préparation colloïdales. Ces avancées visent à maximiser la charge de matériau sur les électrodes, garantissant des performances optimales des supercondensateurs, et sont essentielles pour répondre à la demande croissante de stockage d'énergie efficace et durable. Dans la section qui suit on va présenter les matériaux carbonés les plus utilisés et les plus étudiés.

III.2.1. Charbon actif (CA)

Les charbons actifs sont des matériaux d'électrode largement utilisés dans les SCs en raison de leur surface active élevée, d'où un choix attrayant à utiliser dans EDLC en raison de la disponibilité, de la rentabilité, de l'ancienneté et de la surface spécifique élevée. L'activation de CA dépend de la mode d'activation, soit des méthodes physiques ou chimiques. Le processus d'activation a certains paramètres tels que le temps, la température, l'agent d'activation, ce qui a pour effet d'altérer la microporosité des carbones (CA).⁴⁷ Il existe différentes structures des matériaux à base de carbone illustrés à la Figure 8. Par conséquent, les charbons actifs sont dérivés de divers types de précurseurs naturels, tels que le charbon, les agrumes, les feuilles et les déchets et suivis par différentes méthodes d'activation.^{48,49} Cette technique améliore efficacement les micropores/mésopores et atteint plusieurs distributions de taille de pores en fonction du type de précurseur et des conditions d'activation.^{50,51} La méthode d'activation physique des précurseurs de carbone se fait à haute température (700–1200 °C) en présence de gaz oxydants tels que le CO₂, l'air et la vapeur à l'aide d'un four à moufle ordinaire. L'activation chimique est effectuée à 400–700 °C (basse température) à l'aide d'agents d'activation tels que l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'acide phosphorique et le chlorure de zinc.³³

Les CA possèdent de nombreuses propriétés physicochimiques avec une SSA supérieure allant jusqu'à 3000 m²/g. Il existe différentes structures poreuses de CA atteintes telles que les mésopores (2–50 nm), les macropores (> 50 nm) et les micropores (< 2 nm).^{52,53} La compréhension de la taille des pores des charbons actifs (CA), qui englobe les macro, micro, et mésopores, revêt une importance cruciale dans l'optimisation des performances électrochimiques, notamment dans le contexte des dispositifs de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs électrochimiques (EDLC). Les mésopores, en particulier, jouent un rôle essentiel dans la réduction de la voie de distribution des ions, facilitant ainsi l'accès à

la surface spécifique (SSA) des pores internes des CA. Cette caractéristique est fondamentale pour accélérer la transition ionique et améliorer le SSA accessible, ce qui contribue directement à une augmentation de l'efficacité des EDLC. Par ailleurs, l'introduction d'hétéroatomes dans le squelette des CA est un autre paramètre déterminant. Cette modification devrait améliorer la conductivité, la capacité spécifique (CS), et la densité d'énergie des EDLC. Les hétéroatomes apportent des modifications chimiques qui favorisent une meilleure performance électrochimique. Il est également souligné que le choix de la biomasse pour la préparation des CA est critique. La taille des pores, la structure, et la présence d'hétéroatomes dépendent fortement de la source de biomasse. Ainsi, la sélection judicieuse de la biomasse est cruciale pour obtenir des CA avec des propriétés spécifiques adaptées aux applications électrochimiques visées. Dans l'ensemble, la variabilité des performances électrochimiques des CA dérivés de différentes biomasses souligne l'importance de la diversité des structures de pores. Une structure de pores bien conçue et adaptée peut jouer un rôle vital dans l'amélioration des performances électrochimiques des CA, en particulier dans des environnements aqueux.⁵⁴ Par exemple, Asim A Mohamed et al ont rapporté l'utilisation de fruits de baobab pour obtenir des CA pour l'électrode SC. Ici, ils ont utilisé deux produits chimiques différents pour activer le carbone, tel que KOH et H₃PO₄, basés sur le précurseur et l'agent d'activation, les CAs contiennent divers hétéroatomes (O, N et P ou S) qui améliorent les performances électrochimiques. Lors de la fabrication du dispositif, les deux électrodes étaient constituées de CA avec un agent d'activation différent et présentaient également des performances électrochimiques améliorés, l'activation de l'acide H₃PO₄ offre une capacité élevée en raison de la restriction de transfert d'ions inférieure à celle du KOH.

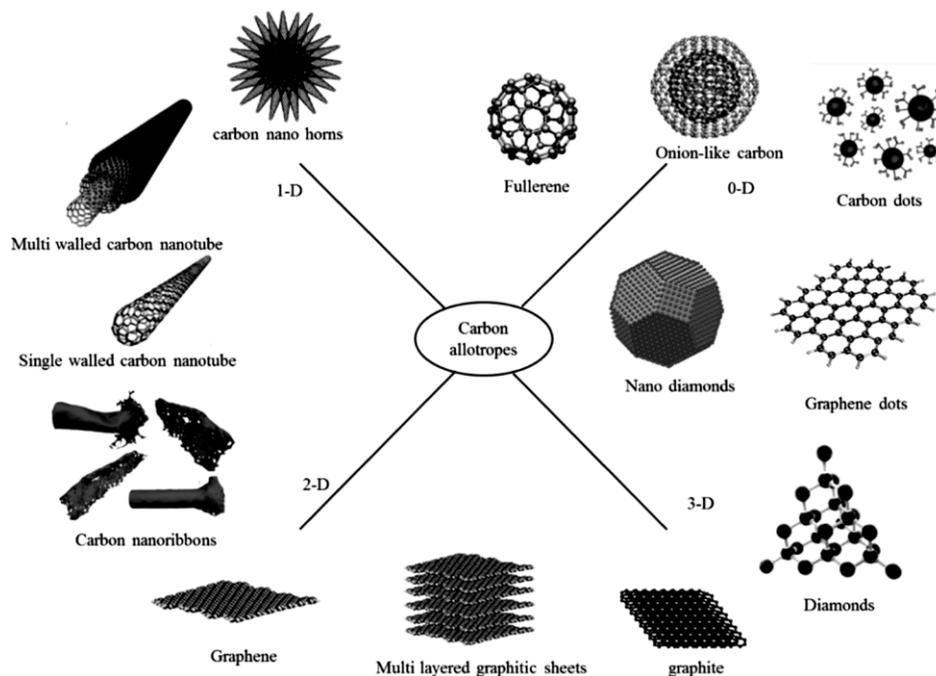


Figure 8. Différentes structures de nanomatériaux carbonés.⁵⁵

Le matériau d'électrode à base de carbone pour les SCs peut offrir une capacité et une cyclabilité élevées.⁵⁶ Ce qui suit fonctionne également comme un bon exemple pour les électrodes SCs. La CS est de 145,76 F/g et 174,78 F/g à 1 A/g obtenus en utilisant du biocharbon activé, tel que rapporté par M. Siva Sankari et al.⁵⁷ En outre, Manohar D. Mehare et al ont montré que les CA dérivés de pelure d'oignon présentent une CS de 127 F/g à 0,75 A/g⁵⁸ et de 255 F/g à 1 A/g par Wenjing Lu et al⁵⁹. Abrar Khan et al⁵⁴ ont rapporté une morphologie innovante de tiges de carbone, qu'ils ont synthétisé à partir de biodéchets (déchets de thé). L'illustration schématique de la synthèse de carbone poreux en forme de tige est illustrée à la Figure 9 (a). La structure des matériaux a joué un rôle vital dans le stockage de l'énergie, la tige synthétisée (Figure 9 (b)) a une structure plus poreuse et une SSA améliorée avec un CS de 332 F/g à 1 A/g, et une excellente fiabilité cyclique de 97,8 % après 100 000 cycles (Figure 9. (c-h)). Par conséquent, les résultats ci-dessus ont montré qu'un matériau en carbone poreux était un matériau d'électrode efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement pour une application de supercondensateur à haute performance.⁶⁰

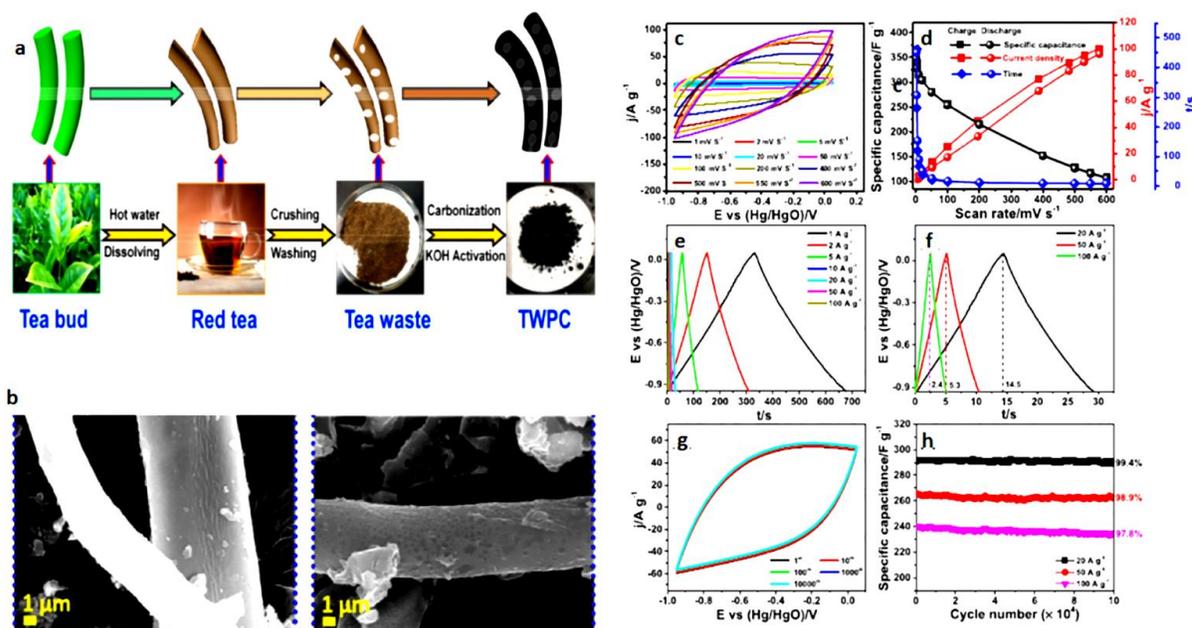


Figure 9(a) Illustration synthétique du charbon actif dérivé des déchets de thé et de sa progression d'activation, (b) Images SEM du charbon actif, (c) Performance électrochimique des électrodes synthétisées : CV, GCD et stabilité cyclique.⁵⁴

III.2.2. Les Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) représentent une perspective prometteuse en tant qu'électrodes pour des applications de stockage d'énergie, bien que leur utilisation soit encore à l'étude. Les premières recherches suggèrent que des capacités plus élevées peuvent être obtenues grâce à des réseaux torsadés présentant un canal central ouvert.⁶¹ Les NTC sont principalement étudiés pour être utilisés comme électrodes dans les supercondensateurs (SC), en raison de leurs propriétés uniques. Les arrangements de nanotubes poreux offrent une surface spécifique élevée (SS), favorisant ainsi l'adsorption des ions et contribuant à une capacité de stockage accrue. De plus, les NTC présentent une conductivité électronique élevée, couvrant un spectre allant du métal aux semi-conducteurs, ce qui est bénéfique pour la transmission rapide des charges électriques. Les atouts mécaniques des NTC, tels que leur haute résilience, résistance à la traction élevée, et conductivité thermique élevée, contribuent à une haute puissance et densité d'énergie des supercondensateurs basés sur les NTC. Ces caractéristiques mécaniques sont cruciales pour

assurer la durabilité et la stabilité des électrodes dans des cycles de charge et décharge répétés.⁶²

Actuellement, il existe deux catégories de nanotubes de carbone couramment utilisées dans les supercondensateurs : les nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) et les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT). Bien que les deux présentent une excellente conductivité électrique, les SWCNT sont davantage privilégiés dans les applications de supercondensateurs.⁶³ Cela est dû à leur surface spécifique élevée (~1000 m²/g) et à leur structure linéaire, ce qui facilite l'accès à leur surface par l'électrolyte, favorisant ainsi une meilleure interconnectivité et une conductivité supérieure par rapport aux MWCNT.

Les chercheurs se sont concentrés sur l'amélioration de la densité d'énergie des NTC en améliorant leur SS via une activation chimique à l'aide d'une solution de KOH. Ces propriétés jouent un rôle essentiel pour obtenir une capacité plus spécifique dans les dispositifs énergétiques. Les NCT sont utilisées dans de nombreux domaines tels que l'émission de champ, les applications biomédicales, la filtration de l'air et de l'eau, etc. Les NCT ont également une grande stabilité chimique dans la plupart des électrolytes ainsi qu'un mécanisme de transfert d'ions rapide pour consommer une réaction électrochimique suffisante à l'interface.⁶⁴ En particulier, les NTC utilisés comme électrodes dans les dispositifs de stockage d'énergie, ont permis d'obtenir un CS surfacique de 105 mF cm² à 30 A/g et 118 mF cm² à 0,2 A/g avec une densité surfacique de 7,2 mg cm².^{65,66} Chao Zheng et al⁶¹ ont rapporté que la membrane de nanotubes de carbone présentait un Cs de 57,9 F/g à 4 V comme tension de fonctionnement.⁶⁷ La structure de SWCNT et MWCNT est illustrée à la Figure 10.

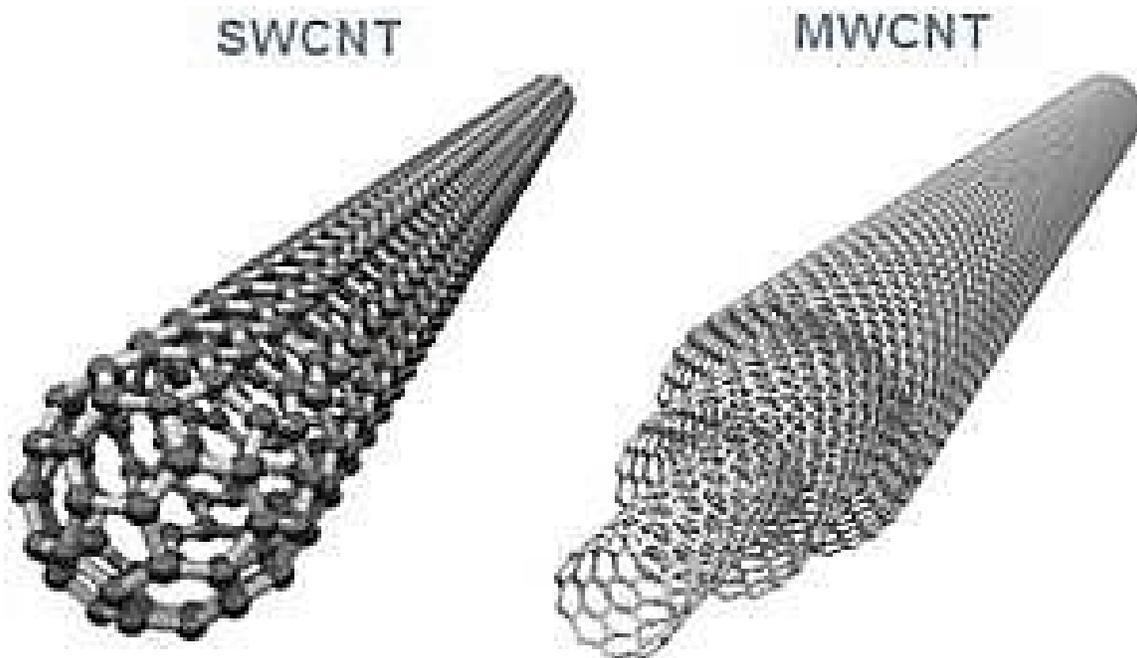


Figure 10. La structure de SWCNT et MWCNT ⁶⁸

III.2.3. Graphene

Le graphène, constitué d'une seule couche de graphite avec des réseaux hexagonaux conjugués compacts, est universellement reconnu comme l'élément fondamental de base de tous les matériaux graphitiques à différentes dimensions. Cela englobe les "buckyballs" 0D enveloppés, également connus sous le nom de fullerènes, les nanotubes 1D enroulés, et le graphite 3D empilé.⁶⁹

Depuis un décennie, le graphène est devenu une étoile montante dans le domaine de la science des matériaux en raison de sa grande mobilité intrinsèque des porteurs ($200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$),⁶⁹ de son excellente conductivité thermique ($\sim 5000\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$),⁶¹ transmissions optiques élevées ($\sim 97,7\%$),⁶¹ surfaces spécifiques théoriques élevées ($2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) et résistance mécanique élevée.⁷⁰ Pendant ce temps, non seulement les matériaux de graphène à une couche ont des propriétés intéressantes, mais les nanostructures de graphène multicouches sont tout aussi intéressantes et méritent d'être étudiées.⁷¹

Le premier morceau de feuille de graphène a été obtenu en 2004 par Geim et ses collègues par clivage mécanique manuel du graphite avec un scotch.⁷¹ Les matériaux de graphène peuvent être préparés par une approche « Top-down » et une approche « Bottom-up ». L'approche « Top-down » signifie la décomposition de structures supérieures,

principalement du graphite, mais aussi des nanotubes de carbone pour former des matériaux structurés en graphène. L'approche « Bottom-up » fait référence à la synthèse de graphène généralement à partir de gaz d'hydrocarbures ou de molécules d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Jusqu'à présent, plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été étudiées pour produire du graphène individuel ou du graphène chimiquement modifié. Les méthodes physiques comprennent principalement : (a) l'exfoliation micromécanique du graphite,⁷²(b) la croissance épitaxiale sur des surfaces électriquement isolantes telles que le SiC,⁷³ (c) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la croissance épitaxiale sur des substrats métalliques,⁷⁴ et (d) gravure de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) sur un substrat de silicium.⁷⁵ Parmi ces méthodes, le clivage mécanique du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) implique l'utilisation d'un scotch pour décoller une ou quelques couches de graphène via une technique couche par couche suivie d'un dépôt sur un substrat de silicium assisté par un solvant organique.⁷² Dans le cas de la croissance épitaxiale sur SiC, elle nécessite des températures élevées dépassant 1100 °C pour la sublimation du silicium, et le carbone restant est réarrangé pour former du graphène.⁷³ Quant à la croissance épitaxiale sur support métallique du graphène via CVD, elle utilise la pyrolyse de composés hydrocarbonés à la surface d'un catalyseur métallique à haute température dans des conditions de vide faible ou ultra poussé.⁷⁴ La gravure de nanotubes de carbone multiparois consiste à déposer des MWCNT sur un substrat de silicium, à les recouvrir de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), puis à les graver par plasma pour obtenir des rubans de graphène.⁷⁵

Le graphène est l'un des principaux matériaux 2D pour les zones techniques et scientifiques en raison de ses propriétés matérielles étonnantes issues du nombre atomique unique ou minimal de structure en couches.

Le graphène est un matériau 2D en apesanteur avec des atouts intéressants tels qu'une conductivité électrique élevée et une grande résistance mécanique,⁷⁶ un SS élevé avec une capacité spécifique inhérente allant jusqu'à 21 mF cm⁻², mais tous les autres matériaux carbonés sont inférieurs à celui du graphène. Récemment, le graphène est utilisé comme électrodes SC en raison de ses atouts électroniques et physiques exceptionnels. La bande interdite à énergie nulle et le mouvement des électrons autour de 15 000 cm²V⁻¹ S⁻¹ donnent une conductivité électrique élevée pour le graphène. Cette conductivité électrique élevée,

associée à une excellente résistance mécanique de 1,0 TPa, une résistance à la traction de 130 GPa et une SS hypothétique d'environ $2650 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, propose l'utilisation du graphène dans les futurs appareils électroniques.⁷⁷⁻⁷⁹

Les SCs à base de graphène dépendent principalement des caractéristiques exhaustives du graphène telles que sa structure de pores, ses groupes fonctionnels, son accessibilité de surface et sa taille. L'un des dérivés de graphène les plus significatifs est l'oxyde de graphène (GO). Dans la structure couche par couche illustrée dans la Figure 11,⁸⁰ on observe la présence du groupe fonctionnel "oxygène" (O_2) attaché aux plans basaux du graphène (visible dans les limites). De plus, le GO présente une hydrophilie, ce qui lui confère une excellente dispersibilité dans l'eau, facilitant ainsi son utilisation et sa manipulation.⁸¹ GO diffère des autres matériaux carbonés en raison de ses propriétés hydrophiles et de sa facilité de dispersibilité dans l'eau à des concentrations relativement élevées allant jusqu'à 0,2 %. GO est un isolant électrique en raison des fonctionnalités d'oxygène, qui peuvent être éliminées par recuit thermique ou réduction chimique.⁸² Dans le procédé chimique, la réduction de GO à l'aide d'un agent réducteur semble être la méthode la plus simple. Cependant, lors de la réduction chimique du graphène oxydé (GO), une diminution significative des fonctionnalités « oxygène » se produit. En conséquence, le graphène oxydé réduit chimiquement (rGO) obtenu contient beaucoup moins de groupes oxygène en raison d'une réduction partielle. Cette réduction vise principalement à réduire les répulsions électrostatiques entre les feuilles de GO. Cependant, elle affecte principalement la conductivité électrique plutôt que les réactions électrochimiques ou chimiques. En revanche, la réduction thermique du GO à des températures élevées expose davantage de sites actifs pour des réactions électrochimiques efficaces.^{83,84} Le graphène modifié chimiquement (CMG) est atteint et vérifié sur les électrolytes organiques et aqueux, la CS résultante de 99 et 135 F/g respectivement.⁸⁵ Les électrodes en graphène utilisées dans les SCs produisent une CS élevé de 205 F/g à densité de courant de 1,0 mA en utilisant un électrolyte aqueux, délivrant une densité d'énergie de 28,5 Wh/kg, et les résultats obtenus sont relativement supérieurs à ceux d'autres matériaux carbonés.⁸⁶ Les chercheurs se penchent sur diverses méthodes visant à atténuer les problèmes de réagglomération et de réempilement rencontrés avec le graphène. Une approche consiste à synthétiser des feuilles de graphène en réduisant thermiquement le graphène oxydé (GO),

suivi d'une phase de refroidissement à l'azote liquide. Le CS résultant est de 349 F/g.⁸⁷ Et les électrodes de graphène affichent 136 F/g, rapporté par Qing Chen et al.⁸⁸ L'oxyde de graphène a montré une CS de 48 à 132 F/g, en fonction de la vitesse de balayage de 0,5 à 0,01 V/s rapportée par Linh T. Le et al.⁸⁹ La CS de rGO est de 194 F/g. La densité de courant à 1 A g⁻¹ a été décrite par Kai Zhang et al.⁷⁶ Le développement massif d'appareils électroniques, médicaux, robotiques et de surveillance de la santé flexible et portable intelligents, augmentant l'attention portée à la fabrication de dispositifs de stockage d'énergie portables très flexibles et de petite taille. Généralement, la fibre de graphène est de bon augure en tant qu'excellente source d'alimentation légère et flexible pour les dispositifs de stockage d'énergie vestimentaire (portables). L'utilisation du graphène ou du rGO comme électrode dans les dispositifs de stockage d'énergie flexibles est limitée en raison de sa faible densité d'énergie. Pour surmonter ces problèmes, d'autres piliers actifs sont ajoutés à ces matériaux et forment un composite, où les propriétés électrochimiques et physicochimiques de la matrice vierge. Par exemple, Ting Xu et Dongzhi Yang⁸⁴ ont rapporté les fibres hybrides rGO / CNT via la filature humide de dispersions GO / CNT non liquides avec un dispositif d'orientation assistée par capillaire suivi par réduction chimique de GO ce processus de synthèse est illustré dans Figure 12(a). La fibre d'électrode synthétisée est cousue dans un tissu à haute flexibilité. La figure 12 (b-g) montre les performances électrochimiques de l'électrode synthétisée avec une CS élevée de 354,9 F cm³ à 0, 1 A cm³ et une stabilité cyclique de 94% après 10 000. La flexion et l'étirement n'affectent pas les performances électrochimiques, les résultats ci-dessus ont montré un excellent candidat pour les dispositifs de stockage d'énergie extensibles et portables.⁹⁰

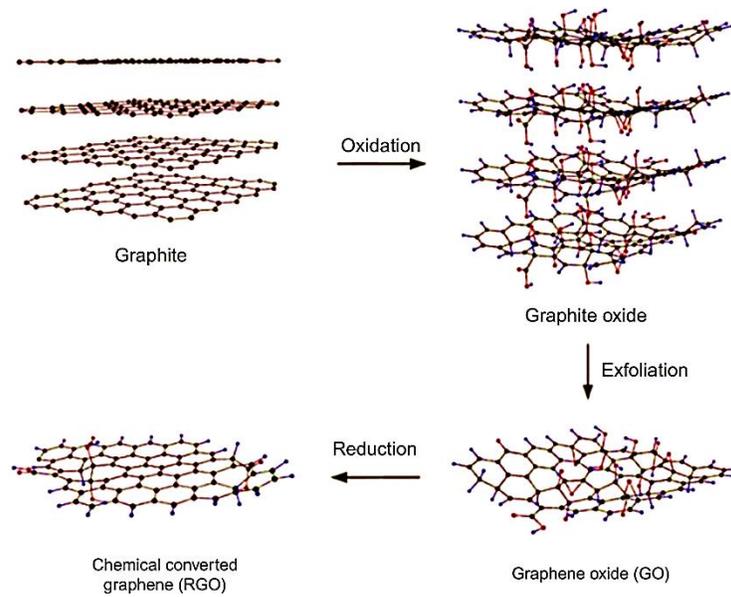


Figure 11. Préparation d'oxyde de graphène réduit (RGO) par réduction d'oxyde de graphène (GO).⁷⁴

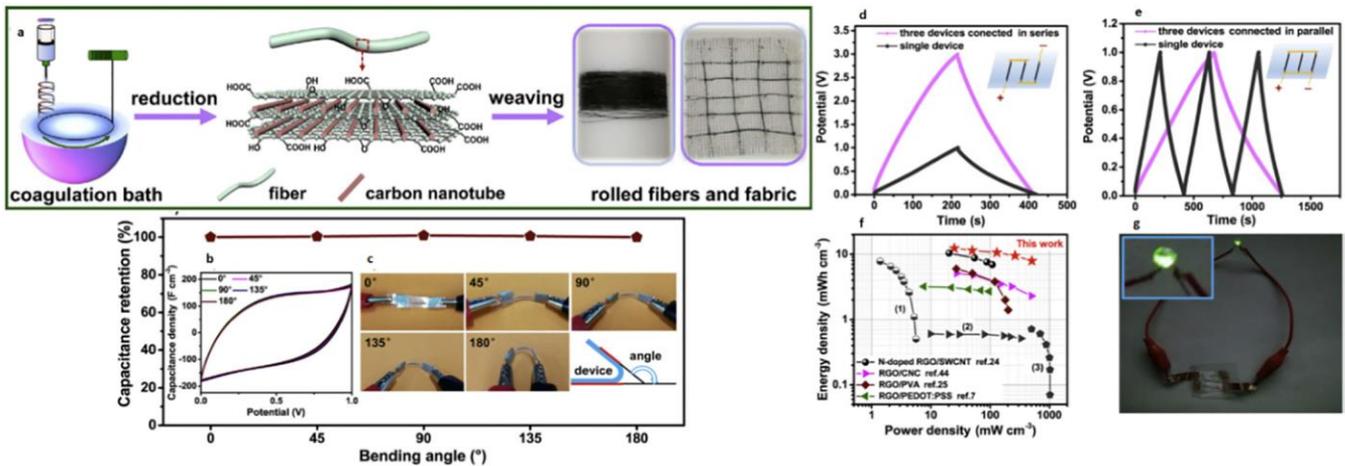


Figure 12. (a) Illustration schématique de la synthèse de fibres hybrides rGO/CNT, (b,c) courbes CV à différents angles de torsion, (d,e) profils GCD d'appareils connectés simples et en série (parallèles). (f) Diagramme de Rangone, (d) Images numériques d'une LED-lite par le supercondensateur.⁸⁴

III.3. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques émergent comme une option prometteuse pour la fabrication des électrodes de supercondensateurs, offrant une capacité spécifique élevée et une résistance réduite. Ces propriétés simplifient la conception de supercondensateurs capables de fournir à la fois une haute énergie et une puissance considérable. Parmi les oxydes métalliques

couramment utilisés à cette fin, on compte l'oxyde de nickel (NiO), le dioxyde de ruthénium (RuO₂), l'oxyde de manganèse (MnO₂) et l'oxyde d'iridium (IrO₂).⁹¹

Les oxydes métalliques jouent un rôle crucial dans l'évolution des supercondensateurs, mais la gestion des coûts des matériaux reste un défi significatif. Des efforts de recherche sont en cours pour optimiser les oxydes métalliques existants et explorer de nouvelles alternatives, stimulant ainsi le progrès continu des supercondensateurs à haute performance. Le tableau 3⁹² présente les oxydes métalliques les plus utilisés comme matériau actif pour les supercondensateurs, ainsi que leurs performances. Dans la section suivante, nous présenterons aux lecteurs certains des oxydes métalliques les plus remarquables utilisés comme matériaux pour les supercondensateurs, en mettant en évidence leurs propriétés distinctives et leurs applications potentielles.

Tableau 3 : Différents oxyde métallique utilisées pour électrodes supercondensateur

Matériaux	Performance	Capacité Spécifique (F/g)	Densité d'Énergie (Wh/kg)
Oxyde de Ruthénium	Haute conductivité électrique, stabilité cyclique élevée, performances élevées en haute densité d'énergie	100-200	15-25
Oxyde de Nickel	Bonne capacité de stockage d'énergie, faible coût, performances stables sur le long terme	50-150	5-15
Oxyde de Cobalt	Haute capacité spécifique, bonne stabilité cyclique, performances élevées à haute densité d'énergie	100-250	10-20
Oxyde de Manganèse	Faible coût, performances acceptables, bonne cyclabilité, adapté pour des applications à faible coût	50-100	5-10
Oxyde de Fer	Large disponibilité, performances acceptables, compatibilité avec de nombreuses électrolytes	30-80	3-8

III.3.1 Oxyde de ruthénium (RuO₂)

Le RuO₂ sous forme amorphe et cristalline est essentiellement important à des fins théoriques et pratiques, en raison de sa combinaison unique de caractéristiques, telles que les activités catalytiques, la conductivité métallique, les propriétés électrochimiques d'oxydoréduction, la stabilité chimique et thermique élevée et le comportement d'émission de champ. Ayant ces propriétés, le RuO₂ trouve sa place dans diverses applications telles que les applications électroniques, les résistances épaisses ou minces, les films ferroélectriques et le développement de circuits intégrés. L'application la plus récente du RuO₂ est comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs.⁹³

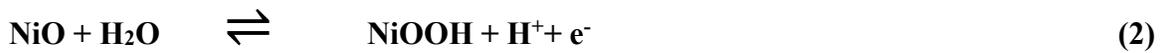
Parmi les nombreux oxydes métalliques utilisés comme matériaux d'électrode on cite par exemple RuOx, NiOx et IrOx c'est le RuO₂ qui a eu le plus de succès compte tenu de ses avantages de longue durée de vie, d'une large fenêtre électrochimique de capacité spécifique élevée, d'une réaction d'oxydoréduction hautement réversible et d'une conductivité de type métallique. Pour l'application de supercondensateur, RuO₂ a été produit électrochimiquement en utilisant la méthode d'électrodéposition. Les électrodes résultantes étaient stables pendant un grand nombre de cycles, produisant une capacité spécifique de 498 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s.⁹⁴

III.3.2. Oxyde de Nickel

Parmi les divers oxydes métalliques, l'oxyde de nickel (NiO) émerge comme un candidat prometteur pour les pseudocondensateurs en raison de sa disponibilité aisée, de sa capacité théorique élevée, de son coût avantageux, de sa stabilité thermique et chimique satisfaisante, ainsi que de son comportement pseudo-capacitif. Des travaux de recherche continus visent à perfectionner et à améliorer les performances de NiO dans le contexte des pseudocondensateurs.^{95,96} Les nécessités courantes pour les électrodes à base de NiO dans les applications de supercondensateurs sont les suivantes :⁹⁷ i) L'oxyde doit être électriquement conducteur. ii) Le métal doit se présenter dans deux ou plusieurs états d'oxydation, qui peuvent coexister sur une plage de potentiel. iii) Il doit posséder une surface spécifique élevée. iv) Lors de la réduction, les ions électrolytes peuvent s'intercaler librement dans le réseau d'oxyde et désintercaler le réseau lors de l'oxydation.⁹⁸

Les performances des matériaux d'électrode de pseudo-condensateur à base d'oxyde de nickel sont déterminées par la réaction redox de NiO ou Ni(OH)₂ dans des électrolytes

alcalins et peuvent être généralisées par les équations (1) et (2). Il existe deux théories principales pour la formation de NiO : l'une considère que le processus de stockage d'énergie se produit entre NiO et NiOOH, l'autre indique que d'abord NiO se transforme en Ni(OH)₂ dans l'électrolyte alcalin, puis les réactions électrochimiques se produisent entre Ni(OH)₂ et NiOOH.^{95,99,100} Les réactions de ces deux théories peuvent être exprimées comme suit :



Dans ces deux théories, l'oxydation de Ni²⁺ en NiOOH par perte d'un électron entraîne des réactions supercapacitives. La plupart des chercheurs ont tendance à privilégier la première théorie, mais la seconde est également pratique, car NiO se combinera avec OH dans l'électrolyte alcalin pour produire Ni(OH)₂, qui contribuera à une partie de la capacité. La réaction faradique de surface est illustrée à la Figure 13 dans une électrode à base de NiO. Comme mentionné ci-dessus, puisque dans les matériaux de pseudocapacité, les processus électrochimiques faradiques ne se produisent qu'à la surface et près de la surface de NiO, les propriétés de surface, y compris la morphologie, la surface et la distribution de la taille des pores, jouent un rôle vital dans les processus de stockage de charge.¹⁰¹ En raison de la corrélation étroite entre les performances électrochimiques du NiO et sa porosité et sa surface, la plupart des travaux récents se concentrent sur la méthode de synthèse et l'étude de la morphologie des matériaux.¹⁰¹⁻¹⁰³ Dans cette section, nous discutons des performances de divers oxydes de métaux de transition, de la morphologie actuelle, des progrès et de leurs propriétés électrochimiques par diverses méthodes de synthèse. Un certain nombre de méthodes chimiques ont été employées pour synthétiser des nanostructures de NiO. Ainsi, en utilisant un procédé approprié, il existe une possibilité suffisante de préparer le NiO nanostructuré ayant une morphologie de surface appropriée pour des applications de supercondensateur électrochimique. Tout en prédisant les performances électrochimiques des matériaux d'électrode à base de NiO ainsi que la morphologie de surface et la structure poreuse,¹⁰⁴ la conductivité électrique^{105,106} et le degré de cristallinité¹⁰⁷ doivent être pris en compte. Nous pourrions améliorer les performances

des supercondensateurs en contrôlant la construction des matériaux en formant des composites et en développant de nouveaux matériaux à base de nickel.

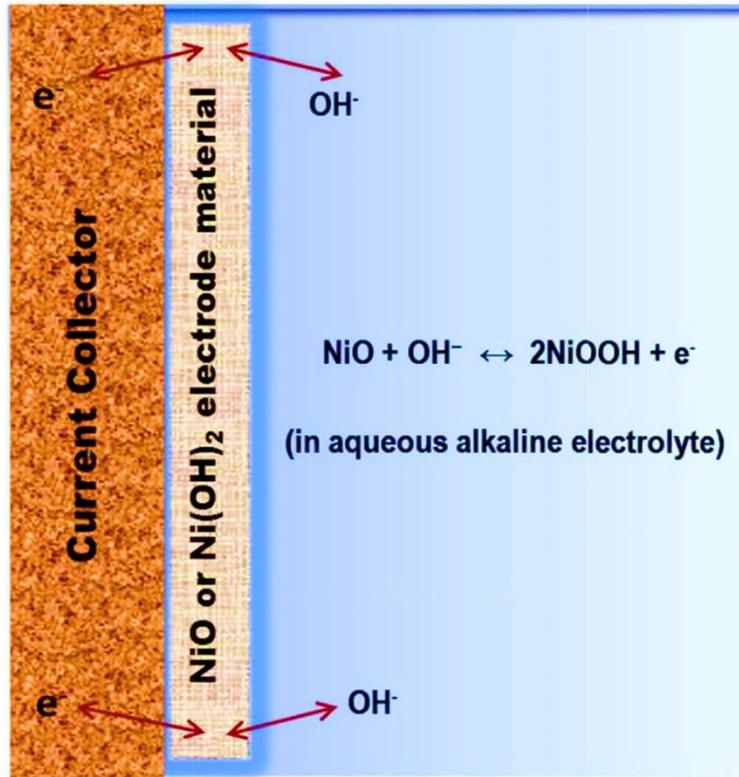
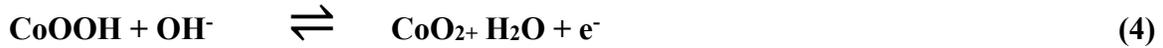


Figure 13. Mécanismes de stockage de charge dans les électrodes à base de NiO.⁹⁴

III.3.3. Oxyde de Cobalt (Co₃O₄)

Co₃O₄ est la structure spinelle AB₂O₄ appartenant au système cubique avec une constante de réseau $a = 0,808 \text{ nm}$ (JCPDS 42-1467). Co₃O₄ et CoO_x sont des matériaux prometteurs pour les supercondensateurs en raison de leurs propriétés de pseudocapacité intercalative.¹⁰⁸ Co₃O₄ est un solide antiferromagnétique noir avec une bande interdite d'environ 2,0 eV. Compte tenu de leur capacité élevée (LIB : les capacités théoriques de Co₃O₄ et CoO sont respectivement de 890 mAh g⁻¹ et 718 mAh g⁻¹) et de leur capacité (Supercondensateurs : une capacité théorique de >2000 F g⁻¹), les oxydes de cobalt (Co₃O₄ et CoO) ont été largement étudiés en tant que matériaux actifs pour les équipements de SEE. L'électrode d'oxyde de cobalt s'est avérée avoir une bonne efficacité et des

performances à long terme et une bonne résistance à la corrosion.^{109,110} Les réactions supercapacitives du Co₃O₄ peuvent être décrites comme suit :^{110,111}



Le Co₃O₄ à l'échelle nanométrique montre une CS plus grand que le Co₃O₄ en vrac. Les réseaux de nano-feuillets de Co₃O₄ sur mousse de Ni révèlent un SC de 2735 F/g par électrodéposition de Co(OH)₂ puis transformation thermique en Co₃O₄.¹¹² Les réseaux de nanofeuilles de Co₃O₄ sur mousse de Ni présentent une capacité spécifique de 2738 F/g par électrodéposition de Co(OH)₂ et transformation thermique de Co₃O₄.¹¹² Les composites peuvent également améliorer considérablement les performances supercapacitives.¹¹³⁻¹¹⁵ Les nanofils de Co₃O₄ fabriqués sur de la mousse de graphène 3D développée par la méthode CVD (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) montrent une capacité spécifique de 1100 F/g à 10 A/g avec une bonne stabilité cyclique¹¹⁶ mais Co₃O₄ a une faible stabilité cyclique résultant d'une expansion/contraction de grand volume qui pourrait être surmonté en couplant des nanoparticules de Co₃O₄ avec du graphène dans 6 M KOH.¹¹⁷ Le principal inconvénient du matériau Co₃O₄ est la faible fenêtre de potentiel qui limite les applications pratiques de ce matériau. Binbin Chang et al¹¹⁸ obtient une nanostructure de Co₃O₄ poreuse à forme contrôlable allant des nanofeuilles aux nanofils par synthèse hydrothermale à 300 °C de traitement thermique en utilisant du glucose comme additif. Les nanofils de Co₃O₄ obtenus présentent des propriétés pseudo-capacitives préférables avec une capacité spécifique plus élevée et une stabilité de cycle plus raisonnable. Ils ont obtenu une capacité spécifique la plus élevée de 471,8 F/g à 0,5 A/g et une excellente stabilité de cyclage. Récemment, X.W. Wang et al.¹¹⁹ ont synthétisé des composites NiO-Co₃O₄ préparés en utilisant un procédé hydrothermique simple. Les précurseurs sont calcinés à 300, 400 et 500°C pour obtenir la poudre composite. La poudre calcinée à 300 °C se révélée amorphe alors que la poudre calcinée à 400 °C et 500 °C présentent des phases de NiO et Co₃O₄. Mais les échantillons obtenus par calcination à 300

°C montrent la valeur de capacité spécifique la plus élevée de 844 F/g à une densité de courant de 0,5 A/g.

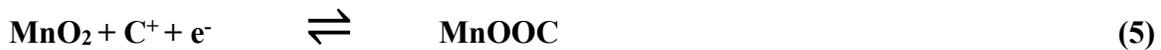
III.3.4. Oxydes de fer (Fe₂O₃ et Fe₃O₄)

Le fer est le quatrième élément le plus répandu dans la croûte terrestre (6,3 % en poids) et est généralement oxydé en trois types d'oxydes (Fe₂O₃, Fe₃O₄ et FeO), qui sont des matériaux actifs prometteurs pour des applications en photocatalyse, stockage d'énergie électrochimique et fractionnement photoélectrochimique de l'eau. Au cours des dernières décennies, de nombreux oxydes de fer et composites ont été préparés par des méthodes basées sur des solutions et appliquées comme matériaux d'électrode pour des équipements de SEE. En corrélation avec d'autres oxydes métalliques, l'oxyde de fer a une conductivité relativement élevée, mais une capacité spécifique faible qui limite les applications pratiques (2005 S. cm⁻¹ pour Fe₃O₄).¹²⁰ N.L. Wu et al¹²¹ ont rapporté un supercondensateur aqueux Fe₃O₄ (magnétite) et sa forme mixte avec du «carbon black» a été étudiés. Wang et al. ont rapporté¹²² l'électrode Fe₃O₄ avec les capacités de 170, 25 et 3 F/g dans des électrolytes aqueux 1 M Na₂SO₃, Na₂SO₄ et KOH, respectivement. Une forte adsorption spécifique de l'espèce anionique a été mise en évidence dans toutes les solutions. On pense que la capacité supplémentaire de stockage de charge provient de la pseudocapacité faradique du revêtement d'oxyde de fer.¹²³ La seule façon d'améliorer la capacité est de composer de l'oxyde de fer avec d'autres matériaux. La capacité maximale obtenue était de 638 F g⁻¹ en utilisant le composite graphène/Fe₂O₃/PANI avec seulement 8 % de perte de capacité après 5 000 cycles.¹²⁴, mais en raison de la faible capacité spécifique et des problèmes de stabilité de cyclage médiocres, les oxydes de fer ne sont pas des matériaux appropriés pour les supercondensateurs.

III.3.5. Oxyde de Manganèse (MnO₂)

Pour surmonter les inconvénients du RuO₂, c'est-à-dire son coût plus élevé, MnO₂ a été étudié pour sa capacité spécifique théorique élevée (1370 F g⁻¹), son faible coût, sa faible toxicité, sa sécurité environnementale et son abondance naturelle.¹²⁴, mais les performances capacitatives et les caractéristiques de puissance de l'électrode MnO₂ sont limitées par sa faible conductivité.¹²⁵ Les performances électrochimiques des matériaux MnO₂ ont notamment été déterminées par diverses structures cristallines (α , δ , γ , λ et β), notamment lorsque la taille des tunnels limite l'intercalation des cations.¹²⁶ L'un des

principaux paramètres du MnO₂ en tant que matériau de supercondensateur est la structure cristalline, car la capacité spécifique de ce matériau d'électrode diminue dans l'ordre de structure cristalline suivant : $\alpha = \delta > \gamma > \lambda > \beta$. La capacité des oxydes de Mn provient principalement de la pseudocapacité. Le mécanisme de stockage d'énergie pseudo-capacitif dans ce matériau est principalement dû à une transition redox réversible impliquant l'échange de protons et/ou de cations avec l'électrolyte et la transition entre différents états d'oxydation.^{126,127} Sur cette base, il existe deux mécanismes recommandés pour expliquer le comportement de stockage de charge. La première montre l'insertion de cations d'électrolyte ($C^+ = H^+, Li^+, Na^+$ et K^+) dans l'électrode :¹²⁸



La seconde est basée sur l'adsorption en surface des cations de l'électrolyte sur l'électrode MnO₂ :



Les deux mécanismes impliquent une réaction redox entre les états d'oxydation III et IV de Mn. Des facteurs physiques et chimiques affectent le comportement pseudo-capacitif des oxydes de manganèse.¹²⁹ La stabilité du cyclage est principalement contrôlée par la microstructure, tandis que la capacité spécifique est principalement contrôlée par les états chimiques hydratés.¹³⁰ La durée de vie de l'électrode à film MnO₂ est fortement affectée par la dissolution du manganèse et la réaction de dégagement d'oxygène. Un dopage supplémentaire du cobalt peut empêcher la dissolution du MnO₂, le vanadium peut inhiber la croissance cristalline du MnO₂ et le dopage peut améliorer la stabilité cyclique en réduisant la concentration des ions Mn³⁺. La propriété électrochimique des électrodes à base de MnO₂ est influencée par la cristallinité, la structure cristalline, la conductivité, la morphologie, la charge massique du matériau actif et l'électrolyte utilisé pour l'électrode.¹³¹ La cristallinité joue également un rôle important en fonction des performances du supercondensateur. Le α -MnO₂ peu cristallisé présente la capacité spécifique la plus élevée de (200 F g⁻¹ à une densité de courant de 1 A/g). Cela montre qu'à mesure que la cristallinité de l'électrode MnO₂ augmente, les performances du condensateur diminuent. Cependant, le α -MnO₂ peu cristallisé contient une inter-croissance de différentes structures tunnel,

conduisant à une diffusion plus difficile des cations et entraînant une résistance plus élevée.¹³² Afin d'obtenir une capacité spécifique élevée et une capacité de débit, il est essentiel de contrôler la conductivité électrique de l'électrode MnO₂. Mais il est très difficile d'améliorer les propriétés capacitives de l'électrode de MnO₂ en raison de sa faible conductivité électrique (entre 10⁻⁵ et 10⁻⁶ S/cm). Dans ce cas, l'un des moyens d'augmenter sa conductivité électrique et sa capacité de stockage de charge est l'incorporation d'autres éléments métalliques (Cu, Ni, Co, Fe, Al, Zn, Mo et Sn) dans MnO₂.^{133,134} La surface spécifique et le rapport surface sur volume sont deux paramètres importants dont dépend la capacité spécifique du matériau d'électrode MnO₂ et ces paramètres sont fortement influencés par différentes morphologies. La charge massique de matériau actif est un autre paramètre important, car plusieurs rapports montrent que lorsque la quantité de charge massique augmente, la capacité spécifique diminue. Kang et al¹²⁸ ont étudié l'effet de la charge de MnO₂ sur les performances électrochimiques par voltamétrie cyclique (VC), mesures d'impédance et technique de charge/décharge galvanostatique. La capacité spécifique moyenne décroît linéairement de 539 à 188 F/g, tandis que la charge massique équivalente des dépôts de MnO₂ augmente de 0,33 à 3,41 mg cm².¹³⁵ Jusqu'à présent, les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les électrolytes ioniques sont les trois types d'électrolytes qui ont été utilisés dans les SCs à base de MnO₂. Parmi ces trois types d'électrolytes, les électrolytes aqueux sont les électrolytes les plus largement utilisés, car ils peuvent fournir une concentration ionique plus élevée et des ions solvatés plus petits, ce qui pourrait favoriser une conductivité et une puissance délivrées élevées. Même si le CS théorique du MnO₂ est assez élevé, le CS pratique du MnO₂ basique est généralement inférieur à 350 F/g, ce qui n'est pas comparable au RuO₂.^{136,137} Le composite hiérarchique MnO₂/PPy@- nanofibres de carbone présente le SC le plus élevé de 705 F/g et le nanocomposite ternaire PANI/carbone mésoporeux/MnO₂ possède un CS de 695 F/g.^{138,139}

III.4. MXENES (Carbures de métaux de transition 2D)

Les SCs ont généralement des densités de puissance plus élevées que les LIB (Batteries à Lithium Ion) Néanmoins, les densités d'énergie sont considérablement moindres. De ce fait, pour augmenter la tension et la conductivité tout en préservant la stabilité, des progrès dans les électrolytes sont nécessaires.¹⁴⁰ Il est de la plus haute importance de savoir comment les matériaux sont traités et transférés via les interfaces électrode-électrolyte et

d'avoir une bonne connaissance des processus de transfert de charge. La capacité de synthétiser des électrodes nanostructurées compactes et à grande surface offre la possibilité de stocker diverses charges sur un seul site, améliorant ainsi le taux de charge. Plus de caractéristiques de surface peuvent également fournir une capacité reproductible et puissante pour le stockage d'énergie et une charge et une décharge rapides. La conception de nouveaux matériaux avec des structures spéciales conçues pour résister efficacement aux charges capacitatives sera stimulée par des méthodologies avancées (computationnels et analytiques) pour la production du matériau. Ces méthodes auront également les connaissances moléculaires nécessaires pour évaluer les exigences physiques et chimiques des électrolytes avec des tensions plus élevées, une conductivité ionique améliorée et une grande stabilité électrochimique et thermique. Dans cette préoccupation, les MXènes ont été un matériau intéressant de SC en raison de leur propriété caractéristique intéressante. La surface spécifique élevée avec des pores nanométriques et des canaux ouverts sont des caractéristiques très importantes pour les SCs hautes performances. Par exemple, les électrodes SC à base de Ti_3C_2 MXène dans des solutions aqueuses ont montré une excellente capacité cyclique et une capacité volumétrique de 300 à 400 F cm^{-3} , ce qui est trois fois plus élevé que les condensateurs à base de charbon actif et de graphène.¹⁴¹ Ti_3C_2 MXene a une capacité volumétrique de 900 F cm^{-3} , une capacité plus élevée par unité de volume que les autres matériaux. Les nanocouches FL- Ti_3C_2 peuvent être étroitement mélangées avec des polymères d'alcool polyvinylique (PVA), formant des structures en couches MXene-PVA. La conductivité électrique du matériau composite peut être contrôlée de $4 \cdot 10^{-4}$ à 220 S cm^{-1} (en faisant varier la teneur en MXène de 40 à 90%). Les composites ont une résistance jusqu'à 400 % supérieure à celle des films plats MXene et ont une valeur accrue de 500 F cm^{-3} . Le procédé de filtration de substitution pour la formulation du film composite MXène-nanomatériau de carbone est également en cours d'invention. En SC, ces composites ont montré des performances améliorées à des taux élevés. L'ajout de polymères/nanostructures de carbone entre certaines des couches de MXène permettent aux ions électrolytes de diffuser plus facilement à travers les MXènes, le secret de leur utilisation dans des SC polyvalents. La conductivité élevée du composite est mise en évidence par des mesures électrochimiques, et elle provient probablement de petits écarts d'isolation entre les flocons de MXene et les NFC minces ; le pressage sous

vide ne réduit pas non plus de manière significative la capacité des flocons de MXene. La stabilité cyclique a révélé une rétention de capacité de 100 % après 10 000 cycles.¹⁴²

La figure 14 montre le diagramme schématique du MXene SC. Les électrodes autonomes $Ti_3C_2T_x$ MXene/nanofibre de carbone sont largement utilisées. Il est préparé par la technique d'électrofilage. Tout d'abord, des flocons de $Ti_3C_2T_x$ MXene ont été dispersés dans une solution de PAN. Ensuite, la solution est enduite sur le substrat suivi de la carbonisation des réseaux de fibres sous atmosphère inerte. Le tapis de fibres carbonisées est autoportant et exempt de liant et de composés additifs. Par conséquent, il peut agir comme une électrode autonome pour le SC et l'ajout de matériau composite à l'électrode MXene montre des performances stables et durables.¹⁴³ Ainsi, le matériau MXène 2D (N- $Ti_3C_2T_x$) dopé au N_2 s'est avéré être un meilleure SC. Il a été fabriqué par recuit post-gravure de $Ti_3C_2T_x$ dans une solution d'ammoniac pour obtenir N- $Ti_3C_2T_x$.¹⁴⁴ Le tableau 4¹⁴⁵ représente les MXENES les plus performant en tant qu'électrode pour le supercondensateur et leurs performances

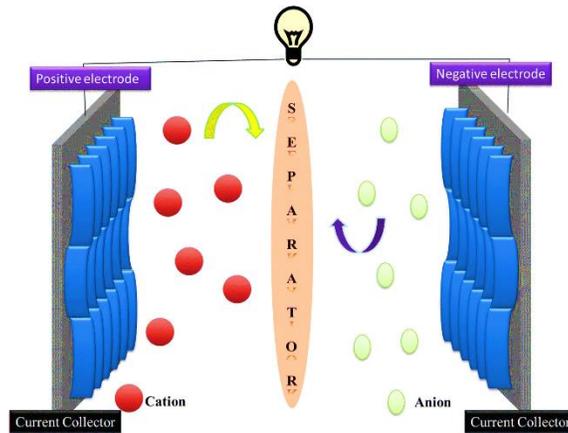


Figure 14. Représentation schématique des électrodes de supercondensateur à base de MXenes et de leur mécanisme de stockage d'énergie électrochimique.¹³⁶

Tableau 4 : Les MXENES les plus performant en tant qu'électrode pour le supercondensateur et leurs performances

Matériau MXene	Capacité Spécifique (F/g)	Densité d'Énergie (Wh/kg)	Densité de Puissance (kW/kg)
$Ti_3C_2T_x$	100-300	10-30	2-5
Ti_2CT_x	150-400	15-40	3-8
V_2CT_x	200-500	20-50	4-10
Nb_2CT_x	250-600	25-60	5-12

III.5. Polymères conducteurs (PCs)

Au cours de la dernière décennie, les PCs ont attiré une attention croissante en raison de leurs propriétés optiques et électriques comparable aux métaux. Il s'agit d'un matériau alternatif aux matériaux inorganiques, conduisant à d'importants efforts de recherche pratique et fondamentale. En général, les PCs ont des liaisons irrégulières simples (σ)/doubles (π) et ces arrangements conjugués (c'est-à-dire que la structure a une conjugaison C=C) offrent une faible capacité d'ionisation, des affinités électroniques élevées, des propriétés optiques, électrochimiques et électroniques/électriques intrinsèques. Les PC sont utilisés pour de nombreuses applications flexibles en raison de leur synthèse facile, de leurs faibles coûts, de leur bonne stabilité écologique et de leur grande flexibilité. Les PC offrent les avantages de la diversité chimique, de l'absence de corrosion, de la flexibilité, du contrôle facile de la forme/de la morphologie de surface et de la conductivité électrique réglable par rapport à leurs matériaux inorganiques actuels.^{146,147}

Après le travail réalisé par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977 sur les polymères possédant des liaisons simples et multiples en alternance et leurs démonstrations qu'il est possible de les rendre électroniquement conducteurs par dopage positif ou négatif,¹⁴⁸ ces derniers commencent à avoir de l'intérêt scientifique pour des applications dans le domaine des électroniques. Un polymère conducteur est un polymère qui peut recevoir un excès d'électrons par réduction (dopage négatif) ou donner des électrons par oxydation (dopage positif).¹⁴⁹ Les polymères électriquement conducteurs [par exemple, PPY, polyaniline (PANI)] sont également explorés en raison de leur synthèse peu coûteuse et facile.¹⁵⁰ Ils sont des matériaux pseudo-capacitifs, ce qui signifie que la partie majeure du matériau subit une réaction de dopage positif ou négatif rapide pour fournir la réponse capacitive qui présente des énergies spécifiques supérieures aux supercondensateurs à base de carbone (condensateurs double couche). En général, les polymères conducteurs sont plus conducteurs que les matériaux de batteries inorganiques et ont par conséquent une plus grande capacité de puissance.

La conductivité électrique des polymères conducteurs (PCs) est généralement classée en fonction de deux mécanismes principaux : les polymères conducteurs de protons (ions) et les polymères conducteurs d'électrons (e^-) (tels que les polymères intrinsèquement

conducteurs (ICP) et les polymères redox). (i) La conductivité des électrons est souvent obtenue grâce à la délocalisation des électrons à travers les systèmes conjugués présents dans les PC, comme c'est le cas avec la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy). (ii) Dans le cas des polymères redox, la conductivité est favorisée par les transferts d'électrons entre les sites redox présents dans le polymère, qui s'effectuent via des réactions d'échange d'électrons. ¹⁵¹

Les polymères conducteurs (PCs) peuvent être synthétisés selon différentes approches, notamment par des méthodes électrochimiques ou chimiques. Parmi les approches chimiques, on retrouve la polymérisation par addition ou par condensation, qui offrent différentes voies pour la synthèse d'une variété de PCs. Cependant, la synthèse électrochimique est relativement directe et généralement utilisée pour la production de PCs. Il existe différents types de PCs comme le polyacétylène (PA), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polyphénylène vinylène (PPV), le polythiophène (PTh), le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT) et le polyfurane. (PF) etc. ¹⁵²⁻¹⁵⁵ Ci-après le Tableau 5⁹ qui cite les polymères conducteurs les plus renommés pour l'électrode de supercondensateurs ainsi que leurs performances.

Tableau 5 : Polymères conducteurs pour électrodes de supercondensateur

Polymère Conducteur	Capacité Spécifique (F/g)	Densité d'Énergie (Wh/kg)	Densité de Puissance (kW/kg)
Polyaniline (PANI)	100-200	5-10	1-3
Polypyrrole (PPy)	50-150	3-8	0.5-2
Polythiophène (PTh)	80-180	4-12	1-4
Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)	100-250	5-15	1.5-5

Dans le domaine des matériaux conducteurs, les polymères conducteurs (PCs) sont de plus en plus utilisés pour une gamme variée d'applications, y compris les capteurs, les dispositifs électrochromiques, les cellules photovoltaïques, les affichages à émission de champ, les transistors et les supercondensateurs. Ces derniers temps, un intérêt particulier s'est porté

sur les électrodes souples pour les supercondensateurs, qui présentent une capacité spécifique élevée mais souffrent souvent d'une stabilité cyclique limitée. Pour améliorer cette stabilité, les chercheurs se tournent vers l'intégration de nanocharges pour former des nanocomposites de PC. Des études récentes, comme celle menée par Yapeng He et ses collègues⁸⁴ sur l'électrode à base de polyaniline fibreuse pour les supercondensateurs, montrent des avancées significatives dans ce domaine. Dans un système à trois électrodes, une capacité spécifique de 455,1 F/g à 0,5 A/g a été enregistrée, tandis que pour un SC, une capacité spécifique de 149,3 F/g et une densité d'énergie/puissance de 13,3 Wh/kg et 80 W/kg ont été obtenues respectivement, dans un électrolyte à gel polymère PVA/H₂SO₄. De plus, une rétention cyclique de 81,6% a été observée après 4000 cycles de charge/décharge. La performance électrochimique de la fibre poreuse de PANI est illustrée dans la Figure 15. Cette figure présente une illustration schématique de la fabrication du dispositif utilisant à la fois le négatif et le positif comme la même électrode PANI, ainsi que le dispositif chargé alimentant une diode électroluminescente. Le mécanisme de charge/décharge est expliqué dans la Figure 15 (d), tandis que les courbes CV et les tracés GCD (Charge-Décharge Galvanostatique) sont présentés dans les Figures 15 (e-g) sous différentes vitesses de balayage et densités de courant, respectivement. Ces résultats indiquent que les PCs nanostructurés modifiés constituent un candidat prometteur pour les dispositifs de stockage d'énergie économiques. D'autres exemples sont également présentés dans les chapitres suivants, où non seulement la polyaniline, mais également d'autres PCs divers sont utilisés comme candidats prometteurs pour le stockage d'énergie et les applications de conversion.⁹⁰

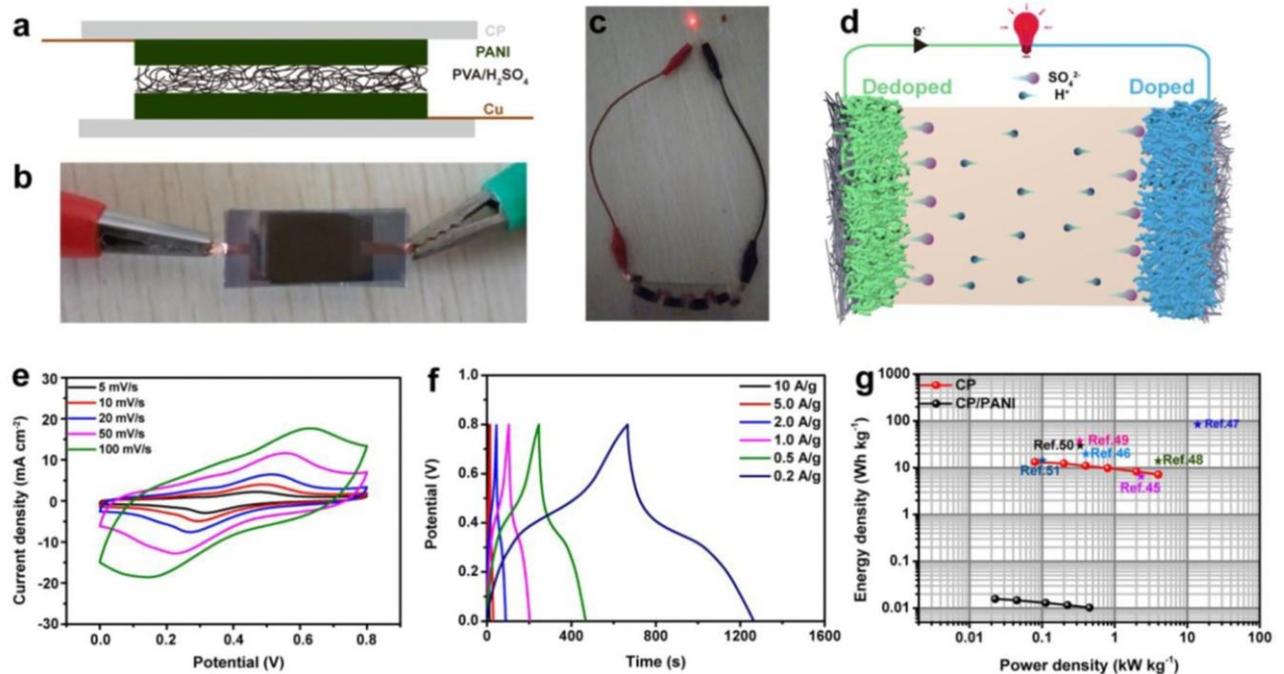


Figure 15. (a, b) Photographie de l'appareil asymétrique CP/PANI et (c) LED rouge allumée par l'appareil, (d) Illustration schématique du processus de charge/décharge, (e,f) Activité électrochimique de l'appareil : CV et Courbes GCD, (g) courbe de Ragone pour dispositif à semi-conducteurs⁸⁴

III.5.1. Polyaniline (PANI)

Le PANI a un caractère unique en raison de sa synthèse facile, de sa stabilité écologique et de sa chimie simple de dopage (intercalation)/dédopage (désintercalation) .¹⁵⁶ L'engouement des chercheurs pour le PANI s'est intensifié en raison de la redécouverte de sa conductivité électrique élevée. Cette caractéristique a suscité un vif intérêt, incitant les chercheurs à se concentrer sur ce polymère en vue de son application dans divers domaines tels que les supercondensateurs, les batteries, l'optique non linéaire, l'électronique, les capteurs, les capteurs de gaz, les capteurs de pH et les piles à combustible, entre autres.^{157,158}

Le PANI a été un matériau actif largement étudié pour les électrodes de supercondensateur ou de batterie en raison de son activité électrique et électrochimique élevée, de sa synthèse facile, de son faible coût, de sa stabilité écologique, de ses propriétés optiques et de son comportement redox réversible. De plus, les structures PANI peuvent être modifiées dans un domaine étendu de forme, de structures cristallines et de taille. Le PANI peut être synthétisé par simple oxydation du monomère d'aniline par des méthodes chimiques ou

électrochimiques. Les différentes morphologies (nanorodons, nanofibres, nanotubes, nanosphères, «nanoflakes» et même nanofleurs) de PANI peuvent être synthétisées par polymérisation chimique, grâce à un contrôle précis des oxydants et à l'ajout d'additifs.¹⁵⁹ PANI peut exister dans trois états d'oxydation différents : i) Leucoéméraldine (LE) entièrement réduite ($y = 1$) ii) Émeraldine base (EB) à moitié oxydée ($y = 0,5$) iii) Pernigraniline) (PE) entièrement oxydée ($y = 0$)

Les états ci-dessus ont contribué à la capacité spécifique élevée de PANI.¹⁶⁰ Après le processus de protonation, l'état semi-oxydé de PANI-EB a la conductivité et la stabilité les plus élevées, mais LE et PE agissent comme un isolant même après la protonation. La capacité spécifique théorique des électrodes PANI SCs peut atteindre des valeurs supérieures à ~ 750 F/g, mais les valeurs expérimentales sont bien inférieures à la valeur théorique, car la quantité minimale de PANI qui a contribué dans la capacité spécifique et le rapport de PANI actif dépend à la fois de la diffusion des contre-anions et la conductivité du PANI,¹⁶¹ ce qui lié au mode de préparation, des conditions expérimentales et du niveau de dopage. PANI est utilisé comme matériau d'électrode SCs pour une capacité spécifique élevée (CS). Haihui Zhou et al¹⁵⁴ ont rapporté que le développement de PANI en tant que matériau de pseudocapacité caractéristique avec CS de 609 F/g¹⁶² et PANI/PVA présentait une CS de 571 F/g, rapporté par D.S. Patil et al¹⁶³

III.5.2. Polypyrrole (PPy)

Le PPy est l'un des plus importants PCs à cause de ses nombreuses caractéristiques uniques comme une synthèse facile, une capacité élevée, une stabilité de cycle élevée, une conductivité élevée, une charge/décharge rapide, une stabilité thermique élevée, une densité d'énergie élevée et un faible coût, ce qui en fait le plus grand espoir pour les applications faradiques des PC.¹⁶⁴ Le polypyrrole (PPy) est promoteur comme matériau d'électrode dans les supercondensateurs en raison de sa haute densité d'énergie, de son dopage électrochimique réversible (intercalation/dédopage) et de sa facilité de traitement électrochimique. Les chercheurs se sont largement concentrés sur la préparation d'électrodes en PPy en utilisant différentes méthodes telles que le dépôt chimique en phase vapeur, les approches électrochimiques et chimiques. Le PPy se positionne comme un candidat prometteur dans de nombreux domaines tels que les biocapteurs, les systèmes d'administration de médicaments, les transistors, les capteurs d'humidité et les

supercondensateurs. Comparé à d'autres polymères conducteurs, le PPy offre une plus grande flexibilité et une densité de masse supérieure.^{165,166} En d'autres termes, le PPy offre des performances élevées avec une taille minimale et malléable pour atteindre facilement diverses formes. Les propriétés susmentionnées du PPy en font un candidat prometteur pour la production de SCs flexibles, légers et de hautes performances, qui tendent à répondre à la nécessité de dispositifs électroniques flexibles et portables. La capacité théorique de PPy est supérieure à la capacité pratique. La capacité la plus élevée par unité de volume de PPy est de près de 400 à 500 F cm⁻³.¹⁶⁷ Le PPy est le PC le plus adéquat au développement de matériaux d'électrodes flexibles en raison de sa grande flexibilité et de sa conductivité par rapport aux autres PC.¹⁶⁸ La CS de 343 F/g à 2 mV/s a été décrite par D.K. Ariyanayagamkumarappa et al.¹⁶⁹ Le PPy a une CS de 400 F/g rapportés par R.K. Sharma et al.¹⁷⁰ Bo-Si Yin et Si-Wen Zhang¹⁶³ ont fabriqué un film d'hydrogel avancé auto-supportable et hautement extensible (PPy/PVA H₂SO₄/PPy) comme montré dans la Figure 16 (a) et l'image de PVA/H₂SO₄ avec/sans PPy est montrée dans la Figure 16 (b,c) et les performances électrochimiques du dispositif sont révélées dans la Figure 16 (d,e). Ces dispositifs de type sandwich offrent une capacité spécifique de 90 % avec 110 % de contrainte de traction et ont également montré une cyclabilité extraordinaire de 97 % après 10 000 cycles. De plus, l'hydrogel autosupportable a un excellent aspect mécanique qui agit comme un dispositif de stockage d'énergie très flexible.¹⁷¹

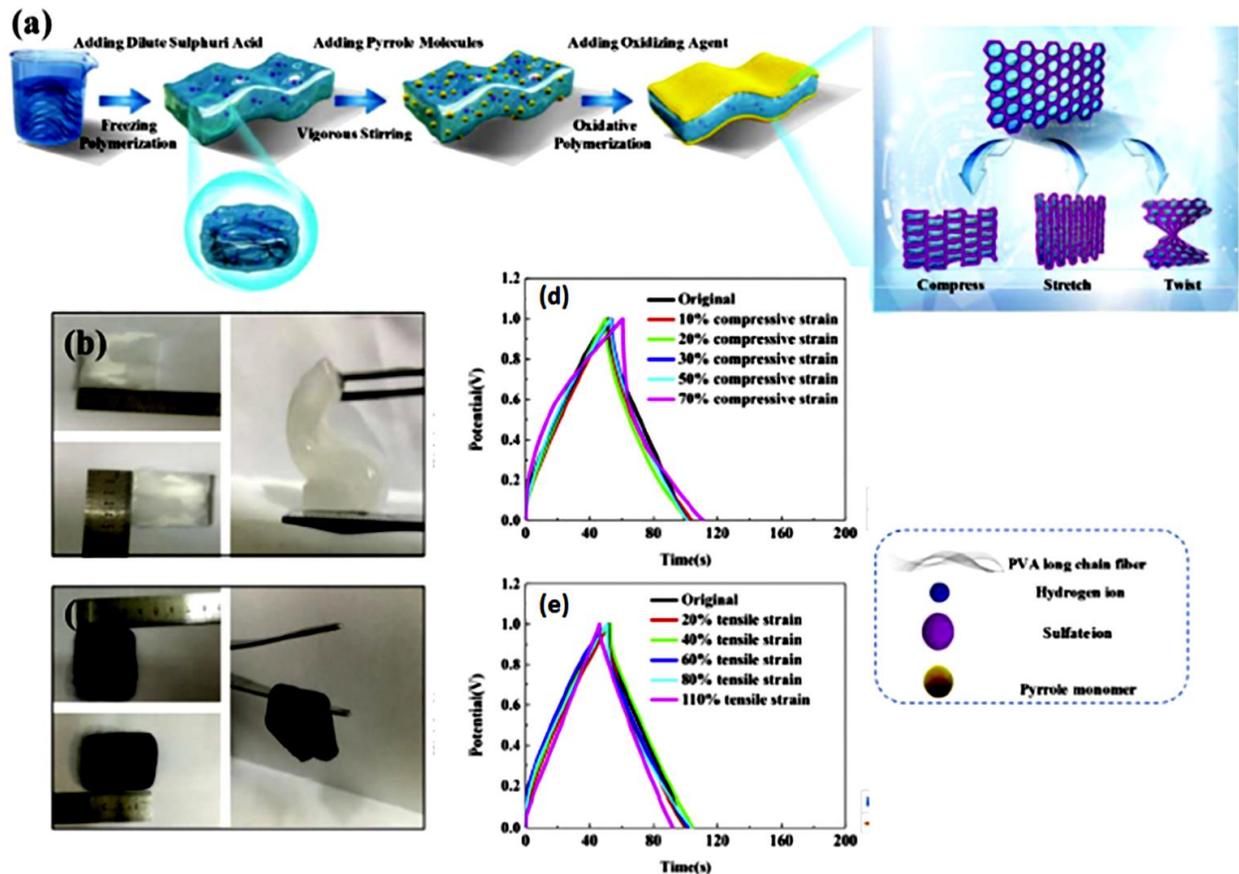


Figure 16. (a) Voie schématique du dispositif en sandwich PPy/PVA/H₂SO₄-PPy (PHP), (b) Les images numériques de l'hydrogel PVA/H₂SO₄ (PH), qui présentent les performances de douceur ; (c) Les photos numériques de l'hydrogel PHP, (d, e) les courbes GCD à différents états de flexion et de torsion.¹⁶³

III.5.3. PolyThiophene (PTh)

Le polythiophène (PTh) est l'un des PCs qui a des propriétés intéressantes. PTh est sous forme dopée n et dopée p, la capacité spécifique et la conductivité de la forme dopée p sont supérieures à celles de la forme dopée n. Le PTh et ses dérivés sont les électrodes les plus prometteurs pour les SC et ont suscité une grande attention en raison de leur conductivité élevée, de leur absorption à grande longueur d'onde, de leur stabilité électrochimique et de leur stabilité écologique élevée.¹⁷² Les scientifiques ont étudié davantage l'activité électrochimique des matériaux d'électrode SC à base de PTh pur et ont essayé d'améliorer les performances électrochimiques par diverses méthodes de synthèse. Les performances électrochimiques du PTh sont affectées par plusieurs facteurs tels que le substrat, le processus de synthèse, la morphologie, etc. Actuellement, l'activité électrochimique des SC

à base de PTh est inférieure à celle du PPy et du PANI en raison de la restriction de ses caractéristiques particulières, notamment une faible capacité spécifique, et perte rapide de densité de puissance.¹⁷³ La forme dopée n du polythiophène (PTh) présente des potentiels faibles (inférieurs à -2,0 V Ag⁺ vs Ag) et une faible stabilité en présence d'eau et d'oxygène par rapport à la forme dopée p. Les inconvénients les plus importants de la forme dopée n incluent une autodécharge accrue (c'est-à-dire une oxydation facile et un retour à l'état d'origine) et une plus faible stabilité cyclique. Pour remédier à ces inconvénients, des dérivés de PTh avec une faible valeur de bande interdite sont utilisés. Certains des dérivés de PTh sont la poly(3-(4 fluorophényl) thiophène) (PFPT), la poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT), la poly(3-(2-(5-chlorobenzotriazolo) éthyle) thiophène) (PCBET) et poly(3-(2-benzotriazoloéthyl)thiophène) (PBET).¹⁷⁴ Les dérivés de PTh sont les matériaux d'électrode les plus propices pour les SC en raison de leur conductivité électrique élevée, de leur capacité spécifique et de leur stockage d'énergie stable, et peu coûteux. La PTh présente certaines limites, car le processus de synthèse présente certaines difficultés. Les méthodes chimiques et électrochimiques sont généralement utilisées pour synthétiser le PTh et ses dérivés, en raison de la faible réactivité du thiophène, qui nécessitait un agent oxydant puissant pour la polymérisation chimique^{175,176} et une haute tension pour la méthode de polymérisation électrochimique.¹⁷⁷ La construction du squelette p-conjugué est la principale raison de la rigidité du PTh. La capacité spécifique des dérivés de PTh est de 485 F/g et PEDOT est d'environ 210 F/g. Le PTh et ses dérivés sont utilisés pour les matériaux d'électrode SCs.¹⁷⁸ La PTh pure a montré un Cs de 238 F/g à 1,0 A/g rapporté par Mike Tebyetekerwa et. al.¹⁷⁹ Le poly(3-méthylthiophène)/PVDF a montré une SC de 616 F/g rapportés par Carla Polo Fonseca et. al.¹⁸⁰ Les films d'électrodes flexibles sont fabriqués avec un substrat en plastique assisté comme le polycarbonate et le polyéthylène téréphtalate en raison de leur disponibilité massive, de leur flexibilité et de leur stabilité mécanique. Ils présentent certaines limites, notamment une mauvaise recyclabilité, une faible stabilité thermique. Le développement de nouveaux types de matériaux à haute flexibilité, stabilité thermique, légers et respectueux de l'environnement est une exigence importante pour l'électronique portable de nouvelle génération. De nos jours, divers types de nanomatériaux sont envisagés pour la formation d'électrodes conductrices, mais les nanofibres de cellulose et les polymères conducteurs obtiennent plus

d'attention. Par exemple, Young et al¹⁷³ ont fabriqué un PEDOT bicouche : PSS/Cellulose nanofibre via une méthode de filtration sous vide comme illustrée sur la Figure 17. (a-d) (la stratégie de synthèse de bicouche PEDOT : PSS/CNF et ses structures chimiques et la flexibilité). Dans ce travail, ils intègrent des nanofibres de cellulose et du PEDOT: PSS commercial en tant que film d'électrode extensible. Des films monocouches et bicouches sont synthétisés et analysés pour déterminer leurs performances électrochimiques avec l'état d'origine et l'état de flexion. Performances électrochimiques du PEDOT bicouche : les fibres PSS/cellulose ont montré 10 % de plus que les films monocouches, les performances électrochimiques ne sont pas affectées par la flexion, le pliage et la torsion, comme le montre la Figure 17. (e-h).¹⁸¹

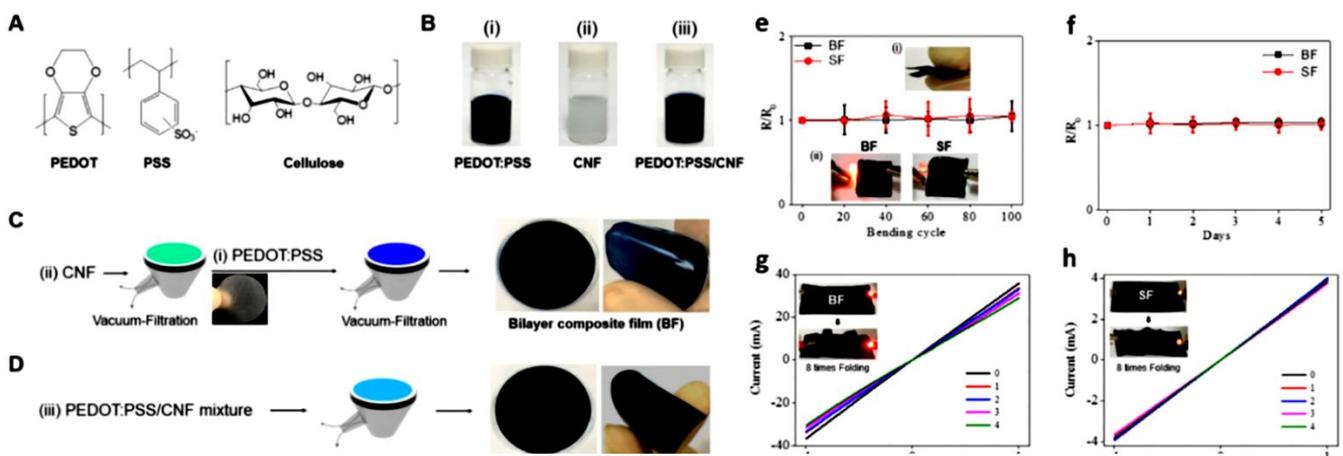


Figure 17. (a) Structures chimiques de PEDOT : PSS et cellulose, (b) Images de solutions dispersées (i) PEDOT : PSS, (ii) CNFs, et (iii) PEDOT : PSS/CNF), (c) Schéma de principe de PEDOT : Fabrication composite PSS/CNFs, (d) image numérique de la flexibilité du film synthétisé, (e-h) Performance électrochimique et affichage de la LED éclairée avant et après le pliage du film.¹⁷³

III.5.4. Polyindole (PIn)

Le polyindole (PIn) et ses dérivés ont été largement considérés comme un matériau extrapolatif au cours de la dernière décennie en raison de leurs « propriétés » exclusives lorsqu'ils sont associés à d'autres PCs. Le PIn a des propriétés uniques telles qu'une synthèse facile, une stabilité thermique, des propriétés électriques élevées, une conductivité modulable, une activité redox élevée et une stabilité écologique.¹⁸² Le PIn est synthétisé

par polymérisation oxydative chimique, polymérisation en émulsion, polymérisation assistée par micro-ondes, polymérisation électrochimique, etc.^{183–186}

La structure exclusive du PIn contribue à améliorer la stabilité thermique. Par conséquent, la structure aromatique fusionnée des cycles à 5 et 6 chaînons de PIn possède une plus grande stabilité cyclique, ce qui rend le matériau d'électrode SC très avantageux par rapport aux PANI et PPy. Le PIn conjugué a été étudié en tant que matériaux de bon performance dans de nombreux domaines tels que les SCs, l'électro-catalyse, l'électronique organique, les batteries, les capteurs et les revêtements anticorrosion.¹⁸⁷ Le PIn et ses dérivés sont de bons matériaux d'électrode pour les SCs, car le PIn a les propriétés à la fois du PPy et de la poly (para phénylène) en raison de sa structure ; l'indole a à la fois des cycles pyrrole et benzène. Le PIn a également une bonne activité redox, une capacité de stockage élevée et un taux de dégradation lent par rapport à ceux du PPy et du PANI.¹⁸⁸ De plus, en raison de la lente dégradation, la grande stabilité thermique et cyclique du PIn en fait un matériau de stockage d'énergie supérieur à long terme. De plus, le PIn ne contribue pas à la formation de sels pendant toute la phase de charge/décharge, comme la pernigraniline et la leucoéméraldine comme cela se produit dans le cas du PANI. Cela diminue la résistance offerte par les sels et entraîne une conductivité interne élargie du PIn et montre une CS de 480 ± 50 F/g rapportés par Li Zhen Fan et. al.¹⁸⁹ Le nanofil de PIn a montré une CS de $16,20$ mF cm² à $0,1$ mA cm² rapporté par Jingjing Li et. al.¹⁸²

III.6. Les réseaux organométalliques « Metal Organic Frameworks »

Les réseaux organométalliques (MOFs) constitués de nanomatériaux fonctionnels et hautement poreux construits à partir de nœuds métalliques et de ligands organiques qui ont captivé l'attention en tant que matériaux électrochimiques pour les électrodes et les électrolytes. Récemment, de nombreux MOFs présentant d'excellentes propriétés électrochimiques ont été recensés pour une utilisation dans divers systèmes de batteries.^{190–}

¹⁹² Les cadres intrinsèquement nanoporeux et cristallins sont capables de faciliter l'insertion de charge, et les multiples états de valence des nœuds de cations métalliques permettent l'absorption et la désorption des électrons lors des réactions électrochimiques. En outre, la taille des ligands organiques entre deux nœuds cationiques métalliques détermine généralement les ouvertures des nanopores, ce qui influence considérablement la perméabilité de charge dans l'ensemble du cadre. Ainsi, ces propriétés inhérentes font des

MOF une classe prometteuse de nanomatériaux à fort potentiel lorsqu'ils sont utilisés dans des systèmes électrochimiques.

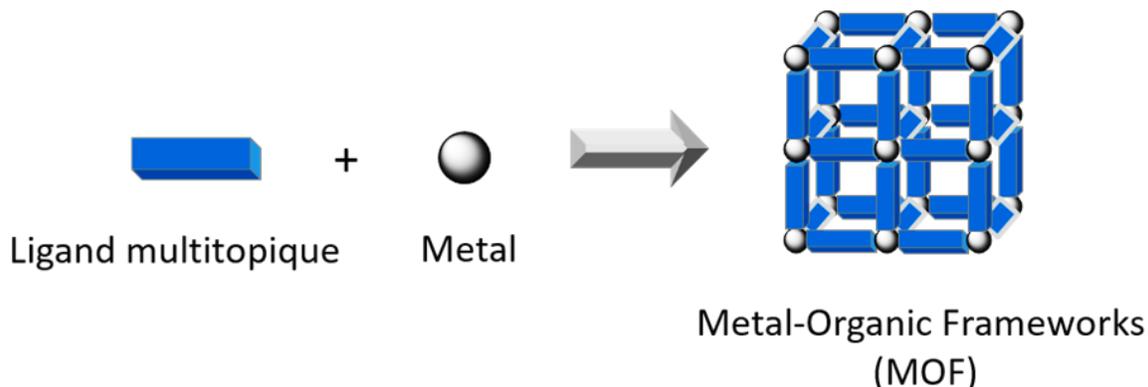


Figure 18. Schéma explicatif de formations des réseaux organométalliques

Malgré ces propriétés favorables, certains problèmes restants doivent être résolus pour que les MOFs puissent être utilisés dans des systèmes électrochimiques avancés. Par exemple, l'interaction de liaison électrostatique entre les ligands organiques anioniques et les nœuds métalliques cationiques entraîne une diminution des performances due à la consommation de porteurs de charge.¹¹ De plus, la majorité des nanomatériaux à base de MOF sont des isolants électroniques, ce qui constitue un sérieux inconvénient dans le contexte des matériaux d'électrode, car une mauvaise conductivité entraîne une polarisation des électrodes et une dynamique électrochimique supprimée, ce qui entraîne finalement une réduction de l'efficacité des nanomatériaux électrochimiquement actifs.¹⁹³

Pour que les nanomatériaux d'électrode à base de MOF soient utilisés dans des systèmes électrochimiques à haute performance, les chercheurs doivent améliorer les conductivités intrinsèquement faibles de ces nanomatériaux. La Figure 19, résume les événements marquants pour les électrodes à base du supercondensateur présenté par Wang et al¹⁸⁶ à partir de 2012 jusqu'à 2019

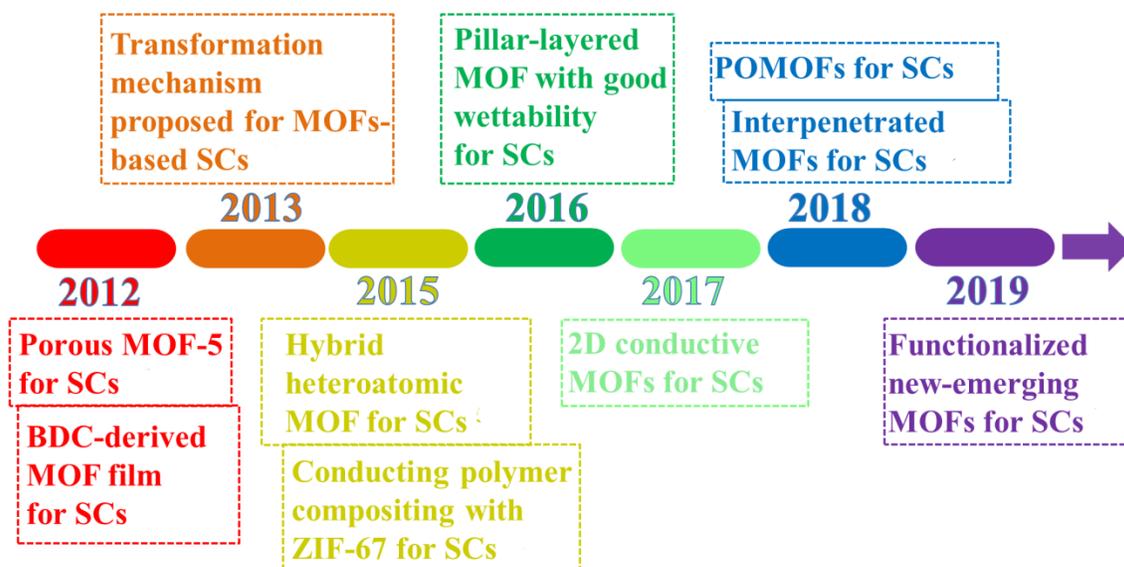


Figure 19. Échelle temporelle des événements marquants pour les électrodes SC's à base du MOFs.¹⁸⁶

Les MOFs ont récemment attiré une attention remarquable dans les applications de stockage d'énergie telles que les batteries et les supercondensateurs,^{194–199} Comme mentionné précédemment, les performances des supercondensateurs dépendent principalement du choix des matériaux d'électrode, et ceux-ci doivent posséder une surface spécifique élevée et une conductivité améliorée.^{200,201} Dans la conception des supercondensateurs, les MOF peuvent être exploités selon trois voies : (i) l'utilisation de MOF vierges dans lesquels les ions d'électrolyte sont physio-sorbés à la surface interne du matériau d'électrode active pour stocker la charge; (ii) la pyrolyse des MOF dans un milieu inerte pour former des structures de carbone nanoporeux (CNP) qui sont conductrices tout en conservant les propriétés de surface spécifique élevée ou la conversion des MOF en oxydes métalliques correspondants par pyrolyse en présence d'air.^{199,200,202–204} Ces traitements pour les MOF ont facilité la réalisation de matériaux d'électrodes hautes performances pour les applications de supercondensateurs grâce à l'acquisition simultanée d'une propriété de conduction de charge et d'une surface spécifique élevée ; (iii) composition avec des matrices conductrices, y compris des polymères conducteurs (par exemple PANI ou PPy) ou des matériaux à base de carbone (par exemple graphène, oxyde de graphène réduit, nanotubes/fibres de carbone, oignons de carbone et charbon actif). De telles méthodes peuvent offrir une meilleure conductivité et une stabilité structurelle dans le

processus de cyclage à long terme pour les homologues des MOFs. Le tableau 6 ¹¹présente les MOFs les plus tester pour les électrodes des supercondensateurs ainsi que leurs performances

Tableau 6 : MOFs les plus utilisés pour les supercondensateurs et leurs performances

Matériau MOF	Capacité Spécifique (F/g)	Densité d'Énergie (Wh/kg)	Densité de Puissance (kW/kg)
MOF-5	50-100	2-5	0.5-1
MOF-177	80-150	4-8	1-2
MOF-808	100-200	5-10	1.5-3
MIL-101	120-250	6-12	2-4
UiO-66	90-180	4.5-9	1-2.5
ZIF-8	70-130	3.5-6.5	1-1.8
PCN-224	150-280	7.5-14	2-5
MOF-74	100-220	5-11	1.5-3.5
NU-1000	130-250	6.5-12.5	2-4.5

III.6.1. MOF vierges

Le rôle des MOF vierges en tant qu'électrodes pour les applications de supercondensateurs (SC) a récemment été étudié.^{205,206} La diffusion rapide des ions actifs de l'électrolyte (ainsi que leurs sphères de solvation) dans les pores du matériau d'électrode est une exigence très importante pour la fabrication de supercondensateurs efficaces. À cet égard, des MOF constitués de divers métaux (par exemple, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, Zr, Fe et Zn) en combinaison avec des ligands organiques (comme BDC, amino-BDC, BTC et imidazole) ont été étudiés pour de telles applications. Ces MOF présentaient généralement un comportement pseudo-capacitif en raison d'une réaction redox faradique entre l'électrode et l'électrolyte, qui donnait de bonnes valeurs de capacité spécifique (par exemple, jusqu'à 2000 F/g en théorie) pour les électrodes fabriquées.^{207,208} Cependant, la stabilité cyclique des MOF pseudo-capacitifs a tendance à se dégrader avec la répétition des cycles de charge-décharge principalement en raison de l'incompatibilité électrode-électrolyte et de la dissolution occasionnelle du matériau pendant le cycle de réduction.^{209,209,210} Des exemples proéminents des applications des MOF vierges dans les supercondensateurs seront discutés dans les prochains paragraphes.

Lee et al²⁰³ ont utilisé une électrode MOF à base de Co, qui présentait une capacité spécifique de 206,76 F/g à une densité de courant de 0,6 A/g en utilisant 1 M LiOH comme électrolyte aqueux.²¹¹ La capacité de l'électrode a été largement conservée (par exemple, jusqu'à 98,5 %) lorsqu'elle a été testée jusqu'à 1 000 cycles. Cependant, l'électrode Co-MOF n'a pas produit de performances satisfaisantes dans d'autres électrolytes (par exemple, KCl, LiCl et KOH).²¹² Un MOF à base de Zr (UiO-66) a été synthétisé à différentes températures de réaction pour générer différentes tailles de particules et degrés de cristallisation. Parmi les différents échantillons, celui obtenu à 50 C° possédait la plus petite taille de particule et donnait la capacité spécifique maximale (1144 F/g) à une vitesse de balayage de 5 mV/s.²¹³ De même, dans un autre rapport, Zr-MOF présentait une capacité spécifique de 134 F/g à la même vitesse de balayage en utilisant 6 M KOH comme électrolyte aqueux.²¹³ Une électrode de superstructure constituée d'un Ni-MOF en accordéon présentait des capacités spécifiques de 988 et 823 F/g lorsqu'elle était testée à des densités de courant de 1,4 et 7 A/g, respectivement.²¹⁴ Parallèlement à ces capacités spécifiques améliorées, le Ni-MOF en forme d'accordéon a également conservé 96,5% de sa capacité même après 5000 cycles de charge-décharge.²¹⁴ De même, des valeurs très élevées de capacité spécifique (c'est-à-dire 1127 F/g et 668 F/g) ont été obtenues en utilisant une électrode Ni-MOF (6 M KOH comme électrolyte aqueux) à des densités de courant de 0,5 A/g et 10 A/g, respectivement.²¹⁵ Ces valeurs élevées de capacité spécifique ont été attribuées à un comportement pseudo-capacitif typique, qui découlait de l'intercalation et de la désintercalation successives des ions hydroxyle de l'électrolyte au cours des réactions redox faradiques. Cette électrode présentait également une stabilité cyclique améliorée (rétention de capacité de 90 % après 3000 cycles), qui était associée à la structure en couches du matériau et aux grandes facettes exposées (1 0 0).²¹⁵ Notez que les caractéristiques structurelles ci-dessus des électrodes Ni-MOF ont facilité la diffusion rapide des espèces chargées, conduisant à des réactions redox de surface avec une cinétique rapide.

Les performances électrochimiques des MOF peuvent également être améliorées par dopage au Zn.²¹⁰ Un tel Ni-MOF dopé au Zn a fourni une capacité spécifique de 1620 et 854 F/g lorsqu'il a été exploré à des densités de courant de 0,25 et 10 A/g, respectivement. Cette électrode a conservé une capacité spécifique de 92 % même après 3000 cycles. Les

chercheurs ont également étendu l'exploration des MOF pour l'assemblage de supercondensateurs à pile de type bouton. Par exemple, le groupe de recherche du Professeur Omar Yaghi ont synthétisé différentes structures nanocristallines de MOF (nMOF), dont HKUST-1, Zr MOF, MOF-5 et nMOF-867. Parmi ces structures, le nMOF-867 (Zr-MOF) a montré une propriété supercapacitive remarquable avec une capacité réelle de $5,085 \text{ mF/cm}^2$ (Figure 20.).²¹⁶ Cette valeur était presque six fois supérieure à celle pouvant être obtenue avec l'électrode fabriquée à partir du charbon actif disponible dans le commerce. L'électrode Zr-MOF a également fourni une stabilité cyclique ultra élevée (par exemple, > 90%) même après 10 000 cycles. Dans d'autres rapports, Fe-MOF et ses variantes (par exemple, MIL-53, MIL100 et MIL-88B) ont été utilisés comme électrodes en présence d'un électrolyte aqueux.²⁰⁹ Les performances de l'appareil ont été influencées par un certain nombre de paramètres du matériau (comme la dimension des pores, l'épaisseur des pastilles et la taille atomique des cations). Dans cette étude, il a été constaté que le MIL-100 présentait une capacité spécifique de 34 F/g lors de l'utilisation de Na_2SO_4 0,1 M comme électrolyte aqueux. Une valeur relativement faible de la capacité spécifique de ce Fe-MOF vierge a été attribuée à sa nature isolante et au mauvais mélange des phases conductrices et non conductrices de ses centres métalliques Fe. En conséquence, les électrons ne pouvaient pas circuler de manière optimale à travers la structure lors de l'oxydation/réduction du centre de fer. Par conséquent, Fe-MOF n'était pas une électrode stable en raison de la présence d'une très faible quantité d'ions Fe actifs redox dans la structure. De plus, certaines inquiétudes ont été soulevées concernant l'utilisation d'électrodes Fe-MOF nues, car un

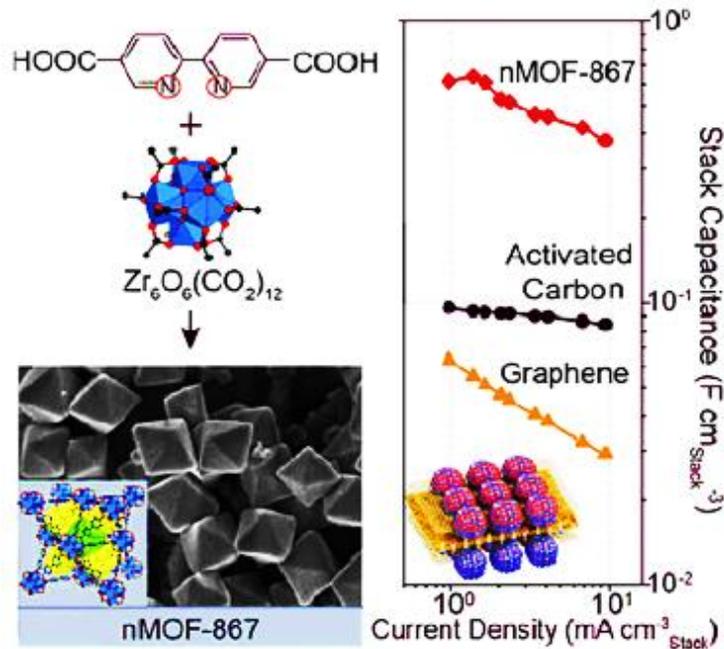


Figure 20. Schéma de la structure du MOF-867 et sa démonstration expérimentale en tant que matériau d'électrode amélioré (par exemple, par rapport au graphène vierge et au charbon actif)²¹⁶

certain degré de dissolution s'est également produit pendant le cycle de réduction.²⁰⁹ En revanche, la plupart des MOF vierges présentent une faible conductivité. À cet égard, les MOF ne sont pas nécessairement des candidats passionnants pour fabriquer des électrodes de supercondensateurs. Récemment, cependant, certains MOF bidimensionnels (2D) ont été signalés qui possèdent non seulement une porosité réglable et une surface spécifique élevée, mais également une conductivité électronique suffisamment élevée dans leur propre forme vierge elle-même.²¹⁷ La conductivité dans les MOF 2D provient principalement de deux facteurs majeurs : (i) la délocalisation de la charge dans le plan et (ii) la conjugaison π étendue qui est médiée par une communication électronique via des nœuds métalliques.²¹⁸ En conséquence, les MOF's conducteurs 2D ont attiré l'attention des chercheurs dans l'exploitation des électrodes pour les supercondensateurs. Par exemple, 2D $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11 \text{ hexaiminotriphenylene})_2$ ($\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$), portant une conductivité électrique dans la gamme de $2\text{--}40 \text{ S cm}^{-1}$, a été rapporté pour la fabrication d'une électrode d'un condensateur électrochimique à double couche. Ce travail a démontré le fonctionnement d'un supercondensateur avec une capacité surfacique ultra-élevée de 18 mF/cm^2 qui était conservée efficacement même après des cycles de charge-décharge

répétés (c'est-à-dire une rétention de capacité de 90 % après 10 000 cycles).²¹⁹ L'application d'un MOF 2D dérivé d'hexaaminobenzène (HAB) a également été proposée dans la fabrication d'une électrode haute performance.²²⁰ En conséquence, il a fourni des valeurs élevées pour la capacité volumétrique et surfacique de 760 F/cm³ et 20 F/cm², respectivement. Le système a également affiché des caractéristiques redox hautement réversibles, car la capacité initiale n'a été réduite que d'un facteur de 10 % même après 12 000 cycles.²²⁰ Comme le montrent ces études de cas, un certain nombre de MOF 2D vierges ont montré une nouvelle voie vers le déploiement de la prochaine génération de supercondensateurs à base de MOF.

Les études de cas précédentes illustrent des travaux de recherche de premier plan ayant atteint des valeurs de capacité spécifique remarquables en utilisant des électrodes composées de MOF vierges (non modifiés).²²¹ Il est important de mentionner ici que la sélection rationnelle des ions métalliques / ligands organiques et l'optimisation des conditions de réaction peuvent être utilisées pour synthétiser des MOF avec des tailles de pores et de particules contrôlables. Ces propriétés, à leur tour, peuvent aider à atteindre les performances électrochimiques souhaitables des électrodes MOF pour les applications de supercondensateur.²²² L'exploration des électrodes MOF pour les applications de supercondensateurs en est encore à un stade initial, mais le domaine se développe à un rythme rapide. En tant que telle, la mauvaise conductivité électrique des MOF vierges est un obstacle majeur pour atteindre des capacités spécifiques élevées et une stabilité cyclique élevée.²²³ Par conséquent, les chercheurs ont tenté plusieurs stratégies alternatives pour adapter les caractéristiques électrochimiques des MOF tout en conservant les caractéristiques matérielles de base telles que la surface spécifique et la distribution de la taille des pores.²²⁴⁻²²⁷ Dans les sous-sections suivantes, nous discutons plus en détail des progrès importants réalisés dans la conversion des MOF en matériaux plus électrochimiquement actifs.

III.6.2. Carbones nanoporeux dérivés de MOF

Un aperçu des technologies disponibles pour les supercondensateurs confirme l'importance des carbones poreux comme matériaux de choix pour la fabrication des électrodes. Le charbon actif (CA) a été largement utilisé pour cette application, car il est capable de fournir des caractéristiques EDLC. Cependant, les CA disponibles de manière conventionnelle

n'ont que des niveaux modérés de surface spécifique. Par conséquent, des technologies alternatives ont été explorées pour la synthèse de CA avancé avec des surfaces relativement importantes. Dans ce contexte, l'utilisation de précurseurs spéciaux est une approche prometteuse.²²⁸ Les MOF sont des précurseurs attractifs à cet égard en raison de leur surface spécifique élevée et d'une meilleure distribution de la taille des pores.^{229,230} Par exemple, des carbones nanoporeux (CNP) peuvent être dérivés si les MOF sont soumis à une pyrolyse à haute température dans une atmosphère inerte (Ar et N₂). Les CNP's résultants peuvent montrer une conductivité électrique améliorée tout en garantissant une surface spécifique élevée²³¹⁻²³³. Lorsqu'ils sont utilisés comme électrode de supercondensateur, les CNP permettent le stockage de la charge électrique via le mécanisme EDLC, par opposition au comportement pseudo-capacitif des MOF vierges. Cette caractéristique permet aux électrodes associées d'atteindre de meilleures performances électrochimiques et une longue durée de vie.

Divers chercheurs ont exploré différents MOF pour dériver des CNP.²³⁴⁻²³⁶ Xu et al. faisaient partie de premiers groupes de recherche qui ont utilisé MOF-5 comme modèle pour la synthèse des CNP.²³⁷ Ces chercheurs ont d'abord polymérisé de l'alcool furfurylique (FA) dans les pores d'un échantillon dégazé de MOF-5 pour obtenir un produit CNP hautement poreux. Une étape ultérieure de carbonisation à 1000 C° sous une atmosphère de gaz Ar conduit à la formation d'un squelette carboné poreux. Dans ce processus, le Zn a été vaporisé et emporté avec le flux d'Ar. L'électrode CNP obtenue a enregistré une capacité spécifique de 258 F/g (densité de courant 0,25 A/g). Dans un autre test, la capacité spécifique a été mesurée à 204 F/g à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Gao et al. ont rapporté la pyrolyse directe du MOF-5 pour synthétiser le CNP,²³⁸ dont l'électrode présentait une capacité spécifique de 208 F/g (densité de courant = 0,25 A/g et électrolyte aqueux = 6 M KOH). Une activation supplémentaire de l'échantillon a amélioré la capacité spécifique jusqu'à 271 F/g à une densité de courant constante de 0,25 A/g. Xu et al ont travaillé sur la conversion de ZIF-8 en CNP ; le procédé impliquait l'introduction d'alcool furfurylique dans la structure MOF suivie d'un traitement à haute température (1000 °C) sous atmosphère inerte. L'électrode fabriquée a délivré une capacité spécifique de 200 F/g (densité de courant de 0,25 A/g avec un électrolyte H₂SO₄ 0,5 M) en raison de sa surface spécifique élevée.²³⁷ Salunkhe et al. ont également rapporté la conversion de ZIF-8 en

CNP par traitement thermique de MOF à 800 °C sous flux de gaz N₂.²³⁹ L'électrode fabriquée par ces CNP a montré une bonne valeur de capacité spécifique de 251 F/g (à une vitesse de balayage de 5 mV/s) tandis que la valeur atteignable de la densité d'énergie était de 10,86 Wh/kg à une densité de puissance de 225 W/kg. (Figure 21). Cao et al. ont également rapporté la production de CNP à partir d'un MOF de type ZIF.²⁴⁰ Ces chercheurs ont d'abord incorporé des cristaux de ZIF-7 avec du glucose, puis les ont pyrolysés à 950 °C. Ainsi, le CNP résultant a fourni des capacités spécifiques de 228 et 178 F/g à des densités de courant de 0,1 et 10 A/g, respectivement. L'électrode a également conservé 94 % de sa capacité spécifique pendant 5 000 cycles. Fe-MOF a également été utilisé pour la préparation de CNP.²⁴¹ Il a alors été suggéré que la nature des contre-ions résiduels et le degré de graphitisation ont une grande influence sur la porosité globale de la structure nanoporeuse dérivée. En outre, le CNP peut être rendu plus poreux avec une distribution hiérarchique de la taille des pores. Ceci peut être réalisé via une voie d'activation chimique assistée par KOH. Par conséquent, lorsqu'une étape d'activation simultanée de KOH a été introduite dans le processus, le CNP dérivé a donné une assez bonne capacité spécifique de 182 F/g à une vitesse de balayage de 2 mV/s.

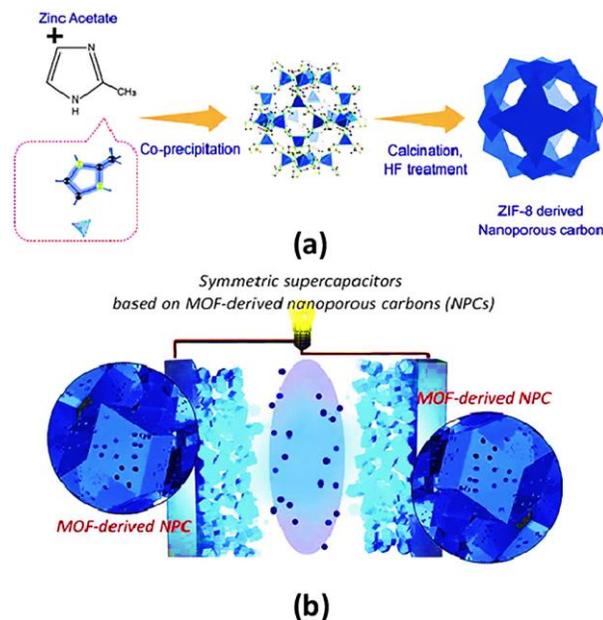


Figure 21. (a) Schéma de la synthèse de NPC à partir d'un Zn-MOF. (b) Illustration d'un supercondensateur symétrique fabriqué à l'aide de NPC dérivés de MOF. La cellule de supercondensateur symétrique a été fabriquée à l'aide de deux électrodes de NPC ayant des capacités de charge similaires. Les électrodes étaient séparées par un électrolyte sans séparateur.²³¹

Dans la plupart des cas, les CNP dérivés de la pyrolyse de MOF vierges (en présence d'une atmosphère de gaz inerte) n'ont pas été en mesure de fournir de bonnes performances électrochimiques en tant qu'électrodes de supercondensateur. Par conséquent, les chercheurs ont tenté d'ajouter de l'azote aux MOF avant de les soumettre à une étape de pyrolyse. L'infusion de N₂ visait à générer des pores avec une distribution plus rationnelle et uniforme. Dans ce contexte, l'effet du dopage N sur IRMOF-3 a été examiné avant pyrolyse (950 C°) dans des conditions de gaz inerte. Le CNP obtenu, lorsqu'il est utilisé pour fabriquer une électrode, délivre une capacité spécifique de 239 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Un CNP sans azote a également été dérivé à des fins de comparaison, bien qu'il ait montré une capacité spécifique très faible de 24 F.g⁻¹. Par conséquent, de telles tentatives ont été utiles pour valider la nécessité de dopage d'azote sur MOF avant sa conversion en CNP.²⁴² De même, la conversion de ZIF-8 dopé N en un matériau d'électrode a donné une capacité spécifique de 285,8 F/g à une densité de courant de 0,1 A/g en utilisant 6 M KOH comme électrolyte aqueux.²⁴³ Notez que la surface spécifique du CNP dérivé ci-dessus était de 1630 m²/g, ce qui a conduit à la réalisation d'un niveau suffisant de capacité spécifique et a assuré une stabilité cyclique très élevée (par exemple, 97,8 % après 1000 cycles).

Pour améliorer encore les performances électrochimiques des CNP dérivés des MOF dopés au N, un échantillon de polyèdres ZIF-11 dopés au N a été activé avec du KOH.²⁴⁴ Le CNP obtenu par la suite a fourni une valeur relativement élevée de capacité spécifique de 307 F/g à une densité de courant de 1 A/g en présence d'une solution aqueuse d'électrolyte H₂SO₄ 1 M lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode. Le CNP obtenu a également été caractérisé pour posséder un nombre approprié de pores avec une distribution rationnelle de la taille des pores. Ainsi, l'électrode fabriquée avec un tel CNP présentait une stabilité cyclique très élevée, soit 90% après 4000 cycles. Outre les exemples cités ci-dessus, certains MOF à base d'Al et de Mg ont également été convertis en CNP et utilisés pour préparer des électrodes pour des applications de supercondensateur.²⁴⁵ Par exemple, Fujiwara et al²³⁷ ont utilisé un polymère de coordination à base de Mg pour dériver le CNP, où l'électrode a montré une capacité volumétrique de 59 F/cm³ (à une vitesse de balayage de 2 mV/s). Environ 58 % de la capacité était conservée lorsque la vitesse de balayage passait de 2 à 50 mV/s. De même, une électrode a été fabriquée avec des CNP dérivés de

Al- et Cu-MOFs .²⁴⁶ L'échantillon dérivé d'Al-MOF présentait des valeurs de capacité spécifiques de 232,8 et 173,6 F/g à des densités de courant de 0,1 et 1 A/g, respectivement. En revanche, l'échantillon de NPC obtenu à partir de Cu-MOF a donné des capacités spécifiques légèrement réduites de 142,3 et 82,9 F/g à des densités de courant de 0,1 et 1 A/g, respectivement. La stabilité cyclique du CNP dérivé d'Al-MOF (75%) s'est également avérée supérieure à celle de l'échantillon dérivé de Cu-MOF.

Comme discuté ci-dessus, la pyrolyse des MOF à haute température (parfois en présence d'ions dopants à hétéroatomes) permet la conversion du matériau de départ en carbone conducteur. Ce procédé permet encore de conserver les propriétés intrinsèques de surface spécifique élevée et de porosité du MOF dans le produit finalement obtenu. De plus, les CNP dérivés de MOF présentent une distribution plus dynamique de la taille des pores (rapport méso-/micropores) grâce à la génération de divers types de morphologies au cours du processus de pyrolyse. Cela permet aux CNP dérivés de MOF de conserver un degré plus élevé de porosité et de surface spécifique par rapport aux charbons actifs traités traditionnellement.²²¹

III.6.3. Oxydes métalliques dérivés de MOF

Les supercondensateurs fonctionnant avec le principe du mécanisme pseudo-capacitif présentent généralement des valeurs très élevées de capacité spécifique. Ces types de supercondensateurs utilisent largement des électrodes en oxydes de métaux de transition (OMT : RuO₂, TiO₂, ZnO, NiO, Co₃O₄, MnO₂ et V₂O₅).²⁴⁷⁻²⁴⁹ Cependant, ces électrodes ne fournissent pas nécessairement des propriétés combinées de conductivité électrique, de surface spécifique suffisamment élevée et de distribution de la taille des pores. Outre les stratégies de synthèse traditionnelles, des OMT (oxydes de métaux de transition) poreux ont également été obtenus par la calcination de certains MOF en présence d'air.²⁵⁰⁻²⁵³ Il a été observé que ces OMT dérivés de MOF offrent certains avantages spécifiques par rapport aux mêmes matériaux synthétisés par d'autres méthodes habituelles. Par exemple, les OMT dérivés de MOF possèdent une meilleure porosité ainsi qu'une grande surface interaccessible.²²⁴ Ceci, à son tour, permet une diffusion rapide des ions d'électrolyte pour donner une activité électrochimique supérieure de l'électrode.²⁵⁴ Zhang et al²⁴⁷ ont utilisé le ZIF-67 (un Co-MOF) comme précurseur pour obtenir le Co₃O₄.²⁵⁵ Le processus consistait à chauffer les MOF à 450 °C pendant 2 h en présence d'air. L'utilisation de l'oxyde

obtenu comme matériau d'électrode pour un supercondensateur a été mise en évidence avec une capacité spécifique de 208 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = 6 M KOH). Cette électrode a conservé 97 % de sa capacité spécifique pendant 1000 cycles de charge-décharge (Figure 22)²⁵⁵. Huang et ses collègues ont également traité une calcination assistée par air d'un CoMOF pour obtenir un produit dodécaédrique rhombique, qui avait une porosité bien améliorée et une surface spécifique élevée.²⁵⁶ L'électrode constituée du matériau ci-dessus a délivré une capacité spécifique très élevée, c'est-à-dire 1100 F/g à une densité de courant de 1,25 A/g. L'électrode a également conservé 95,1 % de sa capacité spécifique initiale pendant 6 000 cycles de charge-décharge.

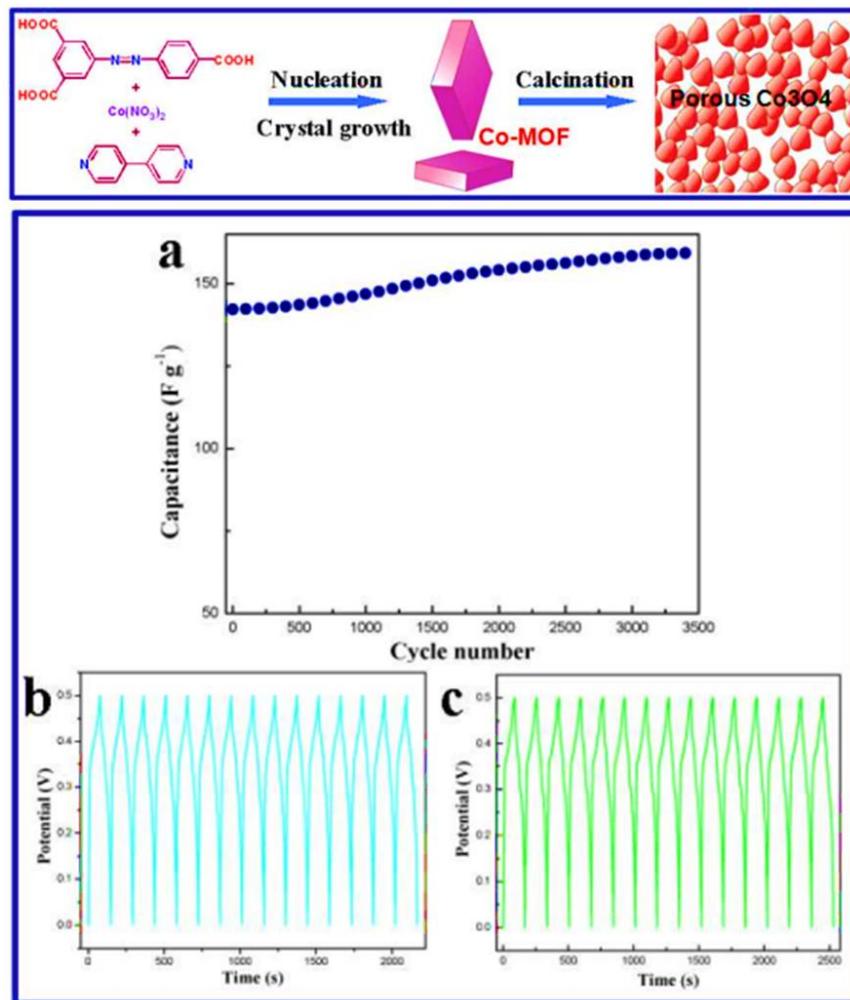


Figure 22. Schéma de la conversion d'un Co-ABTC en agrégats poreux de Co_3O_4 et ses performances électrochimiques.²⁴⁷

Dans un rapport, un Cu-MOF (MOF-199) a été calciné à l'air pour obtenir des oxydes de cuivre ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) de différentes compositions.²⁵⁷ Un traitement thermique à 800 °C a donné un matériau avec une bonne capacité spécifique de 750 F/g à une vitesse de balayage de 2 mV/s. L'électrode a montré une très bonne stabilité cyclique de 94,5 % lorsqu'elle a été testée sur 3000 cycles. Un Cr-MOF (MIL-101) a également été traité (900 °C) pour obtenir des nanorubans Cr_2O_3 poreux.²⁵⁸ L'électrode résultante a donné d'assez bonnes valeurs de capacité spécifique, par exemple 300 F/g, lorsqu'elle est mesurée à une vitesse de balayage de 2 mV/s et 291 F/g lorsqu'elle est mesurée à une densité de courant de 0,25 A/g. Ainsi, la géométrie de type nanoruban de Cr_2O_3 a entraîné un meilleur taux de transfert de charge. L'électrode avait également une stabilité cyclique élevée de 95,5% même après 3000 cycles de charge-décharge.²⁵⁸ Dans une autre étude, la conversion d'un Ce-MOF (calcination à 650 °C) en un CeO_2 poreux a été rapportée.²⁵⁹ Le produit avait une morphologie semblable à celle d'une tuile. L'électrode constituée du CeO_2 ci-dessus offrait un stockage de charge via un mécanisme faradique. Il a été possible d'obtenir une capacité spécifique élevée de 1204 F/g à une densité de courant de 0,2 A/g. La stabilité cyclique de l'électrode est restée inchangée même après 5000 cycles. Outre la nanoarchitecture particulière de l'oxyde CeO_2 , l'application d'un additif électrolytique actif redox a également contribué aux excellentes performances électrochimiques du dispositif. Meng et ses collègues ont également utilisé un MOF à base de fer (MIL-88B) pour obtenir Fe_3O_4 . Le produit a été utilisé pour fabriquer une électrode qui a donné une valeur de capacité spécifique de 139 F/g à une densité de courant de 0,5 A/g. De plus, cette électrode a conservé une capacité spécifique de 83,3 % lorsqu'elle a été testée en continu pendant 4 000 cycles de charge/décharge.²⁶⁰

Les exemples discutés dans cette sous-section soulignent que les MOF peuvent être utilisés comme précurseurs alternatifs pour synthétiser des oxydes métalliques hautement poreux. Contrairement aux oxydes métalliques traités de manière traditionnelle, les oxydes métalliques dérivés des MOF sont obtenus avec une porosité contrôlée, une surface spécifique élevée, de bonnes stabilités chimiques/thermiques et des niveaux de conductivité électronique souhaitables. Comme les propriétés poreuses des précurseurs MOF sont conservées dans le produit final, les électrodes d'oxyde métallique dérivées de MOF peuvent faciliter le développement de supercondensateurs avec des capacités de

stockage de charge améliorées. De tels appareils devraient fonctionner via le mécanisme des processus faradiques de surface à travers lesquels les ions d'électrolyte sont diffusés efficacement dans les pores des électrodes.^{245,254}

III.7. Électrodes à base de composite MOF pour supercondensateurs

La fabrication d'un supercondensateur haute performance dépend fortement de la sélection d'un matériau approprié pour la construction des électrodes. En raison des exigences actuelles de l'industrie électronique, la demande d'appareils ultra-petits et ultraminces augmente à un rythme rapide. L'orientation de la recherche s'est également déplacée du niveau micro au niveau nano. Parallèlement à la technologie conventionnelle du silicium, de nouveaux matériaux alternatifs sont recherchés pour le développement de nanodispositifs de nouvelle génération.²⁶¹ Au cours des dernières décennies, de nombreuses catégories de matériaux avancés ont été développées pour répondre aux attentes de la technologie moderne. Les principaux exemples incluent les nanoparticules métalliques, les points quantiques, les polymères conducteurs, les oxydes métalliques, les matériaux à base de carbone (par exemple, le charbon actif dérivé de biodéchets, les nanotubes de carbone et le graphène) et les structures organométalliques.^{207,262} Beaucoup d'entre eux se sont révélés avantageux pour les applications de supercondensateurs dans lesquelles ils pourraient donner des caractéristiques de dispositif souhaitables telles qu'une capacité spécifique élevée, une bonne stabilité cyclique et des niveaux élevés de densités d'énergie/puissance.²⁶³ Cependant, malgré ces capacités accrues, chacun de ces nanomatériaux, s'il est utilisé indépendamment, ne répondra pas nécessairement aux attentes toujours croissantes en matière de technologie de stockage d'énergie. Par exemple, certains des nanomatériaux explorés présentaient des niveaux de conductivité inférieurs aux niveaux souhaitables. En revanche, d'autres sont confrontés à des limitations dues au problème de faible surface spécifique malgré la capacité spécifique éprouvée. Par conséquent, l'exploration de la production de composites de différents nanomatériaux semble être une solution technique plus plausible si l'on entend améliorer la capacité de stockage d'énergie.

Individuellement les matériaux ont tendance à rencontrer certains problèmes et limitations; par conséquent, des matériaux avec propriétés complémentaires sont incorporés. Les effets synergiques entre deux matériaux interconnectés peuvent être utilisés pour maximiser les

avantages des matériaux individuels ou pour surmonter systématiquement leurs limites. Ainsi, la stratégie de formation composite nous permet de fabriquer des électrodes hybrides pour des applications de supercondensateurs. Les électrodes hybrides peuvent conserver les propriétés EDLC et pseudocapacitives des matériaux individuels correspondants. Cette stratégie hybride aide à fournir une valeur élevée de capacité spécifique, une longue durée de vie, une énergie et une densité de puissance élevée. Dans les sous-sections ci-dessous, nous avons passé en revue les recherches menées pour explorer les composites de MOF avec d'autres matériaux appropriés. Comme expliqué ci-dessous, de telles structures hybrides se sont avérées très utiles pour concevoir de nouvelles électrodes pour des supercondensateurs à haut rendement.

III.7.1. MOF@polymère conducteur

Comme déjà discutés, les MOF vierges et leurs structures dérivées ont tendance à être très poreux avec de grandes surfaces spécifiques, bien que leur faible conductivité ne puisse pas justifier une capacité spécifique élevée.²⁶⁴ De plus, leurs valeurs de densités d'énergie et de puissance ne sont pas non plus aux niveaux souhaités. Pour réduire ces lacunes, diverses stratégies ont été introduites, par exemple l'intercalation de MOF avec des polymères conducteurs (PCs) comme la polyaniline (PANI), le polypyrrole (Ppy) et le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT).^{265,266} Les PC ont montré une pseudocapacité élevée, une synthèse facile et une bonne stabilité du dispositif. Ainsi, leurs électrodes dans les supercondensateurs fonctionnent sur la base d'un mécanisme faradique de stockage de charge.²⁶⁶ Dans de nombreux cas, il a été rapporté que l'incorporation de PC avec des MOF produisait des matériaux d'électrode de supercondensateur avec des performances électrochimiques élevées. PANI s'avère être l'un des PC les plus largement utilisés pour de telles applications en raison de sa synthèse facile, de sa conductivité élevée et de sa pseudocapacité élevée.²⁶⁷ Wang et al. ont proposé l'entrelacement de chaînes PANI conductrices dans des cristaux MOF.²⁶⁸ Un tel matériau composite a ensuite été enduit sur des fibres de tissu de carbone pour fabriquer une électrode flexible à l'état solide. Un électrolyte en gel a été utilisé à la fois comme séparateur et comme électrolyte solide. La conception résultante offrait une capacité surfacique ultra-élevée de 2146 mF /cm² à une vitesse de balayage de 10 mV/s (Figure 23 (a–e)).²⁶⁸ À une densité de courant de 0,05 mA cm², ce supercondensateur flexible a donné des valeurs remarquables de capacité

surfactive et densité de puissance de 35 mF/cm^2 et $0,833 \text{ W/cm}^3$, respectivement près de 80 % de la capacité initiale de cet appareil était conservé après 2000 cycles. La valeur de la capacité spécifique de l'électrode, mesurée en présence d'un électrolyte de 3 M KCl, était de 371 F/g à une vitesse de balayage de 10 mV/s . Dans certaines études, les MOF (par exemple, Zn-MOF) ont d'abord été calcinés à des températures élevées, et les CNP résultants ont ensuite été utilisés pour la formation de composites avec des PC.²⁶⁹ Ces types d'électrodes ont délivré une valeur de capacité spécifique de 477 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). La capacité spécifique a encore augmenté à 500 F/g lorsqu'elle est mesurée à une densité de courant de $0,3 \text{ A/g}$. La même stratégie a également été appliquée au ZIF-8, qui a été mélangé avec des fibres PANI après avoir été converti en CNP dopé N.²⁷⁰ Le dopage d'azote a facilité une amélioration du rapport des méso- aux micropores dans la structure. En conséquence, le composite réticulé 3D possédait une plus grande surface et une capacité spécifique assez élevée de l'électrode, par exemple, 755 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

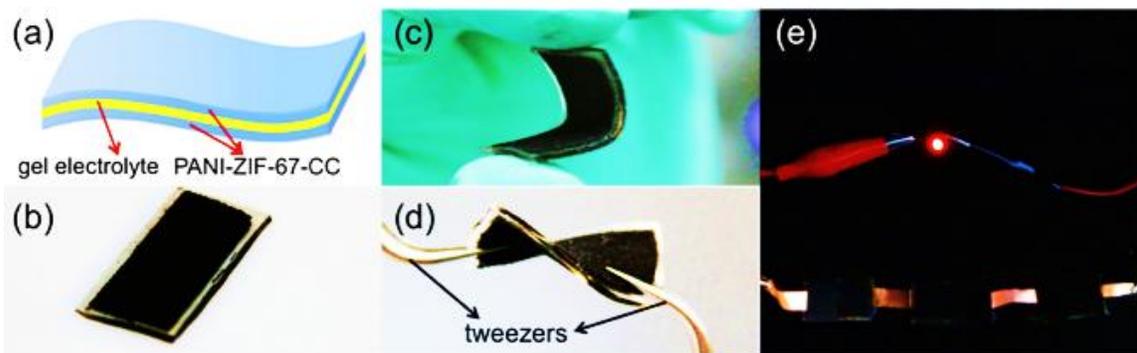


Figure 23. (a) Illustration schématique du dispositif SC à semi-conducteurs flexible PANI-ZIF-67-CC. (b-d) Photographies optiques du dispositif SC à semi-conducteurs flexible fabriqué sous (b) normal, (c) plié et (d) état tordu. (e) Photographie d'une diode électroluminescente (DEL) rouge alimentée par les trois SC connectés en série.²⁶⁰

Dans un autre exemple important, les électrodes de supercondensateur composites MOF/PANI ont été réalisées sous la forme d'une structure 3D noyau-écorce « core-shell ». Dans cette étude, le carbone dérivé de ZIF-8 a été lié aux couches de PANI. Ce composite a permis un accès électrochimique efficace aux ions de l'électrolyte. En conséquence, une valeur élevée de capacité (de l'ordre de 300 à 1100 F/g) a été atteinte.²⁷¹ L'application de

ce matériau composite dans un supercondensateur symétrique a donné une bonne densité d'énergie de 21 Wh/kg à une densité de puissance de 12 kW/kg. Près de 86% de la capacité initiale est restée la même après 20 000 cycles. Récemment, une électrode composite composée de Cu-MOF et de polymère poly orthoaminophénol (POAP) a été introduite.²⁷² Cette électrode a été testée en présence de HClO₄ comme électrolyte. Une capacité spécifique de 241 F/g a été atteinte avec une stabilité cyclique de 90 % de l'électrode après 1000 cycles. L'utilisation possible de Cu-MOF en conjonction avec PEDOT (composite quaternaire de PEDOT/HKUST-15G-CNTF) comme supercondensateur a également été proposée.²⁷³ Dans ce travail, un hybride Cu-MOF/oxyde de graphène a d'abord été déposé sur un film NTC sur lequel PEDOT a ensuite été déposé via une réaction électrochimique. L'électrode PEDOT/HKUST-15G-CNTF présentait une valeur de capacité surfacique de 128 mF/cm² à 10 mV/s, significativement meilleure que celle obtenue avec PEDOT/HKUST-1-CNTF (81 mF/cm²). L'ajout de GO dans l'hybride a contribué à améliorer les performances capacitatives. Cette électrode a ensuite été utilisée pour fabriquer un supercondensateur symétrique avec les performances suivantes : une capacité surfacique élevée de 37,8 mF/cm² à une vitesse de balayage de 5 mV/s et une densité d'énergie de 0,051 mWh/cm³ à une densité de puissance volumétrique de 2,1 mW /cm³ (électrolyte = gel PVA/H₃PO₄).

Les composites de MOF avec PC ont facilité la conception d'électrodes plus efficaces pour les supercondensateurs. Néanmoins, ces composites fonctionnent via des réactions redox faradiques qui peuvent finalement dégrader l'électrolyte et réduire la durée de vie du dispositif. À ce jour, seul un volume limité de données est disponible sur les applications supercondensateurs des électrodes MOF/PC.²⁶⁸ cela peut être dû à la stabilité aqueuse et à la dispersibilité relativement médiocres de la plupart des MOF, ce qui peut poser des problèmes dans la sélection de conditions de synthèse appropriées pour la réalisation de composites MOF/PC. En dehors de PANI, les recherches futures dans ce domaine pourraient être orientées vers le développement de nombreux candidats alternatifs différents (comme Ppy, PEDOT et P3HT). L'intégration des MOF avec de tels PC peut certainement conduire à la conception d'électrodes plus efficaces et flexibles pour poursuivre la réalisation de supercondensateurs hautes performances.^{274,275}

III.7.2. MOF@oxydes/hydroxydes métalliques

Les oxydes et hydroxydes métalliques sont considérés comme des matériaux pseudocapacitifs utiles comme les PCs. Cependant, leur intégration avec les MOFs n'a pas été beaucoup explorée pour des applications potentielles en tant qu'électrodes pour supercondensateurs. Les MOF eux-mêmes ont une certaine pseudocapacité en raison de la variabilité de valence des ions métalliques qui peuvent servir comme étant des centres redox.²⁷⁶ Par conséquent, cette propriété des MOF peut être synergisée s'ils sont liés à des oxydes et hydroxydes métalliques. Par exemple, l'utilisation d'une électrode, formée par électrodéposition de MnO₂ sur Ni-MOF, a donné une capacité spécifique de 244 F/g, bien meilleure que celle obtenue avec l'utilisation de Ni-MOF vierge (177,5 F/g).²⁷⁷ Dans une autre étude, un MOF hydraté d'hexacyanoferrate de manganèse (MHCF) a été mélangé avec du MnO₂ pour fabriquer un matériau d'électrode. En conséquence, une capacité spécifique très élevée de 1200 F/g a été obtenue à une densité de courant constante de 10 A/g. Cette valeur était trois fois supérieure à celle obtenue avec l'utilisation de MHCF MOF seul (400 F/g). De plus, l'électrode MHCFMnO_x a conservé environ 94,7 % de sa capacité initiale, même après 10 000 cycles.²⁷⁷ Un composite de carbone poreux à grande surface (dérivé de ZIF-8) avec MnO₂ a été démontré comme une électrode haute performance avec une densité d'énergie maximale de 76,02 Wh/kg contre une densité de puissance de 2,2 kW/kg (électrolyte = 1 M Na₂SO₄).²⁷⁸ Faits intéressants, un supercondensateur asymétrique a été conçu grâce à la combinaison de CNP dérivé de ZIF-8 et de CNP/MnO₂ dérivé de ZIF-8 comme électrodes négative et positive, respectivement. Comme le montre la Figure 24, l'appareil présentait la densité d'énergie la plus élevée (49,56 Wh/kg) à une densité de puissance élevée de 22 kW/kg.

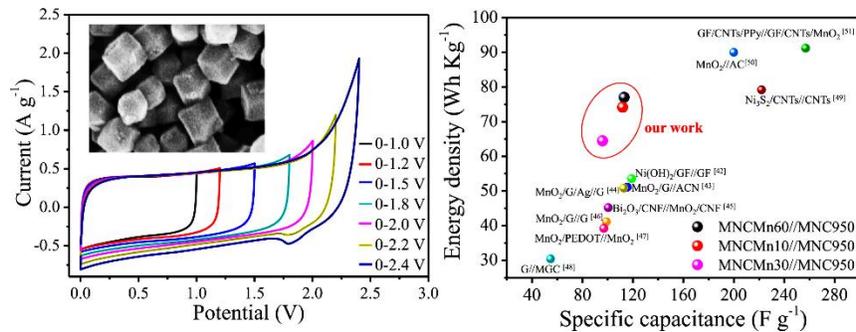


Figure 24. Application du CNP dérivé de ZIF-8 dans un supercondensateur hybride MOF/oxyde métallique : (a) courbes CV pour l'électrode hybride NPC/MnO₂ et (b) tracé de Ragone du supercondensateur assemblé et comparaison des performances de l'appareil avec d'autres matériaux.²⁷¹

Les composites hybrides de MOF et de MnO_2 sont des composants préférables des supercondensateurs avec de nombreux avantages (par exemple, une synthèse facile, une bonne stabilité chimique et des performances électrochimiques ultra-élevées dans les électrolytes aqueux/organiques).²⁷⁹ Le potentiel des MOF intégrés à d'autres oxydes métalliques (tels que SnO_2 , WO_3 et Co_3O_4) a également été exploré de manière intensive. Par exemple, ZIF-8 a été exploré en conjonction avec SnO_2 QD en tant que matériau d'électrode composite pseudo-capacitif. ZIF-8/ SnO_2 a délivré une capacité spécifique de 931 F/g en présence de 6 M KOH comme électrolyte aqueux ; cette valeur était bien supérieure à celles du ZIF-8 nu (99 F/g) ou du SnO_2 QD nu (241 F/g).²⁸⁰ Une bonne synergie électrochimique entre les deux composants est la principale raison de la valeur élevée de la capacité spécifique. De plus, les QD de SnO_2 étaient bien dispersés dans le ZIF-8 qui est bien connu pour sa structure 3D croisée, sa grande surface et sa grande taille de pores. Outre la formation composite avec des oxydes métalliques vierges, les MOF ont également été intégrés avec des oxydes métalliques mixtes pour les applications de supercondensateur. L'utilisation de MOF avec des oxydes métalliques binaires pour la fabrication d'électrodes de supercondensateurs repose sur deux théories majeures.²⁸¹ Premièrement, ces oxydes peuvent supporter de multiples réactions redox. Deuxièmement, ils présentent une conductivité électrique élevée en raison de l'amélioration du transfert d'électrons entre les cations participants. Par exemple, une matrice Co_3O_4 -FeIII-MOF-5 a été utilisée pour obtenir un nanocomposite creux de Co_3O_4 / ZnFe_2O_4 . Dans la structure composite, le Co_3O_4 a été formé dans une morphologie de « tête d'étoile de mer », tandis que les nanoparticules de ZnFe_2O_4 (de FeIII-MOF-5) assemblées en nanotubes poreux sont apparues comme des « bras d'étoile de mer ». L'électrode constituée du nanocomposite ci-dessus a montré une capacité spécifique de 326,7 F/g à une densité de courant de 1 A/g, ce qui était significativement plus élevé que celui observé avec l'utilisation de Co_3O_4 individuel (142 F/g) ou de ZnFe_2O_4 individuel (112 F/g). Malheureusement, l'électrode ne pouvait conserver qu'environ 51% de sa capacité spécifique après 1500 cycles. Ce faible taux de régénération a été suspecté de provenir de la lenteur des réactions faradiques impliquées. Hu et al²⁷⁴ ont conçu des nanocages à double couche de Co_3O_4 et NiCo_2O_4 pour une utilisation comme électrode dans les supercondensateurs, Figure 25.²⁸² Ils ont d'abord synthétisé une structure d'hydroxydes doubles en couches uniformes de ZIF-67 /

Ni – Co, qui a ensuite été thermiquement transformé en nanocages $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{NiCo}_2\text{O}_4$. L'électrode fabriquée à partir du matériau résultant s'est comportée comme un pseudo-condensateur pour produire une capacité spécifique élevée de 972 F/g à une densité de courant de 5 A/g. Près de 92 % de la capacité spécifique initiale était conservable même après 12 000 cycles.²⁸³

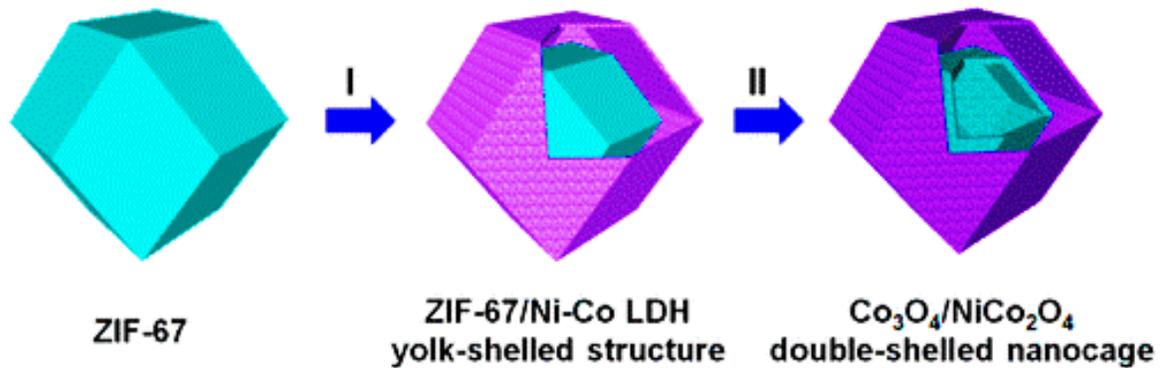


Figure 25. Schéma illustrative de la synthèse du nanocages de $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{NiCo}_2\text{O}_4$.²⁷⁴

Les MOF ont également été étudiés en conjonction avec les polyoxométalates (POM's). Dans un tel exemple, CuO dérivé de Cu-MOF a été mélangé avec un POM à base de tungstène pour former un composite pour l'application d'électrode de supercondensateur avec une capacité spécifique de 248 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = 6 M KOH).²⁸⁴ Les performances de cette électrode modifiée étaient meilleures que celles d'une électrode CuO nue (48 F/g). De plus, l'électrode avait une durée de vie assez longue de 85,2 % (testée pour 1500 cycles). Il a été rapporté qu'un composite de ZIF-67 avec de l'oxalate de nickel atteignait une capacité spécifique très élevée de 1019,7 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s en présence d'électrolyte aqueux KOH 6 M.²⁸⁵ Cependant, la stabilité cyclique de l'électrode ci-dessus n'était que modérément bonne (environ 73 % après 2000 cycles).

Pour les applications supercondensateurs des MOF, leur association avec des hydroxydes métalliques a également été proposée par de nombreux auteurs. Gao et al²⁷⁸ ont étudié le comportement super-capacitif d'un composite de ZIF-8 avec de l'hydroxyde de carbonate de nickel.²⁸⁶ Ce mélange de ZIF-8 avec de l'hydroxyde de carbonate de nickel a donné une surface spécifique finale de 313,8 m²/g avec la disponibilité de méso et de micropores. Par conséquent, la structure composite a facilité une meilleure pénétration des ions de

l'électrolyte à l'interface de l'électrode. Ainsi, ce composite présentait une capacité spécifique plus élevée de 851 F/g par rapport au ZIF-8 seul (140 F/g). L'intégration des MOF avec des oxydes/hydroxydes métalliques (et des oxydes métalliques mixtes) s'est avérée utile pour construire des électrodes avec de très bonnes performances électrochimiques. Cependant, leur applicabilité à des échelles pratiques est encore problématique car les dispositifs associés fonctionnent principalement sur le principe d'un mécanisme de réaction redox faradique qui peut considérablement restreindre la bonne stabilité cyclique.^{287,288} Ces supercondensateurs sont également peu performants en termes de densités d'énergie et de puissance.

III.7.3. Nanocomposites MOF@NTC (Nanotubes de Carbon)

Les applications des MOFs sous diverses formes, soit dans des MOF vierges, leurs structures dérivées, soit des composites de MOF avec de nombreux autres composants (par exemple, des PC, des oxydes métalliques, des oxydes métalliques mixtes et des hydroxydes métalliques), sont basées sur le type de charge pseudo-capacitif et le mécanisme de stockage. Cependant, la stabilité cyclique et les densités d'énergie/puissance de tels matériaux d'électrode n'atteignent généralement pas le niveau souhaité en raison de l'implication de processus faradiques. Ceci est principalement dû à l'implication de la cinétique rapide des réactions d'oxydation/réduction (faradiques) à l'interface électrode-électrolyte. En conséquence, l'électrode se détériore après certains cycles et devient impropre à une longue durée de vie.²⁰⁸ Par conséquent, un volume important de recherches a été effectué pour explorer les matériaux qui fonctionnent sur le principe des processus non faradiques. Ces matériaux sont appelés matériaux à double couche électrique et peuvent stocker de manière électrostatique une charge à l'interface électrode-électrolyte.²⁸⁹ On observe que les caractéristiques EDLC existent dans divers matériaux à base de carbone, par exemple le charbon actif, les aérogels de carbone, les hydrogels de carbone, les nanotubes de carbone (NTC), le graphène, l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO). Conway, un pionnier des supercondensateurs, a également suggéré que les matériaux en carbone avec une capacité EDLC peuvent satisfaire les trois principales exigences suivantes pour un matériau d'électrode efficace : (i) des surfaces spécifiques élevées de l'ordre de 1000 m²/g, (ii) l'accessibilité de ions électrolytes dans les intra-pores du matériau d'électrode, et (iii) un bon niveau de conductivité.^{290,291}

Dans cette sous-section, des stratégies sont décrites pour le mélange de MOF avec des NTC connus pour leurs propriétés électriques supérieures, leur structure de pores unique et leurs bonnes stabilités thermiques/mécaniques. Par conséquent, les composites de MOF avec des NTC peuvent théoriquement répondre aux exigences importantes d'un matériau d'électrode efficace pour les applications de supercondensateur.²⁹² Individuellement, les NTC's à paroi unique (SWCNT) et à parois multiples (MWCNT) ont été explorés pour le développement d'électrodes. Cependant, ils n'ont pas des surfaces spécifiques suffisamment élevées. En revanche, les composites hybrides MOFs @ NTC ont une surface spécifique élevée et d'excellentes caractéristiques de distribution de la taille des pores (dues aux MOF) en plus d'une bonne échelle de conductivité électrique (due au composant NTC hautement conducteur).²⁹³ Zhang et al. ont rapporté la formation de MnMOF@NTC par une technique hydrothermale.²⁸³ Ce composite a délivré une capacité spécifique de 203,1 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = 1 M Na₂SO₄), meilleure que celle du Mn-MOF nu (43,2 F/g). Une rétention de capacité d'environ 88% a été observée sur 3000 cycles. Un supercondensateur symétrique fabriqué à partir du composite ci-dessus a donné une bonne densité d'énergie de 6,9 Wh/kg à une densité de puissance de 2240 W/kg. Il a été démontré que l'utilisation d'un composite ZIF-8/MWCNT, dans lequel les nanocristaux de ZIF-8 sont enfilés sur des MWCNT, donne des structures micromésoporeuses hiérarchiques.²⁹⁴ Ce composite a ensuite été utilisé pour dériver du carbone, qui a fonctionné comme une électrode pour donner une capacité spécifique élevée de 326 F/g à une densité de courant de 1 A/g. Le système cité ci-dessus a conservé un excellent niveau de stabilité cyclique (99,7 %) même après 10 000 cycles de charge-décharge (Figure 26).²⁹⁵ La co-présence de micropores et de mésopores (taille moyenne des pores de 3,82 nm) dans le carbone dérivé de ZIF-8/MWCNT a assuré sa surface spécifique élevée (569,3 m²/g), ce qui a contribué à une capacité spécifique élevée et à une excellente recyclabilité du supercondensateur associé.

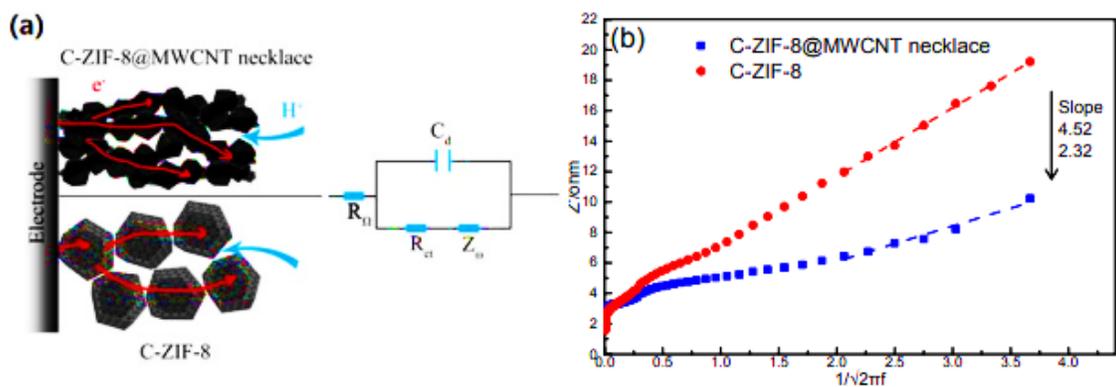


Figure 26. (a) Modèles schématiques (à gauche) et circuits équivalents (à droite) montrant une diffusion facile des ions pour l'électrode collier C-ZIF-8@MWCNT par rapport à celle du C-ZIF-8, et (b) Relations entre ZRe et la fréquence pour celles-ci électrodes et les droites ajustées autour des coefficients de Warburg.²⁸⁷

La conversion pyrolytique des MOF en applications de supercondensateurs a été étudiée par de nombreux chercheurs. Par exemple, Cu-MOF a été pyrolysé en CNP après l'introduction de NTC dans la matrice.²⁹⁶ La surface spécifique du CNP synthétisé a été influencée par la température de calcination ; par exemple, le matériau avec une surface BET (Brunauer–Emmett–Teller) élevée de 620,1 m²/g a été acquis à une température de traitement de 800 °C. La conductivité et la stabilité des CNP ont été encore amplifiées par une intercalation ultérieure de NTC. Les performances électrochimiques de l'électrode ci-dessus testée dans une cellule à trois électrodes ont montré une capacité spécifique élevée de 381,2 F/g à une vitesse de balayage de 5 mV/s. L'analyse de charge-décharge galvanostatique (GCD) a été réalisée dans une cellule à deux électrodes dont la capacité spécifique mesurée était de 194,8 F/g à une densité de courant de 2 A/g (électrolyte = 6 M KOH). Un supercondensateur symétrique fabriqué avec l'électrode ci-dessus offrait les densités d'énergie et de puissance de 9,1 Wh/kg et 3500 W/kg, respectivement, avec une stabilité cyclique améliorée (95 %) même après 10 000 cycles. Dans une étude plus récente, Wan et al. ont également proposé l'utilisation d'un CNP dérivé de MOF (dopé-N ZIF-8) pour la formation d'un composite avec des NTC.²⁹⁷ Le matériau d'électrode modérément poreux (287 m²/g) et hautement conducteur résultant présentait une capacité spécifique élevée de 324 F/g à une densité de courant de 0,5 A/g. De plus, 93,5 % de la capacité initiale a été maintenue après 1000 cycles (Figure 27). Cette étude a mis en évidence que le dopage des MOF avec une espèce appropriée, s'il est appliqué avant leur conversion en CNP, peut

entraîner la génération d'un nombre élevé de micro- ou mésopores. Ceci peut ensuite contribuer à l'amélioration de la surface spécifique globale. De tels CNP peuvent ensuite être utilisés en conjonction avec des NTC pour concevoir des électrodes hautement poreuses et conductrices.

Jusqu'à présent, le plein potentiel des électrodes à base de MOF@CNT n'a pas été pleinement exploré. Par conséquent, des recherches supplémentaires dans ce domaine sont nécessaires. Les résultats issus de plusieurs études précédentes mentionnées ci-dessus devraient inciter les chercheurs à élaborer et à évaluer d'autres matériaux composites similaires en tant qu'électrodes pour les supercondensateurs. Le développement d'électrodes dotées de capacités fonctionnelles avancées est crucial pour la création de nouveaux supercondensateurs avec des densités d'énergie et de puissance encore plus élevées.

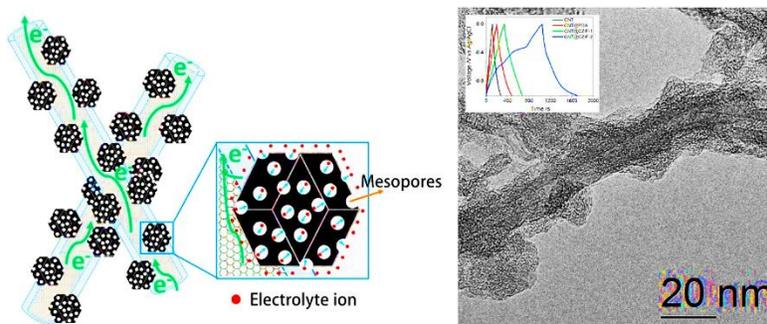


Figure 27. Exemple de composite CNP (dérivé du ZIF-8 dopé-N)/NTC comme matériau d'électrode pour supercondensateurs. (a) Schéma du mécanisme de transport de charge dans l'électrode et (b) Image SEM du composite.²⁸⁹

III.7.4. Nanocomposites MOF@graphène

Les oxydes de graphène réduits (rGO)) sont apparus comme les matériaux les plus cités introduits récemment pour les supercondensateurs EDLC.^{298,299} Les matériaux de graphène possèdent d'énormes avantages pour les applications de supercondensateurs en termes de conductivité électrique élevée, d'excellentes stabilités chimiques/thermiques et de grande surface.³⁰⁰ Par conséquent, l'utilisation de matériaux en graphène a abouti à des supercondensateurs à haute densité de puissance, par exemple 10 kW/kg.³⁰¹ Néanmoins, la plupart des efforts précédents ont confirmé que leur capacité spécifique était de 200 F/g ou

moins. En conséquence, les appareils ne répondent pas nécessairement aux spécifications souhaitées en termes de densité d'énergie et de durée de vie.³⁰¹

L'association de MOFs avec des structures de graphène a été proposée comme une option efficace pour résoudre cette situation. Par exemple, Srimuk et al.³⁰² ont incorporé Cu-MOF avec 10% en poids de rGO pour synthétiser un matériau composite avec de nombreuses propriétés avantageuses (par exemple, une surface spécifique élevée de 1241 m²/g, un volume de pores de 0,78 cm³/g et un diamètre moyen de pores de 8,2 nm). L'électrode constituée du matériau Cu MOF/GO a montré une capacité spécifique élevée de 385 F/g à une densité de courant de 1 A/g en présence d'électrolyte Na₂SO₄ 0,5 M. Ce matériau a ensuite été utilisé pour concevoir un supercondensateur symétrique de dimensions 4,572 cm x 10,16 cm, qui pouvait délivrer une densité d'énergie très élevée de 42 Wh/kg à une densité de puissance de 3100 W/kg. Il a également été démontré que cet appareil alimentait un moteur en rotation (3 V) pendant 9 minutes avant l'exigence du prochain cycle de charge. Dans un autre rapport connexe, l'utilisation de Ni-MOF avec des nanofeuilles GO a été proposée pour concevoir une électrode de supercondensateur haute performance.³⁰³ Le matériau composite avait une surface spécifique de 126 m²/g. L'électrode fabriquée (contenant 3 % en poids de GO) a montré une valeur très élevée de capacité spécifique, par exemple 2192,4 F/g à une densité de courant de 1 A/g (électrolyte = 2 M KOH). Cette électrode composite NiMOF/GO s'est avérée conserver environ 85 % de sa capacité initiale même après 3000 cycles.

La forme hybridée a également été suggérée par la fusion de MOF-5 dopé au Ni et de rGO.³⁰⁴ En plus de générer des micro- et mésopores supplémentaires dans la structure MOF, le dopage au Ni a également amélioré la conductivité électrique du matériau composite. La présence de Ni a permis des réactions redox réversibles à deux électrons entre Ni et Ni(OH)₂ (électrolyte utilisé = KOH). La résistance au transfert de charge du composite MOF-5/RGO dopé au Ni, comme calculé avec la méthode SIE (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique), a été estimée à 6 mΩ. Cette faible échelle de résistance a permis d'atteindre une capacité spécifique élevée de 758 F/g, ce qui était beaucoup plus élevé que l'utilisation du MOF d'origine seul (100 F/g) (Figure 28). Une conductivité améliorée du composite MOF-5/rGO dopé au Ni a également été réalisée avec des densités de haute énergie et de puissance de 37,8 Wh/kg et 227 W/kg, respectivement.

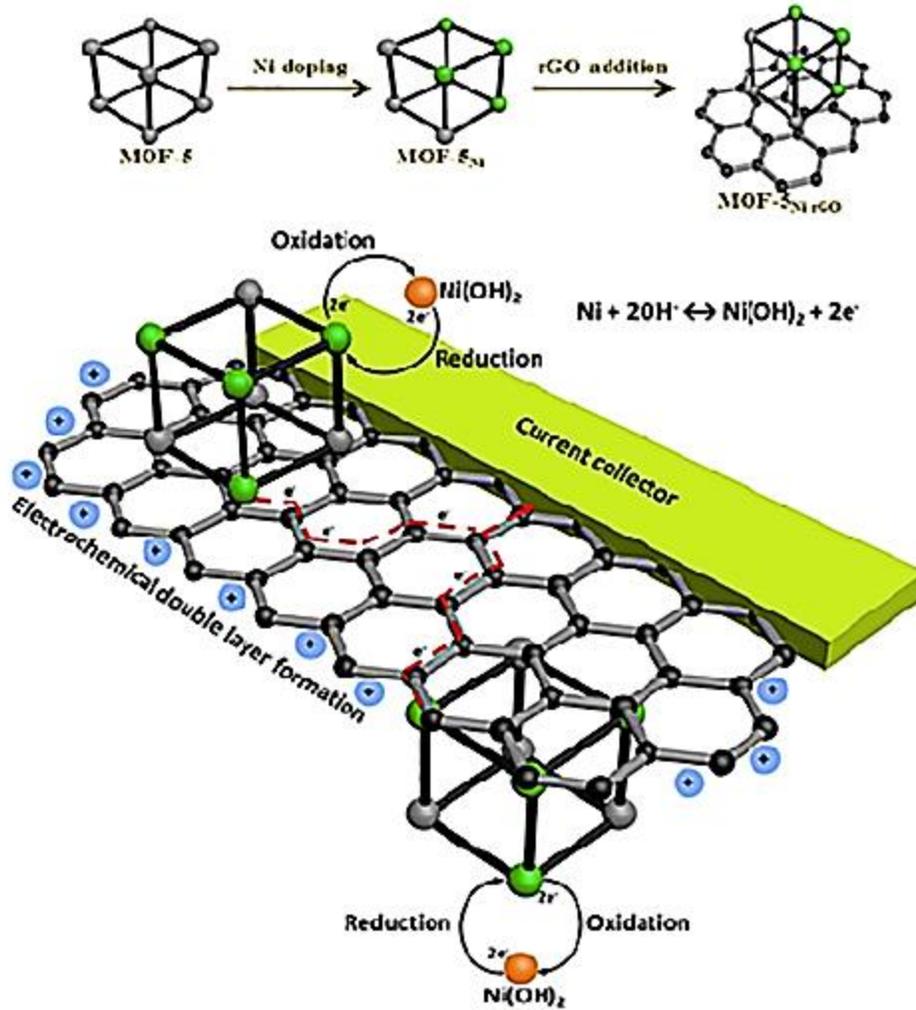


Figure 28. Schéma du dopage du Ni dans un hybride MOF-5/RGO.²⁹⁶

Dans une étude récente, des composites de Fe-MOF/Ni-MOF et de graphène 3D comme supercondensateurs ont été proposés.³⁰⁵ Contrairement au graphène 2D, qui a également été utilisé pour former des composites avec des MOF, la sélection de graphène 3D pour de tels composites peut être un meilleur choix. Notez que cette dernière forme est moins susceptible de souffrir du problème de réempilment. Le graphène 3D peut être synthétisé sous différentes formes, telles que des hydrogels, des aérogels, des mousses et des éponges.³⁰⁶ Ces formes de graphène structurellement plus stables avaient une conductivité électrique supérieure en raison de leur nature sans défaut et d'une résistance de contact de jonction interfeuille réduite par rapport aux dispositifs à base de graphène 2D.^{305,307} Les composites de Fe-MOF et Ni-MOF avec du graphène 3D ont été convertis en aérogels de rGO/Fe₂O₃ et rGO/NiO/Ni dans un processus en deux étapes de lyophilisation et de

calcination.³⁰⁵ Les électrodes des aérogels ci-dessus présentent d'excellentes performances électrochimiques. Par exemple, l'électrode RGO/Fe₂O₃ a montré une capacité spécifique élevée de 869,2 F/g à une densité de courant de 1 A/g avec 96,3 % de sa capacité initiale conservée même après 5000 cycles. Des films hybrides ZIF-8/GO ont été synthétisés pour être utilisés dans le développement d'électrodes.³⁰⁸ Ces auteurs ont conçu un supercondensateur asymétrique avec ZIF LDH/GO (LDH = hydroxyde double couches) et ZIF-C/G comme anode et cathode, respectivement. L'appareil assemblé a donné une densité d'énergie ultra-élevée de 50,5 Wh/kg à une densité de puissance de 853,3 W/kg. Récemment, une électrode fabriquée à partir du composite de CoMOF avec rGO a également été signalée comme produisant une capacité spécifique extrêmement élevée de 1521 F/g à une densité de courant de 0,2 A/g.³⁰⁸ Cette électrode a généré une capacité spécifique élevée d'environ 1117 F/g même lorsqu'elle a été utilisée pour générer une densité de courant aussi grande que 12 A/g.

Dans une étude, un MOF à base de Mo a été utilisé pour dériver MoO₃, qui a ensuite été utilisé pour préparer un matériau composite avec rGO.³⁰⁹ La synergie entre MoO₃ et rGO a facilité la formation d'un réseau conducteur amélioré pour favoriser un transfert rapide d'électrons. De plus, les espaces entre les nanostructures de MoO₃ et les films de rGO ont servi de réservoirs d'ions électrolytes, ce qui, à son tour, a permis le transport rapide des ions pour améliorer la capacité de taux de cycle du système. L'électrode composite MoO₃/rGO a donné une capacité spécifique très élevée de 617 F/g à une densité de courant de 1 A/g. De plus, cette électrode était également capable de générer une capacité spécifique élevée (par exemple, 374 F/g) à une densité de courant élevée (par exemple, 10 A/g). La densité de puissance de l'électrode a été estimée avec la courbe standard de Ragone, et la valeur s'est avérée aussi significative que 55 Wh/kg à une densité d'énergie de 400 W/kg. L'électrode MoO₃ / rGO suggérée ci-dessus a conservé environ 87% de sa capacité même après 6000 cycles. Dans un rapport récent, le ZIF-67 a été utilisé pour dériver une structure de cage creuse Ni_x(Co₃)_xO₄, qui a ensuite été mélangée avec du graphène pour préparer une électrode pour des applications de supercondensateur.³¹⁰ Le matériau composite avec un rapport équimolaire de graphène : Ni : Co s'est avéré utile pour atteindre une valeur très élevée de capacité spécifique, c'est-à-dire 2870,8 F/g à une densité de courant de 1 A/g. Cette valeur de capacité spécifique est parmi les plus élevées

rapportées avec l'utilisation de MOF ou de leurs composites dans des supercondensateurs. Le système ci-dessus a conservé une capacité de 81 % même après 5 000 cycles et a fourni une densité d'énergie de 50,2 Wh/kg à une densité de puissance de 750 W/kg.

La discussion ci-dessus montre que les composites MOF @ graphène sont parmi les matériaux les plus utiles pour offrir un niveau élevé de performances électrochimiques dans les applications de supercondensateurs associées. Ce phénomène peut être expliqué par la réalisation de nombreuses caractéristiques structurelles favorables dans le composite, telles qu'une surface spécifique élevée, une distribution de la taille des pores et une conductivité améliorée.^{311,312} Par conséquent, davantage d'efforts de recherche devraient être déployés pour exploiter la combinaison de nombreux MOF avec différentes formes de graphène. Ces nouveaux composites auront certainement un potentiel en tant qu'électrodes pour le développement de supercondensateurs efficaces.^{313,314}

Chapitre IV :

Méthodologie

IV.1. Choix des matériaux et critères pris en compte

Lors de l'évaluation de toute application électrochimique, le premier critère à prendre en considération réside dans la capacité à faciliter le transfert d'électrons d'une entité à une autre. Dans le cadre de cette thèse, l'application spécifiquement visée concerne l'utilisation de matériaux destinés à être employés en tant qu'électrodes dans des supercondensateurs. Chacun des articles présentés dans cette thèse a délibérément choisi d'utiliser des matériaux à structure organométallique en tant que matériaux actifs de base pour les électrodes de ces supercondensateurs. Cependant, du fait de la tendance à l'isolation électrique observée dans la plupart de ces structures organométalliques, une stratégie a été élaborée pour améliorer leur conductivité. Cette approche implique de combiner ces matériaux avec un agent conducteur, en l'occurrence la polyaniline, comme cela est détaillé dans les articles numéro 1 et 2. Cette stratégie s'est révélée fructueuse pour certains matériaux, tandis qu'elle a eu un effet contraire pour d'autres. Nos observations indiquent que le succès de cette démarche dépend largement de la stabilité du matériau dans les conditions de synthèse de la polyaniline et de la quantité de polyaniline intégrée dans les matériaux.

De plus, nous avons adopté une autre stratégie, notamment la synthèse du matériau actif sur une mousse de nickel, comme décrit dans l'article 3. Cette approche nous permet de contourner l'utilisation de l'agent conducteur et du liant, ce qui a pour effet d'augmenter la masse du matériau actif.

En résumé, notre recherche a exploré différentes stratégies pour améliorer la conductivité des matériaux à base de MOFs, notamment en utilisant la polyaniline comme agent conducteur ou en favorisant la croissance du matériau actif sur une mousse de nickel. Ces choix dépendent de la stabilité des matériaux dans les conditions spécifiques de synthèse et de la quantité de polyaniline nécessaire. Chacune de ces approches a ses avantages et ses inconvénients, mais elles contribuent toutes à notre compréhension des matériaux et à l'amélioration de leurs performances.

IV.1.1. MOF-808 défectueux (D-MOF-808)

Le MOF-808, également connu sous le nom de NU-1000, est un exemple remarquable de « Metal-Organic Framework » (MOF),³¹⁵ un matériau cristallin qui combine ions métalliques de Zirconium(IV) et ligands organiques de l'acide trimésique dans une structure ordonnée. Les MOFs ont captivé l'attention de la communauté scientifique en

raison de leurs caractéristiques exceptionnelles, notamment une surface spécifique élevée et la capacité à adsorber et stocker diverses molécules.^{316,317}

Le MOF-808 est principalement constitué de zirconium (Zr IV) en tant qu'ion métallique, associé à des ligands organiques.³¹⁵ Cette combinaison forme une structure tridimensionnelle, où des clusters octaédriques de zirconium sont reliés par des ligands organiques.³¹⁸ L'une des caractéristiques distinctives du MOF-808 réside dans sa porosité remarquable, offrant de vastes cavités et canaux. Cette porosité permet au matériau d'adsorber des quantités considérables de gaz et de molécules, ouvrant la voie à des applications telles que le stockage de gaz, la séparation de gaz et la capture du dioxyde de carbone.³¹⁹⁻³²³

En outre, le MOF-808 présente une surface spécifique extrêmement élevée, grâce à sa structure poreuse. Cette caractéristique le rend particulièrement attrayant pour des applications catalytiques, où une grande surface est cruciale pour les réactions chimiques. Les chercheurs ont exploré diverses utilisations potentielles du MOF-808, notamment dans le stockage d'hydrogène^{324,325}, la séquestration du CO₂,³²⁶⁻³²⁸ la catalyse³²⁹⁻³³¹, la libération contrôlée de médicaments,^{320,332} et bien d'autres domaines de la recherche scientifique.^{333,334} En résumé, le MOF-808 (NU-1000) incarne les propriétés fascinantes des MOF's, offrant une plateforme polyvalente pour des avancées dans des domaines allant de l'énergie à l'environnement et à la chimie.

Dans cette thèse le MOF-808 a été utilisé en tant que matériau actif dans un électrode pour supercondensateur après que nous avons créé une déféctuosité dans sa structure pour créer plus d'espace. Ce MOF a été choisi à cause de sa haute conductivité protonique^{321,335,336} ainsi que sa très haute stabilité dans un milieu acide.^{319,332}

IV.1.2. IRH-2 (Institut de Recherche sur l'Hydrogène-2)

L'IRH-2, est un «Metal Organic Frameworks» (MOF) fascinant, issu d'une synthèse astucieuse où le cyamelurate est combiné au cérium, une démarche réalisée par Midhun et ses collègues.³³⁷ Le résultat de cette réaction chimique est une structure cristalline tridimensionnelle intrigante qui présente des tunnels micrométriques unidirectionnels. Ce MOF est élaboré dans un milieu contenant du DMF et de l'eau, ce qui lui confère les caractéristiques typiques des «Metal Organic Frameworks», notamment leur capacité à capturer et à séparer des gaz.

Le choix de l'IRH-2 est motivé par la présence du cyamelurate, une macromolécule singulière composée de trois cycles aromatiques étroitement liés entre eux, où les atomes de carbone et d'azote alternent, et chaque sommet est couronné par un atome d'oxygène.³³⁸ Cette inclusion du cyamelurate dans la structure du MOF confère au matériau des propriétés conductrices potentielles. En effet, la nature particulière de cette macromolécule lui permet d'agir comme un pont de transfert d'électrons, ce qui est un aspect très intéressant du MOF.³³⁹

L'IRH-2 représente un exemple extrêmement prometteur parmi les MOFs en raison de sa structure unique, de ses tunnels micrométriques qui peuvent être utilisés pour piéger et stocker des gaz, et de son potentiel en tant que matériau conducteur grâce à la présence du cyamelurate. Cette combinaison de caractéristiques fait de l'IRH-2 un matériau polyvalent qui pourrait être exploité dans diverses applications, notamment la capture sélective de gaz, la catalyse, et d'autres domaines où la conductivité électrique est un atout précieux. En somme, l'IRH-2 ouvre de nouvelles perspectives passionnantes dans la recherche sur les MOFs et leurs applications potentielles.

IV.1.3. KCu-Cy (PotassiumCuivre-Cyamelurate)

KCu-Cy est un tout nouveau polymère organométallique formé par l'association du cuivre (II) avec le ligand cyamelurate, synthétisé pour la première fois par Isbjakowa et al.³⁴⁰ et resynthétisé une deuxième fois avec une nouvelle méthode donnant lieu à un réseau cristallin composé de couches bidimensionnelles qui sont interconnectées grâce à la superposition de liaisons π - π , formant ainsi une structure tridimensionnelle. Notre choix de KCu-Cy s'est principalement appuyé sur la présence du ligand cyamelurate, qui présente une structure aromatique et qui pourrait donc servir de pont pour le transfert d'électrons.

De plus, la présence de l'ion métallique Cu (II) au sein de la structure s'est avérée particulièrement motivante. En effet, le cuivre a une masse atomique relativement plus faible par rapport au cérium, qui avait été choisi dans une publication précédente. Cette caractéristique pourrait avoir un impact significatif sur les propriétés et les performances du matériau, ajoutant ainsi une dimension intéressante à notre recherche.

IV.1.4. PANI (Polyaniline)

Le polyaniline est un polymère organique conducteur qui suscite un vif intérêt dans le domaine de l'électronique et du stockage de l'énergie.^{31,341} Sa popularité découle de sa

capacité à fusionner les avantages des polymères organiques avec la conductivité électrique. En tant que matériau électro-actif, le polyaniline est couramment utilisé comme électrode dans des dispositifs de stockage d'énergie tels que les supercondensateurs³⁴² et les batteries,^{343,344} et il est également employé en tant qu'additif pour améliorer la conductivité des électrodes composées d'autres matériaux actifs.³⁴⁵⁻³⁴⁷ La conductivité électrique du polyaniline peut être modulée en fonction de son état d'oxydation,³⁴⁸ ce qui lui confère une grande efficacité pour le stockage et la libération d'énergie électrique.

De plus, le polyaniline présente une vaste surface spécifique, notamment lorsqu'il est synthétisé sous forme de nanofibres, ce qui favorise l'adsorption d'ions dans les électrodes des supercondensateurs.^{349,350} Cette caractéristique accroît la capacité de stockage d'énergie de ces dispositifs. Sa relative stabilité chimique et sa facilité de synthèse en font un choix attrayant pour une multitude d'applications de stockage d'énergie. C'est pourquoi nous avons décidé d'intégrer la polyaniline dans cette thèse en tant qu'additif pour créer des composites aux performances améliorées.

Dans l'ensemble, la polyaniline joue un rôle indispensable dans la recherche et le développement de technologies de stockage d'énergie plus performantes et durables, contribuant ainsi à répondre à la demande croissante en énergie propre et renouvelable.

IV.2. Caractérisations et techniques d'analyses

Dans le cadre de cette thèse, nous avons déployé une gamme variée de techniques d'analyse physico-chimiques afin de caractériser minutieusement les matériaux synthétisés et d'évaluer leurs performances. Notre démarche a été rigoureusement structurée pour garantir la qualité des résultats obtenus.

Nous avons utilisé la diffractométrie sur monocristal et sur poudre, des techniques essentielles, pour confirmer la structure cristalline des matériaux synthétisés. Ces analyses ont été complétées par la spectroscopie FTIR et UV-VIS, qui nous ont permis d'obtenir des informations sur la composition chimique et les propriétés électroniques des échantillons. Pour évaluer la stabilité des matériaux synthétisés dans différentes conditions, nous avons eu recours à l'analyse thermogravimétrique (ATG), une technique précise pour déterminer les changements de masse en fonction de la température. Cette approche nous a fourni des données cruciales sur la résistance des matériaux aux variations de température.

En ce qui concerne les performances électrochimiques, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique et l'impédance électrochimique, des méthodes de pointe dans l'étude des réactions électrochimiques. Ces analyses ont permis d'évaluer les propriétés électro-actives des matériaux et leur aptitude à être utilisés dans des dispositifs électrochimiques tels que les supercondensateurs.

Dans l'ensemble, notre approche multidisciplinaire, combinant une variété de techniques d'analyse physico-chimiques, a permis une caractérisation approfondie des matériaux synthétisés, renforçant ainsi notre compréhension de leurs propriétés et de leur potentiel dans diverses applications. Toutes ces techniques seront détaillées dans la section qui suit.

IV.2.1. Diffractométrie aux rayons X

La diffraction aux rayons X représente une technique fondamentale et puissante en cristallographie, jouant un rôle essentiel dans la détermination de la structure atomique des matériaux cristallins. Son principe repose sur la capacité des atomes d'un cristal à diffuser les rayons X, générant ainsi un modèle de diffraction qui reflète la disposition spatiale des atomes dans la structure.^{351,352}

Pour mettre en œuvre la diffraction aux rayons X, on dirige un faisceau de rayons X monochromatiques vers un échantillon cristallin. Lorsque les rayons X interagissent avec les atomes du cristal, ils se dispersent dans différentes directions en raison de la régularité atomique du cristal. Les angles et les intensités des raies de diffraction résultantes sont mesurés à l'aide d'un détecteur. En analysant ces données, il est possible de reconstituer la structure tridimensionnelle du cristal à l'échelle atomique, en incluant la localisation des atomes et les liaisons chimiques.³⁵³

La diffraction aux rayons X est une technique d'une valeur inestimable dans de nombreux domaines scientifiques, allant de la chimie à la biologie structurale, en passant par la physique des matériaux et la géologie. Elle a grandement contribué à la compréhension de la structure des protéines, des matériaux polymères, des cristaux minéraux, des métaux, et d'autres matériaux. Globalement, cette technique revêt une importance capitale dans l'exploration et la caractérisation des structures cristallines, ouvrant la voie à d'innombrables découvertes et applications dans le domaine de la recherche scientifique et de l'industrie.

Dans cette thèse nous avons utilisé la diffraction sur monocristal pour déterminer les structures cristallines des de IRH-2 et de KCu-Cy.

IV.2.2. Diffractométrie aux rayons X sur poudre

La diffraction aux rayons X sur poudre est une technique cruciale en cristallographie qui permet d'analyser la structure cristalline des matériaux sous forme de poudre. Contrairement à la diffraction aux rayons X classique, où l'on travaille avec un cristal unique, cette méthode est idéale pour étudier des échantillons cristallins sous forme de poudre, ce qui est courant dans de nombreuses applications industrielles et de recherche.

Le processus de diffraction aux rayons X sur poudre consiste à bombarder un échantillon pulvérulent avec un faisceau de rayons X monochromatiques. Les rayons X interagissent avec les plans réticulaires de la poudre et sont diffractés selon les lois de Bragg, générant ainsi un motif de diffraction caractéristique sous forme de pics. L'angle de diffraction et l'intensité de ces pics sont mesurés avec précision, puis analysés pour déterminer la disposition des atomes dans la structure cristalline.³⁵⁴

Cette technique est extrêmement polyvalente et trouve des applications dans divers domaines, notamment la caractérisation des matériaux, la recherche pharmaceutique, la géologie, la métallurgie, et bien d'autres. Elle permet d'obtenir des informations cruciales sur la taille des cristaux, leur orientation, et leur structure atomique, ce qui est essentiel pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux en poudre. En somme, la diffraction aux rayons X sur poudre est une technique inestimable pour les scientifiques et les ingénieurs travaillant avec une variété de matériaux cristallins en forme de poudre. Dans notre travail cette technique a été adoptée pour vérifier les différentes synthèses qui ont été faites ainsi que l'approbation des matériaux obtenus.

IV.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ou FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy en anglais), est une technique analytique puissante utilisée en chimie, en physique, en biologie et dans de nombreux autres domaines scientifiques. Elle repose sur le principe de l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules d'un échantillon,³⁵⁵ ce qui permet d'obtenir des informations précieuses sur la composition chimique et la structure moléculaire des substances.

L'une des caractéristiques distinctives de la spectroscopie FTIR est l'utilisation d'un interféromètre pour mesurer la distribution des intensités de lumière infrarouge à différentes fréquences. Cette approche génère un spectre infrarouge qui représente les vibrations moléculaires uniques de chaque composant de l'échantillon. Chaque pic dans le spectre correspond à une bande d'absorption infrarouge caractéristique, permettant ainsi l'identification des groupes fonctionnels présents dans les molécules.³⁵⁶

Les applications de la spectroscopie FTIR sont vastes, allant de l'analyse de composés chimiques en laboratoire à la caractérisation des matériaux dans l'industrie. Elle est largement utilisée dans la recherche pharmaceutique,³⁵⁷ la chimie des polymères,^{358,359} la caractérisation des biomolécules,³⁶⁰ le contrôle qualité des produits alimentaires et pharmaceutiques,³⁶¹ ainsi que dans l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux.³⁶²⁻³⁶⁴ En résumé, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique polyvalente et essentielle pour l'analyse et la caractérisation des matériaux et des composés chimiques. Dans les différents articles inclus dans cette thèse, La « FTIR » a été utilisée comme une technique d'appui pour confirmer l'obtention des différents matériaux synthétisés.

IV.2.4. Spectrophotométrie d'absorption Ultraviolet-Visible

La spectrophotométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique d'analyse cruciale dans l'étude de la polyaniline et d'autres polymères conducteurs est c'est pour cette raison que nous l'avons déployée. Cette méthode repose sur la mesure de l'absorption de la lumière dans la région des UV et du visible par les échantillons.³⁶⁵ Dans le cas de la polyaniline, cette technique permet de caractériser ses propriétés électroniques, notamment sa conductivité et son état d'oxydation. La polyaniline présente des transitions électroniques particulières dans la région UV-Vis en raison de sa structure aromatique, ce qui la rend spécifiquement sensible à cette technique.^{366,367}

L'importance de la spectrophotométrie UV-Vis dans l'analyse de la polyaniline réside dans sa capacité à fournir des informations précieuses sur la structure et la conductivité de ce polymère. Elle permet de suivre les changements dans l'état d'oxydation de la polyaniline, qui peuvent être induits par des processus chimiques ou électrochimiques, offrant ainsi un moyen de surveiller les modifications de ses propriétés électroniques. De plus, cette

technique est non destructive, ce qui en fait un outil idéal pour des analyses en temps réel ou des mesures *in situ*.³⁶⁸

En résumé, la spectrophotométrie d'absorption UV-Vis joue un rôle essentiel dans la caractérisation de la polyaniline, contribuant ainsi à la compréhension de ses propriétés électriques et de sa réactivité, ce qui est fondamental pour son utilisation dans une gamme variée d'applications, notamment en électrochimie, en électronique et en science des matériaux.

IV.2.5. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique fondamentale qui revêt une importance particulière dans le domaine des supercondensateurs. Cette méthode permet d'étudier les réactions redox et les comportements électrochimiques des matériaux utilisés dans les supercondensateurs,³⁶⁹ ce qui est essentiel pour évaluer leurs performances et leur aptitude à stocker de l'énergie électrique.³⁷⁰

Dans le contexte des supercondensateurs, la voltamétrie cyclique est souvent utilisée pour étudier le comportement des électrodes et des électrolytes électrochimiques. Elle consiste en l'application de cycles de tension à une électrode, généralement en alternant entre des plages de tension positive et négative. Cette méthode permet de mesurer la capacité électrochimique des électrodes, la vitesse de réaction, et la stabilité des matériaux dans des conditions de charge et de décharge rapides et répétées.³⁷¹

La voltamétrie cyclique offre un aperçu précieux de la performance des supercondensateurs en termes de densité d'énergie, de puissance, et de durabilité. Elle permet également d'optimiser la conception des électrodes et des électrolytes pour obtenir des supercondensateurs plus performants et plus fiables. En fin de compte, la voltamétrie cyclique joue un rôle essentiel dans le développement de supercondensateurs plus efficaces, capables de stocker et de libérer rapidement de l'énergie électrique, ce qui en fait des composants clés dans les systèmes de stockage d'énergie modernes.

IV.2.6. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique est une technique précieuse dans le domaine des supercondensateurs, permettant une évaluation approfondie de leurs performances électrochimiques et de leur réponse aux signaux électriques. Cette méthode repose sur la mesure de la réponse d'un supercondensateur à un signal électrique alternatif sur une plage

de fréquences. Elle fournit des informations détaillées sur la résistance électrique, la capacité électrique et la résistance ionique des composants du supercondensateur, notamment les électrodes et l'électrolyte.^{372,373}

Dans le contexte des supercondensateurs, l'impédance électrochimique permet d'analyser la résistance à la diffusion des ions, qui affecte la vitesse de charge et de décharge du dispositif. Elle offre également un aperçu de la capacité réelle du supercondensateur à stocker et à libérer de l'énergie électrique de manière efficace.³⁷⁴⁻³⁷⁶ Grâce à cette technique, il est possible d'identifier et de quantifier les pertes dues à la résistance interne du supercondensateur, ce qui permet d'optimiser sa conception pour améliorer sa performance.^{377,378}

L'impédance électrochimique joue un rôle crucial dans le développement de supercondensateurs plus performants et plus fiables. Elle aide les chercheurs et les ingénieurs à comprendre en profondeur les mécanismes électrochimiques à l'œuvre dans ces dispositifs et à les améliorer en conséquence. Ainsi, en combinant la voltamétrie cyclique et l'impédance électrochimique, on peut obtenir une image complète des performances électrochimiques des supercondensateurs.

IV.2.7. Spectroscopie photoélectrique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X, également connue sous le nom de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), revêt une importance capitale dans l'étude des matériaux destinés aux supercondensateurs. Cette technique d'analyse de surface extrêmement précise et puissante repose sur l'interaction entre un échantillon solide et des rayons X monochromatiques de haute énergie. Lorsque ces rayons X interagissent avec la surface de l'échantillon, ils provoquent l'émission d'électrons photoélectroniques. La mesure de l'énergie cinétique de ces électrons fournit une caractérisation approfondie des éléments présents à la surface, de leur état de liaison et de leur concentration.^{379,380} La XPS est largement utilisée pour explorer les surfaces des matériaux jusqu'à une dizaine de nm tout dépend de la nature de l'échantillon, déterminer leur composition chimique, et étudier les interactions moléculaires ainsi que les réactions chimiques à l'interface.^{381,382} Cette technique joue un rôle inestimable dans la recherche scientifique et l'industrie, offrant des informations essentielles sur les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Dans le contexte des supercondensateurs, la XPS permet de caractériser en détail les électrodes et

les matériaux utilisés, ce qui s'avère crucial pour comprendre les interactions électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte, un aspect clé de la performance de ces dispositifs. De plus, la XPS permet de surveiller l'évolution de la surface au fil du temps, ce qui fournit des données essentielles sur la stabilité et la durabilité des matériaux employés.^{383–385} En combinant les informations obtenues par la XPS avec celles d'autres techniques de caractérisation, les chercheurs peuvent concevoir des électrodes et des matériaux sur mesure, contribuant ainsi à améliorer l'efficacité et la durabilité des supercondensateurs. En résumé, la spectroscopie photoélectronique X est un outil indispensable dans l'optimisation des matériaux destinés à des supercondensateurs plus performants et fiables.

IV.3. Article I : Matériaux composites organométalliques MOF-808-défectueux@polyaniline pour électrodes de supercondensateur à haute capacité de rétention

RETURN TO ISSUE | < PREV ARTICLE NEXT >

Defective Metal–Organic Framework-808@Polyaniline Composite Materials for High Capacitance Retention Supercapacitor Electrodes

Najmeddine Ferhi, Birhanu Desalegn Assresahegn, Carolina Ardila-Suarez, Nour Dissem, Daniel Guay*, and Adam Duong*

Cite this: *ACS Appl. Energy Mater.* 2022, 5, 1, 1235–1243
Publication Date: January 6, 2022
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>
Copyright © 2022 American Chemical Society
[Request reuse permissions](#)

Article Views	Altmetric	Citations	Share	Add to	Export
1334	1	14			

[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

[Read Online](#) [PDF \(6 MB\)](#) [Supporting Info \(1\) »](#)

SUBJECTS: Composites, ▾



IV.3.1. Introduction

Les réseaux organométalliques (MOFs) sont devenus un point central de la recherche depuis leur découverte, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans divers domaines scientifiques. Parmi ces domaines, on note leur utilisation potentielle en tant qu'électrodes alternatives pour les supercondensateurs. Leur composition, caractérisée par un ligand organique lié à un nœud métallique, ainsi que leur structure poreuse régulière et leur grande surface spécifique, suscite un vif intérêt parmi les chercheurs en raison de leurs propriétés uniques.

Cependant, il est important de noter que la majorité des MOFs sont intrinsèquement des isolants électriques, ce qui limite leur utilisation dans des applications nécessitant un transfert efficace d'électrons, comme c'est le cas des supercondensateurs. Pour surmonter cette limitation, il est nécessaire d'incorporer un agent conducteur aux MOFs afin d'améliorer leur conductivité électrique et d'optimiser leurs performances électrochimiques.

Dans le cadre de cette étude, le MOF-808 défectueux a été associé à la polyaniline pour améliorer son comportement électrochimique. Les résultats obtenus ont montré une amélioration significative lorsque le rapport entre la polyaniline et le MOF était établi à un ratio précis de 1:60.

Cette approche démontre comment la combinaison de MOF avec des matériaux conducteurs tels que la polyaniline peut améliorer leurs propriétés électrochimiques, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications potentielles dans le domaine des supercondensateurs.

IV.3.2. Objectifs

L'article commence par décrire les différentes étapes du processus de recherche, en mettant l'accent sur la synthèse du MOF-808 défectueux, la création d'un nouveau matériau composite à partir de ce MOF pour une utilisation en tant qu'électrode de supercondensateur, l'utilisation de la polyaniline (PANI) pour améliorer la conductivité du MOF-808 défectueux sans obstruer ses pores, et la conception de l'électrode pour maximiser les performances électrochimiques. Par la suite on présentera les différents objectifs :

a. **Synthèse du MOF-808-défectueux** : Nous détaillons ici le processus de synthèse du MOF-808 défectueux, en exposant les réactifs employés, les conditions de réaction ainsi que la création des défauts dans la structure du MOF. Cette section offrira des détails précis sur la méthode de synthèse et les caractéristiques structurales spécifiques du MOF-808 défectueux.

b. **Synthèse d'un nouveau matériau composite à base de MOF-808-défectueux pour utilisation comme électrode de supercondensateur** : Nous présentons ensuite la manière dont nous avons combiné le MOF-808 défectueux avec le PANI pour créer un matériau composite adapté à une utilisation en tant qu'électrode de supercondensateur. Nous expliquons pourquoi le MOF-808 défectueux a été choisi comme matériau de base et les avantages attendus de cette combinaison. Les conditions de préparation du matériau composite vont également être détaillées.

c. **Utilisation du PANI pour augmenter la conductivité du MOF-808-défectueux sans bloquer les pores** : Cette section expliquera comment la polyaniline (PANI) a été incorporée dans le matériau composite pour améliorer la conductivité électrique. Nous discutons des avantages de l'utilisation de PANI par rapport à d'autres agents conducteurs et comment nous avons évité d'obstruer les pores du MOF-808 défectueux tout en augmentant la conductivité.

d. **Conception de l'électrode pour maximiser les performances électrochimiques** : Nous présentons ici en détail la conception de l'électrode de supercondensateur visant à exploiter au maximum les avantages du matériau composite. Nous avons examiné en profondeur les propriétés spécifiques de l'électrode, telles que sa morphologie, son épaisseur, sa surface active, et expliqué comment ces caractéristiques ont été optimisées pour améliorer les performances électrochimiques.

En résumé, l'article devrait fournir une description claire et complète de la synthèse du MOF-808 défectueux, de la création du matériau composite, de l'utilisation de la polyaniline pour améliorer la conductivité, et de la conception de l'électrode pour maximiser les performances électrochimiques. Des données expérimentales, des analyses structurales, et des résultats de tests électrochimiques sont également inclus pour étayer les conclusions.

IV.3.3. Contribution générale des auteurs

Les contributions de chaque auteur à l'étude sont clairement énumérées comme suit :

Najmeddine Ferhi : Conceptualisation, préparation de la méthodologie, analyse formelle, enquête, conservation des données, rédaction de la première ébauche, révision et édition.

Birhanu D. Assresahegn: Analyse électrochimique, conservation des données électrochimiques, rédaction de la section électrochimique, révision et édition.

Carolina A. Suarez : Préparation de la méthodologie, analyse formelle, rédaction, révision et édition.

Nour Dissem: Analyse formelle, rédaction, révision et édition.

Daniel Guay: Visualisation, supervision, rédaction, révision et édition.

Adam Duong: Visualisation, supervision, rédaction, révision et édition. Il est également mentionné que N.F. et B.D.A. ont contribué de manière égale à l'étude.

Cela clarifie les rôles de chaque auteur et leur contribution respective à l'article de recherche.

IV.3.4. Résumé article I

Cette étude présente la synthèse et la caractérisation de matériaux composites constitués de MOF (Metal-Organic Framework, ou cadre métallo-organique) défectueux et de polyaniline (PANI) pour une utilisation comme électrodes de supercondensateurs. Les MOF sont des matériaux prometteurs pour les applications électrochimiques en raison de leur grande surface spécifique et de leur porosité, mais ils souffrent souvent d'une faible conductivité électrique. L'introduction de polymères conducteurs comme la polyaniline dans les MOF peut améliorer leurs propriétés électrochimiques tout en préservant leur porosité.

Dans cette étude, le MOF zirconium-808 défectueux (d-MOF-808) a été choisi comme matériau poreux en raison de sa résistance aux milieux acides forts. La polyaniline a été sélectionnée comme agent conducteur en raison de sa haute stabilité et de sa synthèse facile. Les composites obtenus, d-MOF-808@PANI, ont montré une amélioration des propriétés de transport de charge par rapport au d-MOF-808 pur et à la PANI. Les performances électrochimiques des électrodes hybrides ont été évaluées pour démontrer leur capacitance et leur rétention. Le composite d-MOF-808@PANI avec un rapport d-MOF:PANI de 60:1 a montré la plus grande capacitance (188 F/g à 30 mV s⁻¹) dans une

solution de KOH 1M et une rétention de capacitance notable de 99,8 % jusqu'à 10 000 cycles avec une efficacité coulombique de 99,7 %.

Les caractérisations des matériaux composites ont confirmé la préservation de la cristallinité du MOF et de la structure de la polyaniline, ainsi que leur intégration réussie dans les composites. L'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) a révélé des nanocristaux de MOF entourés par une phase amorphe correspondant à la PANI, confirmant la formation des composites. De plus, les caractérisations de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores ont montré que la porosité du substrat d-MOF-808 n'était que légèrement affectée par l'ajout de PANI, en particulier pour le composite d-MOF-808@PANI-60:1.

Les mesures électrochimiques ont révélé que les électrodes composites d-MOF-808@PANI présentaient des performances supérieures en termes de capacitance et de rétention par rapport aux électrodes constituées de d-MOF-808 pur ou de PANI pur. De plus, l'analyse de la rétention de la capacitance après 10 000 cycles a montré que le composite d-MOF-808@PANI-60:1 conservait près de 98 % de sa capacitance initiale, soulignant sa stabilité à long terme.

En conclusion, les résultats de cette étude suggèrent que les composites d-MOF-808@PANIs présentent un fort potentiel en tant qu'électrodes de supercondensateurs grâce à leurs excellentes propriétés électrochimiques, à leur stabilité et à leur capacité de rétention de charge élevée.

IV.3.5. Conclusion

En résumé, notre travail s'est concentré sur la synthèse et la caractérisation approfondie de matériaux composites composés de MOF-808 défectueux et de PANI à divers rapports molaires (15:1, 30:1, 60:1). De plus, une analyse complète des propriétés électrochimiques de ces échantillons a été menée.

Les résultats obtenus indiquent de manière manifeste une amélioration significative de la capacité des électrodes grâce à l'introduction de la PANI dans la structure du MOF-808 défectueux, avec des performances optimales enregistrées pour le composite MOF/PANI dans un rapport de 60:1.

Il est à souligner que tous les échantillons testés ont maintenu une capacité exceptionnelle d'environ 100 %, même après 10 000 cycles, mettant en évidence la résilience de ces

matériaux composites face aux cycles de charge/décharge. Cette étude démontre de manière incontestable l'efficacité de l'approche consistant à recourir à un MOF défectueux pour prévenir l'obstruction des pores. Il est particulièrement notable que le rapport de 60:1 a présenté des performances électrochimiques supérieures, que l'électropolymérisation ait été employée ou non, suggérant des améliorations potentielles en termes de transfert d'électrons et d'ions.

Ce travail ouvre la voie à des applications prometteuses dans le domaine des dispositifs de stockage d'énergie, notamment les supercondensateurs, grâce à ces matériaux composites robustes et performants.

IV.4. Article II : Effet de la morphologie des cristaux sur les performances électrochimiques des matériaux composites IRH-2 et IRH-2/PANI pour électrodes de supercondensateurs

RETURN TO ARTICLES ASAP | < PREV ARTICLE NEXT >

Effect of Crystal Morphology on Electrochemical Performances of IRH-2 and IRH-2/PANI Composite for Supercapacitor Electrodes

Najmeddine Ferhi*, Mohamed Essalhi, and Ramzi Zarrougui*

Cite this: *ACS Omega* 2023, XXXX, XXX, XXX-XXX
Publication Date: November 8, 2023
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05385>
© 2023 The Authors. Published by American Chemical Society. This publication is licensed under [CC-BY-NC-ND 4.0](#).

Open Access

Article Views 82
Altmetric -
Citations -
[LEARN ABOUT THESE METRICS](#)

Share Add to Export
  



 PDF (8 MB)

 Supporting Info (1) »

SUBJECTS: Composites, Crystals, ▾

IV.4.1. Introduction

Au fil des années, une gamme variée de dispositifs de stockage d'énergie électrique (EES) a été développée, notamment les batteries à ions métalliques, les batteries métal-air, les condensateurs, les supercondensateurs, ainsi que les supercapbatteries hybrides, suscitant un intérêt considérable. Les supercondensateurs se distinguent particulièrement grâce à leur sécurité, leur stabilité cyclique et leurs taux de charge/décharge rapides. L'amélioration de leurs performances nécessite l'exploration de matériaux d'électrode capables de combiner le mécanisme de double couche électrique (EDLC) avec un comportement pseudocapacitif, idéalement pour accroître la densité d'énergie et la surface électrochimiquement active.

Parmi les matériaux prometteurs pour les électrodes, on trouve les matériaux poreux, tels que les cadres métalliques organiques (MOFs). Les MOFs se démarquent par leur surface

exceptionnellement élevée, leur porosité contrôlable et leur stabilité chimique. Leur composition unique leur permet de jouer le rôle de matériaux oxydoréducteurs tout en fournissant la surface requise pour le mécanisme de double couche électrique. Cette double fonctionnalité permet de surmonter les limites des supercondensateurs en offrant une plus grande surface électrochimiquement active et en autorisant des réactions redox pour améliorer la densité d'énergie.

Malgré des études approfondies sur l'utilisation des MOFs en tant qu'électrodes de supercondensateurs, les MOFs à base de cérium demeurent relativement peu explorés, avec une littérature limitée à leur sujet. Cette étude introduit une nouvelle investigation portant sur les MOFs à base de cérium, notamment l'IRH-2, et leurs composites en tant qu'électrodes de supercondensateurs. Elle explore l'impact des variations de la morphologie cristalline ainsi que leur association avec la polyaniline (PANI) sur les performances électrochimiques. L'objectif principal est de comprendre comment la forme et la morphologie des cristaux, qui dépendent des différentes conditions de réaction, influent sur le comportement électrochimique de l'IRH-2 et de ses composites en tant qu'électrodes de supercondensateurs.

IV.4.2. Objectifs

Dans cet article, nous avons entrepris une étude visant à évaluer l'impact de la morphologie des cristaux sur les performances électrochimiques du MOF IRH-2. Notre travail s'est articulé autour de plusieurs objectifs que nous avons cherché à atteindre. Voici un récapitulatif de nos démarches et objectifs :

- a. **Synthétiser le MOF IRH-2 sous forme de deux types de cristaux distincts, IRH-2-O et IRH-2-ESBP :** Nous avons réussi à mener la synthèse des deux formes cristallines, IRH 2-O et IRH-2-ESBP, en modifiant avec succès les conditions expérimentales. Ces variations ont abouti à l'obtention d'une forme cristalline octaédrique (IRH-2-O), qui correspond à la forme originale synthétisée par Midhun et ses collègues, et d'une forme de bipyramide carrée allongée (IRH-2-ESBP) suite au changement du ratio eau : DMF.
- b. **Réaliser la synthèse du composite IRH-2-O et IRH-2-ESBP avec la polyaniline (PANI):**

Nous avons également réussi la synthèse des composites IRH-2-O-PANI et IRH-2-ESBP-PANI en utilisant les conditions de synthèse de la PANI dans un milieu acide, en présence du MOF IRH-2. Cette étape s'est déroulée avec succès.

c. Caractériser les différents matériaux synthétisés, à savoir IRH-2-O, IRH-2-ESBP, IRH-2-O-PANI et IRH-2-ESBP-PANI :

Nous avons entrepris une caractérisation complète de tous les matériaux synthétisés, en ayant recours à différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), la diffraction des rayons X à l'état solide (PXRD), la microscopie électronique à balayage avec analyse de la composition élémentaire (SEM/EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie d'absorption UV-VIS et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). L'utilisation de ces techniques a permis de confirmer avec certitude la synthèse réussie de tous les matériaux souhaités.

d. Étudier l'impact de la différence de morphologie sur les performances électrochimiques des deux types de cristaux :

Nous avons effectué des tests de performance électrochimiques en utilisant la voltamétrie cyclique. Notre étude a révélé que la différence de morphologie a un impact significatif sur la capacité électrochimique fournie par les électrodes. Nous avons noté une augmentation notable de la capacité, multipliée par trois, passant de 43.1 F.g⁻¹ pour IRH-2-O à 125.57 F.g⁻¹ pour IRH-2-ESBP.

Ces objectifs ont guidé notre recherche et ont contribué à approfondir notre compréhension des propriétés électrochimiques de ces matériaux en fonction de leur morphologie cristalline.

V.4.3. Contribution générale des auteurs

Les contributions de chaque auteur à l'étude sont clairement énumérées comme suit :

Najmeddine Ferhi : Conceptualisation, préparation de la méthodologie, analyse formelle, enquête, caractérisation électrochimique, conservation des données, rédaction de la première ébauche, distribution des rôles, révision et édition.

Mohammed ESSALHI : rédaction de la section cristallographique, révision et édition.

Ramzi Zarrougui : Visualisation, supervision, révision et édition.

IV.4.4. Résumé article II

Cette étude constitue une avancée majeure dans la compréhension de l'impact de la morphologie cristalline sur les performances électrochimiques des matériaux à base de MOF (Metal-Organic Frameworks) en tant qu'électrodes pour les supercondensateurs. Les MOF ont émergé comme une classe de matériaux prometteurs en raison de leur grande surface spécifique, de leur porosité ajustable et de leur stabilité chimique, offrant ainsi des possibilités intéressantes pour le stockage d'énergie électrique. Cependant, la relation entre la morphologie cristalline et les performances électrochimiques de ces matériaux reste un domaine de recherche relativement peu exploré.

Pour répondre à cette question, les chercheurs ont entrepris une série d'expériences exhaustives en utilisant une combinaison de techniques de caractérisation avancées, notamment la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie FTIR et UV-Vis, ainsi que des mesures électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces analyses approfondies ont permis de déterminer les structures cristallines des matériaux étudiés, ainsi que leurs propriétés électrochimiques.

Les résultats ont révélé que l'IRH-2, un MOF étudié dans cette recherche, présentait deux morphologies cristallines distinctes : des cristaux octaédriques (IRH-2-O) et des cristaux bipyramidaux carrés allongés (IRH-2-ESBP). Malgré une structure cristalline identique, ces deux morphologies ont montré des performances électrochimiques considérablement différentes. En effet, l'IRH-2-ESBP a démontré une capacité spécifique trois fois supérieure à celle de l'IRH-2-O, ainsi qu'une meilleure stabilité de cycle, avec 20 000 cycles contre 7 000 cycles. Ces améliorations ont été attribuées à une densité plus élevée de sites actifs sur les facettes cristallines exposées de l'IRH-2-ESBP, favorisant ainsi les interactions électrochimiques avec les ions électrolytiques.

Par ailleurs, les chercheurs ont exploré l'effet de l'incorporation de la polyaniline (PANI) en tant que matériau composite sur les performances électrochimiques de l'IRH-2. Bien que cette incorporation ait permis d'augmenter la tension de cellule jusqu'à 1,95 V, elle a également entraîné une diminution des performances électrochimiques en raison de l'instabilité de l'IRH-2 dans des conditions acides. Cette constatation souligne l'importance de l'équilibre entre l'amélioration des propriétés électrochimiques et la stabilité chimique lors de la conception de matériaux composites pour les supercondensateurs.

En conclusion, cette étude offre une compréhension approfondie de l'impact de la morphologie cristalline sur les performances électrochimiques des MOF en tant qu'électrodes pour les supercondensateurs. Ces découvertes pourraient avoir des implications significatives dans le développement de nouveaux matériaux pour le stockage d'énergie électrique. En comprenant mieux comment la morphologie cristalline influence les performances électrochimiques, les chercheurs peuvent désormais concevoir des matériaux plus performants et plus stables pour les supercondensateurs, ouvrant ainsi la voie à des avancées substantielles dans ce domaine crucial de la technologie de l'énergie.

IV.4.5. Conclusion

En résumé, nous avons réussi à synthétiser avec succès deux formes cristallines distinctes de MOF à base de cérium, identifiées sous les noms d'IRH-2-O et d'IRH-2-ESBP, caractérisées respectivement par des cristaux octaédriques et des cristaux bipyramidaux carrés allongés. Les analyses aux rayons X des monocristaux et des poudres ont révélé une structure et une composition cristallines identiques pour les deux MOF. L'utilisation de différentes conditions de synthèse a engendré une croissance cristalline anisotrope de ces matériaux, comme en témoigne l'analyse cartographique par SEM et EDX. L'IRH-2-O a produit des cristaux octaédriques de manière isotrope, avec une taille moyenne de particules de 107,3 μm , tandis que l'IRH-2-ESBP a donné naissance à des cristaux bipyramidaux carrés allongés de manière anisotrope, présentant une taille moyenne de particules de 198,9 μm . Nous avons démontré que ces formes cristallines anisotropes de l'IRH-2 avaient un impact significatif sur l'augmentation de la densité des sites de cérium ouverts et des sites actifs à l'azote exposés sur les facettes cristallines, améliorant ainsi les performances électrochimiques de l'IRH-2 en tant qu'électrode de supercondensateur. La capacité spécifique de l'IRH-2-ESBP a atteint 125,57 F.g^{-1} , comparée à 43,1 F.g^{-1} pour l'IRH-2-O à 5 mV.s^{-1} . De plus, l'IRH-2-ESBP a démontré une stabilité exceptionnelle, supportant 20 000 cycles en contraste avec les 8 000 cycles de l'IRH-2-O. Cependant, l'incorporation de la Polyaniline (PANI) dans les composites IRH-2/PANI a contribué à augmenter la tension de la cellule, atteignant 1,95 V. Néanmoins, une légère baisse des performances électrochimiques a été observée pour tous les composites IRH-2/PANI, attribuable à l'instabilité de l'IRH-2 dans les conditions acides de synthèse du composite.

IV.5. Article III : Performances électrochimiques améliorées dans les supercondensateurs grâce aux électrodes à structure organométallique Cu-Cy



Research Article | Open Access

Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes.

Najmeddine Ferhi, Mohamed Essalhi, Ramzi Zarrougui

First published: 08 April 2024 | <https://doi.org/10.1002/cphc.202300822>

IV.5.1. Introduction

Les polymères de coordination organométalliques (PCOMs) suscitent un intérêt croissant en tant que matériaux actifs pour les supercondensateurs. Ce regain d'attention à l'égard des PCOMs est dû à leur nature hybride, qui combine un ligand organique avec un nœud métallique. Cette nature hybride permet aux PCOMs de participer à des réactions électrochimiques qui augmentent la densité d'énergie et la densité de puissance des supercondensateurs, offrant ainsi un fort potentiel pour les applications de stockage d'énergie. Cependant, tout comme les cadres métalliques organiques (MOFs), les PCOMs présentent une limitation intrinsèque en termes de conductivité électrique en raison de leur nature isolante. Pour surmonter cette limitation, il est courant d'ajouter des agents de conduction lors de la préparation des électrodes. Cependant, cette approche a souvent pour inconvénient de réduire la quantité de matériau actif, ce qui diminue la capacité des supercondensateurs. Dans cette étude, une avancée significative a été réalisée en synthétisant avec succès le polymère de coordination KCu-Cy directement sur une structure en mousse de nickel. Cette approche novatrice a considérablement amélioré le comportement électrochimique de l'électrode, conduisant à une augmentation remarquable de sa capacité spécifique, multipliée par trois par rapport aux méthodes traditionnelles. Ces résultats ouvrent la voie à l'utilisation efficace des PCOMs en tant que matériaux d'électrode pour les supercondensateurs, éliminant ainsi le besoin d'ajout d'agents de conduction et préservant la quantité de matériau actif. Cette avancée est susceptible de

jouer un rôle essentiel dans le développement de supercondensateurs de haute performance pour les applications de stockage d'énergie.

IV.5.2. Objectifs

L'article présent expose une méthode novatrice de synthèse d'un polymère de coordination à base de cyamelurate et de cuivre, baptisé KCu-Cy. L'intégralité du matériau a été soumise à une caractérisation complète en utilisant diverses techniques, notamment la diffraction des rayons X sur monocristaux (SCXRD), la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (TGA), et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'application du KCu-Cy en tant qu'électrode pour les supercondensateurs a fait l'objet d'une étude approfondie. Pour ce faire, deux types d'électrodes ont été préparés et comparés. Le premier consistait en une électrode confectionnée à partir de KCu-Cy, d'un agent conducteur et d'un liant organique, sous la forme d'un film mince. Le second, quant à lui, a été créé en synthétisant directement KCu-Cy sur une mousse de nickel, évitant ainsi l'utilisation d'un agent conducteur et d'un liant organique. L'objectif principal de cet article était de réaliser une étude comparative approfondie entre ces deux types d'électrodes. Ces recherches permettent d'enrichir notre compréhension des avantages et des inconvénients de chaque méthode de préparation d'électrodes pour les supercondensateurs, tout en ouvrant la voie à des améliorations significatives dans ce domaine. Cette démarche contribue à enrichir nos connaissances et à perfectionner les futures applications de ces matériaux en tant qu'électrodes de supercondensateurs.

IV.5.3. Contribution générale des auteurs

Les contributions de chaque auteur à l'étude sont clairement énumérées comme suit :

Najmeddine Ferhi : Conceptualisation, préparation de la méthodologie, analyse formelle, enquête, caractérisation électrochimique, conservation des données, rédaction de la première ébauche, distribution des rôles, révision et édition.

Mohammed ESSALHI : rédaction de la section cristallographique, révision et édition.

Ramzi Zarrougui : Visualisation, supervision, révision et édition.

IV.5.4. Résumé article III

L'article présente une étude détaillée sur la synthèse, la caractérisation et les performances électrochimiques du polymère organo-métallique KCu-Cy, ainsi que son potentiel en tant

qu'électrode pour les supercondensateurs. Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour examiner en profondeur la structure, la composition chimique et les propriétés du matériau.

La synthèse du KCu-Cy a été réalisée en faisant réagir le cyamelurate (Cy) avec du nitrate de cuivre dans un mélange de diméthylformamide (DMF) et d'eau. Ce processus a conduit à la formation de cristaux octaédriques de couleur pourpre, caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD). Les analyses SCXRD ont révélé une structure cristalline cohérente avec la formule $[\text{KCu}(\text{Cy})(\text{H}_2\text{O})]$, confirmant la coordination des ions cuivre II avec les ligands cyamelurate et les molécules d'eau. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) a été utilisée pour confirmer la pureté de phase du matériau.

Pour comprendre les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du KCu-Cy, une analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée. Cette analyse a permis de cartographier les contacts courts et les interactions moléculaires dans le matériau, mettant en évidence les interactions hydrogène, les interactions π - π et d'autres interactions intermoléculaires importantes.

La morphologie des cristaux KCu-Cy a été examinée en détail à l'aide de la microscopie électronique à balayage (SEM). Les images SEM ont montré des cristaux bien définis et uniformément répartis, confirmant leur dépôt réussi sur un substrat en mousse de nickel. De plus, des analyses de cartographie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) ont été utilisées pour examiner la composition chimique des cristaux, confirmant la présence de cuivre, de potassium et d'autres éléments dans le matériau.

Pour confirmer la formation de KCu-Cy et identifier les liaisons chimiques caractéristiques, des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées. Les spectres FTIR ont montré des pics caractéristiques correspondant aux liaisons chimiques présentes dans les ligands cyamelurate et les ions cuivre, confirmant ainsi la formation du KCu-Cy.

En outre, l'analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique du KCu-Cy. La courbe TGA a révélé trois événements de décomposition significatifs, correspondant à la perte de molécules d'eau coordonnées, à la décomposition

du cadre du polymère et à la formation d'oxyde de cuivre. Cette analyse a confirmé la stabilité thermique du matériau jusqu'à des températures élevées.

Pour évaluer les performances électrochimiques du KCu-Cy en tant qu'électrode pour les supercondensateurs, des voltammogrammes cycliques (CV) ont été enregistrés à l'aide d'une configuration à trois électrodes. Des électrodes ont été préparées avec KCu-Cy seul et avec un support en mousse de nickel. Les CVs ont montré des pics caractéristiques associés à l'oxydation du cuivre (II) et à la présence de liaisons cyamelurate. Les électrodes avec support en mousse de nickel ont montré une capacité spécifique plus élevée par rapport à celles sans support, ce qui a été attribué à la conductivité élevée du nickel et à l'absence de liant et d'agent conducteur dans la configuration de l'électrode.

Enfin, des analyses par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été réalisées pour examiner les interactions et les états de valence des éléments dans le matériau. Les résultats de XPS ont confirmé la présence de carbone, d'oxygène, d'azote, de cuivre et de potassium dans le KCu-Cy, soutenant ainsi les conclusions des autres analyses.

En conclusion, le KCu-Cy présente des propriétés structurales, thermiques et électrochimiques prometteuses pour une utilisation en tant qu'électrode pour les supercondensateurs. Les résultats de cette étude fournissent des informations précieuses sur la conception et l'optimisation des matériaux pour le stockage d'énergie électrochimique.

IV.5.5. Conclusion

Pour conclure, nous avons accompli avec succès la synthèse et la caractérisation approfondie du polymère de coordination Cu-Cy en utilisant diverses techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X sur monocristaux (SCXR), la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). Notre enquête a révélé l'intégrité structurale du matériau, sa pureté de phase et sa composition chimique. Lors de l'évaluation de ses performances électrochimiques en tant qu'électrode de supercondensateur, nous avons examiné deux configurations d'électrodes distinctes. Dans un premier cas, le Cu-Cy a été associé à du « carbon black » en tant qu'agent conducteur et à du « PTFE » en tant que liant, formant un film mince sur une grille en acier inoxydable, offrant une capacité spécifique d'environ 363,73 F/g à 5 mV/s. Dans un second cas, le Cu-Cy a été synthétisé

directement sur une mousse de nickel de 1 cm² environ, entraînant une augmentation significative de la capacité spécifique jusqu'à 1210.89 F/g à une Vitesse de balayage 5mV/s. Cette amélioration notable peut être attribuée à l'absence de liant et d'agent conducteur, conjuguée à la haute conductivité de la mousse de nickel. De plus, notre matériau a démontré une résistance exceptionnelle à la cyclisation, maintenant une rétention de capacité de 70 % après 21 000 cycles. Ces résultats exceptionnels soulignent l'immense potentiel du Cu-Cy en tant que matériau d'électrode pour les supercondensateurs. Les configurations polyvalentes des électrodes, associées à leurs excellentes performances et à leur stabilité, positionnent le Cu-Cy comme un candidat prometteur pour les applications avancées de stockage d'énergie, offrant une solution durable et efficace dans le domaine du stockage d'énergie électrochimique.

Chapitre V :

Conclusion

L'intérêt croissant pour les polymères de coordination, notamment les réseaux organométalliques (MOF), dans les domaines de l'électrochimie et du stockage de l'énergie a ouvert de nouvelles perspectives passionnantes au cours des dernières décennies. Leur nature hybride a catalysé un engouement, élargissant significativement leur champ d'application en tant que matériaux actifs pour les batteries et les supercondensateurs. Malgré cela, la limitation intrinsèque de nombreux polymères de coordination en tant qu'isolants a restreint leur utilisation dans des applications nécessitant des matériaux conducteurs. Cette thèse s'est attaquée à ce défi en proposant de nouvelles stratégies visant à remédier au problème de conductivité inhérent aux polymères de coordination.

Le premier chapitre a jeté les bases en contextualisant la recherche, soulignant l'importance des supercondensateurs dans le contexte de la transition énergétique au Canada. La revue de la littérature a établi le cadre conceptuel, préparant ainsi le terrain pour la suite des travaux. Le deuxième chapitre a exposé clairement les objectifs préétablis de la thèse, fournissant aux lecteurs un aperçu de la structure et des objectifs de la recherche à venir.

Dans le troisième chapitre, les condensateurs et les supercondensateurs ont été présentés en détail, mettant en évidence leur rôle crucial en tant que composants électroniques pour le stockage d'énergie. Les mécanismes de fonctionnement des supercondensateurs capacitifs et faradiques ont été expliqués, et les différentes variantes en fonction des matériaux actifs ont été abordées.

Le quatrième chapitre a constitué une revue exhaustive des matériaux actifs, y compris les composites, posant ainsi les bases nécessaires pour la compréhension des concepts et des matériaux qui seront explorés dans la suite de la recherche.

Le cinquième chapitre a débuté par une justification détaillée des choix de matériaux, offrant une compréhension approfondie des raisons derrière les sélections spécifiques. La deuxième partie de ce chapitre a introduit les techniques d'analyse, de caractérisation et de mesure utilisées tout au long de la thèse, familiarisant ainsi les lecteurs avec les outils et les méthodologies employés.

Les trois articles inclus dans la thèse ont présenté des avancées significatives. Le premier article a introduit une stratégie novatrice de création de défauts délibérés dans la structure cristalline du MOF-808, démontrant son succès en augmentant la conductivité intrinsèque du matériau pour une utilisation potentielle en tant qu'électrode de supercondensateur. Le

deuxième article a réalisé une étude comparative entre deux morphologies cristallines du MOF IRH-2, soulignant l'impact crucial de la morphologie sur les performances électrochimiques. Le troisième article a introduit un nouveau polymère de coordination, le KCu-Cy, en tant qu'électrode alternative pour les supercondensateurs, offrant des performances supérieures et explorant l'utilisation innovante de la mousse de nickel.

Il est essentiel de noter que tous les matériaux ont été testés comme électrodes dans une cellule électrochimique à système de trois électrodes, et la prochaine étape consistera à les tester dans un montage de supercondensateur pour évaluer leurs performances réelles en vue d'une éventuelle industrialisation. Ces résultats prometteurs ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine du stockage de l'énergie, soulignant le potentiel des polymères de coordination pour des applications énergétiques plus efficaces et durables.

Références bibliographiques :

- (1) de, R.; du Canada, énergie. Permission to Reproduce Autorisation de Reproduction. **2021**.
- (2) Merlet, C. Modélisation de l'adsorption Des Ions Dans Les Carbones Nanoporeux. <http://www.theses.fr> **2013**.
- (3) Chen, X.; Wang, M.; Wang, B.; Hao, H.; Shi, H.; Wu, Z.; Chen, J.; Gai, L.; Tao, H.; Zhu, B.; Wang, B. Energy Consumption Reduction and Sustainable Development for Oil & Gas Transport and Storage Engineering. *Energies* **2023**, Vol. 16, Page 1775 **2023**, 16 (4), 1775. <https://doi.org/10.3390/EN16041775>.
- (4) de Génération Énergie, C. La Transition Énergétique Du Canada : Concrétiser Notre Avenir Énergétique, Ensemble.
- (5) Wang, Y.; Xu, T.; Liu, K.; Zhang, M.; Cai, X. M.; Si, C. Biomass-Based Materials for Advanced Supercapacitor: Principles, Progress, and Perspectives. *Aggregate* **2023**, e428. <https://doi.org/10.1002/AGT2.428>.
- (6) Raza, W.; Ali, F.; Raza, N.; Luo, Y.; Kim, K. H.; Yang, J.; Kumar, S.; Mehmood, A.; Kwon, E. E. Recent Advancements in Supercapacitor Technology. *Nano Energy* **2018**, 52, 441–473. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2018.08.013>.
- (7) Brousse, T.; Béguin, F. 3. Les Supercondensateurs. *L'énergie à découvert* **2013**, 204–205. <https://doi.org/10.4000/BOOKS.EDITIONSCNRS.11104>.
- (8) Zhang, L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (9), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>.
- (9) Meng, Q.; Cai, K.; Chen, Y.; Chen, L. Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials. *Nano Energy* **2017**, 36, 268–285. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.04.040>.
- (10) Nguyen, T.; De Fátima Montemor, M.; Nguyen, T.; Montemor, M. F. Metal Oxide and Hydroxide–Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices. *Adv. Sci.* **2019**, 6 (9), 1801797. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201801797>.
- (11) Tahir, M. A.; Arshad, N.; Akram, M. Recent Advances in Metal Organic Framework (MOF) as Electrode Material for Super Capacitor: A Mini Review. *J. Energy Storage* **2022**, 47, 103530. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103530>.

- (12) Zhao, W.; Zeng, Y.; Zhao, Y.; Wu, X. Recent Advances in Metal-Organic Framework-Based Electrode Materials for Supercapacitors: A Review. *J. Energy Storage* **2023**, *62*, 106934. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.106934>.
- (13) Baraneedharan, P.; Shankari, D.; Arulraj, A.; -, al; Khosroshahi, N.; Bakhtian, M.; Asadi, A.; Safarifard, V. Revolutionizing Energy Storage: The Emergence of MOF/MXene Composites as Promising Supercapacitors. *Nano Express* **2023**, *4* (4), 042002. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/AD0446>.
- (14) Tahalyani, J.; Akhtar, M. J.; Cherusseri, J.; Kar, K. K. Characteristics of Capacitor: Fundamental Aspects. *Springer Ser. Mater. Sci.* **2020**, *300*, 1–51. https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_1/COVER.
- (15) Kim, B. K.; Sy, S.; Yu, A.; Zhang, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015; pp 1–25. <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces112>.
- (16) McDuff, G.; Nunnally, W. C.; Rust, K.; Sarjeant, J. Diagnostics and Performance Evaluation of Multikilohertz Capacitors. January 1, 1980.
- (17) Levine, S.; Mingins, J.; Bell, G. M. THE DIFFUSE LAYER CORRECTION TO THE DISCRETE-ION EFFECT IN ELECTRIC DOUBLE LAYER THEORY. *Can. J. Chem.* **1965**, *43* (10), 2834–2866. <https://doi.org/10.1139/v65-394>.
- (18) Capacitance and Charge on a Capacitors Plates https://www.electronics-tutorials.ws/capacitor/cap_4.html (accessed Oct 29, 2020).
- (19) Wang, C.; Kim, Y.; Shin, H.; Min, S. D. Preliminary Clinical Application of Textile Insole Sensor for Hemiparetic Gait Pattern Analysis. *Sensors* **2019**, *Vol. 19*, Page 3950 **2019**, *19* (18), 3950. <https://doi.org/10.3390/S19183950>.
- (20) Ban, S.; Zhang, J.; Zhang, L.; Tsay, K.; Song, D.; Zou, X. Charging and Discharging Electrochemical Supercapacitors in the Presence of Both Parallel Leakage Process and Electrochemical Decomposition of Solvent. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.056>.
- (21) Huang, J.; Xie, Y.; You, Y.; Yuan, J.; Xu, Q.; Xie, H.; Chen, Y. Rational Design of Electrode Materials for Advanced Supercapacitors: From Lab Research to Commercialization. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (14), 2213095.

<https://doi.org/10.1002/ADFM.202213095>.

- (22) *The Electrochemical Society Interface* • Spring 2008 53.
- (23) Zhang, L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (9), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/b813846j>.
- (24) Xia, H.; Shirley Meng, Y.; Yuan, G.; Cui, C.; Lu, L. A Symmetric RuO₂/RuO₂ Supercapacitor Operating at 1.6 v by Using a Neutral Aqueous Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15* (4), A60. <https://doi.org/10.1149/2.023204esl>.
- (25) Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S. Conducting-Polymer-Based Supercapacitor Devices and Electrodes. *Journal of Power Sources*. Elsevier January 1, 2011, pp 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
- (26) Jiang, Y.; Wang, P.; Zang, X.; Yang, Y.; Kozinda, A.; Lin, L. Uniformly Embedded Metal Oxide Nanoparticles in Vertically Aligned Carbon Nanotube Forests as Pseudocapacitor Electrodes for Enhanced Energy Storage. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3524–3530. https://doi.org/10.1021/NL400921P/SUPPL_FILE/NL400921P_SI_001.PDF.
- (27) Amatucci, G. G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (8), A930. <https://doi.org/10.1149/1.1383553>.
- (28) Merlet, C. *Modélisation de l'adsorption Des Ions Dans Les Carbones Nanoporeux*; Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.
- (29) Portet, C.; Yushin, G.; Gogotsi, Y. Electrochemical Performance of Carbon Onions, Nanodiamonds, Carbon Black and Multiwalled Nanotubes in Electrical Double Layer Capacitors. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (13), 2511–2518. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.024>.
- (30) Helmholtz, H. Ueber Einige Gesetze Der Vertheilung Elektrischer Ströme in Körperlichen Leitern Mit Anwendung Auf Die Thierisch-Elektrischen Versuche. *Ann. Phys.* **1853**, *165* (6), 211–233. <https://doi.org/10.1002/ANDP.18531650603>.
- (31) Miller, E. E.; Hua, Y.; Tezel, F. H. Materials for Energy Storage: Review of Electrode Materials and Methods of Increasing Capacitance for Supercapacitors. *J. Energy Storage* **2018**, *20*, 30–40. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2018.08.009>.

- (32) Rightmire, R. A. Electrical Energy Storage Apparatus. **1962**.
- (33) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors. *J. Power Sources* **2006**, *157* (1), 11–27.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.02.065>.
- (34) Burke, A. R&D Considerations for the Performance and Application of Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta* **2007**, *53* (3), 1083–1091.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2007.01.011>.
- (35) Wu, J. Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (12), 10821–10859.
https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.2C00097/ASSET/IMAGES/MEDIUM/R2C00097_0029.GIF.
- (36) Koczyński, K.; Kolanowski, M.; Baraniak, M.; Lota, K.; Sierczyńska, A.; Lota, G. Highly Amorphous PbO₂ as an Electrode in Hybrid Electrochemical Capacitors. *Curr. Appl. Phys.* **2017**, *17* (1), 66–71. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2016.10.021>.
- (37) Xie, Y.; Sheng, X.; Xie, D.; Liu, Z.; Zhang, X.; Zhong, L. Fabricating Graphene Hydrogels with Controllable Pore Structure via One-Step Chemical Reduction Process. *Carbon N. Y.* **2016**, *109*, 673–680.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2016.08.079>.
- (38) Logerais, P.-O.; Riou, O.; Camara, M. A.; Durastanti, J.-F. Study of Photovoltaic Energy Storage by Supercapacitors through Both Experimental and Modelling Approaches. *J. Sol. Energy* **2013**, *2013*. <https://doi.org/10.1155/2013/659014>.
- (39) Supercapacitors Find Applications in Hybrid Vehicles, Smartphones, and Energy Harvesting | Mouser <https://www.mouser.ca/applications/new-supercapacitor-applications/> (accessed Jun 8, 2023).
- (40) Oyedotun, K. O.; Ighalo, J. O.; Amaku, J. F.; Olisah, C.; Adeola, A. O.; Iwuozor, K. O.; Akpomie, K. G.; Conradie, J.; Adegoke, K. A. Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications. *J. Electron. Mater.* **2022**, *52* (1), 96–129. <https://doi.org/10.1007/S11664-022-09987-9>.
- (41) Dubal, D. P.; Chodankar, N. R.; Kim, D. H.; Gomez-Romero, P. Towards Flexible Solid-State Supercapacitors for Smart and Wearable Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (6), 2065–2129. <https://doi.org/10.1039/C7CS00505A>.

- (42) Poonam; Sharma, K.; Arora, A.; Tripathi, S. K. Review of Supercapacitors: Materials and Devices. *J. Energy Storage* **2019**, *21*, 801–825. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.01.010>.
- (43) Wang, Y.; Zhang, L.; Hou, H.; Xu, W.; Duan, G.; He, S.; Liu, K.; Jiang, S. Recent Progress in Carbon-Based Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *J. Mater. Sci. 2020 561* **2020**, *56* (1), 173–200. <https://doi.org/10.1007/S10853-020-05157-6>.
- (44) Borenstein, A.; Hanna, O.; Attias, R.; Luski, S.; Brousse, T.; Aurbach, D. Carbon-Based Composite Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (25), 12653–12672. <https://doi.org/10.1039/C7TA00863E>.
- (45) Miao, L.; Song, Z.; Zhu, D.; Li, L.; Gan, L.; Liu, M. Recent Advances in Carbon-Based Supercapacitors. *Mater. Adv.* **2020**, *1* (5), 945–966. <https://doi.org/10.1039/D0MA00384K>.
- (46) Dubey, R.; Guruviah, V. Review of Carbon-Based Electrode Materials for Supercapacitor Energy Storage. *Ionics 2019 254* **2019**, *25* (4), 1419–1445. <https://doi.org/10.1007/S11581-019-02874-0>.
- (47) Barroso-Bogeat, A.; Alexandre-Franco, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Activated Carbons Prepared from Vine Shoots by Physical and Chemical Activation Methods. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *209*, 90–98. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.07.023>.
- (48) Baumann, A. E.; Burns, D. A.; Liu, B.; Thoi, V. S. Metal-Organic Framework Functionalization and Design Strategies for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>.
- (49) Ehsani, A.; Parsimehr, H. Electrochemical Energy Storage Electrodes from Fruit Biochar. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *284*, 102263. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102263>.
- (50) Shiraiishi, S.; Kurihara, H.; Tsubota, H.; Oya, A.; Soneda, Y.; Yamada, Y. Electric Double Layer Capacitance of Highly Porous Carbon Derived from Lithium Metal and Polytetrafluoroethylene. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4* (1), A5. <https://doi.org/10.1149/1.1344276/XML>.

- (51) Jurewicz, K.; Babel, K.; Żiółkowski, A.; Wachowska, H. Ammoxidation of Active Carbons for Improvement of Supercapacitor Characteristics. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (11), 1491–1498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00035-5).
- (52) Kierzek, K.; Frackowiak, E.; Lota, G.; Gryglewicz, G.; Machnikowski, J. Electrochemical Capacitors Based on Highly Porous Carbons Prepared by KOH Activation. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (4), 515–523. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2003.08.026>.
- (53) Raymundo-Piñero, E.; Leroux, F.; Béguin, F. A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (14), 1877–1882. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200501905>.
- (54) Ehsani, A.; Parsimehr, H. Electrochemical Energy Storage Electrodes via Citrus Fruits Derived Carbon: A Minireview. *Chem. Rec.* **2020**, *20* (8), 820–830. <https://doi.org/10.1002/TCR.202000003>.
- (55) Dhandapani, E.; Thangarasu, S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Vasudevan, R.; Duraisamy, N. Recent Development and Prospective of Carbonaceous Material, Conducting Polymer and Their Composite Electrode Materials for Supercapacitor — A Review. *J. Energy Storage* **2022**, *52*, 104937. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.104937>.
- (56) Mohammed, A. A.; Chen, C.; Zhu, Z. Low-Cost, High-Performance Supercapacitor Based on Activated Carbon Electrode Materials Derived from Baobab Fruit Shells. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *538*, 308–319. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.11.103>.
- (57) Siva Sankari, M.; Vivekanandhan, S. Jatropha Oil Cake Based Activated Carbon for Symmetric Supercapacitor Application: A Comparative Study on Conventional and Hydrothermal Carbonization Processes. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (4), 1375–1384. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201903492>.
- (58) Mehare, M. D.; Deshmukh, A. D.; Dhoble, S. J. Preparation of Porous Agro-Waste-Derived Carbon from Onion Peel for Supercapacitor Application. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55* (10), 4213–4224. <https://doi.org/10.1007/S10853-019-04236-7/FIGURES/7>.
- (59) Lu, W.; Cao, X.; Hao, L.; Zhou, Y.; Wang, Y. Activated Carbon Derived from

- Pitaya Peel for Supercapacitor Applications with High Capacitance Performance. *Mater. Lett.* **2020**, *264*, 127339. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.127339>.
- (60) Khan, A.; Senthil, R. A.; Pan, J.; Osman, S.; Sun, Y.; Shu, X. A New Biomass Derived Rod-like Porous Carbon from Tea-Waste as Inexpensive and Sustainable Energy Material for Advanced Supercapacitor Application. *Electrochim. Acta* **2020**, *335*, 135588. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.135588>.
- (61) Kumar, R.; Joanni, E.; Sahoo, S.; Shim, J. J.; Tan, W. K.; Matsuda, A.; Singh, R. K. An Overview of Recent Progress in Nanostructured Carbon-Based Supercapacitor Electrodes: From Zero to Bi-Dimensional Materials. *Carbon N. Y.* **2022**, *193*, 298–338. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.03.023>.
- (62) Wang, J.; Xu, Y.; Chen, X.; Sun, X. Capacitance Properties of Single Wall Carbon Nanotube/Polypyrrole Composite Films. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (14), 2981–2985. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.05.015>.
- (63) Park, G.; Kim, S.; Chae, S.; Han, H.; Le, T. H.; Yang, K. S.; Chang, M.; Kim, H.; Yoon, H. Combining SWNT and Graphene in Polymer Nanofibers: A Route to Unique Carbon Precursors for Electrochemical Capacitor Electrodes. *Langmuir* **2019**, *35* (8), 3077–3086. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.8B03766/SUPPL_FILE/LA8B03766_SI_001.PDF.
- (64) Seo, D. H.; Yick, S.; Han, Z. J.; Fang, J. H.; Ostrikov, K. Synergistic Fusion of Vertical Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *ChemSusChem* **2014**, *7* (8), 2317–2324. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201402045>.
- (65) Paul, R.; Kumbhakar, P.; Mitra, A. K. Synthesis and Study of Photoluminescence Characteristics of Carbon Nanotube/ZnS Hybrid Nanostructures. <http://dx.doi.org/10.1080/17458080903583923> **2010**, *5* (4), 363–373. <https://doi.org/10.1080/17458080903583923>.
- (66) Zhang, S.; Gao, S.; Dong, H.; Wang, X.; Liu, M.; Sun, Y.; Wu, X.; Xu, J.; Chen, L.; Yuan, A.; Lu, W. Mesoporous Carbon Nanotube Microspheres Supported Microporous Pyrolytic Carbon for High-Performance Supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840*, 423–429.

<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEMA.2019.04.021>.

- (67) Zheng, C.; Qian, W.; Cui, C.; Zhang, Q.; Jin, Y.; Zhao, M.; Tan, P.; Wei, F. Hierarchical Carbon Nanotube Membrane with High Packing Density and Tunable Porous Structure for High Voltage Supercapacitors. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (14), 5167–5175. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.06.058>.
- (68) (9) (PDF) Masters thesis on Assessment of semi-conducting Carbon Nanotube networks for fully printed field effect transistors at Politecnico Di Milano, Italy https://www.researchgate.net/publication/354893888_Masters_thesis_on_Assessment_of_semi-conducting_Carbon_Nanotube_networks_for_fully_printed_field_effect_transistors_at_Politecnico_Di_Milano_Italy (accessed Jun 13, 2023).
- (69) Lu, M. GRAPHENE-BASED MATERIALS FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES. **2013**.
- (70) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nat.* **2006** *446* 7131 **2007**, *446* (7131), 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>.
- (71) Pumera, M. Graphene -Based Nanomaterials and Their Electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4146–4157. <https://doi.org/10.1039/C002690P>.
- (72) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-)*. **2004**, *306* (5696), 666–669. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1102896/SUPPL_FILE/NOVOSELOV.SOM.PDF.
- (73) Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; De Heer, W. A. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science (80-)*. **2006**, *312* (5777), 1191–1196. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1125925>.
- (74) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (80-)*. **2009**, *324* (5932), 1312–1314.

https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1171245/SUPPL_FILE/LI.SOM.PDF.

- (75) Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H. Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes. *Nat. 2009 4587240* **2009**, *458* (7240), 877–880. <https://doi.org/10.1038/nature07919>.
- (76) Zhang, K.; Mao, L.; Zhang, L. L.; On Chan, H. S.; Zhao, X. S.; Wu, J. Surfactant-Intercalated, Chemically Reduced Graphene Oxide for High Performance Supercapacitor Electrodes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (20), 7302–7307. <https://doi.org/10.1039/C1JM00007A/>.
- (77) Lei, Z.; Christov, N.; Zhao, X. S. Intercalation of Mesoporous Carbon Spheres between Reduced Graphene Oxide Sheets for Preparing High-Rate Supercapacitor Electrodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (5), 1866–1873. <https://doi.org/10.1039/C1EE01094H>.
- (78) Wu, Z. S.; Zhou, G.; Yin, L. C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H. M. Graphene/Metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage. *Nano Energy* **2012**, *1* (1), 107–131. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2011.11.001>.
- (79) Zhu, C.; Zhai, J.; Wen, D.; Dong, S. Graphene Oxide/Polypyrrole Nanocomposites: One-Step Electrochemical Doping, Coating and Synergistic Effect for Energy Storage. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (13), 6300–6306. <https://doi.org/10.1039/C2JM16699B>.
- (80) Bai, H.; Li, C.; Shi, G.; Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Q. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (9), 1089–1115. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201003753>.
- (81) Ghogare, T. T.; Lokhande, A. C.; Pujari, R. B.; Lokhande, C. D. Lanthanum Sulfide/Graphene Oxide Composite Thin Films and Their Supercapacitor Application. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/S42452-018-0107-7/FIGURES/6>.
- (82) Si, Y.; Samulski, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1679–1682. https://doi.org/10.1021/NL080604H/SUPPL_FILE/NL080604H-FILE002.PDF.
- (83) Zhang, D.; Zhang, X.; Sun, X.; Zhang, H.; Wang, C.; Ma, Y. High Performance Supercapacitor Electrodes Based on Deoxygenated Graphite Oxide by Ball

- Milling. *Electrochim. Acta* **2013**, *109*, 874–880.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.07.184>.
- (84) Yadav, N.; Lochab, B. A Comparative Study of Graphene Oxide: Hummers, Intermediate and Improved Method. *FlatChem* **2019**, *13*, 40–49.
<https://doi.org/10.1016/J.FLATC.2019.02.001>.
- (85) Stoller, M. D.; Park, S.; Yanwu, Z.; An, J.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3498–3502.
https://doi.org/10.1021/NL802558Y/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NL-2008-02558Y_0003.GIF.
- (86) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (30), 13103–13107.
https://doi.org/10.1021/JP902214F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2009-02214F_0006.GIF.
- (87) Yan, J.; Liu, J.; Fan, Z.; Wei, T.; Zhang, L. High-Performance Supercapacitor Electrodes Based on Highly Corrugated Graphene Sheets. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (6), 2179–2188. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.01.028>.
- (88) Chen, Q.; Hu, Y.; Hu, C.; Cheng, H.; Zhang, Z.; Shao, H.; Qu, L. Graphene Quantum Dots–Three-Dimensional Graphene Composites for High-Performance Supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (36), 19307–19313.
<https://doi.org/10.1039/C4CP02761B>.
- (89) Le, L. T.; Ervin, M. H.; Qiu, H.; Fuchs, B. E.; Lee, W. Y. Graphene Supercapacitor Electrodes Fabricated by Inkjet Printing and Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (4), 355–358.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2011.01.023>.
- (90) Xu, T.; Yang, D.; Fan, Z.; Li, X.; Liu, Y.; Guo, C.; Zhang, M.; Yu, Z. Z. Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Hybrid Fibers with Narrowly Distributed Mesopores for Flexible Supercapacitors with High Volumetric Capacitances and Satisfactory Durability. *Carbon N. Y.* **2019**, *152*, 134–143.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.06.005>.
- (91) Iro, Z. S.; Subramani, C.; Dash, S. S. ELECTROCHEMICAL SCIENCE A Brief

- Review on Electrode Materials for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci* **2016**, *11*, 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>.
- (92) An, C.; Zhang, Y.; Guo, H.; Wang, Y. Metal Oxide-Based Supercapacitors: Progress and Prospectives. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (12), 4644–4658. <https://doi.org/10.1039/C9NA00543A>.
- (93) Majumdar, D.; Maiyalagan, T.; Jiang, Z. Recent Progress in Ruthenium Oxide-Based Composites for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (17), 4343–4372. <https://doi.org/10.1002/CELC.201900668>.
- (94) Gujar, T. P.; Kim, W.-Y.; Puspitasari, I.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S. Electrochemically Deposited Nanograin Ruthenium Oxide as a Pseudocapacitive Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci* **2007**, *2*, 666–673.
- (95) Sk, M. M.; Yue, C. Y.; Ghosh, K.; Jena, R. K. Review on Advances in Porous Nanostructured Nickel Oxides and Their Composite Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *J. Power Sources* **2016**, *308*, 121–140. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.01.056>.
- (96) Khomambazari, S. M.; Lokhande, P.; Padervand, S.; Zaulkiflee, N. D.; Irandoost, M.; Dubal, S.; Sharifan, H. A Review of Recent Progresses on Nickel Oxide/Carbonous Material Composites as Supercapacitor Electrodes. *J. Compos. Compd.* **2022**, *4* (13), 195–208. <https://doi.org/10.52547/JCC.4.4.4>.
- (97) Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological ... - B. E. Conway - Google Livres
https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=zCblBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&ots=baqA9dYsyw&sig=1oqT4yE0fEZ__UyZDxAOeenM3o4&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Jun 16, 2023).
- (98) Kate, R. S.; Khalate, S. A.; Deokate, R. J. Overview of Nanostructured Metal Oxides and Pure Nickel Oxide (NiO) Electrodes for Supercapacitors: A Review. *J. Alloys Compd.* **2018**, *734*, 89–111. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.10.262>.
- (99) Zhang, Y. Q.; Xia, X. H.; Tu, J. P.; Mai, Y. J.; Shi, S. J.; Wang, X. L.; Gu., C. D. Self-Assembled Synthesis of Hierarchically Porous NiO Film and Its Application for Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* **2012**, *199*, 413–417.

<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.10.065>.

- (100) Mala, N. A.; Dar, M. A.; Sivakumar, S.; Dar, T. A.; Manikandan, E. Review Article on the Performance of Electrochemical Capacitors When Altered Metals Doped with Nickel Oxide Nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* **2022**, *24* (11), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S11051-022-05605-1/FIGURES/8>.
- (101) Meher, S. K.; Justin, P.; Rao, G. R. Microwave-Mediated Synthesis for Improved Morphology and Pseudocapacitance Performance of Nickel Oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (6), 2063–2073. https://doi.org/10.1021/AM200294K/SUPPL_FILE/AM200294K_SI_001.PDF.
- (102) Chime, U. K.; Nkele, A. C.; Ezugwu, S.; Nwanya, A. C.; Shinde, N. M.; Kebede, M.; Ejikeme, P. M.; Maaza, M.; Ezema, F. I. Recent Progress in Nickel Oxide-Based Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *21*, 175–181. <https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2020.02.004>.
- (103) Ahmad, R.; Shah, M. A. Hydrothermally Synthesised Nickel Oxide Nanostructures on Nickel Foam and Nickel Foil for Supercapacitor Application. *Ceram. Int.* **2023**, *49* (4), 6470–6478. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.10.179>.
- (104) Dai, M.; Song, L.; Labelle, J. T.; Vogt, B. D. Ordered Mesoporous Carbon Composite Films Containing Cobalt Oxide and Vanadia for Electrochemical Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (11), 2869–2878. https://doi.org/10.1021/CM2002429/SUPPL_FILE/CM2002429_SI_001.PDF.
- (105) Lee, J. W.; Ahn, T.; Soundararajan, D.; Ko, J. M.; Kim, J. D. Non-Aqueous Approach to the Preparation of Reduced Graphene Oxide/ α -Ni(OH)₂ Hybrid Composites and Their High Capacitance Behavior. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (22), 6305–6307. <https://doi.org/10.1039/C1CC11566A>.
- (106) Sassoey, C.; Laberty, C.; Khanh, H. Le; Cassaignon, S.; Boissière, C.; Antonietti, M.; Sanchez, C. Block-Copolymer-Templated Synthesis of Electroactive RuO₂-Based Mesoporous Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (12), 1922–1929. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200801831>.
- (107) Liu, J.; Li, Y.; Huang, X.; Li, G.; Li, Z. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (9),

- 1448–1458. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200701383>.
- (108) Liu, T. C.; Pell, W. G.; Conway, B. E. Stages in the Development of Thick Cobalt Oxide Films Exhibiting Reversible Redox Behavior and Pseudocapacitance. *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (17), 2829–2842. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00002-X).
- (109) Zhang, Y. Q.; Li, L.; Shi, S. J.; Xiong, Q. Q.; Zhao, X. Y.; Wang, X. L.; Gu, C. D.; Tu, J. P. Synthesis of Porous Co₃O₄ Nanoflake Array and Its Temperature Behavior as Pseudo-Capacitor Electrode. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 200–205. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.073>.
- (110) Shan, Y.; Gao, L. Formation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Co₃O₄ Nanocomposites for Supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *103* (2–3), 206–210. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2007.02.038>.
- (111) Xia, X. H.; Tu, J. P.; Zhang, Y. Q.; Mai, Y. J.; Wang, X. L.; Gu, C. D.; Zhao, X. B. Freestanding Co₃O₄ Nanowire Array for High Performance Supercapacitors. *RSC Adv.* **2012**, *2* (5), 1835–1841. <https://doi.org/10.1039/C1RA00771H/>.
- (112) Yuan, C.; Yang, L.; Hou, L.; Shen, L.; Zhang, X.; Lou, X. W. Growth of Ultrathin Mesoporous Co₃O₄ Nanosheet Arrays on Ni Foam for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (7), 7883–7887. <https://doi.org/10.1039/C2EE21745G>.
- (113) Liu, G. J.; Fan, L. Q.; Yu, F. Da; Wu, J. H.; Liu, L.; Qiu, Z. Y.; Liu, Q. Facile One-Step Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Co₃O₄ Composites for Supercapacitors. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (24), 8463–8470. <https://doi.org/10.1007/S10853-013-7663-4/FIGURES/10>.
- (114) Wang, R.; Yan, X.; Lang, J.; Zheng, Z.; Zhang, P. A Hybrid Supercapacitor Based on Flower-like Co(OH)₂ and Urchin-like VN Electrode Materials. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (32), 12724–12732. <https://doi.org/10.1039/C4TA01296H>.
- (115) Yang, L.; Cheng, S.; Ding, Y.; Zhu, X.; Wang, Z. L.; Liu, M. Hierarchical Network Architectures of Carbon Fiber Paper Supported Cobalt Oxide Nanonet for High-Capacity Pseudocapacitors. *Nano Lett.* **2012**, *12* (1), 321–325. https://doi.org/10.1021/NL203600X/SUPPL_FILE/NL203600X_SI_001.PDF.

- (116) Dong, X. C.; Xu, H.; Wang, X. W.; Huang, Y. X.; Chan-Park, M. B.; Zhang, H.; Wang, L. H.; Huang, W.; Chen, P. 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3206–3213.
https://doi.org/10.1021/NN300097Q/SUPPL_FILE/NN300097Q_SI_001.PDF.
- (117) He, G.; Li, J.; Chen, H.; Shi, J.; Sun, X.; Chen, S.; Wang, X. Hydrothermal Preparation of Co₃O₄@graphene Nanocomposite for Supercapacitor with Enhanced Capacitive Performance. *Mater. Lett.* **2012**, *82*, 61–63.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2012.05.048>.
- (118) Chang, B.; Gu, Z.; Guo, Y.; Li, Z.; Yang, B. Glucose-Assisted Synthesis of Co₃O₄ Nanostructure with Controllable Morphologies from Nanosheets to Nanowires. *J. Alloys Compd.* **2016**, *676*, 26–36.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.03.056>.
- (119) Wang, X. W.; Zheng, D. L.; Yang, P. Z.; Wang, X. E.; Zhu, Q. Q.; Ma, P. F.; Sun, L. Y. Preparation and Electrochemical Properties of NiO-Co₃O₄ Composite as Electrode Materials for Supercapacitors. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *667*, 260–266.
<https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2016.10.079>.
- (120) Xiong, Q. Q.; Tu, J. P.; Lu, Y.; Chen, J.; Yu, Y. X.; Wang, X. L.; Gu, C. D. Three-Dimensional Porous Nano-Ni/Fe₃O₄ Composite Film: Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (35), 18639–18645. <https://doi.org/10.1039/C2JM33770C>.
- (121) Wu, N. L.; Wang, S. Y.; Han, C. Y.; Wu, D. S.; Shiue, L. R. Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous Electrolytes. *J. Power Sources* **2003**, *113* (1), 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00482-2).
- (122) Wang, S.-Y.; Ho, K.-C.; Kuo, S.-L.; Wu, N.-L. Investigation on Capacitance Mechanisms of Fe₃O₄ Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (1), A75. <https://doi.org/10.1149/1.2131820/XML>.
- (123) Sassin, M. B.; Mansour, A. N.; Pettigrew, K. A.; Rolison, D. R.; Long, J. W. Electroless Deposition of Conformal Nanoscale Iron Oxide on Carbon Nanoarchitectures for Electrochemical Charge Storage. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4505–4514.

- https://doi.org/10.1021/NN100572A/SUPPL_FILE/NN100572A_SI_001.PDF.
- (124) Xia, X.; Hao, Q.; Lei, W.; Wang, W.; Sun, D.; Wang, X. Nanostructured Ternary Composites of Graphene/Fe₂O₃/Polyaniline for High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (33), 16844–16850. <https://doi.org/10.1039/C2JM33064D>.
- (125) Song, X.; Wang, H.; Li, Z.; Du, C. F.; Guo, R. A Review of MnO₂ Composites Incorporated with Conductive Materials for Energy Storage. *Chem. Rec.* **2022**, *22* (10), e202200118. <https://doi.org/10.1002/TCR.202200118>.
- (126) Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (11), 4406–4417. https://doi.org/10.1021/JP7108785/SUPPL_FILE/JP7108785-FILE002.PDF.
- (127) Hu, C. C.; Tsou, T. W. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochem. commun.* **2002**, *4* (2), 105–109. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00285-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00285-5).
- (128) Zhu, J.; Shi, W.; Xiao, N.; Rui, X.; Tan, H.; Lu, X.; Hng, H. H.; Ma, J.; Yan, Q. Oxidation-Etching Preparation of MnO₂ Tubular Nanostructures for High-Performance Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (5), 2769–2774. https://doi.org/10.1021/AM300388U/SUPPL_FILE/AM300388U_SI_001.PDF.
- (129) Lee, M.-T.; Chang, J.-K.; Tsai, W.-T. Effects of Iron Addition on Material Characteristics and Pseudo-Capacitive Behavior of Mn-Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (9), A875. <https://doi.org/10.1149/1.2755880/XML>.
- (130) Chang, J. K.; Huang, C. H.; Lee, M. T.; Tsai, W. T.; Deng, M. J.; Sun, I. W. Physicochemical Factors That Affect the Pseudocapacitance and Cyclic Stability of Mn Oxide Electrodes. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (12), 3278–3284. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.12.042>.
- (131) Kumar, R.; Srivastava, S.; Mathur, A.; Dubey, M.; Kumar, R.; Srivastava, S. K.; Verma, A.; Mathur, A.; Chawla, V.; Rubahn, H.-G.; Joshi, M.; Mishra, Y. K. ZnO/ α -MnO₂ Hybrid 1D Nanostructure-Based Sensor for Point-of-Care Monitoring of Chlorinated Phenol in Drinking Water ZnO/ α -MnO₂ Hybrid 1D

- Nanostructure-Based Sensor for Point-of-Care Monitoring of Chlorinated Phenol in Drinking Water. **2022**. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101098>.
- (132) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (12), A2171. <https://doi.org/10.1149/1.2352197/XML>.
- (133) Tang, C. L.; Wei, X.; Jiang, Y. M.; Wu, X. Y.; Han, L. N.; Wang, K. X.; Chen, J. S. Cobalt-Doped MnO₂ Hierarchical Yolk-Shell Spheres with Improved Supercapacitive Performance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (16), 8465–8471. https://doi.org/10.1021/JP512795G/SUPPL_FILE/JP512795G_SI_001.PDF.
- (134) Kang, J.; Hirata, A.; Kang, L.; Zhang, X.; Hou, Y.; Chen, L.; Li, C.; Fujita, T.; Akagi, K.; Chen, M. Enhanced Supercapacitor Performance of MnO₂ by Atomic Doping. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (6), 1664–1667. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201208993>.
- (135) Wang, J. G.; Yang, Y.; Huang, Z. H.; Kang, F. Coaxial Carbon Nanofibers/MnO₂ Nanocomposites as Freestanding Electrodes for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (25), 9240–9247. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.07.140>.
- (136) Wu, M. S.; Huang, C. Y.; Lin, K. H. Electrophoretic Deposition of Nickel Oxide Electrode for High-Rate Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* **2009**, *186* (2), 557–564. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.10.049>.
- (137) Zang, J.; Li, X. In Situ Synthesis of Ultrafine β -MnO₂/Polypyrrole Nanorod Composites for High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (29), 10965–10969. <https://doi.org/10.1039/C1JM11491C>.
- (138) Wang, J. G.; Yang, Y.; Huang, Z. H.; Kang, F. Rational Synthesis of MnO₂/Conducting Polypyrrole@carbon Nanofiber Triaxial Nano-Cables for High-Performance Supercapacitors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (33), 16943–16949. <https://doi.org/10.1039/C2JM33364C>.
- (139) Yan, Y.; Cheng, Q.; Pavlinek, V.; Saha, P.; Li, C. Fabrication of Polyaniline/Mesoporous Carbon/MnO₂ Ternary Nanocomposites and Their Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitors. *Electrochim. Acta*

- 2012**, *71*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.03.101>.
- (140) Kim, H.; Anasori, B.; Gogotsi, Y.; Alshareef, H. N. Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Molybdenum-Based MXenes. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (15), 6472–6479. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B02056/SUPPL_FILE/CM7B02056_SI_001.PDF.
- (141) Cao, M.; Wang, F.; Wang, L.; Wu, W.; Lv, W.; Zhu, J. Room Temperature Oxidation of Ti₃C₂ MXene for Supercapacitor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3933–A3942. <https://doi.org/10.1149/2.1541714JES/XML>.
- (142) Levitt, A. S.; Alhabeab, M.; Hatter, C. B.; Sarycheva, A.; Dion, G.; Gogotsi, Y. Electrospun MXene/Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *7* (1), 269–277. <https://doi.org/10.1039/C8TA09810G>.
- (143) Wen, Y.; Rufford, T. E.; Chen, X.; Li, N.; Lyu, M.; Dai, L.; Wang, L. Nitrogen-Doped Ti₃C₂T_x MXene Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *Nano Energy* **2017**, *38*, 368–376. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2017.06.009>.
- (144) Iqbal, S.; Khatoon, H.; Hussain Pandit, A.; Ahmad, S. Recent Development of Carbon Based Materials for Energy Storage Devices. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, *2* (3), 417–428. <https://doi.org/10.1016/J.MSET.2019.04.006>.
- (145) Panda, S.; Deshmukh, K.; Khadheer Pasha, S. K.; Theerthagiri, J.; Manickam, S.; Choi, M. Y. MXene Based Emerging Materials for Supercapacitor Applications: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *462*, 214518. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2022.214518>.
- (146) Chaudhuri, D.; Sarma, D. D. BF₃-Doped Polyaniline: A Novel Conducting Polymer. *Pramana - J. Phys.* **2006**, *67* (1), 135–139. <https://doi.org/10.1007/S12043-006-0044-7/METRICS>.
- (147) Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D. Application of Conducting Polymers to Biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **2002**, *17* (5), 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00312-8](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00312-8).
- (148) Attias, A. J. Conjugate Polymers and Electronic Conductive Polymers; Polymeres Conjugues et Polymeres Conducteurs Electroniques (Journal Article) | ETDEWEB.

- (149) Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U., & Reuter, K. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer - Andreas Elschner, Stephan Kirchmeyer, Wilfried Lovenich, Udo Merker, Knud Reuter - Google Livres*.
- (150) Du, X. S.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Facile Synthesis of Highly Conductive Polyaniline/Graphite Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40* (7), 1489–1493. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.009>.
- (151) Tomczykowa, M.; Plonska-Brzezinska, M. E. Conducting Polymers, Hydrogels and Their Composites: Preparation, Properties and Bioapplications. *Polym.* **2019**, *Vol. 11, Page 350* **2019**, *11* (2), 350. <https://doi.org/10.3390/POLYM11020350>.
- (152) Huang, S.; Ren, L.; Guo, J.; Zhu, H.; Zhang, C.; Liu, T. The Preparation of Graphene Hybrid Films Decorated with Poly[2-Methoxy-5-(2'-Ethyl-Hexyloxy)-1,4-Phenylene Vinylene] Particles Prepared by Non-Solvent Induced Precipitation. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (1), 216–224. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.08.038>.
- (153) Luo, T.; Xu, X.; Jiang, M.; Lu, Y. Z.; Meng, H.; Li, C. X. Polyacetylene Carbon Materials: Facile Preparation Using AlCl₃ Catalyst and Excellent Electrochemical Performance for Supercapacitors. *RSC Adv.* **2019**, *9* (21), 11986–11995. <https://doi.org/10.1039/C9RA01205B>.
- (154) Hashmi, S. A.; Upadhyaya, H. M. Polypyrrole and Poly(3-Methyl Thiophene)-Based Solid State Redox Supercapacitors Using Ion Conducting Polymer Electrolyte. *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 883–889. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00390-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00390-9).
- (155) Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1963–1970. https://doi.org/10.1021/NN1000035/SUPPL_FILE/NN1000035_SI_001.PDF.
- (156) Cheng, Q.; Tang, J.; Shinya, N.; Qin, L. C. Polyaniline Modified Graphene and Carbon Nanotube Composite Electrode for Asymmetric Supercapacitors of High Energy Density. *J. Power Sources* **2013**, *241*, 423–428. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.04.105>.

- (157) Soudagar, N. M.; Pujari, R. B.; Chorghade, K. B.; Lokhande, C. D. Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor.
- (158) Bhandari, S. Polyaniline: Structure and Properties Relationship. *Polyaniline Blends, Compos. Nanocomposites* **2018**, 23–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3>.
- (159) Amarnath, C. A.; Kim, J.; Kim, K.; Choi, J.; Sohn, D. Nanoflakes to Nanorods and Nanospheres Transition of Selenious Acid Doped Polyaniline. *Polymer (Guildf)*. **2008**, 49 (2), 432–437. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2007.12.005>.
- (160) Majhi, M.; Choudhary, R. B.; Thakur, A. K.; Omar, F. S.; Duraisamy, N.; Ramesh, K.; Ramesh, S. CoCl₂-Doped Polyaniline Composites as Electrode Materials with Enhanced Electrochemical Performance for Supercapacitor Application. *Polym. Bull.* **2018**, 75 (4), 1563–1578. <https://doi.org/10.1007/S00289-017-2112-1/TABLES/3>.
- (161) Lota, K.; Khomenko, V.; Frackowiak, E. Capacitance Properties of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Carbon Nanotubes Composites. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, 65 (2–3), 295–301. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2003.10.051>.
- (162) Zhou, H.; Chen, H.; Luo, S.; Lu, G.; Wei, W.; Kuang, Y. The Effect of the Polyaniline Morphology on the Performance of Polyaniline Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, 9 (8), 574–580. <https://doi.org/10.1007/S10008-004-0594-X/FIGURES/10>.
- (163) Patil, D. S.; Shaikh, J. S.; Dalavi, D. S.; Kalagi, S. S.; Patil, P. S. Chemical Synthesis of Highly Stable PVA/PANI Films for Supercapacitor Application. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 128 (3), 449–455. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.03.029>.
- (164) Ye, S.; Feng, J. Self-Assembled Three-Dimensional Hierarchical Graphene/Polypyrrole Nanotube Hybrid Aerogel and Its Application for Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (12), 9671–9679. https://doi.org/10.1021/AM502077P/SUPPL_FILE/AM502077P_SI_001.PDF.
- (165) Yang, P.; Mai, W. Flexible Solid-State Electrochemical Supercapacitors. *Nano Energy* **2014**, 8, 274–290. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2014.05.022>.
- (166) Wang, C.; Zheng, W.; Yue, Z.; Too, C. O.; Wallace, G. G. Buckled, Stretchable

- Polypyrrole Electrodes for Battery Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (31), 3580–3584. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201101067>.
- (167) Ng, C. H.; Lim, H. N.; Lim, Y. S.; Chee, W. K.; Huang, N. M. Fabrication of Flexible Polypyrrole/Graphene Oxide/Manganese Oxide Supercapacitor. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39* (3), 344–355. <https://doi.org/10.1002/ER.3247>.
- (168) Yuan, L.; Yao, B.; Hu, B.; Huo, K.; Chen, W.; Zhou, J. Polypyrrole-Coated Paper for Flexible Solid-State Energy Storage. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (2), 470–476. <https://doi.org/10.1039/C2EE23977A>.
- (169) Ariyanayagamkumarappa, D. K.; Zhitomirsky, I. Electropolymerization of Polypyrrole Films on Stainless Steel Substrates for Electrodes of Electrochemical Supercapacitors. *Synth. Met.* **2012**, *162* (9–10), 868–872. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2012.03.020>.
- (170) Sharma, R. K.; Rastogi, A. C.; Desu, S. B. Pulse Polymerized Polypyrrole Electrodes for High Energy Density Electrochemical Supercapacitor. *Electrochem. commun.* **2008**, *10* (2), 268–272. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2007.12.004>.
- (171) Yin, B. S.; Zhang, S. W.; Ke, K.; Wang, Z. B. Advanced Deformable All-in-One Hydrogel Supercapacitor Based on Conducting Polymer: Toward Integrated Mechanical and Capacitive Performance. *J. Alloys Compd.* **2019**, *805*, 1044–1051. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.07.144>.
- (172) Husain, A.; Ahmad, S.; Mohammad, F. Synthesis, Characterisation and Ethanol Sensing Application of Polythiophene/Graphene Nanocomposite. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122324. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122324>.
- (173) Alabadi, A.; Razzaque, S.; Dong, Z.; Wang, W.; Tan, B. Graphene Oxide-Polythiophene Derivative Hybrid Nanosheet for Enhancing Performance of Supercapacitor. *J. Power Sources* **2016**, *306*, 241–247. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.12.028>.
- (174) Villers, D.; Jobin, D.; Soucy, C.; Cossement, D.; Chahine, R.; Breau, L.; Bélanger, D. The Influence of the Range of Electroactivity and Capacitance of Conducting Polymers on the Performance of Carbon Conducting Polymer Hybrid Supercapacitor. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (6), A747.

<https://doi.org/10.1149/1.1571530/XML>.

- (175) Vijeth, H.; Ashokkumar, S. P.; Yesappa, L.; Niranjana, M.; Vandana, M.; Devendrappa, H. Camphor Sulfonic Acid Assisted Synthesis of Polythiophene Composite for High Energy Density All-Solid-State Symmetric Supercapacitor. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30* (8), 7471–7484.
<https://doi.org/10.1007/S10854-019-01060-2/FIGURES/9>.
- (176) Ryu, K. S.; Lee, Y.; Han, K. S.; Kim, M. G. The Electrochemical Performance of Polythiophene Synthesized by Chemical Method as the Polymer Battery Electrode. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84* (2–3), 380–384.
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2003.12.009>.
- (177) Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4245–4269.
<https://doi.org/10.1021/CR020730K/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR020730KE00045.GIF>.
- (178) Majumder, M.; Choudhary, R. B.; Koiry, S. P.; Thakur, A. K.; Kumar, U. Gravimetric and Volumetric Capacitive Performance of Polyindole/Carbon Black/MoS₂ Hybrid Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Electrochim. Acta* **2017**, *248*, 98–111.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.07.107>.
- (179) Tebyetekerwa, M.; Yang, S.; Peng, S.; Xu, Z.; Shao, W.; Pan, D.; Ramakrishna, S.; Zhu, M. Unveiling Polyindole: Freestanding As-Electrospun Polyindole Nanofibers and Polyindole/Carbon Nanotubes Composites as Enhanced Electrodes for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 400–409. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.07.038>.
- (180) Fonseca, C. P.; Benedetti, J. E.; Neves, S. Poly(3-Methyl Thiophene)/PVDF Composite as an Electrode for Supercapacitors. *J. Power Sources* **2006**, *158* (1), 789–794. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.08.050>.
- (181) Ko, Y.; Kim, D.; Kim, U. J.; You, J. Vacuum-Assisted Bilayer PEDOT:PSS/Cellulose Nanofiber Composite Film for Self-Standing, Flexible, Conductive Electrodes. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *173*, 383–391.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2017.05.096>.

- (182) Li, J.; Guo, Q.; Lu, Y.; Nie, G. Polyindole Vertical Nanowire Array Based Electrochromic-Supercapacitor Difunctional Device for Energy Storage and Utilization. *Eur. Polym. J.* **2019**, *113*, 29–35.
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2019.01.011>.
- (183) Chhattise, P.; Handore, K.; Horne, A.; Mohite, K.; Chaskar, A.; Dallavalle, S.; Chabukswar, V. Synthesis and Characterization of Polyindole and Its Catalytic Performance Study as a Heterogeneous Catalyst. *J. Chem. Sci.* **2016**, *128* (3), 467–475. <https://doi.org/10.1007/S12039-016-1040-1/TABLES/5>.
- (184) Tiwari, M.; Kumar, A.; Umre, H. S.; Prakash, R. Microwave-Assisted Chemical Synthesis of Conducting Polyindole: Study of Electrical Property Using Schottky Junction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (27). <https://doi.org/10.1002/APP.42192>.
- (185) Phasukom, K.; Sirivat, A. Synthesis of Nano-Sized Polyindole via Emulsion Polymerization and Doping. *Synth. Met.* **2016**, *219*, 142–153.
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2016.05.033>.
- (186) Pandey, P. C.; Prakash, R. Electrochemical Synthesis of Polyindole and Its Evaluation for Rechargeable Battery Applications. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (3), 999–1003. <https://doi.org/10.1149/1.1838377/XML>.
- (187) Ma, X.; Zhou, W.; Mo, D.; Wang, Z.; Xu, J. Capacitance Comparison of Poly(Indole-5-Carboxylic Acid) in Different Electrolytes and Its Symmetrical Supercapacitor in HClO₄ Aqueous Electrolyte. *Synth. Met.* **2015**, *203*, 98–106.
<https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2015.02.025>.
- (188) Majumder, M.; Choudhary, R. B.; Thakur, A. K. Hemispherical Nitrogen-Doped Carbon Spheres Integrated with Polyindole as High Performance Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Carbon N. Y.* **2019**, *142*, 650–661.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.10.089>.
- (189) Fan, L. Z.; Maier, J. High-Performance Polypyrrole Electrode Materials for Redox Supercapacitors. *Electrochem. commun.* **2006**, *8* (6), 937–940.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2006.03.035>.
- (190) Zhang, K.; Lee, T. H.; Cha, J. H.; Varma, R. S.; Choi, J. W.; Jang, H. W.; Shokouhimehr, M. Cerium Hexacyanocobaltate: A Lanthanide-Compliant Prussian Blue Analogue for Li-Ion Storage. *ACS Omega* **2019**, *4* (25), 21410–21416.

https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B03104/ASSET/IMAGES/LARGE/AO9B03104_0003.JPEG.

- (191) Mehtab, T.; Yasin, G.; Arif, M.; Shakeel, M.; Korai, R. M.; Nadeem, M.; Muhammad, N.; Lu, X. Metal-Organic Frameworks for Energy Storage Devices: Batteries and Supercapacitors. *J. Energy Storage* **2019**, *21*, 632–646. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2018.12.025>.
- (192) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2013**, *341* (6149). https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1230444/SUPPL_FILE/FURUKAWA.SM.CORRECTED.PDF.
- (193) Vinodh, R.; Babu, R. S.; Sambasivam, S.; Muralee Gopi, C. V. V.; Alzahmi, S.; Kim, H. J.; de Barros, A. L. F.; Obaidat, I. M. Recent Advancements of Polyaniline/Metal Organic Framework (PANI/MOF) Composite Electrodes for Supercapacitor Applications: A Critical Review. *Nanomaterials* **2022**, *12* (9), 1511. <https://doi.org/10.3390/NANO12091511/S1>.
- (194) Zhou, W.; Tang, Y.; Zhang, X.; Zhang, S.; Xue, H.; Pang, H. MOF Derived Metal Oxide Composites and Their Applications in Energy Storage. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *477*, 214949. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2022.214949>.
- (195) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (5), 366–377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>.
- (196) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (16), 2930–2946. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200702505>.
- (197) Radhakrishnan, L.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Srinivasu, P.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. Preparation of Microporous Carbon Fibers through Carbonization of Al-Based Porous Coordination Polymer (Al-PCP) with Furfuryl Alcohol. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (5), 1225–1231. https://doi.org/10.1021/CM102921Y/SUPPL_FILE/CM102921Y_SI_002.PDF.
- (198) Yuan, D.; Chen, J.; Tan, S.; Xia, N.; Liu, Y. Worm-like Mesoporous Carbon Synthesized from Metal–Organic Coordination Polymers for Supercapacitors.

- Electrochem. commun.* **2009**, *11* (6), 1191–1194.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2009.03.045>.
- (199) Wu, S.; Liu, J.; Wang, H.; Yan, H. A Review of Performance Optimization of MOF-Derived Metal Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43* (2), 697–716. <https://doi.org/10.1002/ER.4232>.
- (200) Dubal, D. P.; Gomez-Romero, P.; Sankapal, B. R.; Holze, R. Nickel Cobaltite as an Emerging Material for Supercapacitors: An Overview. *Nano Energy* **2015**, *11*, 377–399. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2014.11.013>.
- (201) Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G. Manganese Oxide -Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1697–1721. <https://doi.org/10.1039/C0CS00127A>.
- (202) An, C.; Zhang, Y.; Guo, H.; Wang, Y. Metal Oxide-Based Supercapacitors: Progress and Prospectives. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (12), 4644–4658. <https://doi.org/10.1039/C9NA00543A>.
- (203) Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. Metal Organic Frameworks for Sensing Applications. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2015**, *73*, 39–53. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2015.04.009>.
- (204) Deep, A.; Bhardwaj, S. K.; Paul, A. K.; Kim, K. H.; Kumar, P. Surface Assembly of Nano-Metal Organic Framework on Amine Functionalized Indium Tin Oxide Substrate for Impedimetric Sensing of Parathion. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 226–231. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2014.10.045>.
- (205) Vellingiri, K.; Deep, A.; Kim, K. H. Metal-Organic Frameworks as a Potential Platform for Selective Treatment of Gaseous Sulfur Compounds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (44), 29835–29857. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B10482/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2016-10482C_0011.GIF.
- (206) Zhang, H.; Nai, J.; Yu, L.; Wen, X.; Lou, D. Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications. **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.008>.
- (207) Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B. Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors. *Coord. Chem.*

- Rev.* **2016**, *307*, 361–381. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2015.09.002>.
- (208) Zhao, Y.; Song, Z.; Li, X.; Sun, Q.; Cheng, N.; Lawes, S.; Sun, X. Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion. *Energy Storage Mater.* **2016**, *2*, 35–62. <https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2015.11.005>.
- (209) Campagnol, N.; Romero-Vara, R.; Deleu, W.; Stappers, L.; Binnemans, K.; De Vos, D. E.; Fransaer, J. A Hybrid Supercapacitor Based on Porous Carbon and the Metal-Organic Framework MIL-100(Fe). *ChemElectroChem* **2014**, *1* (7), 1182–1188. <https://doi.org/10.1002/CELC.201402022>.
- (210) Yang, J.; Zheng, C.; Xiong, P.; Li, Y.; Wei, M. Zn-Doped Ni-MOF Material with a High Supercapacitive Performance. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (44), 19005–19010. <https://doi.org/10.1039/C4TA04346D>.
- (211) Lee, D. Y.; Yoon, S. J.; Shrestha, N. K.; Lee, S. H.; Ahn, H.; Han, S. H. Unusual Energy Storage and Charge Retention in Co-Based Metal–Organic-Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *153*, 163–165. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2011.12.040>.
- (212) Díaz, R.; Orcajo, M. G.; Botas, J. A.; Calleja, G.; Palma, J. Co8-MOF-5 as Electrode for Supercapacitors. *Mater. Lett.* **2012**, *68*, 126–128. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2011.10.046>.
- (213) Tan, Y.; Zhang, W.; Gao, Y.; Wu, J.; Tang, B. Facile Synthesis and Supercapacitive Properties of Zr-Metal Organic Frameworks (UiO-66). *RSC Adv.* **2015**, *5* (23), 17601–17605. <https://doi.org/10.1039/C4RA11896K>.
- (214) Yan, Y.; Gu, P.; Zheng, S.; Zheng, M.; Pang, H.; Xue, H. Facile Synthesis of an Accordion-like Ni-MOF Superstructure for High-Performance Flexible Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (48), 19078–19085. <https://doi.org/10.1039/C6TA08331E>.
- (215) Yang, J.; Xiong, P.; Zheng, C.; Qiu, H.; Wei, M. Metal–Organic Frameworks: A New Promising Class of Materials for a High Performance Supercapacitor Electrode. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (39), 16640–16644. <https://doi.org/10.1039/C4TA04140B>.
- (216) Choi, K. M.; Jeong, H. M.; Park, J. H.; Zhang, Y. B.; Kang, J. K.; Yaghi, O. M. Supercapacitors of Nanocrystalline Metal-Organic Frameworks. *ACS Nano* **2014**,

- 8 (7), 7451–7457.
https://doi.org/10.1021/NN5027092/SUPPL_FILE/NN5027092_SI_001.PDF.
- (217) Sheberla, D.; Sun, L.; Blood-Forsythe, M. A.; Er, S.; Wade, C. R.; Brozek, C. K.; Aspuru-Guzik, A.; Dincă, M. High Electrical Conductivity in Ni₃(2,3,6,7,10,11-Hexamino-triphenylene)₂, a Semiconducting Metal–Organic Graphene Analogue. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (25), 8859–8862.
https://doi.org/10.1021/JA502765N/SUPPL_FILE/JA502765N_SI_001.PDF.
- (218) Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. Cu₃(Hexamino-triphenylene)₂: An Electrically Conductive 2D Metal–Organic Framework for Chemiresistive Sensing. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (14), 4349–4352. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201411854>.
- (219) Sheberla, D.; Bachman, J. C.; Elias, J. S.; Sun, C. J.; Shao-Horn, Y.; Dincă, M. Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance. *Nat. Mater.* **2016**, *16* (2), 220–224.
<https://doi.org/10.1038/nmat4766>.
- (220) Feng, D.; Sun, W.; Hu, W. Overlapping Shared Segment Protection in Store-and-Transfer WDM Networks under Sliding Scheduled Traffic Model. *Opt. Switch. Netw.* **2018**, *29*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.OSN.2018.02.001>.
- (221) Sundriyal, S.; Kaur, H.; Bhardwaj, S. K.; Mishra, S.; Kim, K. H.; Deep, A. Metal–Organic Frameworks and Their Composites as Efficient Electrodes for Supercapacitor Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *369*, 15–38.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.04.018>.
- (222) Zhenhai Wen, C.; Wang, X.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Feng, X.; Chen, J.; Wen, Z.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Chen, J. H.; Feng, X.; Wang Colloid Chemistry, X. Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (41), 5610–5616. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201201920>.
- (223) da Silva, M. I.; Machado, Í. R.; Toma, H. E.; Araki, K.; Angnes, L.; Gonçalves, J. M. Recent Progress in Water-Splitting and Supercapacitor Electrode Materials Based on MOF-Derived Sulfides. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (2), 430–474.
<https://doi.org/10.1039/D1TA05927K>.

- (224) Ke, F. S.; Wu, Y. S.; Deng, H. Metal-Organic Frameworks for Lithium Ion Batteries and Supercapacitors. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 109–121. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2014.07.008>.
- (225) Lee, D. Y.; Shinde, D. V.; Kim, E. K.; Lee, W.; Oh, I. W.; Shrestha, N. K.; Lee, J. K.; Han, S. H. Supercapacitive Property of Metal–Organic-Frameworks with Different Pore Dimensions and Morphology. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 53–57. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2012.12.039>.
- (226) Wu, S.; Liu, J.; Wang, H.; Yan, H. A Review of Performance Optimization of MOF-Derived Metal Oxide as Electrode Materials for Supercapacitors. *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43* (2), 697–716. <https://doi.org/10.1002/ER.4232>.
- (227) Yang, B.; Li, B.; Xiang, Z. Advanced MOF-Based Electrode Materials for Supercapacitors and Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Nano Res.* **2022**, *16* (1), 1338–1361. <https://doi.org/10.1007/S12274-022-4682-Y>.
- (228) Dubal, D. P.; Gund, G. S.; Lokhande, C. D.; Holze, R. Decoration of Spongelike Ni(OH)₂ Nanoparticles onto MWCNTs Using an Easily Manipulated Chemical Protocol for Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (7), 2446–2454. https://doi.org/10.1021/AM3026486/SUPPL_FILE/AM3026486_SI_001.PDF.
- (229) Ren, J.; Huang, Y.; Zhu, H.; Zhang, B.; Zhu, H.; Shen, S.; Tan, G.; Wu, F.; He, H.; Lan, S.; Xia, X.; Liu, Q. Recent Progress on MOF-Derived Carbon Materials for Energy Storage. *Carbon Energy* **2020**, *2* (2), 176–202. <https://doi.org/10.1002/CEY2.44>.
- (230) Kandalkar, S. G.; Gunjekar, J. L.; Lokhande, C. D.; Joo, O. S. Synthesis of Cobalt Oxide Interconnected Flacks and Nano-Worms Structures Using Low Temperature Chemical Bath Deposition. *J. Alloys Compd.* **2009**, *478* (1–2), 594–598. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2008.11.095>.
- (231) Unknown, S.; Chand, P.; Joshi, A. Biomass Derived Carbon for Supercapacitor Applications: Review. *J. Energy Storage* **2021**, *39*, 102646. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.102646>.
- (232) Wang, C.; Kim, J.; Tang, J.; Kim, M.; Lim, H.; Malgras, V.; You, J.; Xu, Q.; Li, J.; Yamauchi, Y. New Strategies for Novel MOF-Derived Carbon Materials Based on Nanoarchitectures. *Chem* **2020**, *6* (1), 19–40.

- <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2019.09.005>.
- (233) Liu, B.; Shioyama, H.; Akita, T.; Xu, Q. Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (16), 5390–5391. https://doi.org/10.1021/JA7106146/SUPPL_FILE/JA7106146-FILE002.PDF.
- (234) Kim, M.; Xin, R.; Earnshaw, J.; Tang, J.; Hill, J. P.; Ashok, A.; Nanjundan, A. K.; Kim, J.; Young, C.; Sugahara, Y.; Na, J.; Yamauchi, Y. MOF-Derived Nanoporous Carbons with Diverse Tunable Nanoarchitectures. *Nat. Protoc.* **2022**, *17* (12), 2990–3027. <https://doi.org/10.1038/s41596-022-00718-2>.
- (235) Supiyeva, Z.; Pan, X.; Abbas, Q. The Critical Role of Nanostructured Carbon Pores in Supercapacitors. *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, *39*, 101249. <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2023.101249>.
- (236) Chen, D.; Wei, L.; Li, J.; Wu, Q. Nanoporous Materials Derived from Metal-Organic Framework for Supercapacitor Application. *J. Energy Storage* **2020**, *30*, 101525. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2020.101525>.
- (237) Liu, B.; Shioyama, H.; Jiang, H.; Zhang, X.; Xu, Q. Metal–Organic Framework (MOF) as a Template for Syntheses of Nanoporous Carbons as Electrode Materials for Supercapacitor. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (2), 456–463. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.09.061>.
- (238) Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. Metal–Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 1837–1866. <https://doi.org/10.1039/C5EE00762C>.
- (239) Salunkhe, R. R.; Kamachi, Y.; Torad, N. L.; Hwang, S. M.; Sun, Z.; Dou, S. X.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Fabrication of Symmetric Supercapacitors Based on MOF-Derived Nanoporous Carbons. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (46), 19848–19854. <https://doi.org/10.1039/C4TA04277H>.
- (240) Zhang, P.; Sun, F.; Shen, Z.; Cao, D. ZIF-Derived Porous Carbon: A Promising Supercapacitor Electrode Material. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (32), 12873–12880. <https://doi.org/10.1039/C4TA00475B>.
- (241) Su, P.; Jiang, L.; Zhao, J.; Yan, J.; Li, C.; Yang, Q. Mesoporous Graphitic Carbon Nanodisks Fabricated via Catalytic Carbonization of Coordination Polymers.

- Chem. Commun.* **2012**, 48 (70), 8769–8771. <https://doi.org/10.1039/C2CC34234K>.
- (242) Jeon, J. W.; Sharma, R.; Meduri, P.; Arey, B. W.; Schaefer, H. T.; Lutkenhaus, J. L.; Lemmon, J. P.; Thallapally, P. K.; Nandasiri, M. I.; McGrail, B. P.; Nune, S. K. In Situ One-Step Synthesis of Hierarchical Nitrogen-Doped Porous Carbon for High-Performance Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6 (10), 7214–7222.
https://doi.org/10.1021/AM500339X/SUPPL_FILE/AM500339X_SI_001.PDF.
- (243) Zhong, S.; Zhan, C.; Cao, D. Zeolitic Imidazolate Framework-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbons as High Performance Supercapacitor Electrode Materials. *Carbon N. Y.* **2015**, 85, 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2014.12.064>.
- (244) Hao, F.; Li, L.; Zhang, X.; Chen, J. Synthesis and Electrochemical Capacitive Properties of Nitrogen-Doped Porous Carbon Micropolyhedra by Direct Carbonization of Zeolitic Imidazolate Framework-11. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 66, 88–95. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.028>.
- (245) Fujiwara, Y. I.; Horike, S.; Kongpatpanich, K.; Sugiyama, T.; Tabori, N.; Nishihara, H.; Kitagawa, S. Control of Pore Distribution of Porous Carbons Derived from Mg²⁺ Porous Coordination Polymers. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2 (5), 473–476. <https://doi.org/10.1039/C5QI00019J>.
- (246) Yan, X.; Li, X.; Yan, Z.; Komarneni, S. Porous Carbons Prepared by Direct Carbonization of MOFs for Supercapacitors. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 308, 306–310. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.04.160>.
- (247) Lichchhavi; Kanwade, A.; Shirage, P. M. A Review on Synergy of Transition Metal Oxide Nanostructured Materials: Effective and Coherent Choice for Supercapacitor Electrodes. *J. Energy Storage* **2022**, 55, 105692. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2022.105692>.
- (248) Patil, U. M.; Salunkhe, R. R.; Gurav, K. V.; Lokhande, C. D. Chemically Deposited Nanocrystalline NiO Thin Films for Supercapacitor Application. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255 (5), 2603–2607. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2008.07.192>.
- (249) Lee, J. W.; Ahn, T.; Kim, J. H.; Ko, J. M.; Kim, J. D. Nanosheets Based Mesoporous NiO Microspherical Structures via Facile and Template-Free Method

- for High Performance Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (13), 4849–4857. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.02.116>.
- (250) Zhang, F.; Zhang, T.; Yang, X.; Zhang, L.; Leng, K.; Huang, Y.; Chen, Y. A High-Performance Supercapacitor-Battery Hybrid Energy Storage Device Based on Graphene-Enhanced Electrode Materials with Ultrahigh Energy Density. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1623–1632. <https://doi.org/10.1039/C3EE40509E>.
- (251) Gund, G. S.; Dubal, D. P.; Jambure, S. B.; Shinde, S. S.; Lokhande, C. D. Temperature Influence on Morphological Progress of Ni(OH)₂ Thin Films and Its Subsequent Effect on Electrochemical Supercapacitive Properties. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (15), 4793–4803. <https://doi.org/10.1039/C3TA00024A>.
- (252) Dubal, D. P.; Fulari, V. J.; Lokhande, C. D. Effect of Morphology on Supercapacitive Properties of Chemically Grown β -Ni(OH)₂ Thin Films. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 511–516. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2011.08.034>.
- (253) Dubal, D. P.; Gund, G. S.; Lokhande, C. D.; Holze, R. Decoration of Spongelike Ni(OH)₂ Nanoparticles onto MWCNTs Using an Easily Manipulated Chemical Protocol for Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (7), 2446–2454. https://doi.org/10.1021/AM3026486/SUPPL_FILE/AM3026486_SI_001.PDF.
- (254) Dubal, D. P.; Gund, G. S.; Holze, R.; Lokhande, C. D. Mild Chemical Strategy to Grow Micro-Roses and Micro-Woolen like Arranged CuO Nanosheets for High Performance Supercapacitors. *J. Power Sources* **2013**, *242*, 687–698. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.05.013>.
- (255) Meng, F.; Fang, Z.; Li, Z.; Xu, W.; Wang, M.; Liu, Y.; Zhang, J.; Wang, W.; Zhao, D.; Guo, X. Porous Co₃O₄ Materials Prepared by Solid-State Thermolysis of a Novel Co-MOF Crystal and Their Superior Energy Storage Performances for Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (24), 7235–7241. <https://doi.org/10.1039/C3TA11054K>.
- (256) Zhang, Y. Z.; Wang, Y.; Xie, Y. L.; Cheng, T.; Lai, W. Y.; Pang, H.; Huang, W. Porous Hollow Co₃O₄ with Rhombic Dodecahedral Structures for High-Performance Supercapacitors. *Nanoscale* **2014**, *6* (23), 14354–14359. <https://doi.org/10.1039/C4NR04782F>.

- (257) Khan, I. A.; Badshah, A.; Nadeem, M. A.; Haider, N.; Nadeem, M. A. A Copper Based Metal-Organic Framework as Single Source for the Synthesis of Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors and Glucose Sensing Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (34), 19609–19620. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.09.106>.
- (258) Ullah, S.; Khan, I. A.; Choucair, M.; Badshah, A.; Khan, I.; Nadeem, M. A. A Novel Cr₂O₃-Carbon Composite as a High Performance Pseudo-Capacitor Electrode Material. *Electrochim. Acta* **2015**, *171*, 142–149. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.04.179>.
- (259) Maiti, S.; Pramanik, A.; Mahanty, S. Extraordinarily High Pseudocapacitance of Metal Organic Framework Derived Nanostructured Cerium Oxide. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (79), 11717–11720. <https://doi.org/10.1039/C4CC05363J>.
- (260) Meng, W.; Chen, W.; Zhao, L.; Huang, Y.; Zhu, M.; Huang, Y.; Fu, Y.; Geng, F.; Yu, J.; Chen, X.; Zhi, C. Porous Fe₃O₄/Carbon Composite Electrode Material Prepared from Metal-Organic Framework Template and Effect of Temperature on Its Capacitance. *Nano Energy* **2014**, *8*, 133–140. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2014.06.007>.
- (261) Zhenhai Wen, C.; Wang, X.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Feng, X.; Chen, J.; Wen, Z.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Chen, J. H.; Feng, X.; Wang Colloid Chemistry, X. Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (41), 5610–5616. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201201920>.
- (262) Li, S.; Yang, K.; Tan, C.; Huang, X.; Huang, W.; Zhang, H. Preparation and Applications of Novel Composites Composed of Metal–Organic Frameworks and Two-Dimensional Materials. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (8), 1555–1562. <https://doi.org/10.1039/C5CC09127F>.
- (263) Kumar, R.; Jayaramulu, K.; Maji, T. K.; Rao, C. N. R. Growth of 2D Sheets of a MOF on Graphene Surfaces to Yield Composites with Novel Gas Adsorption Characteristics. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (20), 7383–7386. <https://doi.org/10.1039/C3DT53133C>.
- (264) Kumar, P.; Kumar, P.; Bharadwaj, L. M.; Paul, A. K.; Deep, A. Luminescent

- Nanocrystal Metal Organic Framework Based Biosensor for Molecular Recognition. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *43*, 114–117.
<https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2014.02.022>.
- (265) Shown, I.; Ganguly, A.; Chen, L. C.; Chen, K. H. Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitor. *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3* (1), 2–26.
<https://doi.org/10.1002/ESE3.50>.
- (266) Kim, J.; Lee, J.; You, J.; Park, M. S.; Al Hossain, M. S.; Yamauchi, Y.; Kim, J. H. Conductive Polymers for Next-Generation Energy Storage Systems: Recent Progress and New Functions. *Mater. Horizons* **2016**, *3* (6), 517–535.
<https://doi.org/10.1039/C6MH00165C>.
- (267) Wang, Y.; Yan, B. P.; Nichol, M. B.; Tomlinson, B.; Lee, V. W. Y. Real-World Study of Low-Density Lipoprotein Cholesterol Levels and Cardiovascular Outcomes in Chinese: A Retrospective Cohort Study in Post-Percutaneous Coronary Intervention Acute Coronary Syndrome Patients. *Int. J. Cardiol.* **2017**, *249*, 18–24. <https://doi.org/10.1016/J.IJCARD.2017.07.016>.
- (268) Wang, L.; Feng, X.; Ren, L.; Piao, Q.; Zhong, J.; Wang, Y.; Li, H.; Chen, Y.; Wang, B. Flexible Solid-State Supercapacitor Based on a Metal-Organic Framework Interwoven by Electrochemically-Deposited PANI. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (15), 4920–4923.
https://doi.org/10.1021/JACS.5B01613/SUPPL_FILE/JA5B01613_SI_001.PDF.
- (269) Guo, S. N.; Zhu, Y.; Yan, Y. Y.; Min, Y. L.; Fan, J. C.; Xu, Q. J.; Yun, H. (Metal-Organic Framework)-Polyaniline Sandwich Structure Composites as Novel Hybrid Electrode Materials for High-Performance Supercapacitor. *J. Power Sources* **2016**, *316*, 176–182. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.03.040>.
- (270) Guo, S. N.; Shen, H. K.; Tie, Z. F.; Zhu, S.; Shi, P. H.; Fan, J. C.; Xu, Q. J.; Min, Y. L. Three-Dimensional Cross-Linked Polyaniline Fiber/N-Doped Porous Carbon with Enhanced Electrochemical Performance for High-Performance Supercapacitor. *J. Power Sources* **2017**, *359*, 285–294.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.04.100>.
- (271) Salunkhe, R. R.; Tang, J.; Kobayashi, N.; Kim, J.; Ide, Y.; Tominaka, S.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Ultrahigh Performance Supercapacitors Utilizing Core–Shell

Nanoarchitectures from a Metal–Organic Framework-Derived Nanoporous Carbon and a Conducting Polymer. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (9), 5704–5713.

<https://doi.org/10.1039/C6SC01429A>.

- (272) Naseri, M.; Fotouhi, L.; Ehsani, A.; Dehghanpour, S. Facile Electrosynthesis of Nano Flower like Metal-Organic Framework and Its Nanocomposite with Conjugated Polymer as a Novel and Hybrid Electrode Material for Highly Capacitive Pseudocapacitors. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 484, 314–319.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.09.001>.
- (273) Fu, D.; Li, H.; Zhang, X. M.; Han, G.; Zhou, H.; Chang, Y. Flexible Solid-State Supercapacitor Fabricated by Metal-Organic Framework/Graphene Oxide Hybrid Interconnected with PEDOT. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, 179, 166–173.
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.05.024>.
- (274) Mulzer, C. R.; Shen, L.; Bisbey, R. P.; McKone, J. R.; Zhang, N.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. Superior Charge Storage and Power Density of a Conducting Polymer-Modified Covalent Organic Framework. *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2 (9), 667–673.
https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.6B00220/SUPPL_FILE/OC6B00220_LIV_ESLIDES.MP4.
- (275) Ehsani, A.; Khodayari, J.; Hadi, M.; Shiri, H. M.; Mostaanzadeh, H. Nanocomposite of P-Type Conductive Polymer/Cu (II)-Based Metal-Organic Frameworks as a Novel and Hybrid Electrode Material for Highly Capacitive Pseudocapacitors. *Ionics (Kiel)*. **2017**, 23 (1), 131–138.
<https://doi.org/10.1007/S11581-016-1811-1/FIGURES/9>.
- (276) Salunkhe, R. R.; Kaneti, Y. V.; Yamauchi, Y. Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Metal Oxides toward Supercapacitor Applications: Progress and Prospects. *ACS Nano* **2017**, 11 (6), 5293–5308.
https://doi.org/10.1021/ACSNANO.7B02796/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2017-027965_0009.GIF.
- (277) Zhang, Y.-Z.; Cheng, T.; Wang, Y.; Lai, W.-Y.; Pang, H.; Huang, W.; Zhang, Y.; Cheng, T.; Wang, Y.; Lai, W.; Huang, W.; Pang, H. A Simple Approach to Boost Capacitance: Flexible Supercapacitors Based on Manganese Oxides@MOFs via

- Chemically Induced In Situ Self-Transformation. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (26), 5242–5248. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201600319>.
- (278) Yao, M.; Zhao, X.; Jin, L.; Zhao, F.; Zhang, J.; Dong, J.; Zhang, Q. High Energy Density Asymmetric Supercapacitors Based on MOF-Derived Nanoporous Carbon/Manganese Dioxide Hybrids. *Chem. Eng. J.* **2017**, *322*, 582–589. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.04.075>.
- (279) Majumdar, D.; Reviews, C. Review on Current Progress of MnO₂-Based Ternary Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem* **2021**, *8* (2), 291–336. <https://doi.org/10.1002/CELC.202001371>.
- (280) Gao, Y.; Wu, J.; Zhang, W.; Tan, Y.; Zhao, J.; Tang, B. The Electrochemical Performance of SnO₂ Quantum Dots@zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Composite Material for Supercapacitors. *Mater. Lett.* **2014**, *128*, 208–211. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2014.04.175>.
- (281) Chen, S.; Xue, M.; Li, Y.; Pan, Y.; Zhu, L.; Zhang, D.; Fang, Q.; Qiu, S. Porous ZnCo₂O₄ Nanoparticles Derived from a New Mixed-Metal Organic Framework for Supercapacitors. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2* (2), 177–183. <https://doi.org/10.1039/C4QI00167B>.
- (282) Hu, H.; Guan, B.; Xia, B.; Lou, X. W. Designed Formation of Co₃O₄/NiCo₂O₄ Double-Shelled Nanocages with Enhanced Pseudocapacitive and Electrocatalytic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5590–5595. https://doi.org/10.1021/JACS.5B02465/SUPPL_FILE/JA5B02465_SI_001.PDF.
- (283) Yu, D.; Wu, B.; Ge, L.; Wu, L.; Wang, H.; Xu, T. Decorating Nanoporous ZIF-67-Derived NiCo₂O₄ Shells on a Co₃O₄ Nanowire Array Core for Battery-Type Electrodes with Enhanced Energy Storage Performance. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (28), 10878–10884. <https://doi.org/10.1039/C6TA04286D>.
- (284) Tian, J.; Lin, B.; Sun, Y.; Zhang, X.; Yang, H. Porous WO₃@CuO Composites Derived from Polyoxometalates@metal Organic Frameworks for Supercapacitor. *Mater. Lett.* **2017**, *206*, 91–94. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.06.116>.
- (285) Gao, Y.; Wu, J.; Zhang, W.; Tan, Y.; Gao, J.; Zhao, J.; Tang, B. Synthesis of Nickel Oxalate/Zeolitic Imidazolate Framework-67 (NiC₂O₄/ZIF-67) as a Supercapacitor Electrode. *New J. Chem.* **2014**, *39* (1), 94–97.

- <https://doi.org/10.1039/C4NJ01719F>.
- (286) Gao, Y.; Wu, J.; Zhang, W.; Tan, Y.; Gao, J.; Tang, B.; Zhao, J. Synthesis of Nickel Carbonate Hydroxide/Zeolitic Imidazolate Framework-8 as a Supercapacitors Electrode. *RSC Adv.* **2014**, *4* (68), 36366–36371. <https://doi.org/10.1039/C4RA04474F>.
- (287) Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (30), 13103–13107. https://doi.org/10.1021/JP902214F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2009-02214F_0006.GIF.
- (288) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (289) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
- (290) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. Li–O₂ and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (1), 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- (291) Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological ... - B. E. Conway - Google Livres https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=zCblBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&ots=baqBfhYvww&sig=TKTfhGTUglZcnKMFbvKfdekKN_E&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Jul 5, 2023).
- (292) Korenblit, Y.; Rose, M.; Kockrick, E.; Borchardt, L.; Kvit, A.; Kaskel, S.; Yushin, G. High-Rate Electrochemical Capacitors Based on Ordered Mesoporous Silicon Carbide-Derived Carbon. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1337–1344. https://doi.org/10.1021/NN901825Y/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2009-01825Y_0005.GIF.
- (293) Nishihara, H.; Itoi, H.; Kogure, T.; Hou, P. X.; Touhara, H.; Okino, F.; Kyotani, T. Investigation of the Ion Storage/Transfer Behavior in an Electrical Double-Layer Capacitor by Using Ordered Microporous Carbons as Model Materials. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15* (21), 5355–5363. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200802406>.

- (294) Wang, Y.; Chen, B.; Zhang, Y.; Fu, L.; Zhu, Y.; Zhang, L.; Wu, Y. ZIF-8@MWCNT-Derived Carbon Composite as Electrode of High Performance for Supercapacitor. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 260–269.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.07.019>.
- (295) Wang, Y.; Chen, B.; Zhang, Y.; Fu, L.; Zhu, Y.; Zhang, L.; Wu, Y. ZIF-8@MWCNT-Derived Carbon Composite as Electrode of High Performance for Supercapacitor. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 260–269.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.07.019>.
- (296) Liu, Y.; Li, G.; Guo, Y.; Ying, Y.; Peng, X. Flexible and Binder-Free Hierarchical Porous Carbon Film for Supercapacitor Electrodes Derived from MOFs/CNT. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (16), 14043–14050.
https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B03368/SUPPL_FILE/AM7B03368_SI_002.AVI.
- (297) Wan, L.; Shamsaei, E.; Easton, C. D.; Yu, D.; Liang, Y.; Chen, X.; Abbasi, Z.; Akbari, A.; Zhang, X.; Wang, H. ZIF-8 Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotube Composite for High-Performance Supercapacitor. *Carbon N. Y.* **2017**, *121*, 330–336.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2017.06.017>.
- (298) Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small* **2011**, *7* (14), 1876–1902.
<https://doi.org/10.1002/SMLL.201002009>.
- (299) Zhang, M.; Wang, Y.; Pan, D.; Li, Y.; Yan, Z.; Xie, J. Nitrogen-Doped 3D Graphene/MWNTs Nanoframework-Embedded Co₃O₄ for High Electrochemical Performance Supercapacitors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (6), 5099–5107.
https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B00453/ASSET/IMAGES/MEDIUM/SC-2017-004533_0011.GIF.
- (300) Xia, X.; Tu, J.; Zhang, Y.; Wang, X.; Gu, C.; Zhao, X. B.; Fan, H. J. High-Quality Metal Oxide Core/Shell Nanowire Arrays on Conductive Substrates for Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5531–5538.
https://doi.org/10.1021/NN301454Q/SUPPL_FILE/NN301454Q_SI_001.PDF.

- (301) Choi, D.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (9), 1178–1182. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200502471>.
- (302) Srimuk, P.; Luanwuthi, S.; Krittayavathananon, A.; Sawangphruk, M. Solid-Type Supercapacitor of Reduced Graphene Oxide-Metal Organic Framework Composite Coated on Carbon Fiber Paper. *Electrochim. Acta* **2015**, *157*, 69–77. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.01.082>.
- (303) Zhou, Y.; Mao, Z.; Wang, W.; Yang, Z.; Liu, X. In-Situ Fabrication of Graphene Oxide Hybrid Ni-Based Metal-Organic Framework (Ni-MOFs@GO) with Ultrahigh Capacitance as Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (42), 28904–28916. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B10640/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2016-10640W_0014.GIF.
- (304) Banerjee, P. C.; Lobo, D. E.; Middag, R.; Ng, W. K.; Shaibani, M. E.; Majumder, M. Electrochemical Capacitance of Ni-Doped Metal Organic Framework and Reduced Graphene Oxide Composites: More than the Sum of Its Parts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (6), 3655–3664. https://doi.org/10.1021/AM508119C/SUPPL_FILE/AM508119C_SI_001.PDF.
- (305) Xu, X.; Shi, W.; Li, P.; Ye, S.; Ye, C.; Ye, H.; Lu, T.; Zheng, A.; Zhu, J.; Xu, L.; Zhong, M.; Cao, X. Facile Fabrication of Three-Dimensional Graphene and Metal-Organic Framework Composites and Their Derivatives for Flexible All-Solid-State Supercapacitors. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (14), 6058–6065. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.7B01947/SUPPL_FILE/CM7B01947_SI_001.PDF.
- (306) Zhang, L.; Zhang, F.; Yang, X.; Long, G.; Wu, Y.; Zhang, T.; Leng, K.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yu, A.; Chen, Y. Porous 3D Graphene-Based Bulk Materials with Exceptional High Surface Area and Excellent Conductivity for Supercapacitors. *Sci. Reports* **2013**, *3* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep01408>.
- (307) Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W.; Lu, G.; Huang, X.; Yan, Q.; Zhang, Q.; Zhang, H. Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small* **2011**, *7* (22), 3163–3168. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201100990>.

- (308) Wang, J.; Wei, Z.; Wang, H.; Chen, Y.; Wang, Y. CoO_x-Carbon Nanotubes Hybrids Integrated on Carbon Cloth as a New Generation of 3D Porous Hydrogen Evolution Promoters. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (21), 10510–10516.
<https://doi.org/10.1039/C7TA02115A>.
- (309) Cao, X.; Zheng, B.; Shi, W.; Yang, J.; Fan, Z.; Luo, Z.; Rui, X.; Chen, B.; Yan, Q.; Zhang, H. Reduced Graphene Oxide-Wrapped MoO₃ Composites Prepared by Using Metal–Organic Frameworks as Precursor for All-Solid-State Flexible Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (32), 4695–4701.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.201501310>.
- (310) Jayakumar, A.; Antony, R. P.; Wang, R.; Lee, J.-M.; Jayakumar, S. A.; Wang, R.; Lee, J.; Antony, R. P. MOF-Derived Hollow Cage Ni_xCo_{3-x}O₄ and Their Synergy with Graphene for Outstanding Supercapacitors. *Small* **2017**, *13* (11), 1603102. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201603102>.
- (311) Mao, M. L.; Sun, L. X.; Xu, F. Metal-Organic Frameworks/Carboxyl Graphene Derived Porous Carbon as a Promising Supercapacitor Electrode Material. *Key Eng. Mater.* **2017**, *727*, 756–763.
<https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.727.756>.
- (312) Tabassum, H.; Mahmood, A.; Wang, Q.; Xia, W.; Liang, Z.; Qiu, B.; Zhao, R.; Zou, R. Hierarchical Cobalt Hydroxide and B/N Co-Doped Graphene Nanohybrids Derived from Metal-Organic Frameworks for High Energy Density Asymmetric Supercapacitors. *Sci. Reports 2017 71* **2017**, *7* (1), 1–12.
<https://doi.org/10.1038/srep43084>.
- (313) Zhao, K.; Lyu, K.; Liu, S.; Gan, Q.; He, Z.; Zhou, Z. Ordered Porous Mn₃O₄@N-Doped Carbon/Graphene Hybrids Derived from Metal–Organic Frameworks for Supercapacitor Electrodes. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (1), 446–457.
<https://doi.org/10.1007/S10853-016-0344-3/TABLES/1>.
- (314) Luo, J.; Xiao, J.; Wu, Y. Homogeneous Nucleation and Inner Structure Evolution in Nucleus Fe from Classic Molecular Dynamics Simulation. *TMS 2016 145 th Annu. Meet. Exhib. Suppl. Proc.* **2016**, 317–326.
<https://doi.org/10.1002/9781119274896.CH38>.
- (315) Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y. B.; Jiang, J.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.;

- Yaghi, O. M. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (11), 4369–4381.
https://doi.org/10.1021/JA500330A/SUPPL_FILE/JA500330A_SI_010.PDF.
- (316) Poonia, K.; Patial, S.; Raizada, P.; Ahamad, T.; Parwaz Khan, A. A.; Van Le, Q.; Nguyen, V. H.; Hussain, C. M.; Singh, P. Recent Advances in Metal Organic Framework (MOF)-Based Hierarchical Composites for Water Treatment by Adsorptional Photocatalysis: A Review. *Environ. Res.* **2023**, *222*, 115349.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2023.115349>.
- (317) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A. A Review on Production of Metal Organic Frameworks (MOF) for CO₂ Adsorption. *Sci. Total Environ.* **2020**, *707*, 135090. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.135090>.
- (318) Ardila-Suárez, C.; Díaz-Lasprilla, A. M.; Díaz-Vaca, L. A.; Balbuena, P. B.; Baldovino-Medrano, V. G.; Ramírez-Caballero, G. E. Synthesis, Characterization, and Post-Synthetic Modification of a Micro/Mesoporous Zirconium–Tricarboxylate Metal–Organic Framework: Towards the Addition of Acid Active Sites. *CrystEngComm* **2019**, *21* (19), 3014–3030.
<https://doi.org/10.1039/C9CE00218A>.
- (319) Ly, H. G. T.; Fu, G.; Kondinski, A.; Bueken, B.; De Vos, D.; Parac-Vogt, T. N. Superactivity of MOF-808 toward Peptide Bond Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (20), 6325–6335.
https://doi.org/10.1021/JACS.8B01902/SUPPL_FILE/JA8B01902_SI_001.PDF.
- (320) Demir Duman, F.; Monaco, A.; Foulkes, R.; Becer, C. R.; Forgan, R. S. Glycopolymer-Functionalized MOF-808 Nanoparticles as a Cancer-Targeted Dual Drug Delivery System for Carboplatin and Floxuridine. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5* (10), 13862–13873.
https://doi.org/10.1021/ACSANM.2C01632/ASSET/IMAGES/LARGE/AN2C01632_0006.JPEG.
- (321) Sharma, A.; Lim, J.; Jeong, S.; Won, S.; Seong, J.; Lee, S.; Sam Kim, Y.; Bin Baek, S.; Soo Lah, M.; Sharma, A.; Lim, J.; Jeong, S.; Won, S.; Seong, J.; Lee, S.; Kim, Y. S.; Baek, S. B.; Lah, M. S. Superprotonic Conductivity of MOF-808 Achieved by Controlling the Binding Mode of Grafted Sulfamate. *Angew. Chemie*

- 2021**, *133* (26), 14455–14459. <https://doi.org/10.1002/ANGE.202103191>.
- (322) Healey, K.; Liang, W.; Southon, P. D.; Church, T. L.; D’Alessandro, D. M. Photoresponsive Spiropyran-Functionalised MOF-808: Postsynthetic Incorporation and Light Dependent Gas Adsorption Properties. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (28), 10816–10819. <https://doi.org/10.1039/C6TA04160D>.
- (323) Wang, L.; Chen, P.; Dong, X.; Zhang, W.; Zhao, S.; Xiao, S.; Ouyang, Y. Porous MOF-808@PVDF Beads for Removal of Iodine from Gas Streams. *RSC Adv.* **2020**, *10* (73), 44679–44687. <https://doi.org/10.1039/D0RA08741F>.
- (324) Liu, H.; aiyun Xu, C.; Li, D.; Jiang, H.-L. Photocatalytic Hydrogen Production Coupled with Selective Benzylamine Oxidation over MOF Composites. *Angew. Chemie* **2018**, *130* (19), 5477–5481. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201800320>.
- (325) Zhang, H. Y.; Yang, Y.; Li, C. C.; Tang, H. L.; Zhang, F. M.; Zhang, G. L.; Yan, H. A New Strategy for Constructing Covalently Connected MOF@COF Core–Shell Heterostructures for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (31), 16743–16750. <https://doi.org/10.1039/D1TA04493A>.
- (326) Jun, H. J.; Yoo, D. K.; Jhung, S. H. Metal-Organic Framework (MOF-808) Functionalized with Ethyleneamines: Selective Adsorbent to Capture CO₂ under Low Pressure. *J. CO₂ Util.* **2022**, *58*, 101932. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.101932>.
- (327) Thür, R.; Van Havere, D.; Van Velthoven, N.; Smolders, S.; Lamaire, A.; Wieme, J.; Van Speybroeck, V.; De Vos, D.; Vankelecom, I. F. J. Correlating MOF-808 Parameters with Mixed-Matrix Membrane (MMM) CO₂ Permeation for a More Rational MMM Development. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (21), 12782–12796. <https://doi.org/10.1039/D0TA10207E>.
- (328) Xue, W.; Li, J.; Huang, H.; Zhang, W.; Mei, D. Theoretical Screening of CO₂ Electroreduction over MOF-808-Supported Self-Adaptive Dual-Metal-Site Pairs. *Inorg. Chem.* **2023**, *62* (2), 930–941. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.2C03734/SUPPL_FILE/IC2C03734_SI_001.PDF.
- (329) Liu, J.; Xue, W.; Zhang, W.; Mei, D. Theoretical Study on the Catalytic CO₂ Hydrogenation over the MOF-808-Encapsulated Single-Atom Metal Catalysts. *J.*

Phys. Chem. C **2023**, *127* (8), 4051–4062.

https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.2C08006/SUPPL_FILE/JP2C08006_SI_001.PDF.

- (330) Chu, L.; Guo, J.; Huang, Z.; Yang, H.; Yang, M.; Wang, G. Excellent Catalytic Performance over Acid-Treated MOF-808(Ce) for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene. *Fuel* **2023**, *332*, 126012.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126012>.
- (331) Mautschke, H. H.; Drache, F.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Llabrés Xamena, F. X. I. Catalytic Properties of Pristine and Defect-Engineered Zr-MOF-808 Metal Organic Frameworks. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (14), 3610–3616.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00742J>.
- (332) Parsaei, M.; Akhbari, K. Synthesis and Application of MOF-808 Decorated with Folic Acid-Conjugated Chitosan as a Strong Nanocarrier for the Targeted Drug Delivery of Quercetin. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (48), 19354–19368.
https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.2C03138/SUPPL_FILE/IC2C03138_SI_001.PDF.
- (333) Alilou, S.; Amirzehni, M.; Eslami, P. A. A Simple Fluorometric Method for Rapid Screening of Aflatoxins after Their Extraction by Magnetic MOF-808/Graphene Oxide Composite and Their Discrimination by HPLC. *Talanta* **2021**, *235*, 122709.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2021.122709>.
- (334) Baxter, S. J.; Mendez-Arroyo, J.; Enterkin, J.; Alvey, P. M.; May, C.; Cox, C.; Yao, J. The Effects of Ligand Substitution on MOF-808 Thermal Cycling Stability and Negative Thermal Expansion. *ACS Mater. Lett.* **2022**, *4* (11), 2381–2387.
https://doi.org/10.1021/ACSMATERIALSLETT.2C00509/SUPPL_FILE/TZ2C00509_SI_001.PDF.
- (335) Luo, H. Bin; Ren, Q.; Wang, P.; Zhang, J.; Wang, L.; Ren, X. M. High Proton Conductivity Achieved by Encapsulation of Imidazole Molecules into Proton-Conducting MOF-808. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (9), 9164–9171.
https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B01075/SUPPL_FILE/AM9B01075_SI_001.PDF.
- (336) Li, X. M.; Wang, Y.; Mu, Y.; Gao, J.; Zeng, L. Oriented Construction of Efficient

- Intrinsic Proton Transport Pathways in MOF-808. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (36), 18592–18597. <https://doi.org/10.1039/D2TA04572A>.
- (337) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (45), 50619–50627. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C15395/SUPPL_FILE/AM0C15395_SI_003.CIF.
- (338) Zhang, X.; Du, X.; Wang, J.; Wang, F.; Liang, F.; Hu, Z.; Lin, Z.; Wu, Y. K₃C₆N₇O₃·2H₂O: A Multifunctional Nonlinear Optical Cyamelurate Crystal with Colossal π -Conjugated Orbitals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (47), 53074–53080. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C15835/SUPPL_FILE/AM2C15835_SI_002.CIF.
- (339) Wang, W.; Chen, Z.; Yang, X.; Audebert, P.; Sahoo, S.; Chen, J.; Liu, Y.; Pamir Alpay, S.; Xie, L.; Wei, G. Potassium Cyamelurate K₃[C₆N₇O₃] Rod: A New Visible-Light Photocatalyst for Homogeneous/Heterogeneous Degradation of Antibiotics. *Appl. Catal. A Gen.* **2022**, *641*, 118669. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2022.118669>.
- (340) Isbjakowa, A. S.; Chernyshev, V. V.; Tafeenko, V. A.; Aslanov, L. A. Metal Cyamelurates: Structural Diversity Caused by Kinetic and Thermodynamic Controls. *Struct. Chem.* **2021**, *32* (5), 1745–1754. <https://doi.org/10.1007/S11224-021-01815-W/FIGURES/6>.
- (341) Wang, H.; Lin, J.; Shen, Z. X. Polyaniline (PANi) Based Electrode Materials for Energy Storage and Conversion. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2016**, *1* (3), 225–255. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2016.08.001>.
- (342) Eftekhari, A.; Li, L.; Yang, Y. Polyaniline Supercapacitors. *J. Power Sources* **2017**, *347*, 86–107. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.02.054>.
- (343) Luo, Y.; Guo, R.; Li, T.; Li, F.; Liu, Z.; Zheng, M.; Wang, B.; Yang, Z.; Luo, H.; Wan, Y. Application of Polyaniline for Li-Ion Batteries, Lithium–Sulfur Batteries, and Supercapacitors. *ChemSusChem* **2019**, *12* (8), 1591–1611.

- <https://doi.org/10.1002/CSSC.201802186>.
- (344) Hong, X.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, X.; Fu, J.; Wang, X. Application Progress of Polyaniline, Polypyrrole and Polythiophene in Lithium-Sulfur Batteries. *Polym.* **2020**, *Vol. 12*, Page 331 **2020**, *12* (2), 331.
<https://doi.org/10.3390/POLYM12020331>.
- (345) Gao, F.; Mu, J.; Bi, Z.; Wang, S.; Li, Z. Recent Advances of Polyaniline Composites in Anticorrosive Coatings: A Review. *Prog. Org. Coatings* **2021**, *151*, 106071. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2020.106071>.
- (346) Babel, V.; Hiran, B. L. A Review on Polyaniline Composites: Synthesis, Characterization, and Applications. *Polym. Compos.* **2021**, *42* (7), 3142–3157.
<https://doi.org/10.1002/PC.26048>.
- (347) Oueiny, C.; Berlioz, S.; Perrin, F. X. Carbon Nanotube–Polyaniline Composites. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (4), 707–748.
<https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.08.009>.
- (348) Rannou, P.; Nechtschein, M. Aging Studies on Polyaniline : Conductivity and Thermal Stability. *Synth. Met.* **1997**, *84* (1–3), 755–756.
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(96\)04131-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(96)04131-8).
- (349) Dan, L. I.; Huang, J.; Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (1), 135–145.
https://doi.org/10.1021/AR800080N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2008-00080N_0004.GIF.
- (350) Wang, Y. Preparation and Application of Polyaniline Nanofibers: An Overview. *Polym. Int.* **2018**, *67* (6), 650–669. <https://doi.org/10.1002/PI.5562>.
- (351) Strena Seu De Niue Sexangula - Johannes Kepler - Google Livres
[https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=L3H73VJ_P1EC&oi=fnd&pg=PA3&dq=+Kepler+J+\(1611\).+Strena+seu+de+Nive+Sexangula.+Frankfurt:+G.+Tampach.+ISBN+3-321-00021-0.&ots=bDG7fwiIZl&sig=ettbrHzlu73xx1_ljDceu6Tj9bY&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=L3H73VJ_P1EC&oi=fnd&pg=PA3&dq=+Kepler+J+(1611).+Strena+seu+de+Nive+Sexangula.+Frankfurt:+G.+Tampach.+ISBN+3-321-00021-0.&ots=bDG7fwiIZl&sig=ettbrHzlu73xx1_ljDceu6Tj9bY&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed Oct 5, 2023).
- (352) Samueli; Jean-Jacques. La Découverte Des Rayons X Par Röntgen. <http://journals.openedition.org/bibnum> **2009**.

<https://doi.org/10.4000/BIBNUM.714>.

- (353) RENÉ GUINEBRETIÈRE - Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Instrumentation et étude de la microstructure - 2e édition - Livre numérique - LIVRES NUMÉRIQUES - Renaud-Bray.com - Livres + cadeaux + jeux https://www.renaud-bray.com/Livre_Numerique_Produit.aspx?id=3090458&def=Diffraction+des+rayons+X+sur+échantillons+polycristallins.+Instrumentation+et+étude+de+la+microstructure+-+2e+édition%2CGUINEBRETIÈRE+%2C+RENÉ%2C9782746228689 (accessed Oct 5, 2023).
- (354) Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques <https://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml> (accessed Oct 5, 2023).
- (355) Berthomieu, C.; Hienerwadel, R. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Photosynth. Res.* 2009 1012 **2009**, 101 (2), 157–170. <https://doi.org/10.1007/S11120-009-9439-X>.
- (356) Schmitt, J.; Flemming, H. C. FTIR-Spectroscopy in Microbial and Material Analysis. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **1998**, 41 (1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)80002-4).
- (357) Song, Y.; Cong, Y.; Wang, B.; Zhang, N. Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Pharmaceutical Preparations. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2020**, 17 (4), 551–571. <https://doi.org/10.1080/17425247.2020.1737671>.
- (358) Coleman, M. M.; Painter, P. C. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Probing the Structure of Multicomponent Polymer Blends. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1984**, 20 (3–4), 255–346. <https://doi.org/10.1080/05704928408060422>.
- (359) Pandey, K. K. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. *J Appl Polym Sci* **1969**, 71. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990321\)71:12](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12).
- (360) Jackson, M.; Mantsch, H. H. The Use and Misuse of FTIR Spectroscopy in the Determination of Protein Structure. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1995**, 30 (2),

- 95–120. <https://doi.org/10.3109/10409239509085140>.
- (361) Lefèvre, T.; Subirade, M. Structural and Interaction Properties of β -Lactoglobulin as Studied by FTIR Spectroscopy. *Int. J. Food Sci. Technol.* **1999**, *34* (5–6), 419–428. <https://doi.org/10.1046/J.1365-2621.1999.00311.X>.
- (362) Maria, C. Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. *Adv. Asp. Spectrosc.* **2012**. <https://doi.org/10.5772/48331>.
- (363) Lopes, C. de C. A.; Limirio, P. H. J. O.; Novais, V. R.; Dechichi, P. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Application Chemical Characterization of Enamel, Dentin and Bone. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2018**, *53* (9), 747–769. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1431923>.
- (364) Prati, S.; Joseph, E.; Sciutto, G.; Mazzeo, R. New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (6), 792–801. https://doi.org/10.1021/AR900274F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2009-00274F_0008.GIF.
- (365) Picollo, M.; Aceto, M.; Vitorino, T. UV-Vis Spectroscopy. *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4* (4). <https://doi.org/10.1515/PSR-2018-0008/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- (366) Stejskal, J.; Kratochvíl, P.; Radhakrishnan, N. Polyaniline Dispersions 2. UV—Vis Absorption Spectra. *Synth. Met.* **1993**, *61* (3), 225–231. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91266-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91266-5).
- (367) Malinauskas, A.; Holze, R. Cyclic UV-Vis Spectroelectrochemistry of Polyaniline. *Synth. Met.* **1998**, *97* (1), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00106-4).
- (368) Malinauskas, A.; Holze, R. In Situ UV-Vis Spectroelectrochemical Study of Polyaniline Degradation. *J Appl Polym Sci* **1999**, *73*, 287–294. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990711\)73:2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990711)73:2).
- (369) Rusling, J. F.; Suib, S. L. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (12), 922–930. <https://doi.org/10.1002/ADMA.19940061204>.
- (370) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 702–706. <https://doi.org/10.1021/ED060P702>.
- (371) Pell, W. G.; Conway, B. E. Analysis of Power Limitations at Porous

- Supercapacitor Electrodes under Cyclic Voltammetry Modulation and Dc Charge. *J. Power Sources* **2001**, *96* (1), 57–67. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00682-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00682-0).
- (372) Wang, S.; Zhang, J.; Gharbi, O.; Vivier, V.; Gao, M.; Orazem, M. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Nat. Rev. Methods Prim.* **2021**, *11* (1), 1–21. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>.
- (373) Chang, B. Y.; Park, S. M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211> **2010**, *3* (1), 207–229. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.ANCHEM.012809.102211>.
- (374) Taberna, P. L.; Portet, C.; Simon, P. Electrode Surface Treatment and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on Carbon/Carbon Supercapacitors. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2006**, *82* (4 SPEC. ISS.), 639–646. <https://doi.org/10.1007/S00339-005-3404-0/METRICS>.
- (375) Ramesh, T.; Vedarajan, R.; Rajalakshmi, N.; Reddy, L. R. G. Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Rapid Screening Tool for Supercapacitor Electrode Materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (2), 1681–1690. <https://doi.org/10.1007/S10854-019-02686-Y/TABLES/2>.
- (376) Taberna, P. L.; Simon, P.; Fauvarque, J. F. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150* (3), A292. <https://doi.org/10.1149/1.1543948/XML>.
- (377) Sakita, A. M. P.; Noce, R. Della; Lavall, R. L. Potential-Dependent Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Powerful Tool for Evaluating Supercapacitor Electrode Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168* (8), 080525. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC1CFC>.
- (378) Negroiu, R.; Svasta, P.; Pirvu, C.; Vasile, A.; Marghescu, C. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Different Types of Supercapacitors. *Proc. Int. Spring Semin. Electron. Technol.* **2017**. <https://doi.org/10.1109/ISSE.2017.8000889>.
- (379) Andrade, J. D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Surf. Interfacial Asp. Biomed. Polym.* **1985**, 105–195. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8610-0_5.
- (380) Stevie, F. A.; Donley, C. L. Introduction to X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2020**, *38* (6).

- <https://doi.org/10.1116/6.0000412/1024200>.
- (381) Korin, E.; Froumin, N.; Cohen, S. Surface Analysis of Nanocomplexes by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *ACS Biomater. Sci. Eng.* **2017**, *3* (6), 882–889. https://doi.org/10.1021/ACSBBIOMATERIALS.7B00040/SUPPL_FILE/AB7B00040_LIVESLIDES.MP4.
- (382) Krishna, D. N. G.; Philip, J. Review on Surface-Characterization Applications of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): Recent Developments and Challenges. *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2022.100332>.
- (383) Li, Y.; Van Zijll, M.; Chiang, S.; Pan, N. KOH Modified Graphene Nanosheets for Supercapacitor Electrodes. *J. Power Sources* **2011**, *196* (14), 6003–6006. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.02.092>.
- (384) Foelske, A.; Barbieri, O.; Hahn, M.; Kötz, R. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Hydrous Ruthenium Oxide Powders with Various Water Contents for Supercapacitors. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9* (6), A268. <https://doi.org/10.1149/1.2188078/XML>.
- (385) Foelske-Schmitz, A.; Ruch, P. W.; Kötz, R. Ion Intercalation into HOPG in Supercapacitor Electrolyte – An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, *182* (1–2), 57–62. <https://doi.org/10.1016/J.ELSPEC.2010.07.001>.
- (386) Neisi, Z.; Ansari-Asl, Z.; Dezfuli, A. S. Polyaniline/Cu(II) Metal-Organic Frameworks Composite for High Performance Supercapacitor Electrode. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2019**, *29* (6), 1838–1847. <https://doi.org/10.1007/S10904-019-01145-9/FIGURES/8>.
- (387) Jafari, E. A.; Moradi, M.; Borhani, S.; Bigdeli, H.; Hajati, S. Accepted Manuscript Fabrication of Hybrid Supercapacitor Based on Rod-like HKUST-1@polyaniline as Cathode and Reduced Graphene Oxide as Anode. **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.007>.
- (388) Cheng, Q.; Yang, C.; Han, L.; Tao, K. Construction of Hierarchical 2D PANI/Ni₃S₂ Nanosheet Arrays on Ni Foam for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Batter. Supercaps* **2020**, *3* (4), 370–375.

- <https://doi.org/10.1002/BATT.201900221>.
- (389) Song, Y.-D.; Ho, W. H.; Chen, Y.-C.; Li, J.-H.; Wang, Y.-S.; Gu, Y.-J.; Chuang, C.-H.; Kung, C.-W. Selective Formation of Polyaniline Confined in the Nanopores of a Metal–Organic Framework for Supercapacitors. *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27* (10), 3560–3567. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202004516>.
- (390) Liu, P. Y.; Zhao, J. J.; Dong, Z. P.; Liu, Z. L.; Wang, Y. Q. Interweaving Polyaniline and a Metal-Organic Framework Grown in Situ for Enhanced Supercapacitor Behavior. *J. Alloys Compd.* **2021**, *854*, 157181. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157181>.
- (391) Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1963–1970. https://doi.org/10.1021/NN1000035/SUPPL_FILE/NN1000035_SI_001.PDF.
- (392) Wang, Q.; Shao, L.; Ma, Z.; Xu, J.; Li, Y.; Wang, C. Hierarchical Porous PANI/MIL-101 Nanocomposites Based Solid-State Flexible Supercapacitor. *Electrochim. Acta* **2018**, *281*, 582–593. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.06.002>.
- (393) Chhetri, K.; Tiwari, A. P.; Dahal, B.; Ojha, G. P.; Mukhiya, T.; Lee, M.; Kim, T.; Chae, S. H.; Muthurasu, A.; Kim, H. Y. A ZIF-8-Derived Nanoporous Carbon Nanocomposite Wrapped with Co₃O₄-Polyaniline as an Efficient Electrode Material for an Asymmetric Supercapacitor. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *856*, 113670. <https://doi.org/10.1016/J.JELECTCHEM.2019.113670>.
- (394) Guo, H.; Xu, M.; Yue, L.; Li, Q.; Wu, N.; Wang, M.; Wang, X.; Yang, W. A Novel Ultrastable and High-Performance Electrode Material for Asymmetric Supercapacitors Based on ZIF-9@Polyaniline. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6* (24), 1901571. <https://doi.org/10.1002/ADMI.201901571>.

Appendice 1

Article I

Defective Metal–Organic Framework-808@Polyaniline Composite Materials for High Capacitance Retention Supercapacitor Electrodes

Najmeddine Ferhi, Birhanu D. Assresahegn, Carolina A. Suarez, Nour Dissem, Daniel Guay,* and Adam Duong*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

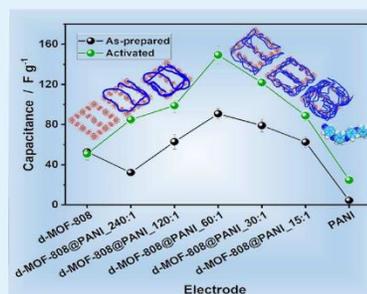
Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Among their potential applications, metal–organic frameworks (MOFs) emerge as promising alternative electrode materials to overcome the disadvantages of low energy density supercapacitors. Although the potential of MOFs lies in their adjustable pore structure and high surface areas, they possess poor conductivity. In this context, composites with conductive matrices, including organic conductive polymers, have proved to enhance the electrochemical properties of MOFs and their structural stability in the long-term cycling process compared to the pristine MOF. In this study, we have chosen defective zirconium MOF-808 (d-MOF-808) as a porous material because of its resistance to strong acidic media in a postsynthetic modification process. As a conductive agent, polyaniline (PANI) was selected due to its high stability and facile synthesis. The obtained composites of d-MOF-808@PANI at d-MOF/PANI ratios of 15:1, 30:1, and 60:1 increase the charge transport properties compared to the pristine d-MOF and PANI. Electrochemical evaluation of the new hybrid electrode materials was made to demonstrate the

capacitance retention. Among the series of materials prepared, the 60:1 composite shows the highest capacitance (188 F/g at 30 mV s⁻¹) in 1 M KOH and a notable capacitance retention of 99.8% for up to 10,000 cycles with 99.7% coulombic efficiency.

KEYWORDS: defective MOF-808, PANI, electrochemical performances, capacitance, retention, thermal stability



1. INTRODUCTION

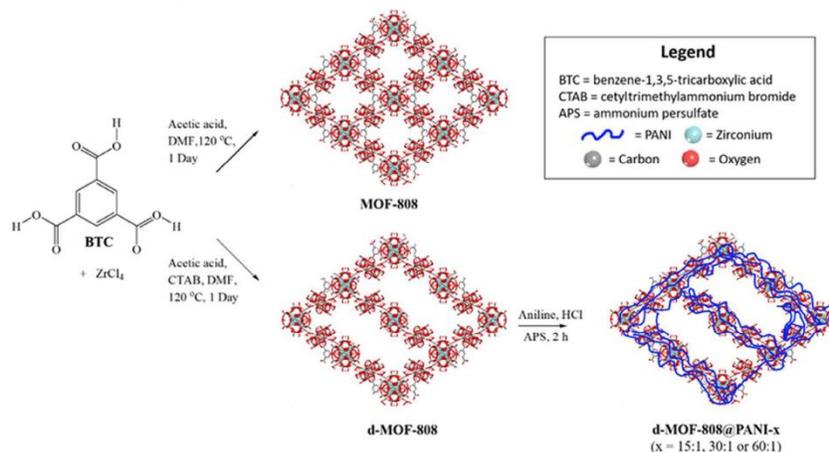
Over the past decades, electrochemical technologies such as batteries, fuel cells, and supercapacitors have emerged as one of the most promising energy storage systems for wireless communication.¹ In order to access greater wireless autonomy, the development of materials that can improve technology devices is crucial. Electrochemical supercapacitors (SCs), also known as ultracapacitors, are efficient energy storage devices that can meet needs in a wide range of applications.² They have attracted much attention for their features such as large capacity, high energy and power densities, charge/discharge speed, long life service, wide operating temperature ranges, and safety.³ They are classified into three main types of capacitors, that is, electric double-layer capacitors, pseudocapacitors, and hybrid capacitors.⁴ Up to date, numerous materials have been developed to create electrodes for SCs, namely, carbon-based materials,⁵ organic conductive polymers (OCPs),^{6–8} inorganic materials,^{9–11} and metal oxides/hydroxides,^{12,13} among others.^{14–19} Carbon matrices, such as graphene, carbon nanotubes, and activated carbons, exhibit excellent conductivities and stability; however, they have low specific capacities. In addition, OCPs such as polyaniline (PANI) and polypyrrole display high conductivities but lack stability, whereas metallic oxides/hydroxides such as RuOx, FeOx, and MnOx provide high specific capacities but have short lifetimes. In recent years,

metal–organic frameworks (MOFs) have emerged as promising candidates for electrochemical applications due to their numerous attractive features including ultrahigh specific surface area, high porosity, specific metal sites, and tunable pore sizes. MOFs are a class of materials formed by the association of organic linkers to metal ions or clusters. Although they have remarkable characteristics, their electrical insulating nature limits their application in the manufacture of electrodes for SCs.²⁰ To overcome this drawback, researchers have developed various strategies including the design of MOF-based composites by the introduction of OCPs to improve the charge transport in MOFs, hence facilitating their use in electrochemical applications.^{21,22} However, this method requires stable MOFs under OCP synthesis conditions. In addition, OCPs must be incorporated on the surface and inside the MOF without obstructing the pores in order to benefit from the intrinsic properties of MOF materials.

Received: November 19, 2021

Accepted: December 23, 2021

Scheme 1. Synthetic Route to Prepare MOF-808, d-MOF-808, and d-MOF-808@PANI-15:1, 30:1, and 60:1



63 In this outlook, we developed a new strategy to introduce
 64 PANI within the nanopores of defective MOF-808 (d-MOF-
 65 808) without breaking the frameworks and clogging the pore
 66 apertures of the porous materials. MOF-808 is constructed
 67 from benzene tricarboxylic acid linked with zirconium clusters.
 68 The creation of missing linker defects with modulator agents
 69 like monocarboxylic acids and a surfactant self-assembly
 70 strategy during the synthesis allows the engineering of the
 71 defective MOF-808. d-MOF-808 is a promising candidate due
 72 to the following features: (i) it shows excellent aqueous, acidic,
 73 and thermal stability and (ii) the missing linker defects create
 74 bigger pore sizes than the pristine MOF-808 and provide more
 75 accessible open metal sites that may facilitate charge transport.
 76 Based on these characteristic features of d-MOF-808 and the
 77 selected molar ratios to build the d-MOF/PANI composites,
 78 we believe that the new hybrid materials should retain
 79 sufficient porosity to facilitate the transport of charges and to
 80 be conductive for their electrochemical applications. To the
 81 best of our knowledge, this is the first approach using a
 82 defective MOF to prepare hybrid materials termed as d-MOF-
 83 808@PANI with diverse molar ratios of d-MOF to PANI
 84 (15:1, 30:1, and 60:1). Scheme 1 illustrates the synthetic
 85 strategy to fabricate d-MOF-808 and d-MOF-808@PANI with
 86 different ratios of d-MOF to PANI.

2. EXPERIMENTAL SECTION

87 All chemicals and solvents were of commercial analytical grade and
 88 were used as received without any further purification. Aniline,
 89 ammonium persulfate (APS), polytetrafluoroethylene (PTFE),
 90 cetyltrimethylammonium bromide, *N,N'*-dimethylformamide, hydro-
 91 chloric acid (HCl), *N*-methyl pyrrolidinone (NMP), acetic acid, 1,3,5-
 92 benzenetricarboxylic acid, and $ZrCl_4$ were purchased from Sigma-
 93 Aldrich. The defective MOF-808²³ and PANI²⁴ were prepared
 94 according to methods reported in the literature.

95 **2.1. Synthesis of d-MOF-808@PANI Composite-x (x = 15:1,
 96 30:1, and 60:1).** Composites of defective MOF-808 and PANI with
 97 different ratios were prepared as described below. First, a crystalline
 98 bulk sample of d-MOF-808 was activated by solvent exchange with
 99 ethanol and heat treatment under vacuum at 100 °C for 12 h to
 100 remove the guest molecules from the pores. Activated d-MOF-808
 101 (0.6 g) was then mixed with 40, 20, and 10 μ L of aniline to obtain
 102 ratios of 15:1, 30:1, and 60:1, respectively, and then the blend was
 103 sonicated for 30 min. After that, 500 μ L of 1.0 M HCl was added to

the aforementioned solutions and the mixtures were stirred for 104
 additional 15 min at room temperature. To these mixtures, 500 μ L of 105
 APS solution with 0.05 mol/L in 1.0 M HCl was then added and the 106
 reactions were conducted for 2 h at room temperature under 107
 continuous stirring. The resulting powders were filtered and washed 108
 thoroughly with water to remove nonreacted monomers and 109
 oligomers. The solids were then dried overnight under vacuum at 110
 50 °C. 111

2.2. Electrode Preparation and Electrochemical Measure-
ments. A carbon paste was prepared by mixing d-MOF-808@PANI 113
 with acetylene black and a PTFE binder in an 80:10:10 wt % ratio. 114
 These three components were mixed in a small volume of ethanol 115
 (typically 1 mL) until a homogenized suspension was obtained with a 116
 paste-like consistency. Films were prepared from these suspensions by 117
 cold-rolling. The resulting films were 1 cm² in size and ca. 50 mg in 118
 weight. Then, they were placed on a stainless-steel grid (80 mesh, 119
 0.127 mm thick, Alfa Aesar) used as a current collector and pressed at 120
 9×10^6 Pa for 1 min. 121

Electrochemical measurements were performed in a one-compartment 122
 cell using a three-electrode configuration. An Ag/AgCl/Cl⁻ 123
 (saturated KCl) electrode was used as a reference, while a high surface 124
 area platinum gauze served as the counter electrode. The working 125
 electrode was a composite electrode film. A deaerated 1 M KOH 126
 solution was used as the electrolyte, and all experiments were 127
 performed at room temperature. The reference electrode was kept at 128
 about 5 mm from the working electrode during all measurements. 129
 Moreover, prior to any measurement, the working electrode was 130
 dipped in the electrolyte for 30 min to allow the electrolyte to infuse 131
 through the porous structure of the electrode material. In all cases, 132
 three replicates were prepared and analyzed. 133

Cyclic voltammetry (CV) measurements were recorded using a 134
 BioLogic VMP-300 potentiostat connected to a computer, and the 135
 electrochemical setups were controlled with EC-Lab software. The 136
 specific capacitance, C_s , expressed in farads per gram ($F g^{-1}$) of 137
 carbon paste, was determined from the CV measurements according to 138
 eq 1: 139

$$C_s = \frac{\Delta Q}{\Delta E \times m} \quad (1)$$

where ΔQ is the voltammetric charge (Coulomb), ΔE is the working 141
 potential window (Volt), and m is the mass of the carbon paste 142
 (gram). 143

2.3. Instrumentation/Material Characterization. The attenu- 144
 ated total reflection method was used for Fourier transform infrared 145
 (FTIR) characterization. Background spectra were collected before 146
 inserting the powder samples in the pellet holder for measurements. 147

B

<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c03649>
 ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

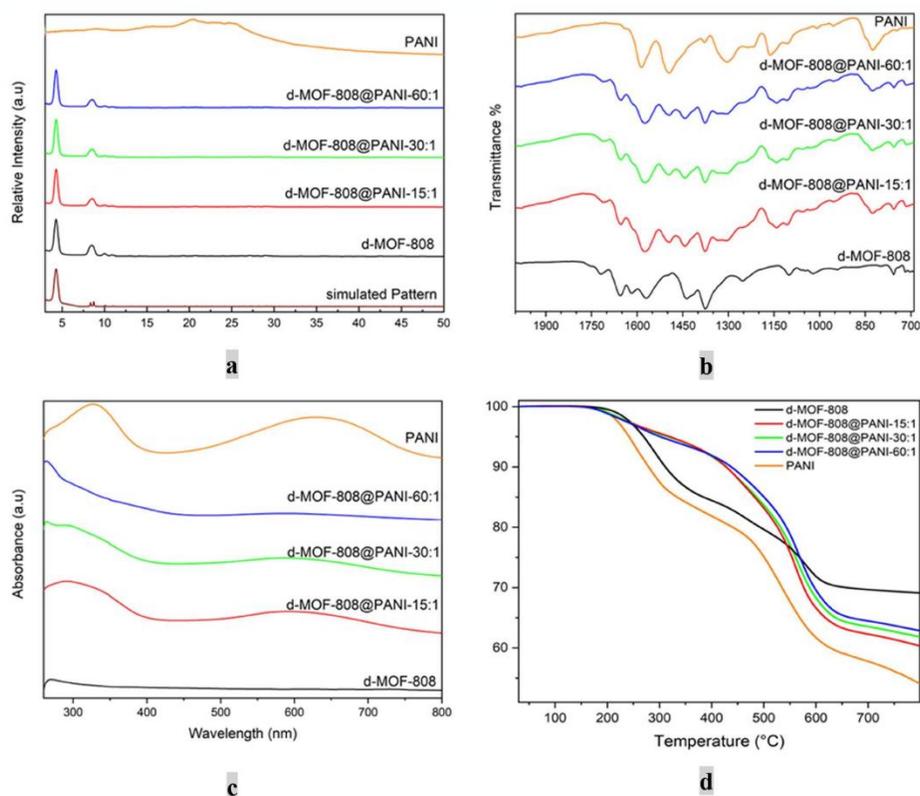


Figure 1. (a) PXRD patterns, (b) FTIR spectra, (c) UV-vis spectra, and (d) TG curves of PANI, d-MOF-808, and d-MOF-808@PANI-15:1, -30:1, and -60:1.

148 Spectra were collected using a Nicolet iS10 Smart FTIR spectrometer
 149 within 500–4000 cm^{-1} . Thermogravimetric (TG) analyses were
 150 conducted using a Diamond Pyris 6000 TGA/DTA apparatus from
 151 PerkinElmer, with temperature varying from room temperature to 800
 152 $^{\circ}\text{C}$ under a N_2 flow (20 mL/min) at a heating rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The
 153 porosity and specific surface area of all compounds were assessed
 154 through measurements of N_2 adsorption/desorption isotherms using
 155 a Micromeritics ASAP 2020 porosity and surface area analyzer. All
 156 measurements were carried out at 77 K. Before the measurements, the
 157 materials were degassed at a temperature of 120 $^{\circ}\text{C}$ under vacuum for
 158 12 h. Powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected at room
 159 temperature using a Bruker diffractometer with the Incoatec
 160 Microfocus high-brilliance source. Prior to the measurements, the
 161 samples were gently ground, and then a small amount of powder was
 162 mounted on a nylon loop. UV-vis spectra were recorded using a Cary
 163 5000 spectrometer. For these measurements, the compounds were
 164 first dissolved in NMP. Scanning electron microscopy (SEM) analysis
 165 was performed using a Hitachi SU1510 microscope. Conductivity
 166 measurements were performed by using four-point probe equipment
 167 using a Keithley 6220 DC precision current source (US). The I - V
 168 DC potential sweeps were measured at 100 mV/s and it yielded a
 169 linear I - V response. The electronic conductivity of the composite
 170 electrodes was obtained using the resistance determined from the
 171 inverse slope of the I - V curve and the thickness of the electrode film.

3. RESULTS AND DISCUSSION

172 In this work, defective MOF-808 was chosen and prepared
 173 according to the known method. The general synthetic method

to prepare the composite materials, denoted as d-MOF-808@
 PANI- x ($x = 15:1, 30:1, \text{ and } 60:1$), is illustrated in Scheme 1,
 and the detailed procedures are described in the Experimental
 Section. The experimental PXRD patterns of the three
 composite materials display four major diffraction peaks
 located at 4.22 $^{\circ}$, 8.46 $^{\circ}$, 10 $^{\circ}$, and 11 $^{\circ}$, which match well with
 the pattern of d-MOF-808, as shown in Figure 1a. These
 observations confirm that the MOF exists and still preserves its
 crystallinity in each hybrid material. For the synthesized PANI,
 only two main broad humps in the range of 17–25 $^{\circ}$ are
 observed in its PXRD pattern, which is consistent with the
 literature.²⁵ Nevertheless, neither of these two obvious peaks
 was observed in the hybrid materials because of the small
 amount of PANI relative to the MOF.²⁶

Figure 1b shows the FTIR spectra of PANI, d-MOF-808,
 and the three composite samples. The spectra of PANI and
 d-MOF-808 display characteristic bands consistent with those
 reported in the literature.²⁷ A comparison of the spectra of
 d-MOF-808@PANI-15:1, -30:1, and -60:1 with that of the MOF
 indicates that all characteristic bands of d-MOF-808 and PANI
 can be observed, suggesting that the framework is intact within
 the composite materials. The bands located between 1700 and
 1400 cm^{-1} are attributed to the stretching vibrations of
 carboxyl groups. Those in the range of 760–715 cm^{-1} are
 ascribed to the Zr–O bond in Zr6 nodes. The asymmetric and
 symmetric $\nu(\text{O}-\text{H})$ vibrations corresponding to zirconium

C

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>
 ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

200 metal atoms are ascribed to the band at $\sim 1657\text{ cm}^{-1}$. The C–
 201 H and C=C bonds of the aromatic ring can be assigned to the
 202 bands at ~ 1719 and 1437 cm^{-1} , respectively.^{28,29} The
 203 characteristic bands of PANI also appear in the IR spectra of
 204 the composites with a slight shift. The C=C and C–H
 205 stretching vibrations of the benzenoid and quinoid rings
 206 appeared at ~ 1587 and $\sim 1494\text{ cm}^{-1}$ and ~ 1217 and ~ 1162
 207 cm^{-1} , respectively.³⁰ The stretching vibration of the $\nu(\text{C–N})$
 208 band appeared at $\sim 1304\text{ cm}^{-1}$.

209 The UV–vis absorption spectra of PANI, d-MOF-808, and
 210 the three composites were recorded in the NMP solvent. Their
 211 absorption spectra are shown in Figure 1c. As expected, d-
 212 MOF-808 does not show any absorption band in the visible
 213 region. The characteristic bands of pure PANI are observed at
 214 324 and 632 nm, which could be attributed to the $\pi\text{--}\pi^*$ and
 215 polaron– π^* transitions in quinoid and benzenoid units of
 216 polyaniline, respectively. These values are in good agreement
 217 with the literature.^{31,32} The characteristic bands of PANI are
 218 also observed in the spectra of d-MOF-808@PANI-15:1, 30:1,
 219 and 60:1 but with lower band intensities as the total molar
 220 ratio of MOF to PANI increases. Moreover, the blueshifts of
 221 the absorption bands in the hybrid materials can be ascribed to
 222 the incarceration and contact of PANI with the porous MOF.

223 Figure 1d shows the TG curves of PANI, d-MOF-808, and
 224 the synthesized composites. Again, the TG curves of d-MOF-
 225 808 and PANI are consistent with the literature.^{33,34} For PANI,
 226 the first weight loss at an onset temperature of $170\text{ }^\circ\text{C}$ until
 227 $300\text{ }^\circ\text{C}$ can be associated with a loss of monomers and
 228 oligomers that did not polymerize. The second weight loss at
 229 an onset temperature of $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the decomposition
 230 of the polymer. According to previous studies, the first weight
 231 loss in d-MOF-808 at ~ 200 to $400\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the removal of
 232 modulators, linkers, and dihydroxylation of the zirconium
 233 nodes. The weight loss after $400\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the thermal
 234 decomposition of the MOF.²³ The synthesized composites
 235 exhibit a similar trend showing higher thermal stability than d-
 236 MOF-808 and PANI. This observation has also been reported
 237 in several other studies related to composite materials.^{35,36} The
 238 first weight loss of the three d-MOF-808@PANI composites is
 239 attributed to the decomposition of monomers and oligomers in
 240 the composites as in the case of PANI. The second weight loss
 241 occurs after $300\text{ }^\circ\text{C}$, which is ascribed to the decomposition of
 242 PANI. The decomposition of the MOF occurs after $450\text{ }^\circ\text{C}$.

243 Transmission electron microscopy (TEM) images of the
 244 three composites show defined MOF nanocrystals surrounded
 245 by an amorphous phase that should correspond to PANI
 246 (Figure 2). These images indicate that the MOF has preserved
 247 the structural integrity after the addition of PANI on the
 248 surface and within the pores. They also show a relatively
 249 uniform distribution of PANI and the MOF in the composites.
 250 In comparison with d-MOF-808@PANI, TEM images of d-
 251 MOF-808 show well-defined nanocrystal morphologies with-
 252 out any amorphous phases confirming that the composites
 253 have been successfully obtained. An energy-dispersive X-ray
 254 spectroscopy (EDS) element mapping analysis was also
 255 applied to further confirm the presence of PANI and to
 256 characterize the distribution and mass ratios of the elements of
 257 the prepared composite materials (Figures S1, S3, S5, S7, and
 258 S9). The summary of the element percentages in pristine d-
 259 MOF-808, PANI, and the three composites is given in Table 1.
 260 The surface chemical compositions and valence states of the
 261 d-MOF-808@PANI-*x*:1 composites were analyzed by X-ray
 262 photoelectron spectroscopy (XPS). The survey spectra in

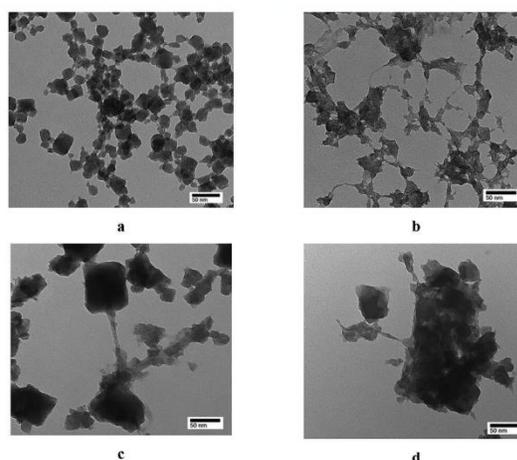


Figure 2. TEM images of (a) d-MOF-808 and (b–d) composites d-MOF-808@PANI-15:1, -30:1, and -60:1, respectively.

Table 1. EDS Element Percentages for d-MOF-808, PANI, and d-MOF-808@PANI Composites

element%					
sample	C	O	N	Cl	Zr
PANI	69.7	4.2	15.3	10.8	0
d-MOF-808	41.1	23.9	0	0	35
d-MOF-808@PANI-15:1	49.9	37.4	3.4	1	7.8
d-MOF-808@PANI-30:1	49.5	38.1	2.5	1.1	8.1
d-MOF-808@PANI-60:1	39.4	26	1.7	1.1	31.7

Figure S21 show the presence of Zr, O, C, and N elements in 263
 d-MOF-808@PANI-*x*:1 samples. All samples exhibit character- 264
 istic peaks of Zr 3p, Zr 3d, and Zr 4s. It is worth noting that 265
 the Zr XPS peaks shift to higher binding energies with the 266
 decrease of the quantity of PANI in the composites. This 267
 observation suggests that there is an interaction between PANI 268
 and Zr clusters, which demonstrates that PANI is in the 269
 backbone of the porous MOF. The shift is also observed for 270
 the N 1s peaks. 271

N_2 adsorption/desorption isotherms were used to character- 272
 ize the specific surface area and pore size distribution of the 273
 composites. As shown in Figure S11, all materials show 274
 hysteresis loops, which belong to a typical type IV adsorption/ 275
 desorption isotherm, demonstrating their mesoporous struc- 276
 ture.³⁵ The summary of the surface area (S_{BET}) and the pore 277
 size distribution of d-MOF-808 and the three composite 278
 materials is given in Table 2. As expected, S_{BET} and the pore 279
 size and width distributions decrease as the loading of PANI 280

Table 2. Summary of Textural and Surface Characteristics of PANI, d-MOF-808, and d-MOF-808@PANI Composites

characteristic			
sample	surface area (m^2/g)	pore width (nm)	pore volume (cm^3/g)
d-MOF-808	742	6.83	0.311
d-MOF-808@PANI-15:1	256	5.24	0.119
d-MOF-808@PANI-30:1	337	5.52	0.159
d-MOF-808@PANI-60:1	666	6.09	0.299

D

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>
 ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

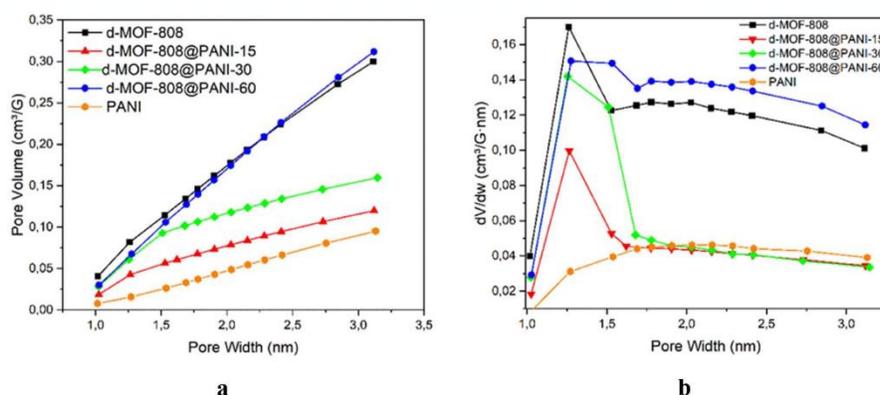


Figure 3. (a) Pore volume and (b) pore size distribution for d-MOF-808 and d-MOF-808@PANI-15:1, 30:1, and 60:1.

281 increases at the surface of the d-MOF-808 substrate. What is
 282 more remarkable is the fact that the porosity and surface area
 283 of the d-MOF-808 substrate are almost unaffected (less than
 284 10% variation) by the presence of PANI for d-MOF-808@
 285 PANI-60:1. In contrast, a further increase of PANI has a strong
 286 effect on the porosity and surface area characteristics of the d-
 287 MOF-808 substrate, causing a significant decrease (more than
 288 50%) of the porosity and surface area. This effect can also be
 289 appreciated by a visual inspection of Figure 3, where the curves
 290 of d-MOF-808 and d-MOF-808@PANI-60:1 are almost
 291 superimposed, while those for d-MOF-808@PANI-30:1 and
 292 d-MOF-808@PANI-15:1 are distinctly different from the
 293 previous ones.

294 The electrochemical properties of d-MOF-808@PANI
 295 composite films as electrochemical double-layer capacitor
 296 electrodes were characterized by CV, and Figure 4 shows a
 297 typical set of CV curves of the d-MOF-808@PANI-60:1
 298 composite, PANI, and d-MOF-808 electrodes recorded at
 299 different scan rates in a 1 M KOH electrolyte solution. The CV
 300 curves of composite films with different d-MOF-808/PANI
 301 ratios are shown in Figures S14 and S15. Two sets of CV
 302 curves were recorded. In the first set, the as-prepared d-MOF-
 303 808@PANI-60:1 composite electrodes were cycled in a 1 M
 304 KOH electrolyte. In the second set, the d-MOF-808@PANI-
 305 60:1 composite electrodes were activated by first performing
 306 CV in 1 M HCl before being cycled in a 1 M KOH electrolyte.
 307 As shown in Figure S13, the first few CV curves of d-MOF-
 308 808@PANI-60:1 in 1 M HCl exhibit an oxidation peak at ca.
 309 -0.15 V versus SCE, which is associated with the electro-
 310 polymerization of aniline, suggesting that the composite
 311 electrode could still contain unreacted monomers and
 312 oligomers. It is inferred that the electroactivation step
 313 completes the aniline polymerization process initiated during
 314 the sample preparation. As shown in Figure 4, the electro-
 315 activation step has a huge effect on the electrochemical
 316 response of the film. Indeed, the current densities at all scan
 317 rates and all electrode potentials are increased by a factor of
 318 1.5, and the CV curves are more symmetric in the potential
 319 window (1.6 V) investigated here. The same observations were
 320 made for all d-MOF-808@PANI composite electrodes,
 321 irrespective of the d-MOF-808/PANI ratio (see Figures S14
 322 and S15).

323 Also, the CV curves of the activated d-MOF-808@PANI-
 324 60:1 composite electrodes exhibit a larger current density and

325 are more reversible than those of activated pure d-MOF-808
 326 and activated pure PANI electrodes (Figure 4d,f, respectively).
 327 This could be attributed to the change in the surface chemistry
 328 of the underlying MOF support upon PANI deposition that
 329 would modify the kinetics of the water reduction/oxidation
 330 reactions. A comparison of the shape of the voltammograms
 331 shows that PANI deposition on the surface of the d-MOF-808
 332 substrate leads to a decrease in the irreversible electrochemical
 333 processes and an improvement in the electronic conductivity of
 334 the electrode, so that even at a higher scan rate (up to 500 mV
 335 s^{-1}), a lower time constant is observed for the d-MOF-808@
 336 PANI-60:1 composite electrode.

337 The gravimetric capacitances of the various d-MOF-808@
 338 PANI composite electrodes were calculated as a function of the
 339 scan rates using eq 1, and the results are shown in Figure 5 for
 340 d-MOF-808@PANI-60:1, pure PANI, and pure d-MOF-808
 341 electrodes. The gravimetric capacitances of composite electro-
 342 des with different d-MOF-808 and PANI ratios are shown in
 343 Figure S16. Except for the pure d-MOF-808 electrode, there is
 344 a sizable increase of the gravimetric capacitance at all scan rates
 345 following activation of the PANI-containing electrode, 345
 346 reflecting the fact that this step helps in increasing the amount
 347 of fully polymerized PANI in the composite electrode.

348 It is worth noting that the activated d-MOF-808@PANI-
 349 60:1 composite electrode maintained a significantly high
 350 gravimetric capacitance at all scan rates, varying from 207.9
 351 to 154.5 and then to 150.2 $F g^{-1}$ at 2 , 100 , and 500 mV s^{-1} ,
 352 respectively. In comparison, the gravimetric capacitance of the
 353 pristine d-MOF-808 electrode varies from 225.1 to 53.3
 354 and then to 38.7 $F g^{-1}$, while that of activated pristine PANI varies
 355 from 52.3 to 24.8 and then to 17.3 at 2 , 100 , and 500 mV s^{-1} ,
 356 respectively. In the case of the activated d-MOF-808@PANI-
 357 60:1 composite electrode, this corresponds to a 28% decrease
 358 of the gravimetric capacitance between 2 and 500 mV s^{-1} ,
 359 compared to 83 and 67% for pristine d-MOF-808 and
 360 activated pristine PANI electrodes, respectively. At 500 mV
 361 s^{-1} , the gravimetric capacitance of the d-MOF-808@PANI-
 362 60:1 composite electrode is 150 $F g^{-1}$, which is more than a
 363 threefold increase compared to pristine d-MOF-808 (~ 39 F
 364 g^{-1}) and a sevenfold increase compared to pristine PANI (~ 17
 365 $F g^{-1}$) at the same scan rate. The ability of the d-MOF-808@
 366 PANI-60:1 composite electrode to maintain its gravimetric
 367 capacitance as the scan rate is increased is much improved
 368 compared to pristine d-MOF-808 and PANI electrodes. The

E

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>
 ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

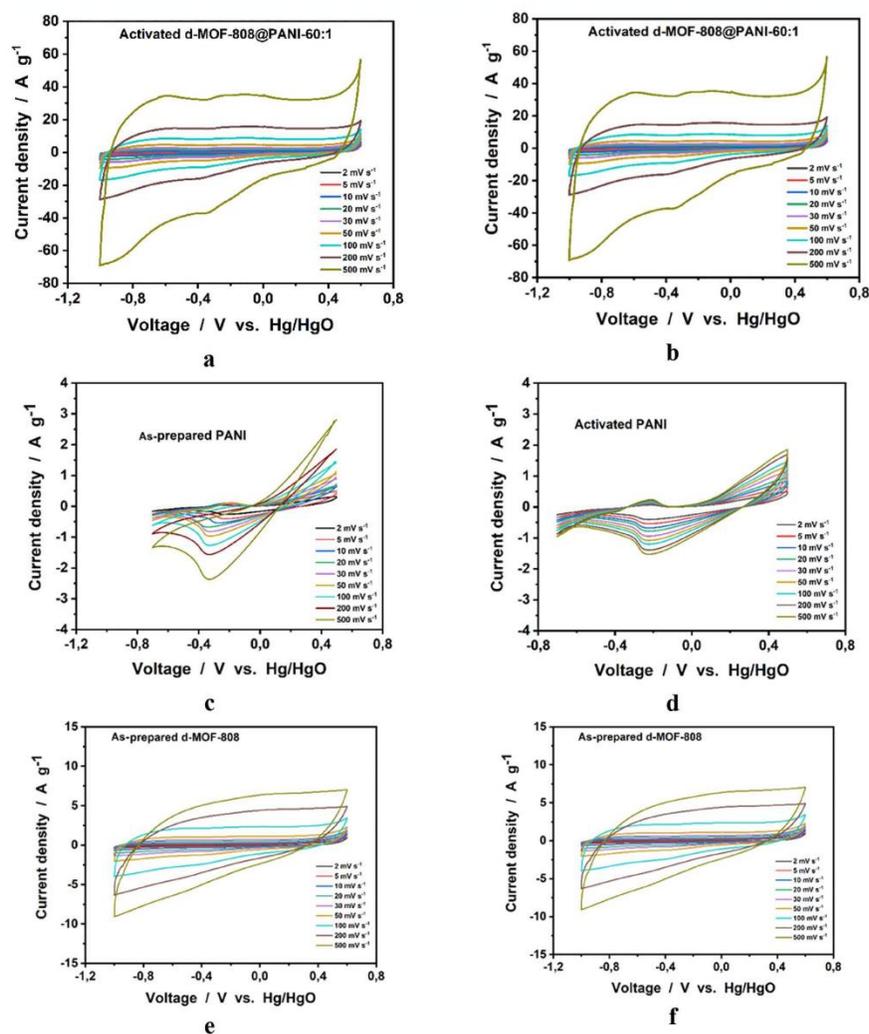


Figure 4. Voltammograms at different scan rates recorded for as-prepared and activated electrodes, respectively, of (a, b) d-MOF-808@PANI-60:1 composite, (c, d) PANI, and (e, f) d-MOF-808. All CV curves were recorded in a 1 M KOH electrolyte.

low capacitance at a very low rate of the d-MOF-808@PANI-60:1 composite electrode compared to the pristine d-MOF-808 electrode can be explained by the relatively higher pore volume and smaller pore width of the latter (Figure 3 and Table 2) that can be more easily accessed by the charged species at those rates. At a higher scan rate, these pores are not easily accessible and the electrode conductivity plays a more important role in the electrochemical response.

Composite electrodes with different d-MOF-808 to PANI ratios were evaluated, both in their as-prepared and activated states, and Figure 6 shows the variation of the specific capacitance with the d-MOF-808 to PANI ratios. The maximum gravimetric capacitance is recorded for the d-MOF-808@PANI-60:1 composite electrode. This observation holds true whether pristine or activated composite electrodes are considered. In both cases, the addition of a small amount of

PANI to d-MOF-808 yields an increase of the gravimetric capacitance compared to pristine d-MOF-808, until a maximum is reached for d-MOF-808@PANI-60:1. Then, any further increase in the PANI/d-MOF-808 ratio yields a marked decrease of the gravimetric capacitances, with d-MOF-808@PANI-15:1 showing only slightly better performance than pristine PANI electrodes. This trend can be explained by the fact that the possibility of loss in electrode porosity with the addition of PANI on the MOF (Figure 3 and Table 2) that would have a noticeable impact at lower rates where there is a presumably longer time lap for a large charge adsorption and the impact of the electrode conductivity can be low. However, a switch to a higher scan rate such as 100 mV s^{-1} results in an $\sim 85\%$ loss in capacitance for d-MOF-808 compared to d-MOF-808@PANI-15:1, d-MOF-808@PANI-30:1, and d-MOF-808@PANI-60:1, which showed only 62, 37, and 21% 400

F

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03649>
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX–XXX

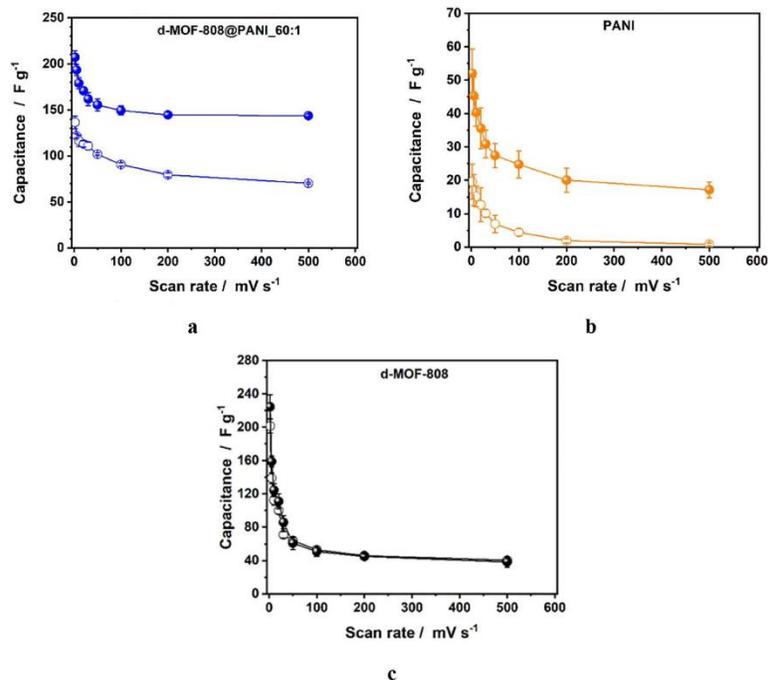


Figure 5. Calculated capacitance of (a) d-MOF-808@PANI-60:1, (b) PANI, and (c) d-MOF-808 before (empty circles) and after electrochemical activation (filled circles).

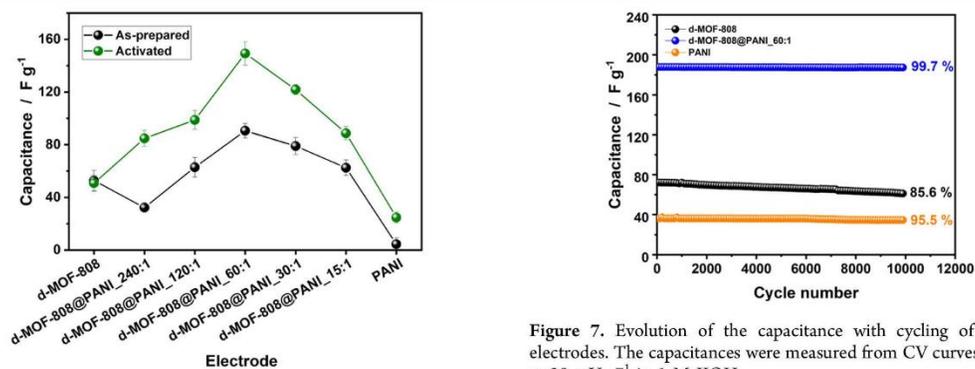


Figure 6. Trends in electrode composition and calculated capacitance for d-MOF@PANI composite electrodes at 100 mV s^{-1} in a 1 M KOH electrolyte. The gravimetric capacitances of both as-prepared and activated electrodes are shown.

401 decline, respectively. This verifies that there should be an
 402 optimal MOF to PANI composition that would maximize the
 403 gravimetric capacitance by lowering the impact on electrode
 404 porosity while improving its conductivity. The good electro-
 405 chemical performance (both in potential window and
 406 capacitance) by the composite electrodes could provide a
 407 high energy and power density for an electrochemical
 408 capacitor.

409 Furthermore, the capacitance retention of the composite
 410 electrodes with cycling was also evaluated (Figure 7). After

Figure 7. Evolution of the capacitance with cycling of activated electrodes. The capacitances were measured from CV curves recorded at 30 mV s^{-1} in 1 M KOH.

10,000 cycles at a moderate scan rate (30 mV s^{-1}), the d-
 411 MOF-808@PANI-60:1 composite electrode can retain ca. 99.7%
 412 of its initial capacitance, compared to ca. 85.6% for the
 413 pristine d-MOF-808 electrode while providing a 2.5-fold
 414 higher capacitance. This may be attributed to the features of
 415 the d-MOF-808@PANI-60:1 composite electrode that pro-
 416 vides better micro- and macrostructures, improved wettability,
 417 and larger electrode conductivity. It is worth mentioning that
 418 since d-MOF-808@PANI-60:1 showed modest calculated
 419 gravimetric capacitance, the excellent capacitance retention
 420 was higher than many other PANI-based MOF composite
 421 materials from the literature (Table S2). For further
 422 information, the electronic conductivity was also investigated
 423 for all samples. The results reveal that the conductivity of the
 424

425 composites was much better than the pristine MOF and it
426 continues to enhance with the amount of PANI (see Table S1
427 and Figure S22). This suggests that the stability of capacity
428 retention at the highest scan rate was due to the enhanced
429 conductivity of the composites, which facilitates the electron
430 transport.

4. CONCLUSIONS

431 In conclusion, defective d-MOF-808/PANI composite materi-
432 als with different molar ratios (15:1, 30:1, and 60:1) were
433 successfully synthesized and fully characterized. The electro-
434 chemical properties for all samples were also investigated. The
435 obtained results show that the incorporation of PANI into d-
436 MOF-808 significantly improved the capacitance of the
437 electrodes, and the recorded voltammograms demonstrate a
438 optimal performance for MOF/PANI of 60:1. All samples
439 show outstanding capacity retention around 100% after 10,000
440 cycles. The present study clearly states that the strategy of
441 using a defective MOF to avoid pore blocking demonstrates a
442 high efficiency at a ratio of 60:1 in which the electrochemical
443 performance is improved with or without electropolymeriza-
444 tion. This result reveals probably an enhancement of the
445 electron/ion transferability.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

448 The Supporting Information is available free of charge at
449 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c03649>.

450 Micrographs and EDS mapping for all synthesized
451 materials, N₂ adsorption isotherms for all synthesized
452 materials, electrochemical data for all synthesized
453 materials, FTIR spectra of d-MOF-8.08@PANI-60:1
454 after CV, PXRD spectra of d-MOF-8.08@PANI-60:1
455 after CV, XPS analyses of d-MOF-808@PANI-X:1
456 samples, conductivity data of all synthesized samples,
457 literature survey of a MOF-PANI-based SC electrode,
458 and experimental details and additional results (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

461 Daniel Guay – INRS-Énergie Matériaux Télécommunications,
462 Varennes, Québec J3X 1S2, Canada; Email: daniel.guay@inrs.ca

464 Adam Duong – Département de Chimie, Biochimie et
465 Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène,
466 Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec
467 G9A 5H7, Canada; orcid.org/0000-0002-4927-3603;
468 Email: adam.duong@uqtr.ca

Authors

470 Najmeddine Ferhi – Département de Chimie, Biochimie et
471 Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène,
472 Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec
473 G9A 5H7, Canada

474 Birhanu D. Assresahegn – INRS-Énergie Matériaux
475 Télécommunications, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada

476 Carolina A. Suarez – Département de Chimie, Biochimie et
477 Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène,
478 Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec
479 G9A 5H7, Canada

480 Nour Dissem – Département de Chimie, Biochimie et
481 Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène,

Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec
G9A 5H7, Canada

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c03649>

Author Contributions

N.F. was involved in conceptualization, methodology prepara-
tion, formal analysis, investigation, data curation, and writing
the first draft, reviewing, and editing; B.D.A. was involved in
electrochemical analysis, electrochemical data curation, and
writing and editing the electrochemical section; C.A.S. was
involved in methodology preparation, formal analysis, and
writing, reviewing, and editing; N.D. was involved in formal
analysis and writing, reviewing, and editing; D.G. and A.D.
were involved in visualization, supervision, funding acquisition,
and writing, reviewing, and editing. N.F. and B.D.A.
contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the Natural Sciences and Engineering
Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), the
Canadian Foundation for Innovation (37843), the Fonds de
recherche du Québec – Nature et technologies, Réseau
Québécois sur l'Énergie Intelligente, and the Université du
Québec à Trois-Rivières.

■ REFERENCES

- (1) Aneke, M.; Wang, M. Energy Storage Technologies and Real Life Applications – A State of the Art Review. *Appl. Energy* **2016**, *179*, 350–377.
- (2) Kim, B. K.; Sy, S.; Yu, A.; Zhang, J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In *Handbook of Clean Energy Systems*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015; pp 1–25.
- (3) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*; World Scientific Publishing Co.: 2009; pp. 320–329.
- (4) Thounthong, P.; Chunkag, V.; Sethakul, P.; Sikkabut, S.; Pierfederici, S.; Davat, B. Energy Management of Fuel Cell/Solar Cell/Supercapacitor Hybrid Power Source. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 313–324.
- (5) Zhang, L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2520–2531.
- (6) Meng, Q.; Cai, K.; Chen, Y.; Chen, L. Research Progress on Conducting Polymer Based Supercapacitor Electrode Materials. *Nano Energy* **2017**, *36*, 268–285.
- (7) Eftekhari, A.; Li, L.; Yang, Y. Polyaniline Supercapacitors. *J. Power Sources* **2017**, *347*, 86–107.
- (8) Zhang, F.; Liu, H.; Wu, Z.; Zhang, J.; Cui, E.; Yue, L.; Hou, G. Polyacrylamide Gel-Derived Nitrogen-Doped Carbon Foam Yields High Performance in Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 6719–6729.
- (9) Wulan Septiani, N. L.; Kaneti, Y. V.; Fathoni, K. B.; Wang, J.; Ide, Y.; Yulianto, B.; Nugraha, X.; Dipojono, H. K.; Nanjundan, A. K.; Golberg, D.; Bando, Y.; Yamauchi, Y. Self-Assembly of Nickel Phosphate-Based Nanotubes into Two-Dimensional Crumpled Sheet-like Architectures for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Nano Energy* **2020**, *67*, No. 104270.
- (10) He, S.; Li, Z.; Mi, H.; Ji, C.; Guo, F.; Zhang, X.; Li, Z.; Du, Q.; Qiu, J. 3D Nickel-Cobalt Phosphide Heterostructure for High-Performance Solid-State Hybrid Supercapacitors. *J. Power Sources* **2020**, *467*, No. 228324.

- 543 (11) Guo, M.; Geng, W.-C.; Liu, C.; Gu, J.; Zhang, Z.; Tang, Y.
544 Ultrahigh Areal Capacitance of Flexible MXene Electrodes: Electro-
545 static and Steric Effects of Terminations. *Chem. Mater.* **2020**, *32*,
546 8257–8265.
- 547 (12) An, C.; Zhang, Y.; Guo, H.; Wang, Y. Metal Oxide-Based
548 Supercapacitors: Progress and Prospectives. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*,
549 4644–4658.
- 550 (13) Yang, C.; Sun, M.; Lu, H. Asymmetric All-Metal-Oxide
551 Supercapacitor with Superb Cycle Performance. *Chem. - A Eur. J.*
552 **2018**, *24*, 6169–6177.
- 553 (14) Wang, F.; Wu, X.; Yuan, X.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Fu, L.; Zhu, Y.;
554 Zhou, Q.; Wu, Y.; Huang, W. Latest Advances in Supercapacitors:
555 From New Electrode Materials to Novel Device Designs. *Chem. Soc.*
556 *Rev.* **2017**, *46*, 6816–6854.
- 557 (15) Mei, P.; Kaneti, Y. V.; Pramanik, M.; Takeji, T.; Dag, Ö.;
558 Sugahara, Y.; Yamauchi, Y. Two-Dimensional Mesoporous Vanadium
559 Phosphate Nanosheets through Liquid Crystal Templating Method
560 toward Supercapacitor Application. *Nano Energy* **2018**, *52*, 336–344.
- 561 (16) Gu, J.; Sun, L.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Li, X.; Si, H.; Shi, Y.; Sun,
562 C.; Gong, Y.; Zhang, Y. MOF-Derived Ni-Doped CoP@C Grown on
563 CNTs for High-Performance Supercapacitors. *Chem. Eng. J.* **2020**,
564 385, No. 123454.
- 565 (17) Xiao, Z.; Bao, Y.; Li, Z.; Huai, X.; Wang, M.; Liu, P.; Wang, L.
566 Construction of Hollow Cobalt–Nickel Phosphate Nanocages
567 through a Controllable Etching Strategy for High Supercapacitor
568 Performances. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1086–1092.
- 569 (18) Allah, A. E.; Wang, J.; Kaneti, Y. V.; Li, T.; Farghali, A. A.;
570 Khedr, M. H.; Nanjundan, A. K.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X.;
571 Yoshio, B.; Yamauchi, Y. Auto-Programmed Heteroarchitecturing:
572 Self-Assembling Ordered Mesoporous Carbon between Two-Dimen-
573 sional $Ti_3C_2T_x$ MXene Layers. *Nano Energy* **2019**, *65*, No. 103991.
- 574 (19) Pokharel, J.; Gurung, A.; Baniya, A.; He, W.; Chen, K.; Pathak,
575 R.; Lamsal, B. S.; Ghimire, N.; Zhou, Y. MOF-Derived Hierarchical
576 Carbon Network as an Extremely-High-Performance Supercapacitor
577 Electrode. *Electrochim. Acta* **2021**, *394*, No. 139058.
- 578 (20) Wang, K.-B.; Xun, Q.; Zhang, Q. Recent Progress in Metal-
579 Organic Frameworks as Active Materials for Supercapacitors.
580 *EnergyChem* **2020**, *2*, No. 100025.
- 581 (21) Yi, H.; Wang, H.; Jing, Y.; Peng, T.; Wang, X. Asymmetric
582 Supercapacitors Based on Carbon Nanotubes@NiO Ultrathin
583 Nanosheets Core-Shell Composites and MOF-Derived Porous
584 Carbon Polyhedrons with Super-Long Cycle Life. *J. Power Sources*
585 **2015**, *285*, 281–290.
- 586 (22) Yuan, C.; Li, J.; Han, P.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Liu, J. Enhanced
587 Electrochemical Performance of Poly(Ethylene Oxide) Based
588 Composite Polymer Electrolyte by Incorporation of Nano-Sized
589 Metal-Organic Framework. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 653–658.
- 590 (23) Ardila-Suárez, C.; Molina, V. D. R.; Alem, H.; Baldovino-
591 Medrano, V. G.; Ramirez-Caballero, G. E. Synthesis of Ordered
592 Microporous/Macroporous MOF-808 through Modulator-Induced
593 Defect-Formation, and Surfactant Self-Assembly Strategies. *Phys.*
594 *Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 12591–12604.
- 595 (24) da Silva, L. M. G.; Lemos, H. G.; Santos, S. F.; Antunes, R. A.;
596 Venancio, E. C. Polyaniline/Carbon Black Nanocomposites: The
597 Role of Synthesis Conditions on the Morphology and Properties.
598 *Mater. Today Commun.* **2018**, *16*, 14–21.
- 599 (25) Mi, H.; Zhang, X.; Ye, X.; Yang, S. Preparation and Enhanced
600 Capacitance of Core–Shell Polypyrrole/Polyaniline Composite
601 Electrode for Supercapacitors. *J. Power Sources* **2008**, *176*, 403–409.
- 602 (26) Li, S.; Ji, K.; Zhang, M.; He, C.; Wang, J.; Li, Z. Boosting the
603 Photocatalytic CO_2 Reduction of Metal–Organic Frameworks by
604 Encapsulating Carbon Dots. *Nanoscale* **2020**, *12*, 9533–9540.
- 605 (27) Ardila-Suárez, C.; Rodríguez-Pereira, J.; Baldovino-Medrano, V.
606 G.; Ramirez-Caballero, G. E. An Analysis of the Effect of Zirconium
607 Precursors of MOF-808 on Its Thermal Stability, and Structural and
608 Surface Properties. *CrystEngComm* **2019**, *21*, 1407–1415.
- 609 (28) Feng, J.; Zhong, Y.; Xie, M.; Li, M.; Jiang, S. Using MOF-808 as
610 a Promising Support to Immobilize Ru for Selective Hydrogenation of
611 Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 86–94.
- (29) Xu, J.; Liu, J.; Li, Z.; Wang, X.; Xu, Y.; Chen, S.; Wang, Z. 612
Optimized Synthesis of Zr(IV) Metal Organic Frameworks (MOFs- 613
808) for Efficient Hydrogen Storage. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4092– 614
4099. 615
- (30) Song, Y.; Ho, W. H.; Chen, Y. C.; Li, J. H.; Wang, Y. S.; Gu, Y. 616
J.; Chuang, C. H.; Kung, C. W. Selective Formation of Polyaniline 617
Confined in the Nanopores of a Metal–Organic Framework for 618
Supercapacitors. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 3560–3567. 619
- (31) Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. Optical Properties of 620
Polyaniline. *Polymer* **1993**, *34*, 1833–1845. 621
- (32) Hua, M. Y.; Hwang, G. W.; Chuang, Y. H.; Chen, S. A.; Tsai, R. 622
Y. Soluble N-Doped Polyaniline: Synthesis and Characterization. 623
Macromolecules **2000**, *33*, 6235–6238. 624
- (33) Liu, H.; Zhang, Z.; Tang, J.; Fei, Z.; Liu, Q.; Chen, X.; Cui, M.; 625
Qiao, X. Quest for Pore Size Effect on the Catalytic Property of 626
Defect-Engineered MOF-808- SO_4 in the Addition Reaction of 627
Isobutylene with Ethylene Glycol. *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 628
9–15. 629
- (34) Singh, V. K.; Singh, A.; Gupta, V. K.; Singh, R. A. Highly 630
Fluorescent Conducting Polymer Hybrid Materials Based on 631
Polyaniline-Polyethylene Glycol-Arsenic Sulphide. *Int. J. Org. Chem.* 632
2016, *06*, 55–64. 633
- (35) Gao, X. W.; Wang, J. Z.; Chou, S. L.; Liu, H. K. Synthesis and 634
Electrochemical Performance of LiV_3O_8 /Polyaniline as Cathode 635
Material for the Lithium Battery. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 47–53. 636
- (36) Dweiri, R.; Sahari, J. Electrical Properties of Carbon-Based 637
Polypropylene Composites for Bipolar Plates in Polymer Electrolyte 638
Membrane Fuel Cell (PEMFC). *J. Power Sources* **2007**, *171*, 424–432. 639

Appendice 2

Article II

Effect of Crystal Morphology on Electrochemical Performances of IRH-2 and IRH-2/PANI Composite for Supercapacitor Electrodes

Najmeddine Ferhi,* Mohamed Essalhi, and Ramzi Zarrougui*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05385>

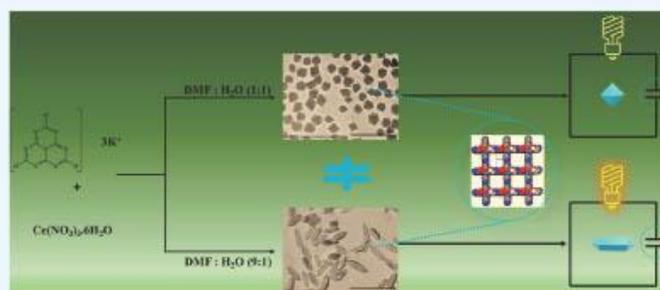
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: In the context of recent progress in designing metal–organic framework (MOF)-based supercapacitor electrodes, we report herein the successful growth of two different crystal morphologies of a cerium-based MOF, octahedral crystals named IRH-2-O and elongated square-bipyramidal crystals named IRH-2-ESBP (IRH = *Institute de Recherche sur l'Hydrogène*). The identical crystal structure of both materials was confirmed by powder X-ray diffraction (PXRD). Furthermore, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray mapping analysis corroborated this fact and showed the crystal shape variation versus the surface composition of synthesized materials. Fourier transform infrared spectroscopy, UV–vis spectroscopy, and PXRD were used to confirm the purity of pristine MOFs as well as desired MOF//PANI composites. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy highlighted the effect of crystal shape on the electrochemical performance of IRH-2 MOFs; the specific capacitance tripled from 43.1 F·g⁻¹ for IRH-2-O to 125.57 F·g⁻¹ for IRH-2-ESBP at 5 mV·s⁻¹. The cycling stability was notably ameliorated from 7 K for IRH-2-O to 20 K for IRH-2-ESBP. Regarding the composites, the cell voltage was notably ameliorated from 1.8 to 1.95 V. However, the electrochemical performance of IRH-2/PANI composites was drastically decreased due to instability in the acidic media. To the best of our knowledge, our work is the first work that related the MOF crystal shape and the electrochemical performance.

INTRODUCTION

Energy-related challenges have been a significant issue for many years and continue to pose major obstacles due to various factors.^{1–3} These include the rapid growth in energy demand,^{4–6} pollution resulting from the excessive use of fossil fuels,^{7,8} and the increasing reliance on energy-dependent technologies.⁹ The way we address these energy difficulties will play a crucial role in shaping the future development of humanity.¹⁰ Renewable energy resources offer interesting alternatives to fossil fuels for electricity generation,^{11–14} however, the intermittent nature of these resources necessitates the development of adequate energy storage devices to handle production fluctuations.^{15,16}

A wide range of electric energy storage (EES) devices have been developed, such as metal-ion batteries,^{17,18} metal–air batteries,^{19–22} capacitors, supercapacitors, and a hybrid device known as a supercapattery or supercapattery.^{23,24} Supercapacitors have garnered significant attention in various

electronic industries due to their ability to store electricity electrostatically through ultrafast oxidoreductive reactions,^{25–27} resulting in high capacitance.^{28–30} They are renowned for their safety, reliable cyclability, and rapid charging and discharging rates.^{31–33} Researchers are focusing on electrode materials that can combine the electric double layer (EDLC) mechanism and the pseudocapacitive mechanism to enhance these features. Such hybrid materials facilitate faster redox reactions, increase the energy density, and provide a larger accessible specific surface area for the EDLC mechanism to function.^{34–36}

Received: July 24, 2023

Revised: October 19, 2023

Accepted: October 24, 2023

Among the promising electrode materials, 2D materials,^{37–39} including graphene and its derivatives,^{40,41} as well as porous materials, like metal–organic frameworks (MOFs),^{42–46} have shown potential. MOFs stand out due to their high surface area, tunable porosity, and thermal and chemical stability. Their heterogeneous composition makes them advantageous for use as oxidoreductive materials while offering the necessary accessible surface area for the EDLC mechanism. Utilizing MOFs can address the limitations of supercapacitors by providing additional active surface area for electrochemical processes and ensuring redox reactions to increase the energy density.

Although extensive research has been conducted on MOFs as supercapacitor electrodes in the past decade,^{47–49} limited attention has been given to cerium-based MOFs. Only a few studies on this topic have been reported in the literature.^{49–51} Therefore, this study aims to explore the electrochemical performance of cerium-based IRH-2⁵² and its composites as supercapacitor electrodes. Specifically, we investigate the impact of varying crystal morphologies^{53–55} of cerium-based IRH-2, ranging from octahedral to elongated square-bipyramidal shapes. Additionally, we examine the influence of combining these morphologies with polyaniline (PANI) on their electrochemical properties. The primary objective of this work is to study the anisotropic/isotropic crystal growth of different forms of IRH-2 and their composites under various reaction conditions, highlighting how crystal shape and morphology affect their performance as supercapacitor electrodes.

EXPERIMENTAL SECTION

Instrumentation/Materials Characterizations. The attenuated total reflection (ATR) method was used for Fourier transform infrared (FTIR) characterization. Background spectra were collected before inserting the powder samples in the pellet holder for measurements. Spectra were collected with a Nicolet iS 10 Smart FTIR spectrometer within the 500–4000 cm^{-1} range. Thermogravimetric (TG) analyses were performed using a Diamond Pyris 6000 TGA/DTA apparatus from PerkinElmer, with temperatures ranging from 30 to 800 °C at a heating rate of 5 °C·min⁻¹ under a N₂ flow of 20 mL·min⁻¹. Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) and powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected at room temperature on the Incoatec Microfocus high-brilliance source Bruker diffractometer. Prior to measurements, all PXRD samples were gently ground, then a small amount of powder was mounted on a nylon loop. UV–vis spectra were recorded on a Cary 5000 spectrometer. The compounds were first dissolved in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) which was used as a blank for these measurements. Scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed using a Hitachi SU1510 microscope.

Electrochemical Measurements. A carbon thin film was prepared by mixing active material with acetylene black and polytetrafluoroethylene binder in a ratio of 90:5:5 wt %. These three components were mixed in a small volume of ethanol (1 mL) until a homogenized suspension was obtained with a paste-like consistency. Final films were prepared from these suspensions by cold rolling. The resulting films were of 1 cm^2 in size and ca. 30 mg in weight. Then, they were placed on a stainless-steel grid (80 mesh, 0.127 mm thickness, Alfa Aesar) used as a current collector and pressed at 15×10^6 Pa for 1 h. Electrochemical measurements were performed in a one-

compartment cell using a three-electrode configuration. An Ag/AgCl/Cl⁻ (saturated KCl) electrode was used as a reference, while a high surface area platinum gauze served as the counter electrode. The working electrode was the MOF electrode film. A deaerated 3 M KOH solution was used as an electrolyte, and all experiments were performed at room temperature. The reference electrode was kept at about 5 mm of the working electrode during all measurements. Moreover, prior to any measurement, the working electrode was dipped in the electrolyte and degassed under a N₂ atmosphere for 30 min to allow the removal of O₂ and push the electrolyte to infuse through the porous structure of the electrode material. In all cases, three replicates were prepared and analyzed. Cyclic voltammetry (CV) measurements were recorded using an electrochemical workstation ZAHNER IM6 monitored by Thales software. The specific capacitance C_s , expressed in farads per gram ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$) of the tested electrode, was determined from the CV curve according to eq 1

$$C_s = \frac{\Delta Q}{\Delta E \times m} \quad (1)$$

where ΔQ is the voltammetric charge (coulomb), ΔE is the cell voltage (volt), and m is the mass of the electrode active material (gram).

MATERIALS SYNTHESIS

Potassium Cyamelurate. Potassium cyamelurate (K₃-Cy) was synthesized according to the method described in the literature reported by J. R. Holst *et al.*⁵⁶ A suspension of 25 g of melon in 250 mL of a 2.5 molar aqueous KOH solution was refluxed for 45 min. The hot reaction mixture was filtered and slowly cooled to 20 °C. The fine needles of potassium cyamelurate precipitated from the filtrate, were separated, washed off with ethanol, and dried at 100 °C under a vacuum.

IRH-2-O. Synthesis was carried out according to the solvothermal method as published by Mohan *et al.*⁵² with some modifications using an equimolar mixture of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and H₂O. Typically, 160 mg of potassium cyamelurate was solubilized in 50 mL of H₂O, and 1.3 g of cerium salt was solubilized in 50 mL of *N,N*-dimethylformamide (DMF). Then, solutions were mixed at room temperature, stirred, and sonicated for 15 min. Thereafter, the mixture was sealed and heated at 80 °C for 24 h. After cooling down to 60 °C, the as-synthesized IRH-O (octahedral colorless crystals) was recovered by filtration and washed twice with methanol (90% yield based on Cy).

IRH-2-ESBP. Synthesis was carried out according to the solvothermal method using a mixture of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and H₂O (9:1). Typically, 160 mg of potassium cyamelurate was solubilized in 12 mL of H₂O, and 1.3 mg of cerium salt was solubilized in 108 mL of *N,N*-dimethylformamide (DMF). Then, solutions were mixed at room temperature, stirred, and sonicated for 15 min. Thereafter, the mixture was sealed and heated at 80 °C for 24 h. After cooling down to 60 °C, the as-synthesized IRH-2-O (octahedral colorless crystals) was recovered by filtration and washed twice with methanol (90% yield based on Cy). **PANI.** Nanofibers of PANI were synthesized by a modified method from literature.^{57,58} Solution (A) was prepared by dissolving 0.93 g of aniline in 30 mL of HCl solution (1.0 M). The aniline solution was then mixed with 1 mL of absolute alcohol. 2.28 g of ammonium persulfate (APS) was dissolved in another 20 mL of HCl solution (1 M) to form solution (B). Solutions (A)

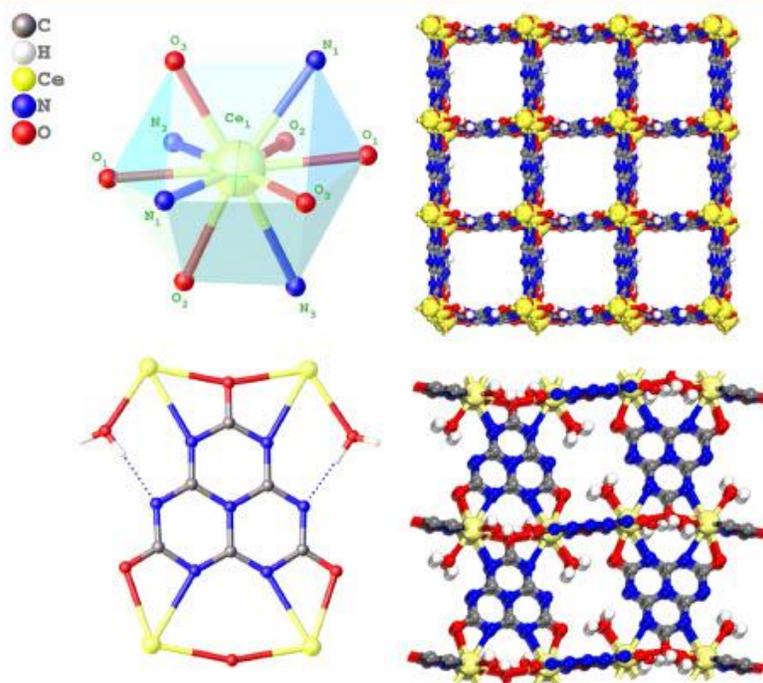


Figure 1. Coordination mode of the Cy linker and Ce metal nodes in the IRH-2 structure (right). Crystal structure of the extended 3D framework of IRH-2 (left).

and (B) were precooled for 20 min at 0–4 °C and then solution (B) was added into the above solution (A), mixed quickly, and stirred at room temperature. The polymerization proceeded for 30 min, and then the resulting deep green product was washed with excess ethanol and water and dried at 60 °C overnight.

IRH-2/PANI Composites. IRH-2 was degassed overnight at 120 °C under reduced pressure. Then, aniline monomers were absorbed in the activated IRH-2 channels at room temperature for 15 min upon applying reduced pressure and ultrasound.⁵⁹ 0.6 g of activated IRH-2 was mixed with 10 μ L of aniline and mixed well with a mixing paddle followed by continuous ultrasonic shock and reduced pressure for 20 min. Then, 0.5 mL of 1 M HCl solution was added with ultrasonic shock for 10 min (removing the decompression device) to form solution (A). 2.28 g APS was dissolved in 20 mL of HCl solution (1 M) to form solution (B). Solutions (A) and (B) were precooled for 20 min at 0–4 °C and then solution (B) was added into the above solution (A), mixing quickly and stirring at room temperature. The polymerization proceeded for 30 min, and then the resulting deep green product (IRH-2/PANI) was washed with excess ethanol and water and dried at 60 °C overnight (Figure 1).

RESULTS AND DISCUSSION

SCXRD, PXRD, SEM/EDX (energy-dispersive X-ray), and FTIR have been performed to confirm the anisotropic/isotropic growth of IRH-2, depicting the identical crystal structure of the obtained octahedral (IRH-2-O) and elongated square-bipyramid crystals (IRH-2-ESBP). Figure 2 shows almost the same PXRD pattern for IRH-2-O and IRH-2-

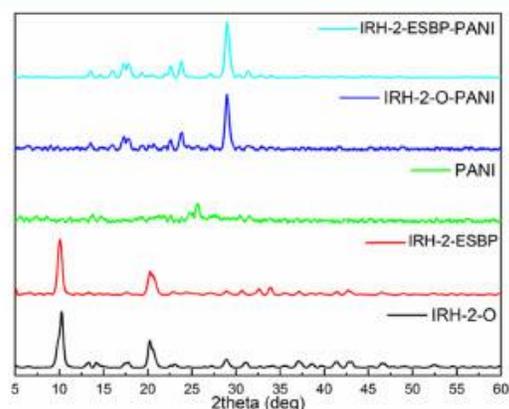


Figure 2. PXRD of synthesized materials.

ESBP. Also, the conducted SCXRD analysis shows the same structure as the IRH series published by Mohan *et al.* and affirms the identical crystal structure for both synthesized phases (see Supporting Information). Additionally, IRH-2/PANI composites show well-matched PXRD patterns which highlight the same structural behavior of IRH-2-O and IRH-2-ESBP with PANI and further confirm their identical starting structure.

SEM/EDX Mapping. The structural regulation of MOFs and their use in composite materials in terms of distribution and homogeneity largely depend on their crystal morphology

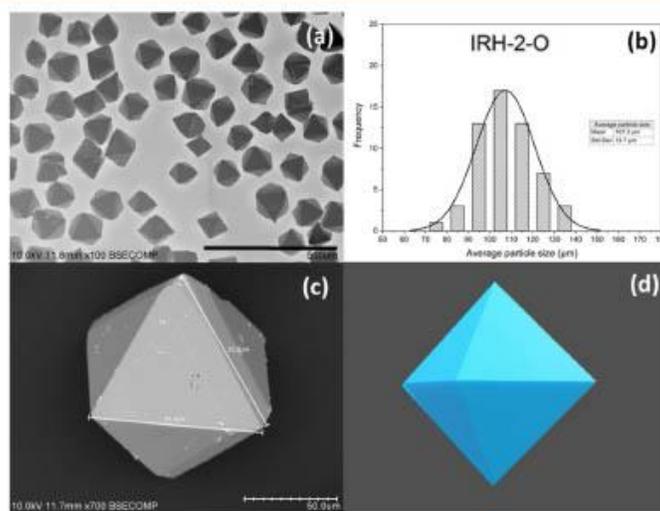


Figure 3. (a,c) SEM micrographs, (b) crystal size distribution, and (d) illustration of the octahedral shape of IRH-2-O.

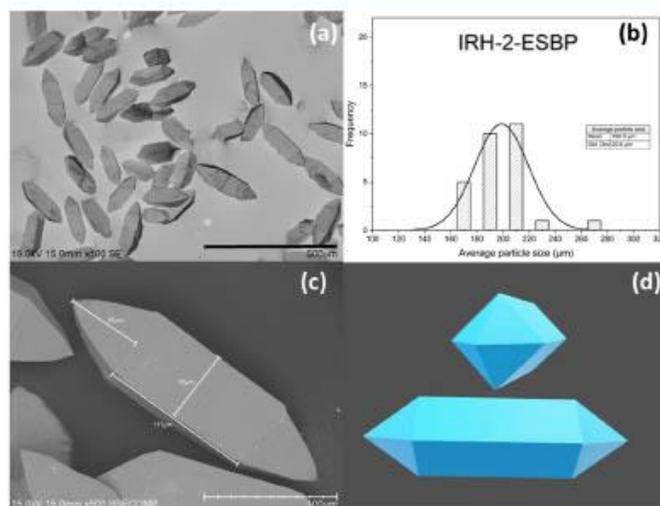


Figure 4. (a,c) SEM micrographs, (b) crystal size distribution, and (d) illustration of the octahedral shape of IRH-2-ESBP.

and their anisotropic crystal growth during synthesis.⁵⁹ Most microporous MOFs exhibit anisotropic and nonspherical shapes, illustrating their highly crystalline nature.⁵⁹ Anisotropic MOFs also exhibit different properties following different special axes and regions, such as metal nodes and ligand density in the exposed surface of crystals, surface charge and energy, curvature, and permeability and diffusivity of solvents and electrolytes.^{60,61} Optimization of this parameter can significantly improve the electrochemical efficiency of electrode materials used for supercapacitors. In the case of IRH-2 materials, intrinsic parameters, such as the surface density of the cerium nodes and the nitrogen active sites of the Cy linkers, as well as the diffusivity of the electrolyte in the electrode material, were enhanced according to the tunable anisotropic and isotropic crystal growth of IRH-2, which leads

to the improvement of electrochemical features of these materials and its polyaniline-based composite.

Two different crystal forms were obtained for IRH-2 named IRH-2-O and IRH-2-ESBP under two different solvothermal conditions. The equimolar mixture of DMF/H₂O leads to an isotropic growth of a homogeneous phase of octahedral crystals with an average particle size of $107.3 \pm 13.7 \mu\text{m}$ (Figure 3a–d). In parallel, increasing the DMF amount in the reaction mixture to 90% leads to anisotropic growth of the elongated square-bipyramidal crystals of IRH-2-ESBP with an average particle size of $198.9 \pm 20.6 \mu\text{m}$, as shown in Figure 4. This variation can be explained by the preferential nucleation of the crystals along the *c*-axis due to the abundant presence of DMF molecules in the reaction medium.

D

https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05385
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

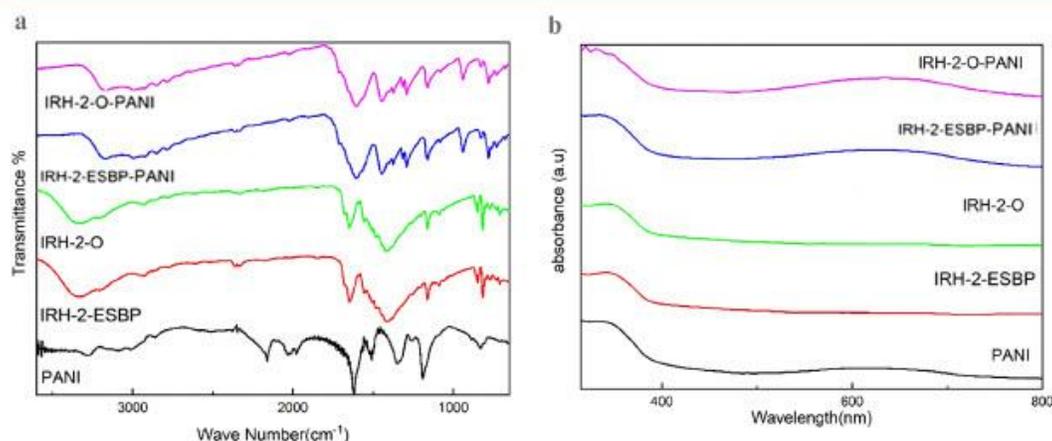


Figure 5. FTIR (a) and UV-vis (b) spectra of PANI, IRH-2-ESBP, IRH-2-O, IRH-2-ESBP/PANI, and IRH-2-O/PANI.

The final morphology of MOF crystals is influenced by various parameters related to the synthesis process such as the compatibility and geometry of precursor blocks (ligands and metal ions), as well as the kinetics and thermodynamics controlling the coordination bond formation.⁶² These factors are closely related to several parameters, such as the pH, the temperature, the composition, and the polarity of the reaction solvent, and act directly on the solubility and the ionic activity of the organic ligand and of the metal ions in the reaction medium. The crystal morphology variation of IRH-2 from octahedral crystals to elongated square-bipyramidal ones can be related to the synthesis conditions change, especially the impact of the solvent composition on the ionic activity of organic linkers and metallic ions. Adding more amount of water increased the solvent polarity and the solubility of potassium cyamelurate, which led to the Kirkendall effect,⁶³ for which the diffusion rates of the ions increased within the growing structure layers during the crystallization process and changed the growth rates of different crystallographic facets. These results show the dependence of the crystal morphology on the reaction conditions.

SEM and EDX mapping give a view of crystal forms *versus* chemical composition. Figures S1 and S2 show that both forms have different crystal shapes, therefore they exhibit almost the same EDX surface composition. Such a result confirms that both crystal forms have the same elementary composition. From Figures 3, 4, S1, and S2, we note that the IRH-2-ESBP crystal size is practically double that of IRH-2-O due to the growth of an extra cuboid between the two pyramidal tops for IRH-2-ESBP crystals, which highlighted the preferential crystal growth along the *c*-axis and leads to cuboid formation between the two pyramids of the octahedron and elongated the crystal size. Figures S3–S6 show synthesized PANI fibers at different magnifications and confirm the desired composite formation. For IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI composites, we note that MOF crystals lose their morphology. Also, we note that cerium metal atoms are not detected in the EDX mapping. Probably, the PANI fibers cover the hole external surface of the MOFs, and the thickness is enough to prevent the signal of cerium metal in EDX. From this point, we think that the pores of the MOF tunnels are blocked, and this can affect their electrochemical performance.

FTIR. Figure 5a shows the FTIR spectra of pure PANI, IRH-2-O, and IRH-2-ESBP and of IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI composites. The characteristic bands of PANI functional groups located at 1508, 1624, 1350, 1190, and 828 cm^{-1} agree with the emeraldine form. The characteristic bands at 1508 and 1624 cm^{-1} are assigned to the C–C stretching vibration of quinoid rings and benzene rings, while other bonds at 1350, 1190, and 828 cm^{-1} correspond to the C–N and C–N⁺ stretching vibration modes and the C–H bending mode of the benzene ring, the C–H bending mode of the quinoid ring, and the C–H out-of-plane bending vibration of the 1,4-disubstituted aromatic rings, respectively. In the 3400–2500 cm^{-1} range of the IR spectrum of PANI, we can observe the vibrational bands of N–H groups.^{57,58,64} FTIR spectra of IRH-2-O and IRH-2-ESBP are identical to the published ones with no differences, which confirms the obtention of the desired IRH-2 structure.⁵² In the IR spectra of IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI composites, we can see the fingerprints of IRH-2 MOF and PANI; also a new band appeared at 935 cm^{-1} which could be assigned to the band between PANI and IRH-2. The presence of PANI in the composites is confirmed by the appearance of its characteristic band, especially the band at 828 cm^{-1} appeared at 830 cm^{-1} and also the band at 2030 cm^{-1} appeared at 2020 cm^{-1} in the composite's IR spectra. In general, we note a shift of all bands in the PANI fingerprint and IRH-2's fingerprints. The shift of these bands could be explained by the formation of hydrogen bonds between coordinated water molecules of IRH-2 and the polymeric chains of PANI, as suggested by Shao *et al.*⁶⁴ In fact, these interactions could result in the confinement of PANI chains in the IRH-2's pores during the *in situ* polymerization process, which restricts the vibration modes of the characteristic bands of PANI functional groups, pushing these vibration frequencies to a relatively less wavenumber.

UV-Vis Spectroscopy. The UV-vis absorption spectra shown in Figure 5b of PANI, IRH-2-O, IRH-2-ESBP, and the two composites were performed in NMP. As expected, IRH-2-O and IRH-2-ESBP did not show any absorption band in the visible region. The characteristic bands of pure PANI are observed at 340 and 632 nm, which could be attributed to the π - π^* and polaron- π^* transitions in quinoid and benzoid units of polyaniline, respectively. These values are in good

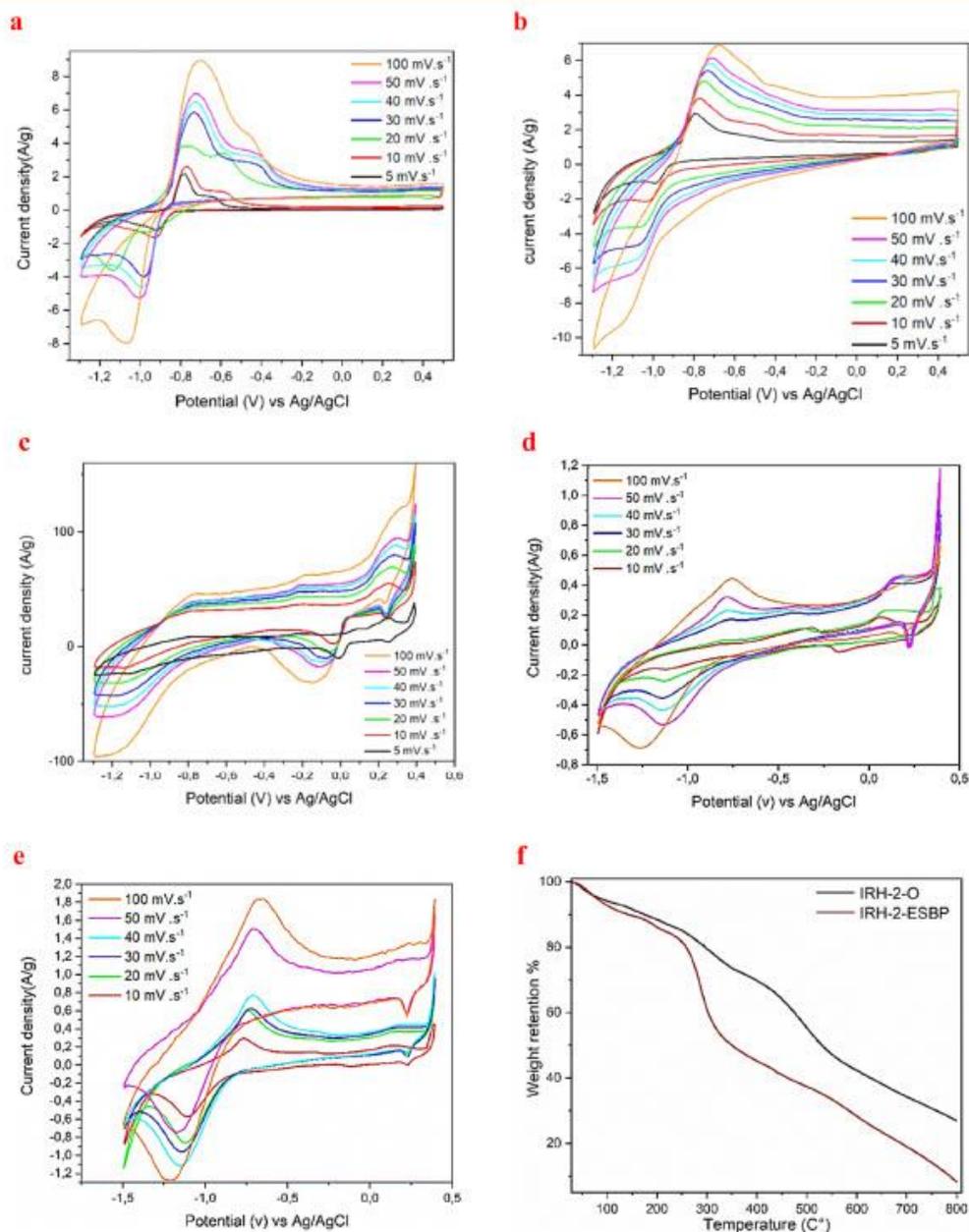


Figure 6. Voltammograms of (a) IRH-2-O, (b) IRH-2-ESBP, (c) PANI, (d) IRH-2-O/PANI, and (e) IRH-ESBP/PANI. (f) TGA curves of IRH-2-O and IRH-2-ESBP.

agreement with the literature.^{65–67} The characteristic bands of PANI are also observed in the spectra of IRH-2//PANI composites, which confirm the formation of IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI composites. Moreover, we observed blue shifts of the absorption bands in the composite spectra, and such shifts can be assigned to the intermolecular interactions of the PANI within the functional group of

IRH-2 MOFs. FTIR and UV–vis results confirmed the probability of getting the desired composites.^{64,68,69}

Electrochemical Performance. To estimate the electrochemical behavior of the prepared electrode materials, cyclic voltammograms were collected at various scan rates ranging from $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ up to $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ with a cell voltage equal to 1.8 V for IRH-2-O and IRH-2-ESBP, 1.8 V for the PANI

F

https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05385
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

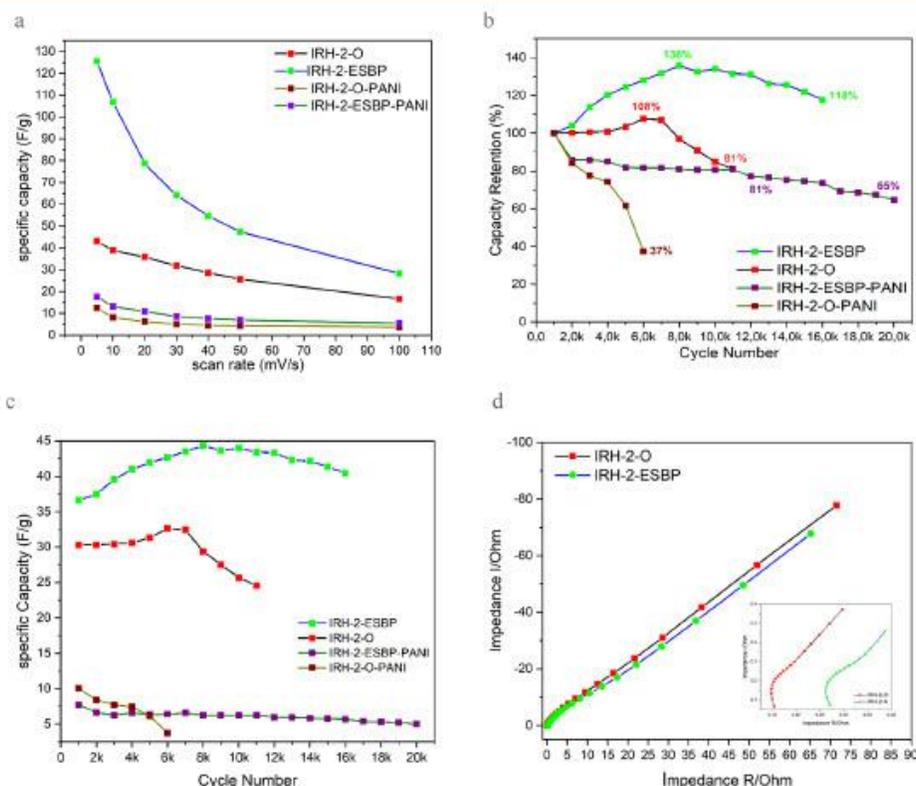
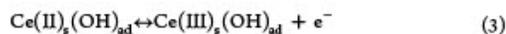


Figure 7. (a) Specific capacity, (b) capacity retention, and (c) cyclability of IRH-2-O, IRH-2-ESBP, IRH-2-O/PANI, and IRH-EO/PANI. (d) EIS of IRH-2-O and IRH-2-ESBP.

sample, and 1.95 V for IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI (Figure 6). All compounds except PANI were tested from 6000 to 20 000 separated cycles until the specific capacitance decreased. As shown in Figure 6a,b, we notice that both MOFs have pseudocapacitive behavior with a quasi-reversible voltammogram shape of two high oxidation peaks at *ca.* -0.7 and -0.45 V vs Ag/AgCl and two reduction peaks at *ca.* -0.86 V vs and -1.1 V vs Ag/AgCl. This pseudocapacitive behavior can be related to the oxidoreduction exchanges of electrolyte anions and the open metal sites formed within the porous frameworks.^{70–72}

The reticular series of IRH materials previously were characterized as microporous MOFs by Mohan *et al.*⁵² In this study, the specific surface area of the cerium-based IRH-2 reached 594.5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, indicating a significant accessible surface area available for various interactions; the effective pore size aperture was calculated to be around 4.19 Å, and the total pore volume was about 0.14 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ which emphasize the presence of narrow channels within the material. These microporous features of IRH-2 offer several advantages; first, it enables the efficient insertion of electrolyte ions into the framework, facilitating their interaction with the internal surfaces. Second, it allows close contact of these ions with the exposed open metal sites within the material. This combination of features particularly enhance the electrochemical interactions between the framework and the electrolyte. As suggested by

Ramachandran *et al.*,⁵¹ cerium ions can react with OH^- anions, which can reach the accessible pores following eqs 1 and 2. Nevertheless, we notice a quadratic shape of the voltammograms of the IRH-2 MOFs and their PANI composites in the range of -0.4 to 0.5 V, which indicates a capacitive behavior due to the insertion of the electrolyte ions through the tunnels of IRH-2 and the formation of a Helmholtz double layer with the walls of the MOF tunnels.^{73,74} The nitrogen-rich surface of framework walls reinforced their electrostatic interactions with electrolyte ions, which form an electric double-layer exchange phenomenon.^{75,76} Compared to IRH-2-O and IRH-2-O//PANI, this phenomenon is more apparent in IRH-2-ESBP and IRH-2-ESBP//PANI voltammograms. The anisotropic crystal growth of IRH-2-ESBP leads to a higher contact of external crystal facets compared to the isotropic crystal growth of IRH-2-O that leads to a lower contact of external crystal facets, which enhances the density of open metal sites and exposed nitrogen sites in curvature and crystal facets, as well as surface charge and energy, and foster the electrochemical interactions with the electrolyte ions. From the voltammograms shown in Figure 6d,e, we conclude that IRH-2-O//PANI and IRH-2-ESBP//PANI electrodes show practically the same electrochemical behavior of pure IRH-2-O and IRH-2-ESBP, respectively, except for the presence of the PANI oxidation peak in the case of IRH-2-O curves.



The five samples were tested at different scan rates from 5 to 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ to study the electrochemical kinetics at high scan rates, in addition to the feasibility of electrolyte ions' insertion at different scan rates. From Figure 7a, we conclude that as the slow rate decreases the electrolyte ions have a greater chance of diffusing into the structure of the electrode material, resulting in more ion storage on the outer surface of the electrode material. Thus, at a low scan rate, in addition to the external pores, the internal pores are also involved, and the specific surface area increases; thus, the charge storage and specific capacity are improved.

All maximum specific capacitances were calculated from CV curves to be 125.57 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ for IRH-2-ESBP versus 43.1 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ for IRH-2-O at 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. This behavior can be explained by the difference in morphology between IRH-2-O and IRH-2-ESBP crystals which is characterized by the multiplicity of metallic cerium nodes and the density of nitrogen active sites on the exposed facets of crystals in the case of IRH-2-ESBP. Both forms of IRH-2 drastically lose their high capacitance when combined with PANI because of their framework's instability in the acidic media of PANI composites synthesis and because of the narrow pore apertures (Figures S5 and S6a). Despite the low PANI quantity that we used for 60:1 (MOF/PANI), the pores are probably blocked and prevent the electrolyte ions from logging into the framework. Instead of that, the electroactive domain becomes larger compared with pure PANI and pure MOFs, and the capacitance was also maintained when recycled at 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. In the case of IRH-2-ESBP, we note that the capacitance increases progressively after the first 1000 cycles until reaching the maximum capacity retention of 136% (Figure 7b,c). As explicated by Sankar *et al.*,⁷⁷ when the cycling process starts, the electrode does not entirely contribute to the process because the electrolyte ions do not reach the kernel of the MOF crystals. After a few cycles, the electrolyte ions penetrate the structure, and the metal-coordinated water molecules in the frameworks (Figure 1) are released continuously causing its collapse which justifies the specific capacitance decrease after 8k cycles. Sankar *et al.* also suggested another possibility, expecting solvent exchange to not occur entirely and some residual solvent remaining in the pores, as shown in TGA curves (Figure 6f), and starting to leave out after certain electrochemical exchanges. IRH-2-O reacted to the cyclization in the same way, but it is noted that after reaching the maximum of 108%, its capacity retention was drastically decreased, which reflects the structure frailness of IRH-2-O compared to IRH-2-ESBP which maintained 118% of its specific capacity after 16k cycles. The IRH-2-ESBP/PANI composite responded differently from the IRH-2-ESBP; after the drop in the specific capacity retention percentage compared with the first 1000 cycles, the value remains stable at around 80% until 16k cycles and then starts to decrease to reach 65% at 20k. After the cyclization process, PXRD analyses were carried out, as illustrated in Figure S7. These PXRD patterns provide valuable insights into the structural characteristics of the materials after cyclization. The PXRD patterns clearly demonstrate that the characteristic peaks of IRH-2 are still present after cyclization. This retention of IRH-2's characteristic peaks indicates that the IRH-2 MOFs maintain their structural stability even after undergoing cyclization. This

stability is a noteworthy finding, as it suggests that the essential structural features of IRH-2 are preserved throughout the process. It is also worth noting that the patterns of IRH-2-O and IRH-2-ESBP were likely analyzed to compare any differences or modifications in their PXRD profiles after the cyclization process. These findings are valuable in assessing how various treatments or modifications may impact the structural integrity of the MOFs. Overall, the PXRD analyses provide crucial evidence of the stability of IRH-2 MOFs following cyclization and offer insights into their structural characteristics.

To evaluate the charge-transfer phenomenon based on the concept of frequency in a detailed manner, an electrochemical impedance spectroscopy (EIS) investigation was performed at the frequency of 100 kHz to 1 MHz. Figure 7d illustrates two EIS curves of IRH-2-O and IRH-2-ESBP with typical look of a pseudocapacitive material.^{51,78} As expected, the faradic behavior of IRH-2-O and IRH-2-ESBP was depicted by the presence of a semiarc at low frequencies. The imaginary part of the plot increases vertically in the high frequency range, which highlights the good capacitive performance of both the electrodes and further shows the improvement noted after the use of the porous frameworks in the presence of PANI.

Surface chemical compositions and valence states of IRH-2-O and IRH-2-ESBP were extensively probed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Survey spectra in Figure S9 unequivocally confirm the presence of carbon, oxygen, nitrogen, and cerium, integral components of these materials' composition. Notably, the Ce 3d XPS spectra in Figure S9b unambiguously reveal the coexistence of Ce^{3+} and Ce^{4+} within the samples, as manifested by characteristic peaks at approximately 885 and 900 eV for Ce^{3+} and at 882, 898, 903, and 916 eV for Ce^{4+} .⁷⁹ These findings strongly reinforce our proposition that the surface of the material is the site of the reaction, underscoring the pivotal role played by different cerium valence states. This insight significantly advances our comprehension of the materials surface chemistry and our desired application.

CONCLUSIONS

In summary, we successfully synthesized two different crystal forms of cerium-based MOFs denoted IRH-2-O and IRH-2-ESBP comprising octahedral and elongated square-bipyramidal crystals, respectively. SCXRD and PXRD analyses showed an identical crystal structure and composition for both MOFs. The anisotropic crystal growth of these materials was highlighted by SEM and EDX mapping analyses, the difference in their synthesis conditions leading to an isotropic growth of a homogeneous phase of octahedral crystals for IRH-2-O with an average particle size of 107.3 μm and an anisotropic growth of the elongated square-bipyramidal crystals for IRH-2-ESBP with an average particle size of 198.9 μm . We demonstrated the significant effect of the tunable anisotropic crystal shapes of IRH-2 to enhance the density of open cerium sites and nitrogen-active sites on the exposed crystal facets and improve the electrochemical performances of IRH-2 as a supercapacitor electrode. The specific capacitance of IRH-2-ESBP reaches 125.57 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ compared to 43.1 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ for IRH-2-O at 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. IRH-2-ESBP shows very high stability reaching 20 000 cycles compared to IRH-2-O with 8k cycles. The composite with PANI contributed to increasing the cell voltage up to 1.95, but a decrease in the electrochemical performance was observed for all IRH-2/PANI composites and has been explained by the

instability of IRH-2 in the acidic conditions of composite synthesis.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c05385>.

SEM images and EDX mapping for all synthesized materials, PXRD spectra after CV cyclization, and XPS analysis spectra (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Najmeddine Ferhi – *Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada*; Email: Najmeddine.Ferhi@uqtr.ca

Ramzi Zarrougui – *Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec G7H 2B1, Canada*; orcid.org/0000-0003-4930-2037; Email: ramzi_zarrougui@uqac.ca

Author

Mohamed Essalhi – *Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada*

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.3c05385>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the support of Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), the Fonds de recherche du Québec—Nature et Technologies, and The Canadian Foundation for Innovation and Université du Québec à Trois-Rivières. We also thank Professor Pierre Bénéard, Raphael Gervais Lavoie, and Dr Moomen Marzouki for their support and valuable advice.

■ REFERENCES

- (1) Chapman, A. J.; Itaoka, K. Energy Transition to a Future Low-Carbon Energy Society in Japan's Liberalizing Electricity Market: Precedents, Policies and Factors of Successful Transition. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018, 81, 2019–2027.
- (2) Zhou, L.; Li, J.; Li, F.; Meng, Q.; Li, J.; Xu, X. Energy Consumption Model and Energy Efficiency of Machine Tools: A Comprehensive Literature Review. *J. Cleaner Prod.* 2016, 112, 3721–3734.
- (3) Hu, H.; Xue, W.; Jiang, P.; Li, Y. Bibliometric Analysis for Ocean Renewable Energy: An Comprehensive Review for Hotspots, Frontiers, and Emerging Trends. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022, 167, 112739.
- (4) Paramati, S. R.; Shahzad, U.; Doğan, B. The Role of Environmental Technology for Energy Demand and Energy Efficiency: Evidence from OECD Countries. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022, 153, 111735.
- (5) Sorrell, S. Reducing Energy Demand: A Review of Issues, Challenges and Approaches. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015, 47, 74–82.

- (6) Chen, C.; Pinar, M.; Stengos, T. Determinants of Renewable Energy Consumption: Importance of Democratic Institutions. *Renewable Energy* 2021, 179, 75–83.
- (7) Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. *Futures* 2015, 69, 31–49.
- (8) Papież, M.; Smiech, S.; Frodyma, K.; Borowiec, J. Decoupling Is Not Enough - Evidence from Fossil Fuel Use in over 130 Countries. *J. Cleaner Prod.* 2022, 379, 134856.
- (9) Ahmed, K.; Ozturk, I. What New Technology Means for the Energy Demand in China? A Sustainable Development Perspective. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25 (29), 29766–29771.
- (10) Pimentel, D.; Whitecraft, M.; Scott, Z. R.; Zhao, L.; Satkiewicz, P.; Scott, T. J.; Phillips, J.; Szimak, D.; Singh, G.; Gonzalez, D. O.; Moe, T. L. Will Limited Land, Water, and Energy Control Human Population Numbers in the Future? *Hum. Ecol.* 2010, 38 (5), 599–611.
- (11) Rehman, A.; Rauf, A.; Ahmad, M.; Chandio, A. A.; Deyuan, Z. The Effect of Carbon Dioxide Emission and the Consumption of Electrical Energy, Fossil Fuel Energy, and Renewable Energy, on Economic Performance: Evidence from Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019, 26 (21), 21760–21773.
- (12) Li, B.; Haneklaus, N. The Role of Renewable Energy, Fossil Fuel Consumption, Urbanization and Economic Growth on CO₂ Emissions in China. *Energy Rep.* 2021, 7, 783–791.
- (13) Abbasi, K. R.; Shahbaz, M.; Zhang, J.; Irfan, M.; Alvarado, R. Analyze the Environmental Sustainability Factors of China: The Role of Fossil Fuel Energy and Renewable Energy. *Renewable Energy* 2022, 187, 390–402.
- (14) Overland, I.; Juraev, J.; Vakulchuk, R. Are Renewable Energy Sources More Evenly Distributed than Fossil Fuels? *Renewable Energy* 2022, 200, 379–386.
- (15) Wang, D.; Han, C.; Mo, F.; Yang, Q.; Zhao, Y.; Li, Q.; Liang, G.; Dong, B.; Zhi, C. Energy Density Issues of Flexible Energy Storage Devices. *Energy Storage Mater.* 2020, 28, 264–292.
- (16) Lv, Z.; Li, W.; Yang, L.; Loh, X. J.; Chen, X. Custom-Made Electrochemical Energy Storage Devices. *ACS Energy Lett.* 2019, 4 (2), 606–614.
- (17) Kong, L.; Liu, M.; Huang, H.; Xu, Y.; Bu, X. H. Metal/Covalent-Organic Framework Based Cathodes for Metal-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12 (4), 2100172.
- (18) Liu, Z.; Huang, Y.; Huang, Y.; Yang, Q.; Li, X.; Huang, Z.; Zhi, C. Voltage Issue of Aqueous Rechargeable Metal-Ion Batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49 (1), 180–232.
- (19) Olabi, A. G.; Sayed, E. T.; Wilberforce, T.; Jamal, A.; Alami, A. H.; Elsaid, K.; Rahman, S. M. A.; Shah, S. K.; Abdelkareem, M. A. Metal-Air Batteries—A Review. *Energies* 2021, 14 (21), 7373.
- (20) Lai, C. S.; Locatelli, G. Economic and Financial Appraisal of Novel Large-Scale Energy Storage Technologies. *Energy* 2021, 214, 118954.
- (21) Shan, R.; Reagan, J.; Castellanos, S.; Kurtz, S.; Kittner, N. Evaluating Emerging Long-Duration Energy Storage Technologies. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2022, 159, 112240.
- (22) Wu, Y.; Zhang, T.; Gao, R.; Wu, C. Portfolio Planning of Renewable Energy with Energy Storage Technologies for Different Applications from Electricity Grid. *Appl. Energy* 2021, 287, 116562.
- (23) Iqbal, M. Z.; Aziz, U. Supercapattery: Merging of Battery-Supercapacitor Electrodes for Hybrid Energy Storage Devices. *J. Energy Storage* 2022, 46, 103823.
- (24) Das, A.; Raj, B.; Mohapatra, M.; Andersen, S. M.; Basu, S. Performance and Future Directions of Transition Metal Sulfide-Based Electrode Materials towards Supercapacitor/Supercapattery. *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* 2022, 11 (1), No. e414.
- (25) Schmidt, O.; Hawkes, A.; Gambhir, A.; Staffell, I. The Future Cost of Electrical Energy Storage Based on Experience Rates. *Nat. Energy* 2017, 2 (8), 17110.
- (26) Nadeem, F.; Hussain, S. M. S.; Tiwari, P. K.; Goswami, A. K.; Ustun, T. S. Comparative Review of Energy Storage Systems, Their Roles, and Impacts on Future Power Systems. *IEEE Access* 2019, 7, 4555–4585.

- (27) Hadjipaschalis, I.; Poulidakas, A.; Efthimiou, V. Overview of Current and Future Energy Storage Technologies for Electric Power Applications. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13* (6–7), 1513–1522.
- (28) Navarro, G.; Torres, J.; Blanco, M.; Nájera, J.; Santos-Herran, M.; Lafoz, M. Present and Future of Supercapacitor Technology Applied to Powertrains, Renewable Generation and Grid Connection Applications. *Energies* **2021**, *14* (11), 3060.
- (29) Rajak, R.; Kumar, R.; Ansari, S. N.; Saraf, M.; Mobin, S. M. Recent Highlights and Future Prospects on Mixed-Metal MOFs as Emerging Supercapacitor Candidates. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (34), 11792–11818.
- (30) Gidwani, M.; Bhagwani, A.; Rohra, N. Supercapacitors: The near Future of Batteries. *Int. J. Eng. Invent.* **2014**, *4* (5), 22–27.
- (31) Karthikeyan, S.; Narenthiran, B.; Sivanantham, A.; Bhatlu, L. D.; Maridurai, T. Supercapacitor: Evolution and Review. *Mater. Today: Proc.* **2021**, *46*, 3984–3988.
- (32) Wang, Y.; Zhang, L.; Hou, H.; Xu, W.; Duan, G.; He, S.; Liu, K.; Jiang, S. Recent Progress in Carbon-Based Materials for Supercapacitor Electrodes: A Review. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56* (1), 173–200.
- (33) Poonam; Sharma, K.; Arora, A.; Tripathi, S. K. Review of Supercapacitors: Materials and Devices. *J. Energy Storage* **2019**, *21*, 801–825.
- (34) Young, C.; Kim, J.; Kaneti, Y. V.; Yamauchi, Y. One-Step Synthetic Strategy of Hybrid Materials from Bimetallic Metal-Organic Frameworks for Supercapacitor Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (5), 2007–2015.
- (35) Peng, H.; Raya, J.; Richard, F.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Ciesielski, A.; Samori, P. Synthesis of Robust MOFs@COFs Porous Hybrid Materials via an Aza-Diels-Alder Reaction: Towards High-Performance Supercapacitor Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (44), 19602–19609.
- (36) Ayman, I.; Rasheed, A.; Ajmal, S.; Rehman, A.; Ali, A.; Shakir, I.; Warsi, M. F. CoFe₂O₄Nanoparticle-Decorated 2D MXene: A Novel Hybrid Material for Supercapacitor Applications. *Energy Fuels* **2020**, *34* (6), 7622–7630.
- (37) Zhang, X.; Hou, L.; Ciesielski, A.; Samori, P. 2D Materials Beyond Graphene for High-Performance Energy Storage Applications. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (23), 1600671.
- (38) Zhai, S.; Wei, L.; Karahan, H. E.; Chen, X.; Wang, C.; Zhang, X.; Chen, J.; Wang, X.; Chen, Y. 2D Materials for 1D Electrochemical Energy Storage Devices. *Energy Storage Mater.* **2019**, *19*, 102–123.
- (39) Cui, H.; Guo, Y.; Ma, W.; Zhou, Z. 2D Materials for Electrochemical Energy Storage: Design, Preparation, and Application. *ChemSusChem* **2020**, *13* (6), 1155–1171.
- (40) Kumar, R.; Sahoo, S.; Joanni, E.; Singh, R. K.; Kar, K. K. Microwave as a Tool for Synthesis of Carbon-Based Electrodes for Energy Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 20306–20325.
- (41) Dong, Y.; Wu, Z. S.; Ren, W.; Cheng, H. M.; Bao, X. Graphene: A Promising 2D Material for Electrochemical Energy Storage. *Sci. Bull.* **2017**, *62* (10), 724–740.
- (42) Wu, L.; Li, Y.; Fu, Z.; Su, B. L. Hierarchically Structured Porous Materials: Synthesis Strategies and Applications in Energy Storage. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7* (11), 1667–1701.
- (43) Bennett, T. D.; Coudert, F. X.; James, S. L.; Cooper, A. I. The Changing State of Porous Materials. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (9), 1179–1187.
- (44) Du, R.; Wu, Y.; Yang, Y.; Zhai, T.; Zhou, T.; Shang, Q.; Zhu, L.; Shang, C.; Guo, Z. Porosity Engineering of MOF-Based Materials for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11* (20), 2100154.
- (45) Radhakrishnan, S.; Selvaraj, S. C.; Kim, B. S. Morphology Engineering of Co-MOF Nanostructures to Tune Their Electrochemical Performances for Electrocatalyst and Energy-Storage Applications Supported by DFT Studies. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *605*, 154691.
- (46) Peng, Y.; Xu, J.; Xu, J.; Ma, J.; Bai, Y.; Cao, S.; Zhang, S.; Pang, H. Metal-Organic Framework (MOF) Composites as Promising Materials for Energy Storage Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *307*, 102732.
- (47) Zhan, F.; Liu, S.; He, Q.; Zhao, X.; Wang, H.; Han, M.; Yamauchi, Y.; Chen, L. Metal-Organic Framework-Derived Heteroatom-Doped Nanoarchitectures for Electrochemical Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Energy Storage Mater.* **2022**, *52*, 685–735.
- (48) Xu, J.; Peng, Y.; Xing, W.; Ding, Z.; Zhang, S.; Pang, H. Metal-Organic Frameworks Marry Carbon: Booster for Electrochemical Energy Storage. *J. Energy Storage* **2022**, *53*, 105104.
- (49) Lokhande, P. E.; Kulkarni, S.; Chakrabarti, S.; Pathan, H. M.; Sindhu, M.; Kumar, D.; Singh, J.; Kumar, A.; Kumar Mishra, Y.; Toncu, D. C.; Syväjärvi, M.; Sharma, A.; Tiwari, A. The Progress and Roadmap of Metal-Organic Frameworks for High-Performance Supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214771.
- (50) Khan, U. A.; Iqbal, N.; Noor, T.; Ahmad, R.; Ahmad, A.; Gao, J.; Amjad, Z.; Wahab, A. Cerium Based Metal Organic Framework Derived Composite with Reduced Graphene Oxide as Efficient Supercapacitor Electrode. *J. Energy Storage* **2021**, *41*, 102999.
- (51) Ramachandran, R.; Xuan, W.; Zhao, C.; Leng, X.; Sun, D.; Luo, D.; Wang, F. Enhanced Electrochemical Properties of Cerium Metal-Organic Framework Based Composite Electrodes for High-Performance Supercapacitor Application. *RSC Adv.* **2018**, *8* (7), 3462–3469.
- (52) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (45), 50619–50627.
- (53) Xu, G.; Nie, P.; Dou, H.; Ding, B.; Li, L.; Zhang, X. Exploring Metal Organic Frameworks for Energy Storage in Batteries and Supercapacitors. *Mater. Today* **2017**, *20* (4), 191–209.
- (54) Suresh, K.; Kalenak, A. P.; Sotuyo, A.; Matzger, A. J. Metal-Organic Framework (MOF) Morphology Control by Design. *Chem.—Eur. J.* **2022**, *28* (18), No. e202200334.
- (55) Gittins, J. W.; Balhatchet, C. J.; Fairclough, S. M.; Forse, A. C. Enhancing the Energy Storage Performances of Metal-Organic Frameworks by Controlling Microstructure. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (32), 9210–9219.
- (56) Holst, J. R. Synthesis of Inorganic Heptazine-Based Materials. Ph.D. Thesis, University of Iowa, 2009.
- (57) Zhao, Y.; Arowo, M.; Wu, W.; Chen, J. Effect of Additives on the Properties of Polyaniline Nanofibers Prepared by High Gravity Chemical Oxidative Polymerization. *Langmuir* **2015**, *31* (18), 5155–5163.
- (58) Liao, Y.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Strong, V.; Tang, J.; Li, X. G.; Kalantar-Zadeh, K.; Hoek, E. M. V.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Nanofibers: Facile Synthesis and Chemosensors. *Nano Lett.* **2011**, *11* (3), 954–959.
- (59) Ferhi, N.; Desalegn Asresahegn, B.; Ardila-Suarez, C.; Dissem, N.; Guay, D.; Duong, A. Defective Metal-Organic Framework-808@ Polyaniline Composite Materials for High Capacitance Retention Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (1), 1235–1243.
- (60) Lee, G.; Lee, S.; Oh, S.; Kim, D.; Oh, M. Tip-To-Middle Anisotropic MOF-On-MOF Growth with a Structural Adjustment. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (6), 3042–3049.
- (61) Choi, S.; Kim, T.; Ji, H.; Lee, H. J.; Oh, M. Isotropic and Anisotropic Growth of Metal-Organic Framework (MOF) on MOF: Logical Inference on MOF Structure Based on Growth Behavior and Morphological Feature. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (43), 14434–14440.
- (62) Suresh, K.; Kalenak, A. P.; Sotuyo, A.; Matzger, A. J. Metal-Organic Framework (MOF) Morphology Control by Design. *Chem.—Eur. J.* **2022**, *28*, No. e202200334.
- (63) Sun, J.; Yu, X.; Zhao, S.; Chen, H.; Tao, K.; Han, L. Solvent-Controlled Morphology of Amino-Functionalized Bimetal Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Supercapacitors. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (16), 11385–11395.
- (64) Shao, L.; Wang, Q.; Ma, Z.; Ji, Z.; Wang, X.; Song, D.; Liu, Y.; Wang, N. A High-Capacitance Flexible Solid-State Supercapacitor

Based on Polyaniline and Metal-Organic Framework (UiO-66) Composites. *J. Power Sources* 2018, 379, 350–361.

(65) Majumdar, S.; Baishya, A.; Mahanta, D. Kinetic and Equilibrium Modeling of Anionic Dye Adsorption on Polyaniline Emeraldine Salt: Batch and Fixed Bed Column Studies. *Fibers Polym.* 2019, 20 (6), 1226–1235.

(66) Mamma, K.; Siraj, K.; Meka, N. Synthesis and Effect of Secondary Dopant on the Conductivity of Conducting Polymer Polyaniline. *J. Polym. Eng.* 2013, 33 (9), 785–792.

(67) Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. Optical Properties of Polyaniline. *Polymer* 1993, 34 (9), 1833–1845.

(68) Li, Z.; Li, Y.; Lin, W.; Zheng, F.; Laven, J. Polyaniline/Silver Nanocomposites Synthesized via UV-Vis-Assisted Aniline Polymerization with a Reversed Micellar Microemulsion System. *Polym. Compos.* 2016, 37 (4), 1064–1071.

(69) Mashao, G.; Modibane, K. D.; Mdluli, S. B.; Iwuoha, E. I.; Hato, M. J.; Makgopa, K.; Molapo, K. M. Polyaniline-Cobalt Benzimidazole Zeolitic Metal-Organic Framework Composite Material for Electrochemical Hydrogen Gas Sensing. *Electrocatalysis* 2019, 10 (4), 406–419.

(70) Sheberla, D.; Bachman, J. C.; Elias, J. S.; Sun, C. J.; Shao-Hom, Y.; Dincă, M. Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance. *Nat. Mater.* 2017, 16 (2), 220–224.

(71) Kaipannan, S.; Marappan, S. Fabrication of 9.6 V High-Performance Asymmetric Supercapacitors Stack Based on Nickel Hexacyanoferrate-Derived Ni(OH)₂ Nanosheets and Bio-Derived Activated Carbon. *Sci. Rep.* 2019, 9 (1), 1104.

(72) Rahmanifar, M. S.; Hesari, H.; Noori, A.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Mousavi, M. F. A Dual Ni/Co-MOF-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as a High Performance Supercapacitor Electrode Material. *Electrochim. Acta* 2018, 275, 76–86.

(73) Pokharel, J.; Gurung, A.; Baniya, A.; He, W.; Chen, K.; Pathak, R.; Lamsal, B. S.; Ghimire, N.; Zhou, Y. MOF-Derived Hierarchical Carbon Network as an Extremely-High-Performance Supercapacitor Electrode. *Electrochim. Acta* 2021, 394, 139058.

(74) Zhu, G.; Wen, H.; Ma, M.; Wang, W.; Yang, L.; Wang, L.; Shi, X.; Cheng, X.; Sun, X.; Yao, Y. A Self-Supported Hierarchical Co-MOF as a Supercapacitor Electrode with Ultrahigh Areal Capacitance and Excellent Rate Performance. *Chem. Commun.* 2018, 54 (74), 10499–10502.

(75) Yadav, S.; Devi, A. Recent Advancements of Metal Oxides/Nitrogen-Doped Graphene Nanocomposites for Supercapacitor Electrode Materials. *J. Energy Storage* 2020, 30, 101486.

(76) Ma, X.; Q.; Zhang, B.; Xu, Z.; X.; Tan, Y.; Li, B.; Zhang, Y. C.; Ni, G. S.; Zhou, W. Y.; Luque, R.; Zhang, H. Y. N-Rich and O-Poor Doped Carbon Prepared via Facile Ammonium Nitrate Assisted Hydrothermal Carbonization for Robust Supercapacitors. *J. Cleaner Prod.* 2022, 373, 133903.

(77) Sankar, S.; Ahmed, A. T. A.; Inamdar, A. I.; Im, H.; Im, Y. B.; Lee, Y.; Kim, D. Y.; Lee, S. Biomass-Derived Ultrathin Mesoporous Graphitic Carbon Nanoflakes as Stable Electrode Material for High-Performance Supercapacitors. *Mater. Des.* 2019, 169, 107688.

(78) Saravanakumar, B.; Ramachandran, S. P.; Ravi, G.; Ganesh, V.; Ravichandran, S.; Muthu Mareeswaran, P.; Yuvakkumar, R. Enhanced Pseudocapacitive Performance of SnO₂, Zn-SnO₂, and Ag-SnO₂ Nanoparticles. *Ionics* 2018, 24 (12), 4081–4092.

(79) Polyak, Y.; Bastl, Z. XPS and Factor Analysis Study of Initial Stages of Cerium Oxide Growth on Polycrystalline Tungsten. *Surf. Interface Anal.* 2015, 47 (6), 663–671.

Appendice 3

Article III

ChemPhysChem

Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes.

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	cphc.202300822
Article Type:	Research Article
Corresponding Author:	Ramzi Zarrougui, Ph.D. University of Quebec at Chicoutimi: Universite du Quebec a Chicoutimi Chicoutimi, Quebec CANADA
Corresponding Author E-Mail:	ramzi_zarrougui@uqac.ca
Order of Authors (with Contributor Roles):	Ramzi Zarrougui, Ph.D. Najmeddine Ferhi Mohamed Essalhi
Keywords:	Metal-Organic Polymer, binder-free electrode, thin film electrode, nickel foam electrode, longevity.
Manuscript Classifications:	Coordination Chemistry: Compound Classes; Coordination Chemistry: Ligand Classes; Energy conversion; Energy storage; Energy storage materials
Suggested Reviewers:	Dağcı Kıranşan kdagci@atauni.edu.tr specialist in the field Jing Li Luo Jingli.Luo@ualberta.ca specialist in the field Duanping Sun sundp@gdpu.edu.cn specialist in the field Shuling Liu shulingliu@aliyun.com specialist in the field
Opposed Reviewers:	
Abstract:	In the quest for advanced energy storage, the fusion of organic and metallic constituents has led to the development of a novel metal-organic polymer, synthesized from Cyamelurate and copper (Cu-Cy), for supercapacitor electrodes. This study presents the synthesis of Cu-Cy as a thin film on stainless steel grids and directly on nickel foam, followed by extensive characterization to confirm phase purity and investigate structural details. SCXRD and PXRD analyses affirmed the material's synthesis and crystalline purity, while FTIR provided chemical bond insights. TGA assessed thermal stability, revealing robustness suitable for electrochemical applications. Electrochemical testing via cyclic voltammetry showed that nickel foam-supported Cu-Cy electrodes, without binders, achieved a remarkable specific capacity of 1210.89 F/g at 5mV/s. In contrast, the stainless-steel grid electrodes, with binders and conductive agents, reached 363.73 F/g. Additionally, Cu-Cy demonstrated excellent cyclization resistance, maintaining 90% capacity after 11,000 cycles. These results highlight Cu-Cy potential as a superior electrode material for supercapacitors, especially in binder-free configurations, paving the way for its use in cutting-edge energy storage solutions.
Author Comments:	No comment.
Section/Category:	
Additional Information:	
Question	Response

Do you agree to comply with the legal and ethical responsibilities outlined in the journal's Notice to Authors?	Yes
Has a previous version of this manuscript been submitted to this journal?	No
Is this manuscript, or part of it, currently under consideration elsewhere?	No
Is this manuscript, or part of it, published, posted, or in press? This includes content posted on preprint servers (preprint guidelines) or published as part of a thesis.	No
Please provide us with information about the history of your manuscript, including previous submissions, transfers, or prior versions:	no history for this manuscript.
Do you or any of your co-authors have a conflict of interest to declare?	No
Does the research described in this manuscript include animal experiments?	No
Does the research described in this manuscript include human research participants (including for experiments with sensors or wearable technologies) or tissue samples from human subjects (including blood or sweat)?	No

5th November 2023

Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes.

Najmeddine Ferhi^{†*}, Mohamed Essalhi[†] and Ramzi Zarrougui^{††*}

[†]*Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.*

^{††}*Département des sciences fondamentales, Laboratoire LASEVE, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada.*

Dear Editor of ChemPhysChem,

I am writing to submit our manuscript entitled "*Optimized Electrochemical Energy Storage in Supercapacitors Using Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes*" for consideration for publication in **ChemPhysChem**. This work presents a significant advancement in the field of electrochemical energy storage, demonstrating the potential of copper-cyanurate (Cu-Cy) based metal-organic frameworks as high-performance electrodes in supercapacitors.

Our research addresses the critical challenge of enhancing energy storage in supercapacitors, which is pivotal for the development of efficient and sustainable energy systems. We have meticulously synthesized and characterized Cu-Cy metal-organic polymers and have explored their application in two distinct supercapacitor electrode configurations. Our findings reveal a remarkable threefold increase in specific capacity when Cu-Cy is synthesized directly onto a nickel foam substrate, compared to traditional electrode compositions. This indicates a significant leap forward in the design and functionality of supercapacitor electrodes.

The manuscript details our comprehensive experimental approach, from the synthesis of the Cu-Cy metal-organic framework to the rigorous electrochemical testing that underscores the material's superior performance and stability. We believe that our work aligns well with the scope and readership of ChemPhysChem, as it contributes to the fundamental understanding of material science and offers practical insights that could be instrumental in advancing electrochemical energy storage technologies.

We have chosen **ChemPhysChem** for submission due to its reputation for publishing high-quality, peer-reviewed research that spans the fields of chemistry and physics with a particular focus on the intersection of these disciplines. Our study, with its emphasis on the chemical synthesis of novel materials and their physical properties related to energy storage, is well-suited for the journal's interdisciplinary audience.

5th November 2023

Please find the manuscript and supplementary materials attached. We confirm that this work is original, has not been published previously, and is not under consideration for publication elsewhere. All co-

authors have agreed to the submission, and we have disclosed any potential conflicts of interest. We appreciate your consideration of our manuscript and look forward to the opportunity to contribute to the **ChemPhysChem** community.

Please do not hesitate to contact me should you require any additional information or clarification.

Thank you for your time and consideration.

Sincerely,

Ramzi Zarrougui.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes.

Najmeddine Ferhi^{†*}, Mohamed Essalhi[†] and Ramzi Zarrougui^{††*}

[†]*Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.*

^{††}*Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada.*

*To whom correspondence should be addressed. E-mail:

Najmeddine.Ferhi@uqtr.ca

ramzi_zarrougui@uqac.ca

Keywords: Metal-Organic Polymer, binder-free electrode, thin film electrode, nickel foam electrode, longevity

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Abstract

In the quest for advanced energy storage, the fusion of organic and metallic constituents has led to the development of a novel metal-organic polymer, synthesized from Cyamelurate and copper (Cu-Cy), for supercapacitor electrodes. This study presents the synthesis of Cu-Cy as a thin film on stainless steel grids and directly on nickel foam, followed by extensive characterization to confirm phase purity and investigate structural details. SCXRD and PXRD analyses affirmed the material's synthesis and crystalline purity, while FTIR provided chemical bond insights. TGA assessed thermal stability, revealing robustness suitable for electrochemical applications. Electrochemical testing via cyclic voltammetry showed that nickel foam-supported Cu-Cy electrodes, without binders, achieved a remarkable specific capacity of 1210.89 F/g at 5mV/s. In contrast, the stainless-steel grid electrodes, with binders and conductive agents, reached 363.73 F/g. Additionally, Cu-Cy demonstrated excellent cyclization resistance, maintaining 90% capacity after 11,000 cycles. These results highlight Cu-Cy potential as a superior electrode material for supercapacitors, especially in binder-free configurations, paving the way for its use in cutting-edge energy storage solutions.

1. Introduction

Energy has become a major societal and geopolitical issue in recent years. With the world population increase and emerging countries' development, energy consumption is growing rapidly. In the last decade, global energy consumption doubled. Over the next 60 years, between 1950 and 2010, it was multiplied surprisingly, Current studies predict a further doubling of energy consumption by 2050.¹⁻⁴ This growth comes with major questions: How to deal with infinite growth with finite resources? How to reduce the impact of human life on the environment? Fossil fuels (oil, natural gas, coal), which represent approximately 87% of the total energy supply, generate significant greenhouse gas emissions. These emissions lead to global warming. Observations show that the temperature on the surface of the globe has already increased by 0.8 C since 1900.⁴ It is extremely difficult to predict the climatic changes that will take place in the years to

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

come.⁴⁻⁶ On the other hand, we know that the use of fossil fuels harms the environment and will be limited in time due to the depletion of available resources. As a result, society is gradually transitioning towards renewable energy sources. However, harnessing these new resources is not an instantaneous process.^{7,8} It involves addressing four fundamental questions for each energy source: How do we capture it? How do we store it? How do we manage it? How do we utilize it?⁴ Some renewable energy sources, like wind and solar, are intermittent, necessitating effective energy storage solutions.^{9,10} Energy storage in electrical form is particularly appealing, as it enables simultaneous management and utilization of captured energy. Moreover, electrical energy storage plays a pivotal role in the realm of portable electronic devices, such as laptops and smartphones, which are integral to our daily lives.^{11,12} Batteries and supercapacitors are at the forefront among existing electrical energy storage systems.^{13,14} These two systems are based on different operations and have properties that are complementary for a certain number of applications.¹⁵⁻¹⁷ Batteries can store a large amount of energy and the charges and discharges are done over a relatively long period.^{18,19} On the contrary, the amount of energy stored in supercapacitors is much lower than that of batteries, but the power delivered is very high.^{20,21} In an electric or hybrid car, the battery ensures the vehicle's autonomy while the supercapacitor is linked to additional functions such as starting.^{22,23} Supercapacitors are already used in many applications but still suffer from the limited amount of energy that they can store.^{24,25,25} Current research is therefore mainly aimed at increasing this quantity. Recent work has made major progress in this area.²⁶⁻³² Supercapacitors consist of an electrolyte in contact with electrodes.³³ The most widely used electrode material is porous carbon with a large specific surface area and good electronic conduction.³⁴⁻³⁶ The storage of loads is made by the adsorption of ions from the electrolyte on the surface of the electrodes. By using porous carbons, with pores of a size close to the size of the ions of the electrolyte.^{37,38} In recent decades, the fusion of organic and metallic elements has garnered significant attention within the scientific community. This synergy has led to the development of numerous organo-metallic materials that exhibit remarkable performance as electrodes for supercapacitors, as documented in existing literature.³⁹⁻⁴¹ Researchers have explored various approaches for constructing these electrodes. One common method involves crafting pellets or thin

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

films, often incorporating binders and conductive agents.^{42,43} Alternatively, an innovative approach involves the direct synthesis of electrodes on collectors, typically using materials like nickel foam.⁴⁴⁻⁴⁶ In this context, we present our research, which focuses on the preparation of Cu-Cy metal-organic polymer electrodes using two distinct strategies. Our synthesis process entails solvothermal methods, both with and without the inclusion of nickel foam. This approach enables us to conduct a comprehensive comparative study, evaluating the performance of electrodes with binders and conductive agents against those without. Such investigations are crucial for advancing our understanding of electrode design and optimizing energy storage solutions.

2. Experimental Section

Instrumentations/ Material characterization

The attenuated total reflection (ATR) technique was employed for FTIR analysis. Prior to introducing the powder samples into the pellet holder for measurement, background spectra were collected. The spectra were acquired using a Nicolet iS 10 Smart FT-IR Spectrometer in the range of 500–4000 cm^{-1} . Thermogravimetric (TG) analyses were conducted using a Diamond Pyris 6000 TGA/DTA apparatus by Perkin Elmer. The temperature ranged from room temperature to 800 °C under a flow of N_2 (20 mL/min) at a heating rate of 5 °C/min. Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) and powder X-ray diffraction data were gathered at room temperature using the Bruker Diffractometer with the Incoatec Microfocus high-brilliance source. For powder X-ray diffraction (PXRD), samples were gently ground, and a small amount of powder was placed on a nylon loop. Scanning electron microscopy (SEM) analysis was executed using a Hitachi SU1510 microscope.

Electrochemical Measurements:

For the stainless-steel grid electrode, a carbon-thin film was prepared by blending the active material with acetylene black and Polytetrafluoroethylene (PTFE) binder in a ratio of (8:1:1). This mixture was homogenized with 1 mL of ethanol until it formed a uniform suspension with a paste-like consistency. Films were then produced by cold rolling these suspensions. The resulting films were approximately 1 cm^2 in size and weighed around 30 mg. They were subsequently placed onto a stainless-steel grid (80 mesh, 0.127 mm

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

thick, Alfa Aesar), serving as a current collector, and subjected to a pressure of 15×10^6 Pa for a duration of 1 hour.

As for the nickel foam-supported electrode, we initially synthesized the active material directly on the nickel foam, as will be elaborated upon in the subsequent section. Afterward, we used the prepared nickel foam, as depicted in Figure 1, and conducted the cyclic voltammetry tests to evaluate its electrochemical performance.

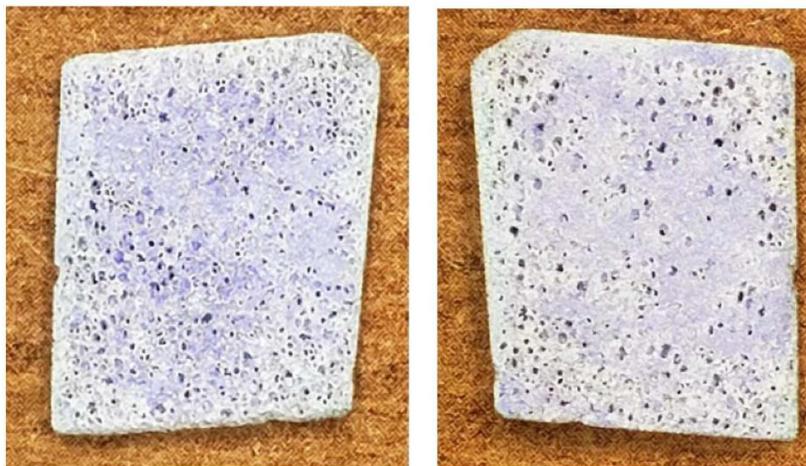


Figure 1. Photos of the facets (A) and (B) of Cu-Cy supported nickel foam.

Electrochemical measurements were conducted within a one-compartment cell, employing a three-electrode configuration. In this setup, an Ag/AgCl/Cl⁻ electrode (saturated with KCl) served as the reference electrode, while a high surface area platinum gauze was utilized as the counter electrode. The working electrode consisted of the MOF electrode film. The electrolyte employed was a de-aerated 6 M KOH solution, and all experiments were carried out at room temperature. The reference electrode was consistently positioned approximately 5 mm from the working electrode during all measurements. To ensure accurate and consistent results, the working electrode was immersed in the electrolyte and degassed under a nitrogen (N₂) atmosphere for a duration of 30 minutes before each measurement. This degassing process effectively removed oxygen (O₂) from the system and facilitated the penetration of the electrolyte into the structure of the electrode material. In all cases, three replicates were prepared and analyzed to ensure the reliability of the results.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Cyclic voltammetry (CV) measurements were recorded using a ZAHNER IM6 electrochemical workstation, with data monitored and analyzed using Thales's software. To determine the specific capacitance (C_s) of the tested electrode, expressed in farads per gram ($F \cdot g^{-1}$), the CV curves were used in conjunction with Equation 1:

$$C_s = \frac{\Delta Q}{\Delta E \cdot m} \quad \text{Equation 1}$$

where ΔQ represents the voltametric charge (Coulombs), ΔE is the Cell Voltage (Volts), and m is the mass of the electrode's active material (grams).

Synthesis of Cy-Cu:

Cyamelurate (Cy) was synthesized following a method described in the literature. A mixture of Cy (0.1 mmol), copper nitrate (0.3 mmol), DMF (6 mL), and H₂O (6 mL) was stirred thoroughly and subjected to sonication for 10 minutes. The resulting solution was sealed in a scintillation vial and heated at 85°C for 24 hours, followed by slow cooling to room temperature. Purple octahedral crystals were collected by filtration and washed with DMF/H₂O (1:1). All IRHs were obtained with a yield of 90% based on the cyanurate linker.

Synthesis of Cy-Cu nickel foam supported electrode:

First, a 1 cm² piece of nickel foam was prepared and weighed to determine the weight of the active material at the electrode. After that, we proceeded as we proceed with the previous synthesis except that we put the nickel foam with the Cy solution.

3. Results and Discussion

SCXRD (Single Crystal X-ray Diffraction) and PXRD (Powder X-ray Diffraction) analyses were conducted to gain a comprehensive understanding of the structure of Cu-Cy crystals and to elucidate the interactions between copper atoms, potassium, and Cy linker, thereby confirming the material's phase purity. In Figure 2(b), the PXRD patterns of a simulated Cu-Cy MOP are presented for comparison with the patterns obtained from Cu-Cy crystals. Notably, these two patterns exhibit a remarkable degree of congruence

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

and alignment, indicating a high level of similarity and consistency between them. This alignment provides compelling evidence that attests to the phase purity of Cu-Cy crystals, as the simulated MOP pattern closely matches the experimental data. These findings underscore the high crystallinity and phase purity of the synthesized material, further validating its suitability for subsequent analyses and applications. The crystal structures of the synthesized KCuCy were elucidated using the SCXRD technique. As illustrated in Figure 2(a), the synthesized crystals conform to a general formula of $[\text{KCu}(\text{Cy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ consistent with the findings reported by Aslanov et al.⁴⁷ This compound crystallizes in the C_2/m space group of the monoclinic system. In the asymmetric unit displayed in Figure 2 (a), copper metal ions are coordinated with two oxygen atoms of water molecules (O_3) and two cyamelurate linkers via their nitrogen sites (N_3). This coordination results in the formation of a planar square coordination polyhedron (CuN_2O_2), which comprises two oxygen atoms from distinct water molecules and two nitrogen atoms from different cyamelurate linkers. The coordination number of the copper ion is 4, a characteristic feature of divalent copper. The hydrated copper fragments $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$ bridge between the cyamelurate linkers, forming linear zigzag chains. The potassium metal center is situated between four cyamelurate ions arranged in a head-to-head and tile-to-tile conformation, binding the zigzag chains into a three-dimensional structure supported by π - π stacking interactions between the pairs of cyamelurate ions.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

This detailed structural analysis provides essential insights into the composition and arrangement of the Cu-Cy crystals, reinforcing their potential for various applications within the field.

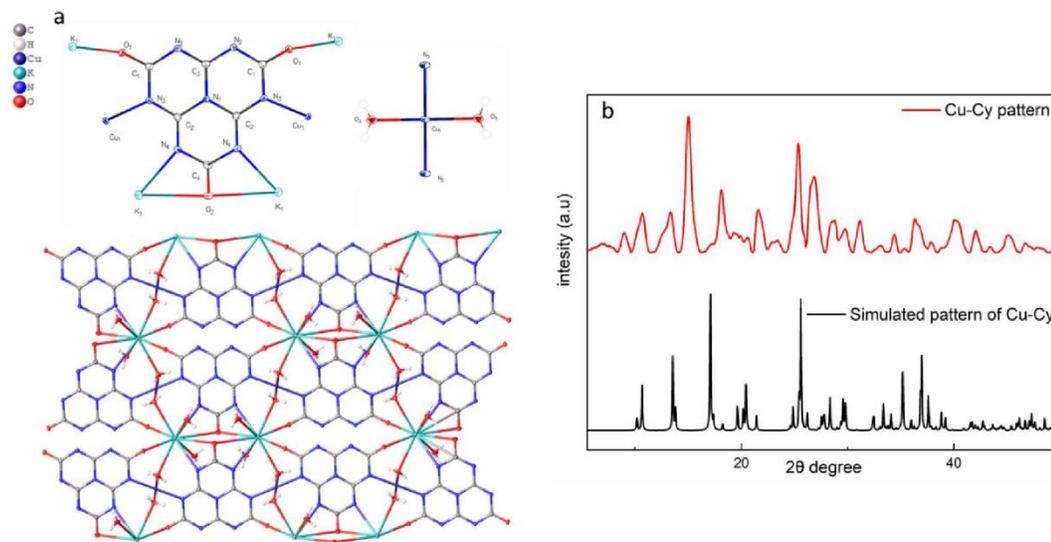


Figure 2. (a) View of coordination mode of cyamelurate linker and hydrate Cu metal center (Top). Extended 2D chains in the crystal structure of Cu-Cy (bottom). (b) PXRD Patterns (a) simulated Cu-Cy and (b) Cu-Cy crystals.

Hirshfeld surface analysis was performed to understand the nature of intermolecular interactions in KCuCy structure and gives details of its crystal packing behavior. Hirshfeld surfaces (HS) and fingerprint plots (FPs) of KCuCy have been generated and mapped using Crystal Explorer 21.5 software.⁵¹ The normalized short contacts and intermolecular interactions strength within the molecular structure were mapped onto HS using the normalized contact distance (d_{norm}) given by Eq. (2), which is based on r_i^{vdW} (van der Waals radii of the atoms), d_e (distance to the nearest acceptor atom outside the surface) and d_i (distance to the nearest acceptor atom inside the surface).⁵² $d_{norm} =$

$$\frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} - \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad \text{Equation 2}$$

The normalized contact distance (d_{norm}) was mapped over HS for KCuCy as illustrated in Figure 3 with red, blue, and white corresponding color codes, which indicate closer and

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

longer contacts with negative and positive d_{norm} values and the van der Waals separation radii (r^{vdW}) with a d_{norm} value of zero, respectively. 2D fingerprint plots and all intermolecular contacts (%) in HS for KCuCy are summarized in Figure S111.

The 3D d_{norm} surfaces of the KCuCy structure in Figure 3 were mapped over a high-resolution fixed color scale of -0.5250 (red) to 0.8990 (blue). Strong and moderate reciprocal contacts in the structural stacking of KCuCy are represented by dark and light red spots located over the oxygen, nitrogen, and hydrogen atoms which correspond to the $O\cdots H/H\cdots O$, $N\cdots H/H\cdots N$ contacts. The most prominent types of contacts in KCuCy structure correspond to $O\cdots H/H\cdots O$ contacts of 28.7% manifested by two symmetric scattered spikes, $N\cdots H/H\cdots N$ contacts 17.5% (single sharp asymmetric peak). The d_{norm} map of KCuCy exhibits various moderate and weak charge assisted contacts characterized by red spots around the K and Cu atoms, which correspond to $O\cdots K/K\cdots O$ contacts of 9.2% (two symmetric peaks), $N\cdots K/K\cdots N$ contacts of 7.4% (small symmetric peaks), $H\cdots K/K\cdots H$ contacts of 4.0% (asymmetric surface), and $Cu\cdots N/N\cdots Cu$ contacts of 4.8% (two central symmetric peaks). Besides, other moderate π - π interactions are moderately contributing to the HS area corresponding to reciprocal $C\cdots H$, $C\cdots C$ and $N\cdots N$ contacts with a relative contribution of 4.6%, 2.5% and 4.4%, respectively. Therefore, the crystal systems of the KCuCy compound is majorly held by strong hydrogen bonds and π - π interactions of various contributions.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

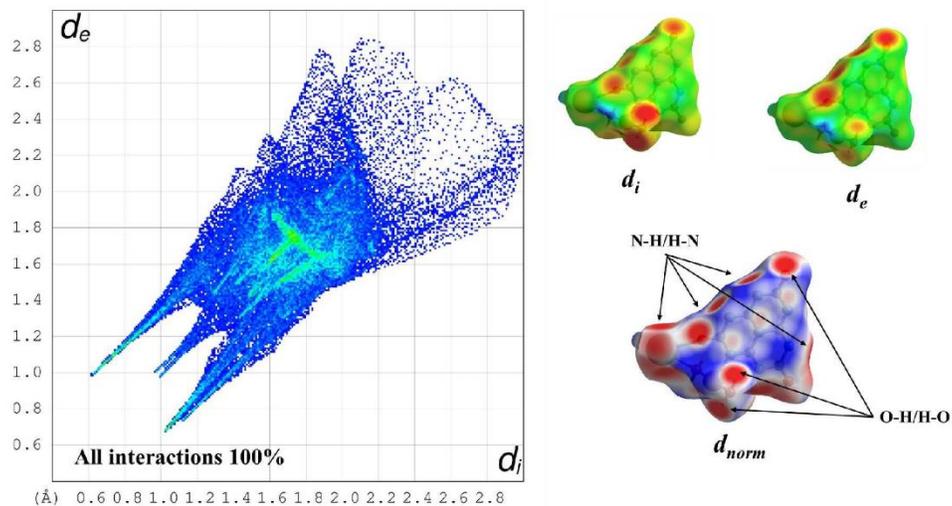


Figure 3. 2D fingerprint plot (left) and illustrative view of Hirshfeld 3D surfaces (right) of KCuCy structure.

SEM (Scanning Electron Microscopy) analyses and EDX (Energy Dispersive X-ray) mapping were employed to examine the morphology of the Cu-Cy crystals and Cu-Cy growth on the nickel foam substrate. Figures 3 and 4 provide valuable insights into these aspects.

From Figure 3 and Figure 4, it is evident that Cu-Cy crystalline material has been successfully obtained on the nickel foam substrate. The Cu-Cy crystals are distinctly highlighted within red circles, confirming their presence and distribution on the nickel foam surface.

Furthermore, Figure 1SI provides a detailed examination of the Cu-Cy crystals at varying magnifications, showcasing the purity of the synthesized phase and the uniformity of the crystal shapes. This demonstrates the high-quality nature of the Cu-Cy crystals.

Figure 3SI showcases the electrode constructed from nickel foam-supported Cu-Cy. At different magnifications, this figure highlights the widespread distribution of crystals across the entire surface of the electrode. Additionally, it reveals the presence of a powdered phase covering the surface.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

These microscopy and mapping analyses collectively provide comprehensive visual evidence of the successful synthesis, purity, and distribution of Cu-Cy crystals on the nickel foam substrate, supporting the overall integrity and quality of the material for various applications.

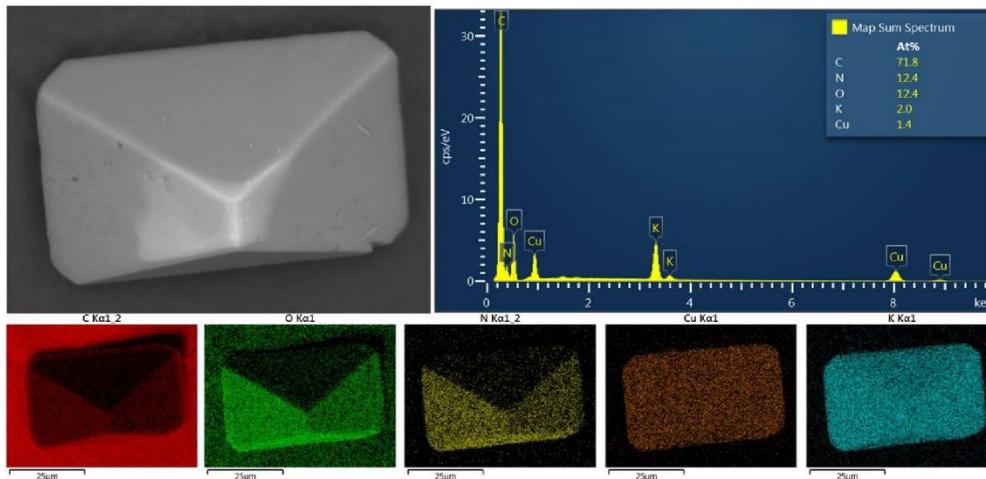


Figure 3. SEM micrograph of Cu-Cy crystals, EDX mapping spectrum and cartography

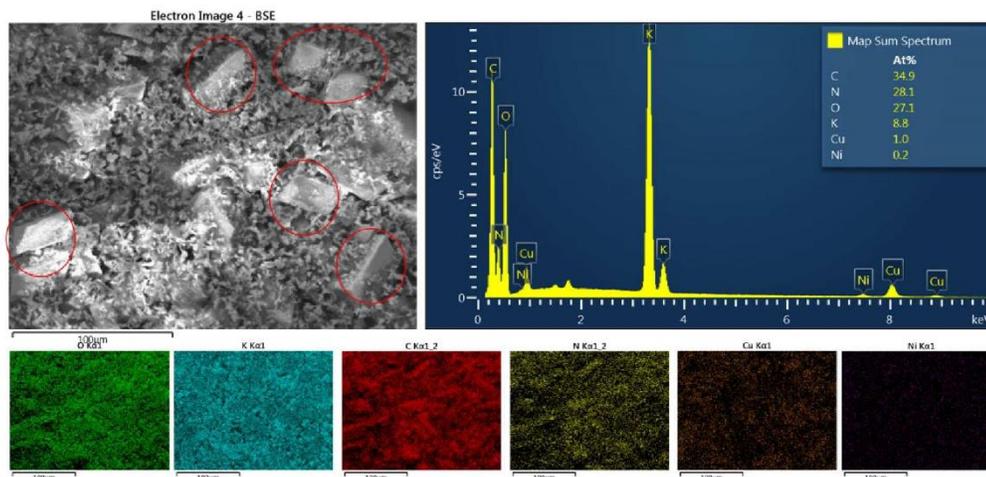


Figure 4. SEM micrograph EDX mapping and cartography of Cu-Cy synthesized at Nickel foam collector.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

To further investigate the structure and confirm the successful formation of the Cu-Cy metal-organic framework, FTIR (Fourier-Transform Infrared) analyses were conducted. Figure 5 displays the FTIR spectra of Cu-Cy, Cu-NO₃, and the cyamelurate ligand. These spectra provide valuable information regarding the chemical bonds present in the materials. In Figure 5, it is evident that all the characteristic bonds of both the copper salt and the cyamelurate ligand are present in the spectra of Cu-Cy. This observation confirms the formation of the Cu-Cy metal-organic framework. Here are some specific examples of bond identifications. An absorption band at 809 cm⁻¹, present in the cyamelurate ligand spectra, is also observed at 807 cm⁻¹ in the Cu-Cy spectra, indicating the presence of this bond in the framework. Bonds at 1148 cm⁻¹ in the cyamelurate ligand spectra appear at the same wavenumber in the Cu-Cy spectra. The bond at 1513 cm⁻¹ in the spectra of Cu-Cy is consistent with the same bond found in Cu-NO₃. Additionally, the broad bond observed around 3000 cm⁻¹ in the Cu-Cy spectra represents both free and coordinated water molecules, providing further insights into the framework's composition. These FTIR analyses confirm the formation of the Cu-Cy metal-organic framework by identifying the characteristic chemical bonds associated with both the copper ions and the cyamelurate ligand in the spectra. This evidence supports the successful synthesis of the desired material.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

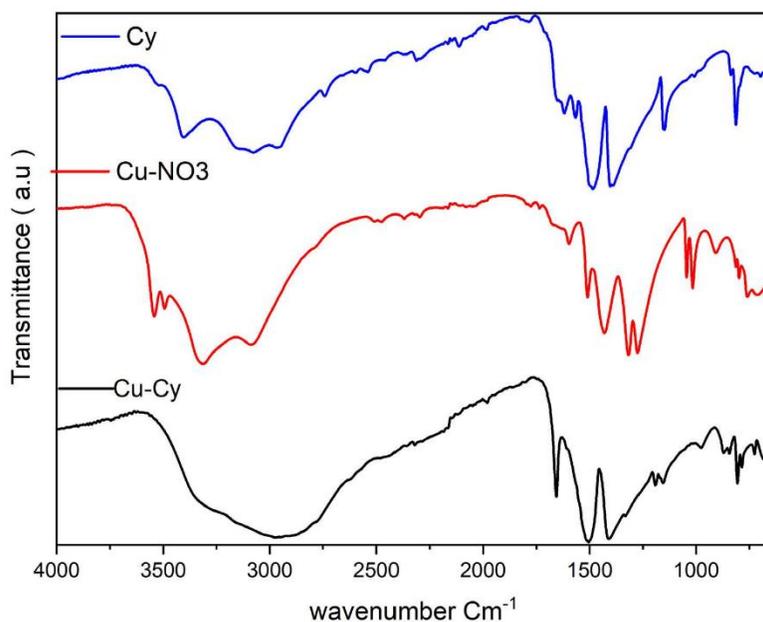


Figure 5. FTIR spectra of Cu-Cy, Cu-NO₃ salt and Cy

Figure 6 displays the thermogravimetric analysis (TGA) curve of the Cu-Cy MOF. This analysis provides valuable insights into the MOF's thermal stability and behavior at different temperatures. Here, we can discern three significant decomposition events, each with its distinct implication for the material's properties. The first decomposition event occurs around 200°C, and it is attributed to the release of coordinated water molecules within the MOF structure. This finding underscores the presence of water molecules within the MOF framework and demonstrates that, at this temperature, they are liberated while maintaining the crystalline integrity of the structure. Following the initial decomposition, a second significant decomposition event is observed at approximately 400°C. This event is indicative of the decomposition of the MOF framework itself. The fact that the MOF maintains its structural integrity up to this temperature suggests a robust and stable framework, which is essential for its potential applications, including electrochemical processes. Finally, a third decomposition event is observed, occurring at a higher temperature. This event is associated with the formation of copper oxide, indicating that the MOF undergoes a transformation into a different compound. Importantly, this transformation occurs at a temperature considerably higher than the

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

previous decomposition events, further emphasizing the MOF's structural stability. In summary, the TGA data corroborate the strength and stability of the Cu-Cy MOF structure. It suggests that during electrochemical processes, water molecules can be released from the MOF without causing the collapse of its crystalline structure. This information is vital for understanding the MOF's suitability for various applications, particularly those involving thermal and electrochemical conditions, where maintaining structural integrity is crucial.

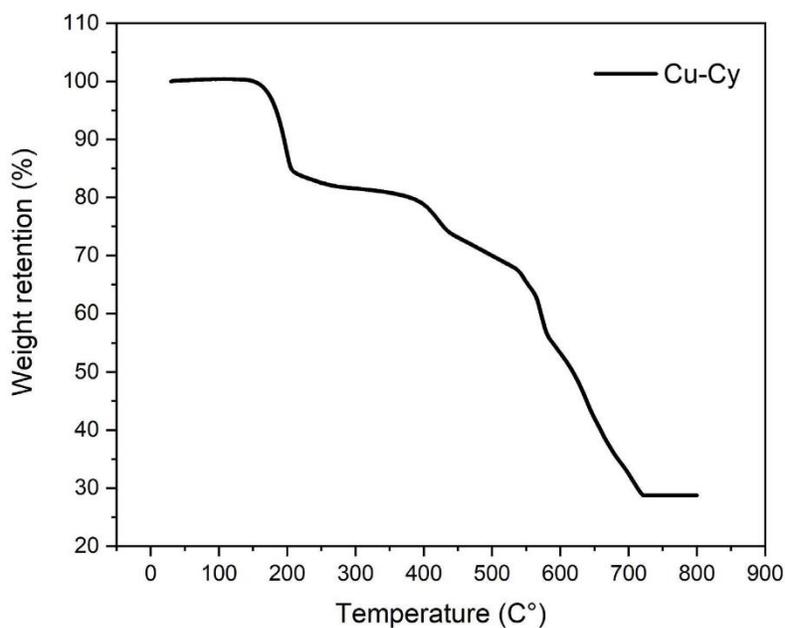
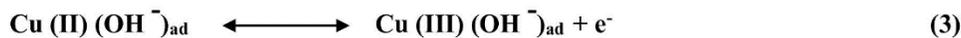


Figure 6. thermogravimetric analyses of Cu-Cy MOF

Electrochemical performance

The electrochemical performance of Cu-Cy crystals and Cu-Cy nickel foam-supported electrodes was rigorously assessed using cyclic voltammetry within a three-electrode system setup, as illustrated in Figure 7(a). The recorded cyclic voltammograms at varying scan rates reveal a prominent peak at approximately -0.5 V, attributed to the oxidation of copper (II) within the material's structure. This phenomenon aligns with the mechanism proposed by Ramachandran et al.⁴⁸ where Cu(II) ions initially interact with OH⁻ anions, as delineated in equations (2) and (3):

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



In addition, a particularly intriguing observation made during the oxidoreduction process is the remarkable transition of the solution's color, shifting from transparent to blue and vice versa during the charging and discharging phases. This dynamic color change serves as compelling evidence further substantiating the faradic nature of the material, effectively strengthening our prior claims. Significantly, the faradic behavior is reinforced by the presence of distinct peaks in the voltammogram associated with the cyamelurate linker.

This multifaceted evidence, encompassing both the color transformation and the voltammogram characteristics, collectively underscores the material's pronounced faradic behavior, providing robust support for its electrochemical properties.

Figure 7(b) presents the voltammogram of Cu-Cy on a nickel foam support at varying scan rates. Compared to the earlier voltammogram, a blueshift is evident in all characteristic peaks, attributable to the presence of the nickel foam collector, thus confirming the presence of our material. The cyclic voltammograms (CV) collectively suggest that the material indeed exhibits faradic behavior, and this mechanism is consistent for both the as-synthesized material and the nickel foam-supported variant.

Specific capacity, as depicted in Figure 7(c), was calculated based on the associated voltammograms using equation 1. The primary objective was to discern the contrast between an electrode comprising the active material only and another devoid of both a binder and a conductive agent. For Cu-Cy crystals, the maximum specific capacity reached 363.74 F/g at a scan rate of 5 mV/s, whereas for the nickel foam-supported electrode, it surged to 1210.89 F/g at the same scan rate. This substantial increase in specific capacity can be attributed to the elimination of the binder and the conductive agent, resulting in a threefold enhancement in capacity compared to the electrode with both binder and conductive agent. This underscores the potential for enhancing the material's electrochemical performance through innovative electrode design and highlights the significance of binder-free configurations in optimizing the electrochemical properties of Cu-Cy crystals for various applications.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

The durability of our material was rigorously tested through cyclic voltammetry, with a predefined number of cycles reaching up to 1000 cycles in a single run, as shown in Figure 7(d). Further extended testing, up to 21,000 cycles, revealed a gradual decrease in capacity retention, ultimately reaching 70%. The capacity retention exhibited continuous slowing down and was still at 90% after 1100 cycles before continuing to decrease. These results bolster our assertion that the material demonstrates a predominantly faradic behavior, even as it undergoes a gradual capacity decrease. Despite this decline, Cu-Cy exhibits remarkable resilience to cyclic cycling, affirming its potential for enduring applications.

These comprehensive electrochemical findings provide valuable insights into the electrochemical behavior and performance of Cu-Cy crystals, shedding light on their suitability for a range of practical applications.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

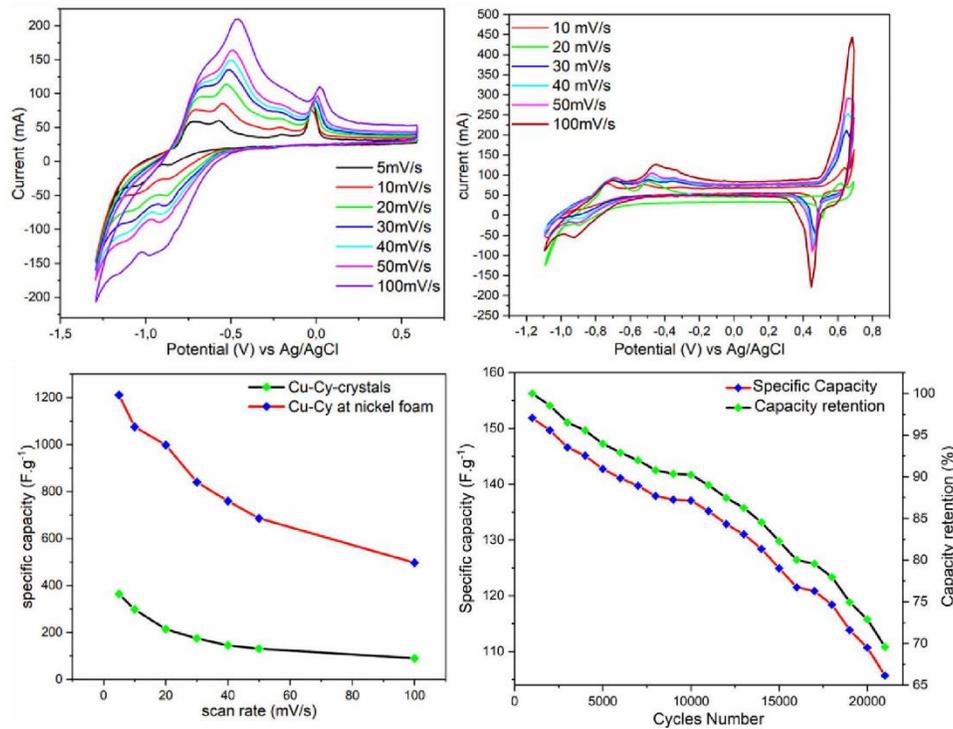


Figure 7. (a) CVs of Cu-Cy crystals (b) CVs of Cu-Cy at nickel foam, (c) Specific Capacity, (d) Cyclization and Capacity retention

XPS analyses were meticulously conducted to delve deeper into the interactions and valence states of the various elements within the material. Figure SI11 presents the XPS spectrum survey, revealing the presence of characteristic peaks for carbon, oxygen, nitrogen, copper, and potassium, which is consistent with our expectations and aligns well with the SCXRD data.

The XPS spectrum of the C1s region exhibits four distinct peaks, indicating the presence of four different carbon species, a finding that is also corroborated by SCXRD. In contrast, the Os1 and Ns1 regions reveal the existence of a single oxygen and nitrogen species in the spectrum, respectively. In the case of copper, two distinct peaks appear in the spectrum, assigned to Cu2p1/2 and Cu2p3/2.⁴⁹ This observation strongly reinforces our proposed reaction and underscores the validity of our suggested mechanisms.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

These XPS results provide a comprehensive understanding of the elemental composition and valence states of the material, offering valuable insights into its structural and chemical properties.

4. Conclusion

In conclusion, we successfully synthesized and comprehensively characterized the Cu-Cy metal-organic polymer using a range of analytical techniques including Single Crystal X-ray Diffraction (SCXR), Powder X-ray Diffraction (PXR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). Our investigation revealed the material's structural integrity, phase purity, and chemical composition. For the evaluation of its electrochemical performance as a supercapacitor electrode, we explored two distinct electrode configurations. Firstly, Cu-Cy was combined with carbon black as a conductive agent and PTFE as a binder, forming a thin film on a stainless-steel grid, yielding a specific capacity of approximately 363.73 F/g at 5mV/s. Secondly, Cu-Cy was synthesized directly onto a 1 cm² nickel foam, resulting in an impressive threefold increase in specific capacity. This substantial enhancement can be attributed to the absence of a binder and conductive agent, coupled with the high conductivity of the nickel foam. Furthermore, our material demonstrated remarkable cyclization resistance, with a capacity retention of 70% after 21,000 cycles. These exceptional results underscore the immense potential of Cu-Cy as an electrode material for supercapacitors. The versatile electrode configurations, combined with their high performance and stability, position Cu-Cy as a promising candidate for advanced energy storage applications, offering a sustainable and efficient solution in the field of electrochemical energy storage.

AUTHOR INFORMATION:

Najmeddine Ferhi: *Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada; <https://orcid.org/0000-0002-3695-5656>.*

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Mohamed Essalhi: *Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada; <https://orcid.org/0000-0002-1451-3654>.*

Ramzi Zarrougui : *Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada; <https://orcid.org/0000-0003-4930-2037>.*

Funding Sources

The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), Réseau Québécois sur l'Énergie Intelligente and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies.

Declaration of competing interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments

We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), the Canadian Foundation for Innovation (37843), the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies, Réseau Québécois sur l'Énergie Intelligente and the Université du Québec à Trois-Rivières.

References:

- (1) Wang, H.; Ou, X.; Zhang, X. Mode, Technology, Energy Consumption, and Resulting CO₂ Emissions in China's Transport Sector up to 2050. *Energy Policy* **2017**, *109*, 719–733. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2017.07.010>.
- (2) Hao, H.; Geng, Y.; Li, W.; Guo, B. Energy Consumption and GHG Emissions from China's Freight Transport Sector: Scenarios through 2050. *Energy Policy* **2015**, *85*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2015.05.016>.
- (3) Islam, E. S.; Moawad, A.; Kim, N.; Rousseau, A. Energy Consumption and Cost Reduction of Future Light-Duty Vehicles through Advanced Vehicle Technologies: A Modeling Simulation Study Through 2050. **2020**. <https://doi.org/10.2172/1647165>.
- (4) Merlet, C. Modélisation de l'adsorption Des Ions Dans Les Carbones Nanoporeux. <http://www.theses.fr> **2013**.
- (5) Wang, L.; Liu, X.; Brown, H. Prediction of the Impacts of Climate Change on

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Energy Consumption for a Medium-Size Office Building with Two Climate Models. *Energy Build.* **2017**, *157*, 218–226. <https://doi.org/10.1016/J.ENBUILD.2017.01.007>.

(6) Shibuya, T.; Croxford, B. The Effect of Climate Change on Office Building Energy Consumption in Japan. *Energy Build.* **2016**, *117*, 149–159. <https://doi.org/10.1016/J.ENBUILD.2016.02.023>.

(7) Sen, S.; Ganguly, S.; Das, A.; Sen, J.; Dey, S. Renewable Energy Scenario in India: Opportunities and Challenges. *J. African Earth Sci.* **2016**, *122*, 25–31. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2015.06.002>.

(8) Renewable Energy Cannot Sustain a Consumer Society - Ted Trainer - Google Livres [https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=6ESwkvvtTnsC&oi=fnd&pg=PP6&dq=society+and+renewable+energy&ots=JnxICZp5L2&sig=sMR781rjMtHjOA5buBrAJv9RXXc#v=onepage&q=society and renewable energy&f=false](https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=6ESwkvvtTnsC&oi=fnd&pg=PP6&dq=society+and+renewable+energy&ots=JnxICZp5L2&sig=sMR781rjMtHjOA5buBrAJv9RXXc#v=onepage&q=society+and+renewable+energy&f=false) (accessed Sep 23, 2023).

(9) Liu, L.; Wang, Z.; Wang, Y.; Wang, J.; Chang, R.; He, G.; Tang, W.; Gao, Z.; Li, J.; Liu, C.; Zhao, L.; Qin, D.; Li, S. Optimizing Wind/Solar Combinations at Finer Scales to Mitigate Renewable Energy Variability in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *132*, 110151. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110151>.

(10) Kumar, G. B. A.; Shivashankar. Optimal Power Point Tracking of Solar and Wind Energy in a Hybrid Wind Solar Energy System. *Int. J. Energy Environ. Eng.* **2022**, *13* (1), 77–103. <https://doi.org/10.1007/S40095-021-00399-9/METRICS>.

(11) Sokol, E.; Zamaruiev, V.; Kryvosheev, S.; Styslo, B.; Makarov, V. The Specificity of Electrical Energy Storage Unit Application. *2017 IEEE 1st Ukr. Conf. Electr. Comput. Eng. UKRCON 2017 - Proc.* **2017**, 432–435. <https://doi.org/10.1109/UKRCON.2017.8100524>.

(12) Koohi-Fayegh, S.; Rosen, M. A. A Review of Energy Storage Types, Applications and Recent Developments. *J. Energy Storage* **2020**, *27*, 101047. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2019.101047>.

(13) Gür, T. M. Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2696–2767. <https://doi.org/10.1039/C8EE01419A>.

(14) Raman, S. R.; Xue, X. D.; Cheng, K. W. E. Review of Charge Equalization Schemes for Li-Ion Battery and Super-Capacitor Energy Storage Systems. *2014 Int. Conf. Adv. Electron. Comput. Commun. ICAECC 2014* **2015**. <https://doi.org/10.1109/ICAIECC.2014.7002471>.

(15) Conway, B. E. Similarities and Differences between Supercapacitors and Batteries for Storing Electrical Energy. *Electrochem. Supercapacitors* **1999**, 11–31. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6_2.

(16) Xie, J.; Yang, P.; Wang, Y.; Qi, T.; Lei, Y.; Li, C. M. Puzzles and Confusions in

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Supercapacitor and Battery: Theory and Solutions. *J. Power Sources* **2018**, *401*, 213–223. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.08.090>.

- (17) Karthikeyan, S.; Narenthiran, B.; Sivanantham, A.; Bhatlu, L. D.; Maridurai, T. Supercapacitor: Evolution and Review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 3984–3988. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.526>.
- (18) Abraham, K. M. Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (5), 830–844. https://doi.org/10.1021/JZ5026273/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZ-2014-026273_0020.GIF.
- (19) Kong, L.; Tang, | Cheng; Peng, H.-J.; Huang, J.-Q.; Zhang, | Qiang. Advanced Energy Materials for Flexible Batteries in Energy Storage: A Review. *SmartMat* **2020**, *1* (1). <https://doi.org/10.1002/SMM2.1007>.
- (20) González, A.; Goikolea, E.; Barrena, J. A.; Mysyk, R. Review on Supercapacitors: Technologies and Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.12.249>.
- (21) Attia, S. Y.; Mohamed, S. G.; Barakat, Y. F.; Hassan, H. H.; Zoubi, W. Al. Supercapacitor Electrode Materials: Addressing Challenges in Mechanism and Charge Storage. *Rev. Inorg. Chem.* **2022**, *42* (1), 53–88. <https://doi.org/10.1515/REVIC-2020-0022/XML>.
- (22) Kouchachvili, L.; Yaïci, W.; Entchev, E. Hybrid Battery/Supercapacitor Energy Storage System for the Electric Vehicles. *J. Power Sources* **2018**, *374*, 237–248. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.11.040>.
- (23) Xu, H.; Shen, M. The Control of Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors in Hybrid Energy Storage Systems for Electric Vehicles: A Review. *Int. J. Energy Res.* **2021**, *45* (15), 20524–20544. <https://doi.org/10.1002/ER.7150>.
- (24) Jadhav, V. V.; Mane, R. S.; Shinde, P. V. Electrochemical Supercapacitors: History, Types, Designing Processes, Operation Mechanisms, and Advantages and Disadvantages. *SpringerBriefs Mater.* **2020**, 11–36. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16718-9_2/COVER.
- (25) Şahin, M. E.; Blaabjerg, F.; Sangwongwanich, A. A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments. *Energies* **2022**, *Vol. 15*, Page 674 **2022**, *15* (3), 674. <https://doi.org/10.3390/EN15030674>.
- (26) Kumar, S.; Saeed, G.; Zhu, L.; Hui, K. N.; Kim, N. H.; Lee, J. H. 0D to 3D Carbon-Based Networks Combined with Pseudocapacitive Electrode Material for High Energy Density Supercapacitor: A Review. *Chem. Eng. J.* **2021**, *403*, 126352. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126352>.
- (27) Sun, J.; Wu, C.; Sun, X.; Hu, H.; Zhi, C.; Hou, L.; Yuan, C. Recent Progresses in High-Energy-Density All Pseudocapacitive-Electrode-Materials-Based Asymmetric Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (20), 9443–9464. <https://doi.org/10.1039/C7TA00932A>.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- (28) Ray, P. K.; Mohanty, R.; Parida, K. Recent Advancements of NiCo LDH and Graphene Based Nanohybrids for Supercapacitor Application. *J. Energy Storage* **2023**, *72*, 108335. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108335>.
- (29) Baboo, J. P.; Jakubczyk, E.; Yattoo, M. A.; Phillips, M.; Grabe, S.; Dent, M.; Hinder, S. J.; Watts, J. F.; Lekakou, C. Investigating Battery-Supercapacitor Material Hybrid Configurations in Energy Storage Device Cycling at 0.1 to 10C Rate. *J. Power Sources* **2023**, *561*, 232762. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2023.232762>.
- (30) Lashkenari, M. S.; Ghasemi, A. K.; Khalid, M.; Shahgaldi, S. Facile Synthesis of N-Doped Graphene Oxide Decorated with Copper Ferrite as an Electrode Material for Supercapacitor with Enhanced Capacitance. *Electrochim. Acta* **2023**, *465*, 142959. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142959>.
- (31) Rong, H.; Song, P.; Gao, G.; Jiang, Q.; Chen, X.; Su, L. X.; Liu, W. L.; Liu, Q. A Three-Dimensional Mn-Based MOF as a High-Performance Supercapacitor Electrode. *Dalt. Trans.* **2023**, *52* (7), 1962–1969. <https://doi.org/10.1039/D2DT02857C>.
- (32) Zhao, W.; Zeng, Y.; Zhao, Y.; Wu, X. Recent Advances in Metal-Organic Framework-Based Electrode Materials for Supercapacitors: A Review. *J. Energy Storage* **2023**, *62*, 106934. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.106934>.
- (33) Greenhalgh, E. S.; Nguyen, S.; Valkova, M.; Shirshova, N.; Shaffer, M. S. P.; Kucernak, A. R. J. A Critical Review of Structural Supercapacitors and Outlook on Future Research Challenges. *Compos. Sci. Technol.* **2023**, *235*, 109968. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2023.109968>.
- (34) Anil Kumar, Y.; Koyyada, G.; Ramachandran, T.; Kim, J. H.; Sajid, S.; Moniruzzaman, M.; Alzahmi, S.; Obaidat, I. M. Carbon Materials as a Conductive Skeleton for Supercapacitor Electrode Applications: A Review. *Nanomater.* **2023**, *Vol. 13, Page 1049* **2023**, *13* (6), 1049. <https://doi.org/10.3390/NANO13061049>.
- (35) Himadri Reddy, P. C.; Amalraj, J.; Ranganatha, S.; Patil, S. S.; Chandrasekaran, S. A Review on Effect of Conducting Polymers on Carbon-Based Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Synth. Met.* **2023**, *298*, 117447. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2023.117447>.
- (36) Supiyeva, Z.; Pan, X.; Abbas, Q. The Critical Role of Nanostructured Carbon Pores in Supercapacitors. *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, *39*, 101249. <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2023.101249>.
- (37) Bacon, C.; Serva, A.; Merlet, C.; Simon, P.; Salanne, M. On the Key Role of Electrolyte–Electrode van Der Waals Interactions in the Simulation of Ionic Liquids-Based Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2023**, *455*, 142380. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.142380>.
- (38) Kim, H. K.; Yu, A.; Titirici, M.; Merlet, C.; Gao, Y.; Wang, J. Materials Challenges for Supercapacitors. *APL Mater.* **2023**, *11* (7), 41. <https://doi.org/10.1063/5.0162575/2901849>.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- (39) Khrizanforov, M. N.; Zagidullin, A. A.; Shekurov, R. P.; Akhmatkhanova, F. F.; Bezkishko, I. A.; Ermolaev, V. V.; Miluykov, V. A. Inorganic and Organometallic Polymers as Energy Storage Materials and Enhancing Their Efficiency. *Comments Inorg. Chem.* **2023**. <https://doi.org/10.1080/02603594.2023.2220295>.
- (40) Chang, X.; Qiu, Y.; Cheng, Z.; Luo, Q.; Tan, G.; Ren, B. Effect of Topological Structure on the Supercapacitive Performance of Redox-Active Triblock Copolymers Electrode-Based Asymmetric Supercapacitors. *J. Organomet. Chem.* **2023**, *993*, 122726. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2023.122726>.
- (41) Hou, X.; Sun, J.; Lian, M.; Peng, Y.; Jiang, D.; Xu, M.; Li, B.; Xu, Q. Emerging Synthetic Methods and Applications of MOF-Based Gels in Supercapacitors, Water Treatment, Catalysis, Adsorption, and Energy Storage. *Macromol. Mater. Eng.* **2023**, *308* (2), 2200469. <https://doi.org/10.1002/MAME.202200469>.
- (42) Salleh, N. A.; Kheawhom, S.; Ashrina A Hamid, N.; Rahiman, W.; Mohamad, A. A. Electrode Polymer Binders for Supercapacitor Applications: A Review. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *23*, 3470–3491. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2023.02.013>.
- (43) Ahmad, F.; Zahid, M.; Jamil, H.; Khan, M. A.; Atiq, S.; Bibi, M.; Shahbaz, K.; Adnan, M.; Danish, M.; Rasheed, F.; Tahseen, H.; Shabbir, M. J.; Bilal, M.; Samreen, A. Advances in Graphene-Based Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors: A Review. *J. Energy Storage* **2023**, *72*, 108731. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2023.108731>.
- (44) Ahmad, R.; Shah, M. A. Hydrothermally Synthesised Nickel Oxide Nanostructures on Nickel Foam and Nickel Foil for Supercapacitor Application. *Ceram. Int.* **2023**, *49* (4), 6470–6478. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.10.179>.
- (45) Meftahi, A.; Reisi-Vanani, A.; Shabani-Nooshabadi, M. Comparison of Performance of CuI/g-C₃N₄ Nanocomposites Synthesized on Ni-Foam and Graphitic Substrates as Suitable Electrode Materials for Supercapacitors. *Fuel* **2023**, *331*, 125683. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125683>.
- (46) Wang, H.; Tian, L.; Ali, M.; Zhao, X.; Han, S.; Xing, Z. Two-Step Electrodeposition Synthesis of NiCo₂S₄/MoS_x Composite on Nickel Foam as Electrodes for Supercapacitors. *J. Alloys Compd.* **2023**, *932*, 167628. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167628>.
- (47) Isbjakowa, A. S.; Chernyshev, V. V.; Tafeenko, V. A.; Aslanov, L. A. Metal Cyamelurates: Structural Diversity Caused by Kinetic and Thermodynamic Controls. *Struct. Chem.* **2021**, *32* (5), 1745–1754. <https://doi.org/10.1007/S11224-021-01815-W/FIGURES/6>.
- (48) Ramachandran, R.; Zhao, C.; Luo, D.; Wang, K.; Wang, F. Synthesis of Copper Benzene-1, 3, 5-Tricarboxylate Metal Organic Frameworks with Mixed Phases as the Electrode Material for Supercapacitor Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *460*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.11.271>.
- (49) Karikalan, N.; Karthik, R.; Chen, S. M.; Karupiah, C.; Elangovan, A.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Sonochemical Synthesis of Sulfur Doped Reduced Graphene Oxide Supported
CuS Nanoparticles for the Non-Enzymatic Glucose Sensor Applications. *Sci. Rep.*
2017, 7 (1). <https://doi.org/10.1038/S41598-017-02479-5>.

Annexe 1

Informations

supplémentaires de

l'article I

Supporting Information

Defective Metal-Organic Framework-808@Polyaniline Composite Materials for High Capacitance Retention Supercapacitor Electrodes

Najmeddine. Ferhi^{1,‡}, *Birhanu D. Assresahegn*^{2,‡}, *Carolina A. Suarez*¹, *Nour. Dissem*¹, *Daniel. Guay*^{2,*}, *Adam. Duong*^{1,*}

¹ Département de Chimie, Biochimie et Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.

² INRS-Énergie Matériaux Télécommunications, 1650 Blvd Lionel-Boulet, C.P. 1020, Varennes, QC, Canada, J3X 1S2

*Corresponding author: adam.duong@uqtr.ca
daniel.guay@inrs.ca

‡ These authors contributed equally to this work

Figure S1. SEM image of d-MOF-808 and EDS mapping of d-MOF-808.....	209
Figure S3. SEM image of synthesized Polyaniline.....	210
Figure S4. EDS mapping of synthesized Polyaniline	210
Figure S5. SEM image of d-MOF-808@PANI-15:1 and EDS surface mapping	211
Figure S6. EDS d-MOF-808@PANI-15:1.....	211
Figure S7. SEM image of d-MOF-808@PANI-30:1 and EDS surface mapping	212
Figure S8. EDS d-MOF-808@PANI-30:1.....	212
Figure S9. SEM image of d-MOF-808@PANI-60:1 and EDS surface mapping	213
Figure S10. EDS d-MOF-808@PANI-60:1.....	213

Figure S11. Isotherm adsorption for d-MOF-808, PANI and d-MOF-8.08@PANI-15:1, -30:1 and -60:1.	214
Figure S12. (Left) CV for PANI electrode at 10 mV s ⁻¹ in 1M HCl- 1st cycle (Right) CV for PANI electrode at 10 mV s ⁻¹ in 1M HCl_1st and 2nd cycle	215
Figure S13. Comparison of the voltammograms recorded for the d-MOF-808@PANI-60:1 electrode at 5 mV s ⁻¹ in 1M HCl followed by second run at 30 mV s ⁻¹ 1M KOH electrolyte.....	215
Figure S14. Voltammograms recorded for the d-MOF-808@PANI-15:1 electrode with varying scan rate in (a) 1M KOH electrolyte and (b) 1M KOH electrolyte following electropolymerization in 1M HCl...	216
Figure S16. Calculated capacitance for the d-MOF-808, PANI, d-MOF-808@PANI-15:1, d-MOF- 808@PANI-30:1 and d-MOF-808@PANI-60:1 with varying scan rate in 1M KOH electrolyte a) before activation b) after activation	217
Figure S17. Comparison of the capacitance retention for the d-MOF-808, PANI, d-MOF-808@PANI-15, d-MOF-808@PANI-30 and d-MOF-808@PANI-60 at 30 mV s ⁻¹ in 1M KOH electrolyte before electropolymerization.	217
Figure S18. Trends in electrode composition and calculated capacitance for MOF_PANI electrodes at 100 mV s ⁻¹ in 1M KOH electrolyte with/without electropolymerization	218
Figure S19. FT-IR of d-MOF-808@PANI-60:1 after cycling voltammetry.....	219
Figure S20. PXRD of d-MOF-8.08@PANI-60:1 after cycling voltammetry.....	220
Figure S21. XPS analyses of d-MOF-808@PANI-X:1 samples.	221
Figure S22. Electronic conductivity of the various composite electrodes	222

1. Micrography and EDS mapping

Figure S1 to Figure S10 show the morphology and a surface elemental analysis of all samples. Here we note that the morphology of MOF crystals change with the percentage of the polyaniline and no discordance with the expected elements percentage is noted based of EDS surface mapping analysis. Furthermore, the distribution of elements was uniform in all samples.

d-MOF-808 micrograph, EDS and EDS surface mapping

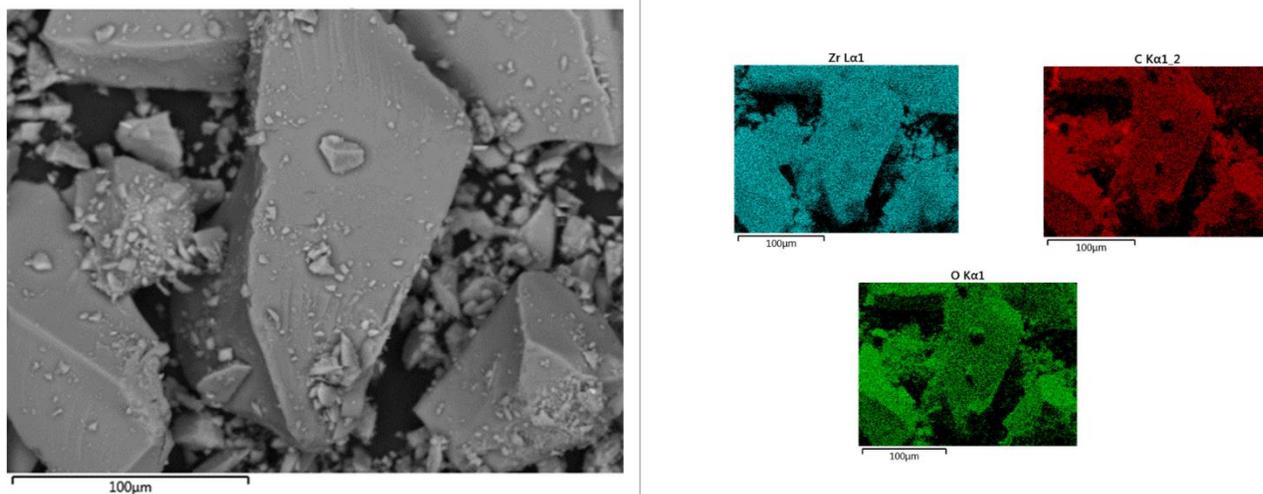


Figure S1. SEM image of d-MOF-808 and EDS mapping of d-MOF-808

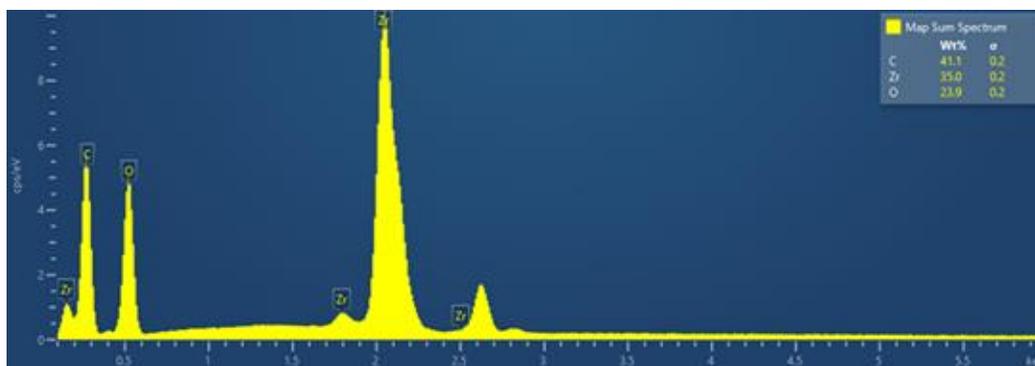


Figure S2. EDS of d-MOF-808

PANI micrograph, EDS and EDS surface mapping

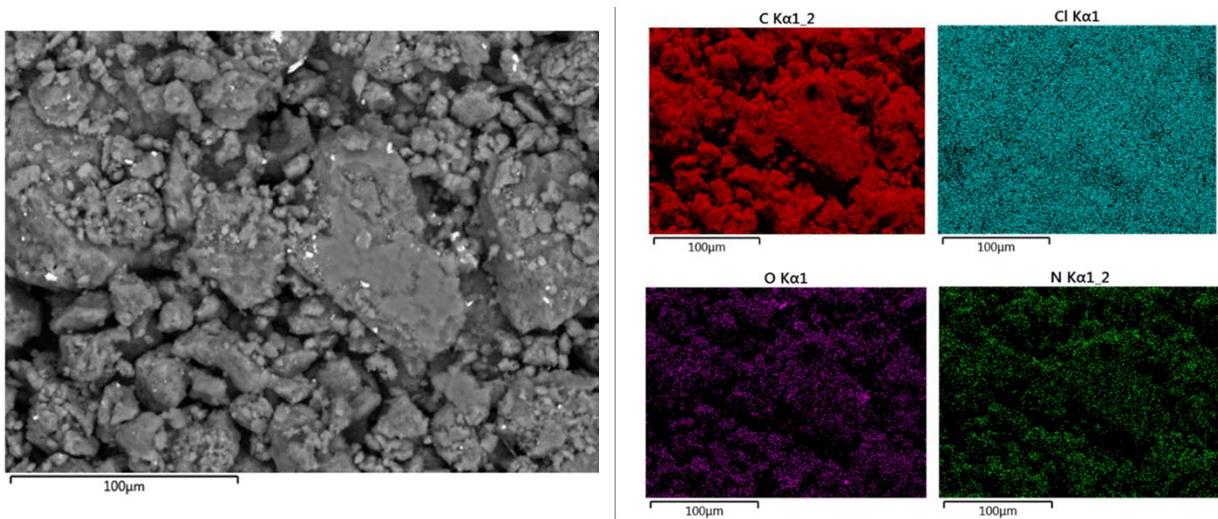


Figure S3. SEM image of synthesized Polyaniline

d-MOF-808@PANI-15:1 micrograph, EDS and EDS surface mapping

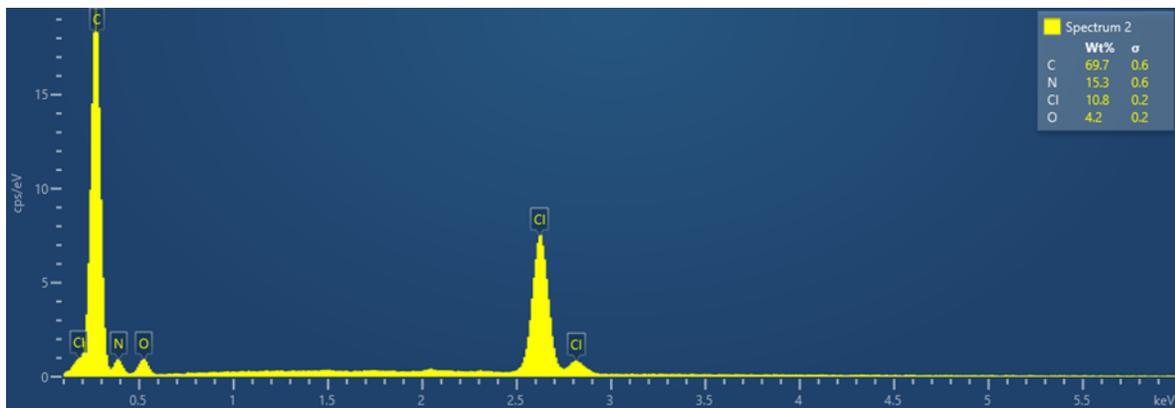


Figure S4. EDS mapping of synthesized Polyaniline

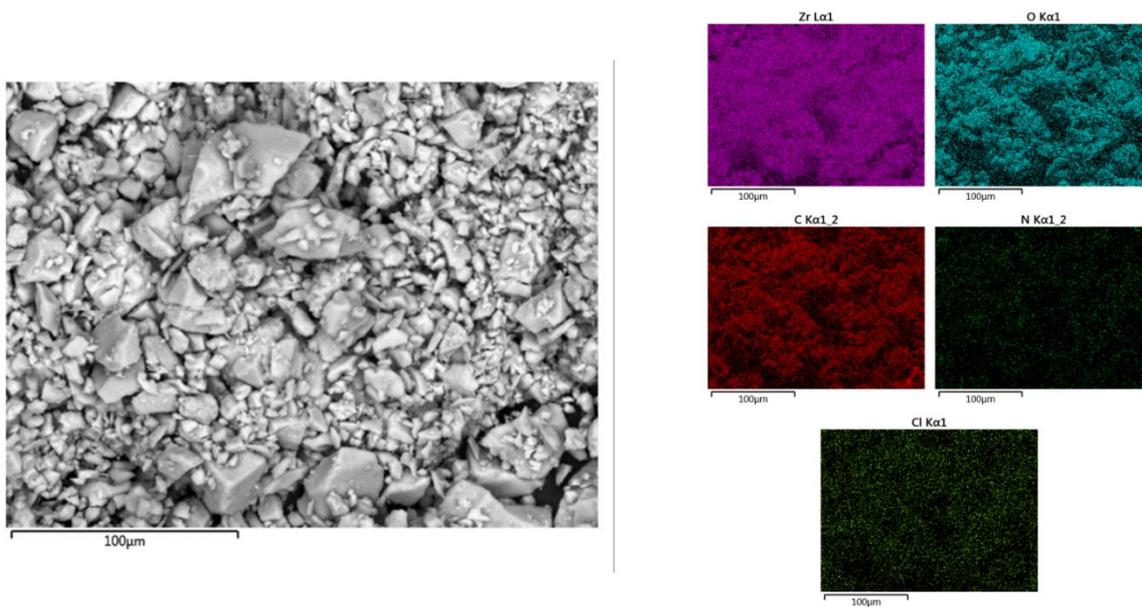


Figure S5. SEM image of d-MOF-808@PANI-15:1 and EDS surface mapping

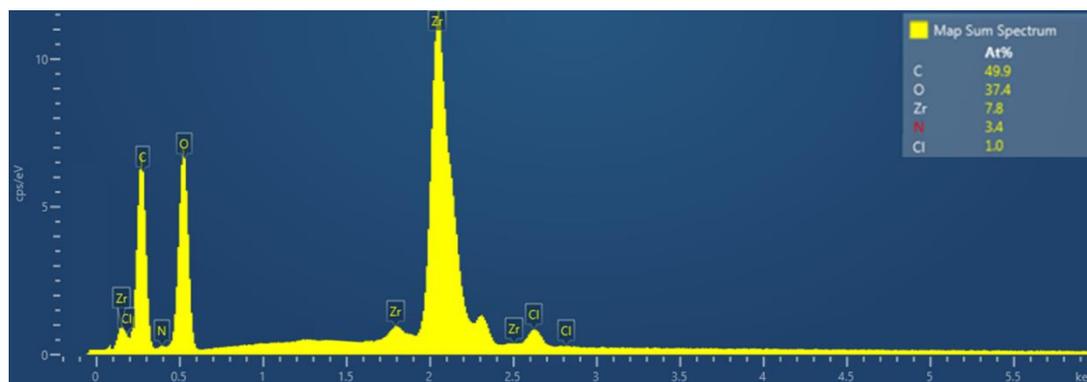


Figure S6. EDS d-MOF-808@PANI-15:1

d-MOF-808@PANI-30:1 micrograph, EDS and EDS surface mapping

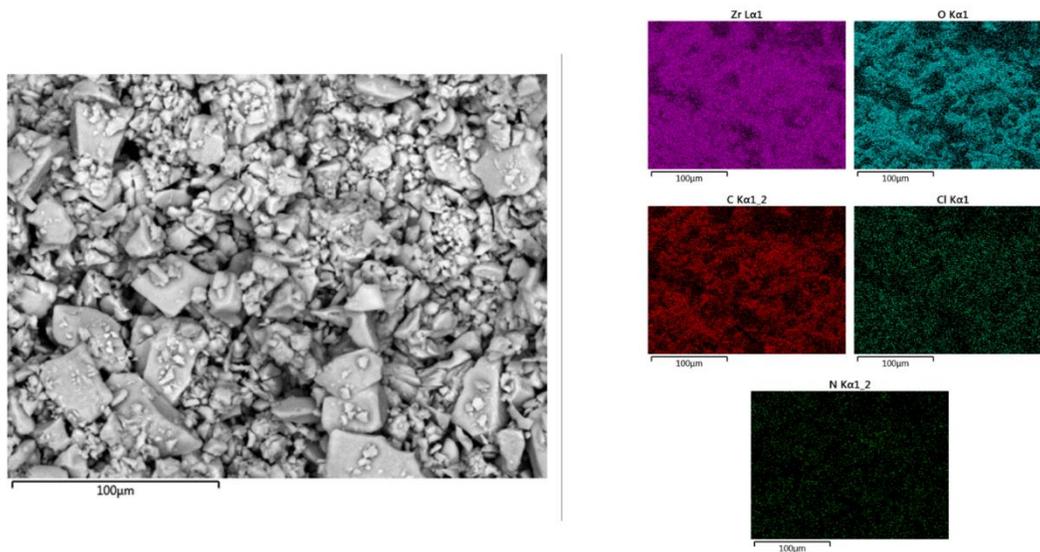


Figure S7. SEM image of d-MOF-808@PANI-30:1 and EDS surface mapping

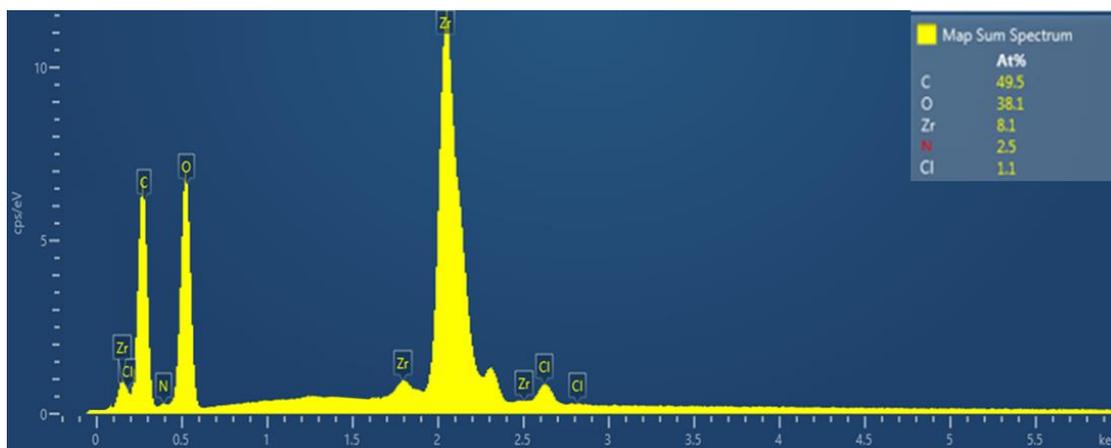


Figure S8. EDS d-MOF-808@PANI-30:1

d-MOF-808@PANI-60:1 micrograph, EDS and EDS surface mapping

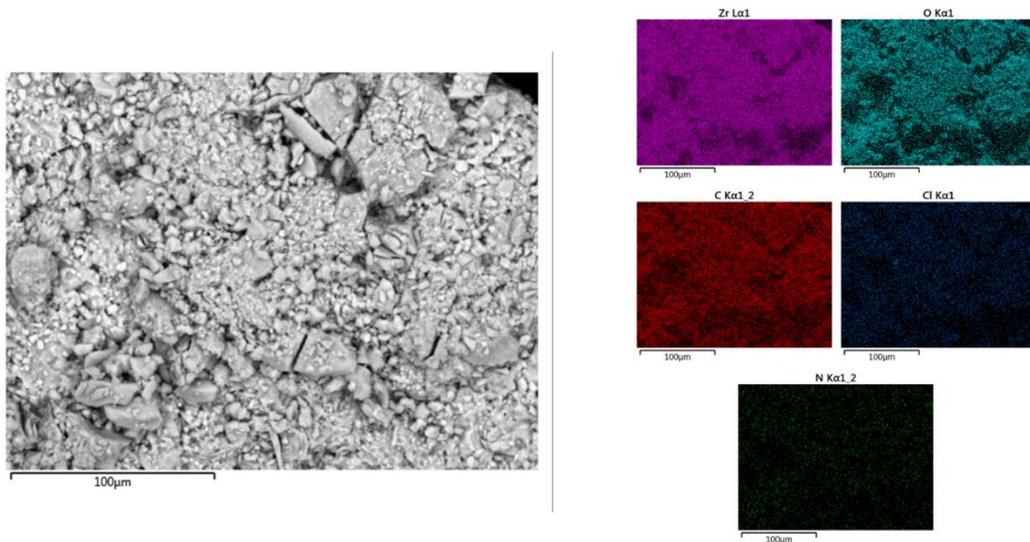


Figure S9. SEM image of d-MOF-808@PANI-60:1 and EDS surface mapping

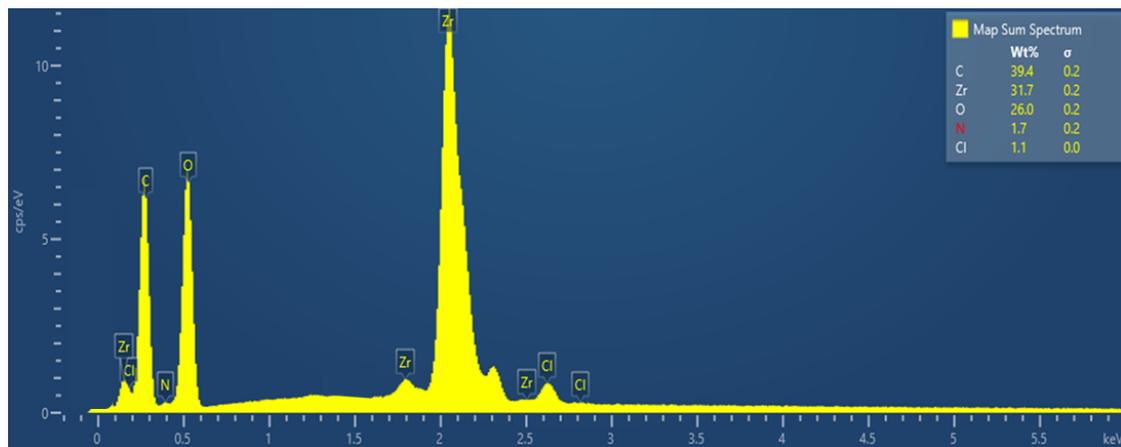


Figure S10. EDS d-MOF-808@PANI-60:1

2. Porosity and specific surface area

Figure S11 gives an idea about the porosity and show the N₂ adsorption/desorption isotherm of all materials. Each of them shows hysteresis loops, which belong to a typical type IV adsorption/desorption isotherm, demonstrating their heterogenous porosity architecture.

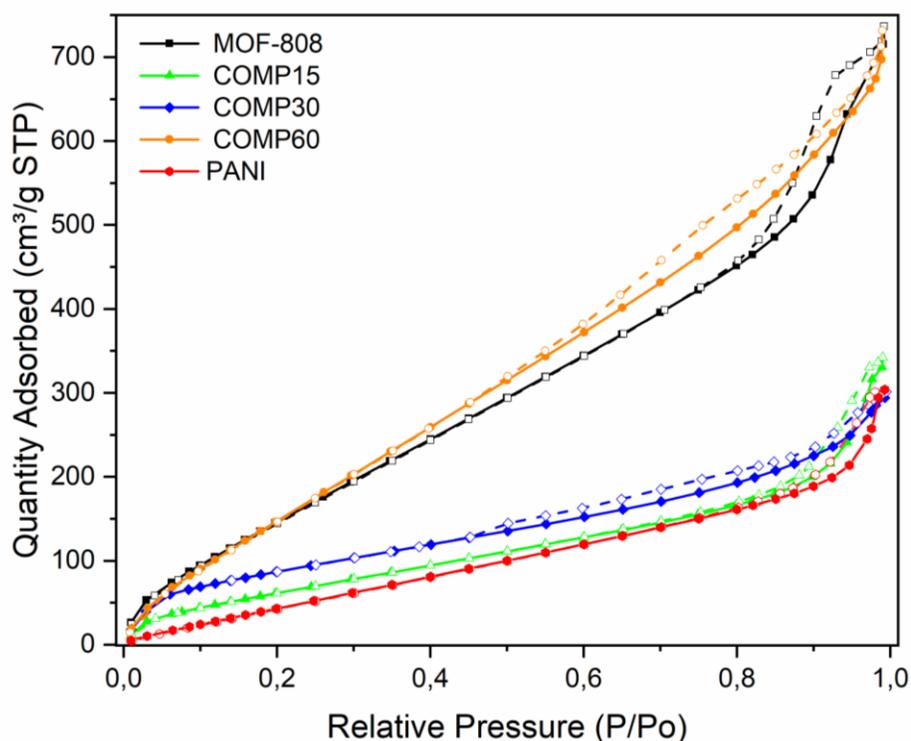


Figure S11. Isotherm adsorption for d-MOF-808, PANI and d-MOF-8.08@PANI-15:1, -30:1 and -60:1.

3. Supplementary electrochemical measurements

Figure S12 and S13 show the activation process of the electrode before performing the CV in 1M KOH electrolyte. Figure S14 and S15 demonstrate the impact of the activation process to the registered voltammograms of d-MOF-808@PANI-15:1 and d-MOF-808@PANI-30:1 respectively. Figure S16 gives the capacitances of all synthesized samples at different scan rates.

Figure S17 show the cycling performance of electrodes made from different synthesized materials. Figure S18 gives a summary of the capacitances of all synthesized materials at 100 mV s^{-1}

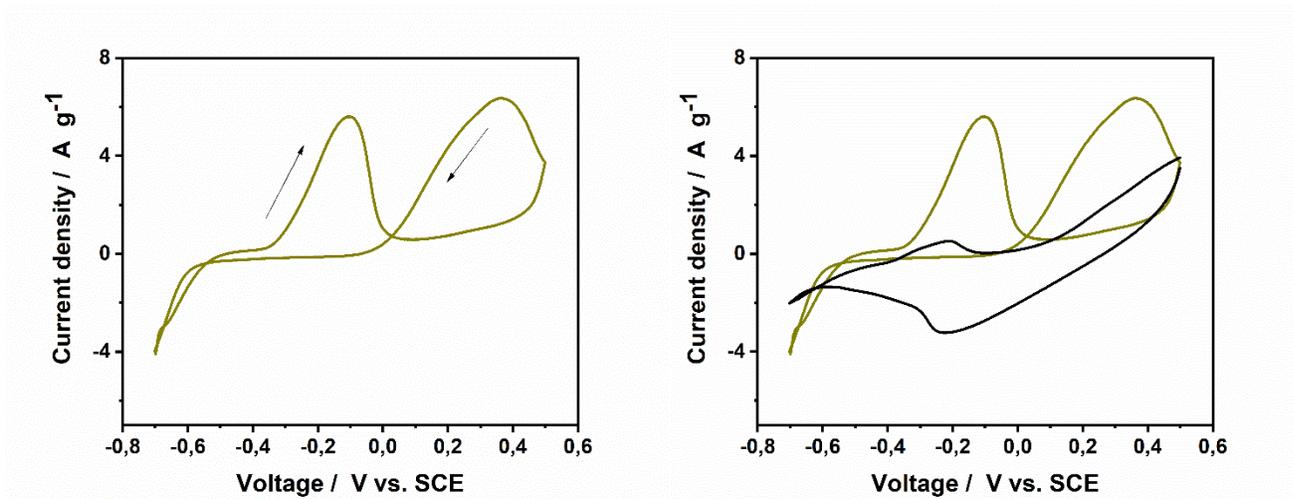


Figure S12. (Left) CV for PANI electrode at 10 mV s^{-1} in 1M HCl- 1st cycle (Right) CV for PANI electrode at 10 mV s^{-1} in 1M HCl_1st and 2nd cycle

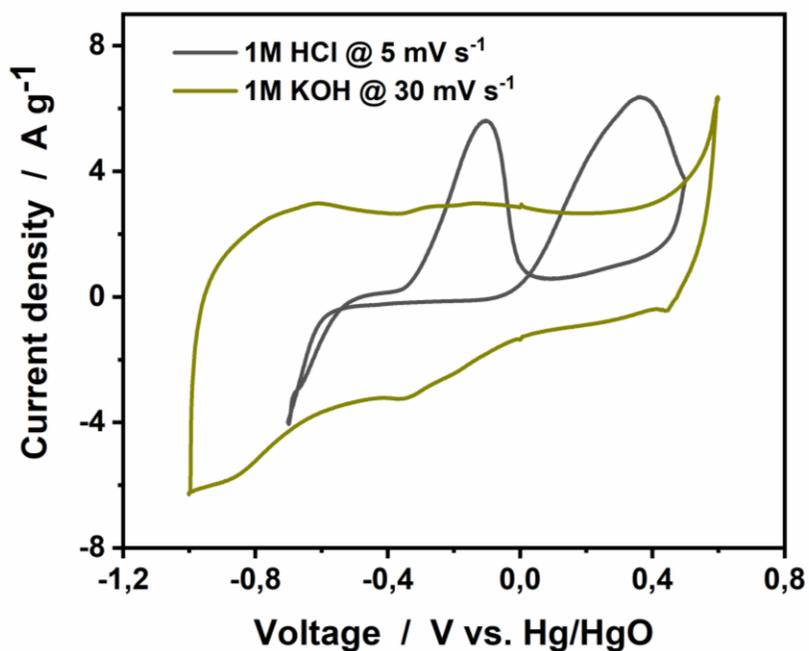
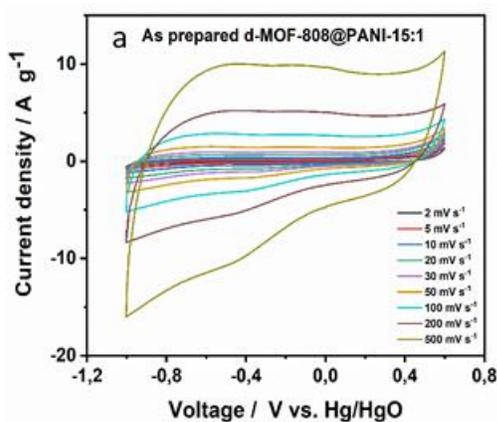
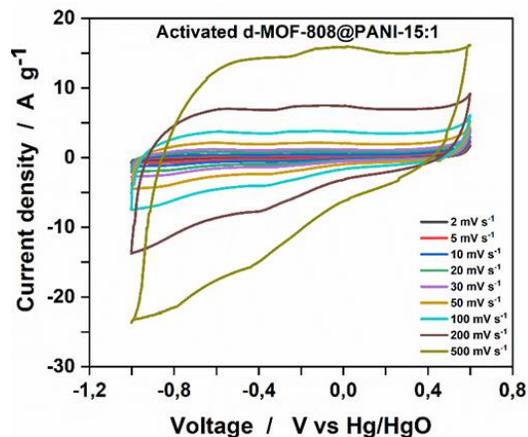


Figure S13. Comparison of the voltammograms recorded for the d-MOF-808@PANI-60:1 electrode at 5 mV s^{-1} in 1M HCl followed by second run at 30 mV s^{-1} 1M KOH electrolyte.

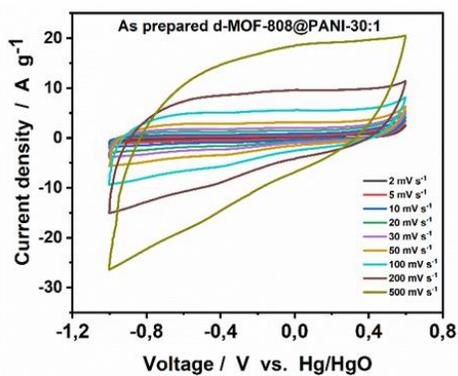


a

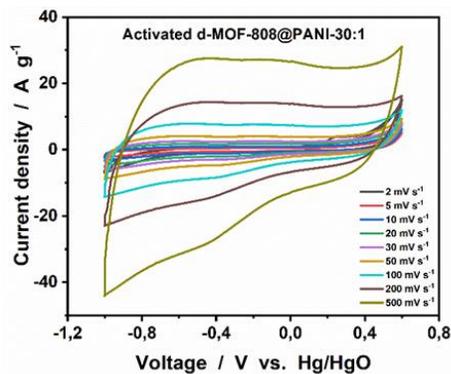


b

Figure S14. Voltammograms recorded for the d-MOF-808@PANI-15:1 electrode with varying scan rate in (a) 1M KOH electrolyte and (b) 1M KOH electrolyte following electropolymerization in 1M HCl



a



b

Figure S15. Voltammograms recorded for the d-MOF-808@PANI-30:1 electrode with varying scan rate in (a) 1M KOH electrolyte and (b) 1M KOH electrolyte following electropolymerization in 1M HCl

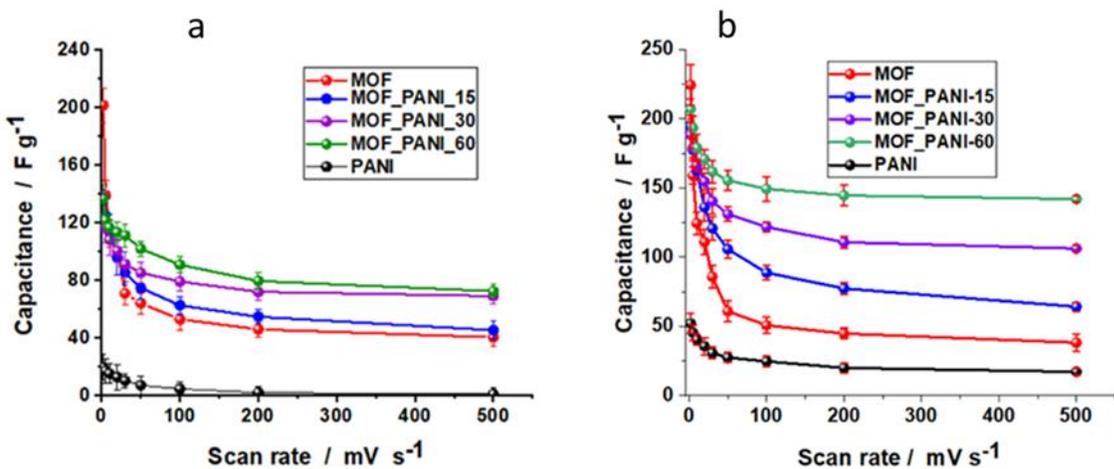


Figure S16. Calculated capacitance for the d-MOF-808, PANI, d-MOF-808@PANI-15:1, d-MOF-808@PANI-30:1 and d-MOF-808@PANI-60:1 with varying scan rate in 1M KOH electrolyte a) before activation b) after activation

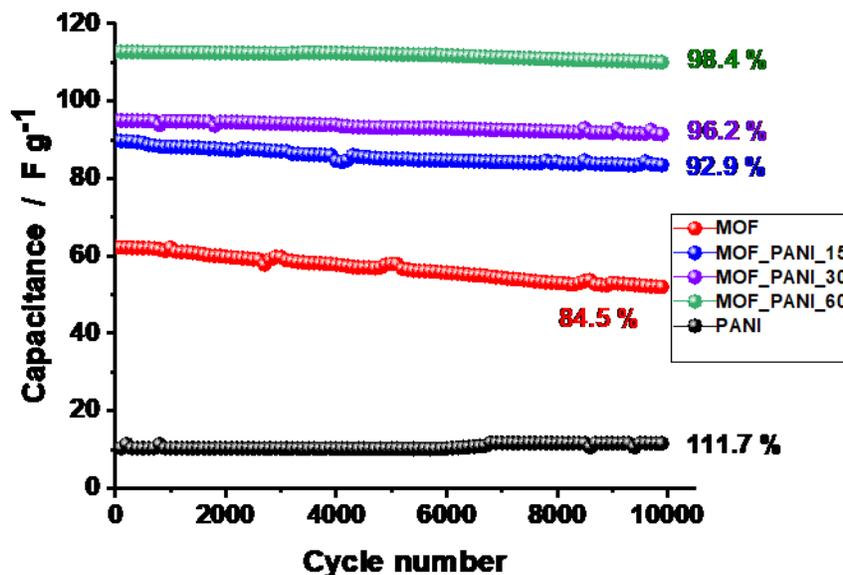


Figure S17. Comparison of the capacitance retention for the d-MOF-808, PANI, d-MOF-808@PANI-15, d-MOF-808@PANI-30 and d-MOF-808@PANI-60 at 30 mV s⁻¹ in 1M KOH electrolyte before electropolymerization.

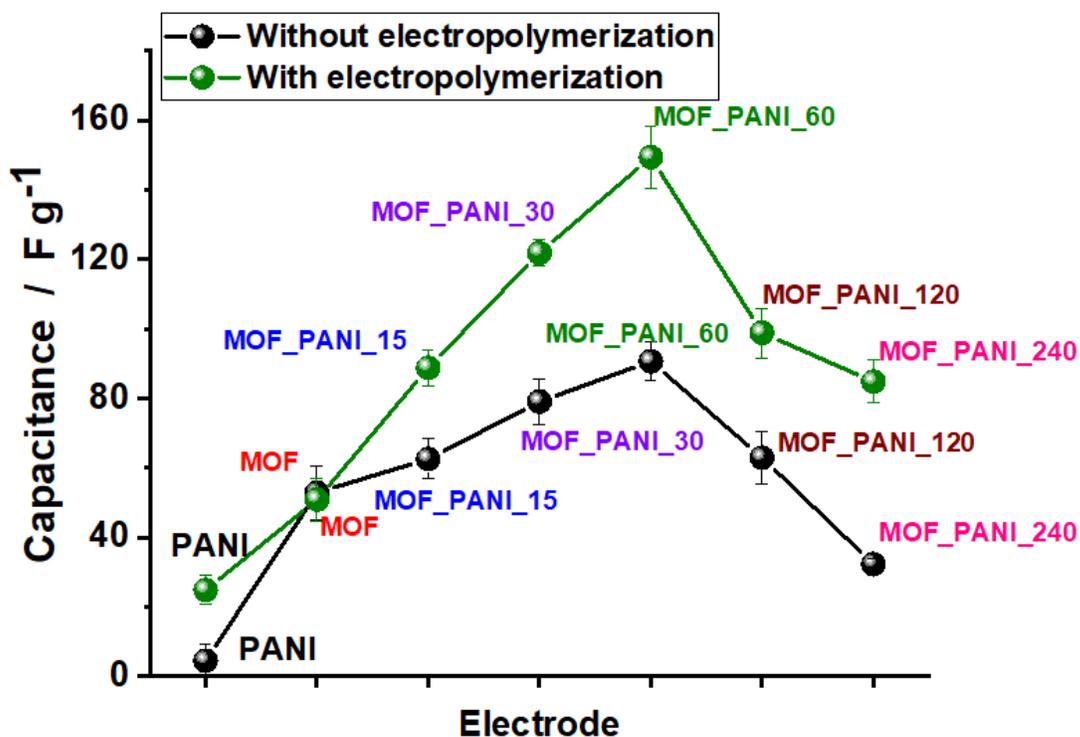


Figure S18. Trends in electrode composition and calculated capacitance for MOF_PANI electrodes at 100 mV s⁻¹ in 1M KOH electrolyte with/without electropolymerization

4. FTIR of electrodes after CV analysis

Figure S19 show the FTIR of d-MOF-808@PANI-60:1 after CV analysis in 1M HCl black curve, in KOH blue curve and one cycle in 1M HCl with 10K cycles in KOH the red curve. The FTIR spectra don't gives a significant change except some slight shifting in some pics.

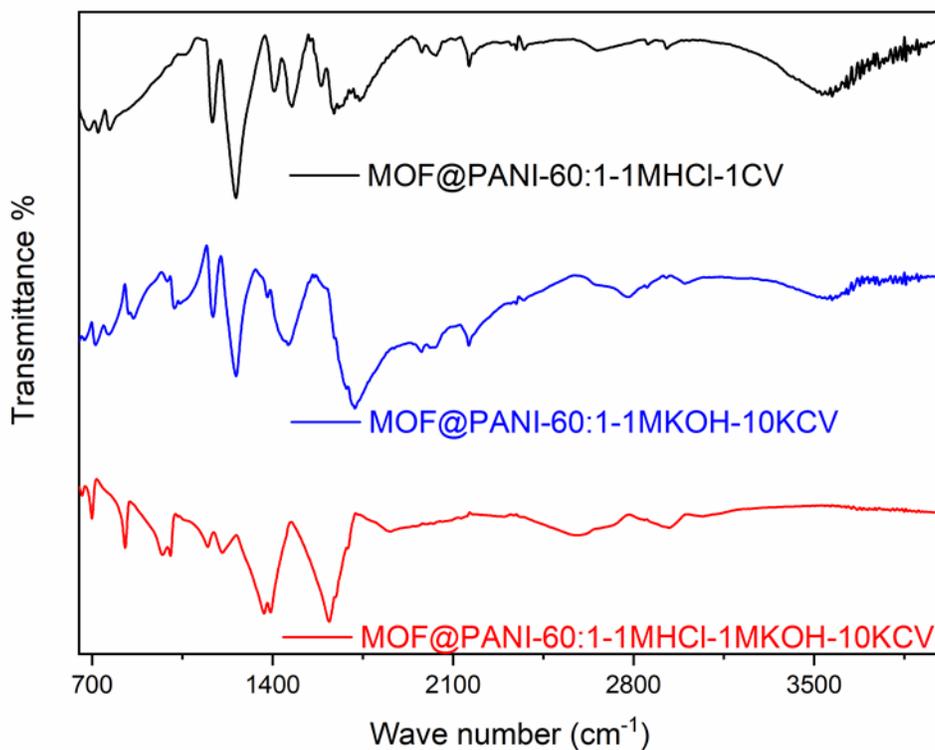


Figure S19. FT-IR of d-MOF-808@PANI-60:1 after cycling voltammetry.

5. Powder X-ray diffraction analysis of electrodes after CV analysis

Figures S20 show the patterns PXRD of d-MOF-808@PANI-60:1 after CV analysis in 1M HCl black curve, in KOH blue curve and one cycle in 1M HCl with 10K cycles in KOH the red curve. It seems that the crystalline structure was affected by the electrochemical process of charge transfer but the electrode still maintains the crystalline nature.

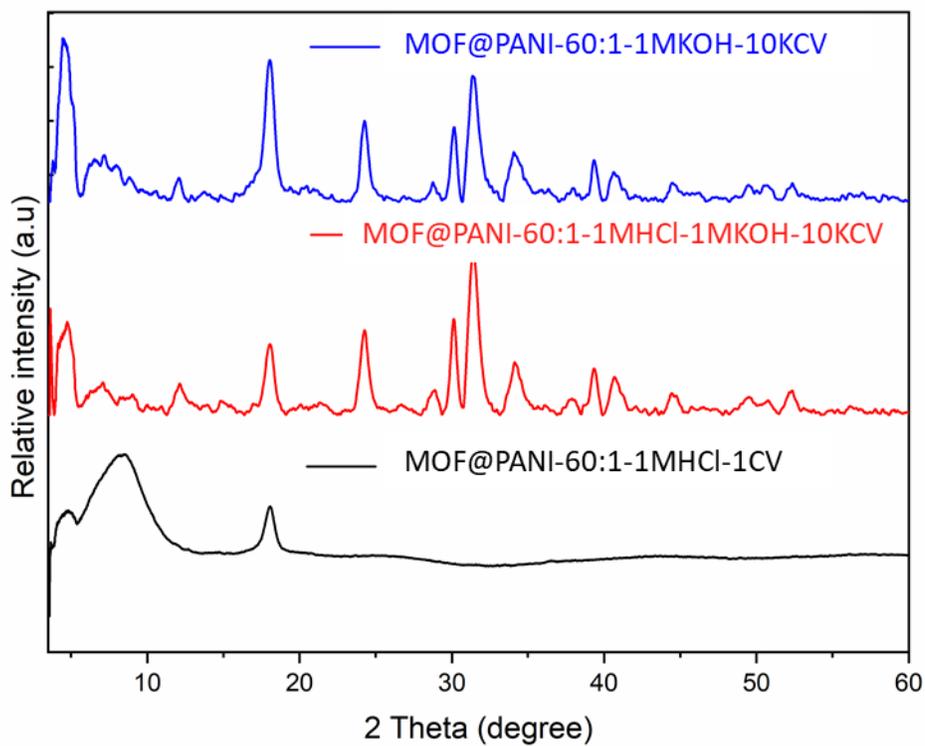


Figure S20. PXRD of d-MOF-8.08@PANI-60:1 after cycling voltammetry.

6. X-ray photoelectron spectroscopy

Figure S21 show the XPS analysis of four samples of the composite which gives idea about the surface chemical and the valence state of d-MOF-8.08@PANI-180:1, d-MOF-8.08@PANI-60:1, d-MOF-8.08@PANI-30:1 and d-MOF-8.08@PANI-15:1.

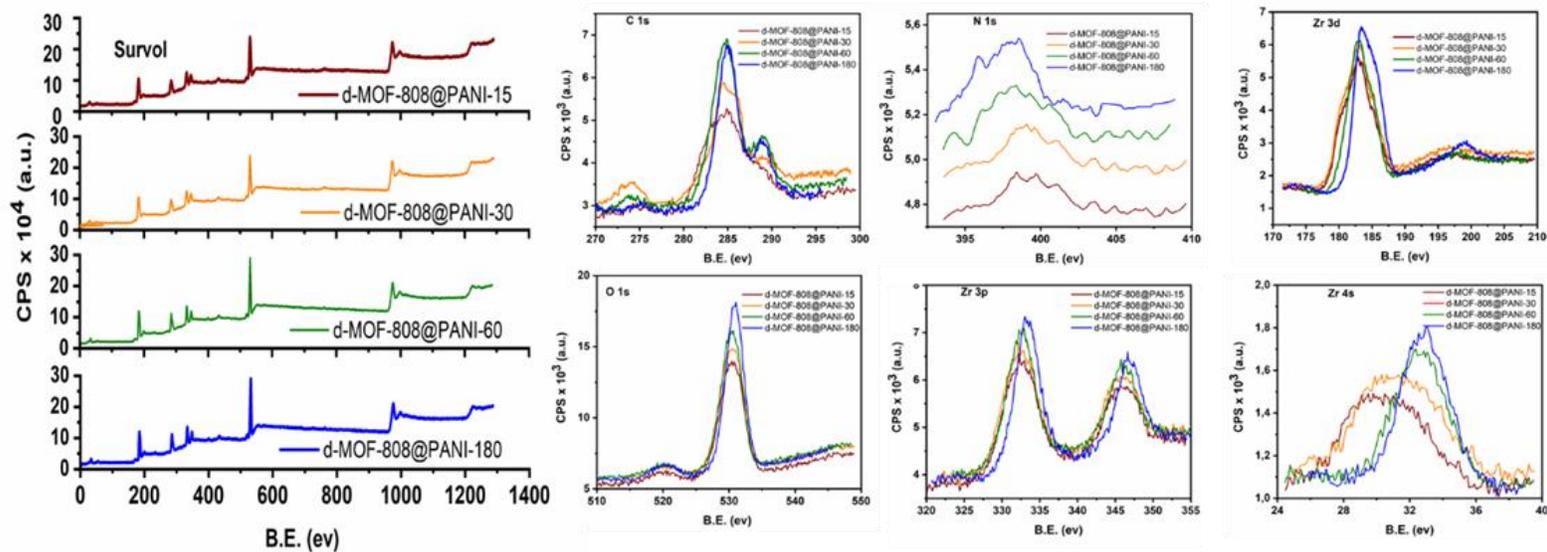


Figure S21. XPS analyses of d-MOF-808@PANI-X:1 samples.

7. Electronic conductivity of the various composite electrodes

Table S1 and figure S22 gives a summary of the conductivity of all synthesized samples

Table S1. Electronic conductivity of the various composite electrodes

Electrode composition	Conductivity (S m ⁻¹)
d-MOF-808	16.77 ± 2.1
d-MOF-808@PANI-240:1	53.8 ± 1.7
d-MOF-808@PANI-120:1	94.9 ± 5.6
d-MOF-808@PANI-60:1	142.2 ± 2.3
d-MOF-808@PANI-30:1	171.6 ± 4.1
d-MOF-808@PANI-15:1	201.1 ± 5.4
PANI	272.5 ± 6.8

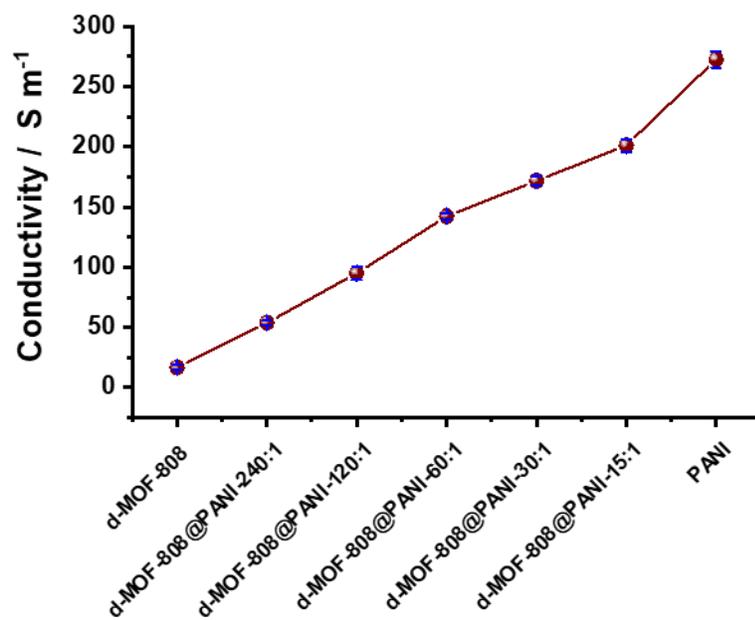


Figure S22. Electronic conductivity of the various composite electrodes

Table S2. Summary of various supercapacitor electrode materials.

Material	Capacitance	Capacitance retention/Cycle	Ref.
Carbonized Zn-MOF/polyaniline	477 F g ⁻¹	90% after 100 cycles	269
PANI/Cu-MOF	734 F g ⁻¹	98% after 4000 cycles	386
HKUST-1/PANI (HP)	270 F g ⁻¹	87% after 2000 cycles	387
PANI/Ni ₃ S ₂ /NF-100	487.5 mA h g ⁻¹	85.7% after 15000 cycles	388
PANI/UiO-66-NH ₂	14 mF cm ⁻²	79 % after 6000 cycles	389
ZIF-67@PANI	2497 F g ⁻¹	92.3% after 9000 cycles	390
Polyaniline	100–1530 F g ⁻¹	70 % after 1000 cycles	391
PANI/MIL-101	1197 F g ⁻¹	81% after 10,000 cycles	392
Co ₃ O ₄ -PANI@ZIF-8NPC		88.43% after 10,000 cycles	393
ZIF-9@PANI/NF	710 F g ⁻¹	90.1% after 50 000 cycles	394
d-MOF-8.08@PANI-60:1	188 F g ⁻¹	99,7 after 10000 cycles	Present work

Annexe 2

Informations

supplémentaires de

l'article II

Supporting Informations

Effect of Crystal Morphology on Electrochemical Performances of IRH-2 and IRH-2/PANI Composite for Supercapacitors Electrodes.

Najmeddine Ferhi^{†*}, Mohamed Essalhi[†], Ramzi Zarrougui^{††*}

[†]*Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.*

^{††}*Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada.*

*To whom correspondence should be addressed. E-mail:

Najmeddine.Ferhi@uqtr.ca

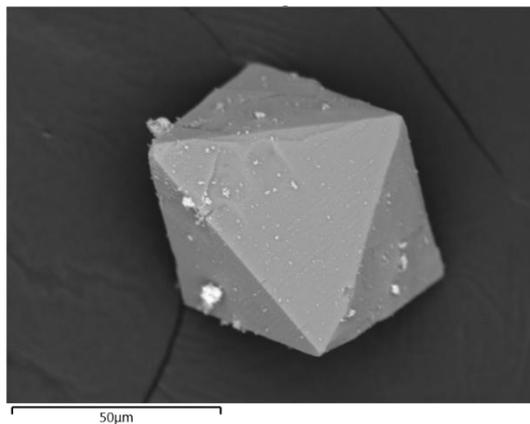
rzarroug@uqac.ca

Keywords: Metal-Organic Frameworks, PANI, Composite, longevity, Anisotropic Crystal Growth, Crystal Morphology, Supercapacitors Electrodes

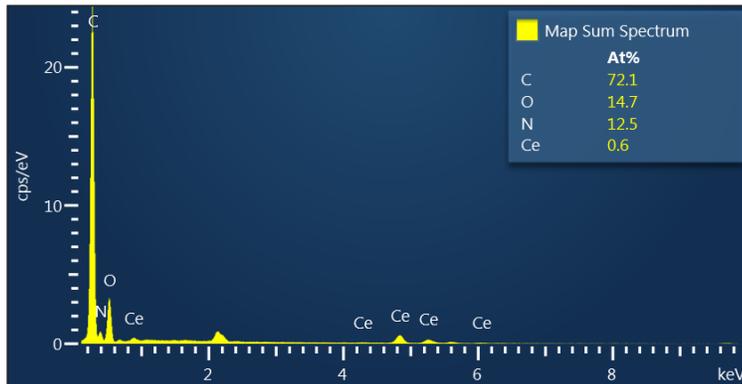
Table of illustrations:

<u>Figure S1. SEM and EDX mapping of IRH-2-O crystal</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Figure S2. SEM and EDX mapping of IRH-2-ESBP crystals.</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Figure S3. SEM and EDX mapping of synthesized PANI.</u>	5
<u>Figure S4. Micrograph of PANI in different magnifications.</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Figure S5. SEM and EDX mapping of IRH-2-O-PANI</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Figure S6. SEM and EDX mapping of IRH-2-ESBP-PANI</u>	Erreur ! Signet non défini.
<u>Figure S7. PXRD patterns of IRH-2, electrode of IRH-2-ESBP after cyclization, and IRH-2-O after cyclization.</u>	9
Figure S8. (a) XPS surveys curves, (b) C1s XPS spectra , (c) O1s XPS spectra, (d) N1s XPS spectra and (e) Ce3d5 XPS spectra of IRH-2-O and IRH-2-ESBP	9

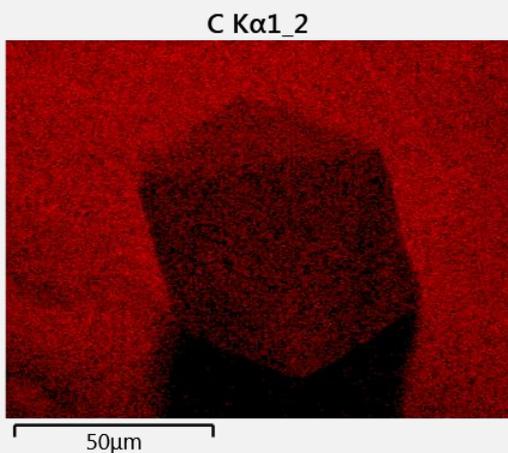
a



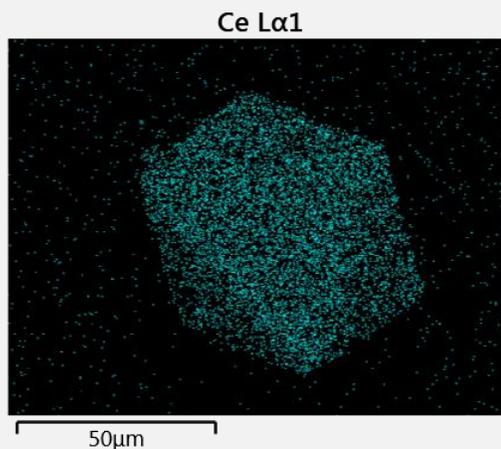
b



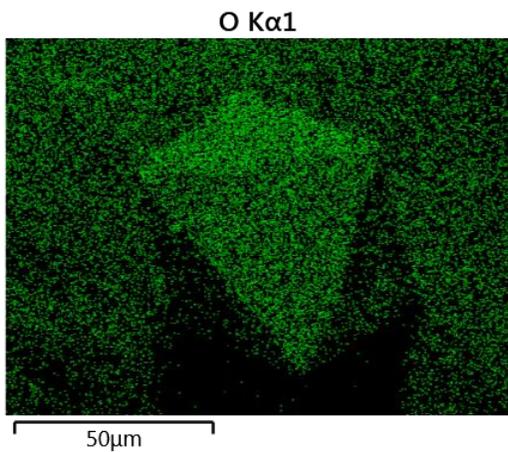
c



d



e



f

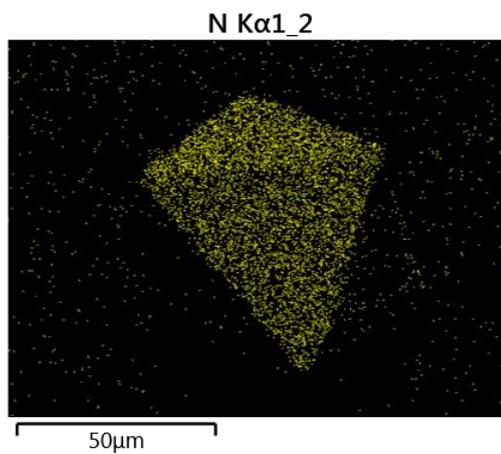
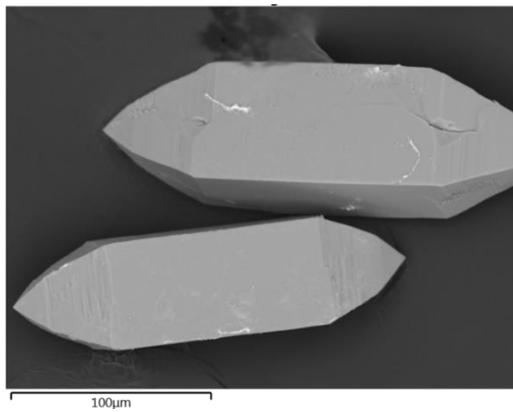
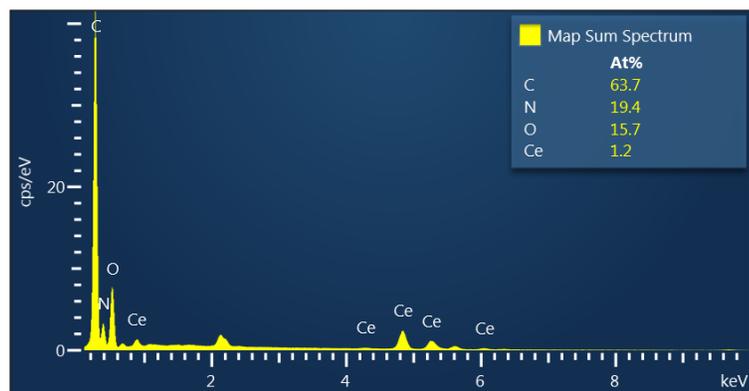


Figure S1. SEM and EDX mapping of IRH-2-O crystal

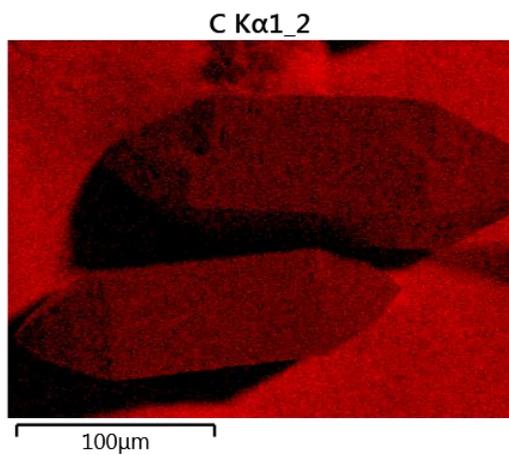
a



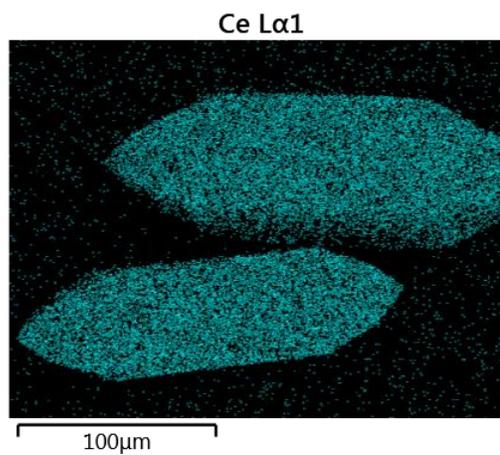
b



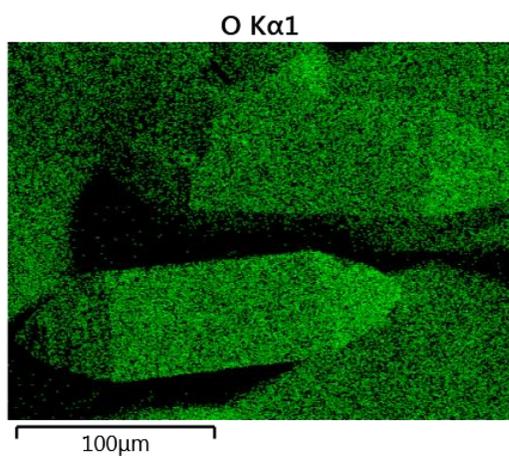
c



d



e



f

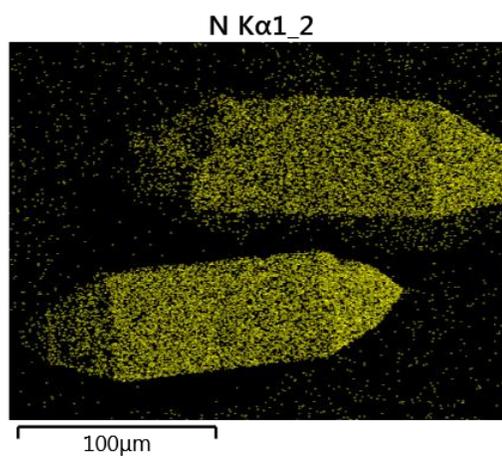
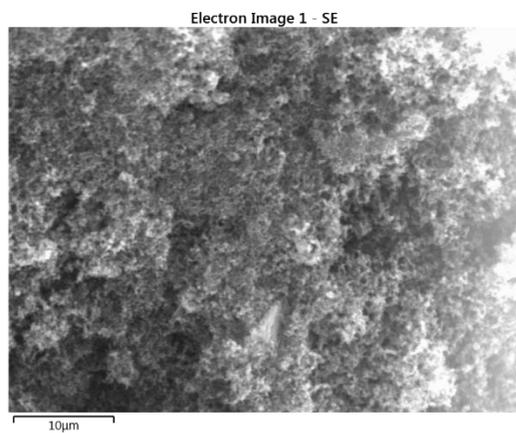
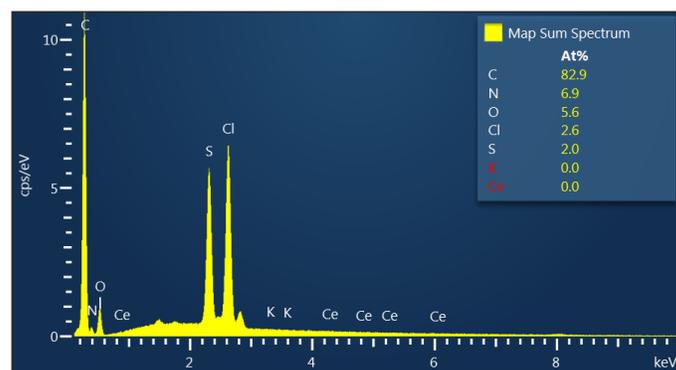


Figure S2. SEM and EDX mapping of IRH-2-ESBP crystals.

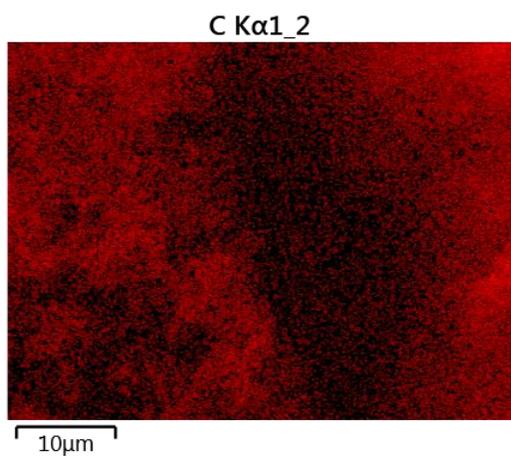
A



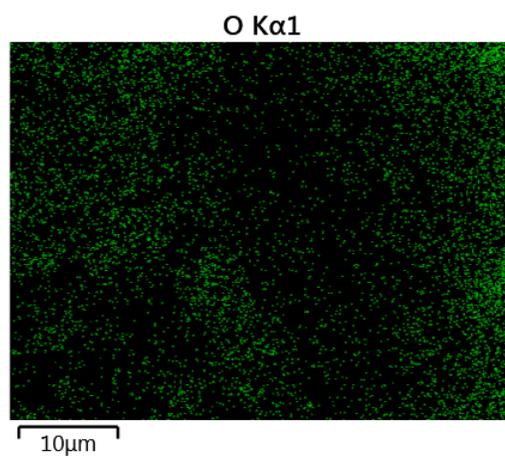
b



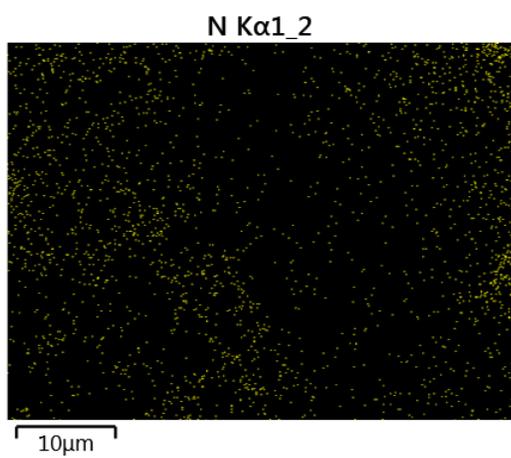
C



d



e



f

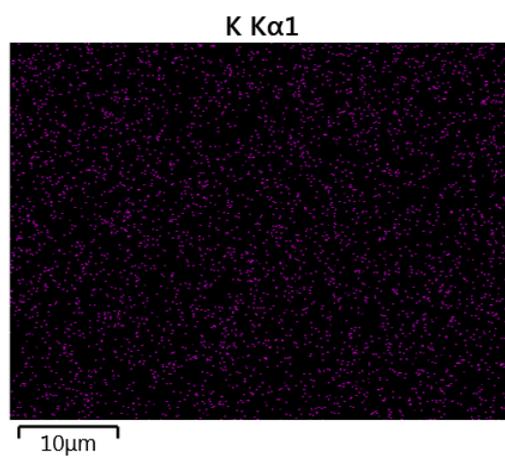


Figure S3. SEM and EDX mapping of synthesized PANI.

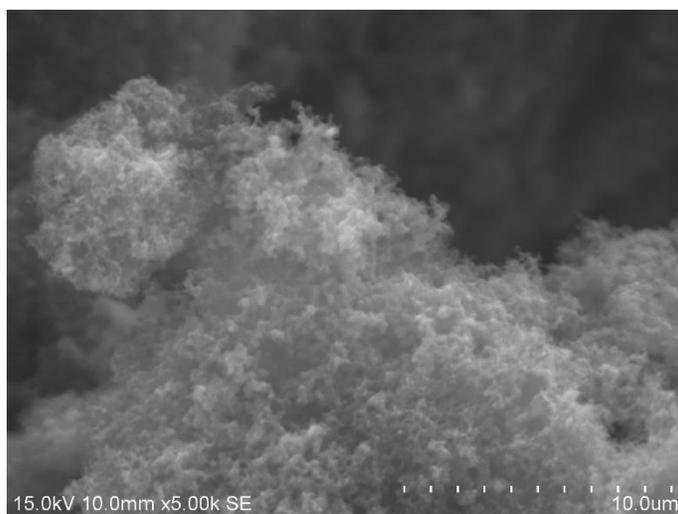
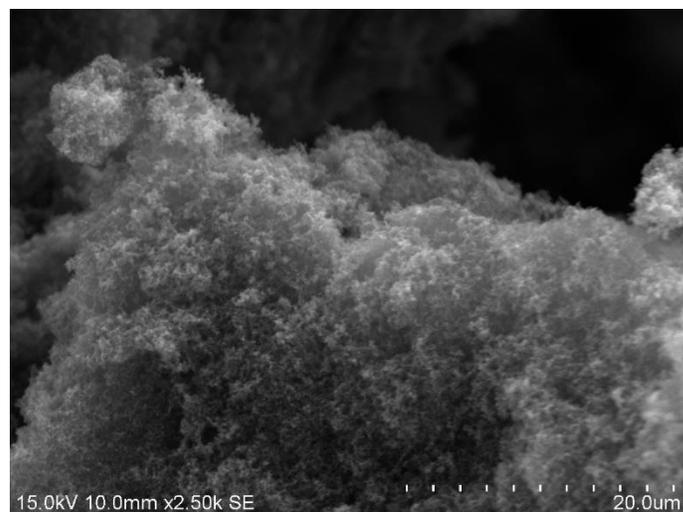
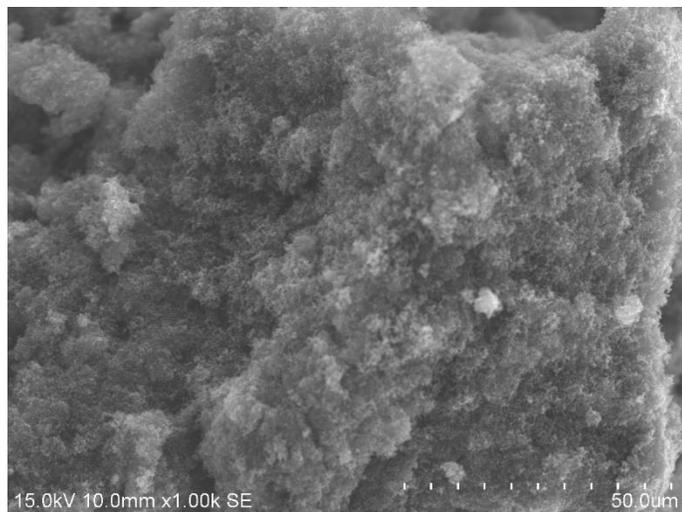
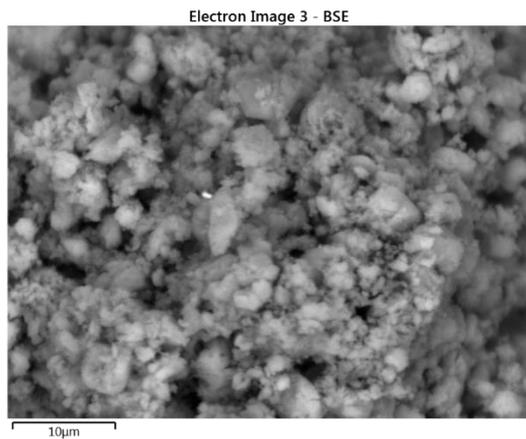
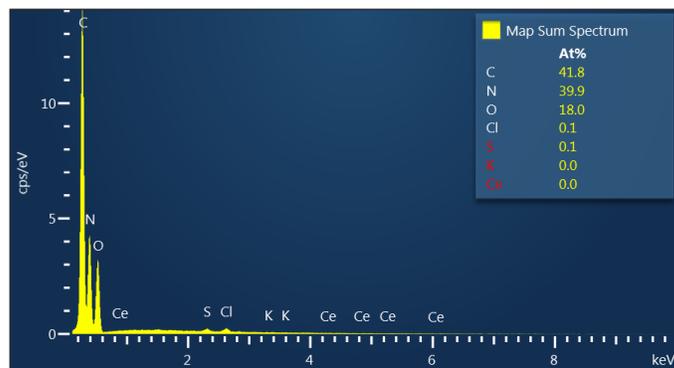


Figure S4. Micrograph of PANI in different magnifications.

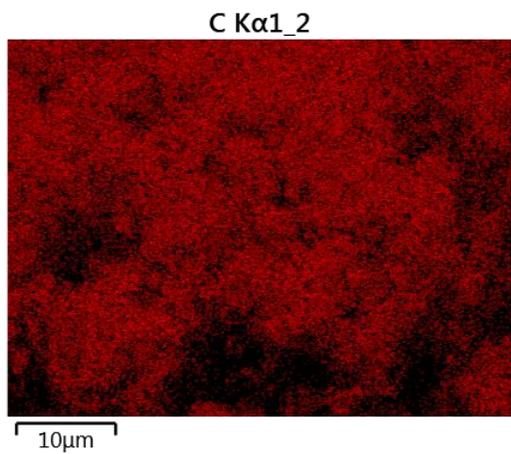
a



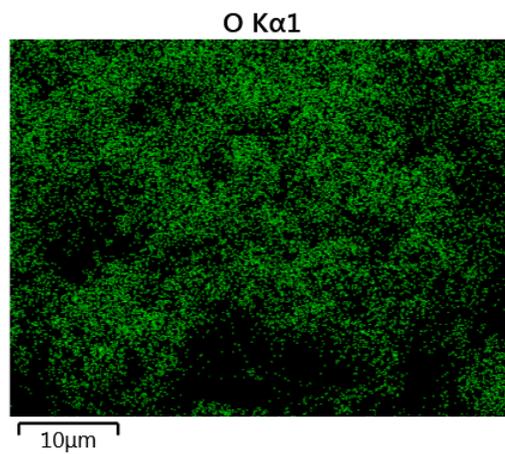
B



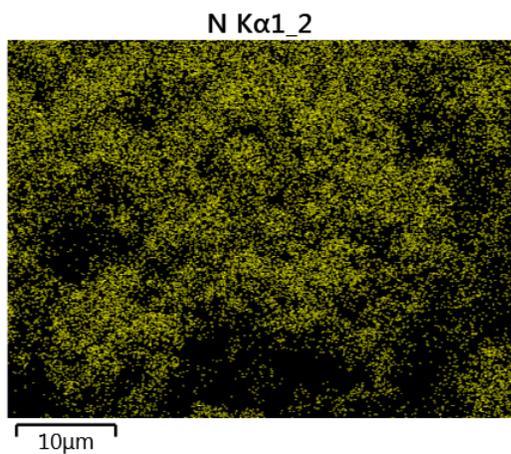
c



d



e



f

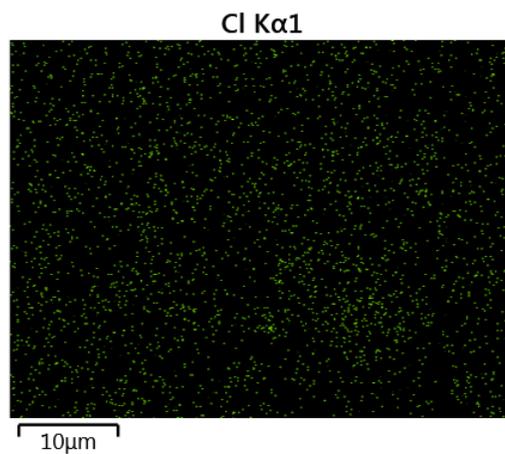
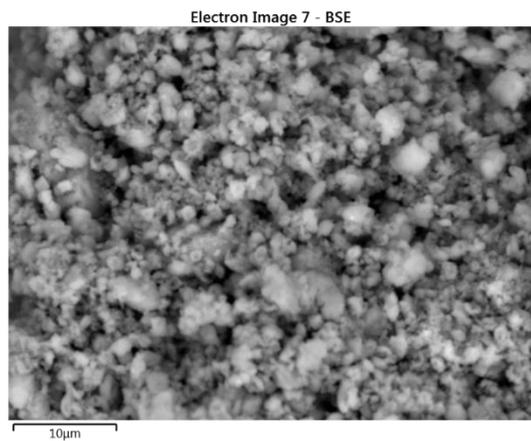
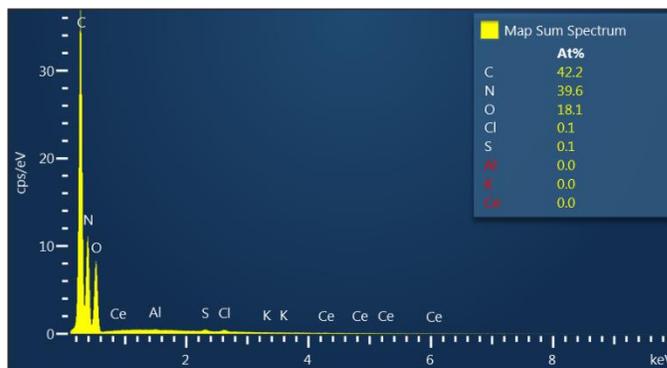


Figure S5. SEM and EDX mapping of IRH-2-O-PANI

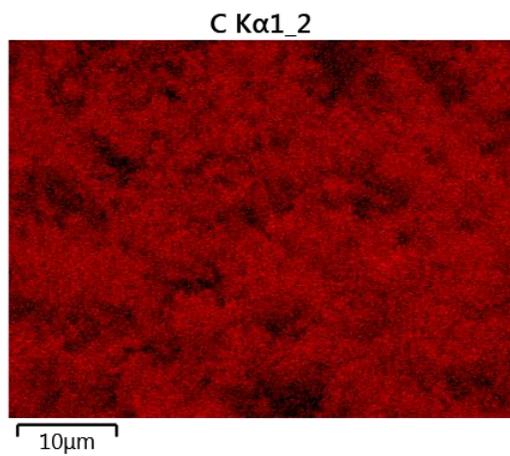
a



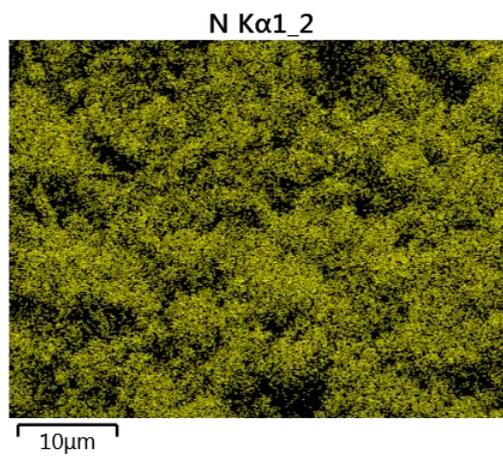
B



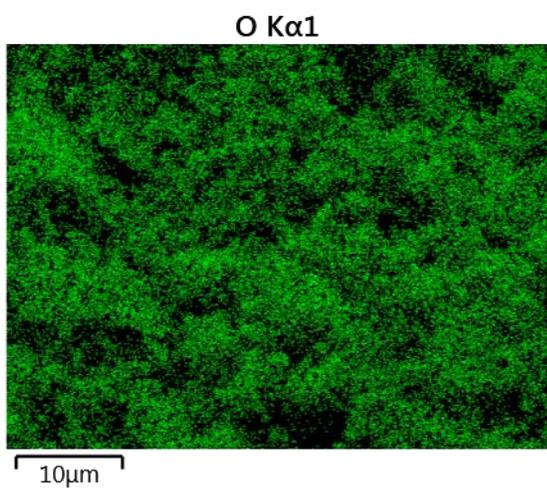
c



d



e



f

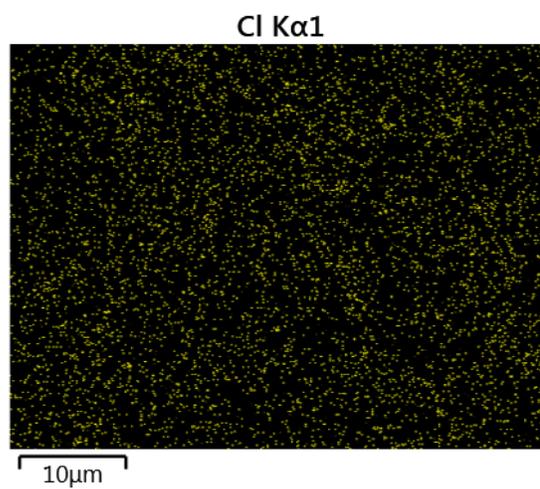


Figure S6. SEM and EDX mapping of IRH-2-ESBP-PANI

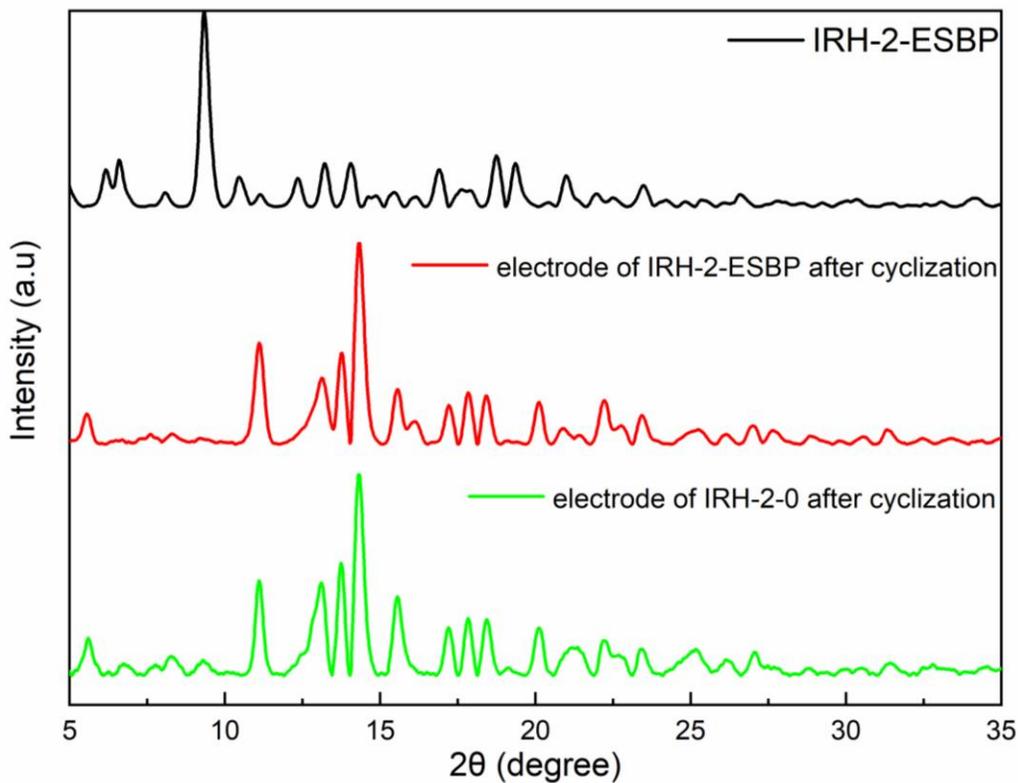


Figure S7. PXRD patterns of IRH-2, electrodes of IRH-2-ESBP after cyclization, and IRH-2-O after cyclization.

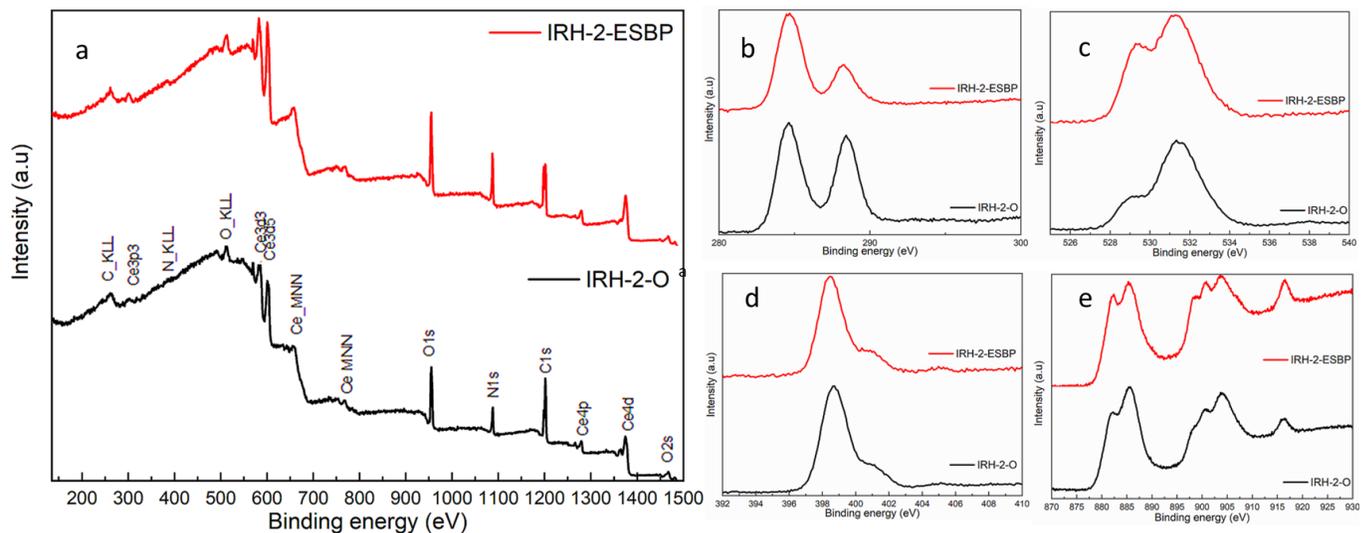


Figure S8. (a) XPS surveys curves, (b) C1s XPS spectra, (c) O1s XPS spectra, (d) N1s XPS spectra and (e) Ce3d XPS spectra of IRH-2-O and IRH-2-ESBP

Annexe 3

Informations

supplémentaires de

l'article III

Enhanced Electrochemical Performance in Supercapacitors through Cu-Cy Based Metal-Organic Framework Electrodes.

Najmeddine Ferhi[†], Mohamed Essalhi[†], Ramzi Zarrougui^{††}

[†]*Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada.*

^{††}*Département des sciences fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC G7H 2B1, Canada.*

*To whom correspondence should be addressed. E-mail:

Najmeddine.Ferhi@uqtr.ca

rzarroug@uqac.ca

Keywords: Metal-Organic Frameworks, longevity

<u>Figure SI1. Cu-Cy crystals micrograph at different magnification</u>	238
<u>Figure SI2. Hole view micrograph of Cu-Cy crystals</u>	239
<u>Figure SI3. EDX mapping of Cu-Cy crystals</u>	239
<u>Figure SI4.EDX cartography of Cu-Cy Crystals</u>	240
<u>FigureSI5. EDX carthography Mapping of Cu-Cy crystals</u>	241
<u>Figure SI6. Cu-Cy nickel foam supprted electrode hole view micrograph</u>	242
<u>Figure SI7. EDX mapping of Cu-Cy nickel foam supprted electrode</u>	243
<u>Figure SI8. Cu-Cy nickel foam supprted electrode cartography map</u>	244
<u>Figure SI9. EDX carthography Mapping of Cu-Cy nickel foam supprted electrode</u>	245
<u>Figure SI10. Cu-Cy nickel foam supprted electrode micrograph at different magnification</u>	246
<u>Figure SI11.Xps spectrum of Cu-Cy Crystals</u>	248

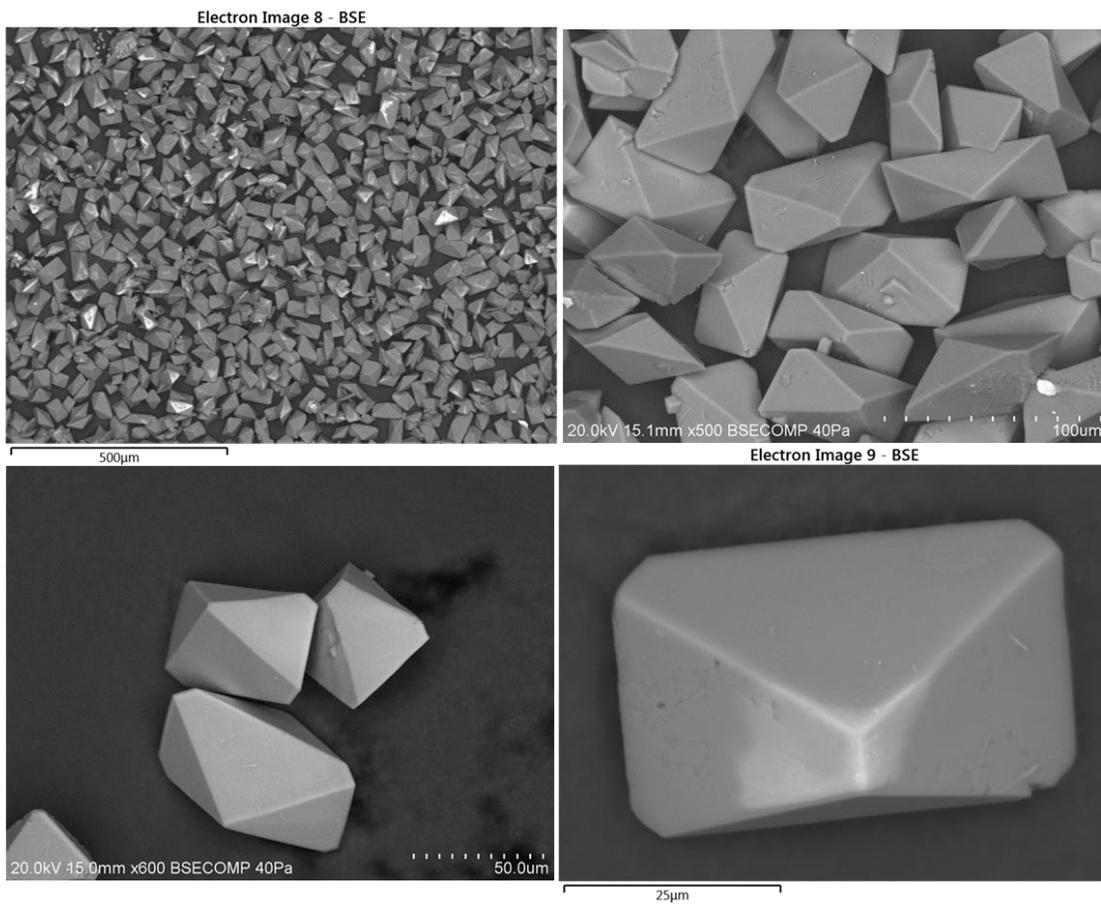


Figure S11. Cu-Cy crystals micrograph at different magnification

Electron Image 8 - BSE

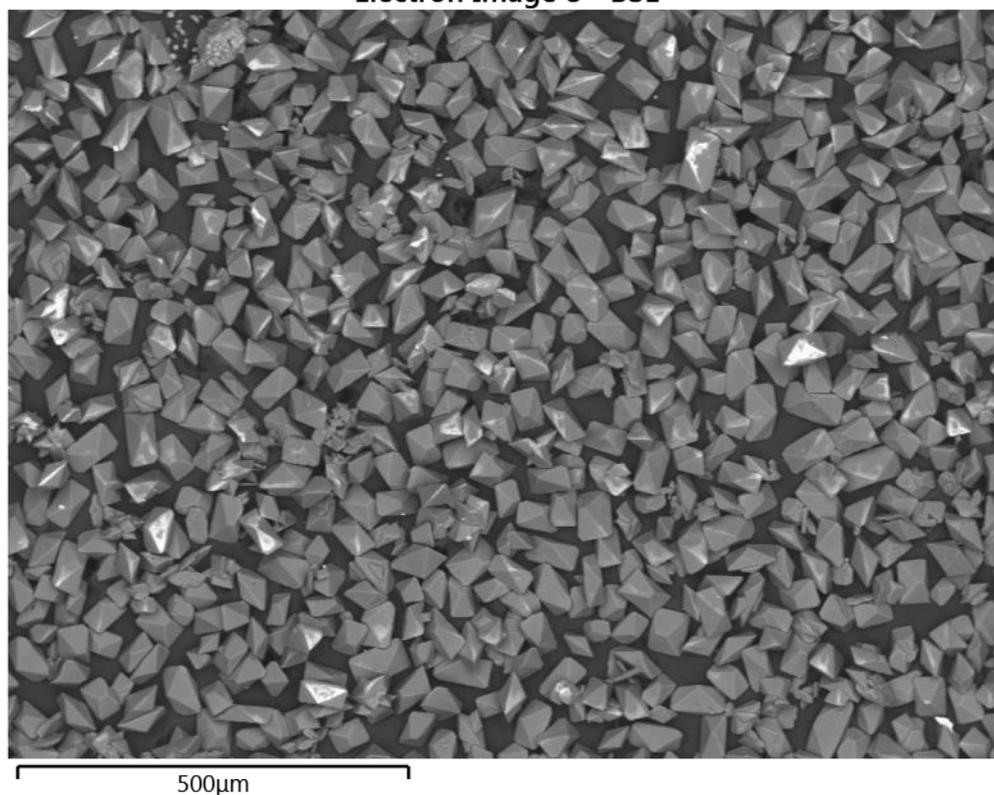


Figure SI2. Hole view micrograph of Cu-Cy crystals

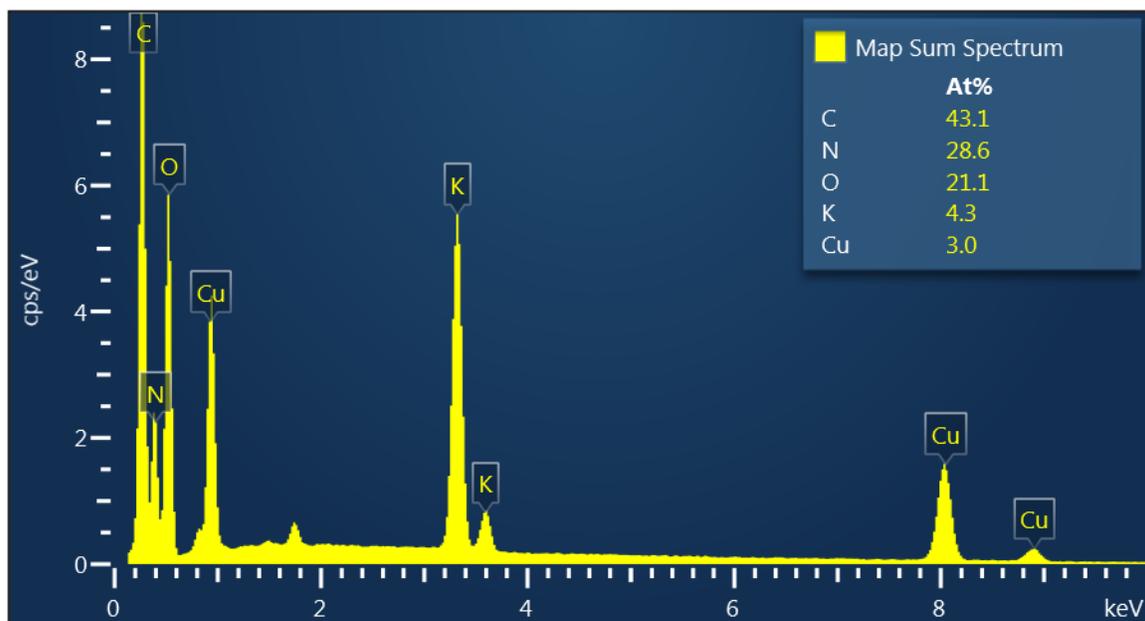


Figure SI3. EDX mapping of Cu-Cy crystals

EDS Layered Image 7

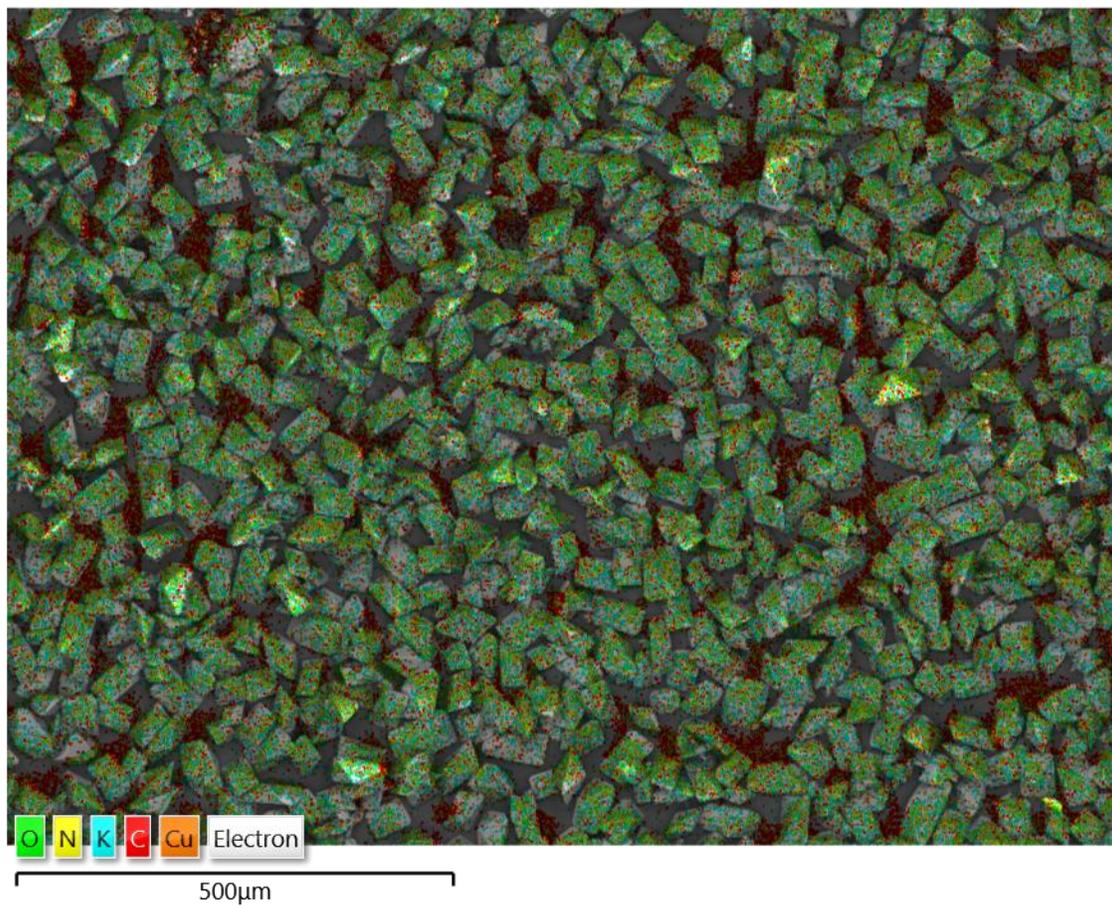
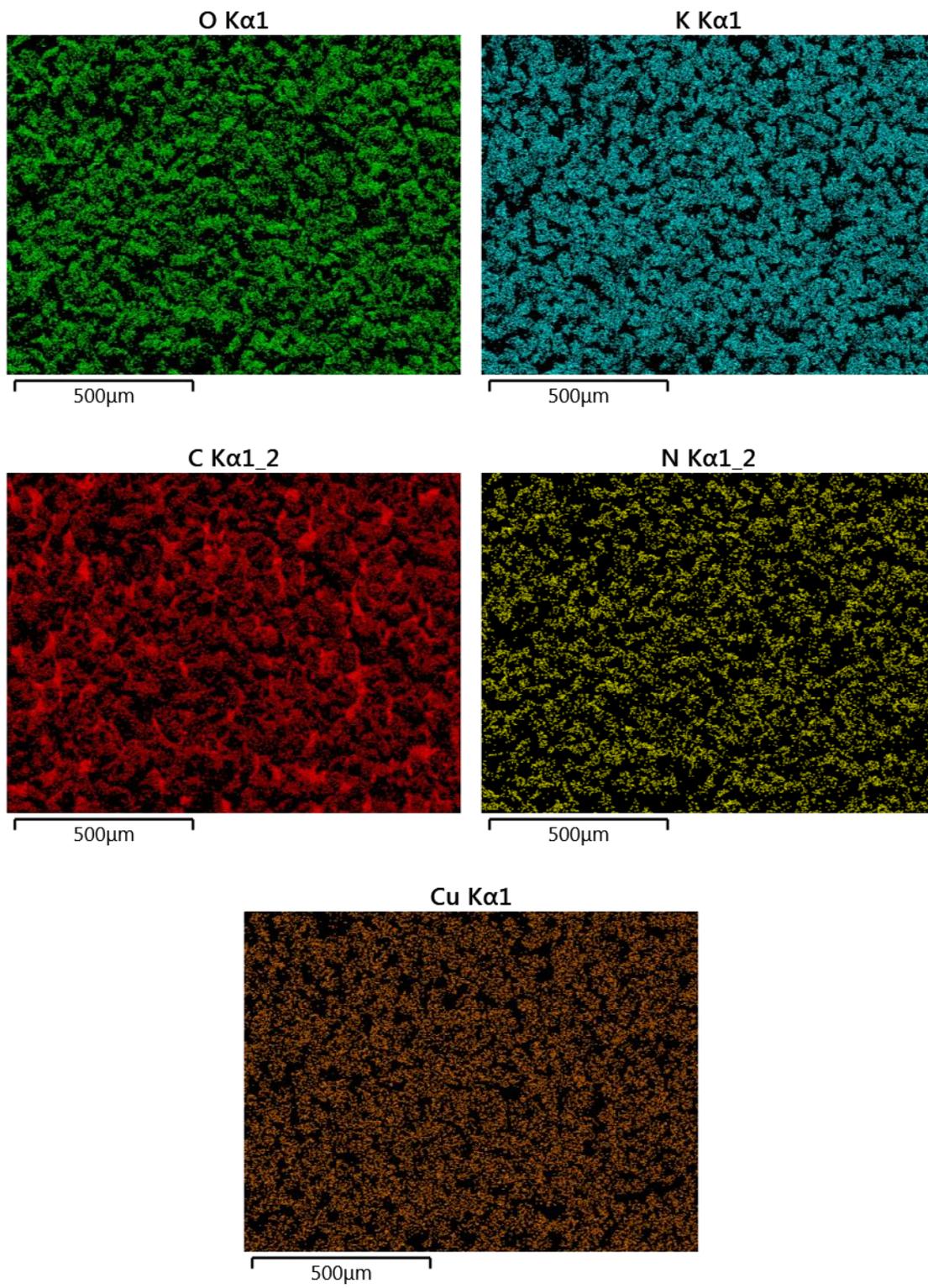


Figure SI4.EDX cartography of Cu-Cy Crystals



FigureSI5. EDX cartography Mapping of Cu-Cy crystals

Electron Image 1 - BSE

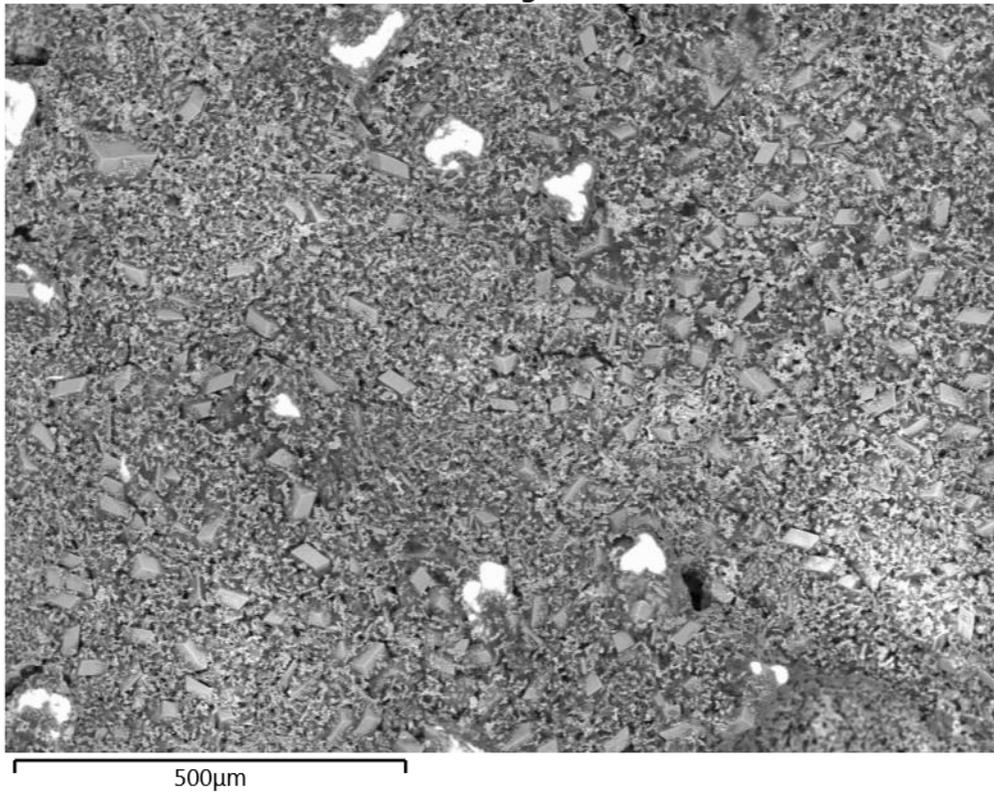


Figure SI6. Cu-Cy nickel foam supported electrode hole view micrograph

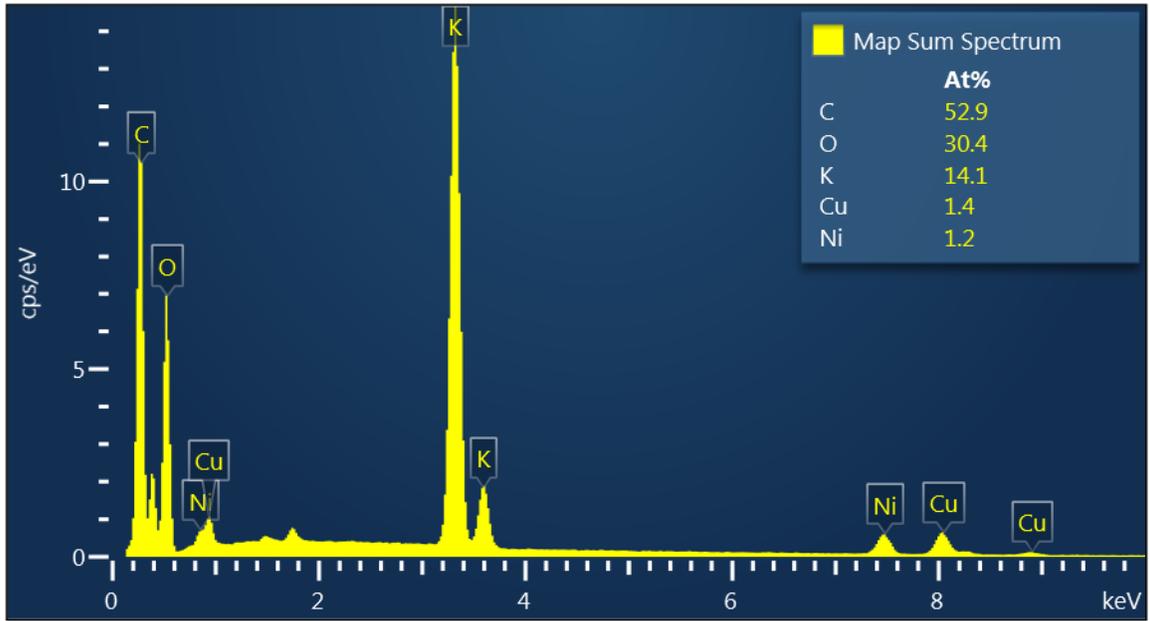


Figure SI7. EDX mapping of Cu-Cy nickel foam supported electrode

EDS Layered Image 1

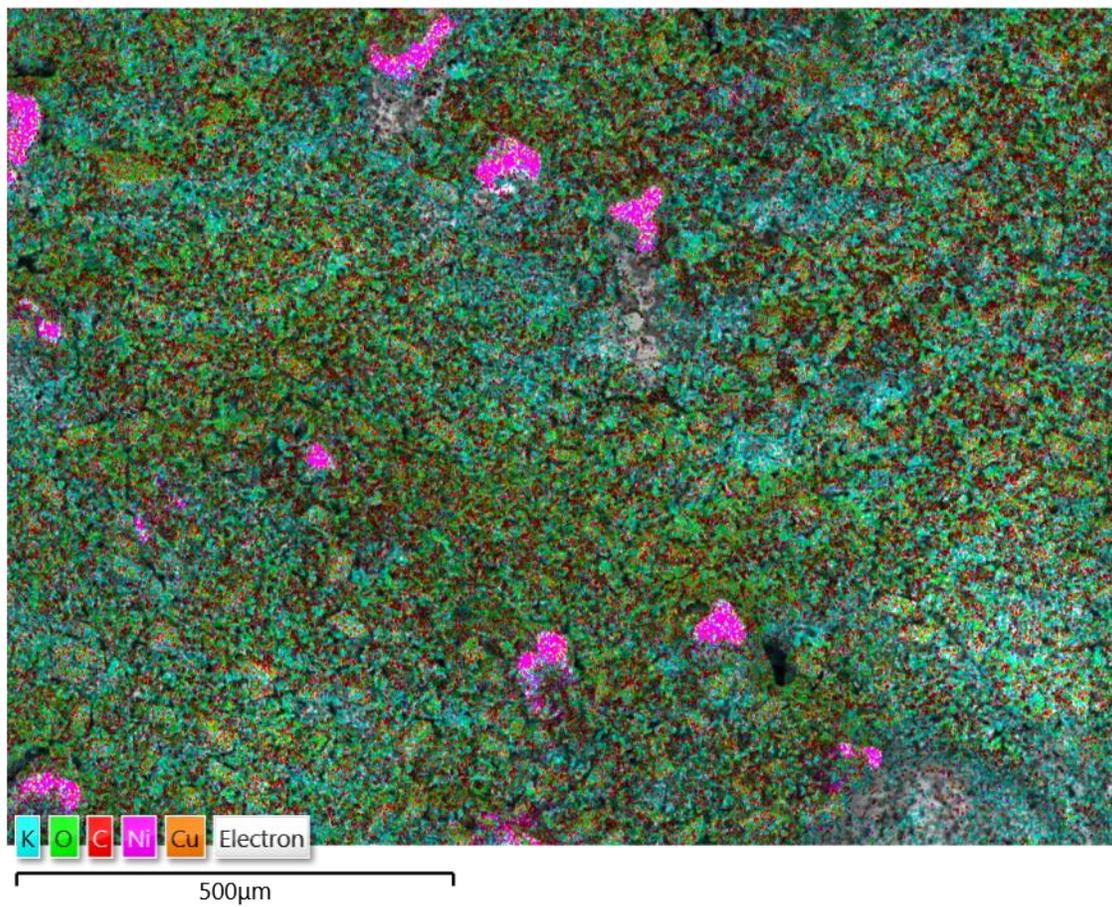


Figure SI8. Cu-Cy nickel foam supported electrode cartography map

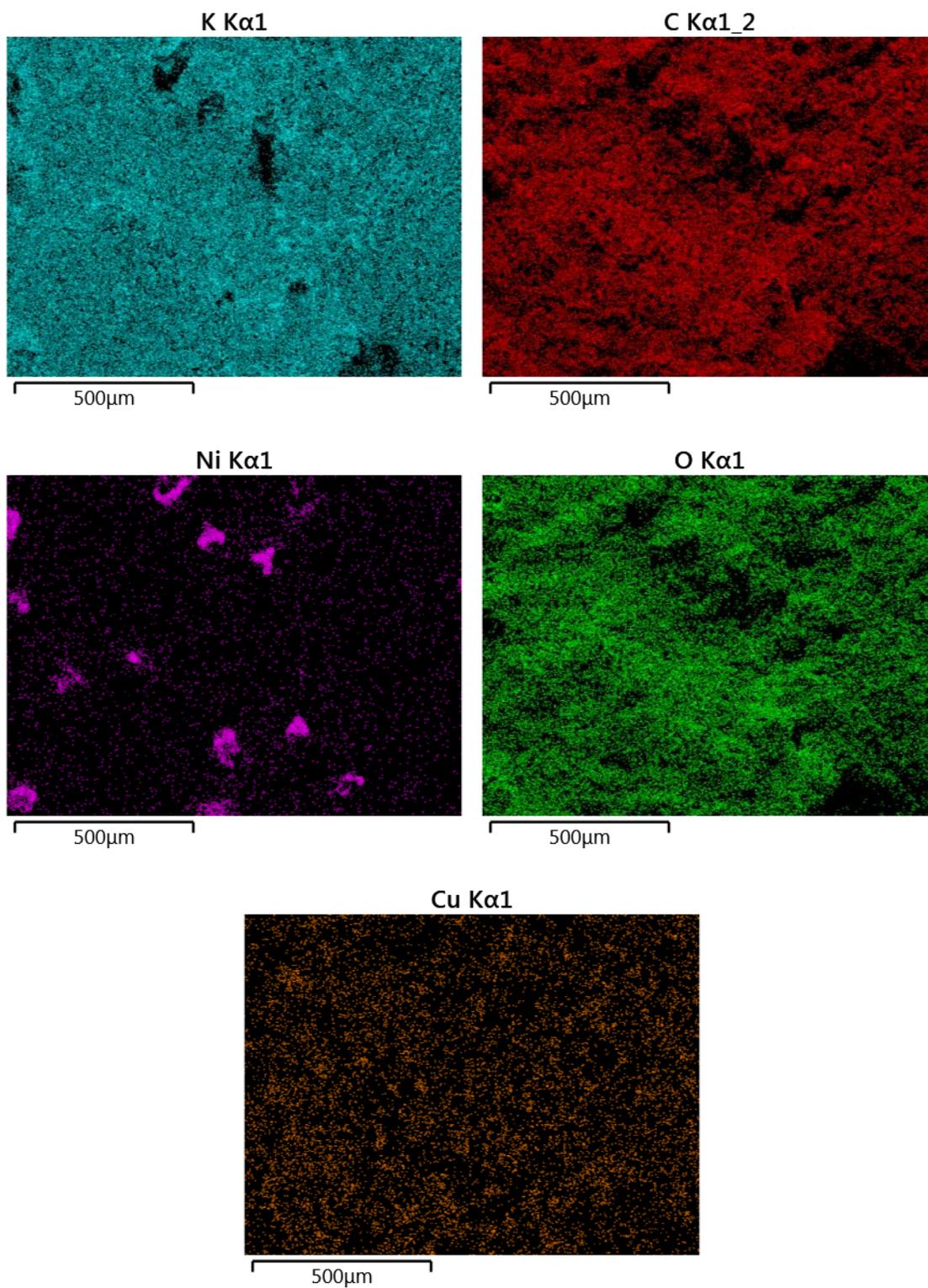


Figure SI9. EDX cartography Mapping of Cu-Cy nickel foam supported electrode

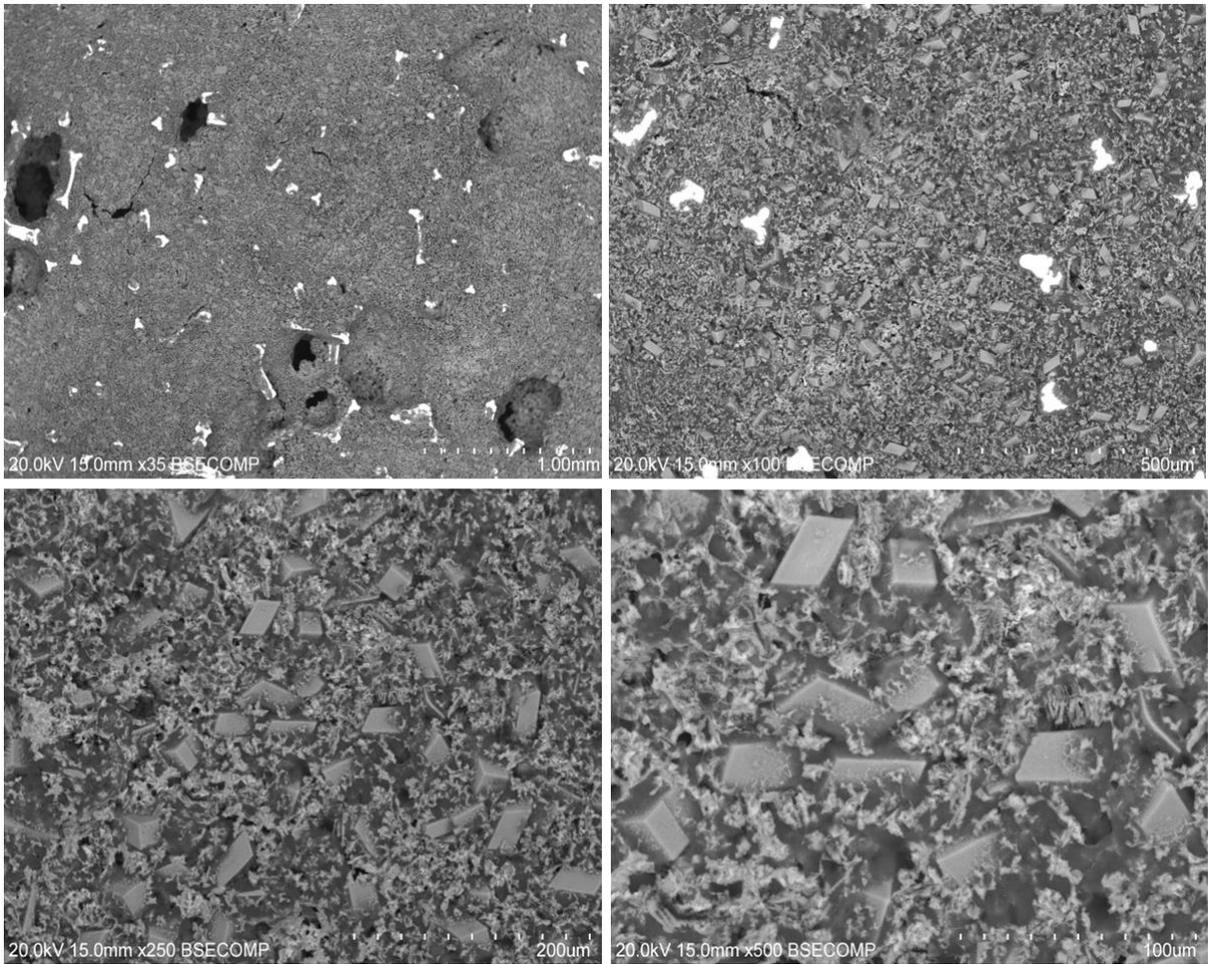


Figure SI10. Cu-Cy nickel foam supported electrode micrograph at different magnification

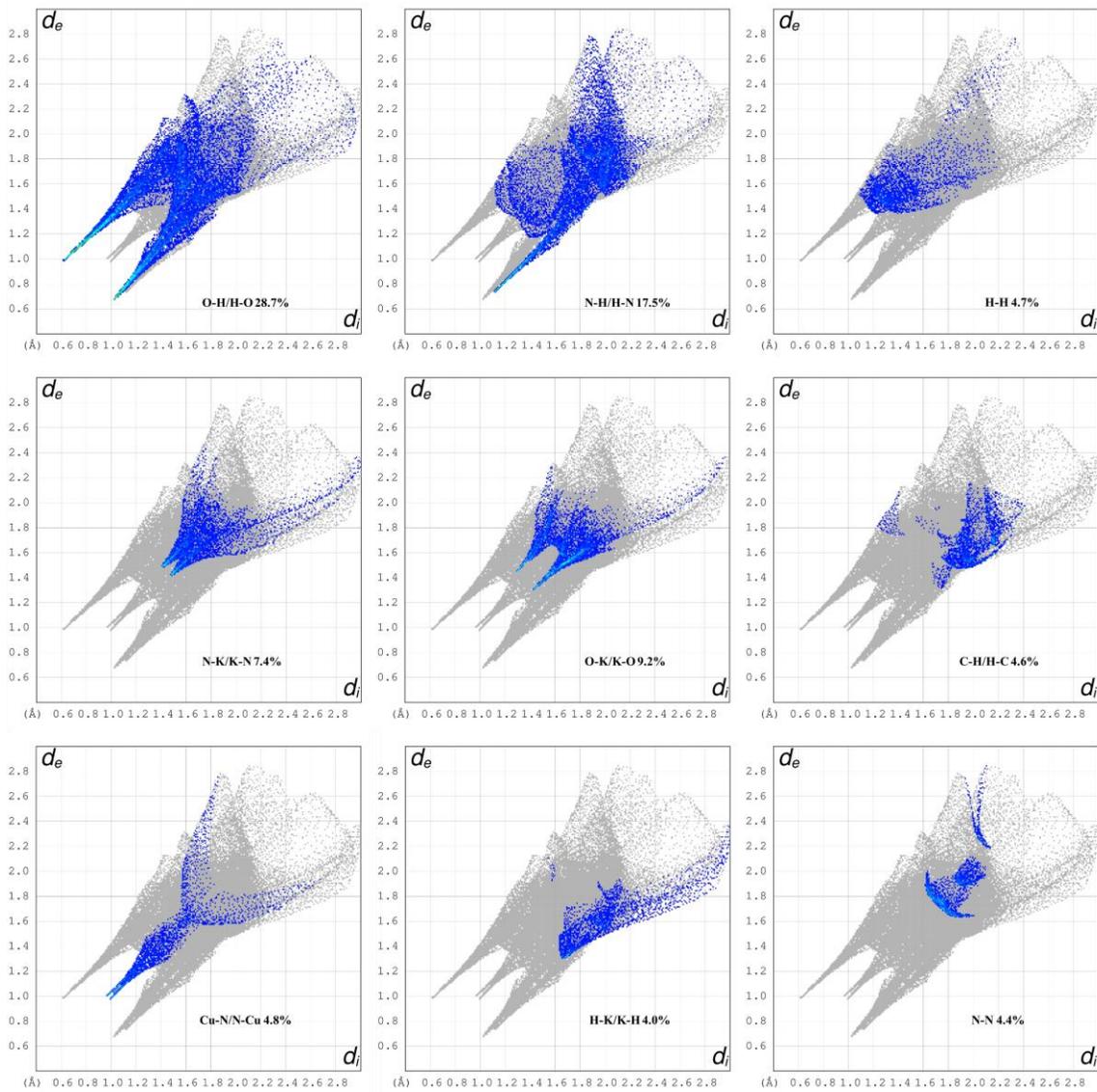


Figure SI11. Summary of 2D fingerprint plots and all intermolecular contacts (%) in HS for KCuCy . Contacts with less than 3% are omitted.

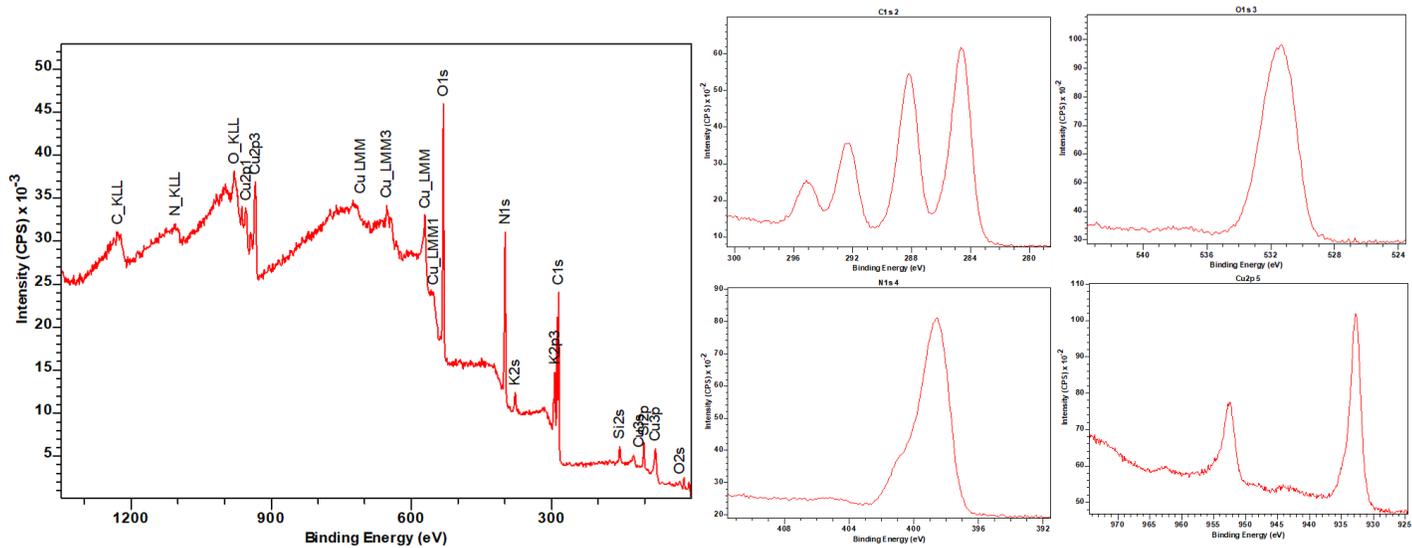


Figure SI12.Xps spectrum of Cu-Cy Crystals