

**Titre:** Développement d'un condensateur électrochimique en milieu acide ou neutre à base d'oxyde de manganèse modifié par l'acide silicotungstique sur un support de graphite  
**Title:**

**Auteur:** Barham Thiam  
**Author:**

**Date:** 2025

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Thiam, B. (2025). Développement d'un condensateur électrochimique en milieu acide ou neutre à base d'oxyde de manganèse modifié par l'acide silicotungstique sur un support de graphite [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal].  
**Citation:** PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/66537/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/66537/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Oumarou Savadogo  
**Advisors:**

**Programme:** Génie des matériaux  
**Program:**

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'un condensateur électrochimique en milieu acide ou neutre  
à base d'oxyde de manganèse modifié par l'acide silicotungstique sur un  
support de graphite**

**BARHAM THIAM**

Département de génie chimique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie des matériaux

Juin 2025

© Barham Thiam, 2025.

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Développement d'un condensateur électrochimique en milieu acide ou neutre  
à base d'oxyde de manganèse modifié par l'acide silicotungstique sur un  
support de graphite**

présentée par **Barham THIAM**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

**Étienne MARTIN**, président

**Oumarou SAVADOGO**, membre et directeur de recherche

**L'Hocine YAHIA**, membre

**Teko W. NAPPORN**, membre externe

## DÉDICACE

Je dédie ce travail à mon défunt père

A ma chère maman

A ma femme ainsi qu'à mes enfants

Pour m'avoir soutenu avec beaucoup de compréhension et d'abnégation.



## REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser vivement mes sincères remerciements à mon directeur de recherche **Professeur Oumarou Savadogo** pour sa disponibilité, sa générosité, ses orientations et de m'avoir offert l'opportunité d'intégrer le laboratoire LANOMAT pour y mener mes travaux de recherche. Vous m'aviez soutenu tout au long de ce projet doctoral. Travailler avec vous constitue une source d'inspiration pour moi en raison des multiples des avantages que cela comporte tels que la rigueur sur les démarches ainsi que les amendements qui s'inscrivent dans le progrès et le perfectionnement du travail.

J'adresse mes vifs remerciements à **mes parents, ma femme et mes enfants**, pour leur patience ainsi que leur endurance pendant la longue et exigeante période d'absence occasionnée par mes études. Ils ont été toujours à mes côtés, pour m'épauler, m'encourager, me soutenir et formuler des prières durant l'accomplissement de ce projet de recherche.

Je remercie tous **mes frères, mes sœurs** et mes amis pour les conseils, le soutien et encouragement durant les périodes difficiles

Je remercie tous les membres du laboratoire **LANOMAT** de leur disponibilité et des échanges riches. Le soutien dont vous avez fait preuve, l'ambiance de travail font que l'équipe est devenue une famille pour moi.

Je remercie également **Hydro-Québec** pour la bourse d'excellence qu'il m'avait accordée.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance ainsi que ma gratitude à tous ceux qui m'ont accompagné de près ou de loin, de manière directe ou indirecte durant tout ce parcours.

Mes remerciements vont aussi à l'encontre de tous mes collègues de l'École Polytechniques de Thiès pour leurs soutiens.

## RÉSUMÉ

La consommation énergétique mondiale a subi une augmentation considérable pendant ces dernières années en raison de la forte demande industrielle, le développement accru de l'électronique et l'explosion démographique. Actuellement, plus de 80% des besoins énergétiques sont assurés par des combustibles fossiles tandis que ces dernières sont grandement responsables des émissions de gaz à effet de serre et du réchauffement climatique. En plus des effets néfastes sur l'environnement s'ajoutent le potentiel risque d'épuisement des réserves et la volatilité des marchés mondiaux du pétrole. Par conséquent, une alternative telle que les énergies renouvelables et durables (éolienne et solaire) s'impose. En raison du caractère intermittent de ces formes d'énergie, il est nécessaire de mettre en place des systèmes de stockage d'énergie. De plus le secteur du transport notamment les véhicules électriques a beaucoup contribué dans le développement des moyens de stockage d'énergie électrique comme les batteries et les condensateurs électrochimiques. D'ailleurs, dans cette thèse, les recherches menées s'appliquent au condensateur électrochimique. Il est un dispositif qui permet de stocker de l'énergie sous forme de charges électrostatiques et/ou à l'aide de réactions redox rapides et réversibles.

Cependant, dans le cadre de cette thèse l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) dopé à l'aide de l'acide silico-tungstique (STA) est utilisé en tant que matériaux actifs d'électrode pour le développement de supercondensateur en milieu acide et neutre. Ce travail de recherche a permis de publier deux articles scientifiques. Le premier article est consacré à la synthèse par la méthode de coprécipitation des échantillons à base de poudre de  $\text{MnO}_2$  modifié avec du STA (0%, 5% et 10% de STA). Ces dernières sont soumises à différentes techniques de caractérisation notamment la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie dispersive d'électrons, les analyses Brunauer-Emmet-Teller et les mesures électrochimiques. Par exemple, la surface spécifique a respectivement augmenté de 21% et 16% pour les échantillons avec 5% STA et 10% STA tandis qu'une amélioration respective de 8% et 254% est observée pour le volume mésoporeux par rapport aux poudres de  $\text{MnO}_2$  sans STA. Les tests de voltammétrie cyclique ont démontré une meilleure capacité spécifique pour les échantillons avec 10% de STA. D'ailleurs, cette dernière a révélé une capacité spécifique de 419% plus élevée que celle du  $\text{MnO}_2$  pur avec  $181 \text{ F g}^{-1}$  sur une plage de potentiel de 0 à 0,5 V avec vitesse de balayage de 5 mV/s. dans la solution 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en tant qu'électrolyte. Une augmentation de plus de 448% est aussi notée avec la

poudre dopée à 10% STA par rapport au  $\text{MnO}_2$  sans STA avec une capacité de 213 F/g pour une vitesse de 10mV/s.

Le deuxième article a permis d'appliquer aux poudres  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA différentes techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge, la thermogravimétrie, la spectroscopie de photoélectrons à rayons X, la voltammétrie cyclique, la charge-décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les analyses de la composition chimique de poudres modifiées avec du STA ont révélé la formation de matériaux composite en raison de la présence de  $\text{WO}_3$  qui agit en synergie avec le  $\text{MnO}_2$ . L'activité électrochimique des différentes poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA est évaluée dans différentes solutions électrolytiques (acide ou neutre). Cependant, l'échantillon avec 10% garde toujours la capacité spécifique, quel que soit le milieu électrolytique. Par exemple, on observe une augmentation de plus de 346%, 89% et 20% respectivement dans les électrolytes 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Cependant, cette thèse a permis de mieux comprendre l'importance ainsi que les effets du dopage du  $\text{MnO}_2$  sur ses performances électrochimiques. Les résultats obtenus à travers les articles ouvrent des pistes d'améliorations significatives des performances électrochimiques des SCs à base  $\text{MnO}_2$  et encouragent le développement de nouvelles SSE dans le contexte actuel où de la transition énergétique constitue un véritable défi.

Mots-clés : Condensateur électrochimique, supercondensateur, oxyde de manganèse, acide silico-tungstique, co-précipitation,  $\text{MnO}_2$ -0% STA,  $\text{MnO}_2$ -5% STA,  $\text{MnO}_2$ -10% STA,  $\text{MnO}_2$ -15% STA,  $\text{MnO}_2$ -20% STA, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie dispersive d'électrons, spectroscopie infrarouge, thermogravimétrie, spectroscopie de photoélectrons à rayons X, Brunauer-Emmet-Teller, voltammétrie cyclique, charge-décharge galvanostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique, 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , taille des cristaux, morphologie cristalline, composition chimique, surface spécifiques BET, taille de pores, capacité spécifique, résistances de transferts

## ABSTRACT

Global energy consumption has risen sharply in recent years as a result of strong industrial demand, increased development of electronics and the population explosion. At present, over 80% of energy needs are met by fossil fuels, which are largely responsible for greenhouse gas emissions and global warming. In addition to the harmful effects on the environment, there is the potential risk of reserves running out and the volatility of world oil markets. As a result, an alternative such as renewable and sustainable energies (wind and solar) is needed. Given the intermittent nature of these forms of energy, energy storage systems need to be put in place. In addition, the transport sector, particularly electric vehicles, has made a major contribution to the development of electrical energy storage systems such as batteries and electrochemical capacitors. In this thesis, the research carried out applies to the electrochemical capacitor. It is a device that can store energy in the form of electrostatic charges and/or using rapid and reversible redox reactions.

However, in this thesis, manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) doped with silico-tungstic acid (STA) is used as an active electrode material for the development of supercapacitors in acidic and neutral environments. This research work has led to the publication of two scientific articles. The first paper is devoted to the synthesis, using the co-precipitation method, of samples based on  $\text{MnO}_2$  powder modified with STA (0%, 5% and 10% STA). The samples were subjected to various characterisation techniques, including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron dispersive spectroscopy, Brunauer-Emmet-Teller analysis and electrochemical measurements. For example, the specific surface area increased by 21% and 16% respectively for samples with 5% STA and 10% STA, while an improvement of 8% and 254% respectively was observed for the mesoporous volume compared with  $\text{MnO}_2$  powders without STA. Cyclic voltammetry tests showed a better specific capacity for samples with 10% STA. In fact, the latter revealed a specific capacitance 419% higher than that of pure  $\text{MnO}_2$  with 181 F g<sup>-1</sup> over a potential range of 0 to 0.5 V with a sweep rate of 5 mV/s. in the 0.5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solution as electrolyte. An increase of more than 448% is also noted with the powder doped with 10% STA compared with  $\text{MnO}_2$  without STA with a capacity of 213 F/g for a speed of 10mV/s.

The second paper applied various characterisation techniques to  $\text{MnO}_2$  powders with or without STA, including infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. Analyses of the chemical composition of powders modified with STA revealed the formation of

composite materials due to the presence of  $\text{WO}_3$ , which acts synergistically with  $\text{MnO}_2$ . The electrochemical activity of the different  $\text{MnO}_2$  powders with or without STA was evaluated in different electrolytic solutions (acid or neutral). However, the sample with 10% always retains its specific capacity, whatever the electrolytic medium. For example, an increase of more than 346%, 89% and 20% is observed in the 0.5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolytes respectively.

However, this thesis has provided a better understanding of the importance and effects of  $\text{MnO}_2$  doping on its electrochemical performance. The results obtained in the articles open up avenues for significant improvements in the electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$ -based SCs and encourage the development of new SESs in the current context where the energy transition is a challenge.

Keywords : Electrochemical capacitor, supercapacitor, manganese oxide, silico-tungstic acid, co-precipitation,  $\text{MnO}_2$ -0% STA,  $\text{MnO}_2$ -5% STA,  $\text{MnO}_2$ -10% STA,  $\text{MnO}_2$ -15% STA,  $\text{MnO}_2$ -20% STA, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron dispersive spectroscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, Brunauer-Emmet-Teller, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , crystal size, crystal morphology, chemical composition, BET specific surface area, pore size, specific capacitance, transfer resistances

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXII
LISTE DES ANNEXES.....	XXVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Contexte et problématique .....	3
1.3 Contenu de la thèse .....	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR LES SPERCONDENSATEURS .....	8
2.1 Introduction et classification des SSE.....	8
2.2 Le stockage électrochimique .....	9
2.3 Relations thermodynamiques et cinétiques .....	11
2.4 Généralité sur les condensateurs électrochimiques .....	15
2.5 Le principe et mécanisme de stockage .....	18
2.6 La classification des condensateurs électrochimiques .....	21
2.6.1 Les condensateurs électrochimiques à double couche .....	23
2.6.2 Les condensateurs électrochimiques pseudocapacitifs .....	25
2.6.3 Les condensateurs électrochimiques hybrides .....	26
2.7 Les matériaux actifs d'électrode de supercondensateur .....	30

2.7.1	Matériaux à base de carbone .....	32
2.7.2	Les oxydes métalliques .....	34
2.7.3	Polymères conducteurs.....	35
2.7.4	Matériaux composites .....	36
2.7.5	Les sulfures, nitrures, hydroxydes et carbures métalliques.....	38
2.7.6	L'oxyde de manganèse.....	40
2.8	Les hétéropolyacides .....	45
2.8.1	Les structures des hétéropolyacides .....	45
2.8.2	Les propriétés des POM ou HPA .....	46
2.8.3	Applications des HPA liée au stockage de l'énergie électrochimique.....	47
CHAPITRE 3 OBJECTIFS, METHODOLOGIE ET ORGANISATION DE LA THÈSE .....		51
3.1	Hypothèse de recherche .....	51
3.2	Originalité et impacts du sujet de thèse.....	51
3.3	Objectifs .....	52
3.3.1	L'objectif général .....	53
3.3.2	Objectifs spécifiques .....	53
3.4	Méthodologie .....	54
3.4.1	Méthodologie liée à l'objectif spécifique 1 .....	55
3.4.2	Méthodologie liée à l'objectif spécifique 2.....	55
3.4.3	Méthodologie liée à l'objectif spécifique 3 .....	56
3.4.4	Méthodologie liée à l'objectif spécifique 4.....	56
CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....		58
4.1	Introduction .....	58
4.2	Synthèse de poudre par la méthode de coprécipitation .....	58

4.3	Analyse par diffraction des rayons X.....	61
4.4	Caractérisation morphologique des poudres .....	65
4.4.1	Analyse de surface par la méthode Brunauer-Emmett-Teller .....	65
4.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	70
4.5	Analyses de la composition chimique des poudres de MnO <sub>2</sub> élaborées .....	73
4.5.1	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie .....	73
4.5.2	La spectroscopie infrarouge .....	73
4.5.3	Analyse thermogravimétrique .....	75
4.5.4	Analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X [290] .....	76
4.6	Analyses électrochimiques.....	80
4.6.1	Mesures de voltammétrie cyclique.....	81
4.6.2	Charge-Décharge Galvanostatique.....	85
4.6.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	89
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: EFFECTS OF SILICO-TUNGSTIC ACID ON THE PSEUDO CAPACITIVE PROPERTIES OF MANGANESE OXIDE FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS APPLICATIONS .....		94
	Abstract .....	94
	Keywords .....	95
	Abbreviations .....	95
5.1	Introduction .....	96
5.2	Materials and methods .....	100
5.2.1	Materials.....	100
5.2.2	Methods.....	103
5.3	Results and discussion.....	105
5.3.1	X-ray diffraction (XRD) of the MnO <sub>2</sub> powder synthesis with and without.....	105



5.3.2	Surface analysis by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.....	106
5.3.3	Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) .....	109
5.3.4	Cyclic voltammetry (CV) tests.....	111
5.4	Conclusion.....	117
CHAPITRE 6 ARTICLE 2: STUDIES OF THE PERFORMANCES OF ELECTRODES BASED ON MODIFIED MANGANESE OXIDE WITH SILICO-TUNGSTEN ACID FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR APPLICATIONS IN ACIDIC AND NEUTRAL MEDIA .....		
		119
	Abstract .....	119
	Keywords .....	120
	Abbreviations .....	120
6.1	Introduction .....	121
6.2	Experimental methods.....	126
6.2.1	Synthesis of MnO <sub>2</sub> with and without STA.....	126
6.2.2	X-ray diffraction (XRD).....	127
6.2.3	Surface analysis by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.....	127
6.2.4	Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy .....	127
6.2.5	Preparation of MnO <sub>2</sub> electrodes with and without silico-tungstic acid (STA).....	127
6.2.6	Infrared spectroscopy .....	128
6.2.7	Thermogravimetric analysis .....	128
6.2.8	Analysis by X-ray photoelectron spectroscopy.....	128
6.2.9	Cyclic voltammetry measurements .....	128
6.2.10	Electrochemical impedance spectroscopy measurements.....	129
6.3	Results and discussion.....	130

6.3.1	X-ray diffraction analysis.....	130
6.3.2	Surface characterisation based on BET (Brunauer-Emmett-Teller) method .....	131
6.3.3	Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy .....	133
6.3.4	Infrared spectroscopy .....	135
6.3.5	Thermogravimetric analysis.....	136
6.3.6	X-ray photoelectron spectroscopy.....	138
6.3.7	Cyclic voltammetry tests.....	143
6.3.8	Galvanostatic charge-discharge.....	152
6.3.9	Electrochemical impedance spectroscopy.....	154
6.4	Conclusion.....	159
CHAPITRE 7 DISCUSSIONS GÉNÉRALES .....		162
7.1	Les effets du STA sur la structure cristalline .....	162
7.2	Les effets de l'ajout du STA sur la morphologie .....	163
7.3	Les impacts de la composition chimique .....	165
7.4	Impacts sur les performances électrochimiques.....	167
7.5	Effet de la nature de l'électrolyte .....	168
7.6	Charge-décharge galvanostatique (GCD) .....	170
7.7	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	171
7.8	Mesures électrochimiques à deux électrodes .....	173
7.9	Stabilité du condensateur .....	176
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		179
8.1	Conclusion.....	179
8.2	Recommandations .....	181
RÉFÉRENCES.....		183

ANNEXES .....	219
---------------	-----

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Composition des électrodes pour les différents types de SCHs .....	27
Tableau 2.2: Exemple de SCs hybrides avec leurs caractérisés [86] .....	30
Tableau 2.3: Évolution et la progression du développement des SCs [106]. ....	31
Tableau 2.4 : Comparaison des propriétés des matériaux actifs de CE [18] [108] [109]. ....	32
Tableau 2.5: Capacité et surface de certains matériaux carbonés pour les applications de SC [113] .....	33
Tableau 2.6 : Propriétés électrochimiques et réactions faradiques de certains OMTs [21]. ....	35
Tableau 2.7 : Propriétés des matériaux d'électrode à base de carbure pour SC [21] .....	40
Tableau 2.8: Comparaison des propriétés selon les structures cristallines de MnO <sub>2</sub> [28] [197] [198] [199]. ....	42
Tableau 2.9: Performances des électrodes en matériau hybride CNT/Cs-PMo <sub>12</sub> [244]. ....	49
Tableau 2.10: Performances de SC symétrique et asymétrique à base de RuO <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> [245] .....	49
Tableau 4.1: Techniques électrochimiques utilisées pour évaluer les performances des SC [272]. .....	80
Tableau 4.2: Différentes valeurs du paramètre selon profil du CV ou type de SC [10] [298]. ....	84
Table 5.1: The BET surface area, pore volume and pore size of the samples .....	109
Table 5.2: Summary table of the specific capacitance obtained from Fig. 6a of different samples in a potential range of 1.3 V (between -0.4 and 0.9 V) and a cycling speed of 10 mVs <sup>-1</sup> . ....	115
Table 5.3 Summary table of the specific capacitance obtained from figure 5-6 a of different samples in a potential range of 1.3 V (between -0.4 and 0.9 V) and a cycling speed of, respectively, 5 mVs <sup>-1</sup> and 10 mVs <sup>-1</sup> : .....	115
Table 6.1: The BET surface area, pore volume and pore size of the samples .....	133
Table 6.2: Atomic percentages of the chemical composition of the various samples. ....	143

Table 6.3: Properties of various aqueous electrolytes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ and $\text{K}_2\text{SO}_4$ [194] [49] [389] [390] .....	149
Table 6.4: Specific capacitance (F/g) of the different electrodes based on $\text{MnO}_2$ -0% STA, $\text{MnO}_2$ -5% STA and $\text{MnO}_2$ -10% STA in the different aqueous electrolytes (0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ and 0.5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) determined from cyclic voltammetry (CV) curves at different scanning speeds of 5 and 10 mV/s. ....	151
Table 6.5: Estimated values for $R_s$ , $R_{ct}$ , $ZW$ and $ Z $ for the various electrodes made from $\text{MnO}_2$ with or without STA.....	158
Tableau 7.1: Taux de cristallinité des différents échantillons selon le pourcentage d'ajout de STA .....	163
Tableau 7.2 : Comparaison des $S_{\text{BET}}$ et des volumes mésoporeux de $\text{MnO}_2$ avec STA et $\text{MnO}_2$ pur .....	164
Tableau 7.3 : Comparaison des $C_s$ des échantillons modifiés avec du STA par rapport au $\text{MnO}_2$ pur dans une solution électrolytique de 0,5 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ Vitesse de cycle 10 mV/s .....	168
Tableau 7.4 : Capacité spécifique ( $C_s$ ) des différentes poudres avec ou sans STA dans les trois solutions électrolytiques obtenues à partir des courbes CV. ....	169
Tableau 7.5 : Performances du condensateur .....	171
Tableau 7.6 : Estimation des valeurs de $R_s$ , $R_{ct}$ , $Z_w$ , $j_0$ , $D_{\text{H}^+}$ , $D_{\text{Na}^+}$ and $D_{\text{K}^+}$ pour les différentes électrodes fabriquées à partir de $\text{MnO}_2$ avec ou sans STA. ....	172
Tableau 7.7: Capacité spécifique (F/g) des différents condensateurs CE10-0 et CE10-5 .....	175
Tableau 7.8 : Les valeurs estimées de $R_s$ , $R_{ct}$ , $Z_w$ et $ Z $ des condensateurs C10-0 et CE10-5. ....	176
Tableau A.8.1: Comparaison entre trois systèmes de stockage d'énergie [64] [20] [22] [364] ..	220
Tableau A.8.2: Comparaison des différentes technologies de CE et certains des attributs importants [8] [10] [2] [21]. ....	221
Tableau A.8.3 : Comparaison de différents matériaux actifs d'électrodes de SC à base de $\text{MnO}_2$ .....	222
Tableau B.8.4: Propriétés des matériaux d'électrodes composites pour SC [21]. ....	224

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Classification des systèmes de stockage d'énergie selon la fonction [33].	8
Figure 2-2: (a) Photo et (b) schéma équivalent d'un CE à l'état chargé [58]	17
Figure 2-3 : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage d'énergie: densité d'énergie vs densité de puissance. Reproduit à partir de [16] [38] [20] [59] [2] [60].	17
Figure 2-4 : États en charge (a), charge complète (b) et en décharge (c) d'un EDLC [62]. Reproduit de Réf. [63].	18
Figure 2-5 : Modèles EDL d'une électrode positive, (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy – Chapman et (c) modèle de Gouy-Chapman-Stern [74] [57].	21
Figure 2-6: Classification des différentes familles de CE [19] [20] [61] [79]	22
Figure 2-7 : Schéma simplifié d'une double couche (DL) [22] [8].	24
Figure 2-8 : Représentation schématique d'un EDLC (a), un SCPC (b) et SCH asymétrique (c) [83] [84] [85] [86].	25
Figure 2-9 : Illustration schématique de la configuration des SCHBs [104].	30
Figure 2-10: Capacité spécifique de différents matériaux utilisés sur des SCs [18] [108] [165].	38
Figure 2-11: Différentes structures cristallines des polymorphes de $\text{MnO}_2$ [196] [38] [14].	41
Figure 2-12: Représentation d'une structure d'isopolyanion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ [230] [231]	45
Figure 2-13: Représentation d'une structure Keggin [234] [26]	46
Figure 3-1: Représentation schématique des différents objectifs spécifiques de la thèse	53
Figure 4-1: Différentes étapes d'élaboration du $\text{MnO}_2$ avec ou sans STA.	60
Figure 4-2: Représentation schématique : (a) Diffractomètre à rayons X [260] et (b) Coupe d'un tube (source) à rayons X [261] [262].	62
Figure 4-3: Diffusion des rayons X par les atomes et formation d'un diagramme de XRD [259] [265] [257].	63
Figure 4-4: Spectres XRD de $\alpha\text{-MnO}_2$ , $\beta\text{-MnO}_2$ , $\gamma\text{-MnO}_2$ et $\delta\text{-MnO}_2$ [267] [268].	63
Figure 4-5: Pic typique indiquant avec la largeur à mi-hauteur (FWHM) [269] [270] [271]	64

Figure 4-6 : Adsorption monocouche : isotherme de Langmuir et adsorption multicouche : isotherme de BET [278] .....	66
Figure 4-7 : Classification des courbes d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [278]. .....	68
Figure 4-8: Schéma de principe et les principales composantes du MEB [260].....	70
Figure 4-9 : Interactions entre un faisceau d'électrons incidents [284] [285] .....	71
Figure 4-10: Schéma d'un canon à électrons pour un MEB [260].....	72
Figure 4-11: Schéma de principe d'une analyse par spectroscopie FT-IR [246] [287]. .....	74
Figure 4-12: Illustration schématique du de fonctionnement de la TGA [289] .....	76
Figure 4-13: Représentation schématique d'un spectromètre XPS [293]. .....	78
Figure 4-14 : Illustration schématique du diagramme énergétique et les relations entre l'énergie des rayons X, KE et BE [297]. .....	79
Figure 4-15 : Phénomènes physiques liés à la photoémission [284].....	80
Figure 4-16 : (a) Schéma de montage des tests électrochimiques dans une cellule à trois électrodes et (b) cellule électrochimique. ....	81
Figure 4-17: Profils courant-tension pour différents modèles CV de (a) Supercondensateur idéal (b) Supercondensateur réel (c) Pseudocondensateur [249] .....	83
Figure 4-18 : Profils potentiel-temps pour différents modèles GCD de (a) Supercondensateur idéal (b) Supercondensateur réel (c) Pseudocondensateur [249]. ....	86
Figure 4-19: Circuit équivalent de EDLC [61] .....	87
Figure 4-20 : Profils de GCD avec une chute de tension IR due à la résistance série [311].....	88
Figure 4-21 : Profils de GCD : (a) comportement idéal, (b) : chute de tension due à la résistance série et (c) surcharge conduisant à la dégradation de l'électrolyte [113] .....	88
Figure 4-22 : Schéma de principe des mesures EIS avec le Potentiostat et l'analyseur de réponse en fréquence (FRA). «X» : Multiplicateurs et «J» : Intégrateurs [317]. .....	90
Figure 4-23 : Courbe tracée de Nyquist du spectre EIS avec le modèle de circuit équivalent sur une large gamme de fréquences [299] [317]. .....	93

Figure 5-1: Schematic representation of MnO <sub>2</sub> synthesis with or without STA.....	102
Figure 5-2 : Diagram of assembly of the voltammetry test.....	105
Figure 5-3: XRD spectra of the different samples of MnO <sub>2</sub> with or without STA as synthesized (a: MnO <sub>2</sub> – 0 % STA, b: MnO <sub>2</sub> – 5 % STA and c: MnO <sub>2</sub> – 10 % STA).....	106
Figure 5-4: Adsorption-desorption isotherms with helium (He) gas (a) MnO <sub>2</sub> - 0% STA, (b) MnO <sub>2</sub> - 5% STA and (c) MnO <sub>2</sub> - 10% STA, the distribution of the pore size (d) MnO <sub>2</sub> - 0% STA, (e) MnO <sub>2</sub> - 5% STA and (f) MnO <sub>2</sub> - 10% STA and the cumulative mesoporous volume .....	108
Figure 5-5: Scanning electron microscopy (SEM) images of MnO <sub>2</sub> powders with and without STA: (a) MnO <sub>2</sub> – 0 % STA; (b) MnO <sub>2</sub> – 5 % STA; (c) MnO <sub>2</sub> – 10 % STA; (d) EDS spectrum of MnO <sub>2</sub> – 0 % STA; (e) EDS spectrum of MnO <sub>2</sub> – 5 % STA, and (f) EDS spectrum of MnO <sub>2</sub> – 10 % STA.....	111
Figure 5-6 : (a) curves of cyclic voltammograms (CV) in the range of –0.4 to 0.9 V of each of the 3 samples (Blue curve for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 0% STA, red curve for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 5% STA, and dark line for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 10% STA) in 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 10 mV/s; (b) charge-discharge curves of the first cycles in 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at a constant current density of 0.5 mA cm <sup>-2</sup> (Blue curve for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 0% STA, red curve for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 5% STA, dark curve for electrode based on MnO <sub>2</sub> - 10% STA); (c) curves of cyclic voltammograms (CV) in the range of 0.0–0.5 V of each of the 3 samples in 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at, respectively 5 mV/s and 10 mV s <sup>-1</sup> (the captions of the curves are inside the figure); (d) charge-discharge curves of the first cycles in 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at a constant current density of 0.5 mA cm <sup>-2</sup> (the captions of the curves are inside the figure).....	113
Figure 5-7: Cyclic voltammogram (CV) curves in 0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 5 mV s <sup>-1</sup> : (a) curves for all 50 cycles, (b) curves for the first and 50th cycles, (c) charge-discharge curves for the first and 50th cycles at a current density of 0.5 mA cm <sup>-2</sup> . .....	117
Figure 6-1 : XRD spectra of the different samples of MnO <sub>2</sub> with or without STA as synthesized (a: MnO <sub>2</sub> – 0% STA, b: MnO <sub>2</sub> – 15% STA and c: MnO <sub>2</sub> – 20% STA).....	131
Figure 6-2: Adsorption-desorption isotherms with helium (He) gas (a) MnO <sub>2</sub> - 0% STA, (b) MnO <sub>2</sub> - 15% STA and (c) MnO <sub>2</sub> - 20% STA, the distribution of the pore size (d) MnO <sub>2</sub> - 0% STA, (e) MnO <sub>2</sub> - 5% STA and (f) MnO <sub>2</sub> - 10% STA and the cumulative mesoporous volume..	132



Figure 6-3: SEM images of MnO<sub>2</sub> powders synthesized with and without STA: (a) MnO<sub>2</sub> - 0 % STA ; (b) MnO<sub>2</sub> - 5 % STA; (c) MnO<sub>2</sub> - 10 % STA; (d) MnO<sub>2</sub> - 15 % STA; (e) MnO<sub>2</sub> - 20 % STA. Mapping de (f) MnO<sub>2</sub> - 0 % STA; (g) MnO<sub>2</sub> - 5 % STA; (h) MnO<sub>2</sub> - 10 % STA; (i) MnO<sub>2</sub> - 15 % STA; (j) MnO<sub>2</sub> - 20 % STA. Spectre EDS de (k) MnO<sub>2</sub> - 0 % STA; (l) MnO<sub>2</sub> - 5 % STA; (m) MnO<sub>2</sub> - 10 % STA; (n) MnO<sub>2</sub> - 15 % STA; (o) MnO<sub>2</sub> - 20 % STA..... 134

Figure 6-4: (a) Curves of infrared spectroscopy (FT-IR) spectra and (b) curves of thermogravimetric analysis (TGA) of different MnO<sub>2</sub> samples with and without STA (MnO<sub>2</sub>–0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>–10% STA). ..... 138

Figure 6-5: XPS spectra of MnO<sub>2</sub> powders synthesized with and without STA; broad spectra: (a) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (b) MnO<sub>2</sub>–5 % STA and (c) MnO<sub>2</sub> - 10% STA); C 1s spectra: (d) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (e) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (f) MnO<sub>2</sub>-10% STA); O 1s spectra: (g) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (h) MnO<sub>2</sub> - 5% STA and (i) MnO<sub>2</sub>-10% STA); spectra Mn 2p: (j) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (k) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (l) MnO<sub>2</sub>-10% STA); spectra W 4f: (m) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (n) MnO<sub>2</sub> - 10% STA)). ..... 142

Figure 6-6: Cyclic voltammetry (CV) curves in the different electrolytes to assess the effect of the nature of the ionic species at different scan speeds (5 and 10 mV/s): (a) CV curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA at 5 mV/s; (b) CV curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA at 10 mV/s; (c) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 5mV/s and 10 mV/s; (d) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5mV/s and 10 mV/s and (e) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5mV/s and 10 mV/m.. ..... 149

Figure 6-7: Histogram curves: (a) specific capacitance values; (b) energy density values and (c) percentage increase in specific capacitance of MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>-10% STA samples versus MnO<sub>2</sub>-0% STA depending on the nature of the electrolyte. .... 149

Figure 6-8: Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves in different electrolytic solutions to evaluate the effect at different current densities on the specific capacity for various manganese electrodes modified with STA : (a) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (b) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (c) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (d) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 5 mA/g; (e) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 10 mA/g; (f) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-

10% STA in the three electrolytic solutions, at 50 mA/g and (g) GCD curves of MnO <sub>2</sub> -10% STA in the three electrolytic solutions, at 100 mA/g. ....	154
Figure 6-9: (a-d) Nyquist diagrams of the different electrodes (MnO <sub>2</sub> -0STA, MnO <sub>2</sub> -5STA, MnO <sub>2</sub> -10STA, MnO <sub>2</sub> -15STA and MnO <sub>2</sub> -20STA) in the three media (0.5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) over the frequency range 0,1Hz to 100 kHz; (e-h) Bode diagrams of the different electrodes (MnO <sub>2</sub> -0STA, MnO <sub>2</sub> -5%STA, MnO <sub>2</sub> -10%STA, MnO <sub>2</sub> -15%STA and MnO <sub>2</sub> -20%STA) in the three media (0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) over the frequency range from 0,1Hz to 100 kHz; (i) high-frequency resistance histogram, low-frequency resistance histogram (k) equivalent circuit model.....	159
Figure 7-1: Images MEB des poudres de MnO <sub>2</sub> : (a) MnO <sub>2</sub> - 0 % STA, (b) MnO <sub>2</sub> - 5 % STA, (c) MnO <sub>2</sub> - 10 % STA, (d) MnO <sub>2</sub> - 15 % STA et (e) MnO <sub>2</sub> - 20 % STA.....	164
Figure 7-2: La capacité spécifique (Cs) et la densité d'énergie (Es) des différentes électrodes de travail dans les différentes solutions électrolytiques ( $\Delta V = 0,9$ Volt). ....	170
Figure 7-3 : Charge-décharge galvanostatique (GCD) et performances du condensateur par rapport au diagramme de Ragone .....	171
Figure 7-4: Histogramme des résistances de transfert (R <sub>ct</sub> ) pour les différents milieux électrolytiques .....	173
Figure 7-5: Courbes CV et GCD dans 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> des différentes CE (CE10-0 et CE10-5) : (a) courbes CV à 5 mV/s; (b) courbes CV à 10 mV/s; (c) courbes CV à 5 mV/s et 10 mV/s et (d) : courbes GCD à 5mA/g. ....	175
Figure 7-6: Diagrammes de Nyquist et Bode des différents condensateurs CE10-0 et CE10-5 dans une solution électrolytique 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur la gamme de fréquences de 0.1Hz à 100 kHz .....	176
Figure 7-7 : Tests de stabilité à 1 A/g pour 200 cycles dans 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> du CE10-5. ....	177
Figure A-8-1: Classification des différents SSE selon la technologie [30] [34] [35] [36] [37]..	219

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- 1D : unidimensionnel
- 2D : Bidimensionnel
- 3D : tridimensionnel
- °C: Degré Celsius
- $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$  et  $\beta$ : alpha, delta, gamma, lambda et beta
- $\epsilon_0$  : Permittivité du vide
- $\epsilon_r$  : Permittivité relative
- $\theta$  : Angle d'incidence
- $\lambda$  : longueur
- $\Psi$  : Potentiel électrostatique moyen de la couche de diffusion
- $\Psi_0$  : Potentiel
- \$/KW: Dollar par kilowatt
- \$/Wh : Dollar par kilowatt heure
- $\mu\text{m}$ : micromètre
- A : la surface active en  $\text{m}^2$  à l'interface l'électrode/électrolyte.
- Acide phosphorique
- Acide sulfurique
- AE : Électrons Auger
- AIE : agence internationale de l'énergie
- A/g : Ampère par gramme
- Ar : Argon
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- BET : Analyse Brunauer–Emmett–Teller
- BSE : Électrons rétrodiffusés
- C : Capacité
- $C_+$  : capacité à l'interface cathode/électrolyte
- $C_-$  : capacité à l'interface anode/électrolyte
- C : Concentration des ions
- $C_0$  : Concentration d'ions dans la solution globale
- $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : Acétate de manganèse tétrahydraté ou Mn (II)

- CA : Charbon actif
- CE : condensateur électrochimique
- CE10-0 : condensateur à base de MnO<sub>2</sub>-10 STA et MnO<sub>2</sub>-0 STA
- CE10-5 : condensateur à base de MnO<sub>2</sub>-10 STA et MnO<sub>2</sub>-5 STA
- C<sub>dl</sub> : capacité de la double couche
- CH<sub>3</sub>COOCu : Acétate de cuivre
- Cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> : Centimètre au carré par Volt par seconde
- CNP : Carbon nano poreux
- CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone
- Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Tetraoxyde de tricobalt
- CoO: Oxyde de Cobalt
- Co(OH)<sub>2</sub> : Hydroxyde de cobalt
- C<sub>T</sub> : capacité totale
- Cu, Ni, Co, Fe, Al, Zn, Mo et Sn: cuivre, Nickel, cobalt, fer, aluminium, zinc, molybdène et étain
- Cu<sub>2</sub>O : Oxyde de cuivre
- CuO : Oxyde de cuivre
- CV : Voltammétrie cyclique
- GCD : Charge-décharge galvanostatique (GCD)
- D : Épaisseur de la double couche électrique en m
- d : Espacement interplanare
- DL : Double couche
- DOE : Department of. Energy
- DRX : Diffraction des rayons X
- DTP : Distribution de taille de pores
- EDLC : condensateur électrochimique à double couche
- EDX : spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie
- EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- ESCA : spectroscopie électronique pour l'analyse chimique
- eV : électronvolt
- F : Farad

- F: Constante de Faraday,
- FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy (électronique à balayage à émission de champ thermique)
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : Oxyde de fer (III)
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  : Oxyde de fer
- $\text{FeO}$  : Oxyde de fer
- F/g : Farad par gramme
- FRA : analyseur de fréquence
- FT-IR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- GE : Graphene expanse
- GES : gaz à effet de serre
- GO : Graphene Oxyde
- GPa : Giga Pascale
- H : hydrogène
- $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  : cation hydrogène, lithium, sodium et potassium
- He : hélium
- HPA : hétéropolyacide
- $\text{H}_4\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$  : Acide silico-tungstène
- $\text{H}_2\text{O}$  : Oxyde de dihydrogène (l'eau)
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  : Acide phosphorique
- Hz, MHz : hertz et méga hertz
- IHP : Plan de Helmholtz interne ou couche compacte de Stern
- $\text{In}_2\text{O}_3$  : Oxyde d'indium
- IR : infrarouge
- $\text{IrO}_2$  : Oxyde d'Iridium
- IUPAC : Union Internationale de Chimie pure et appliquée
- J.s : joule seconde
- K : Kelvin
- KBr : bromure de potassium
- $k_B$  : Constante de Boltzmann
- keV : kilo électronvolt

- KCl : Chlorure de potassium
- $\text{KMnO}_4$  : Permanganate de potassium ou Mn (VII)
- KOH : Hydroxyde de potassium
- kV : kilovolt
- Li-ion: Lithium ion
- LIB : lithium Ion Battery
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  : mètre au carré par gramme
- $\text{mF cm}^2$  : millifarad centimètre au carré
- $\text{MnO}_2$  : Oxyde de manganèse
- $\text{MoS}_2$  : Sulfure
- $\text{Mo}_x\text{N}$  : Nitrure de molybdène
- m/s : mètre par seconde
- mV/s : milliVolt par seconde
- MWCNT : multiwalled carbon nanotube
- $\text{N}_2$  : Diazote
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : sulfate de sodium
- nm: Nanomètre
- $\text{Ni(OH)}_2$  : Hydroxyde de nickel
- NiO : Oxyde de nickel
- NTC : nanotube de carbone
- O : Oxygène
- $\text{OH}^-$ : Ion Hydroxyde
- OM : Oxyde métallique
- OHP : Plan de Helmholtz externe ou couche diffuse de Stern
- OMT : Oxydes de métaux de transition,
- Pa : pascal
- PAN : 1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol
- PANI: Polyaniline
- PC : Polymères conducteurs
- PF: Polyfurane

- POM : Polyoxométalate
- PPV: polyphénylène vinylène
- PPy: polypyrrolle
- $q$  : Charge électronique élémentaire
- $R$  : Constante des gaz parfait
- RE : électrode de référence
- $R_{ESR}$  : résistance série équivalente
- rGO: reduced graphene oxide
- $RuO_2$ : dioxyde de Ruthénium
- SC: supercondensateur
- $Sc$  : specific capacity
- SCHB : supercondensateur hybride de type batterie
- $S\text{ cm}^{-1}$  : Siemens par centimètre
- SE : Électrons secondaires
- SiC: Silicium CarbideSSA: Specific surface area
- $SnO$  : Oxyde d'étain
- SSE : Systèmes de stockage d'énergie
- STA : Acide silico-tungstène
- SWCNT : single walled carbon nanotube
- SCPC : Super-condensateurs à pseudo-capacitif
- SCH : Super-condensateur hybride
- SS : Surface spécifique
- STA : acide silico-tungstène
- TMP : Taille moyenne des particules
- $T$  : Température absolue.
- $T$  : Téra Pascale
- TGA : analyse thermogravimétrique
- $Ti_3C_2$  : Carbure de titanium
- $TiN$  : Nitrure de titane
- $TiO_2$ : Dioxyde de titane
- UC : ultra-condensateur

- V: Volt
- VC : Voltamétrie cyclique
- $V_xN$  : Nitrure de vanadium
- $V_2O_5$  : Oxyde de vanadium(V)
- $V_2O_5$  : Oxyde de vanadium
- V/s : Volt par seconde
- $VS_2$  : Sulfure
- W/Kg: Watt/Kilogramme
- Wh/Kg : Wattheure par kilogramme
- $WO_3$ : Trioxyde de tungstène
- $WS_2$  : Sulfure
- WE : électrode de travail
- Wh/kg : Whatt heure par kilogramme
- $WO_3$  : oxyde de tungstene
- XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X
- XRD : Diffraction des rayons X
- z : Valence des ions



**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE A.....	219
ANNEXE B.....	224

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Introduction générale

Les besoins énergétiques à travers le monde ont subi une augmentation considérable pendant ces dernières années en raison d'une forte demande de l'industrie, d'un développement accru de l'électronique, mais surtout une explosion démographique. Selon les statistiques de l'Agence internationale de l'énergie (AIE) la consommation énergétique d'une maison américaine a doublé entre 1980 et 2022. D'ailleurs, les projections estiment que la demande sera triplée d'ici 2030 [1].

Cependant, plus de 80% cette consommation énergétique mondiale est assurée grâce aux combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole, le bois et le gaz naturel [2] [3] tandis que ces formes d'énergies sont grandement responsables des émissions de gaz à effet de serre (GES) et du réchauffement climatique. En plus, un potentiel risque d'épuisement des réserves et une volatilité des marchés mondiaux du pétrole s'ajoutent aux effets de pollution qui sont néfastes à l'environnement [4] [5]. Par exemple, l'inventaire canadien des GES a révélé une augmentation considérable des émissions GES des industries. Ces dernières passent de 4,3 à 6,4 millions de tonnes métriques d'équivalents de CO<sub>2</sub> entre 2015 et 2019. À l'absence de mesures correctives, cette tendance risque de se maintenir jusqu'en 2035 à cause de la demande croissante de matières premières et l'exploitation de nouveaux sites miniers se trouvant dans des régions reculées et ne disposant pas de réseau électrique public [6].

Actuellement, la diminution des émissions de GES est une préoccupation mondiale notamment les pays industrialisés, qui sont engagés à mettre en place des politiques énergétiques respectueuses envers l'environnement et fixe ainsi des cibles de réduction de leurs taux d'émission de CO<sub>2</sub>. Dans ce contexte, le Canada agit et met en œuvre différentes actions pour atteindre ses objectifs en matière de changements climatiques. En effet, le gouvernement du Canada fixe une cible de réduction de 30% de ses émissions totales de GES d'ici 2030. Le Québec accompagne ainsi le Canada dans cette dynamique et fixe lui aussi un objectif de réduction de 37,5 % des GES d'ici 2030 pour ensuite atteindre une cible de 80% en 2050 comparés au niveau d'émission de 1990 [7].

Cependant, une alternative aux différentes contraintes et inconvénients relatifs à l'utilisation des combustibles fossiles consiste à s'orienter vers d'autres formes d'énergie, telles que les énergies renouvelables et durables. Ces dernières sont des sources d'énergie propre, non polluante et

respectueuse envers l'environnement, elles sont en quantité suffisante, car elles sont inépuisables [8] [9] [10] [11]. Par conséquent, les objectifs de réduction des GES justifient l'accroissement remarquable des ressources renouvelables dans le vecteur énergétique pendant ces dernières années [12]. Parmi ces différentes sources d'énergie renouvelables, on distingue principalement l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, la biomasse, l'énergie géothermique et les excréments d'animaux. D'ailleurs, la volonté de diminuer les GES a aussi un impact considérable dans le secteur du transport notamment le développement des véhicules électriques [13].

Par ailleurs, la stabilité des énergies renouvelables pose un véritable défi, car les pics de production de la majorité de ces sources d'énergie sont généralement décalés par rapport aux pics d'utilisation. La solution alternative à ce déphasage est de mettre en place des systèmes de stockage d'énergie (SSE) crédibles et fiables avec d'importantes densités d'énergie. Ces derniers permettent d'emmagasinier l'énergie produite en excès afin de la réutiliser plus tard selon la disponibilité de la source ou l'augmentation de la demande des consommateurs. [13] [14]. D'une part, l'énergie stockée permet de garantir l'équilibre entre la production et la demande en consommation. D'autre part, l'énergie stockée peut être régénérée pour assurer la gestion des congestions et le lissage de la production en adaptant la puissance fournie à celle de la demande. Par conséquent, les fluctuations électriques dans les réseaux de distribution sont atténuées ou même supprimées, les baisses de tension pendant les périodes de forte consommation sont aussi diminuées. Ainsi, la fourniture de l'électricité sera de qualité, mais surtout de quantité suffisante grâce aux SSE. À cet effet, ils garantissent un réseau électrique fiable avec une sécurité accrue, plus d'efficacité et d'efficience. En plus, le stockage des quantités d'énergies excédentaires permet d'obtenir une énergie à moindre coût en évitant le gaspillage et ainsi réduire la pollution de l'environnement avec moins d'émission de CO<sub>2</sub>. Cependant, vu les multiples avantages que présentent les SSE, les chercheurs accordent une attention particulière à ce domaine. D'ailleurs, on note une forte croissance des capacités de stockage, car elle est estimée à 100% de 2017 à 2018 [7] [15].

Les SSE peuvent être subdivisés selon la fonction (puissance ou énergie) ou même suivant la technologie pour sa conception. Par exemple, ils existent différents types de SSE sur le marché notamment les systèmes électrochimiques ou chimique (batterie et pile à combustible), mais aussi grâce à des champs magnétiques (supraconducteur), au moyen d'une transformation de l'énergie électrique vers des moyens mécaniques (volant d'inertie, air comprimé et hydroélectrique), sous

forme thermique (chaleur sensible et latente) et encore dans des champs électriques (condensateur électrochimique) [16] et ce dernier fait l'objet de la thèse.

Actuellement, les condensateurs électrochimiques (CE) sont utilisés dans plusieurs domaines d'activité notamment dans le secteur du transport (véhicule électrique, tramway, trains et bus), les équipements électroniques portables (smartphones, jouets, outillages, etc.), les systèmes électroniques intelligents, les systèmes de stockage d'énergie sur réseau, la sauvegarde de mémoire, l'amélioration de la qualité de l'alimentation, le secteur de la défense et militaire. Les CE peuvent réagir rapidement aux fluctuations de la tension du réseau, car ils sont dotés d'un faible temps de réponse. Les avantages multiples précités et les nombreuses applications justifient l'attractivité notée autour de la recherche et le développement des CE durant ces dernières années. Néanmoins ils comportent encore des limites qui constituent des défis à relever pour améliorer leurs performances.

## **1.2 Contexte et problématique**

Un SSE crédible et fiable peut garantir la stabilité ainsi que la souplesse d'un réseau électrique, car il permet d'éviter certains dysfonctionnements ou indisponibilités du réseau. Chaque SSE est associé à un coût de stockage et de déstockage lié d'une part au rendement propre de la technologie et d'autre part aux coûts d'investissement, d'exploitation et de maintenance. Cependant, le développement SSE fait face à six défis principaux pour répondre à certaines exigences, quelle que soit la technologie adoptée. Ces différents défis sont une autonomie importante, une bonne efficacité de charge/décharge, une sécurité élevée, une disponibilité abondante de la matière première, des coûts faibles et de grandes possibilités de recyclage [17]. Dans le cadre de cette thèse, il est question de développer un CE. Ce dernier dispose d'une capacité spécifique (milliers de Farads) largement supérieure à celle d'un condensateur électrostatique ou conventionnel (entre des micros et millifarads). Les CE fournissent d'excellente densité de puissance contrairement aux batteries, ils stockent aussi de grandes quantités d'énergie comparées aux condensateurs conventionnels ou classiques. Par conséquent, les CE peuvent combler l'écart entre les batteries secondaires et les condensateurs classiques [18] [8]. Malgré la faible densité énergétique des CE comparés aux batteries, les CE constituent un choix idéal pour les applications de puissance impulsionnelle ou des vitesses de charge/décharge rapides, des systèmes nécessitant un nombre de cycles de charge/décharge élevée ou une longue durée de vie avec un faible besoin de maintenance.

Ils sont aussi respectueux envers l'environnement et présentent une sécurité élevée ainsi qu'une excellente efficacité économique notamment une puissance rapportée au coût acceptable (\$/KW). Les CEs disposent d'une large plage de température de fonctionnement par rapport aux autres SSE et un temps d'autodécharge de plusieurs jours voir même des mois [16] [19].

Cependant, les meilleures performances des CEs par rapport aux condensateurs conventionnels sont la conséquence des surfaces spécifiques (SSA) élevées, des diélectriques minces et l'existence des réactions faradiques pour certaines catégories de CE. Par contre, la densité d'énergie massique des CE est jugée très faible (moins de 10 Wh/kg) comparée à celle des batteries qui est estimée à des dizaines de Wh/kg [20] [21]. Ceci est attribué au fait que les charges électriques sont stockées à l'interface électrode/électrolyte pour les CEs, car le mécanisme de stockage de charge de ce dernier implique des réactions superficielles. En plus, on note un processus de diffusion d'ions assez faible dans l'électrode. Ces différents phénomènes permettent au CE de fonctionner à des vitesses élevées pour ainsi fournir une importante puissance spécifique (W/kg). Contrairement aux électrodes des batteries qui sont entièrement utilisées sur toute leur masse de la matière par des réactions de transformation. À cet effet, la matière active des électrodes est consommée en décharge pour être régénérée pendant la recharge grâce à des réactions redox [19]. En d'autres termes, moins de matériau est utilisé lors des réactions faradiques pour les CEs. Par conséquent, il en résulte une détérioration moins élevée des électrodes de CE, un cycle de vie élevé avec un entretien non nécessaire et une rapidité sur la réponse pour les CE [22]. Par exemple, le tableau a.8.1 de l'annexe A donne une comparaison des différentes caractéristiques de certains SSE telles que la batterie au plomb-acide, la batterie au Li-ion, la batterie au flux redox, le condensateur conventionnel et le CE. Ce tableau démontre une densité d'énergie plus importante pour les batteries lithium-ion, par contre la densité de puissance la plus élevée est attribuée au condensateur électrostatique. Ce dernier est suivi du CE en raison de la résistance interne plus élevée pour le CE [16]. D'ailleurs, la densité de puissance du CE est 5 à 10 fois plus élevée que celle des batteries. Il faut aussi souligner un nombre de cycles largement plus élevé pour les CEs par rapport aux batteries. Les CEs sont aussi dotés d'une efficacité de charge/décharge plus importante comparée aux batteries Pb-acide ainsi qu'aux batteries-flux redox. Par contre, les batteries Li-ion et les condensateurs conventionnels disposent de rendements plus élevés. En plus, le temps de charge/décharge du CE est plus intéressé que celui des batteries, car il est inférieur à une minute alors que pour les batteries, il est estimé à plusieurs minutes voir même des heures. Il faut souligner

que les performances des batteries et les volants d'inertie sont limités par leurs tailles et les exigences de maintenance tandis que les piles à combustible souffrent d'un long temps de réponse malgré qu'elles disposent d'une grande capacité de stockage [23]. Par conséquent, les CE deviennent une solution fascinante pour le développement de SSE en raison d'une densité de puissance élevée, mais aussi d'une longue durée de vie par exemple après plus de 100 000 cycles les CE gardent encore plus 80% de leur capacité d'origine [24]. Malgré les multiples avantages précités, les CE comportent des limites particulièrement une faible densité d'énergie et un coût énergétique élevé (\$/Wh) qui constituent un véritable obstacle pour leurs développements [20] [21]. Actuellement, les CE sont très attractifs pour les chercheurs néanmoins la problématique fondamentale limitant leur développement est particulièrement liée à l'amélioration de la densité d'énergie sans impacter négativement la densité de puissance et la stabilité.

En revanche, une électrode de CE hautement performante doit être dotée d'un certain nombre de propriétés telles qu'une excellente conductivité, une large fenêtre de tension, une grande stabilité thermique et chimique, une bonne cyclabilité et une densité de courant élevée ou une cinétique électrochimique rapide [10]. Par conséquent, une attention particulière doit être accordée à la nature des matériaux pour la fabrication des électrodes de CE, car il est un aspect fondamental à prendre en compte pour l'amélioration de la densité énergétique jugée encore faible par rapport à celle des batteries. Les électrodes de CE sont généralement des matériaux à base de carbone, d'oxyde de métaux de transition (OMT) et de polymère conducteur (PC). Dans les premières générations de CE, les matériaux carbonés sont utilisés, ils sont relativement stables avec une bonne conductivité électronique et sont dotés de très grandes surfaces d'échange du fait de leur excellente porosité. L'utilisation des OMTs ainsi que des PCs est plus récente. Cette dernière génération de matériau a permis une amélioration significative des performances des CE en particulier la densité d'énergie grâce à des réactions redox en plus du comportement capacitif [25]. Actuellement, un enthousiasme est observé sur l'utilisation des OMT en tant que matériau actif pour l'élaboration des électrodes de CE. Les OMTs ont un comportement pseudocapacitif en raison des réactions redox qui se produisent durant les processus de charge/décharge contrairement aux condensateurs électriques à double couche (EDLC) pour lesquels les matériaux carbonés sont utilisés. Un phénomène d'adsorption/désorption réversible des ions de l'électrolyte à la surface de l'électrode est observé pour les EDLC. Par exemple, les OMTs présentent des Cs 10 à 100 fois plus élevés que celle des EDLC grâce aux réactions redox hautement réversibles qui se produisent à

l'interface électrode/électrolyte. D'ailleurs, les OMTs sont parmi les matériaux actifs les plus prometteurs pour augmenter la densité énergétique des SCs et cela justifie aujourd'hui l'utilisation massive observée à leur égard pour la fabrication d'électrode de CE [26].

Par exemple, le  $\text{MnO}_2$  est l'un des OMTs largement utilisés en tant que matériau actif d'électrode de CE. Actuellement, il est un matériau très fascinant pour les chercheurs en raison des avantages tels qu'une disponibilité importante, un grand respect envers l'environnement, une Cs théorique élevée ( $1\,250\text{ F g}^{-1}$ ) et des coûts d'acquisition faibles [14]. D'ailleurs, la première utilisation du  $\text{MnO}_2$  en tant que matériau d'électrode de CE remonte en 1999 par Lee et Goodenough [27]. Pendant ces dernières années, le  $\text{MnO}_2$  est devenu attractif pour la fabrication des électrodes de CE néanmoins il présente certaines limites qui constituent un obstacle pour leur utilisation dans des applications de SSE. En revanche, les nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  souffrent d'une conductivité électronique faible ( $\sim 10^{-5}$  à  $10^{-6}\text{ S cm}^{-1}$ ) ainsi qu'une faible constante de diffusion ionique ( $\sim 10^{-13}\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) tandis que ces dernières ont des impacts négatifs sur les performances des CEs, car elles limitent la Cs ainsi que la densité d'énergie du  $\text{MnO}_2$  [13] [28] [29].

Dans ce contexte où les politiques énergétiques comportent plusieurs enjeux, les chercheurs mettent en œuvre des méthodes permettant d'apporter des solutions par rapport aux faibles densités énergétiques des CEs. Par conséquent, des techniques de modification de la structure notamment la morphologie, la surface spécifique (SSA) et la porosité sont appliquées au  $\text{MnO}_2$ . Il s'agit de procéder au dopage du matériau de base avec d'autres éléments afin d'obtenir des matériaux hybrides qui sont généralement plus performants. À travers, cette thèse le  $\text{MnO}_2$  est modifié à l'aide d'un hétéropolyacide (HPA) tel que l'acide silico-tungstène (STA). Par ailleurs, les réactions faradiques rapides et hautement réversibles des HPA font d'eux des matériaux pseudocapacitifs très prometteurs pour la fabrication d'électrode CE. Les HPA sont dotés d'une structure nanométrique, d'une très grande porosité, d'une excellente conductivité électronique et ionique ainsi qu'une cinétique rapide. Ces caractéristiques précitées font qu'ils soient des candidats idéaux en tant qu'éléments dopant pour les matériaux actifs d'électrodes de CE [26].

### 1.3 Contenu de la thèse

Ce manuscrit de thèse est composé de huit chapitres dont les différentes approches adoptées tout au long de ce travail de recherche seront exposées. Ainsi le contenu de chacun de ces chapitres est brièvement résumé dans les paragraphes suivants.

Le premier chapitre est consacré à l'introduction qui comporte aussi le contexte de ce travail de recherche ainsi que les problématiques liées aux développements des CEs notamment ceux à base de  $\text{MnO}_2$ . Ainsi la stratégie envisagée pour améliorer la densité d'énergie est annoncée.

Le deuxième chapitre décrit l'état de l'art sur les CEs après une classification des différents SSE. À travers ce chapitre les équations fondamentales qui régissent les transformations électrochimiques sont aussi décrites. Le principe de fonctionnement ainsi que la classification des CEs selon le mécanisme de stockage des charges et suivant la nature des matériaux utilisés sont présentés dans ce chapitre. Un résumé de la synthèse bibliographique de ce travail de recherche est complété par une description des propriétés physico-chimiques et certaines applications des hétéropolyacides (HPA) utilisés en tant qu'élément dopant dans le cadre de cette thèse.

Le chapitre trois de ce manuscrit s'inscrit dans l'idée de définir l'objectif général subdivisé en différents objectifs spécifiques ciblés pour réaliser la thèse. La stratégie ou la méthodologie de travail adoptée pour mener la mission avec succès, l'hypothèse de travail, l'originalité de la thèse ainsi que les impacts reliés à ce travail de recherche sont présentés dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre de ce document a pour objet de décrire les différents outils et techniques utilisés pour la réalisation de ce travail de recherche. Ce chapitre traite de la méthode de synthèse des échantillons et présente une description des différentes techniques de caractérisation auxquelles nous avons fait recours pour évaluer les propriétés physicochimiques ainsi que les performances électrochimiques des différents échantillons élaborés.

Le chapitre cinq de la thèse représente le premier article qui étudie l'influence du STA sur les propriétés pseudocapacitives telles que les caractéristiques morphologiques, structurales et les performances électrochimiques des nanocomposites de  $\text{MnO}_2$  pour les applications de CE.

Le sixième chapitre de ce document est réservé au deuxième article de la thèse. Ce dernier est consacré à une étude comparative des performances électrochimiques des échantillons de  $\text{MnO}_2$  modifié avec STA dans différents milieux électrolytiques (acide et neutre). Les résultats de la caractérisation qualitative et quantitative ayant permis de déterminer de la composition chimique ainsi que la transition de phase des nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  dopés avec du STA y sont exposés.

Les discussions sur les résultats obtenus sont exposées dans le septième chapitre de ce document. Enfin, la conclusion générale ainsi que les recommandations sont réservées au dernier chapitre.



## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE SUR LES SPERCONDENSATEURS

### 2.1 Introduction et classification des SSE

Le stockage de l'énergie a existé depuis les anciens temps. Par exemple, la protection du bois contre l'humidité qui est une méthode classique de stockage d'énergie, car il est utilisé en tant que source d'énergie pour le chauffage pendant la nuit ou la saison des pluies [7]. En revanche, les techniques de stockage d'énergie ont connu plusieurs évolutions avec une amélioration des performances. Actuellement, les avancées technologiques ont permis de stocker l'énergie électrique sous différentes formes grâce à des SSE très variés. Ces derniers assurent la conversion de l'énergie à stocker selon la méthode de stockage appliquée. Cependant, il faut souligner qu'il existe plusieurs critères de choix d'un SSE pour une application donnée. Parmi ces critères, on note la fonction à assurer et le temps de réponse [30]. Par exemple, on distingue deux grandes familles tels que les systèmes à puissance et ceux à autonomie selon la fonction à assurer par le SSE. Ces deux catégories sont respectivement réparties en fonction de la densité de puissance ( $> 500 \text{ W/kg}$ ) et de la densité d'énergie ( $> 80 \text{ Wh/kg}$ ) [31] [32]. La figure 2-1 ci-dessous donne une illustration de la classification de différents SSE selon la fonction.

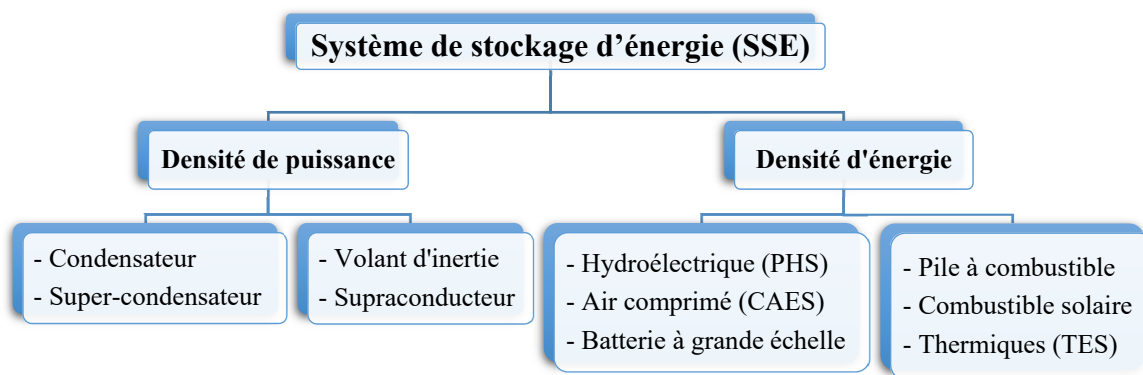


Figure 2-1: Classification des systèmes de stockage d'énergie selon la fonction [33].

Par ailleurs, le stockage direct de l'électricité n'est pas toujours évident à effectuer, car il est associé à des coûts généralement très élevés. Par conséquent, l'électricité est souvent stockée sous d'autres formes d'énergies pour être reconvertie suivant les besoins [33]. Cependant, on peut identifier différentes technologies selon la forme dans laquelle l'énergie électrique est convertie pour être stockée. Cette classification peut être subdivisée en cinq grandes familles que sont les systèmes :

mécaniques, électriques, électrochimiques, chimiques et thermiques [34] [35] [36] [37]. La Figure A-8-1 en annexe donne une représentation schématique des différentes classes de SSE ainsi que les sous-systèmes de chacune des cinq catégories précitées.

L'objectif de ce chapitre est de faire une revue de la littérature sur les super-condensateurs qui font l'objet de la thèse, néanmoins un bref résumé est présenté sur les systèmes de stockage électrochimiques. Par conséquent, ce chapitre aura une présentation brève des SSE électrochimiques, les paramètres thermodynamiques, cinétiques et les mécaniques de stockage des SCs, une classification des différentes catégories de CE et enfin les différents matériaux utilisés selon la nature du SC.

## **2.2 Le stockage électrochimique**

Une cellule électrochimique est un dispositif dans lequel l'énergie est chimiquement stockée grâce à des réactions redox ou faradiques. Ces dernières se produisent en profondeur (batterie) ou en surface (super-condensateur), elles peuvent être aussi réversibles ou irréversibles. Dans le cas de réactions réversibles, on parle de système à usage multiple (rechargeable) tandis que pour les réactions irréversibles, il s'agit d'un usage unique (non rechargeable). Par ailleurs, la cellule électrochimique est principalement composée d'une électrode positive (cathode), d'une électrode négative (anode), d'un séparateur, d'un électrolyte et d'un collecteur de courant pour chacune des deux électrodes [38] [39]. Par exemple, la phase de décharge est matérialisée par la conversion de l'énergie chimique stockée en énergie électrique, ainsi un potentiel électrique apparaît entre l'anode et la cathode. Durant la période de déstockage (décharge) des processus d'oxydation entraînant une libération d'électrons à partir de l'anode pendant qu'une réduction s'opère à la cathode en captant les électrons provenant de l'anode. En revanche, la phase de stockage (charge) se matérialise se par une transformation de l'énergie électrique en énergie chimique. L'application d'un potentiel électrique entre les deux électrodes (positive et négative) entraîne respectivement des processus d'oxydation et de réduction à la cathode et à l'anode. Un processus de transfert de masse ainsi qu'un transport de charge, tel que le déplacement des ions électrolytiques et les électrons libres sont observés entre les deux électrodes durant les périodes de charge et de décharge. Par conséquent, un flux d'électron est établi entre l'anode et la cathode par une voie extérieure de la cellule tandis que la solution électrolytique assure l'échange des ions à l'intérieur de la cellule [31].

Actuellement, plusieurs techniques de stockage électrochimique existent sur le marché mondial. Parmi ces techniques, on note principalement les batteries et les super-condensateurs et ces derniers font l'objet de cette thèse.

Une batterie est un dispositif fermé dans lequel l'énergie électrique est stockée grâce à des réactions redox profondes avec des rendements  $> 90 \%$ . Elle est l'une des solutions de stockage les plus utilisées sur le marché mondial. Cependant, les batteries peuvent être réparties dans deux grandes catégories qui sont les batteries primaires (usage unique) et les batteries secondaires (rechargeables) [39]. Par exemple, la cellule de Volta composée de deux disques (en zinc et en cuivre) baignant dans une solution de saumure (chlorure de sodium) comme électrolyte est la première batterie inventée depuis 1800. Plus tard en 1936 la pile Daniel qui est une transformation de la cellule de Volta a été découverte. Cependant, la cellule Leclanche a fait son apparition en 1866, celle-ci comporte une anode en zinc et une cathode en carbone.

Par ailleurs, l'utilisation de l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) en tant que matériaux actifs d'électrode a commencé depuis 1948 dans des applications de piles sèches de très petites tailles avec comme anode le zinc et un électrolyte alcalin. Les batteries rechargeables commencent à faire leurs apparitions au milieu des années 1980 [7]. Actuellement, ils existent principalement, 4 types de batteries disponibles sur le marché notamment celle à base de plomb-acide ( $\sim 2,04 \text{ V}$  et  $25\text{-}45 \text{ Wh/kg}$ ) [40], l'alcaline ( $\sim 1,3 \text{ V}$ ), le sel fondu ( $\sim 2,6 \text{ V}$ ) et le lithium-ion ( $\sim 3,7 \text{ V}$ ) [41] [31]. En plus des batteries précitées, on distingue aussi les batteries à flux redox (plus de 10 000 cycles). Elles sont souvent à base de vanadium (cellule  $\sim 1,6 \text{ V}$ ) ou de zinc-brome (cellule  $\sim 1,7 \text{ V}$ ) [31] [42].

Le condensateur électrochimique (CE) est un SSE de type électrochimique et d'ailleurs, il fait l'objet de ce travail de recherche. En revanche, une partie introductive est présentée dans cette section néanmoins, la suite de ce chapitre sera réservée à une revue de littérature des CEs. Par exemple, le terme « condensateur électrochimique » est également appelé ultra-condensateur (UC) ou supercondensateurs (SC). Ces derniers peuvent fournir d'excellentes puissances contrairement aux batteries. Ils stockent de grandes quantités d'énergie comparées aux condensateurs conventionnels ou classiques. Par conséquent, les SCs peuvent être le trait d'union entre les batteries secondaires et les condensateurs conventionnels [18] [8]. En plus d'une densité de puissance importante, les CEs sont dotés d'une longue durée de vie avec des vitesses de charge/décharge rapides, ils sont respectueux envers l'environnement, présentent une sécurité

élevée et une excellente efficacité économique [19]. En raison des multiples avantages que comportent les SCs, ils sont utilisés dans plusieurs domaines d'activité notamment dans le secteur du transport (véhicule électrique, trame way, trains et bus), les équipements électroniques portables (smartphones, jouets, outillages, etc.), les systèmes électroniques intelligents, les systèmes de stockage d'énergie sur réseau, la sauvegarde de mémoire, l'amélioration de la qualité de l'alimentation, le secteur de la défense et militaire. En raison de ses multiples avantages et applications, le développement des SCs est devenu très attractif pour les chercheurs. Par ailleurs, les différentes relations thermodynamiques et cinétiques qui régissent les phénomènes électrochimiques durant les processus de stockage/déstockage de l'énergie sont présentées à travers la section 2.3.

### 2.3 Relations thermodynamiques et cinétiques

Lorsqu'une réaction chimique ou électrochimique se produit, les paramètres d'état à l'équilibre et l'énergie théorique fournie peuvent être décrits à l'aide des relations thermodynamiques. Cependant, le mécanisme de réaction fait appel à un processus de transfert de masse ainsi qu'un transport de charge et la thermodynamique permet d'évaluer la stabilité électrochimique dans les processus chimiques et physiques. Par contre, la cinétique des réactions permet de déterminer les vitesses associées à ces différents processus de transfert de matière et des charges [43].

Cependant, certaines caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques pour les processus de charge/décharge peuvent être obtenues en considérant la réversibilité thermodynamique. Par exemple, l'énergie utile nette disponible appelée encore l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) d'une transformation électrochimique réversible peut être obtenue grâce à la réversibilité thermodynamique. L'effet thermique réversible décrit par l'équation 2-1 permet d'établir un lien entre l'énergie libérée par la réaction ou l'enthalpie ( $\Delta H$ ), la chaleur associée à l'ordre/désordre de la réaction ( $T\Delta S$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) [44] [45].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2-1$$

Les variables  $\Delta S$  et  $T$  sont respectivement la variation d'entropie et la température absolue à laquelle la réaction se produit. Il faut souligner que les grandeurs thermodynamiques  $\Delta G$  et  $\Delta H$  sont des variables d'état, car elles dépendent uniquement des états initiaux et finaux et non du chemin suivi lors de la réaction. La température  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  renvoie aux différents états standards. Par exemple, l'état standard ( $\Delta G^0$ ) est donné par l'équation 2-2 [44] [46] [45].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 2-2$$

Cependant, l'isotherme de Van't Hoff ainsi d'écrite par l'équation 2-3 permet de déterminer  $\Delta G$  à une température quelconque (T) en fonction du produit des activités des produits ( $A_P$ ) de la réaction et du produit des activités des réactifs ( $A_R$ ) à partir de  $\Delta G^0$  [45].

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{A_P}{A_R} \right) \quad 2-3$$

Avec R représente la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Dans le cas d'une réaction électrochimique,  $\Delta G$  peut être aussi assimilée à l'énergie électrique nette disponible dans la cellule. Par conséquent, elle peut s'exprimer en fonction de la quantité d'électricité produite ( $nF$ ) et de la tension de la cellule ( $E$ ) suivant l'équation 2-4. Il faut souligner que  $E$  est unique pour chaque couple redox et  $nF$  représente un facteur de capacité [45].

$$\Delta G = -nFE \quad 2-4$$

La constante de Faraday ( $F$ ) est définie comme la quantité de matière disponible pour la réaction où  $n$  est le nombre d'électrons transférés par mole de réactif. En outre, la constante de Faraday représente la quantité de charges transférées lorsqu'un poids équivalent de masse active réagit, elle est équivalente à  $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$  ou  $26,8015 \text{ Ah/g}$ . L'état standard  $\Delta G^0$  à  $T = 25^\circ \text{C}$  s'exprime selon l'équation 2-5 [32]:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad 2-5$$

Cependant, en divisant l'équation 2-3 par  $nF$  et en remplaçant  $\left( -\Delta G^0 / nF \right)$  par son expression équivalente ( $E^0$ ) d'après l'équation 2-5 et  $\left( -\Delta G / nF \right)$  par  $E$  suivant l'équation 2-4. Ainsi à partir de l'isotherme de Van't Hoff, on obtient l'équation de Nernst pour les réactions électrochimiques tels que d'écrits à travers la relation 2-6 [46] [32]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{A_P}{A_R} \right) \quad 2-6$$

En outre, le potentiel d'une électrode pseudocapacitive ( $E$ ) d'une cellule dépend aussi de la charge électrique accumulée à l'interface électrode/électrolyte pendant les réactions électrochimiques. La relation entre le potentiel  $E$ , le potentiel standard du couple redox ( $E^0$ ) et la proportion de couvertures de charge ( $X$ ) sur la matière active de l'électrode à la suite des processus

d'adsorption/désorption ou de charge/décharge sont déterminés à l'aide de l'équation 2-7 ci-après [47] [48] [45] [32]:

$$E \approx E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{X}{1-X} \right) \quad 2-7$$

Dans la région linéaire de la fonction  $E = f(X)$ , on observe un comportement pseudocapacitif et par conséquent, la capacité (C) est déterminée en fonction de X, n, F et de la masse molaire du matériau (M) en cours de transformation avec la relation 2-8 [48] :

$$C = \left( \frac{nF}{M} \right) \frac{X}{E} \quad 2-8$$

La capacité théorique est obtenue en posant  $X = 1$  [47].

Par ailleurs, la loi de Faraday permet d'estimer la quantité de matière active (m en gramme) consommée ou libérée lors d'une réaction électrochimique. Elle est déterminée à travers l'équation 2-9 à l'aide du flux de courant électrique (I en ampère) ainsi que du temps (t en secondes) [44] :

$$m = \frac{It \times M}{nF} \quad 2-9$$

$$\Delta G = \Delta H - nFT \left( \frac{dE}{dT} \right) \quad 2-10$$

Une valeur de  $\left( \frac{dE}{dT} \right)$  positif correspond à un réchauffement en charge et un refroidissement en décharge de la cellule (équation 2-10). Par contre, dans le cas où l'expression est négative l'effet contraire est observé [44].

La chaleur totale dégagée par la cellule lors des phases de charge/décharge résulte de la contribution de l'entropie thermodynamique et celle irréversible. Elle est exprimée en fonction de la tension en circuit ouvert ( $E_{OCV}$ ) et la tension de la cellule à ses bornes ( $E_T$ ) par l'équation 2-11 :

$$q = T\Delta S + I(E_{OCV} - E_T) \quad 2-11$$

La tension  $E_{OCV}$  est celle mesurée entre les bornes de la cellule lorsque le courant débité par celle-ci est nul, elle est presque identique à la tension thermodynamique [44].

Cependant, pour déterminer les paramètres cinétiques d'une cellule électrochimie, des surtensions de différentes natures sont identifiées. Ces dernières sont la surtension d'activation ( $\eta_{act}$ ), la surtension ohmique ( $\eta_{ohm}$ ) et la surtension de concentration ( $\eta_{conc}$ ). Elles ont une grande

influence sur la cinétique des réactions électrochimiques lors des processus de charge/décharge. Par exemple,  $\eta_{act}$  se produit sous l'effet du transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, elle est exprimée par l'équation de Tafel à l'aide de l'expression 2-12.

$$\eta_{act} = \pm A \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad 2-12$$

Les différents paramètres de l'équation de Tafel sont ainsi définis :  $\eta_{act}$  est la surtension en volt,  $\pm$  correspond à la polarisation anodique (+) ou cathodique (-),  $i$  est la densité de courant ( $A/m^2$ ),  $i_0$  est la densité de courant d'échange ( $A/m^2$ ). La constante  $A$  est définie comme la pente de Tafel pour  $\eta_{act} = 0$  [45].

La  $\eta_{ohm}$  matérialise la résistance des composants individuels de la cellule. Parmi ces éléments, on a les électrodes, l'électrolyte, le liant, le séparateur et les collecteurs de courant. Cette résistance est la résultante des défauts de contact entre les différents composants de la cellule. En revanche, la chute de tension ohmique peut être calculée à l'aide de la loi d'Ohm. Cette dernière est exprimée par la relation linéaire 2-13 entre la résistance ohmique ( $R$ ) et le courant ( $I$ ) débité [45].

$$\eta_{ohm} = IR \quad 2-13$$

Enfin, la  $\eta_{conc}$  résulte de la limitation du transport de masse, car la disponibilité des espèces actives à l'interface électrode/électrolyte change dans le temps avec les réactions redox. Par conséquent, la  $\eta_{conc}$  peut être exprimée en fonction de la concentration à la surface de l'électrode ( $C$ ) et celle dans la masse de la solution ( $C_0$ ) suivant l'équation 2-14 ci-après :

$$\eta_{conc} = \left( \frac{RT}{n} \right) \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad 2-14$$

Cependant, la polarisation ou la surtension totale à l'équilibre peut être déterminée à l'aide de l'équation 2-15 [44] [45].

$$\eta = E_{OCV} - E_T \quad 2-15$$

Par ailleurs, l'équation de Butler-Volmer présentée à travers la relation 2-16 permet de déterminer le débit ou le flux de courant ( $i$ ) en fonction de la densité de courant d'échange ( $i_0$ ) et de la chute de tension ou la surtension totale ( $\eta$ ). Le flux de courant est défini par le report entre le courant ( $I$ ) et la surface active ( $A$ ) de l'électrode ( $i = I/A$  et  $i_0 = I_0/A$ ) [45].

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \alpha_a \frac{nF\eta}{RT} \right) - \exp \left( \alpha_c \frac{nF\eta}{RT} \right) \right] \quad 2-16$$

Avec  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  respectivement, le coefficient de transfert de charge anodique et cathodique et  $n$  demeurent le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. Le coefficient de transfert est sans dimension, il est considéré comme la fraction du changement de la surtension conduisant à un changement de la constante de vitesse pour la réaction. En plus des différents paramètres thermodynamiques et cinétiques présentés à travers les paragraphes ci-dessus, il faut aussi souligner qu'ils existent d'autres indicateurs qui peuvent impacter les performances de la cellule. Parmi lesquelles, on a le cycle de vie, l'autodécharge, la stabilité thermique et électrochimique.

La durée de vie est une caractéristique essentielle permettant d'estimer le comportement des cellules électrochimiques dans le temps. Elle permet d'évaluer la capacité d'un système électrochimique à maintenir ses performances après un certain nombre de cycles de charge/décharge. Cependant, plusieurs facteurs tels que le type de matériau actif utilisé pour la fabrication de l'électrode, la nature de l'électrolyte, la vitesse de charge/décharge, la tension appliquée et la température de fonctionnement sont déterminants pour la durée de vie de la cellule. La réversibilité électrochimique non idéale a des effets négatifs sur la stabilité cyclique à cause des interactions qui existent entre les ions électrolytiques et les matériaux d'électrodes [49].

En revanche, l'autodécharge réduit progressivement les charges d'un dispositif électrochimique. Ce phénomène est généralement observé lorsque le dispositif reste pendant longtemps sans être sollicité par un récepteur de courant électrique. Des réactions électrochimiques se produisent et des pertes de tension se manifestent sous l'effet des courants de fuites en faible quantité. En outre, le taux d'autodécharge est aussi parmi les critères d'évaluation des dispositifs électrochimiques [50]. Il faut noter que le taux d'autodécharge varie selon la nature des électrodes, les impuretés et les gaz résiduels de l'électrolyte utilisé [49].

## **2.4 Généralité sur les condensateurs électrochimiques**

Le terme « condensateur électrochimique » est également appelé ultra-condensateur (UC) ou supercondensateurs (SC) et ce dernier est un dispositif de stockage de l'énergie électrique. Cependant, la découverte du CE est la suite d'un certain nombre de résultats de recherches. Par exemple, les travaux de recherche de William Gilbert depuis le 17<sup>e</sup> siècle sur le magnétisme et l'électricité ont permis la découverte du conducteur de l'électricité en 1729 par Stephen Gary. En 1733 Charles Dufay a démontré le concept de force répulsive pour la première fois tandis que les charges électrostatiques ne sont découvertes qu'à partir de 1745 par le physicien néerlandais Pieter



Van Musschenbroek de l'Université de Leiden. Ce dernier a conçu le premier condensateur dénommé « pot de Leyde » en 1746. Celui-ci est précédé par l'invention de l'allemand Ewald Georg von Kleist en 1745 [47] [10]. D'ailleurs, Benjamin Franklin s'appuya sur ces travaux précités pour découvrir le condensateur dont la méthode pour mesurer sa capacité est établie par Michael Faraday.

Cependant, le CE est un dispositif de stockage direct d'énergie électrique; c'est à dire sans transformation de l'énergie électrique en énergie chimique comme dans le cas des accumulateurs ou des piles électrochimiques. Dans la littérature anglo-saxonne, on rencontre plusieurs appellations des CEs. Parmi ces dénominations, on trouve : super-condensateur, condensateur à double couche (DLC), condensateur électrique à double couche (EDLC), condensateurs électrochimiques à double couche (ECDL), pseudocapacité, ultra-condensateur, condensateur de puissance ou cache de puissance et condensateur en or [8] [16] [51] [22].

Le premier condensateur électrolytique à base de charbon actif [16] [52] [53] est mis au point en 1920 tandis que le premier brevet portant sur les SCs a été conçu par Howard I. Becker de General Electric et déposé en 1954 puis accepté en 1957 [54] [52]. En outre la commercialisation de ce premier CE n'a débuté qu'à partir de 1969 par Robert Rightmire de la société Standard Oil Co. of Ohio [16]. Par exemple, la figure 2-2 (b) donne une représentation schématique du CE, il est un dispositif principalement composé de deux plaques conductrices parallèles. Ces dernières sont séparées par un électrolyte ionique qui joue le rôle de diélectrique [55]. En revanche, les deux plaques servent respectivement d'électrode positive (cathode) et d'électrode négative (anode). Chacune des électrodes est fixée sur un collecteur de courant permettant de conduire le courant électrique des électrodes vers le circuit externe (figure 2-2) [56]. La cathode ainsi que l'anode baignent dans une solution électrolytique (liquide ou solide) avec un séparateur au milieu. Ce dernier joue le rôle d'isolation électrique entre les deux électrodes afin d'éviter les courts-circuits à l'intérieur du EC. En effet, toutes les composantes précitées sont encapsulées en seul bloc hermétiquement fermé et étanche pour devenir le CE [57].

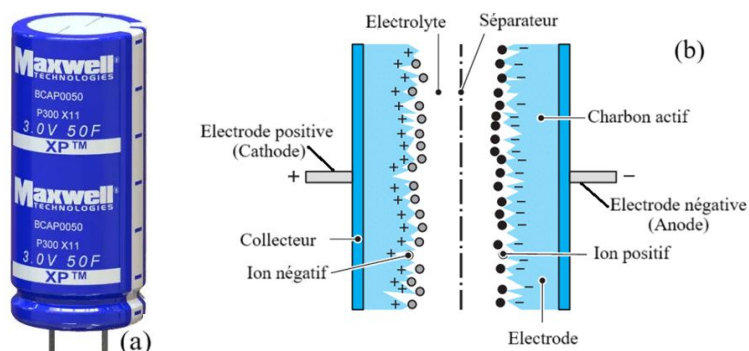


Figure 2-2: (a)<sup>1</sup> Photo et (b) schéma équivalent d'un CE à l'état chargé [58]

Cependant, le diagramme de Ragone représenté à la figure 2-3 [59] permet de positionner et de comparer le CE par rapport à d'autres SSE. À travers ce diagramme, on constate que les piles à combustible disposent la plus grande densité d'énergie massique et celle-ci est associée à une faible densité de puissance. Les batteries occupent la deuxième place tandis que la puissance spécifique (W/kg) la plus importante est attribuée aux SCs derrière les condensateurs classiques ou conventionnels. Par exemple, ces derniers permettent d'atteindre sur une courte durée des puissances spécifiques très élevées (10 kW/kg). Actuellement, des solutions hybrides permettant de faire la combinaison de différents dispositifs de stockage (batteries secondaires et condensateurs) font leurs apparitions sur le marché pour une meilleure optimisation de la demande en termes de puissance et de densité d'énergie [8].

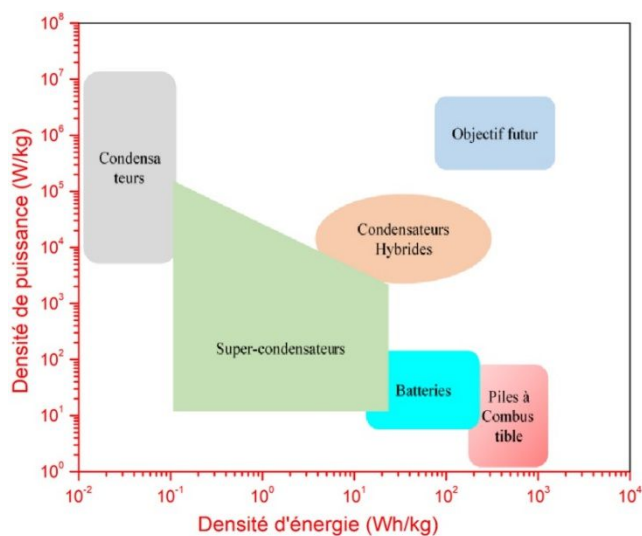


Figure 2-3 : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage d'énergie: densité d'énergie vs densité de puissance. Reproduit à partir de [16] [38] [20] [59] [2] [60].

<sup>1</sup> <https://maxwell.com/products/ultracapacitors/cells/> (consulter le 27 décembre 2024)

## 2.5 Le principe et mécanisme de stockage

Le CE dispose de deux états tels que l'état de décharge et de charge (figure 2-4). Ce dernier se manifeste par une accumulation des charges électroniques et ioniques à l'interface électrode/électrolytiques, elles sont respectivement de signes opposés. Cependant, le CE est ramené à son état de charge en appliquant une tension aux bornes de ses électrodes tandis que la décharge est provoquée en raccordant une charge externe (résistance) entre l'anode et la cathode. Ainsi, la phase de décharge se matérialise par une libération de l'énergie stockée en débitant un flux de courant qui fait tendre les charges vers l'équilibre [61]. À cet effet, un couplage en série ou parallèle peut être appliqué selon le courant et la tension de travail souhaitée [8].

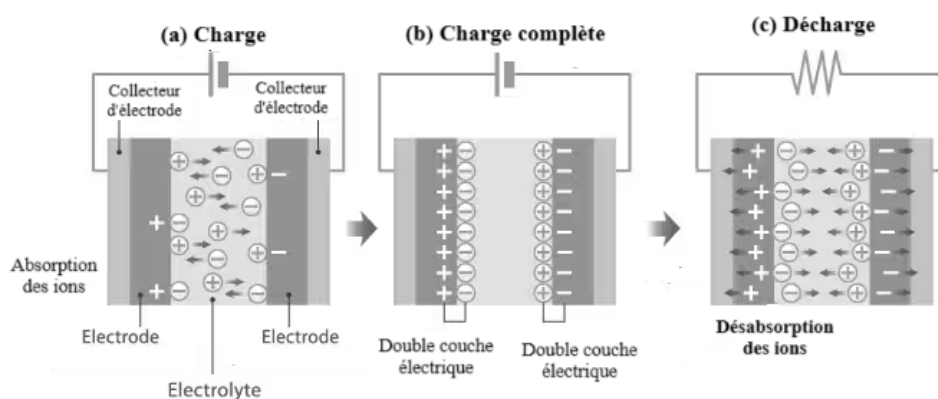


Figure 2-4 : États en charge (a), charge complète (b) et en décharge (c) d'un EDLC [62]. Reproduit de Réf. [63].

Lorsqu'un objet chargé (électrode) est plongé dans une solution ionique, on remarque la formation de charges opposées à l'interface de la surface chargée et du liquide pour équilibrer ou neutraliser les charges. Le phénomène ainsi observé à la surface de l'objet est défini comme la double couche électrique (EDLC) [64]. En effet, le mécanisme de stockage à travers la EDLC repose sur des processus d'adsorption et de désorption électrostatiques et ioniques à l'interface électrodes/électrolytes. Par ailleurs, le principe de fonctionnement du CE pour le stockage de charge est la formation de deux capacités en série sous forme d'EDLC à la surface de chacune de ses électrodes dont un potentiel électrique est appliqué. Ce processus consiste à un déplacement des cations de l'électrolyte vers l'électrode de potentiel négatif pendant que les anions de l'électrolyte migrent vers l'électrode de potentiel positif. Ainsi à cause de la double couche à chaque interface électrode/électrolyte, on a deux condensateurs en série avec une capacité totale ( $C_T$ ) donnée par l'équation 2-17 [61] [65] [55].

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad 2-17$$

$C_+$  : capacité à l'interface cathode/électrolyte et  $C_-$  : capacité à l'interface anode/électrolyte

L'énergie électrique est stockée sous forme de charge électrostatique avec des quantités égales en charges positives et négatives sur les surfaces opposées des électrodes et par conséquent une différence de potentiel apparaît entre l'anode et la cathode. Dans le cas d'un EDLC les charges sont stockées physiquement sans aucun changement chimique ou de phase, le processus est hautement réversible et les cycles de charge/décharge peuvent être répétés à l'infini, pratiquement sans limites néanmoins cette réversibilité dépend grandement du couple électrode-électrolyte [61]. La tension appliquée aux électrodes est faible en raison de la présence de l'électrolyte, elle est estimée  $\sim 1$  V en milieu aqueux et plus de 3,5 V en milieu organique [66].

Cependant, pour modéliser le concept des EDLC, ils existent principalement trois théories que sont le modèle de : Helmholtz, Gouy – Chapman et Stern [64]. La figure 2-5 donne une représentation illustrative de ces différents modèles. Par exemple, le concept EDLC a été écrit depuis 1853 pour la première fois par Von Helmholtz, ainsi le premier modèle proposé est celui de Helmholtz [67] [68]. Celui-ci est l'approximation la plus simple et la moins explicite, car la représentation de la distribution spatiale des charges à l'interface électrode/électrolyte est simplifiée. Le comportement du modèle Helmholtz est similaire aux condensateurs diélectriques composés de deux plaques, ce modèle décrit de façon parfaite l'effet de la double couche. La figure 2-5 (a) montre la représentation schématique du modèle Helmholtz, à travers duquel la charge de l'électrode polarisée est équilibrée par des ions électrolytiques de charge opposée. Les deux couches compactes de charges opposées sont séparées d'une distance atomique ( $D$ ). Cette dernière est mesurée entre la surface et le centre des ions, elle décrit la distance à double couche [64] [69]. La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) est exprimée par l'équation 2-18 [68].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad 2-18$$

La permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>) représente la valeur de la résistance à la formation d'un champ électrique dans le vide tandis que la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) est la constante diélectrique d'électrolyte ou de la région électrique à double couche. La surface ( $A$  en m<sup>2</sup>) désigne la zone de l'interface l'électrode/électrolyte. L'épaisseur de la double couche électrique ( $d$  en m)

est généralement à l'échelle nanométrique, elle est la distance de séparation des charges ou en d'autres termes la distance moyenne d'approche des ions à la surface de l'électrode. Par contre, dans le cas d'un condensateur classique la distance (D) représente celle entre les deux plaques et par conséquent elle est beaucoup plus petite pour un CE, car elle est la distance entre deux charges opposées à l'interface électrode/électrolyte à l'état chargé. Ceci explique en partie que la densité d'énergie est plus importante pour les CE comparées aux condensateurs conventionnels.

Par ailleurs, le modèle de Helmholtz est respectivement modifié en 1910 puis trois ans plus tard soit en 1913 par Gouy et Chapman pour donner le modèle Gouy-Chapman. Ce dernier révèle une couche diffuse telle qu'illustrée par la figure 2-5 (b) [70]. En outre, une diffusion des ions ainsi qu'une interaction entre les électrodes et les solvants sont observées dans le modèle Gouy-Chapman. Il faut aussi remarquer que les ions ne sont pas attachés de manière rigide à la surface de l'électrode [64]. Contrairement au modèle de Helmholtz, on considère que les ions sont mobiles dans le solvant électrolytique sous l'effet du mouvement thermique et de la force électrostatique [67]. D'ailleurs, on observe (figure 2-5 (b)) une répartition des ions de signe opposés sur une région plus large par rapport au modèle Helmholtz qui comporte une couche étroite et compacte [70]. Cependant, l'énergie cinétique des ions dans la solution est un facteur déterminant sur l'épaisseur de la couche [64] [70]. Le potentiel électrostatique moyen ( $\Psi$ ) de la couche de diffusion diminue suivant une fonction exponentielle à partir du potentiel ( $\Psi_0$ ) déterminé à l'interface électrode/électrolyte [71]. La concentration (C) des ions est exprimée en fonction du potentiel électrostatique moyen ( $\Psi$ ), de la concentration d'ions dans la solution globale ( $C_0$ ), de la valence des ions (Z) à l'aide de la distribution de Boltzmann donnée par l'équation 2-19 [72] [71] [73].

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{Zq \Psi}{kT}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{RT}{F} = \frac{k_B T}{q} \quad 2-19$$

R : la constante des gaz parfaits, F: la constante de Faraday,  $k_B$ : la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K), q : la charge électronique élémentaire ( $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C) et T : la température absolue.

Le modèle de Stern, plus adapté pour les EDL hautement chargées, fait son apparition en 1924 soit environ dix ans après la conceptualisations du modèle Gouy-Chapman [67]. D'ailleurs, le modèle Stern résulte de la combinaison du modèle de Helmholtz et celui de Gouy-Chapman [68]. La représentation graphique du modèle Stern est donnée à la figure 2-5 (c) et à travers cette dernière, on distingue une première région où les ions sont fortement adsorbés par la surface de l'électrode.

Cette couche représente le plan de Helmholtz interne (IHP) ou encore appelé couche compacte ou couche de Stern. La deuxième région est une couche diffuse dénommée le plan de Helmholtz externe (OHP) du modèle de Stern. Actuellement, le modèle Stern est largement utilisé pour étudier la capacité électrique à double couche des EDLC [67] [64] [70].

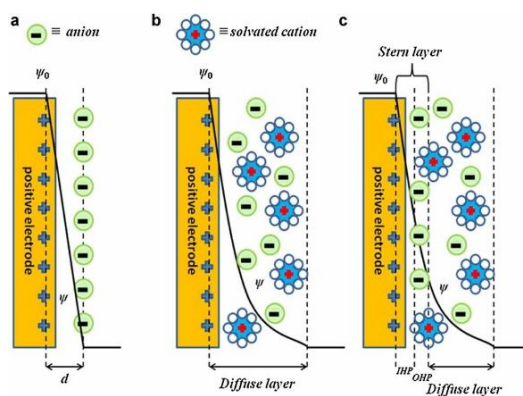


Figure 2-5 : Modèles EDL d'une électrode positive, (a) modèle de Helmholtz, (b) modèle de Gouy – Chapman et (c) modèle de Gouy-Chapman-Stern [74] [57].

## 2.6 La classification des condensateurs électrochimiques

Les SCs peuvent être classés en trois grandes familles selon le mécanisme de stockage et de transfert des charges ou encore suivant la nature des matériaux actifs utilisés pour la fabrication de leurs électrodes. En effet, on distingue les CEs à double couche (EDLC), les CEs redox ou pseudocondensateurs et enfin les condensateurs hybrides qui sont une technologie plus récente [8] [19] [75] [76] [77] [61] [78]. La figure 2-6 [2] présente une illustration des différentes familles de CE, les matériaux de base utilisés et les différentes dates clefs. En plus du mécanisme de stockage de l'énergie, les SCs peuvent être aussi subdivisés en trois catégories selon la nature des matériaux actifs utilisés pour la fabrication des électrodes. Les différents développements historiques concernant les CEs peuvent être scindés en trois étapes majeures qui sont étroitement liées à ces trois grandes familles de CE. Par exemple, les années 1957 correspondent à l'apparition des EDLC qui sont suivis des pseudocondensateurs vers les années 1971 et enfin l'émergence des condensateurs hybrides qui n'a commencé que vers les années 1993 [19] [79].

<sup>2</sup> La figure est extraite de la référence [61] A. K. Shukla et al., "Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets," *Electrochimica Acta*, vol. 84, p. 165-173, 2012/12/01/ 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612003982>

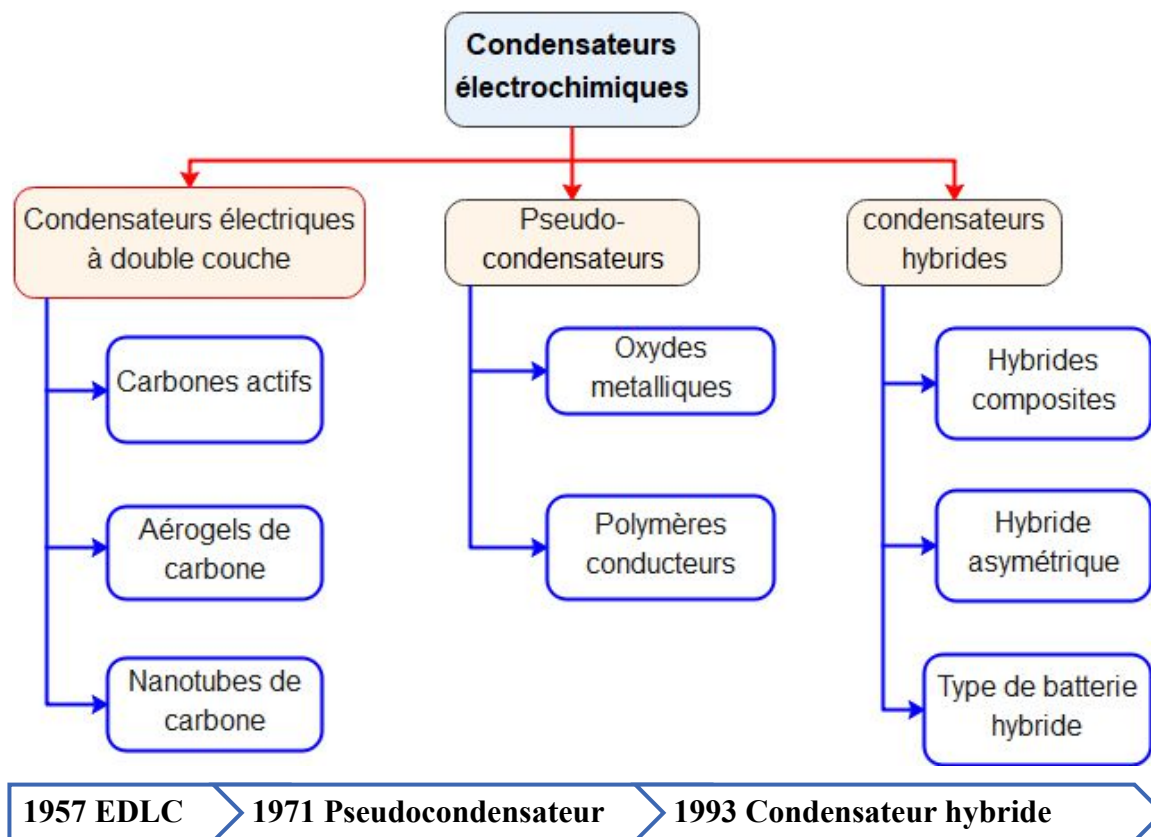


Figure 2-6: Classification des différentes familles de CE [19] [20] [61] [79]

Par exemple, le tableau a.8.2 en annexe donne une comparaison de certaines propriétés physico-chimiques des trois catégories de CE.

Actuellement, les CEs disposent de multiples avantages, néanmoins ils sont encore confrontés à des limites qui constituent de véritables obstacles pour leurs développements. Par exemple, les chercheurs font face à plusieurs défis de différentes natures en particulier les problématiques liées à l'amélioration des performances des matériaux actifs d'électrode. Parmi les caractéristiques prédominantes d'un matériau actif de SC, on peut lister une excellente conductivité, une grande surface spécifique, une importante porosité avec une bonne répartition de la taille des pores, une résistance à la corrosion, une grande stabilité thermique. En effets, les paramètres précités permettent d'obtenir une densité d'énergie élevée, un faible taux d'autodécharge, des courants de fuite acceptables. En revanche, des coûts d'acquisition moins élevée ainsi que des matériaux respectueux envers l'environnement font partir aussi des critères de choix privilégiés. En plus, selon la nature d'électrolyte (électrolytes aqueux) utilisé les CEs ont une fenêtre de tension limitée [80] [81]. Actuellement, plusieurs recherches avancées sont menées pour optimiser les

performances globales des CEs. Par exemple, une importante densité d'énergie et sans impact négatif de la densité de puissance, une grande stabilité cyclique, des vitesses de charge/décharge élevées, et des taux d'autodécharge faibles [50]. La densité d'énergie est proportionnelle à la capacité du condensateur et au carré du potentiel. Par conséquent, améliorer la densité d'énergie d'un CE passe par le choix de matériaux actifs dotés d'une grande Cs avec une large fenêtre électrochimique associée à des coûts de revient optimaux [61].

Cependant, la faible densité d'énergie constitue un véritable obstacle des SCs pour des applications en autonomie et même en puissance pour des temps raisonnables de plusieurs minutes sans besoin d'une quantité énorme de matière. À cet effet, plusieurs recherches sont menées dans le sens d'améliorer la densité d'énergie spécifique. Cependant, les pistes de recherches démontrent que des solutions peuvent être trouvées avec l'exploration de nouveaux matériaux ou la modification des propriétés de certains matériaux existants. D'ailleurs, nos travaux de recherches s'inscrivent dans ce sens, car il s'agit d'un dopage ou d'une modification du  $\text{MnO}_2$  dans le but d'obtenir une Cs plus importante grâce à une amélioration de certaines caractéristiques telles que la conductivité électronique, la porosité ou la surface spécifique. En effet, l'état de l'art des différentes catégories de SC ainsi que les matériaux actifs utilisés selon le type de SC seront exposés à travers les paragraphes suivants de ce document.

### **2.6.1 Les condensateurs électrochimiques à double couche**

Le concept de double couche a été étudié pour la première au 19<sup>e</sup> siècle par Von Helmholtz à travers des recherches de suspensions colloïdales [55]. D'ailleurs, le premier SC est un condensateur électrochimique à double couche (EDLC), car il est à base de carbone poreux actif [82]. Actuellement, les EDLC sont l'une des techniques de stockage les plus représentatives dans des applications commerciales [19]. Les phases de charge/décharge du EDLC se matérialisent par des processus d'adsorption électrostatique (non faradique) à l'interface électrode/électrolyte. Le mécanisme de stockage du EDLC est basé sur le principe de la séparation de charges avec une accumulation de ces dernières à la surface de l'électrode. En effet, une interaction électrostatique entre les ions électrolytes et la surface des électrodes est observée [75]. Il s'agit d'un phénomène purement capacitif, car ce processus non faradique n'implique aucun transfert de charge entre les électrodes et les électrolyses [55]. Par conséquent, les EDLC sont dotés d'une excellente stabilité cyclique grâce à la suppression des risques de gonflement du matériau actif durant les périodes de charge/décharge. La figure 2-7 donne une représentation simplifiée de la double couche (DL).



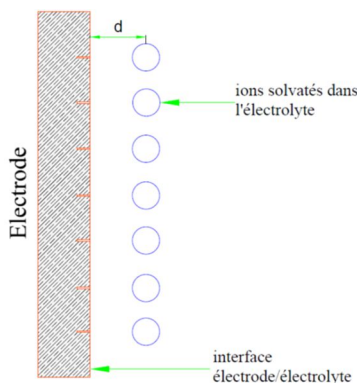


Figure 2-7 : Schéma simplifié d'une double couche (DL) [22] [8].

Pendant la phase charge/décharge, un excès ou un déficit de charge est noté à la surface des électrodes et ceci conduit à une accumulation d'ions de charges opposées dans l'électrolyte à proximité de l'interface électrode/électrolyte afin de garantir l'équilibre ou l'électroneutralité. La concentration et la taille des ions (5 à 10 Å pour électrolytes concentrés) de l'électrolyte définissent l'épaisseur de la double couche (voir l'équation 2-18). Cette épaisseur est généralement estimée à une valeur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour une électrode lisse dans un électrolyte concentré [8].

Le mécanisme de stockage du EDLC est régi par un phénomène d'absorption et de transmission rapide de l'énergie ce qui le rend très favorable pour des applications de SSE à puissance [19]. Par contre, ce mécanisme de charge électrostatique à la surface de l'électrode constitue une limite de la densité d'énergie des EDLC. D'ailleurs, les travaux de recherche concernant ces derniers s'articulent particulièrement dans l'amélioration de leur densité d'énergie et leur plage de température de fonctionnement pour élargir davantage les applications liées aux EDLC. Les électrodes des EDLC commerciaux sont essentiellement fabriquées à base de matériaux de type carboné tels que le charbon actif, l'aérogel de carbone, les nanotubes de carbone, et les nanofibres de carbone. Les matériaux en carbone sont très attrayants, car ils présentent plusieurs avantages tels qu'une conductivité électronique remarquable, une grande surface spécifique (SS), une distribution optimale du volume et de la taille des pores et une excellente mouillabilité [19]. La figure 2-8 (a) (d) (g) donne respectivement la représentation schématique d'un EDLC ainsi que les profils des courbes de cyclage et de charge/décharge.

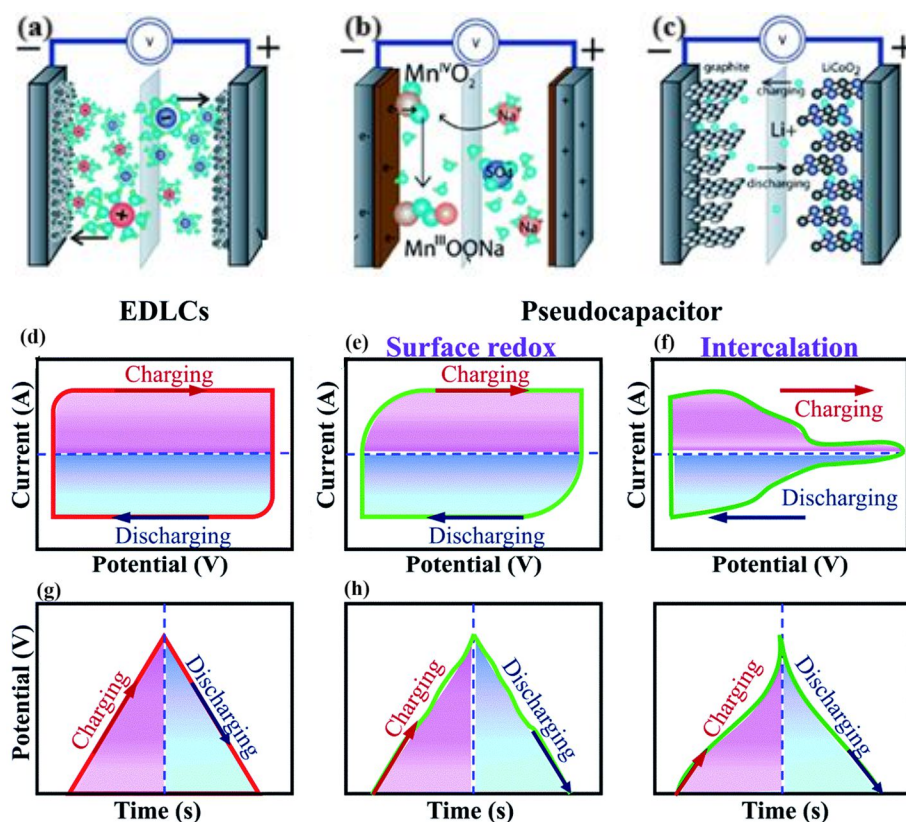


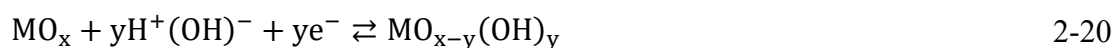
Figure 2-8 : Représentation schématique d'un EDLC (a), un SCPC (b) et SCH asymétrique (c)  
[83] [84] [85] [86].

## 2.6.2 Les condensateurs électrochimiques pseudocapacitifs

Les pseudocondensateurs connus encore sous le nom des super-condensateurs à pseudo capacitif (SCPC) constituent la deuxième génération de SC, ils sont actuellement très attrayants, car ils permettent d'apporter une solution palliative aux faibles densités énergétiques des EDLC. Cependant, ils ouvrent une voie favorisant l'amélioration de la capacité de stockage de SC en offrant de fortes densités énergétiques [80]. Conway et son équipe ont démontré dans les années 1970 que les charges stockées sont plus importantes en raison des réactions redox [87]. D'ailleurs, à partir de 1971 la société Standard Oil Company de l'Ohio a mis sur le marché un CE de type pseudocapacitif à base de  $\text{RuO}_2$  et celui-ci est utilisé en tant que mémoire par l'entreprise japonaise NEC. Le Pinnacle Research Institute a emboité le pas dès 1982 en utilisant toujours le  $\text{RuO}_2$  pour la fabrication de son SC [19].

Le stockage de l'énergie dans les SCPCs se produit de la même manière que les EDLC, mais en plus des phénomènes d'adsorption électrostatique, on observe des réactions redox entre les espèces

électro-actives de l'électrode et les ions de l'électrolyte à la surface des électrodes [75]. D'ailleurs, s'agissant des oxydes métalliques, les réactions peuvent être modélisées grâce à l'équation 2-20 [88]. Ces réactions faradiques sont rapides et hautement réversibles, elles suivent des processus électrochimiques impliquant un transfert de charge entre l'électrode et l'électrolyte. Les réactions redox contribuent positivement sur l'amélioration des performances du SC. Par exemple, elles permettent d'obtenir une Cs plus élevée comparée que celle de EDLC. Ainsi, les SCPCs fournissent une densité d'énergie  $\left(E_s = \frac{1}{2}C \times \Delta V^2\right)$  plus importantes. En effet, pour une même surface spécifique, le mécanisme de stockage des SCPCs peut emmagasiner 10 à 100 fois supérieures à la capacité des EDCL [19] [88]. La Cs et la densité d'énergie élevés sont délivrés par les SCPCs s'expliquent aussi du fait que le stockage des charges pour ces catégories de SC s'effectue aussi bien en surface qu'à l'intérieur du matériau électro-actif qui compose l'électrode [19] [39] [88]. Généralement, la densité de puissance ainsi que la stabilité cyclique ou la durée de vie des SCPCs sont plus faibles par rapport à celles des EDLC en raison des transferts de charge qui résultent des réactions faradiques pendant les phases de charge/décharge. La faible puissance développée par les SCPCs s'explique aussi par une résistivité élevée qui conduit à un ralentissement du transport des électrons dans le processus électrochimique. Les SCPCs sont aussi soumis à des contraintes (expansion et contraction) qui peuvent lui conférer une mauvaise stabilité mécanique et ainsi affecter leur durée de vie [19] [39] [88].



Des réactions d'oxydoréduction se produisant à la surface de l'électrode impliquent le transfert de charge entre les électrodes et l'électrolyte lorsqu'un potentiel approprié est appliqué entre l'anode et la cathode. Par conséquent, la circulation d'un courant faradique s'établit en raison du déplacement des ions électrolytiques vers l'électrode chargée de manière opposée [39] [89]. Cependant, les matériaux actifs les plus utilisés pour le développement de SCPC sont principalement des oxydes de métaux de transition (OMTs), des carbures, des nitrures et des polymères conducteurs (PC) de différentes natures. Il faut souligner que les PC sont généralement plus économiques. [8] [22] [88] [89] [39].

### 2.6.3 Les condensateurs électrochimiques hybrides

La troisième et la dernière catégorie de CE regroupent la classe des SCs hybrides (SCH) qui ont principalement commencé à émerger depuis les années 1993 [19] [79]. Les EDLC sont dotés

d'électrodes fabriquées à base de matériaux carbonés [90] tandis que les électrodes des SCPCs sont souvent élaborées à partir de OMTs [91] [92] [93] et de PC [8] [61] [94]. En revanche, les SCHs résultent de la combinaison de matériaux faradique ou redox et EDLC. Les SCH sont mis au point dans le but d'améliorer les performances des premières générations de SC notamment les EDLCs et les SCPCs. Par exemple, le mécanisme de stockage des charges pour les SCH produit simultanément des interactions électrostatiques et des réactions faradiques telles qu'observées respectivement avec les EDLCs et les SCPC [75]. Par conséquent, les SCHs permettent d'exploiter de manière synergique les avantages des EDLC et des SCPCs ainsi les performances sont améliorées [19] [39] [88].

Tableau 2.1 : Composition des électrodes pour les différents types de SCHs

Types	Cathode	Anode
SCHs asymétriques	Pseudo-capacitive	EDLC
SCHs composites	EDLC + pseudocapacitif	EDLC + pseudocapacitif
SCHs de type batterie	Type batterie rechargeable	EDLC

Par ailleurs, les SCHs peuvent être subdivisés en trois catégories selon le comportement électrochimique et la nature des matériaux utilisés pour la fabrication des électrodes (tableau 2.1) [95]. Par exemple les SCH asymétriques, les SCHs composites et enfin les SCHs de type batterie sont les trois catégories de SCH identifiées [39]. Il existe différentes configurations telles que les systèmes symétriques qui présentent de meilleures performances comparées aux EDLCs tandis que les modèles asymétriques sont plus indiqués, car leurs performances sont exceptionnellement plus élevées que les autres catégories de SC [86].

Premièrement, le SCH asymétrique (figure 2-8 (c)) est la combinaison d'une électrode de type non faradique (EDLC) ayant une densité de puissance élevée et une excellente stabilité cyclique et d'une autre électrode pseudocapacitive (faradique). Cette dernière implique un processus redox, elle est d'ailleurs dotée d'une grande densité d'énergie [8]. L'électrode positive et l'électrode négative d'un SCH ont respectivement un comportement faradique et capacitif [19] [39] [88]. Par exemple, AC/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, AC/NiO, AC/MnO<sub>2</sub> sont des SCs asymétriques [95]. La différence entre les deux électrodes du SCH asymétriques permet d'utiliser simultanément les avantages du stockage de charge EDLC et faradique. En outre, la cathode d'un SC asymétrique est à base de matériau de type pseudocapacitif tel que les OMTs et les PC tandis que l'anode est obtenue à partir de matériau carboné. La cathode est dotée d'une bonne stabilité électrochimique, elle permet notamment à augmenter la Cs, mais aussi d'appliquer une tension plus élevée qui conduit à une

fenêtre de potentiel plus large ainsi une densité d'énergie plus grande est obtenue [19] [2] [96] [97]. Par exemple, des recherches récentes ont permis d'obtenir des fenêtres de potentiel à la cathode qui s'établissent entre 1,5 à 4,5 V par rapport à  $\text{Li}/\text{Li}^+$  avec charbon actif [8]. En plus de cela les matériaux carbonés utilisés pour l'anode lui confèrent une conductivité très élevée ainsi qu'une très grande surface spécifique (SS), une bonne stabilité de cyclage et un canal pour le transport de charges permettant d'obtenir une grande densité de puissance. Par conséquent, les performances des SCHs sont améliorées en produisant une capacité plus élevée, une grande densité d'énergie et une puissance plus importantes [39] [88].

La deuxième catégorie de SCH est celui dit hybride composite. Ces derniers sont la résultante d'une combinaison de différents matériaux actifs afin d'opérer une modification structurale à l'aide de dopage [8] [61] [8] [94] [85]. Par exemple, des matériaux de différentes natures tels que le graphène, le graphite, le charbon actif, les oxydes métalliques et les polymères conducteurs sont mélange pour la fabrication des électrodes [86]. Cette technique permet de limiter les différents obstacles associés à l'utilisation d'un seul matériau, car on observe une synergie entre les différents matériaux qui compose les électrodes. L'utilisation de deux ou plusieurs matériaux dans une même électrode fait appel à une combinaison de différents mécanismes de stockage de charges physiques et chimiques (EDLC et faradique) à travers une seule électrode. Par conséquent, des performances beaucoup plus élevées sont obtenues avec les SCH [98]. La grande surface spécifique pour une réaction non faradique et la rapidité du transport des charges lui donnent le comportement des EDLC tandis les oxydes métalliques ou les polymères conducteurs sont à l'origine du comportement pseudocapacitif permettant le stockage des charges grâce aux réactions redox. Par exemple, le graphène qui est dans la famille des matériaux carbonés et présentant une conductivité électrique très élevée ainsi que le  $\text{MnO}_2$  qui dispose d'une excellente activité électrochimique fait l'objet de plusieurs travaux de recherches dans le cadre d'élaboration d'électrodes composites durant ces dernières années. Par conséquent la combinaison des deux matériaux permet d'obtenir d'excellentes performances capacitatives [39] [98] [99] [100]. Par exemple, Liu, Gu et ses collègues ont procédé à la fabrication d'électrode de SC composite à partir de matériau composite qui est la combinaison de graphène et du  $\text{MnO}_2$  (Graphène/ $\text{MnO}_2$ ) [98]. Dang, Minh Nhat et son équipe ont abordé dans la même direction avec un SC à base de Graphene/ $\text{MnO}_2$ . Celui-ci délivre une Cs de  $320 \text{ F g}^{-1}$  à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  [99]. Liu, Rui et ses collaborateurs ont étudié une électrode hybride de type  $\text{MnO}_2$ /graphène/Ni. Les analyses électrochimiques de l'électrode dans

une solution 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à une vitesse de balayage de 10 mV/s donne une  $C_s$  de 292,8 F/g. La rétention de la capacité est en moyenne estimée à 90 % après 5 000 cycles. En outre, le graphène a permis d'améliorer de façon significative le transfert des charges à l'interface électrode/électrolyte, car des résistances totales de 5,8  $\Omega$  et 7,0  $\Omega$  sont respectivement associées aux échantillons  $\text{MnO}_2/\text{graphène}/\text{Ni}$  et  $\text{MnO}_2/\text{Ni}$  à 5 mA/cm<sup>2</sup> [100].

La troisième et dernière catégorie de SCH (figure 2-9) constitue une avancée majeure, Cericola et Kötz [86] sont les pionniers ayant permis la mise en évidence du supercondensateur hybride de type batterie (SCHB) et autrement appelé supercapatterie [39] [101]. Ce dernier stocke l'énergie électrique tout en utilisant simultanément la technique de stockage d'une batterie rechargeable et celle d'un CE. En revanche, le SCHB comprend une électrode de type batterie rechargeable à haute capacité énergétique en tant que cathode et une autre de type SC à haute capacité de puissance comme anode. Ce type de CE stocke les charges électriques de manière électrostatique par des réactions d'adsorption-désorption à l'électrode négative et des réactions d'oxydoréduction à la l'électrode positive. La fonction d'un SCHB est similaire à celui d'un EDLC néanmoins, sa densité énergétique est autant qu'une batterie rechargeable, mais aussi il a une puissance spécifique similaire à celle des SCs [39] [102]. La cathode à base de matériau faradique, elle est constituée d'une structure en couches spinelles ou olivines pour assurer l'insertion des ions aussi bien en surface qu'en masse de l'électrode. Par contre, l'anode est à base de matériau carboné ou de types pseudocapacitifs (OMTs et PC). Par conséquent, à travers un seul dispositif, on regroupe les avantages des batteries rechargeables et ceux des SCs et ainsi les performances de ces derniers sont améliorées de façon remarquable [102] [39]. Actuellement, le SCHB est devenu une technologie de stockage d'énergie très attrayant, car il est très adapté à de multiples applications. Parmi ses avantages, on a une densité d'énergie largement plus élevée que celle des SCs conventionnels, elle est quasi identique à celle des batteries rechargeables. D'ailleurs, ils s'y ajoutent une vitesse de charge rapide, une excellente densité de puissance, une durée de vie plus longue et une bonne sécurité [55] [8]. Par exemple, Huiqiao Li et son équipe ont développé un SCHB à partir  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  en tant que cathode et du charbon actif comme anode. La capacité de celui-ci est évaluée à 25 mA/g avec une densité d'énergie estimée à 55 Wh/kg soit estimée environ deux fois celle d'un EDLC. Ces différentes mesures sont effectuées dans un électrolyte 1M  $\text{LiPF}_6$  [103]. En plus le tableau 2.7 donne les caractéristiques de quelques SCs hybrides à titre d'exemple [86].

Cependant, à partir des résultats exposés jusqu'ici, il est très raisonnable de considérer que l'utilisation de matériaux hybrides permet d'améliorer les performances des SCs. Par conséquent, l'ajout du STA lors de la préparation des poudres de  $\text{MnO}_2$  permet éventuellement d'améliorer ses performances électrochimiques en raison de la formation d'autres phases métalliques.

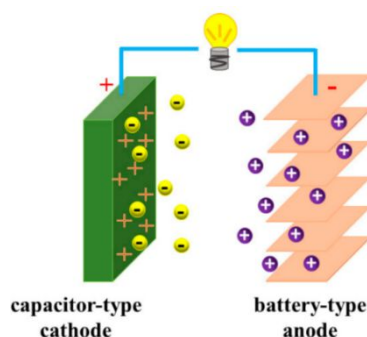


Figure 2-9 : Illustration schématique de la configuration des SCHBs [104].

Tableau 2.2: Exemple de SCs hybrides avec leurs caractéristiques [86]

Type de SC	Électrolyte	Puissance (W/kg)	Énergie (Wh/kg)
SC	1,5M $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{Net4BF}_4$	1 000 - 10 000	2 - 5
SCH Li-ion	2M $\text{CH}_3\text{CN}$ , $\text{LiBF}_4$	1 000 – 5 000	15 - 50
Li-ion	1M Carbonates, $\text{LiPF}_4$	100 - 1 000 Wkg	120 - 200

## 2.7 Les matériaux actifs d'électrode de supercondensateur

Le SC est essentiellement composé d'un séparateur se trouvant entre deux électrodes et le tout baignant dans un électrolyte solide ou liquide. Cependant, la nature des matériaux utilisés pour la fabrication des électrodes a un impact considérable sur le comportement électrochimique et les performances du SC en dépendent [56] [105]. Actuellement, le développement des SCs fait appel à différents types de matériaux dans le but d'améliorer principalement la densité d'énergie, la Cs et la fenêtre de tension. Ce développement a connu une certaine évolution et une progression dans le temps (voir le tableau 2.3). Cependant, une attention particulière devra être portée sur les critères de choix des matériaux qui servent pour la fabrication des électrodes afin que leurs propriétés physicochimiques contribuent favorablement à l'amélioration des performances du SC [8] [88]. Par exemple, il faut une bonne conductivité électronique afin de minimiser les pertes d'énergie engendrées par une résistance élevée. Une grande surface spécifique (SSA) permettant d'augmenter la zone de contact à l'interface électrode/électrolyte et ainsi atteindre une importante charge capacitive. Un taux de diffusion ou d'absorption plus élevé peut-être obtenu selon la structure

poreuse, mais aussi suivant la taille des ions électrolytiques. Une interconnexion des pores facilite la mobilité des ions de l'électrolyte et ceci permet d'obtenir une bonne mouillabilité du matériau d'électrode et ainsi obtenir une surface active plus importante. Une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'une bonne stabilité thermique et chimique sont des aspects à prendre en compte lors du choix du matériau, car ils peuvent influencer positivement la stabilité électrochimique et la durée de vie du SC [22] [56] [81] [55] [74]. Actuellement, les chercheurs explorent plusieurs catégories de matériau qui peuvent être principalement subdivisées en trois grandes familles (carboné, OMT, PC).

Tableau 2.3: Évolution et la progression du développement des SCs [106].

Année	Développement et progression	Année	Développement et progression
1957	EDLC	2011	Nanotubes de carbone pour SC
1971	Découverte de CE à RuO <sub>2</sub>	2012	Hydroxyde et OMT pour SCs
1989	Programme de développement lancé par le Department of Energy (DOE)	2015	Composites de MnO <sub>2</sub> pour SCs
2000	Découverte de SC à MnO <sub>2</sub>	2017	Oxydes à haute entropie pour SCs
2007	Condensateur au lithium-ion	2019	Métaux de transition phosphates et sulfures pour SCs
2010	Graphène pour les SC	2020 - 2022	Composés de métaux de transition et de graphène pour les SCs

Pendant ces dernières années, une quatrième famille de matériau qui résulte de la combinaison de plusieurs matériaux de base émerge pour donner une composition hybride. Cette nouvelle génération de matériau d'électrode est généralement obtenue en mélangeant au moins deux éléments choisis parmi les matériaux carbonés, le OMTs ou encore les PC. Les matériaux composites conduisent généralement à la modification de la structure aboutissant à une synergie des propriétés permettant ainsi d'améliorer les performances du matériau de base. D'autres substances de différentes natures peuvent être aussi utilisées pour doper certaines caractéristiques du matériau de base [107]. D'ailleurs, l'objet de nos travaux de recherche consiste à une amélioration des propriétés électrochimiques de MnO<sub>2</sub> à l'aide du dopage avec le STA. Cependant, les matériaux utilisés devront être dotés d'une certaine compatibilité à se mélanger. Des coûts d'acquisition faibles permettent aussi d'optimiser les prix de revient du SC [81] [55].

Par ailleurs, la section 2.6 qui traite les différentes catégories de SC a permis de mieux comprendre à quel point la nature ainsi que les propriétés physicochimiques des matériaux actifs sont



intrinsèquement liées aux performances des CEs [8]. Le tableau 2.4 [3] donne un résumé des forces ainsi que les faiblesses de chacun des principaux matériaux utilisés pour la fabrication des électrodes de SC. Par exemple, le tableau révèle que la stabilité chimique et le nombre de cycles sont plus importants pour les matériaux carbonés comparés aux OMTs et aux PC. En plus la conductivité est plus élevée pour les matériaux carbonés et les PC. Par contre, les OMTs délivrent la densité d'énergie la plus importante suivie des PC et les matériaux carbonés arrivent en dernière place néanmoins, la puissance spécifique développée par ces derniers est plus importante. La simplicité des processus de fabrication ainsi que la flexibilité sont suivant la nature du matériau. En termes de flexibilité les PCs occupent la première place suivie de matériaux carbonés alors que celle des OMTs est très faible par rapport aux autres matériaux.

Tableau 2.4 : Comparaison des propriétés des matériaux actifs de CE [18] [108] [109].

Propriétés physicochimiques	Matériaux carbonés	Oxydes métalliques	Polymères conducteurs
Capacité non faradique	⚡⚡⚡⚡	⚡⚡	⚡⚡
Capacité faradique	***	⚡⚡⚡⚡	⚡⚡⚡⚡
Capacité (F/g)	120 à 180* et 60 à 100**	~600*	200 à 400**
Conductivité électronique	⚡⚡⚡⚡	⚡	⚡⚡⚡⚡
Tension (V)	0,8 à 1,2* et 2 à 3**	0,8 à 1,2*	2,5**
Densité d'énergie	⚡	⚡⚡⚡	⚡⚡
Énergie (Wh/kg)	0,2 à 1,1* et 2 à 4,2**	2,7 à 5,5*	11**
Densité de puissance	⚡⚡⚡	⚡	⚡⚡
Puissance (kW/kg)	1 à 10* et 0,1 à 2**	10 à 100*	100**
Coûts de revient	⚡⚡	⚡⚡⚡	⚡⚡
Stabilité chimique	⚡⚡⚡⚡	⚡	⚡⚡⚡
Durée de vie	⚡⚡⚡⚡	⚡⚡	⚡⚡
Cycles	>100 000* et >100 000**	>100 000*	10 000 à 100 000**
Processus fabrication simple	⚡⚡	⚡	⚡⚡⚡
Flexibilité	⚡⚡	***	⚡⚡⚡

**Légende:** Très élevé : ⚡⚡⚡⚡; élevé : ⚡⚡⚡; moyen : ⚡⚡; faible: ⚡; très faible : \*\*\*.

**NB:** (\*) électrolyte aqueux (acide sulfurique) et (\*\*) électrolyte organique

### 2.7.1 Matériaux à base de carbone

Les condensateurs électriques à double couche qu'on appelle en anglais Electric Double-Layer Capacités (EDLC) font partir des CEs les plus utilisés sur le marché. Les électrodes des EDLC sont

<sup>3</sup> Le tableau est extrait de la référence [108]I. Shown et al., "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 2-26, 2014, 2. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/ese3.50?download=true>

fabriquées à base de matériau carboné. Ce dernier est utilisé sous plusieurs formes et les développements récents les concernant s'articulent autour de l'augmentation de la surface spécifique (SSA) en améliorant la structure poreuse, mais aussi de faire correspondre la taille des pores du carbone et celle des ions de l'électrolyte dans le but d'avoir une densité d'énergie élevée [35] [55]. D'ailleurs, ils sont les premiers matériaux et les plus fréquents à être utilisés pour la fabrication des électrodes de SC. D'une part les raisons expliquant une large utilisation des matériaux carbonés s'expliquent par les caractéristiques chimiques et physiques distinctives qu'ils disposent. Par exemple, ils sont dotés d'une très grande surface spécifique ( $\sim 1500$  à  $> 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) avec une porosité régulière [22] [81] [55] [76] [69] [110] [111]. Ils ont aussi une excellente conductivité électronique, une bonne résistance à la corrosion, une importante stabilité électrochimique et thermique avec une large plage de températures de fonctionnement. Les matériaux carbonés sont des matériaux d'électrode très prometteurs pour le développement des SCs, en plus des différents avantages précités, ils sont respectueux envers l'environnement et sont disponibles en abondance et en haute pureté avec des coûts de revient relativement faible. D'autre part ces avantages justifient une utilisation massive des matériaux carbonés en tant que matériaux actifs pour les électrodes de EDLC [19] [22] [16] [55] [95]. Par ailleurs, plusieurs matériaux à base de carbone sous diverses modifications morphologiques et structurelles sont disponibles pour la fabrication d'électrode de SC. Parmi ces matériaux à base de carbone poreux (tableau 2.5), on distingue le charbon actif (AC), les carbones mésoporeux, le carbone dérivé du carbure (CDC), le carbone noir, le graphite, les aérogels/xérogels de carbone, les nanotubes de carbone (CNT), les nanofibres de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit [8] [95] [112] [76] [69] [110] [111].

Tableau 2.5: Capacité et surface de certains matériaux carbonés pour les applications de SC [113]

Cellule vide	SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Cs (F/g)		
Matériau de l'électrode		Aqueux	Organique	Liquides ioniques
Charbons actifs (AC)	1 000 à 3 000	200 - 400	100 - 150	100 - 150
Carbones mésoporeux	500 - 2500	120 - 350	120 - 135	150
Nanotubes de carbone (CNT)	120 - 500	20 - 180	20 - 80	20 - 45
Carbones dérivés du carbone	1 000 à 1 600	—	100 - 140	100 - 150
Carbone noir	250 - 2000	< 300	—	—
Aérogels/Xérogels	400 à 1 000	40 - 220	< 160	—

## 2.7.2 Les oxydes métalliques

Les matériaux à base de carbone utilisés pour la fabrication des EDLC souffrent d'une faible densité d'énergie. Par conséquent, les chercheurs explorent d'autres matériaux actifs de nature pseudocapacitive en plus du comportement capacitif observé avec les EDLC [2]. Actuellement, l'utilisation de matériau pseudocapacitif place les SCs au cœur de la recherche et de l'innovation [114] [115] ainsi des métaux de transition (Mn, Mo, V, Cr, W, Ru, Ir, Ni, Co, etc.) sont principalement utilisés [78] [116] [117] [77] [118] [48] [18]. Ils suscitent beaucoup d'intérêt en tant que matériau actif d'électrode pour les SCs en raison des multiples avantages qu'ils présentent. Les OMTs fournissent des Cs beaucoup plus importantes (1100 –1300 F/g avec  $\text{MnO}_2$ ) [77] que celles des matériaux carbonés (moins de 300 F/g pour le AC) grâce à leurs excellentes caractéristiques électrochimiques. En plus des comportements capacitifs, des réactions redox rapides et hautement réversibles sont observées à l'interface électrode/électrolyte dans une fenêtre de potentiel appropriée donnée suivant le type d'oxyde métallique et de l'électrolyte. En revanche, les Cs produits par les OMTs sont généralement 100 fois plus élevés que celles obtenues avec les matériaux carbonés grâce aux réactions électrochimiques de nature faradique qui se produisent simultanément à la surface et dans la masse de l'électrode. Les OMTs disposent d'une stabilité cyclique plus importante que celle de PC [38] [119] [120] [78] [48] [18] [121].

Actuellement, les chercheurs explorent plusieurs OMTs parmi lesquels on a l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) [122] [123] [91] [124] [125] [126], l'oxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) [80] [127] [89] [124] [116] [77] [128] [129] [130] [111] [131] [92] [80] [115], l'oxyde d'iridium ( $\text{IrO}_2$ ) [8] [132] [92], l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [133], l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) [134] [114] [135], l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [133], l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [86] [88], l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}$ ) [118], l'oxyde tungstène ( $\text{WO}_3$ ) [117], l'oxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [136] [137] [138] [139] [140], l'oxyde de fer ( $\text{FeO}_x$ ) [121] l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [121], l'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [121], l'oxyde de nickel ( $\text{NiO}_x$ ) [141] [142] [143] [144],  $\text{NiO}$  [124] [145], l'oxyde de cobalt ( $\text{CoO}_x$ ) [146] [93] et l'oxyde de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [8] [141] [124] [146] [93] [147]. De plus les OMTs présentent l'avantage de pouvoir occuper différents états d'oxydation en transférant des charges. Par conséquent, une densité d'énergie plus importante est obtenue avec ces matériaux électro-actifs comparés à ceux à base de carbone [76]. Par exemple, la Cs des EDLC est dans l'ordre des dizaines tandis que celle des pseudocondensateurs est évaluée à des centaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [148]. En plus d'être dotés de la plus grande densité énergétique, les OMTs disposent d'une excellente conductivité électronique

permettant d'obtenir des SCs à haute énergie et haute puissance. Il faut aussi reconnaître que ces catégories de matériaux sont dotées d'une stabilité, une durée de vie ainsi qu'un taux de charge/décharge moins élevés que les EDLC [2] [64].

Les OMTs les plus utilisés pour des applications de SC sont les  $\text{RuO}_2$  et  $\text{MnO}_2$  [149]. Par exemple,  $\text{RuO}_2$  [91] est le meilleur candidat tandis que  $\text{MnO}_2$  [111] [131] [92] [80] [115] est l'un des matériaux les plus attractifs en raison des multiples avantages qu'il dispose. D'ailleurs, il est le matériau de base qui est utilisé dans le cadre de notre projet de recherche. Par contre, le  $\text{NiO}_x$  [142] présente une densité similaire à  $\text{CoO}_x$  [146] [93], mais ce dernier a une toxicité assez élevée malgré sa Cs exceptionnelle. Contrairement au  $\text{MnO}_2$ , le  $\text{WO}_3$  est doté d'une excellente conductivité électronique ( $10^{-6}$  à  $10$  S/cm). D'ailleurs, le comportement pseudocapacitif du  $\text{WO}_3$  a été observé depuis 1999 par Conway *et al.* En outre, le  $\text{WO}_3$  présente plusieurs avantages tels que différents états d'oxydation ( $\text{W}^{2+}$ – $\text{W}^{6+}$ ), une excellente stabilité électrochimique, un faible coût d'acquisition, un respect envers l'environnement et de multiples phases cristallines. Par conséquent, ces différentes caractéristiques précitées font de lui un excellent candidat pour des applications de SC [117]. Par exemple, le tableau 2.6 donne quelques caractéristiques électrochimiques de certaines OMTs.

Tableau 2.6 : Propriétés électrochimiques et réactions faradiques de certains OMTs [21].

Électrode	Électrolyte	Capacité théorique (F/g)	Fenêtre potentielle ( $\Delta V$ )	Équation de la réaction redox
<b><math>\text{RuO}_2</math></b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	2000	1,35	$\text{RuO}_2 + x\text{H}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{RuO}_{2-x}(\text{OH})_x$ ( $0 \leq x \leq 2$ )
<b><math>\text{MnO}_2</math></b>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1380	0,9	$\text{MnO}_2 + x\text{M}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{MnOOM}_x$ ( $x \leq 1$ , $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{ou } \text{K}^+$ )
<b><math>\text{NiO}</math></b>	$\text{KOH}$	2935	0,44	$\text{NiO} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NiOOH} + e^-$
<b><math>\text{V}_2\text{O}_5</math></b>	$\text{K}_2\text{SO}_4$	2122	1,00	$\text{V}_2\text{O}_5 + x\text{M}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ( $x \leq 4$ , $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$ )
<b><math>\text{Co}_3\text{O}_4</math></b>	$\text{KOH}$	3560	0,45	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e^-$
<b><math>\text{MoO}_3</math></b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	670	1,00	$\text{MoO}_3 + x\text{M}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{M}_x\text{MoO}_3$ ( $x \leq 1$ , $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+ \text{ ou } \text{K}^+$ )

### 2.7.3 Polymères conducteurs

Actuellement, les polymères conducteurs (PC) sont largement utilisés en tant que matériaux pseudocapacitifs pour la fabrication d'électrodes de SC en plus des OMTs [115] [150] [151] [152]. Les PCs sont dotés de structures conjuguées et ces dernières forment des liaisons simples et doubles avec une disposition alternée. Ils peuvent délivrer des densités d'énergie 10 à 100 fois plus élevées

que celle des matériaux carbonés ainsi que les OMTs [124]. Les processus de transferts d'électrons rapides et les réactions redox réversibles générées par les PC justifient leurs utilisations massives [8] [153]. En outre, les PCs ont un faible impact environnemental et peuvent subir à la fois le dopage de type n et p, mais celui de type p est plus stable à la dégradation. Les PCs démontrent un excellent comportement pseudocapacitif dans une large fenêtre de tension ( $\sim 3$  V) avec des solutions électrolytiques non aqueuses. De plus le faible poids spécifique ainsi que la flexibilité les rendent très attractifs en tant que matériau actif d'électrode [78].

Les OTMs comparés aux PCs, donnent de meilleurs Cs ainsi qu'une meilleure stabilité cyclique en raison des gonflements et des rétrécissements que présentent les PCs durant les processus de charge/décharge. Ceci conduit à une dégradation mécanique des électrodes ainsi qu'un taux de rétention élevé de la Cs et par conséquent, les PCs ont une faible durée de vie. Cependant, l'utilisation des PCs est associée à des avantages tels qu'une large fenêtre de tension, des sites actifs redox élevés, des coûts abordables, une électroactivité élevée et une excellente conductivité électrique estimée à  $10^4$  S/cm pour le polyacétylène dopé [16] [64] [95] [76] [121]. Cependant, la polyaniline (PANI) [39] [154] [155] [156], le polypyrrole (PPy) [39] [157] [158] [159], les polythiophènes (PTh) [160] [161], le poly-3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT), le polyéthylène (PE), le polyacène (PAS), le polyparaphénylène (PPP) [124] et d'autres PCs conjugués- $\pi$  sont ceux principalement utilisés pour des applications de SC [88] [112] [78] [119]. En raison des différents avantages précités, les PCs sont devenus des matériaux très prometteurs. Par conséquent, plusieurs chercheurs espèrent que le développement des PCs pourra combler un jour l'écart entre les batteries et les SCs en termes de capacité de stockage d'énergie [162]. La figure 2-10 <sup>[4]</sup> donne une comparaison des Cs des différents matériaux actifs les plus utilisés et les plus représentatifs pour le développement de SCs [18] [108] [78].

#### 2.7.4 Matériaux composites

Actuellement, le développement de nanomatériau d'électrode de SC connaît de très grandes avancées technologiques pour l'obtention de meilleures performances. Cependant, il faut souligner qu'en plus des monocomposants tels que les matériaux à base de carbones, de métaux de transition et de polymères conducteurs les chercheurs explorent depuis plusieurs années des matériaux composites à base de multicomposants. D'ailleurs, plusieurs recherches convergent vers le concept

---

<sup>4</sup> Figure extraite de la référence [108] *ibid.*

de matériaux composites ou hydriques afin de combiner les avantages des différents composants qui agissent en synergie [78]. Cette catégorie de matériau d'électrode comporte plusieurs opportunités, car elle dispose des avantages du composant individuel, tout en compensant les faiblesses individuelles [21]. À cet effet, les matériaux composites sont très convoités, car des comportements faradiques et capacitifs y sont combinés. Ces types de matériaux sont très attrayants en raison des avantages multiples qu'ils comportent. Par exemple, pour améliorer la conductivité électronique qui constitue un facteur limitatif de certains OMTs tel que le  $\text{MnO}_2$  ( $\sim 10^{-6}$  S/cm) l'utilisation de carbones hautement conducteurs est généralement privilégiée pour l'élaboration de matériau composite [78] [163]. La synthèse de matériaux composite consiste à incorporer un ou plusieurs nanomatériaux dans d'autres nanostructures. Par conséquent, la combinaison des propriétés individuelles de chacun des matériaux permet d'améliorer les caractéristiques de l'électrode tels que la Cs, la fenêtre de potentiel, le taux de charge/décharge et la durée de vie. Par exemple, M. Huang et ses collègues ont développé un matériau actif d'électrode de SC par incorporation de nanostructures de  $\text{MnO}_2$  dans des nanotubes de carbone (CNT) sur de la mousse de Ni. Les analyses électrochimiques du matériau composite (CNTs/ $\text{MnO}_2$ ) ont révélé une excellente Cs (325,5 F/g) dans une solution de 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur une plage de potentiel de  $-0,2$  à  $0,8$  V à une densité de courant de  $0,3$  A/g tandis que les CNT et les nanofeuilles de  $\text{MnO}_2$  ont délivré respectivement une Cs de  $16,3$  F/g et  $194,5$  F/g. Le nanocomposite CNTs/ $\text{MnO}_2$  ont démontré une bonne stabilité cyclique avec une rétention  $90,5$  % de la capacité après  $5\,000$  cycles. Cependant, l'amélioration observée sur les performances électrochimiques peut être attribuée à la conductivité élevée, la surface spécifique importante ( $127,5$  m<sup>2</sup>/g) et le grand volume de pore ( $0,37$  cm<sup>3</sup>/g). Ces derniers augmentent le contact entre les nanostructures CNT/ $\text{MnO}_2$  et l'électrolyte [163]. Par ailleurs, une électrode fabriquée à l'aide d'un matériau composite (GO/ $\text{MnO}_2$ ) démontre une Cs de  $360,3$  F/g pour une  $0,5$  A/g contre  $128,0$  F/g soit environ 3 fois la Cs des nanofils de  $\text{MnO}_2$  pur. Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une fenêtre de tension de  $0$  à  $1$  Volt avec une solution électrolytique de 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Une excellente cyclabilité est obtenue avec une rétention de  $93$  % de la Cs du GO/ $\text{MnO}_2$  après  $1000$  cycles de charge-décharge. De plus les surfaces BET obtenues sont en parfaites accords avec les résultats électrochimiques, ils ont respectivement estimées à  $128,3$  m<sup>2</sup>/g et  $23,7$  m<sup>2</sup>/g pour le nanocomposite GO/ $\text{MnO}_2$  et nanofils  $\text{MnO}_2$  [164]. La figure 2-10 donne une représentation graphique.

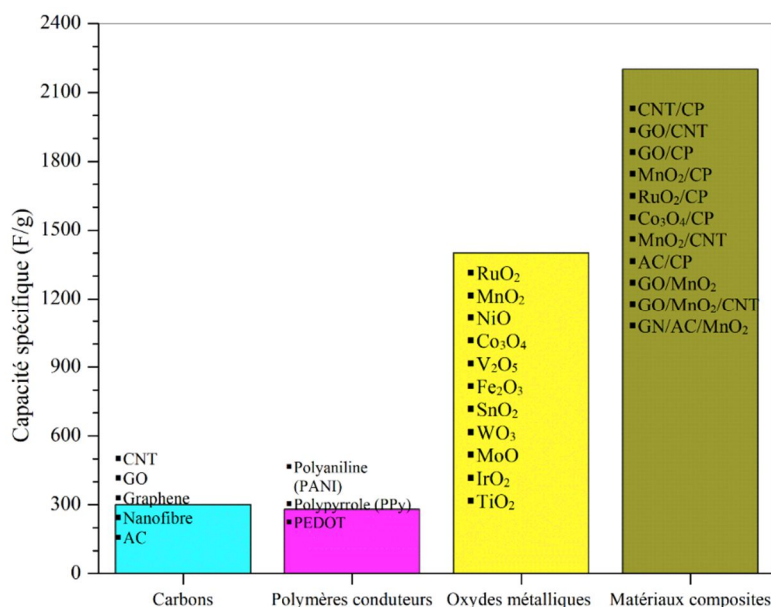


Figure 2-10: Capacité spécifique de différents matériaux utilisés sur des SCs [18] [108] [165].

### 2.7.5 Les sulfures, nitrures, hydroxydes et carbures métalliques

Actuellement, de nouveaux composés métalliques autres que les OMTs sont largement explorés de plus en plus par les chercheurs pour des applications de SC. Une certaine attractivité est observée envers les sulfures [124] [166] [167] [168], les nitrures [112] [169] [117], les hydroxydes [170] [171] et les carbures [172] de métaux de transition [124] en raison de leurs excellentes propriétés électrochimiques. Parmi ces composés métalliques dont il est question, on a les sulfures de nickel (NiS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>), les sulfures de cobalt (CoS, CoS<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) [173] [174], le sulfure de fer (Fe-S<sub>x</sub>), les sulfures de manganèse (MnS) [175], les sulfures de cuivre (CuS) [176], les sulfures de zinc (ZnS) [177] [178] et les sulfures de molybdène (MoS<sub>2</sub>) [179] [180]. Les réactions redox et faradiques élevées que comportent ces sulfures justifient leur utilisation. Par exemple, les électrodes à base de MnS (573,90 F g<sup>-1</sup>) sont très prometteuses et certains chercheurs espèrent même ceux-ci soient une solution pour la faible Cs, la mauvaise conductivité et la toxicité du manganèse [166] [167]. D'ailleurs, les mêmes effets sont aussi remarqués sur d'autres sulfures métalliques comme CoS (418,0 F/g) [181]. Par ailleurs, les sulfures tels que MoS<sub>2</sub> [182], WS<sub>2</sub> [183], VS<sub>2</sub> [184] ont montré des propriétés structurales semblables au graphène. Le développement de ces matériaux donne beaucoup d'espoir à cause de leurs propriétés structurales, électroniques et électrochimiques assez particulières [112].

Les nitrures métalliques sont dotés d'une excellente conductivité électrique ainsi qu'une Cs élevée [22]. Par conséquent, ils présentent beaucoup d'espoir dans le développement de nouveaux matériaux destinés à la fabrication d'électrode de SC. Parmi ces nitrures utilisés, on a le nitrure de vanadium ( $V_xN$ ) [185], le nitrure de molybdène ( $Mo_xN$ ) [186] [187] et le nitrure de titane ( $TiN$ ) [169] [188] [112]. D. Choi et son équipe ont confirmé des réactions redox rapides et réversibles pour le  $V_xN$  [185]. T.-C. Liu et ses collègues ont effectué une étude comparative entre le  $Mo_xN$  et l'oxyde de ruthénium  $RuO_2$  [186]. Le  $Mo_xN$  a aussi permis de développer des électrodes de CE à très haut débit ( $1 \text{ mF cm}^{-2}$  à  $100 \text{ V/s}$  avec une constante de temps de  $10 \text{ ms}$ ) avec un électrolyte polymère [187]. Lu et ses collaborateurs ont cherché à améliorer la stabilité électrochimique  $TiN$  et du  $VN$  en plaquant une fine couche de carbone [169] [188]. Des CE à base de  $TiN$  ont montré une bonne stabilité même au-delà de  $15\,000$  cycles et avec une densité d'énergie volumique élevée de  $0,05 \text{ mWh cm}^{-3}$  [112]. En plus des oxydes et des nitrures, certains sulfures métalliques sont explorés dans un passé très récent et continuent à être utilisés comme matériau d'électrode de SC.

L'hydroxyde de cobalt ( $Co(OH)_2$ ) [170], l'hydroxyde de nickel ( $Ni(OH)_2$ ) [171] et le carbure de titane ( $Ti_3C_2T_x$ ) [172] sont développés avec beaucoup d'intérêt pour des applications de SC en raison des excellents comportements électrochimiques qu'ils disposent. Par exemple, le  $Ni(OH)_2$  présente beaucoup d'espoir pour le développement de SC grâce à ses caractéristiques favorables à la fabrication de SCs telle qu'une très grande Cs théorique ( $2358 \text{ F g}^{-1}$ ), un faible coût, une faible toxicité et un excellent comportement faradique [171]. D'ailleurs, J. Wen et son équipe ont étudié le sulfure de cobalt ( $Co_9S_8$ ), l'hydroxyde de nickel ( $Ni(OH)_2$ ) ainsi que le matériau hybride composé des deux ( $Co_9S_8@Ni(OH)_2$ ). Les études électrochimiques sur une place de tension de  $-0.1$  à  $0.5 \text{ Volt}$  ont démontré dans une solution électrolytique de  $2M \text{ KOH}$  à  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  une Cs très élevée pour l'échantillon hybride  $Co_9S_8@Ni(OH)_2$  ( $1620 \text{ F g}^{-1}$ ) suivi de  $Ni(OH)_2$  ( $950 \text{ F g}^{-1}$ ) et enfin  $Co_9S_8$  ( $615,40 \text{ F g}^{-1}$ ) [171]. Le  $Co(OH)_2$  est très attractif grâce aux propriétés très intéressantes qu'il présente notamment une structure en couches avec un grand espacement entre les couches [189] [95]. D'ailleurs, des études menées sur le  $Co(OH)_2$  ont révélé une Cs plus élevée que celle de  $RuO_2$ . Les Cs du  $Co(OH)_2$  pur et celui du nanocomposite graphène/ $Co(OH)_2$  sont respectivement estimées  $726,1 \text{ F g}^{-1}$  ( $972,5 \text{ F g}^{-1}$ ) [189].



Tableau 2.7 : Propriétés des matériaux d'électrode à base de carbure pour SC [21]

Matériau d'électrode	Électrolyte	Densité de capacité	Densité de courant	Stabilité cyclique
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	900 F/cm <sup>3</sup>	2 mV/s	100% à 10 000
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	215 F/g	5 A/g	100% à 10 000
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /SWCNT	1M MgSO <sub>4</sub>	345 F/cm <sup>3</sup>	5 A/g	100% à 10 000
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /MWCNT	1M MgSO <sub>4</sub>	300 F/cm <sup>3</sup>	10 A/g	117% à 10 000
Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> /rGO	3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1040 F/cm <sup>3</sup>	2 mV/s	100% à 20 000
PPy/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	406 F/cm <sup>3</sup>	1 mA/cm <sup>2</sup>	98% à 20 000
PPy/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub>	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1000 F/cm <sup>3</sup>	100 mV/s	92% à 25 000

## 2.7.6 L'oxyde de manganèse

Le MnO<sub>2</sub> est un métal de transition très convoité par les chercheurs pour des applications de SSE de types électrochimiques tels que les batteries et les SCs. La première utilisation du MnO<sub>2</sub> dans des SSE remonte des années 1860 [190]. Par exemple, en 1866 l'entreprise Leclanché a utilisé le MnO<sub>2</sub> pour développer une batterie primaire à base de Zn et de MnO<sub>2</sub> [191]. Actuellement, le MnO<sub>2</sub> est couramment utilisé dans les batteries rechargeables en tant que matériau actif de cathode [115]. D'ailleurs, dans un passé plus récent, le MnO<sub>2</sub> ou le spinelle Li<sub>1-x</sub>MnO<sub>2</sub> sont utilisés pour la fabrication des piles au lithium rechargeables [82]. En revanche, Lee et Goodenough sont les premiers à développer des électrodes de CE à base de MnO<sub>2</sub> hydraté (MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O) en 1999. Les résultats électrochimiques de leurs électrodes dans un électrolyte aqueux doux (2M KCl) ont révélé une excellente Cs (~200 F g<sup>-1</sup>) dans une plage de potentiel de -0,2 et +1,0 V [28] [27] [192].

Actuellement, le MnO<sub>2</sub> est l'un des matériaux pseudocapacitifs pour des électrodes de CE le plus exploré par les chercheurs. D'ailleurs, il suscite une attention particulière pendant ces dernières décennies en raison de ses excellentes propriétés physicochimiques qui lui confèrent des performances électrochimiques remarquables pour des applications de SC. Cependant, la cristallinité, la structure cristalline, la morphologie notamment la taille, la forme et la densité de distribution des particules, ainsi que la conductivité, la charge massique du matériau actif ainsi que les propriétés de la solution électrolytique utilisée définissent le comportement électrochimique du MnO<sub>2</sub> [76] [166]. Par exemple, une Cs théorique élevée (~ 1250 à 1370 F/g) peut être obtenue en plus des caractéristiques pseudocapacitives hautement réversibles grâce à des processus redox rapides [82]. Il faut aussi souligner une abondance naturelle des ressources de manganèse (Mn). D'ailleurs, le Mn est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (0,096 %), il occupe la douzième place. Ainsi, une grande part du marché mondial des ressources de Mn est

assurée par le Brésil, l'ex-URSS, l'Australie, l'Inde, l'Afrique du Sud et le Gabon notamment la Russie et l'Afrique du Sud qui garantissent en moyenne 85 % de la pyrolusite mondiale qui est un minéral essentiellement composé de  $\text{MnO}_2$ . [38] [193]. Les coûts d'acquisition relativement faibles comparés à des oxydes de métaux nobles tels que le  $\text{RuO}_2$  et le  $\text{IrO}_2$  ou encore le  $\text{NiO}$  et le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ainsi qu'une toxicité environnementale jugée faible justifient aussi l'attractivité notée sur l'utilisation du  $\text{MnO}_2$  en tant que matériau actif d'électrode de SC [64] [112] [194]. En plus des multiples avantages précités, le Mn présente plusieurs états de valence distincts pour former différentes structures cristallines telles que le  $\text{MnO}$  (Mn(II)),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Mn (II, III)),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Mn(III)),  $\text{MnO}_2$  (Mn(VI)) [13]. Le  $\text{MnO}_2$  associé au couple  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , cette transition est associée à un transfert d'électron qui explique les comportements pseudocapacitif du  $\text{MnO}_2$ , il est d'ailleurs l'un des espèces largement étudiées en raison d'une excellente réversibilité. Cependant, les espèces de  $\text{MnO}_2$  existent sous différentes formes cristallographiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ) voir la figure 2-11. Ces dernières se distinguent par leurs structures cristallines qui d'ailleurs a une influence considérable sur les performances électrochimiques notamment sur la Cs, la surface spécifique, la conductivité électronique et ionique (voir tableau 2.8). Par exemple, les polymorphes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  disposent des tunnels 1D à travers la structure cristalline tandis que celle de la forme  $\delta$  se présente en stratifié 2D alors que la structure  $\lambda$  est en spinelle 3D [38] [195]. En plus des avantages précités, le  $\text{MnO}_2$  peut être aussi utilisé avec des électrolytes aqueux doux et neutres permettant une limitation de la corrosion chimique des collecteurs de courant. Contrairement aux électrolytes acides et alcalins forts qui ne sont pas favorables à l'environnement, ils sont utilisés pour des matériaux tels que  $\text{RuO}_2$  et  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [77] [191] [77] [97].

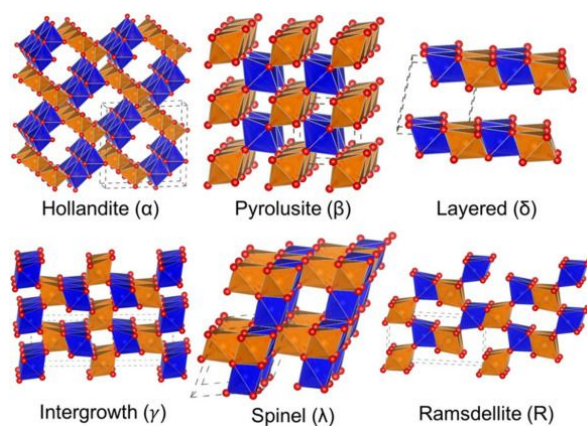


Figure 2-11: Différentes structures cristallines des polymorphes de  $\text{MnO}_2$  [196] [38] [14].

NB : octaèdres en orange et bleu entourent les atomes de Mn et les atomes O en rouge.

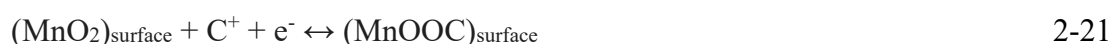
Tableau 2.8: Comparaison des propriétés selon les structures cristallines de MnO<sub>2</sub> [28] [197] [198] [199].

Forme cristalline	Tunnel	Taille (nm)	$\Omega$ (S/cm)	$\sigma$ (S/cm)	SSA (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>v</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Cs (F/g)	Réf.
$\alpha$ (Hollandite)	2×2(1D)	0,46×0,46	10 <sup>-7</sup>		200		150	[200]
$\beta$ (pyrolusite)	1×1(1D)	0,189×0,189	10 <sup>-6</sup>	0,004	35	0,0016	28	[131]
$\delta$ (Birnessite - stratifié)	1×∞(2D)	0.7	58.10 <sup>-7</sup>	0,015	45	0,0045	225	[131]
$\gamma$ (intercroissance)	1×2(1D)	0,23×0,46	10 <sup>-8</sup>	---	41	---	30	[201]
$\lambda$ (spinelle)	1×2(1D)	---	28.10 <sup>-4</sup>	0,017	156	0,003	241	[131]
R (Ramsdellite)	1×2	0,23×0,46	0,003	0,008	85	0,0011	87	[38]

NB : Les tests électrochimiques sont effectués dans une solution électrolytique de 1M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Avec  $\Omega$  : conductivité électronique,  $\sigma$  : conductivité ionique, SSA : surface BET, V<sub>v</sub>: volume des pores, Cs : capacité spécifique.

Par ailleurs, le mécanisme de stockage relatif au MnO<sub>2</sub> consiste à une absorption/désorption des ions électrolytes (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup>) à l'interface électrode/électrolytique. Ces processus d'insertion/désinsertion des protons impliquent des réactions réversibles ainsi des transitions redox (Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> et Mn<sup>6+</sup>/Mn<sup>4+</sup>) sont observées [38]. Par exemple, les équations 2-21 et 2-22 décrivent réciproquement la réaction faradique à la surface et en profondeur du matériau pseudocapacitif de l'électrode à base de MnO<sub>2</sub> pour les phases charge/décharge. Ainsi, on observe des échanges de protons et de cations provenant de l'électrolyte [78].



- C<sup>+</sup> représente les protons ou cations des métaux alcalins : H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>

Cependant, l'intérêt que suscite le MnO<sub>2</sub>, mais surtout d'apparaître en tant matériaux alternatifs au RuO<sub>2</sub> se justifie grâce aux différentes ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles précitées. Ces dernières confèrent au MnO<sub>2</sub> d'excellentes performances électrochimiques et font de lui un candidat idéal de matériau pseudocapacitif pour des électrodes SC. Par contre, le MnO<sub>2</sub> souffre d'une faible conductivité électronique ( $\sim 10^{-5}$  à  $10^{-6}$  S/cm) selon la structure cristalline ainsi qu'une faible conductivité ionique ( $\sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/V·s) en raison de la diffusion lente des ions électrolytiques, car ces derniers ont des difficultés à atteindre les couches internes du matériau actif de l'électrode. Ces observations justifient la différence constatée entre la Cs réelle et celle théorique du MnO<sub>2</sub> [28] [82] [78] [202]. Dans une fenêtre de tension allant jusqu'à 0,9 V et même souvent à 1,2V et dans

des électrolytes aqueux comme KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et KOH, le MnO<sub>2</sub> peut délivrer une Cs évaluée à plus de 600 F/g pour les couches minces tandis que cette valeur est généralement estimée entre 100 et 200 F/g pour les électrodes à base de poudre de MnO<sub>2</sub> [64] [148] [203]. Par exemple, des nanostructures et amorphes de  $\alpha$ -MnO<sub>x</sub>.nH<sub>2</sub>O ont présentées une Cs estimée à 230 F/g dans une solution neutre (0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sur une plage de tension de 0 à 1 V avec une vitesse de balayage de 25 mV/s [204]. En plus, une forte diminution de la Cs (de 400 à 177 F/g) a été observée en raison d'une augmentation de l'épaisseur de couche ou du film (50 à 200  $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) [64]. Il faut aussi souligné que la Cs diminue en augmentant la vitesse de balayage ou le poids spécifique de dépôt de la matière active sur l'électrode [205]. Par ailleurs, la stabilité cyclique est fortement liée à la microstructure tandis que la chimie hydratée permet de contrôler la Cs [64] [206] [207] [48]. La durée de vie des électrodes à base de MnO<sub>2</sub> peut être affectée par une dégradation structurelle et celle-ci se manifeste par une dissolution électrochimique dans l'électrolyte, une expansion volumique et une agglomération pendant le cyclage de charge/décharge [13] [208]. Par exemple, l'utilisation de MnO<sub>2</sub> a été fortement limitée aux électrolytes aqueux à pH quasi neutre et/ou basique où la Cs diminue en raison de la présence de cations d'insertion moins souhaitables (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, etc.), car ces derniers entrent en compétition avec les ions H<sup>+</sup> pour l'insertion à la surface de l'électrode MnO<sub>2</sub>. Ce dernier présente une instabilité et subit un processus de dissolution réductrice lorsqu'il est exposé à des électrolytes, même légèrement acides, donnant des espèces Mn (II) solubles dans l'eau [209]. Par conséquent, le MnO<sub>2</sub> est frappé par différentes limites et celles-ci constituent une entrave pour une utilisation massive à travers les SCs à haute densité d'énergie malgré ses multiples avantages. Pour apporter des corrections par rapport à ces obstacles, il faudra d'abord identifier les facteurs physiques et chimiques qui peuvent impacter le comportement pseudocapacitif des MnO<sub>2</sub>.

Des efforts de recherche considérables sont actuellement consacrés au développement de SC à base de MnO<sub>2</sub> afin de trouver des solutions palliatives par rapport aux différents obstacles précités pour obtenir de meilleures performances électrochimiques, de bonnes propriétés thermodynamiques et une excellente cinétique. Par conséquent, différentes stratégies qui consistent à améliorer la conductivité électronique, mais aussi d'ajuster la morphologie telle que la structure cristalline et la taille des graines afin d'augmenter la surface active [191] [210] [211] [212] [213]. Par exemple, la teneur optimale en eau du MnO<sub>2</sub> hydraté (MnO<sub>2-n</sub>H<sub>2</sub>O) contribue à l'amélioration de la conductivité ionique, car elle est favorable au transport des ions électrolytes et à cet effet, les MnO<sub>2-n</sub>H<sub>2</sub>O

présentent une Cs plus importante comparée à ceux déshydratés. Le degré de cristallinité affecte la continuité et la SSA. Par conséquent, il faut trouver un compromis entre ces deux caractéristiques, car la conductivité s'accroît avec le taux cristallinité tandis que la SSA est disproportionnelle avec cette dernière. Dans la littérature, il a été rapporté que l'eau absorbée par le  $\text{MnO}_2$  est complètement éliminée avec un traitement thermique dont les températures sont supérieures à 200 °C [64]. Les électrodes à base de couche mince présentent une résistance plus faible et un accès facile de l'électrolyte à l'électrode et par conséquent, elles disposent une Cs plus grande, par contre les électrodes avec des épaisseurs de matière élevées disposent une capacité énergétique plus importante. Il faut aussi souligner que les propriétés précitées telles que la morphologie, la composition et la structure cristalline du  $\text{MnO}_2$  dépendent des conditions d'élaboration.

Actuellement le développement d'électrode à base de matériaux composite ou hybride est une alternative. D'ailleurs, il constitue une solution privilégiée pour faire face à la problématique de la faible Cs. Ceci consiste à incorporer d'autres matériaux hautement conducteurs tels que des nanomatériaux de carbone et des nanostructures métalliques dans la structure du  $\text{MnO}_2$  [78]. Par exemple, plusieurs recherches de dopage sont menées sur  $\text{MnO}_2$  en utilisant les éléments tels que Al, Sn, Zn, Fe, Mo [38], Cu [214] [215], Co [216], Ni [217] [218] [219] [220] [221], le graphène [222], bore [223], Na [224] [225] en tant qu'éléments dopants pour la structure du  $\text{MnO}_2$ . D'ailleurs, nos travaux de recherches s'inscrivent dans ce cadre car, il s'agit de développer des matériaux d'électrode à base  $\text{MnO}_2$ . Ce dernier est dopé ou modifié à l'aide du STA. À travers la littérature, il a été démontré que la stabilité thermique ainsi que la conductivité électrique du  $\text{MnO}_2$  ont été améliorées avec une bonne rétention de capacité par A. M. Hashem et son équipe. Ces derniers ont respectivement inséré le Cu, Al et Mg dans la structure cristalline du  $\text{MnO}_2$  en tant qu'élément dopant. L'échantillon modifié à l'aide de l'Al présente la résistance la plus faible avec de meilleures performances électrochimiques. D'ailleurs, il est considéré comme l'un des meilleures cathodes pour les batteries lithium-ion [226]. De plus, une importante surface spécifique ( $268,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) associée à une Cs élevée ( $1\,403 \text{ F g}^{-1}$ ) ainsi qu'une large fenêtre de potentiel (0 à 1,5 V) sont obtenues par G. Wang grâce à un matériau hybride ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ) à base de Ni, Co et Mn [227]. Le  $\text{MnO}_2$  dopé à 0.5 % au cobalt démontre une bonne stabilité de cyclage et délivre une Cs largement supérieure ( $350 \text{ F g}^{-1}$  vs  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ ) à celui non dopé ( $168 \text{ F g}^{-1}$ ) et une rétention de 90% de la capacité après 1000 cycles [228].

## 2.8 Les hétéropolyacides

### 2.8.1 Les structures des hétéropolyacides

Les polyoxométalates (POM) également appelés hétéropolyacides (HPA) [229] sont généralement constitués d'un bloc d'oxyde de métal avec ou sans d'hétéroatome selon sa catégorie d'appartenance. Toutefois, ils peuvent être répartis dans trois grandes familles que sont : les isopolyanions, les hétéropolyanions et les amas de POM réduits. Les deux premières sont classées selon la présence ou non d'un hétéroatome à leur centre. Par exemple, les isopolyanions se présentent sous la forme de bloc d'oxyde métallique tel que  $[M_yO_x]^{n-}$ . On note l'absence de l'hétéroatome pour les structures de type isopolyanion. Les schémas de la figure 2-12 <sup>[5]</sup> montrent des représentations de la structure des isopolyanions.

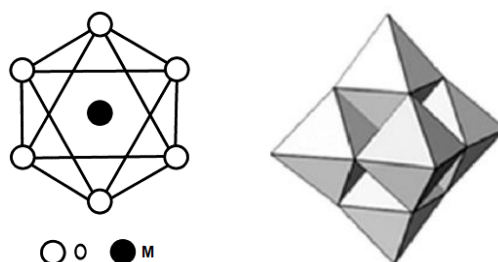


Figure 2-12: Représentation d'une structure d'isopolyanion [230]  $[Mo_6O_{19}]^{n-}$  [231]

Les hétéropolyanions sont de natures anioniques et sont composés d'un bloc d'oxyde métallique condensé autour d'hétéroatome. Ils se présentent sous la forme  $[X_zM_yO_x]^{n-}$ . En d'autres termes, les POM portent généralement une charge négative (anions) et sont principalement composés d'atomes d'oxygène, d'atomes métalliques et d'hétéroatomes. L'élément M électroactif est aussi appelé atome d'addenda, il est un métal de transition avec des états d'oxydation élevés. Il appartient généralement aux groupes V et VI du tableau périodique des éléments chimiques. L'atome M est généralement du molybdène ( $Mo^{6+}$ ), du tungstène ( $W^{6+}$ ), du vanadium ( $V^{5+}$ ) et parfois le niobium ( $Nb^{5+}$ ) et même du tantale ( $Ta^{5+}$ ) [229]. Par contre, l'hétéroatome X non électroactif est souvent du Silicium ( $Si^{4+}$ ), du phosphate ( $P^{5+}$ ), d'arsenic ( $As^{5+}$ ) ou du Bore (B) [232].

Par ailleurs, dans la classe des hétéropolyanions on rencontre principalement deux types de structure qui sont: la structure de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  et celle de Wells – Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  [26] [233]. La différence fondamentale entre ces deux structures réside sur le nombre

<sup>5</sup> La figure est extraite de la référence [230] P. Fricoteaux et O. Savadogo, "Electrocatalytic parameters of the electrodeposition of copper with silicotungstic acid (STA)," *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 17, p. 2927-2940, 1999/04/15/ 1999. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468699000080>

d'hétéroatomes qu'ils comportent. En outre, cette différence dépend du rapport entre le nombre d'atomes de M et celui de X contenus dans la structure de l'hétéropolyanion considéré.

La structure de Keggin a été identifiée par le Dr James F. Keggin depuis 1933 après être synthétisée par Berzelius depuis 1826 [229] [231]. Elle est de charge négative et composée d'un hétéroatome X, d'une douzaine d'atomes d'addenda M (W, Mo, etc.) et d'une quarantaine d'atomes d'oxygène par exemple,  $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  et  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  ( $M/X = 12/1$ ) [230]. Ce derrière fait l'objet de nos travaux de recherche, car elle sera utilisée en tant qu'élément dopant du  $\text{MnO}_2$ . Le  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  est une structure qui comporte en son centre un hétéroatome (X) relié avec quatre atomes d'oxygène  $[\text{XO}_4]^{n-8}$  pour former un tétraèdre tandis que chacun des douze atomes d'addenda (M) est lié à six atomes d'oxygène ( $\text{MO}_6$ ) pour former des octaèdres. Ces derniers sont condensés autour du tétraèdre formé par l'hétéroatome. L'ensemble des liaisons s'effectue grâce aux atomes d'oxygène. La figure 2-13 <sup>[6]</sup> montre des représentations schématiques de la structure de Keggin [234].

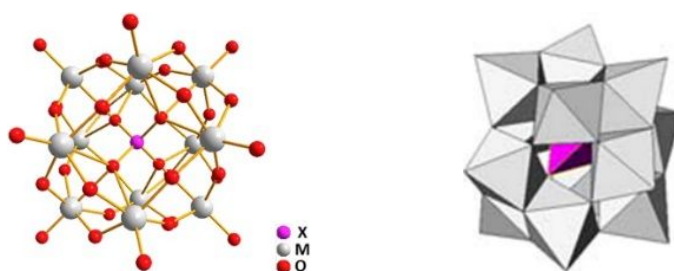


Figure 2-13: Représentation d'une structure Keggin [234] [26]

## 2.8.2 Les propriétés des POM ou HPA

En plus de leur forte acidité, leur perméabilité et leur grande solubilité dans certains solvants, les HPA sont dotés d'une excellente réversibilité dans des réactions redox, ils montrent aussi une grande stabilité thermodynamique, un pouvoir d'oxydation et de réduction rapides et très élevées. En effet, les POM sont très similaires aux métaux de transition et sont dotés de très grandes capacités de transfert d'électrons. D'ailleurs, ils sont souvent qualifiés de réservoirs [235] [236] ou d'éponges d'électrons. Ces différentes performances constituent des avantages majeurs pour leurs applications de stockage d'énergie tels que les batteries rechargeables et les CE. Cependant, il faut aussi noter que la solubilité des POM dans certains solvants ou électrolytes constitue une limite

<sup>6</sup> La figure est extraite de la référence [234] P. S. Pinheiro et al., "Isomer distribution in  $\alpha$ -Keggin structures  $[\text{XW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}]^{-(q+n)}$  X = Si, P ( $0 \leq n \leq 4$ ): A DFT study of free energy and vibrational spectra," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, n° 10, p. 1352-1362, 2016/10/01/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074816301552>

pour leurs utilisations en tant que matériau actif d'électrode. Par conséquent, ils sont utilisés comme additif lors de l'élaboration des matériaux composites ou hybrides pour les électrodes [26] [235].

Une grande majorité des propriétés physico-chimiques des POM sont ajustables dans une certaine plage de variation et ceci constitue un atout majeur pour ces HPA [231] [237]. Toutefois, le choix de l'hétéroatome et la méthode de synthèse adoptée sont des facteurs déterminants sur les possibilités de modification des propriétés dites ajustables. En plus des propriétés précitées et la forme de leurs structures, on observe d'autres avantages chez les POM tels qu'un fort potentiel d'activités redox, une grande densité de charge, une excellente conductivité protonique et des tailles nanométriques. Par exemple le diamètre de  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  qui est de type Keggin est évalué à 1,1 nm. Ces performances rendent les HPA très attrayants et justifient largement leurs utilisations dans des domaines d'application tels que la photochimie et l'électrochimie [232] [231] [235].

### 2.8.3 Applications des HPA liée au stockage de l'énergie électrochimique.

Par exemple, Lira-Cantú et Gómez-Romero ont synthétisé une cathode à base de polymère modifié par un POM de la structure de Keggin ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) pour une application de batterie lithium. L'électrode modifiée révèle une excellente conductivité ( $0,5$  à  $1,0 \text{ S cm}^{-1}$ ) et une bonne Cs ( $53 \text{ mAh/g}$ ). L'électrode à base de polymère modifié à l'aide du POM est testée avec une anode au lithium métallique en présence des ions électrolytiques  $\text{Li}^+$ . La fenêtre de tension de balayage est comprise entre  $3,5$  et  $2,3$  Volts avec un potentiel en circuit ouvert de  $3,2$  Volts **CNT-NS-50P**

. Yang et ses collaborateurs ont développé des nanofibres modifiées avec le polyanion d'une structure de Keggin qui est l'acide phosphomolybdique, de  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  pour être utilisé en tant que cathode d'une batterie au lithium. La Cs ( $183 \text{ mAh/g}$ ) de cette dernière a été largement amélioré avec une diminution de la résistance de transferts des charges ainsi qu'une bonne réversibilité [238].

Dans des applications aux piles à combustible, Savadogo et Ndzebet ont étudié le comportement électro-catalytique de quatre électrodes à base d'alliage de platine et de cobalt pour l'électrolyse de l'eau. Ces électrodes sont déposées sur des substrats en carbone et sont activées à différentes concentrations ( $0$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3} \text{ M STA}$ ) de HPA de type Keggin  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ . Les tests effectués dans une solution électrolytique de nature alcaline ( $3\text{M KOH}$ ) à  $70^\circ\text{C}$  avec  $250 \text{ mA cm}^{-2}$  démontrent que l'électrode avec  $10^{-2}$  de STA présente les meilleures performances. En effet, une amélioration significative de la densité de courant et de la surtension est observée avec



l'augmentation de la température de 25 à 70 °C. Ils ont attribué ceci à la synergie entre  $\text{WO}_3$ , Pt et Co [239]. Savadogo et Ndzebet ont encore démontré que les performances pour la réaction de dégagement d'hydrogène (RDH) d'électrode de borure de nickel ont été améliorées pour les électrodes préparées en présence de  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  [240]. Des cathodes d'hydrogène à base d'alliages nickel-cuivre ont été aussi déposées avec et sans l'HPA de type Keggin  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  pour la RDH dans un électrolyte 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou 3 M KOH à 25 °C [241]. Ces résultats ont permis de conclure que les électrodes électro-déposées en présence d'un POM ( $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  ou  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) donnent les meilleures performances de RDH comparées à celles à l'absence de l'HPA. Cette amélioration notée sur les propriétés physico-chimiques des électrodes avec du POM est la conséquence de la composition chimique, de l'accroissement de la surface active et de la morphologie de ces dernières. Les travaux de Savadogo et de son équipe ont aussi permis de conclure que les électrodes de Ni modifiées avec l'HPA [ $\text{Ni}(\text{2PW}_{12})$ ] présentent des densités de courant d'échangé plus élevée et une surtension plus faible pour la RDH [242].

Par exemple dans des applications de CE, Skunik et ses collaborateurs ont effectué la comparaison des performances d'électrode à base de nanotube de carbone (CNT) nue et celle de CNT modifiée avec un HPA de type Keggin qui est l'acide phosphododécamolybdique ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{PMo}_{12}$ ). Le  $\text{PMo}_{12}$  a été déposé sur les CNT pour obtenir des électrodes modifiées ou hybrides (CNT -  $\text{PMo}_{12}$ ). Les tests réalisés dans un électrolyte 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  confirment une amélioration significative de la Cs (40 F/g) et de la densité d'énergie (1,3 Wh/kg) des électrodes modifiées. Ces grandeurs ont quasiment doublé comparées à ceux des électrodes non modifiées (22 F/g et 0,7 Wh/kg). Les augmentations notées sur la Cs et l'énergie spécifique n'ont pas eu d'impact majeur sur la densité de puissance. Cette dernière a légèrement diminué sous l'effet de la rapidité des réactions redox réversibles des POM, elle est passée de 215 à 205 W/kg pour les NTC modifiées. Une excellente stabilité avec une très bonne dynamique de propagation de charge est aussi observée à travers les deux types d'électrodes [243]. Cuentas-Gallegos et son équipe ont fait des études sur quatre électrodes en CNT modifiées avec différents pourcentages de Cs -  $\text{PMo}_{12}$  (0%, 50%, 75%). Les différents tests des trois électrodes sont effectués dans un électrolyte solide d'une membrane de Nafion activée, tandis qu'une goutte de 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est rajoutée à l'électrolyte pour les tests de la quatrième électrode qui contient aussi 50% de Cs -  $\text{PMo}_{12}$ . Les tests effectués ont révélé une grande

amélioration des électrodes modifiées. Le tableau 2.9 [7] donne un résumé des résultats pour chacune des quatre électrodes. Les tests de charge/décharge sont réalisés avec des densités de courant 0,2 à 1 A/g. À travers ce tableau, on note aussi une amélioration de la fenêtre de tension qui passe de  $\pm 1$  à  $\pm 1,2$  Volt. Après 500 cycles de charge/décharge avec une densité de courant de 1 A/g les électrodes montrent une bonne stabilité avec des capacités quasi constantes. Néanmoins, une forte diminution est observée sur la capacité (285 à  $\sim 30$  F/g) de la quatrième électrode (CNT – NS - 50P – H<sup>+</sup>) pour un courant de charge/décharge de 2 A/g. Ceci peut avoir comme cause la faible conductivité ionique de l'électrolyte solide qui est du Nafion® activé avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [244].

Tableau 2.9: Performances des électrodes en matériau hybride CNT/Cs-PMo<sub>12</sub> [244]

Électrodes	% Cs-PMo <sub>12</sub>	$\Delta V$ (V)	C (F/g)	E (W h/kg)
CNT	0	$\pm 1$	0,056	0,011
CNT-NS-50P	50	$\pm 1$	25	2,5
CNT-S-75P	75	$\pm 1,2$	30	6
CNT-NS-50P-H <sup>+</sup>	50	$\pm 1,2$	285	57
<i><math>\Delta V</math> : fenêtre de tension; C : capacité, E : énergie</i>				

Yamada et ses collègues ont étudié le comportement d'un CE asymétrique composé d'une électrode à base d'un HPA (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.nH<sub>2</sub>O) et d'une autre à base de H<sub>x</sub>RuO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O [245]. Les électrodes sont séparées par une membrane de polymère d'échangeuse de protons (Nafion 117). Les résultats obtenus à travers les tests effectués ne démontrent pas une amélioration des propriétés de RuO<sub>2</sub> qui est l'un des meilleurs candidats pour des applications de CE. Par contre, une diminution considérable des coûts relatifs à la Cs ainsi que la densité d'énergie est observée. Le tableau 2.10 [8] présente des valeurs comparatives de certaines propriétés des deux systèmes.

Tableau 2.10: Performances de SC symétrique et asymétrique à base de RuO<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [245]

Propriétés	H <sub>x</sub> RuO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O - H <sub>x</sub> RuO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .nH <sub>2</sub> O - H <sub>x</sub> RuO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O
Tension de travail (V)	1	0,8
Capacité (F/g)	384	112
Capacité (F/\$)	40	250
Densité énergétique (J/g)	96	36
Densité énergétique (J/\$)	10	75

La dégradation des performances du CE asymétrique avec une électrode d'HPA ainsi le manque

<sup>7</sup> Tableau extrait de la référence [244] A. K. Cuentas-Gallegos et al., "Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n° 8, p. 2088-2092, 2007/08/01/2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248107002251>

<sup>8</sup> Tableau extrait de la référence [245] A. Yamada et J. B. Goodenough, "Keggin-Type Heteropolyacids as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 3, p. 737-743, 1998/03/01 1998. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838339>

de stabilité sont fortement liés à la solubilité du  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Cette solubilité est marquée par la présence d'une couleur bleu force qui caractérise la réduction du Mo.

En effet, l'HPA choisi pour nos travaux de recherche appartient à l'une des structures les plus utilisées actuellement qui est celle de Keggin. Elle est l'anion d'acide silicotungstique ( $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) formé par un hétéroatome (Si) qui est entouré d'une douzaine d'atomes de tungstène avec une quarantaine d'atomes d'oxygène. L'ensemble des propriétés physico-chimiques des HPA précités justifient notre choix. Ils sont très prometteurs et peuvent avoir un effet positif sur les performances des  $\text{Mn}_x\text{O}_y$  pour des applications de CE en milieu acide ou neutre identiques à ceux dans lesquels ils ont été utilisés précédemment.

## **CHAPITRE 3     OBJECTIFS, METHODOLOGIE ET ORGANISATION DE LA THÈSE**

Ce chapitre a pour but de décliner les hypothèses de travail, les objectifs ainsi que l'originalité de la thèse. La méthodologie de travail sera aussi décrite dans cette partie du document notamment la méthode de synthèse des échantillons à analyser, les différentes techniques utilisées pour effectuer l'analyse des différents échantillons.

### **3.1 Hypothèse de recherche**

En se basant sur l'expérience du laboratoire de nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie sur la modification de matériaux d'électrodes avec les HPAs dont le STA en particulier pour l'électro-catalyse de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation de l'hydrogène, ou de la modification de semiconducteurs avec ce même composé pour des applications en énergie solaire photovoltaïque, ce projet de thèse est basé sur l'hypothèse de recherche suivante : Est-ce que l'élaboration des matériaux d'électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  avec plusieurs concentrations en poids de l'acide silicotungstique ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) d'une structure Keggin pourrait permettre d'avoir de nouvelles propriétés physico-chimiques différentes à celles de  $\text{MnO}_2$  pur et qui conduirait à de meilleures performances dans les CEs ?

Cette hypothèse pourrait aussi se poser autrement par exemple, les connaissances qui seront ainsi produites permettront-elles ou pas de répondre à la question de recherche suivante : L'élaboration de  $\text{MnO}_2$  avec le  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  de structure Keggin permet-elle ou pas d'avoir une électrode composite ayant des propriétés physico-chimiques différentes de celle de  $\text{MnO}_2$  pur et qui conduiraient à une amélioration significative des performances des CEs de telles électrodes dans un milieu neutre ou acide ?

### **3.2 Originalité et impacts du sujet de thèse**

L'originalité de cette thèse est la modification des  $\text{MnO}_2$  avec l'acide silico-tungstique ( $\text{H}_4\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}$ ) avec l'utilisation du graphite en tant que support du matériau actif de l'électrode. Ce projet de recherche permet la synthèse d'un matériau composite à base de  $\text{MnO}_2$  dopé avec du STA afin d'améliorer les propriétés électrochimiques du  $\text{MnO}_2$  notamment la surface active, la conductivité électronique, la capacité spécifique, la densité d'énergie et ainsi obtenir des CEs avec des coûts de revient moins élevés (\$/Wh). Le comportement électrochimique du  $\text{MnO}_2$  modifié

avec du STA est en plus évalué en milieu neutre et acide.

Les impacts attendus de ce projet de recherche sont:

- Élaboration de nouvelles électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  modifiées pour des applications de CEs et d'autres systèmes électrochimiques ;
- Création d'un nouveau CE à base de  $\text{MnO}_2$  modifié à l'aide de l'acide STA;
- Développement de nouvelles connaissances scientifiques (mécanisme d'insertion de  $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$  dans le  $\text{MnO}_2$ , mécanisme d'amélioration des propriétés du  $\text{MnO}_2$  tels la surface spécifique, la porosité, le volume poreux et la conductivité électronique.

### 3.3 Objectifs

Sur la base de cette hypothèse, cette thèse vise à développer des études qui permettront de comprendre les effets du STA en tant qu'élément additif à différentes concentrations dans le  $\text{MnO}_2$  sur ses propriétés physico-chimiques notamment la structure cristalline, la morphologie de surface, la composition chimique, la décomposition thermique, la surface spécifique, la taille et la densité des pores, etc., et ses propriétés électrochimiques (la capacité spécifique, la fenêtre de potentiel, la densité d'énergie et de puissance, la conductivité électrique et ionique, etc.). Les électrodes seront ensuite utilisées pour fabriquer des CEs et d'en évaluer leurs performances de stockage électrochimique (densité d'énergie, puissance spécifique, résistances de transfert des charges, nombre de cycles ou stabilité cyclique, etc.). Ces différents travaux à réaliser s'articulent autour d'un objectif général décliné en différents sous objectifs ou objectifs spécifiques détaillés ci-dessous. D'ailleurs, la figure 3-1 donne une illustration schématique de la répartition des objectifs spécifiques traités dans la thèse.

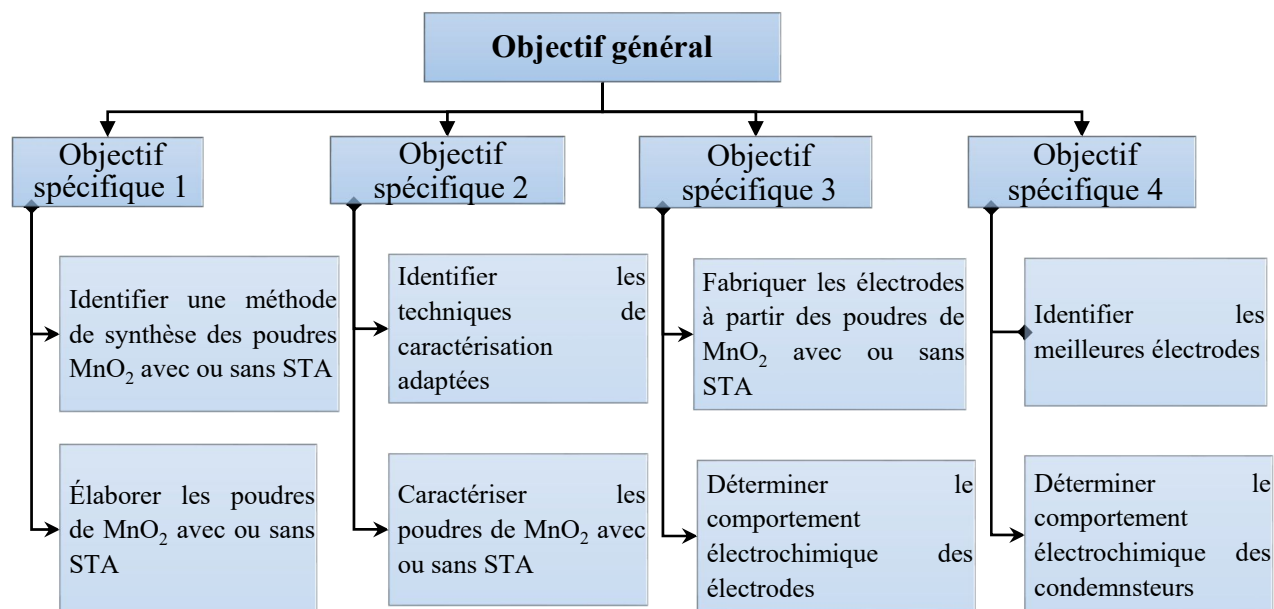


Figure 3-1: Représentation schématique des différents objectifs spécifiques de la thèse

### 3.3.1 L'objectif général

L'objectif général de la thèse porte sur l'établissement de corrélations entre les propriétés physico-chimiques (structure cristalline, morphologie de surface, surface spécifique, taille et densité des pores, etc.) des électrodes fabriquées à partir du  $\text{MnO}_2$  élaboré avec différentes concentrations de STA et les performances des CEs (densité d'énergie, puissance spécifique, stabilité cyclique, etc.). Ces corrélations seront utilisées pour identifier les meilleures qui n'existaient pas avant pour les CEs. Ceci permettra aussi de développer de nouvelles connaissances scientifiques dans le domaine des CEs grâce aux corrélations qui seront développées. Pour atteindre l'objectif général, ce dernier est subdivisé en quatre (4) objectifs spécifiques ci-dessous à réaliser.

### 3.3.2 Objectifs spécifiques

- **Objectif spécifique 1** : Développer une méthode d'élaboration et ses étapes successives de préparation et synthétiser des poudres à base de  $\text{MnO}_2$  modifiées avec différents pourcentages de STA (0 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 % de STA) par rapport à la masse totale de l'échantillon.
- **Objectif spécifique 2** : Caractériser les propriétés physico-chimiques des différentes poudres qui sont fabriquées dans l'objectif spécifique 1. Il s'agira d'utiliser différentes méthodes de caractérisation qui seront indiquées dans la méthodologie et décrites dans les

méthodes expérimentales pour déterminer les propriétés physico-chimiques telles que la structure cristalline, la taille des grains, la morphologie, la composition chimique, les températures de décomposition, les changements de phase, les surfaces spécifiques, la distribution des pores, la densité volumique des pores, etc.

- **Objectif spécifique 3** : Déterminer les différentes étapes qui permettent de mettre en forme les poudres obtenues à l'objectif 1 en électrodes utilisables dans une cellule électrochimique à trois électrodes dont les électrodes de travail sont à base de  $\text{MnO}_2$  modifiée avec 0 %, 5 %, 10 %, 15% et 20 % de STA. Ensuite, effectuer la caractérisation électrochimique des électrodes obtenues après élaboration. Ces analyses permettent de déterminer la capacité spécifique, les résistances de transfert des charges, la densité d'énergie des différentes électrodes à base de  $\text{MnO}_2$  avec et sans STA, leurs courbes de charge/décharge ainsi que leur variation en fonction du temps en milieu neutre ou acide.
- **Objectif spécifique 4** : Déterminer les différentes étapes qui permettent d'assembler les électrodes dans un condensateur électrochimique à électrodes (symétriques ou asymétriques). Assembler et tester les condensateurs pour déterminer la variation de la capacité en fonction de la composition des électrodes et du temps. Déterminer pour chaque composition des électrodes du condensateur, son temps de réponse de condensateurs en fonction de la tension appliquée; Faire des corrélations entre les paramètres physico-chimiques, les caractéristiques électrochimiques et les performances des condensateurs.

Ces études permettront de dégager des corrélations entre les différents paramètres obtenus et ils seront utilisés pour mettre en évidence le rôle du STA sur les propriétés physico-chimiques et les performances électrochimiques des condensateurs à base de  $\text{MnO}_2$  modifié avec le STA. Les analyses serviront à identifier d'une part la meilleure composition d'électrode qui conduirait à de meilleures performances d'un CEs et d'autre part les aspects de développements de nouvelles connaissances dans le domaine et la mise en évidence d'une nouvelle classe de CEs.

### 3.4 Méthodologie

La thèse vise à comprendre les effets du STA en tant qu'élément dopant sur les propriétés physico-chimiques du  $\text{MnO}_2$  notamment le comportement électrochimique. Cependant, pour atteindre cet objectif une méthodologie est adoptée. Elle est la stratégie à suivre pour réaliser avec succès les différents objectifs établis ci-dessus. Cependant, la méthodologie adoptée nous conduit un découpage du travail en différentes tâches à réaliser selon les quatre objectifs spécifiques définis.

### 3.4.1 Méthodologie liée à l'objectif spécifique 1

La synthèse des différentes poudres de MnO<sub>2</sub> (avec et sans STA) est réalisée à l'aide d'une source de manganèse et d'un précurseur de MnO<sub>2</sub> par la méthode de co-précipitation. Pour obtenir les échantillons de poudre de MnO<sub>2</sub>, le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) ou Mn (VII) est utilisé pour réducteur par l'acétate de manganèse (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Mn) ou Mn (II) grâce à une réaction chimique. D'ailleurs, cette dernière est décrite à travers l'équation 3-1.



### 3.4.2 Méthodologie liée à l'objectif spécifique 2

Après la synthèse des poudres de MnO<sub>2</sub> avec ou sans STA nous utilisons différentes méthodes d'analyses ainsi que des techniques de caractérisation. Ces dernières permettent de déterminer l'effet de l'ajout du STA sur les propriétés physicochimiques et les performances électrochimiques des poudres de MnO<sub>2</sub> obtenues à partir de l'objectif spécifique 1. Par exemple, la structure cristalline des poudres de MnO<sub>2</sub> avec ou sans STA est confirmée à l'aide de la diffraction aux rayons X (XRD). L'effet du STA sur la phase cristalline, la structure cristalline et la taille des grains du MnO<sub>2</sub> est aussi évalué à partir des analyses de XRD.

Par ailleurs, les propriétés morphologiques à la surface des poudres de MnO<sub>2</sub> avec et sans STA sont analysées grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permettant de cartographier la distribution élémentaire sont aussi utilisées pour déterminer la composition chimique élémentaire des poudres de MnO<sub>2</sub> synthétisées en présence ou non du STA. Les groupes fonctionnels à la surface des poudres de MnO<sub>2</sub> (avec ou sans STA) sont aussi examinés par une analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR). Les différents résultats obtenus sont analysés pour établir une relation entre la morphologie et la composition chimique des poudres de MnO<sub>2</sub> élaborées par rapport à l'ajout du STA et sa concentration.

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est aussi utilisée pour déterminer l'effet du STA sur la surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ), la porosité ainsi que la distribution de la taille des pores et le volume méporeux. À cet effet, des analyses d'absorptions/désorptions isothermes sont effectuées sur les différentes poudres de MnO<sub>2</sub> (avec ou sans STA) à l'aide d'un gaz absorbant notamment l'hélium (N<sub>2</sub>) gazeux à 77 K à une pression comprise entre 10<sup>-3</sup> et 100 kPa. La corrélation est faite entre les résultats obtenus à travers les analyses de porosité par rapport à la modification du STA, mais aussi



selon la concentration de STA ajouté.

Des analyses thermogravimétriques (TGA) sont effectuées afin d'étudier le comportement thermique ou la stabilité des différentes poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA synthétisées. Ces examens permettent de déterminer les propriétés telles que la teneur en eau, la composition, la vitesse de dégradation, les transitions de phase ainsi que les températures de décomposition des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA.

De plus une analyse quantitative est faite en utilisant la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS). Celle-ci est utilisée pour analyser les propriétés surfaciques des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec et sans STA notamment la composition chimique, la structure élémentaire, l'état électronique (la valence) des différents éléments chimiques.

### **3.4.3 Méthodologie liée à l'objectif spécifique 3**

Des électrodes de travail sont préparées en déposant respectivement les poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA sur le support en graphite. Chaque échantillon de poudre  $\text{MnO}_2$  est utilisé en tant que matériau actif, il est mélangé à un liant polymère tel que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour former une patte homogène, ferme et collante. Celle-ci est enduite sur un substrat de graphite pour servir de support, mais aussi de collecteur de courant.

### **3.4.4 Méthodologie liée à l'objectif spécifique 4**

Les électrodes de travail élaborées à partir des poudres de  $\text{MnO}_2$  synthétisées avec ou sans STA dans l'objectif spécifique 3 sont soumises à différentes analyses électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique (CV), la Charge-décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Le principe de la méthode à trois électrodes est appliqué dans un premier temps. Les mesures CV permettent de tracer la courbe de la densité de courant ( $I$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) appliqué ( $I = f(E)$ ) ainsi, la capacité spécifique de la double couche et la densité d'énergie sont déterminées. Par conséquent, la méthode CV permet de déterminer le comportement capacitif ou faradique des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA, la réversibilité cyclique, la fenêtre de potentiel adaptée et l'effet de la vitesse de balayage. En plus de la puissance spécifique, les données obtenues à partir des mesures CV peuvent être aussi déterminées grâce aux tests de GCD en calculant les performances électriques. La stabilité cyclique des condensateurs est déterminée à l'aide de la GCD suivant la densité de courant appliquée.

Les différentes résistances de transferts des charges (électriques et ioniques) sont déterminées à l'aide des analyses de EIS grâce à un analyseur de fréquence intégré dans un potentiostat. Cependant, les mêmes analyses électrochimiques sont effectuées en utilisant la méthode des deux électrodes afin d'évaluer les performances des condensateurs. Toutes les mesures électrochimiques sont respectivement effectuées dans les solutions électrolytiques de 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour évaluer l'influence des espèces électrolytes sur les performances électrochimiques des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA.

## CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 4.1 Introduction

L'évolution notée sur les techniques de caractérisation a fortement contribué sur l'avancée de la science des matériaux. Par exemple, la découverte de la diffraction a beaucoup contribué dans l'étude de la cristallographie [246]. En revanche, la mission principale de la caractérisation des nanoparticules consiste à analyser leurs propriétés. En effet, l'évaluation des propriétés physicochimiques des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA obtenues après la synthèse est essentielle. Ces analyses seront réalisées à l'aide de différentes méthodes de caractérisation selon les propriétés à étudier. D'ailleurs, la fonctionnalité de ces propriétés peut être optimisée au besoin et pour cela il faut une bonne compréhension des liens qui existent entre la structure et la composition du matériau [247]. En revanche, les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail pour déterminer les propriétés physicochimiques des échantillons de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), le spectre de rayons X dispersifs en énergie (EDS), l'analyse Brunauer–Emmett–Teller (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). De plus les performances électrochimiques sont déterminées à l'aide de la voltammétrie cyclique (CV), la méthode de charge-décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ce chapitre est consacré à la description des différentes méthodes de caractérisation précitées. Le mode opératoire, le principe de fonctionnement, les propriétés recherchées, les paramètres caractéristiques, les lois fondamentales de chacune des techniques de caractérisation seront décrites à travers les paragraphes suivants.

### 4.2 Synthèse de poudre par la méthode de coprécipitation

La méthode d'élaboration des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA choisie a une grande influence sur les propriétés physicochimiques et particulièrement la structure et la morphologie. Ces dernières ont un rôle substantiel sur les propriétés électrochimiques des matériaux actifs pour les électrodes de SC [248]. Par exemple, les poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA utilisées pour la fabrication de nos différentes électrodes de travail sont préparées par la méthode de coprécipitation. Celle-ci est une technique de synthèse de nanomatériau en poudre parmi tant d'autres telles la technique sol-gel ou la méthode hydrothermale [249] [250]. Cependant, la technique de synthèse

par coprécipitation présente plusieurs avantages, mais aussi des inconvénients comme toutes les autres méthodes de synthèse de nanomatériau. Le principe de la coprécipitation consiste généralement à mélanger deux solutions différentes à une certaine température. En effet, ces solutions se mettent à réagir, ainsi des processus d'oxydation et de réduction des précurseurs utilisés en tant que sources sont observés. Parmi les multiples avantages que comporte la méthode de coprécipitation, on note des procédures opératoires simples et rapides avec d'importants gains de temps. Il faut aussi souligner les faibles coûts de production qui y sont associés, la facilité à contrôler les conditions de préparation. De plus la préparation peut s'effectuer à température ambiante néanmoins, elle doit être suffisante pour garantir la séparation rapidement du matériau à précipiter. En revanche, la technique de coprécipitation a rendu plus facile la synthèse des poudres en grande quantité à partir d'oxydes métalliques et d'hydroxydes métalliques de taille nanométrique ou micrométrique. En plus d'être un moyen de synthèse à grande échelle, elle est aussi une technique à très haut rendement [251]. La coprécipitation est très convoitée pour la synthèse d'oxydes binaires de métaux de transition destinés à la fabrication d'électrode à base de poudre [252]. D'ailleurs, elle est largement utilisée pour la synthèse des matériaux à base de Mn nanostructurés 2D [253]. Par exemple B. Deepa et V. Rajendrandans ont synthétisé à température ambiante des nanoparticules de  $\text{WO}_3$  pures et de  $\text{WO}_3$  dopées au cuivre à l'aide de la méthode de coprécipitation. Ils ont procédé par un ajout simple de 2 % d'acétate de cuivre ( $\text{CH}_3\text{COOCu}$ ) dans une solution aqueuse et ainsi les nanopoudres de  $\text{Cu-WO}_3$  sont obtenues avec un rendement élevé [254]. En effet, la coprécipitation est une méthode très attractive pour la synthèse d'oxydes métalliques à grande échelle en raison de l'absence de calcination à des températures élevées, mais surtout l'utilisation de précurseurs pas chers rend cette technique efficace pour la synthèse [251]. Par ailleurs, il est difficile de contrôler la structure morphologique des échantillons synthétisés par coprécipitation comparée à la méthode sol-gel en raison de la vitesse de réaction élevée ou de précipitation rapide et ceci constitue la limite principale de la méthode [255] [251] [248] [10].

Les poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA utilisé en tant que matériaux actifs d'électrode de SC dans le cadre de cette thèse sont élaborées par la méthode de coprécipitation. Cette dernière repose sur une réaction de réduction du  $\text{KMnO}_4$  par  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [27]. À cet effet, 4,74 g de  $\text{KMnO}_4$  et 11,04 g de  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sont respectivement dissous dans 180 ml et 300 ml d'eau pure. Après homogénéisation par agitation les deux solutions (180 ml et 300 ml) sont mélangées pour former une solution unique de 480 ml. Différents pourcentages massiques de STA (5%, 10%, 15% et 20%)

sont rajoutés la solution globale de 480 ml pour la préparation des échantillons modifiés avec du STA. La solution finale est maintenue sous agitation permanente à la température ambiante pendant 6 heures. Le précipité brun foncé qui s'est formé est récupéré à travers un filtre de 1  $\mu\text{m}$  et lavé puis rincé au moins deux fois avec de l'eau pure. Le lavage et le rinçage permettent d'éliminer au maximum l'acide et les ions de potassium encore contenus dans le produit fini. Le précipité brun foncé obtenu après le lavage et le rinçage est séché à 115 °C pendant au moins 12 heures. Les produits séchés se présentent sous forme de cristaux qui sont écrasés pour obtenir des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA [27] [256] [198]. Par exemple, la Figure 4-2 donne une illustration graphique des différentes étapes de synthèse des poudres à analyser. Les différents échantillons synthétisés sont ainsi dénommés :

- $\text{MnO}_2$ -0 % STA : poudre de  $\text{MnO}_2$  préparée sans ajout de STA;
- $\text{MnO}_2$ -5 % STA : poudre de  $\text{MnO}_2$  préparée avec ajout de 5 % STA en masse;
- $\text{MnO}_2$ -10 % STA : poudre de  $\text{MnO}_2$  préparée avec ajout de 10 % STA en masse;
- $\text{MnO}_2$ -15 % STA : poudre de  $\text{MnO}_2$  préparée avec ajout de 15 % STA en masse;
- $\text{MnO}_2$ -20 % STA : poudre de  $\text{MnO}_2$  préparée avec ajout de 20 % STA en masse;

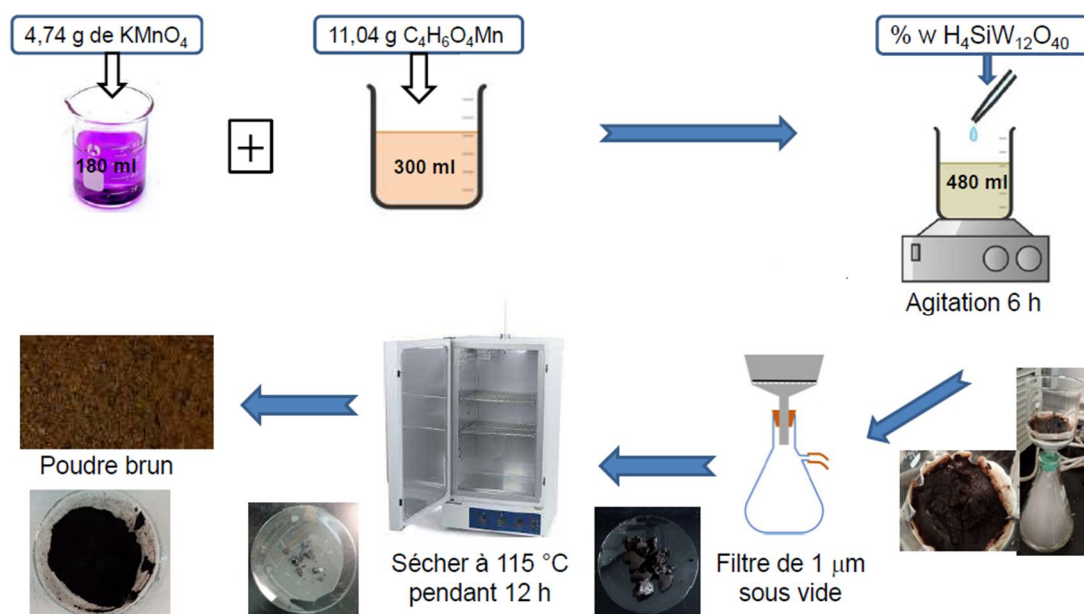


Figure 4-1: Différentes étapes d'élaboration du  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA.

Après la synthèse des poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA nous faisons recours à différentes techniques de caractérisation. Ces analyses permettent de déterminer l'effet de l'ajout du STA sur les propriétés physicochimiques et les performances électrochimiques sur les poudres de  $\text{MnO}_2$

élaborées notamment la structure cristalline, les surfaces spécifiques, la porosité, la morphologie des surfaces, la composition chimique, la capacité spécifique, la densité d'énergie et les résistances de transfert des charges (électronique et ionique). Les différentes méthodes utilisées pour déterminer ces caractéristiques sont décrites dans les sections suivantes.

### **4.3 Analyse par diffraction des rayons X**

Le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen a découvert le rayon X depuis le 8 novembre 1895 [257]. D'ailleurs, il a été le premier à être couronné en tant que lauréat du prix Nobel de physique en 1901 pour cette découverte. Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique de haute énergie, ils sont associés à de courtes longueurs d'onde ( $\lambda$ ) comprises entre 0,01 nm et 10 nm, ils peuvent être émis par une source très chaude et la température de cette dernière varie inversement avec la longueur du faisceau de rayons X [258].

La diffraction des rayons X (XRD acronyme anglais) par des cristaux réguliers a été découverte en 1912 par Laue et son groupe de recherche [257]. Cependant, le XRD a considérablement contribué sur l'avancée de la médecine, mais surtout sur la science des matériaux. Elle est une méthode d'analyse qualitative et quantitative non destructive. Le XRD est une technique de caractérisation qui se sert du caractère ondulatoire du rayonnement des rayons X pour renseigner sur l'ordre atomique du matériau à analyser. Le XRD permet d'identifier la structure cristalline, de déterminer les paramètres de réseau, d'effectuer une analyse quantitative des phases, d'estimer des contraintes résiduelles et d'analyser la texture cristalline ou encore la taille et l'orientation des grains [259]. Par ailleurs, les échantillons solides étudiés à l'aide du XRD doivent présenter un excellent taux de cristallinité ou un état ordonné. À cet effet, il présente des limites pour les matériaux faiblement cristallisés ou amorphes, car aucun signal ou plan de diffraction ne peut être détecté [246].

Les analyses XRD sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (figure 4-2 (a)). Ce dernier est composé d'une source de rayons X (figure 4-2 (b)), d'une paire d'optiques, d'un goniomètre, d'un porte-échantillon et d'un détecteur. Un filament généralement en tungstène est chauffé par un courant électrique pour produire des électrons. Ces derniers sont accélérés à une très grande vitesse à l'aide d'une haute tension (20 à 60 kV). Le faisceau d'électrons accéléré frappe une cible métallique (Mo, Cu, Co et Cr) à l'anode, ainsi une importante quantité d'énergie est perdue sous forme de dissipation thermique (figure 4-2 (b)). Cette quantité de chaleur sert à générer des rayons X de même fréquence que le faisceau incident, soit environ 1% de la chaleur perdue est

utilisée et par conséquent un refroidissement est nécessaire à l'anode. Les analyses sont effectuées sous vide afin d'éviter une interaction entre les électrons et l'air.

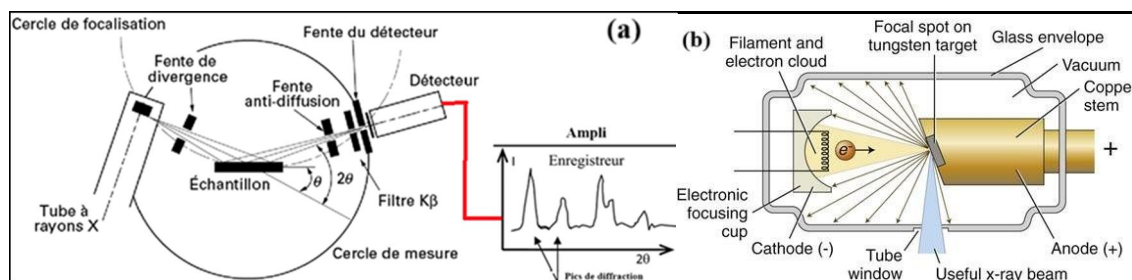


Figure 4-2: Représentation schématique : (a) Diffractomètre à rayons X [260] et (b) Coupe d'un tube (source) à rayons X [261] [262].

Les rayons X sont en interaction avec les cristaux de l'échantillon dès qu'ils sont en contact avec les atomes. Par conséquent, les oscillations d'électrons de ces derniers génèrent un rayonnement dans toutes les directions et surtout dans la même fréquence que le rayonnement émis par la source des rayons X [246]. Ce faisceau de rayons X subit systématiquement des interférences constructives ou destructives dans des directions choisies. À cet effet, un spectre de diffraction est généré selon la disposition régulière des atomes au sein du cristal. Les informations contenues à travers les spectres de diffraction permettent d'identifier les structures cristallines des échantillons à analyser. Par exemple, les positions de réflexion informent sur les phases tandis que les intensités de réflexion ou la forme des pics renseignent les microdéformations et la taille des grains grâce à l'équation 4-3 de Laue-Scherrer [260] [263].

Le phénomène d'interaction entre les rayons X et l'échantillon obéit à une interférence constructive et celui-ci peut être décrit à l'aide de la loi de Bragg (équation 4-1) qui a analysé les résultats de Laue dans la même année de sa découverte soit en 1912 [257] [260]. D'ailleurs, le prix Nobel de physique a été décerné à Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg en 1915 en raison de leurs travaux sur le XRD [264]. En revanche, la loi de Bragg qui est une particularité de la diffraction de Laue permet une meilleure compréhension des phénomènes de diffraction.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad 4-1$$

Les réflexions d'ordre élevé ( $n > 1$ ) sur des plans parallèles successifs d'indices ( $n_h n_k n_l$ ) sont similaires à celles du premier ordre sur les deux premiers plans (plans I et II) de la famille c'est-à-dire  $n = 1$  (Figure 4-3). À cet effet, la loi de Bragg peut encore s'écrire par l'équation 4-2.

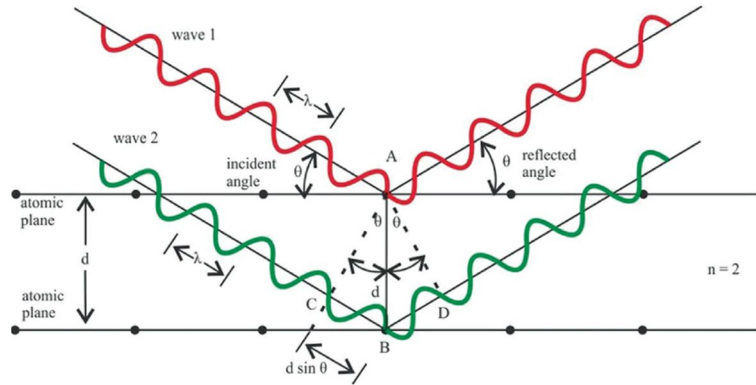


Figure 4-3: Diffusion des rayons X par les atomes et formation d'un diagramme de XRD [259] [265] [257]

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

4-2

Le paramètre  $d_{hkl}$  représente l'espacement interplanaire,  $\theta$  est l'angle d'incidence,  $\lambda$  est la longueur d'onde monochromatique de l'angle d'incidence et  $n$  est un entier positif [266].

La figure 4-4 donne à titre d'exemple un diagramme de XRD de différences phases de  $MnO_2$ .

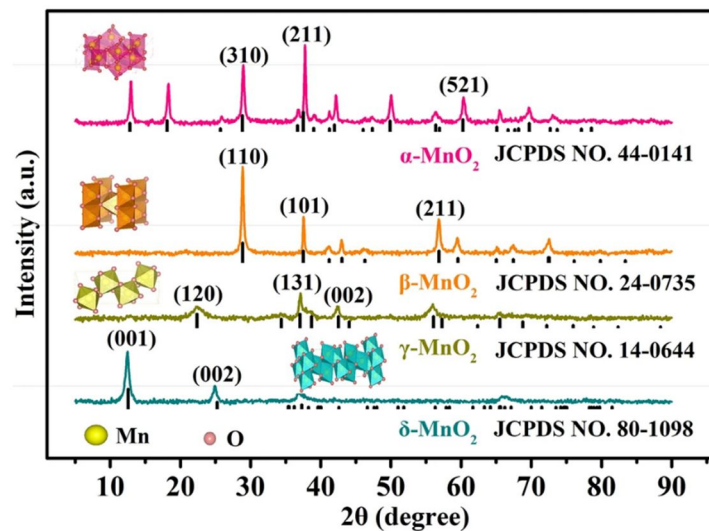


Figure 4-4: Spectres XRD de  $\alpha$ - $MnO_2$ ,  $\beta$ - $MnO_2$ ,  $\gamma$ - $MnO_2$  et  $\delta$ - $MnO_2$  [267] [268].

Par ailleurs, la taille des grains (épaisseur,  $L_{(hkl)}$ ) peut être évaluée à l'aide de l'équation 4-3 [259].

$$L_{(hkl)} = \frac{k \times \lambda}{\beta_e \cos\theta_{(hkl)}}$$

4-3



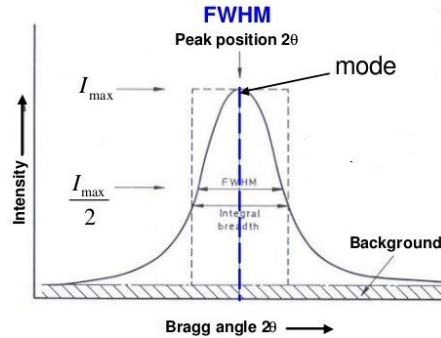


Figure 4-5: Pic typique indiquant avec la largeur à mi-hauteur (FWHM) [269] [270] [271]

- $L_{(hkl)}$ : diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).
- $k$ : facteur de forme,  $k = 0,9$  pour des cristallites de forme isotrope ou quasi isotrope.
- $\theta_{(hkl)}$ : angle de diffraction associé au plan d'indice de Milers (hkl).
- $\lambda$ : longueur d'onde des rayons X monochromatiques;
- $\beta_e$ : largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic (en radian) de diffraction à la position de  $2\theta_{(hkl)}$  (figure 4-5) [259].

L'intensité du pic ( $I_{hkl}$ ) d'un plan (hkl) est le facteur de structure ( $F_{hkl}$ ) sont reliés grâce à l'équation 4-4:

$$I_{hkl} = kF_{hkl}^2 \quad 4-4$$

L'intensité du pic de diffraction renseigne sur la nature et la position des atomes contenus dans le plan associé aux indices de Milers (hkl) et  $k$  est un facteur d'échelle, il est le facteur de correction de Lorentz. Le facteur de structure ( $F_{hkl}$ ) peut-être déterminé en fonction de la position des atomes et du facteur de diffusion ( $f_j$ ). D'ailleurs, l'équation 4-5 donne la relation générale du facteur de structure pour l'atome  $j$  atome dans la maille avec les coordonnées spatiales  $x_j, y_j$  et  $z_j$  [246].

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad 4-5$$

Dans le cadre de notre thèse le diffractomètre à rayon X utilisé est le modèle D8 de la compagnie Burker avec une source de rayonnement de type  $\text{CuK}\alpha$  soit une longueur d'onde de  $\lambda = 0,15406$  nm et une source d'énergie  $E = 8,04867$  keV. La géométrie  $\theta/2\theta$  est adopté avec une vitesse angulaire de  $0,02$  °/s dans une plage de  $5$  à  $80$  ° ( $2\theta$ ) et un pas de  $0,02$  °.

## 4.4 Caractérisation morphologique des poudres

### 4.4.1 Analyse de surface par la méthode Brunauer-Emmett-Teller

Les performances électrochimiques des matériaux actifs d'électrode dépendent fortement de leurs propriétés texturales notamment de la surface active. Cependant la distribution de la taille des pores ainsi que leur volume sont des éléments déterminants pour la surface active d'un matériau. Des phénomènes d'adsorption/désorption des ions électrolytiques sont observés à l'interface électrode/électrolyte lors des réactions électrochimiques pour les processus de charge/décharge. Par conséquent, la porosité ainsi que la taille des pores, le volume ont une très grande influence sur la diffusion des ions électrolytiques dans les pores des matériaux actifs [272].

Par ailleurs, pour déterminer la surface spécifique des matériaux les chercheurs utilisent généralement la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [273]. Cette dernière est une technique expérimentale développée par Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller depuis 1938 pour caractériser les surfaces spécifiques [274]. Cependant, le principe de la méthode BET repose sur des processus d'adsorption/désorption physiques à l'aide d'un gaz neutre à très basse température tels que l'azote ( $N_2$  à 77,4 K) ou l'argon (Ar à 87,3 K) [275]. Par exemple, pour les diamètres de pore inférieur à 1 nm le gaz dioxyde de carbone ( $CO_2$  à 273 K) est utilisé avec la méthode de sorption pour évaluer la surface des microspores [272]. Il faut aussi souligner qu'il y a eu plusieurs tentatives pour utiliser l'hydrogène ( $H_2$ ) en tant que gaz absorbant, mais cela est toujours resté à l'état théorique [276]. Les échantillons sont séchés par purge à l'aide d'azote avant de procéder aux mesures, ainsi les surfaces sont obtenues en mesurant les isothermes d'adsorption. Par exemple, s'agissant de  $N_2$  la quantité de gaz absorbée par le matériau est évaluée au point d'ébullition du gaz (-196 °C), ainsi le volume de gaz adsorbé est utilisé pour estimer la surface totale des particules et le volume des pores [260]. En outre, la quantité de gaz absorbée varie principalement avec la pression du gaz, sa température, le type et la taille de la surface [275].

Cependant, il faut souligner que le modèle BET est une généralité du modèle de Langmuir qui est un concept d'adsorption monocouche tandis l'équation de BET permet modéliser une adsorption multicouche dans les nanopores (figure 4-6). Ainsi, on considère que le modèle BET est une extension de celui de Langmuir [273] [277].

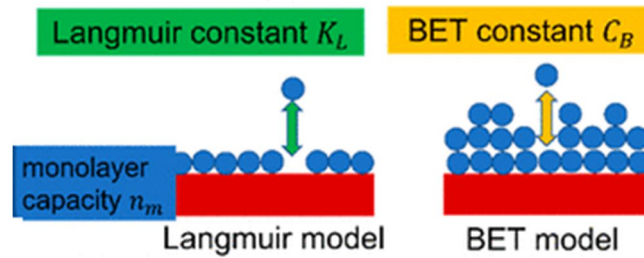


Figure 4-6 : Adsorption monocouche : isotherme de Langmuir et adsorption multicouche : isotherme de BET [278]

D'ailleurs, la théorie BET est actuellement considérée comme la méthode conventionnelle d'évaluation de surface spécifique. Elle est largement utilisée dans plusieurs domaines de la recherche en tant qu'outils de caractérisation des matériaux poreux en chimie, physique, géologie, construction, etc. En plus du domaine de la recherche, elle trouve plusieurs applications dans le secteur industriel [279]. Malgré qu'elle demeure être la méthode la plus répandue [279] le modèle mathématique BET a été reformulé par Bartell et ses collègues en 1940 avant de subir une deuxième modification par Wang et ses collègues en 1998 pour l'adsorption liquide solide [273]. L'équation 4-6 ou 4-7 ci-après d'écrit le modèle BET [276].

$$n = \frac{n_m \times C_B \times \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \times \left[1 + (C_B - 1) \times \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad 4-6$$

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} = \frac{1}{n_m \times C_B} + \frac{(C_B - 1)}{n_m \times C_B} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad 4-7$$

$P/P_0$  est la pression relative avec  $P$  la pression et  $P_0$  la pression de saturation à la température d'adsorption.  $C_B$  représente la constante BET,  $n$  la quantité spécifique de gaz adsorbé à la pression relative et  $n_m$  la capacité monocouche du gaz adsorbé [276].

Cependant, la limite principale de la méthode BET consiste à choisir de façon judicieuse la région linéaire de la courbe BET. Elle est habituellement sélectionnée pour déterminer la surface spécifique BET. En effet, la plage de pression standard est généralement choisie de telle manière que la pression relative ( $P/P_0$ ) varie sur une plage de 0,05 à 0,3. La formation de la monocouche est supposée se produire dans la plage de pression standard ( $0,05 < P/P_0 < 0,3$ ). Les travaux de Rouquerol et son équipe en 2007 ont démontré que la formation de monocouche dans des structures

microporeuses s'effectue à des pressions relatives plus faibles c'est-à-dire  $P/P_0 < 0,05$  donc les absorbants mésoporeux ne sont pas adaptés. Par conséquent, quatre critères de cohérence listés ci-après sont proposés par Rouquerol et ses collègues afin de choisir une plage de pression appropriée.

- La région linéaire doit être choisie de telle manière que la croissance de  $n \times [1 - (P/P_0)]$  soit monotone en fonction de  $(P/P_0)$ .
- Le coefficient de régression linéaire  $C_B$  soit positive et élevé.
- La capacité de la charge monocouche ( $n_m$ ) doit correspondre à une pression relative  $(P/P_0)$  contenue la région linéaire choisie.
- La valeur de la pression relative obtenue à partir de la théorie BET correspondant à celle calculée pour la formation de la monocouche  $\left(\frac{1}{\sqrt{C_B+1}}\right)$  doit être égale à la pression déterminée dans le précédent critère (tolérance de 20 % acceptable [275] [276]).

Une fois le type de gaz utilisé pour les mesures et la température d'opération sont connus la capacité monocouche du gaz adsorbé ( $n_m$ ) peut être déterminée à l'aide l'équation BET 4-6 ou 4-7. Ainsi, la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ) peut être calculée grâce à l'équation 4-8 en connaissant la surface moyenne de valeur  $\sigma_m$  (aire de section moléculaire) à partir de l'isotherme d'adsorption [275] [276].

$$S_{BET} = \frac{n_m \times N_A \times \sigma_m}{m} \quad 4-8$$

Avec  $N_A$  la constante d'Avogadro et  $m$  est la masse d'adsorbant.

Par ailleurs, les matériaux de type poreux peuvent être subdivisés en trois familles selon la taille des pores d'après l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (IUPAC). Par exemple les matériaux ayant des diamètres de pores inférieurs à 2 nm sont de type microporeux tandis que ceux dotés de mésoporeux ont des diamètres de pores compris entre 2 nm et 50 nm. Par contre les diamètres de pores supérieurs à 50 nm sont dits macroporeux. Toujours, selon l'IUPAC les isothermes BET peuvent être subdivisées en six classes (figure 4-7). Ces dernières sont décrites avec plus de détails à travers les paragraphes ci-après [276].

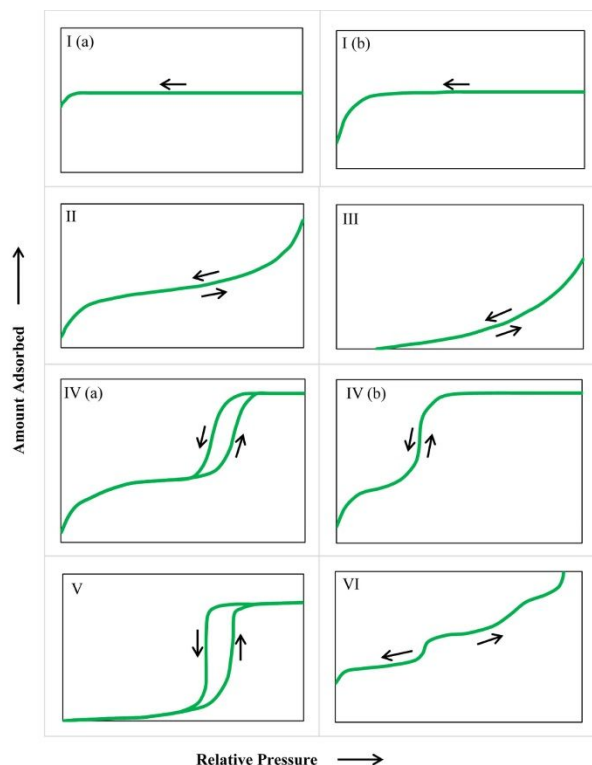


Figure 4-7 : Classification des courbes d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [278].

**NB** : la plage BET typique est indiquée dans les types II et IV par les zones ombrées.

Il faut souligner que cette classification est suivant le profil des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, il est établi depuis plus de trois décennies. Les six différents types d'isothermes BET sont identifiés et décrits ci-dessous [276] [278].

- L'isotherme réversible de type I décrit l'adsorption sur les structures microporeuses avec la formation de monocouche sur la surface de l'adsorbant. Ce profil est divisé en deux sous-classes qui sont le type I (a) et le type I (b) [278]. Par exemple le type I (a) est associé à des solides microporeux dont la largeur de la taille des pores est inférieure à 1 nm tandis que le type I (b) est rattaché aux solides ayant en même temps des microspores plus larges et des mésopores ( $< \approx 2,5$  nm) [276].
- L'isotherme réversible de type II est attribuée au matériau non poreux ou à grande porosité (microporeux) [276] [278].
- L'isotherme réversible de type III est rattachée aux matériaux dont les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont faibles en raison des liaisons fortes entre les molécules adsorbées. En effet, aucune indication sur la formation de la monocouche n'est disponible [276] [278].

- L'isotherme de type IV indique une condensation capillaire des pores qui renvoie une structure typiquement mésoporeuse [280] [281] [282]. Cependant, une forte augmentation du volume de gaz absorbé est observée pour des valeurs moyennes de  $P/P_0$ . Les différents accroissements brutaux constatés selon la valeur de  $P/P_0$  indiquent une bonne homogénéité ainsi qu'une faible taille des pores et cela est attribué à une condensation capillaire [283]. Le profil des branches d'adsorption/désorption met en évidence une boucle d'hystérésis avec l'apparition d'un plateau de saturation à des pressions relatives plus élevées et de différentes longueurs et ceci indique aussi une structure purement mésoporeuse. L'isotherme de type IV (a) montre une boucle d'hystérésis alors que l'isotherme de type IV (b) a un comportement complètement réversible.
- L'isotherme de type V est similaire au profil du type III en raison des faibles interactions adsorbant/adsorbat dans la région des pressions relatives ( $P/P_0$ ) faibles. Par contre, dans la zone des pressions relatives élevées une boucle d'hystérésis similaire à l'isotherme de type IV est observée [276] [278].
- L'isotherme réversible de type VI renvoie à une adsorption de couches empilées (multicouche), il est attribué à des matériaux avec des surfaces non poreuses très uniformes. Le tracé de l'isotherme montre plusieurs paliers et ceci est selon la nature du matériau, du gaz et de la température [276] [278].

Cependant, dans le cadre des travaux de cette thèse des analyses à l'aide de la méthode BET sont effectuées pour déterminer les propriétés texturales des poudres de  $MnO_2$  avec ou sans STA destinés à la fabrication des électrodes de travail. Ainsi, la surface spécifique (SSA), la porosité, la distribution de la taille des pores (PSD) et le volume des pores des différents échantillons ont été mesurés par la méthode BET. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un analyseur de type Quantachrome AS1Win™ - Automated Gas Sorption Data avec le logiciel d'acquisition de données et de calcul dénommé Acquisition and Reduction, 1994-2009, Quantachrome Instruments et la version est la 2.11. Pour obtenir les isothermes d'adsorption/désorption un dégazage des échantillons avec un flux d'azote ( $N_2$ ) est effectué sous vide à 45 mbar et 150 °C pendant 25 heures dans un premier temps avant de débiter les mesures. L'hélium à 77 K entre une pression de  $10^{-3}$  et 100 kPa est utilisé comme gaz d'adsorbant pour réaliser les isothermes d'adsorption/désorption.

#### 4.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) encore appel Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de caractérisation très puissante, il est principalement utilisé pour étudier la structure de surface telles que la taille, la morphologie ou la topographie des nanoparticules avec une très haute résolution (0,4 nm à 10 nm). Le MEB a un important pouvoir de grossissement qui peut être estimé à plus de 200 fois comparé à celui de la microscopie optique et la tension d'accélération des électrons est généralement comprise entre 0,1 et 30 kV. De plus la composition chimique élémentaire peut être déterminée à l'aide d'un détecteur EDS couplé au MEB [260]. La figure 4-8 donne un schéma illustratif d'un MEB ainsi que ses différentes composantes essentielles à son fonctionnement.

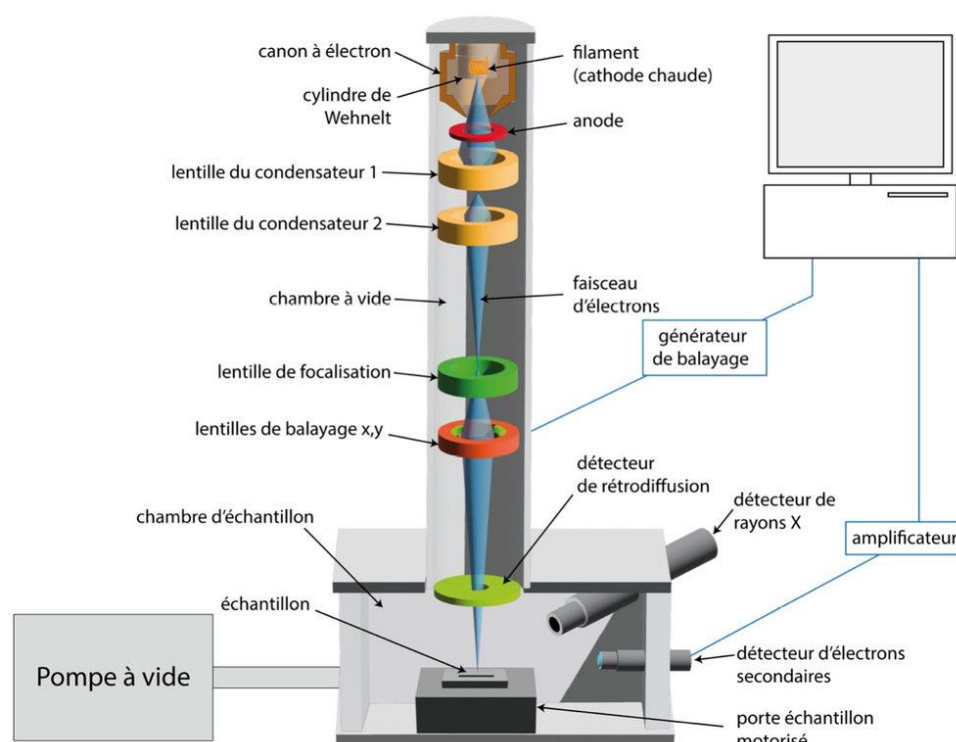


Figure 4-8: Schéma de principe et les principales composantes du MEB <sup>9</sup> [260]

Cependant, le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction électrons/matière pour analyser la topographie ainsi que la composition élémentaire à la surface des échantillons. Des

<sup>9</sup> Le Microscopie Électronique à Balayage (MEB); Par Clémence Alexandre, Pierre Millet, Caroline Mocquot; Publié le 01.11.2023. Paru dans Biomateriaux Cliniques n°2 - 15 octobre 2023

<https://www.information-dentaire.fr/formations/le-microscope-lectronique-balayage-meb/> (Consulté le 05 mars 2025)

rayonnements de différentes natures sont générés sous l'effet des interactions quand un faisceau d'électrons accélérés entre en collision avec l'échantillon (figure 4-9).

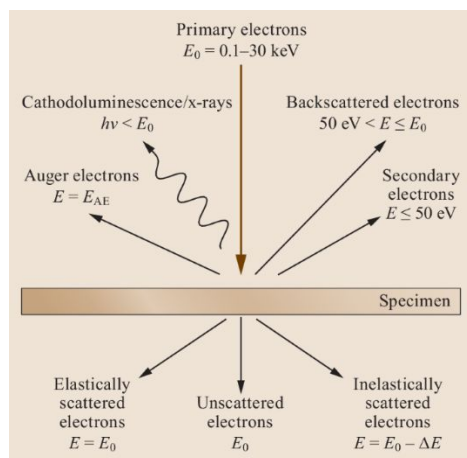


Figure 4-9 : Interactions entre un faisceau d'électrons incidents [284] [285]

En revanche, la surface de l'échantillon bombardée par un faisceau d'électrons émet par le canon à électrons (figure 4-10) et d'une taille comprise entre 1 et 10 nm. Celui-ci est ainsi accéléré et focalisé à l'aide des lentilles électromagnétiques avant d'être dirigé vers l'échantillon. La taille du faisceau d'électrons est réduite à l'aide du système de lentilles. La diminution est  $\sim 10\,000X$  pour une source thermoïonique et entre 10 et 100X pour une source à émission de champ. Lorsque le faisceau entre en collision avec l'échantillon des rayonnements de différentes natures sont générées en raison de l'interaction entre les électrons et la matière. Par conséquent, les chocs inélastiques produisent un spectre d'énergie provenant des électrons réémis par les atomes de l'échantillon ainsi, plusieurs types de signaux tels que les électrons secondaires ( $\leq 50 \text{ eV}$ ), les électrons Auger (50 eV à 2 keV), les électrons rétrodiffusés ( $> 50 \text{ eV}$  et  $\leq E_0$ ) et rayons X et le photon ( $h\nu < E_0$ ) peuvent être enregistrés [284] [286].



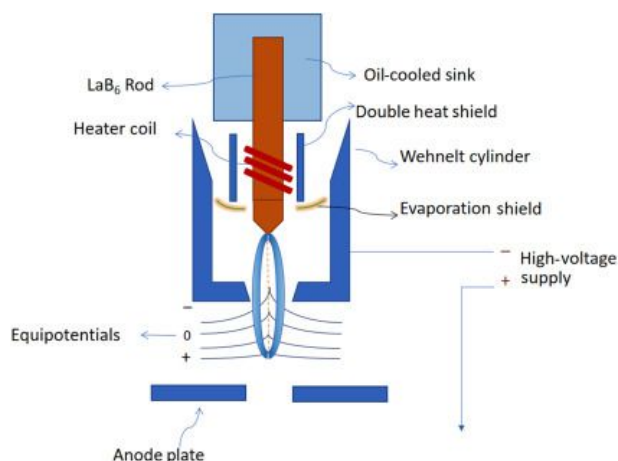


Figure 4-10: Schéma d'un canon à électrons pour un MEB [260].

Par exemple, des électrons secondaires (SE) sont de basse énergie qui varie selon la topographie de surface et la composition de l'échantillon. À cet effet, les SE sont accélérés vers un détecteur pour amplifier et analyser le signal. Les électrons Auger (AE) sont dotés d'une énergie moyenne et celle-ci est nettement liée aux éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (BSE) produisent en raison des interactions élastiques avec l'échantillon et l'intensité de leur énergie est caractéristique du numéro atomique des éléments dans l'échantillon. Durant l'interaction entre les électrons et l'échantillon, un rayonnement de rayons X est aussi émis par les atomes de l'échantillon et la nature des éléments contenus dans l'échantillon est étroitement liée à l'intensité de l'énergie de ces rayons X. Il faut aussi souligner que le faisceau d'électrons se déplace dans le MEB sous vide [260]. Les analyses MEB ne demandent pas une préparation spécifique des échantillons par contre, pour éviter une accumulation de charges électriques sur les échantillons pendant les tests ces derniers doivent avoir un comportement de type conducteur électrique sinon ils doivent être revêtus d'une couche conductrice déposée par pulvérisation cathodique [286].

D'ailleurs, dans le cadre de nos travaux de recherches, l'examen de la morphologie des différents échantillons de poudre de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA est effectué à l'aide d'un MEB équipé d'un détecteur EDS pour déterminer la composition élémentaire des différents échantillons. Cependant, le MEB utilisé est à émission de champ thermique (FE-SEM) JEOL et de modèle JSM-7600F, il fonctionne avec un courant de sonde compris entre 0,1 pA et 200 nA, et une tension d'accélération comprise entre 0,1 KV et 30 kV.

## 4.5 Analyses de la composition chimique des poudres de $\text{MnO}_2$ élaborées

### 4.5.1 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique de caractérisation qualitative et quantitative, elle permet d'analyser la composition élémentaire des échantillons. Ces derniers émettent un rayonnement avec des rayons X lorsqu'ils sont bombardés par un faisceau d'électrons (figure 4-9). Cependant, les rayons X caractéristiques de la composition chimique de l'échantillon sont analysés par un détecteur EDX qui constitue un accessoire complémentaire du MEB. Le principe de EDs repose sur le fait que chaque nanoparticule est associée à une structure électronique unique et celle-ci donne une réponse en conséquence lorsqu'il est frappé par un faisceau d'électrons [260].

### 4.5.2 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une méthode d'analyse utilisée pour évaluer la présence de groupes fonctionnels ainsi que celle de propriétés de liaison avec les nanoparticules. Elle est une technique de caractérisation privilégiée et très attractive en raison de la précision, la vitesse, la sensibilité améliorée et la facilité d'utilisation. En plus, elle présente l'avantage d'être non destructive. Le principe de l'analyse FT-IR consiste à mesurer les fréquences des vibrations des liaisons chimiques entre les atomes dans un échantillon [257]. Ces mesures permettent de détecter et classer les molécules à l'aide d'un spectre infrarouge, car ces derniers sont différents selon la nature des molécules en question [287]. En revanche, les vibrations atomiques d'une molécule sont spécifiques à l'absorption des fréquences et des énergies du rayonnement infrarouge. De fines pastilles sont préparées en dispersant quelques milligrammes (0,5 à 1 %) de nanoparticules du matériau à analyser et un support transparent en infrarouge tel que la poudre de bromure de potassium (KBr) sec. Le mélange en poudre est comprimé ( $5 \text{ à } 8 \times 10^8 \text{ Pa}$ ) à l'aide d'une presse hydraulique jusqu'à obtenir la pastille à placer directement dans le faisceau IR [246]. Ce mélange est placé sous vide jusqu'à la formation des pastilles [260]. La figure 4-11 donne un schéma illustratif du principe de fonctionnement de l'analyse FT-IR. Le système est principalement composé d'une source de rayons infrarouges, de séparateurs de faisceau, de miroirs, d'un détecteur, d'un interférogramme et de l'ordinateur pour recevoir les spectres [257] [287]. En revanche, une source émet un faisceau infrarouge vers l'interféromètre qui module chaque longueur d'onde du signal reçu à une fréquence et le dirige vers l'échantillon. Ce dernier absorbe un certain nombre de

longueurs d'onde spécifiques du spectre reçu et d'autres rebondissent sur sa surface. L'absorbance est déterminée en faisant la différence entre l'intensité d'émission et de réception. En effet, un ordinateur d'acquisition et de traitement des données se charge de la transformation de Fourier du spectre absorbé par l'échantillon et transmis à l'interférogramme par le détecteur. Le spectre obtenu après traitement des données est composé de pics d'absorption qui constitue une empreinte pour l'échantillon, car il est unique à chaque matériau. Par exemple, les spectres mesurés et corrigés par rapport au bruit de fond révèlent une dépendance entre les fréquences de vibration et les liaisons atomiques des nanoparticules suivant leurs propriétés optiques. Ainsi, les différents groupes fonctionnels présents sur l'échantillon sont identifiés [246] [257] [287].

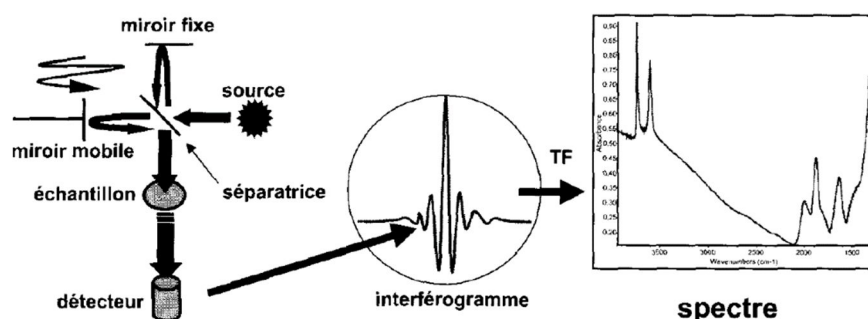


Figure 4-11: Schéma de principe d'une analyse par spectroscopie FT-IR [246] [287].

Cependant, le spectre infrarouge peut être subdivisé en trois gammes de spectrométrie IR selon les différentes réponses de la matière à l'excitation par un rayonnement IR et les caractéristiques à étudier :

- La première classe est comprise entre  $14\,000$  et  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  avec des longueurs d'onde de  $0,8$  à  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ . Elle est à haute énergie et permet d'identifier les vibrations harmoniques ou les excitations harmoniques des atomes.
- Pour les gammes de spectres IR moyens, elle est comprise entre de  $4\,000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  avec des longueurs d'onde de  $2,5$  à  $25\text{ }\mu\text{m}$  les vibrations ainsi que les rotations liées aux structures sont étudiées. D'ailleurs, les analyses FT-IR effectuées dans le cadre de nos travaux de recherche sont de cette catégorie.
- Dans la gamme de faibles spectres  $25$  à  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ , la spectroscopie rotationnelle peut être examinée [260].

Par exemple ces travaux de recherche ont permis d'examiner les groupes fonctionnels des différentes poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA tel que synthétisé. Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Spectrum 65 et de marque PerkinElmer. Les spectres

IR sont enregistrés avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  sur une plage de 500 à  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  et 32 scans par spectre.

### 4.5.3 Analyse thermogravimétrique

La connaissance des propriétés ainsi l'influence des conditions d'opération de matériaux destinés à des applications de système de stockage d'énergie est essentielle pour anticiper sur certains aspects. Cependant, l'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique de caractérisation des matériaux, elle permet d'établir une relation de dépendance entre la température et certaines propriétés physiques comme la masse, la stabilité structurale et de phase, la décomposition thermique et les propriétés mécaniques [257]. Le principe de fonctionnement de la méthode consiste à suivre la variation de masse de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une rampe de température dans un environnement contrôlé en présence d'un gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. L'utilisation d'un gaz comme élément de purge permet d'éviter des réactions entre l'échantillon à analyser et l'atmosphère du four. Par exemple, une diminution de la masse de l'échantillon est observée en raison de sa dégradation sous l'effet d'une augmentation de la température appliquée à l'échantillon grâce à un four. Cependant, l'instrument permettant de faire les mesures est un analyseur thermogravimétrique (figure 4-12). Ce dernier est composé d'un four dans lequel est installé un plateau porte-échantillon accroché à une balance de précision qui assure les mesures de variation de masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température. Les propriétés telles que la composition, les transitions de phase, la pureté de phase, l'absorption, la désorption, les réactions et les températures de décomposition thermique, et les interactions solide-gaz (oxydation ou réduction) peuvent être déterminées grâce à la TGA [260] [288]. Par conséquent, la stabilité thermique qui est un facteur important pour les dispositifs de stockage d'énergie peut être aussi déterminée à l'aide de la TGA.

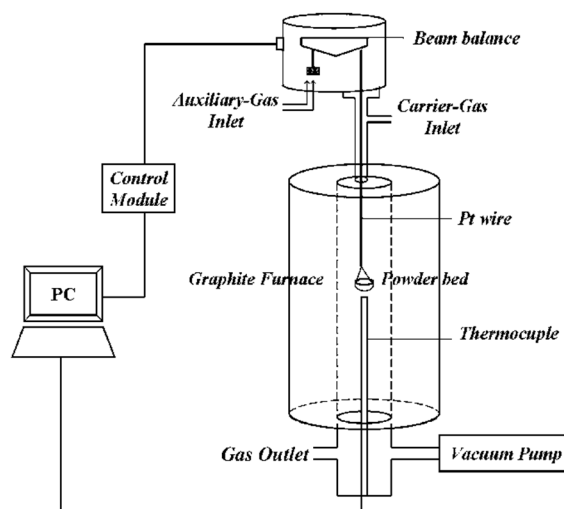


Figure 4-12: Illustration schématique du de fonctionnement de la TGA [289]

Par ailleurs, nos travaux de recherche nous sont menés à effectuer des analyses TGA dans une atmosphère d'azote gazeux ( $N_2$ ) en tant gaz de purge sous un flux de 110 ml/min. Les poudres telles que synthétisées sont chauffés jusqu'à une température finale de 800 °C avec un gradient de 10 °C/min après être stabilisés dans un premier temps à 30 °C pendant 10 min. L'analyseur utilisé pour ce travail est de type TGA 8000 et de marque PerkinElmer, il est équipé d'une pompe pour garantir une purge des gaz et des produits dégagés plus efficace.

#### 4.5.4 Analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X [290]

La spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS), est aussi connue sous le nom de spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA) [260] [291]. Elle est une technique de caractérisation d'extrême surface utilisée pour sonder à la surface de la matière (5 à 10 premiers nanomètres). Le XPS est une méthode qualitative et quantitative, elle permet d'identifier la composition chimique, structurale et élémentaire, l'état chimique et électronique des éléments contenus dans les échantillons à étudier [260] [292] [293] [263]. Le XPS est très attractif, mais aussi largement utilisé en raison des multiples avantages qu'il présente. D'ailleurs, il est actuellement la méthode d'analyse la plus utilisée pour déterminer dans l'ordre du nanomètre la composition, la structure électronique et d'autres informations chimiques à la surface des solides tels que l'oxydation de la surface, ses constituants et l'état de valence d'élément [294] [295] [296].

L'instrumentation et la méthodologie permettant de faire le XPS une technique analytique qui a été développée dans les années 1950 par le Professeur suédois Kai M. Siegbahn qui a d'ailleurs reçu

le Prix Nobel de physique depuis 1981 pour ces travaux [293]. D'ailleurs, la technique XPS est recomposée par deux Prix Nobel. Par exemple, en 1921 le Prix Nobel de physique a été décerné à Albert Einstein pour le développement de sa célèbre équation 4-9 sur la conservation de l'énergie, car cette dernière a permis de décrire le processus de photoémission. Elle a permis d'exprimer l'énergie des photons ( $h\nu$ ) en fonction de l'énergie de liaison des électrons avant la photo-ionisation (BE) et l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés (KE) par l'échantillon [293].

$$BE = h\nu - KE \quad 4-9$$

Étant donné que l'énergie des photons ( $h\nu$ ) est connue et que l'énergie cinétique des photoélectrons (KE) peut être quantifiée par mesure alors l'énergie de liaison des électrons (BE) peut être calculée avec l'équation 4-9. Il faut aussi souligner que BE est un paramètre caractéristique d'éléments chimiques, car elle est fonction de son environnement atomique ou moléculaire.

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectromètre XPS par exemple, la figure 4-13 donne une représentation schématique d'un système d'analyse XPS. Celui-ci est composé de différentes chambres physiquement séparées par des vannes manuelles ou automatiques. Un spectromètre est généralement doté d'une chambre d'introduction des échantillons, d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse.

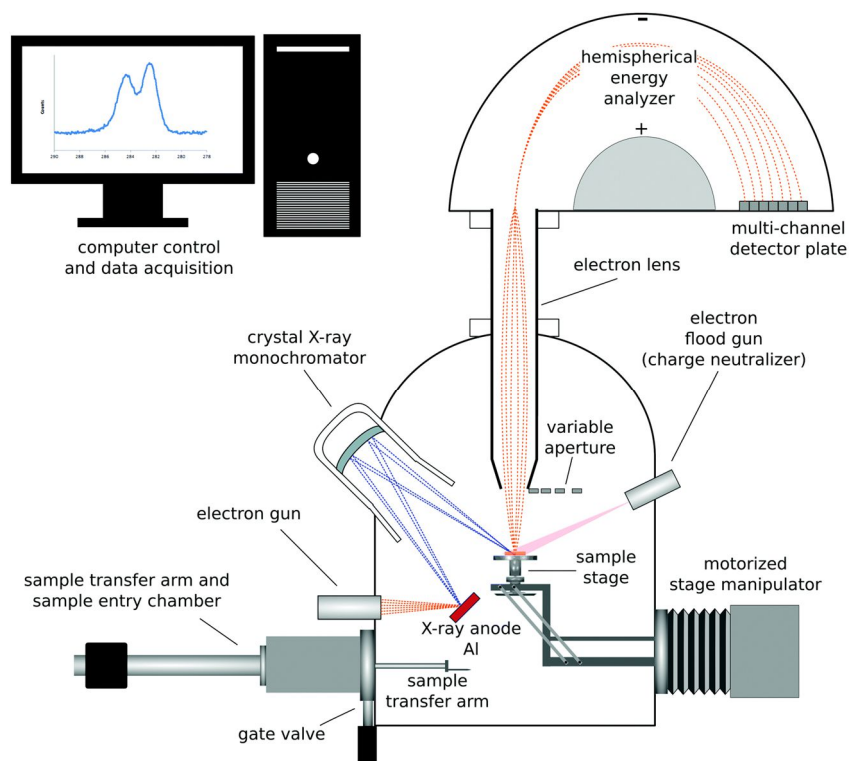


Figure 4-13: Représentation schématique d'un spectromètre XPS [293].

Le principe de fonctionnement de la méthode XPS repose sur l'effet photoélectrique (figure 4-14). L'échantillon à analyser reçoit l'irradiation des photons d'un faisceau de rayons X monochromatiques incidents. Un photon disposant suffisamment d'énergie ( $h\nu$ ) qui est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron (BE) lié dans un solide est complètement absorbé par les atomes de l'échantillon en transférant son énergie à l'électron. Un phénomène de photo-ionisation s'établit et par conséquent une libération d'électrons par les couches superficielles du matériau (1 à 10 nm) est observée. Ainsi, l'électron est éjecté de la matière avec une énergie cinétique des photoélectrons (KE) à analyser suivant la trajectoire de sortie comparée aux axes cristallographiques de l'échantillon. L'énergie KE peut être déterminée par l'équation 4-9, elle est égale à la différence entre l'énergie du photon incident ( $h\nu$ ) et l'énergie nécessaire pour déplacer l'électron secondaire de l'atome cible. En revanche, l'énergie pour déplacer l'électron est une énergie d'excitation qui est équivalente à la somme de l'énergie de liaison des électrons du noyau (BE) et le travail de sortie du spectromètre ( $\Phi$ ) nécessaire pour amener l'électron du niveau de Fermi dans le vide juste à l'extérieur de la surface (équation 4-10) [291] [292] [297].

$$KE = h\nu - (BE + \Phi) \text{ ou } BE = h\nu - (KE + \Phi)$$

4-10

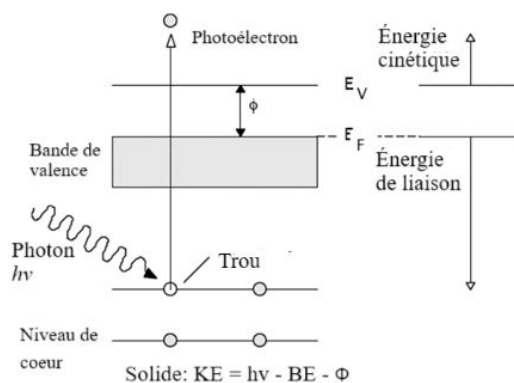


Figure 4-14 : Illustration schématique du diagramme énergétique et les relations entre l'énergie des rayons X, KE et BE [297].

Cependant, le spectre de photoélectron est généré en raison de l'interaction observée entre l'échantillon et les rayons X, il est évalué en comptant les électrons éjectés sur une plage d'énergies cinétiques. Par conséquent, les éléments chimiques de l'échantillon sont identifiés en analysant l'énergie cinétique des électrons libérés ou photoélectrons (KE). Cette énergie ainsi que l'intensité de pics des photoélectrons sont des paramètres caractéristiques permettant d'identifier la majorité des éléments du tableau périodique. Par exemple, tous les éléments chimiques de la région à analyser peuvent être détectés grâce au XPS sauf l'hydrogène (H) et l'hélium (He). Par contre, la concentration de chaque élément chimique est quantifiée en intégrant l'aire qui se trouve sous des pics de photoémission de l'élément en question. En plus, l'état des différentes espèces peut être obtenu à l'aide d'une analyse de la position relative des pics photoémissions des éléments chimiques concernés [260] [284] [293].

Cependant, pour effectuer les analyses plusieurs types de sources sont disponibles par contre la source de rayonnement X monochromatisé  $AlK_{\alpha}$  d'une énergie de 1487 eV est l'une des sources les plus utilisées en laboratoire [293]. D'ailleurs, la longueur d'onde ( $\lambda$ ) peut être déterminée en fonction de l'énergie d'un photon l'aide de la relation de Planck  $\lambda = hc/E = 1,24/V$  nm avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $c$  est la vitesse de la lumière ( $2,9979 \times 10^8$  m/s) et  $E$  l'énergie du photon en keV [292]. Par exemple, la figure 4-15 montre qu'après une excitation de l'atome par le faisceau de rayons X l'échantillon est positivement chargé en raison du « trou » laissé par le photoélectron éjecté dans son orbital. La présence de « trou » dans l'un des niveaux de l'atome le rend instable et par conséquent, il se détend en éjectant un électron Auger ou un photon de fluorescence [293].



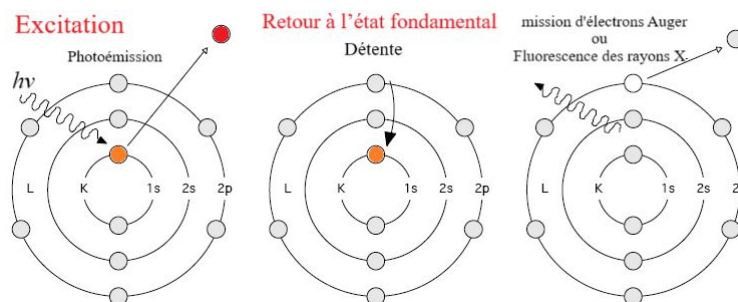


Figure 4-15 : Phénomènes physiques liés à la photoémission [284]

Par ailleurs, les analyses XPS sont réalisées dans le cadre de notre thèse à l'aide d'un spectromètre de chez Thermo Fisher Scientific, de type VG ESCALAB 250Xi. Ce dernier utilise une source Al  $K\alpha$  monochromatique avec une énergie de 14,7 kV et 14,9 mA pour examiner la composition surfacique des poudres  $MnO_2$  avec ou sans STA tels que synthétisés.

## 4.6 Analyses électrochimiques

La voltamétrie cyclique (VC), la charge/décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) les méthodes d'analyses électrochimiques les plus fréquentes à être utilisées. D'ailleurs, les chercheurs se servent principalement de ces trois techniques d'analyse électrochimiques pour déterminer les performances des SC tels que la capacité spécifique, la fenêtre de tension et la résistance série. D'ailleurs, le tableau 4.1 donne plus détails sur les paramètres cherchés selon chacune des trois techniques d'analyse (CV, GCD et SIE) [298].

Tableau 4.1: Techniques électrochimiques utilisées pour évaluer les performances des SC [272].

Technique	Données clés dérivées
Voltamétrie cyclique (CV)	Capacité spécifique (Cs); densité d'énergie (Es); densité de puissance (P); stabilité cyclique ou durée de vie; fenêtre de potentiel ( $\Delta V$ ); paramètres cinétiques ; coefficient de transfert anodique et cathodique ; densité de courant d'échange
Charge-décharge galvanostatique (GCD)	Capacité spécifique (Cs); densité d'énergie (Es); densité de puissance (P); stabilité cyclique ou durée de vie; autodécharge; fenêtre de potentiel ( $\Delta V$ ); résistance équivalente en série ( $R_{ESR}$ ); chute de tension (RI); résistance de la cellule (R); densité de courant limite de la cellule ; paramètres cinétiques
Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	Données d'impédance; capacité (non significative); diagramme de Nyquist; diagramme de Bode; mécanisme précis de stockage de charge ; résistances internes ( $R_s$ , $R_{ct}$ , $R_{ESR}$ ); constante de temps; paramètres cinétiques ; pertes ohmiques, d'activation et de transfert de masse

Cependant, il existe principalement deux types de configuration pour réaliser des analyses

électrochimiques. La première est une configuration à trois électrodes et permet d'évaluer le matériau actif de l'électrode de travail tandis que la deuxième est à deux électrodes, elle est utilisée pour étudier les performances d'une cellule dans des conditions non idéales (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Par exemple, une électrode de travail (WE) dont le matériau actif est celui à étudier, une électrode de référence (RE) et d'une contre-électrode (CE) sont les principaux éléments qui composent le système à trois électrodes en plus de l'électrolyte [247]. Pendant les mesures, un potentiel qui varie de façon linéaire en fonction du temps est appliqué entre WE et RE pour une configuration à trois électrodes alors que cette tension est appliquée entre la cathode et l'anode pour le système à deux électrodes [299] [300].

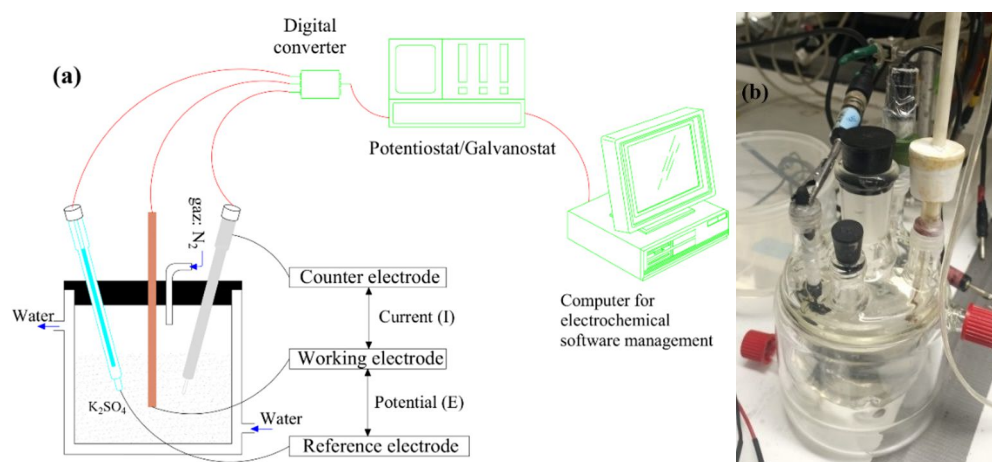


Figure 4-16 : (a) Schéma de montage des tests électrochimiques dans une cellule à trois électrodes et (b) cellule électrochimique.

#### 4.6.1 Mesures de voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique potentiodynamique d'analyse électrochimique. Elle joue un rôle essentiel dans l'étude des réactions redox et les comportements électrochimiques des matériaux actifs d'électrode et des électrolytes. La CV permet d'observer le comportement thermodynamique et cinétique d'un système électrochimique [10] [299]. Par exemple dans le contexte des SCs la méthode CV est utilisée pour déterminer certaines caractéristiques électrochimiques des matériaux actifs de l'électrode par rapport au milieu électrolytique. Parmi ces informations recueillies à l'aide du CV certain sont de natures qualitatives ou quantitatives. Par exemple la fenêtre de tension, la réversibilité des couples redox, le comportement capacitif ou faradique, le coefficient de diffusion des ions électrolytiques et la capacité spécifique peuvent être déterminés par la CV. Cette dernière permet aussi d'évaluer la vitesse de réaction ainsi que la

stabilité des matériaux actifs pour des vitesses de cyclage rapides et répétées [301] [113]. Ces propriétés ont une influence considérable sur les performances et les aptitudes à stocker de l'énergie dans les matériaux actifs d'électrode. Il faut aussi souligner que la courbe CV peut donner des indications sur la résistance série équivalente ( $R_{ESR}$ ) ainsi que la résistance de fuite peut être approximativement estimée selon le profil de la tracée CV [113] [86].

Le principe de la méthode CV consiste à mesurer la réponse d'une solution active redox pour enregistrer le courant en fonction du potentiel, elle est donc une technique potentiométrique et voltammétrique. La fonction potentiomètre permet de mesurer le potentiel électrique de la cellule électrochimique tandis que le courant qui varie entre les deux électrodes est mesuré à l'aide de la fonction voltamétrie [10]. Une rampe de tension est appliquée avec une vitesse de balayage constante ( $\text{mV.s}^{-1}$ ) et la plage de potentiel est définie selon la fenêtre de tension du matériau à étudier. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique à trois ou deux électrodes. Celle-ci est composée d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre électrode (grille de platine). L'électrode de travail est élaborée à partir du matériau actif à étudier ( $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA), elle est aussi le siège des réactions électrochimique tandis que la contre électrode est stable et non polarisable, elle serve de point de références. Les électrodes de références les plus utilisées sont celles au calomel saturé et  $\text{AgCl/Ag}$ . Un courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode pendant qu'une tension est appliquée en l'électrode de travail et l'électrode de référence (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Des grilles ou fils à base de platine (Pt) sont généralement utilisés comme contre électrode. Il faut aussi souligner que l'électrolyte, le solvant et la nature du WE ont une forte influence sur la fenêtre de potentiel des mesures CV [10] [302]. En plus de la méthode à trois électrodes, il existe aussi la méthode à deux électrodes.

Pour effectuer les mesures, toutes les électrodes baignent dans une solution ionique utilisée en tant qu'électrolyte. Ce dernier est généralement aqueux ou organique selon le type de matériau actif de l'électrode. En outre, la relation de Nernst exprimée à travers l'équation 4-11 permet de calculer le potentiel réversible de la cellule ( $E_T$ ) à une température arbitraire  $T$  en fonction du potentiel réversible à l'état standard ( $E^0$ ), la concentration d'espèces réductrices ( $C_{\text{red}}$ ), et concentration d'espèces oxydantes ( $C_{\text{ox}}$ ) [10],  $F$  est la constante de Faraday et  $R$  la constante des gaz parfaits.

$$E_T = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{\text{red}}}{C_{\text{ox}}} \right) \quad 4-11$$

Le dégazage de la solution électrolytique s'effectue par bullage d'azote gazeux (N<sub>2</sub>) avec un flux constant est appliqué sur toute la durée des tests. L'ensemble des électrodes de la cellule est branché à un ordinateur d'acquisition de données par l'intermédiaire d'un instrument de mesure qui est le Potentiostat/Galvanostat. Ce dernier permet de tracer le courant en fonction du potentiel appliqué au système (figure 4-17 a, b et c). En revanche, on note trois différents profils de courbe selon le comportement électrochimique du matériau actif de l'électrode de travail.

Par exemple, le profil de courbe CV associé à un SC idéal (figure 4-17-a) relève un comportement purement capacitif avec une géométrie parfaitement rectangulaire (idéal). On observe une image miroir avec une forme symétrique par rapport à l'axe des abscisses ( $I = 0$ ). Outre la forme rectangulaire observée, aucun pic n'est noté sur toute la plage de potentiel de balayage. Par conséquent, la charge/décharge se produit à un taux constant. La forme rectangulaire démontre une excellente diffusion des charges à l'interface électrode/électrolyte ainsi qu'une faible résistance de contact.

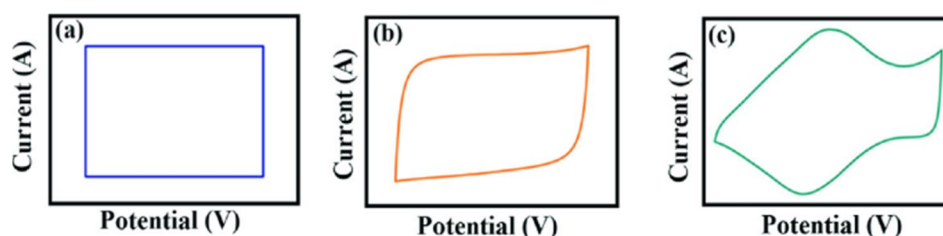


Figure 4-17: Profils courant-tension pour différents modèles CV de (a) Supercondensateur idéal (b) Supercondensateur réel (c) Pseudocondensateur [249]

Cependant, lorsqu'il s'agit de matériau EDLC, on a un comportement idéal et ainsi une ESR est observée. Celle-ci peut s'expliquer par différents facteurs à prendre en compte tels que les résistances relatives à l'électrode et de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant et la résistance du séparateur. Par conséquent, une boucle légèrement déformée ou encore une déformation rectangulaire, mais un angle oblique élevé est caractéristique d'une grande résistance (figure 4-17-b). Par contre, s'agissant des matériaux pseudocapacitifs des réactions faradiques génèrent des pics redox sur les courbes CV (figure 4-17-c) [113]. Les courbes CV permettent de calculer la capacité d'après suivante :

$$C_s = \int_{v^-}^{v^+} \frac{IdV}{mv(v^+ - v^-)} = \frac{1}{2 \times m \times v \times \Delta V} \int_{V_0}^V I(V)dV \quad 4-12$$

Où  $m$  = masse de matière active sur l'électrode en gramme,  $v$  = taux de balayage,  $\Delta V$  fenêtre de potentiel opérationnel et  $\int_{V_0}^V I(V)dV$  est l'intégrale de l'aire sous la courbe CV.

Cependant, une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la capacité spécifique ( $C_s$ ) et ceci s'explique par le fait que les ions électrolytes ne disposent pas suffisamment de temps nécessaire pour subir une adsorption/désorption dans la structure poreuse de l'électrode et ainsi une partie de la surface de celle-ci reste inaccessible. Par contre, une faible vitesse de balayage permet aux ions de l'électrolyte d'avoir suffisamment de temps pour diffuser dans les pores du matériau. Par ailleurs, à l'aide des mesures CV l'équation 4-12 de Randles-Sevcik permet d'exprimer le courant de pointe ( $i_p$ ) en fonction de la concentration ionique ( $C_0$ ) ainsi que le coefficient de diffusion ( $D$ ) [10] [299].

$$i_p = 2,69 \times 10^5 A C_0 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{3}{2}} v^{\frac{3}{2}} \quad 4-13$$

Avec  $A$  la surface de l'électrode,  $v$  est le taux de balayage et  $n$  est le nombre d'électrons en jeu dans la réaction électrochimique. En plus de la relation de Randles-Sevcik, Dunn et ses collaborateurs ont mis en place une expression qui permet de mettre en relation le courant de crête  $i$  et le taux de balayage [299].

$$i(V) = av^b \quad 4-14$$

Tableau 4.2: Différentes valeurs du paramètre selon profil du CV ou type de SC [10] [298].

Matériaux	EDLC	Pseudocapacitif	Type de batterie
Forme du CV	Rectangulaire	Presque rectangulaire	Pics redox
Formule	$i = av^b$	$i = av^b$	$i = av^b$
Valeur de $b$	1	1	0,5
Unité	F	F	C ou mAh
Profil GCD	linéaire	Presque linéaire	plateau
Taux de balayage	faible	faible	faible

Cependant, dans le cadre de nos travaux de recherches le comportement électrochimique des différentes poudres de  $MnO_2$  avec ou sans STA est étudié dans trois solutions aqueuses en tant qu'électrolyte. Ces dernières sont toutes d'une molarité de 0,5, elles sont respectivement préparées par dissolution de l'acide sulfurique (0,5 M  $H_2SO_4$ ), du sulfate de sodium (0,5 M  $Na_2SO_4$ ) et du sulfate de potassium (0,5 M  $K_2SO_4$ ). La méthode à trois électrodes est adoptée avec une électrode

de travail (WE) respectivement préparée à partir des échantillons de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA, une électrode de référence (RE) de type  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  sat dont le potentiel standard est de + 0,196 V/ENH et enfin une contre électrode en grille de platine. Les tests de cyclage sont effectués avec différentes vitesses de balayage ( $5 \text{ mV s}^{-1}$  et  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) dans plusieurs plages de tension par exemple entre 0 et 0,9 Volt. Un Potentiostat/Galvanostat de type VersaSTAT3 avec le logiciel d'acquisition de données VersaStudio sont utilisés réaliser les mesures.

#### 4.6.2 Charge-Décharge Galvanostatique

En plus des analyses CV des tests de charge-décharge galvanostatique (GCD) sont réalisés. La GCD consiste à appliquer un courant constant à l'électrode avec un potentiel qui varie entre une valeur initiale et une valeur de consigne[299]. La méthode GCD permet aussi de déterminer la capacité spécifique, la densité d'énergie et la puissance pour une densité de courant (A/g) donnée. Les résultats obtenus durant ces tests servent à tracer la courbe GCD qui a le potentiel en ordonnée et le temps en abscisse, il s'agit d'une chonopotentiometrie (CP). Les tests de stabilité cyclique peuvent aussi effectuer à l'aide des mesures de GCD [10]. D'ailleurs, le GCD est plus indiqué pour évaluer le comportement capacitif du matériau actif de l'électrode comparée à la méthode CV [303] [304] [305]. En revanche, l'augmentation de la densité de courant ralentit le temps de réaction à l'interface électrodes/électrolyte et par conséquent, une diminution la capacité spécifique est observée. Cette diminution de la  $C_s$  à des densités de courant élevé se justifie par une limitation du transfert de masse associée à une réduction de la vitesse de diffusion ionique à l'interface électrodes/électrolyse [306] [307]. Cependant, un profil symétrique et triangulaire entre la tracée de charge et celle de décharge démontre une excellente réversibilité électrochimique et un comportement capacitif idéal pour l'échantillon à analyser [305] [308] [309] [86].

Par exemple, pour un matériau purement capacitif la courbe GCD est linéaire avec un profil symétrique et triangulaire (figure 4-17-a). Ceci indique un excellent comportement électrochimique de type capacitif idéal. Par contre, la figure 4-17-b montre le profil de charge-décharge des matériaux de type EDLC ainsi la courbe montre une variation non linéaire et non symétrique sous l'effet de la résistance interne. Concernant, les matériaux pseudocapacitifs (figure 4-17-c) la courbe GCD montre des plateaux avec un profil non linéaire. Ceci s'explique par les réactions faradiques quasi réversibles et occasionne un rapport charge/tension qui varie avec le temps [10].

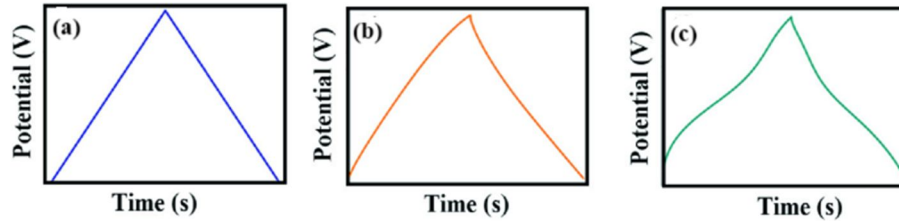


Figure 4-18 : Profils potentiel-temps pour différents modèles GCD de (a) Supercapaciteur idéal (b) Supercapaciteur réel (c) Pseudocapaciteur [249].

La capacité spécifique des différentes électrodes testées peut être déterminée à l'aide de l'équation 4-15 [86].

$$C_{CD} = \frac{2I_m}{V^2} \int_{V^-}^{V^+} V dt \quad 4-15$$

Avec  $C_{CD}$  la capacité spécifique de charge-décharge en F/g,  $I_m$  la densité de courant en A/g,  $V$  la fenêtre de potentiel de fonctionnement en Volt,  $t$  le temps de décharge en seconde  $\int_{V^-}^{V^+} V dt$  est l'aire sous la courbe à intégrer. En effet, la  $C_{CD}$  peut-être de façon plus simple par l'équation 4-16 ci-dessous :

$$C_{CD} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad 4-16$$

$I$  est le courant de décharge en Ampère,  $\Delta t$  est le temps de décharge en seconde,  $\Delta V$  est la fenêtre de potentiel en Volt et  $m$  est la masse de matériaux actifs en gramme.

À travers l'équation 4-16, il est démontré que la  $C_{CD}$  est proportionnelle au temps de décharge. Par conséquent, l'échantillon associé au temps de décharge plus important délivre une plus grande  $C_{CD}$ .

La densité d'énergie  $E$  en wattheures par kilogramme peut être calculé à partir de l'équation 4-17 tandis la densité de puissance spécifique  $P$  en watt par kilogramme peut être déterminée par l'équation 4-18 [10].

$$E = \frac{1}{2} C_{CD} \times (\Delta V)^2 \quad 4-17$$

$$P = \frac{I \times \Delta V}{m} \quad 4-18$$

Au début de la phase décharge, on observe une chute soudaine du potentiel, elle en fonction de la résistance série interne ( $R_{ESR}$ ) alors que celle-ci est un facteur limitatif assez influent sur les

performances énergétiques du SC. La  $R_{ESR}$  affecte directement la puissance délivrée par une cellule (équation 4-19) et d'ailleurs, plusieurs SC n'ont pas un comportement capacitif idéal en raison de la  $R_{ESR}$ . La valeur de cette dernière dépend de celle des composants de la cellule tels que la résistance de l'électrolyte et la résistance de contact entre les collecteurs de courant et les électrodes. Elle limite la vitesse de charge/décharge des SCs et réduit ainsi la puissance et la densité d'énergie [247].

$$P_{\max} = \frac{(\Delta V)^2}{4R_{ESR}} \quad 4-19$$

$P_{\max}$  est la puissance maximale et  $R_{ESR}$  la résistance en série équivalente [55].

La Figure 4-19 donne une illustration d'un circuit équivalent de SC, il est composé d'un capacitif (C), d'une résistance interne série (ESR) et d'une résistance parallèle (EPR) [61].

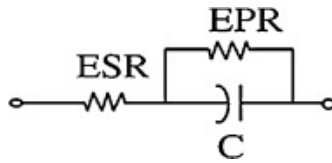


Figure 4-19: Circuit équivalent de EDLC [61]

Cependant, la méthode de GCD permet également de déterminer la résistance  $R_{ESR}$  (figure 4-21). Par exemple, une chute de tension ( $\Delta V$ ) est observée au début de la phase décharge, c'est-à-dire, au moment du changement de sens du courant, il s'agit du potentiel ohmique [310]. Celle-ci peut être calculée à l'aide de l'équation 4-20, cette équation permet d'établir une relation entre  $\Delta V$  et  $R_{SE}$  grâce à la loi d'Ohm.

$$\Delta V = 2IR_{ESR} \quad 4-20$$



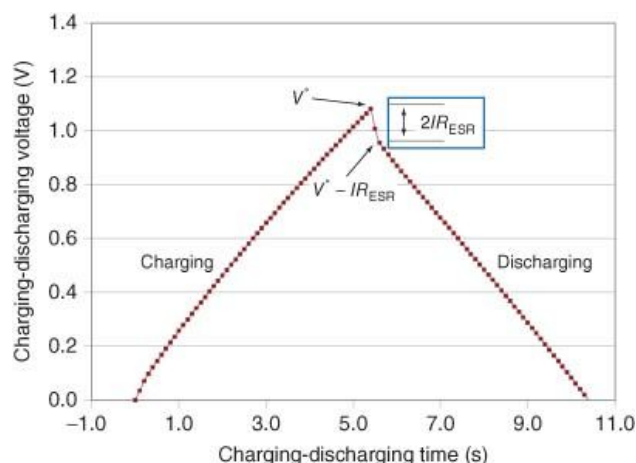


Figure 4-20 : Profils de GCD avec une chute de tension IR due à la résistance série [311]

Cependant, l'efficacité coulombien ( $\eta_{\text{coul}}$ ) peut être calculée à l'aide de l'équation 4-21, d'ailleurs, il peut être utilisé pour déterminer la stabilité cyclique de l'électrode [86].

$$\eta_{\text{coul}}(\%) = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad 4-21$$

Avec  $t_c$  le temps de charge et  $t_d$  le temps de décharge.

Le rendement coulombien est estimé à 100 % pour un SC idéal en raison du profil de la courbe GCD parfaitement linéaire et symétrique (figure 4-21 (a)). À cet effet, les temps de charge ( $t_c$ ) et de décharge ( $t_d$ ) sont identiques. Par contre, pour un SC réel, la courbe de GCD présente une déformation et particulièrement une chute de tension brutale au de la phase décharge à cause de la résistance interne (figure 4-21 (b)) et par conséquent, le rendement coulombien est inférieur à 100%. À partir du profil des courbes de GCD la stabilité de l'électrolyte peut être également évaluée. Par exemple la formation d'un plateau sur la courbe de GCD (figure 4-21 (c)) renvoie à une dégradation de l'électrolyte que peut se matérialiser par des dégagements de gaz [113].

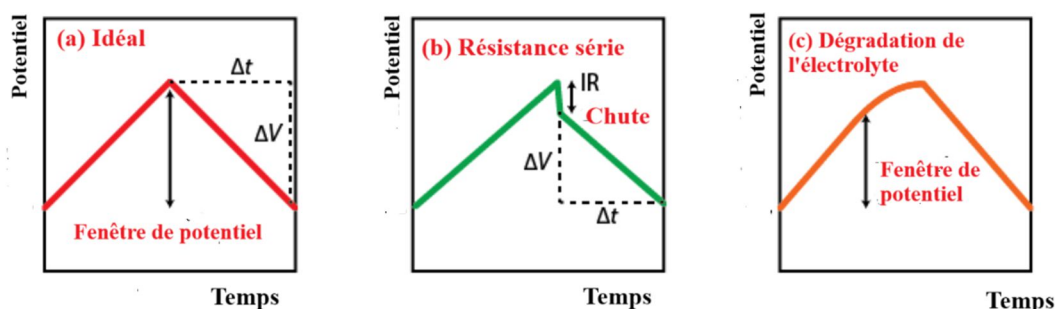


Figure 4-21 : Profils de GCD : (a) comportement idéal, (b) : chute de tension due à la résistance série et (c) surcharge conduisant à la dégradation de l'électrolyte [113]

### 4.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode d'analyse électrochimique. Elle est une technique très convoitée par les chercheurs, en raison des multiples opportunités qu'elle offre pour une meilleure compréhension du mécanisme de stockage des charges à l'interface électrode/électrolyte [312]. Par exemple, les processus de transfert de charge, de transport de masse et de diffusion des ions qui résultent des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte peuvent être appréciés à l'aide de la technique EIS. Ainsi les éléments cinétiques du stockage des charges et les propriétés électriques sont évalués pour des fins d'amélioration des performances de l'électrode et de l'électrolyte [313] [314] [315]. Par exemple, grâce à la technique de EIS les pertes occasionnées par la résistance interne peuvent être estimées afin d'optimiser la conception, car ces pertes affectent la vitesse de charge/décharge du dispositif. Parmi les éléments à étudier ou évaluer grâce à la méthode EIS, il faut noter que la résistance série équivalente ( $R_s$ ), la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ), l'impédance de Warburg ( $Z_w$ ), la capacité double couche ( $C_{dl}$ ), la phase constante ( $C_{dl}$ ) et les capacités faradiques [10] [316] [315].

Le principe de la méthode consiste à mesurer la réponse de la tension ou du courant appliqué. A cet effet, un signal électrique sinusoïdal de faible amplitude telle que décrite par les équations 4-22 et 4-23. [312] [299] est envoyé à la cellule par un Potentiostat couplé à un analyseur de fréquence (FRA). En plus du signal électrique alternatif applique les mesures sont réalisées dans une gamme de fréquences (0,01 Hz à 1MHz) [10] [299]. La figure 4-22 donne un schéma d'illustration de la configuration pour réaliser les mesures avec les différents équipements nécessaires à l'expérience. Un modèle en tant que circuit équivalent (figure 4-23) est utilisé pour ajuster les résultats.

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad 4-22$$

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad 4-23$$

En plus de la tension et du courant, les éléments électriques généralement trouvés à travers les circuits électriques sont la résistance ( $Z = R$ ) et l'inductance ( $Z_l = i\omega L$ ) et le condensateur ( $Z_c = \frac{1}{i\omega C}$ ) [10].

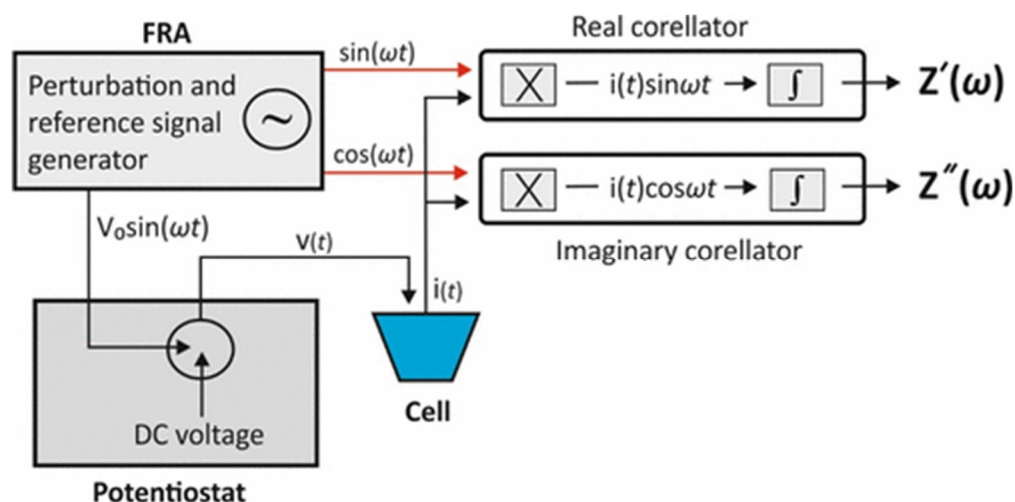


Figure 4-22 : Schéma de principe des mesures EIS avec le Potentiostat et l'analyseur de réponse en fréquence (FRA). «X» : Multiplieurs et «∫» : Intégrateurs [317].

Cependant, l'analyse de la réponse du signal envoyé donne une meilleure compréhension des processus microscopiques pour évaluer les propriétés physiques des matériaux actifs des électrodes. Par conséquent, la EIS permet de recueillir d'importantes informations à l'interface électrode/électrolyte afin d'évaluer les performances électrochimiques telle que la capacité spécifique ainsi que les différentes résistances électriques et ioniques associées aux transports des charges. En revanche, les résultats obtenus des mesures EIS peuvent présenter à travers une courbe à l'aide du diagramme de Nyquist (figure 4-23). Ce dernier  $[Z(\omega) = Z_0(\cos\theta + i\sin\theta)]$  est représenté en abscisse par la partie réelle de l'impédance ( $Z'$  en  $\Omega$ ), en ordonnée par la partie imaginaire de l'impédance ( $Z''$  en  $\Omega$ ) et l'angle de phase est ainsi évalué  $\theta = \arg. Z$  [10]. Par contre, le diagramme de Bode est une tracée du module de la résistance totale ( $|Z|$  en  $\Omega$ ) en ordonnée et la fréquence ( $\omega$  en Hz) en abscisse [10].

Par ailleurs, le circuit équivalent est composé d'une résistance en série équivalente ( $R_s$ ), elle combine l'électrolyte et le matériau d'électrode de travail. La résistance  $R_s$  est mesurée obtenue dans la gamme des hautes fréquences [318] contrairement à la résistance de transfert des charges ( $R_{ct}$ ) et l'impédance de diffusion Warburg ( $Z_W$ ) qui sont respectivement déterminées dans la région des moyennes et basses fréquences. L'élément à phase constante ( $C_{dl}$ ) est la capacité double couche non idéale [305]. Ces différentes résistances permettent d'évaluer le taux de diffusion ou de transfert de la matière à l'interface électrolyte/électrolytique [319]. La figure 4-23 donne une représentation du spectre d'EIS sous la forme du diagramme de Niquyst celui-ci est subdivisé en

trois régions distinctes selon la fréquence.

- La région I est l'intersection entre l'origine du demi-cercle et l'axe des abscisses ou encore l'axe des impédances réelles ( $Z'$ ) dans la région des hautes fréquences, elle correspond à la résistance en série équivalente ( $R_s$ ). Cette dernière est la contribution de la résistance ionique de l'électrolyte, la résistance intrinsèque du matériau actif de l'électrode, la résistance à l'interface électrode-électrolyte et la résistance de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant [299].
- La région II est matérialisée par un demi-cercle et observée dans la gamme des hautes fréquences, elle représente la résistance de transfert des charges ( $R_{ct}$ ) pour certains milieux électrolytiques. Le diamètre du demi-cercle est proportionnel à la valeur de la résistance  $R_{ct}$ . Par exemple un petit diamètre de demi-cercle indique une faible valeur de  $R_{ct}$  et par conséquent, une conductivité élevée [299] [320]. Une faible valeur de  $R_{ct}$  garantit une vitesse de transfert des charges élevée et par conséquent, une excellente conductivité ainsi qu'une bonne diffusion sont obtenues. D'ailleurs, la présence d'une extension du demi-cercle dans la gamme des hautes à moyenne fréquence confirme les phénomènes de transfert des charges à l'interface électrode/électrolyte [319] [10] [321]. Par ailleurs, la présence de demi-cercle renvoie à l'existence de réactions redox faradiques ou de la conduction électronique de l'électrode [10]. Par contre, s'agissant de SC idéal le demi-cercle peut-être inexistant en raison de l'absence de réactions de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. Par exemple la présence du demi-cercle dans le cas des EDLC peu est attribué par certains chercheurs à la résistance de l'interface collecteur de courant/électrode [113]. Lorsque le demi-cercle s'étend, des hautes vers les moyennes fréquences des processus de transfert des charges à l'interface électrode/électrolyte peuvent être observées [10] [316].
- La région III se trouve dans la zone des basses fréquences, elle est caractérisée par une partie linéaire avec une pente positive. Il s'agit de la résistance de Warburg ( $Z_w$ ), elle est attribuée à la diffusion moléculaire. Elle permet d'évaluer la pénétration des ions dans le matériau actif ou encore la résistance à la diffusion des espèces ioniques contenues dans la solution électrolyte, ainsi que la cinétique rapide des espèces redox dans l'électrolyte [299]. Il faut aussi souligner que  $Z_w$  est inversement proportionnelle à la pente de la partie linéaire se trouvant dans la région III, car elle est aussi caractérisée par la nature poreuse de

l'électrode. Par exemple, une partie linéaire presque verticale renseigne sur un comportement capacitif avec la formation d'une double couche à la surface de l'électrode [10] [113].

Cependant, les différentes équations fondamentales qui régissent les phénomènes ainsi que les processus de transfert des charges pendant les cycles de charge/décharge sont présentés ci-après. Par exemple, l'impédance ( $Z$ ) peut être déterminée à l'aide de l'équation 4-24. Celle-ci s'applique quand la fréquence ( $\omega$ ) tend vers l'infinie ( $\omega \rightarrow \infty$ ) [113].

$$Z = \left[ Z_{Re} - \left( R_s + \frac{R_{ct}}{2} \right) \right]^2 + R_{im}^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad 4-24$$

Avec  $Z_{Re}$  l'impédance réelle et  $R_{im}$  l'impédance imaginaire.

L'impédance faradique ( $R_f$ ) concernant le transfert de charge ainsi que les processus de diffusion sont calculés grâce à l'équation 4-25 ci-après :

$$R_f = R_{ct} + R_\omega \quad 4-25$$

Avec le coefficient de Warburg  $\sigma$  ( $\Omega \cdot \text{rad}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$R_\omega = \frac{\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad 4-26$$

L'impédance de Warburg  $Z_f$  est déterminé grâce à l'équation 4-27.

$$Z_f = \left( \frac{2}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \quad 4-27$$

L'angle de phase pour le diagramme de Bode est calculé à l'aide de l'équation 4-28.

$$\theta = \tan^{-1} \left[ \frac{\frac{\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}}}{R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{\frac{1}{2}}}} \right] \quad 4-28$$

Dans le cas d'un processus réversible, on a :  $R_{ct} = 0 \leq 45^\circ$  tandis que pour un processus quasi réversible,  $R_{ct} > 0 < 45^\circ$

La capacité de la double couche électrique  $C_{dl}$  est à l'aide de l'équation 4-29.

$$C_{dl} = \frac{1}{\sigma \omega^{\frac{1}{2}}} \quad 4-29$$

La fréquence angulaire  $\omega$  en  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$$\omega = 2\pi f \quad 4-30$$

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f|Z|} \quad 4-31$$

$C_{dl}$  est la capacité,  $f$  est la fréquence et  $Z$  est l'impédance. La relation est utilisée sur une partie linéaire la fonction  $\log |Z|$  [86].

Dans le cadre des travaux de la thèse les performances électrochimiques telles les phénomènes de transferts des charges et de diffusion des ions pour les différentes poudres de  $MnO_2$  avec ou sans STA sont étudiés à l'aide de la technique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Une configuration à trois électrodes est adoptée pour effectuer les mesures en utilisant une cellule électrochimique composée d'une électrode de référence (ER) de type Ag/AgCl/KCl sat, d'une contre électrode en grille de platine (CE) et d'une électrode de travail (WE). Cette dernière est à fabriquer à partir des poudres de  $MnO_2$  avec ou sans STA. Les mesures de EIS sont réalisées à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat de type VersaSTAT3 avec un ordinateur d'acquisition de données via le logiciel VersaStudio. Les mesures de EIS sont effectuées dans la gamme de fréquences de 0.1 Hz à 100 kHz avec une amplitude de 5 mV. Chacune des WE à base de  $MnO_2$  avec ou sans STA est testée dans les trois solutions électrolytiques que sont 0,5 M  $H_2SO_4$ , 0,5 M  $Na_2SO_4$  et 0,5 M  $K_2SO_4$ .

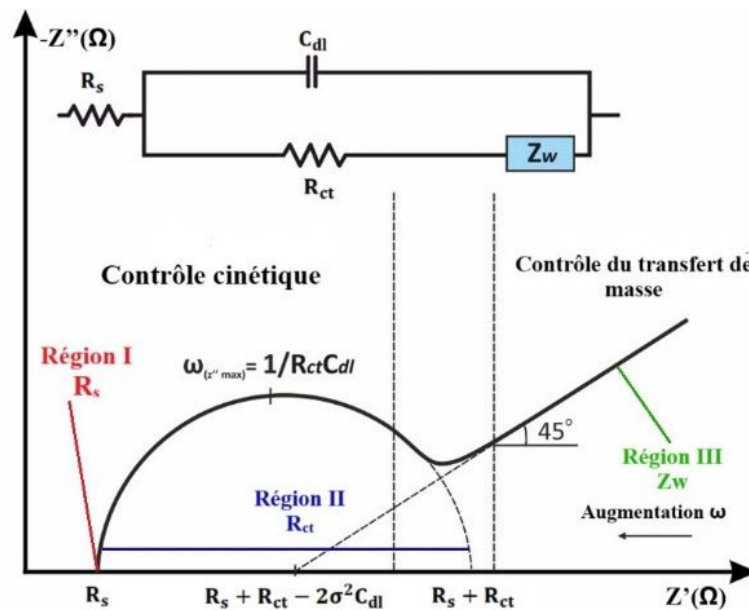


Figure 4-23 : Courbe tracée de Nyquist du spectre EIS avec le modèle de circuit équivalent sur une large gamme de fréquences [299] [317].

## CHAPITRE 5     ARTICLE 1: EFFECTS OF SILICO-TUNGSTIC ACID ON THE PSEUDO CAPACITIVE PROPERTIES OF MANGANESE OXIDE FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS APPLICATIONS

Barham Thiam\*\*, Oumarou Savadogo\*

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry, UNESCO Chair for Sustainable Engineering on Solar Applied Technologies, Polytechnique Montreal, C. P. 6079, Succ Centre Ville, Montreal, Qc, Canada

\* Corresponding author. \*\* Corresponding author.

E-mail addresses: barham.thiam@polymtl.ca (B.Thiam), mailto:osavadogo@polymtl.ca (O. Savadogo)

<https://doi.org/10.1016/j.decarb.2024.100066>

Received 4 February 2024; Received in revised form 26 July 2024; Accepted 5 August 2024

Available online 10 August 2024 Version of Record 13 September 2024

2949-8813/© 2024 Published by Elsevier B.V. on behalf of Chongqing University. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Name of the journal: DeCarbon

### Abstract

In this work manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) is modified with silico-tungstic acid (STA). Three samples are synthesized by the co-precipitation method. The powders obtained after elaboration are characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging coupled to Electron Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis and Brunauer-Emmet-Teller (BET) for their surface area determination. The effect of the modification of the manganese oxide with STA on its surface is determined. It is shown that  $\text{MnO}_2$  modified with STA exhibits better cumulative high specific surface areas and mesoporous volumes areas. For example, the sample fabricates with 10% STA ( $\text{MnO}_2 - 10\% \text{ STA}$ ) has a BET surface area of  $153.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and volume area  $0.92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  whereas the sample without STA ( $\text{MnO}_2 - 0\% \text{ STA}$ ) has a surface area of  $132.57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a mesoporous area of  $0.26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . The electrochemical performance analysis of the different working electrodes prepared for super-capacitors applications is carried out using cyclic

voltammetry (CV)., using a solution of 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an electrolyte in potential range of −0.4 and 0.9 V at a sweep speed of 10 mV/s. The CV results are correlated to those of the BET surface and mesoporous areas values Accordingly, it is shown that samples spiked with STA exhibit higher electrochemical double layer capacitance than those of none modified with STA. These measurements respectively give 38 F g<sup>−1</sup>, and 181 F g<sup>−1</sup> for MnO<sub>2</sub> without STA (MnO<sub>2</sub> – 0% STA), and MnO<sub>2</sub> modified with 10% STA (MnO<sub>2</sub> – 5% STA).

### **Keywords**

Electrochemical capacitor, Manganese oxide, Silico-tungstic acid, Synergetic effect, High specific capacity

### **Abbreviations**

SEE: Electrical energy storage

ECs: Electrochemical capacitors

EDLC: Electrical Double Layer Capacitors

SSA: Specific surface

STA: Silico-tungstic acid (SiO<sub>2</sub> 12WO<sub>3</sub> 26H<sub>2</sub> O)

MnO<sub>2</sub>: Manganese dioxide

MnO<sub>2</sub> –0% STA: sample of MnO<sub>2</sub> without silico-tungstic acid

MnO<sub>2</sub> –5% STA: sample of MnO<sub>2</sub> with 5% silico-tungstic acid

MnO<sub>2</sub> –10% STA: sample of MnO<sub>2</sub> with 10% silico-tungstic acid

WE<sub>1</sub>: Electrode 1 based on MnO<sub>2</sub> – 0% STA powder

WE<sub>2</sub>: Electrode 2 based on MnO<sub>2</sub> – 5% STA powder

WE<sub>3</sub>: Electrode 3 based on MnO<sub>2</sub> – 10% STA powder

XRD: X-ray diffraction

XPS: photoelectron spectroscopy

BET: surface analysis by the Brunauer-Emmett-Teller method

CV: cyclic voltammetry

S<sub>BET</sub>: BET specific surface



## 5.1 Introduction

The mass deployment of solar or wind power is an alternative to decrease the CO<sub>2</sub> emissions related to energy activities and some solution to the possible oil depletion. But these renewable energy sources which are intermittent present some constraints for their mass utilisation for the energy transition. Energy storage systems mass deployment can play an important role in leveling supply and demand on large energy networks involving solar and wind energy systems. This makes it possible to sustain intermittent energy systems and to avoid network energy losses and ensure their proper management. Therefore, the development of efficient storage systems is the key issue to support the energy transition. These storage devices should guarantee a low carbon economy and optimize energy utilisation. In particular, the massive utilisation of mobile electronic systems and electric vehicles has accelerated the development of Electrochemical Energy Storage Systems (EESS) [322] [76] [323] [324].

For the mobility and large capacity stationary energy storage applications, the Electrochemical Energy Storage Systems (EESS) include lithium batteries, metal-air batteries, redox flow batteries and electrochemical capacitors (ECs) [322]. The electrochemical capacitors are nowadays the subject of several research and developments because of their response times of few milliseconds during recurring power peaks in electrical networks [322]. ECs have a very high power density of more than 10 kW kg<sup>-1</sup>, an excellent lifespan with a number of cycles greater than 100,000 and a very fast charge/discharge rate, since the reactions occur on the surface active material unlike batteries [322] [76] [191]. In addition, they have a relatively high energy density, i.e. a capacity 20 to 200 times greater than that of conventional capacitors [142]. This capacity compared to that of batteries is considerably low, because it is at least 10 times lower. Moreover, most of the research concerning ECs revolves around improving its energy density. Unlike the specific energy, the power density of ECs are at least 100 times higher than that of secondary batteries, the same remark is also noted with the number of charge and discharge cycles at high rate which is 1000 times higher compared to batteries [323] [325]. From the above, we come to the conclusion that the ECs are the hyphen or the intermediary [326] between batteries and conventional dielectric capacitors in terms of specific power and energy density [322] [76] [325] [327] [77] [322, 328]. Currently,

wide use of ECs are observed in a wide variety of application areas such as portable electronic equipment, electric vehicles, smart grids, military devices, and memory backup systems. Moreover, some researchers predict the replacement of batteries by ECs [191] [329] [330] [2].

However, ECs can be subdivided into three major families according to the energy storage mechanism [255]. Among these categories, we find electric double layer capacitors (EDLC), pseudocapacitors and hybrid capacitors which are even more recent [76] [77] [61] [78] [331]. Porous carbon-based materials such as activated carbon, xerogels, carbon nanotubes, carbon nanofibers, graphene, and graphite are mainly used for making electrodes for EDLCs. These carbonaceous materials are often endowed with very large specific active surface areas (SSA) and sometimes greater than  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  or even more than  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , they also have the particularity of electrical conductivity [76] [69] [110] [111] [332]. The low energy densities observed with carbonaceous materials have motivated researchers to explore other avenues of active materials with pseudo capacitive properties. The latter have a greater energy density nevertheless, they have a stability, a lifespan and a charge/discharge rate lower than the EDLC [2]. These other categories of pseudo capacitive materials are usually conductive polymers [150] [151] [152] and metal oxides [115] [333]. These metal oxides are mainly based on transition metals (Mn, Mo, V, Cr, W, Ru, Ir, Ni, Co, etc.) [77] [78] [331] [116] [117] [118] [48] [18]. These different metals have the advantage of being able to occupy various oxidation states by transferring charges. Therefore, a much higher energy density is achieved with these electro-active materials compared to carbon-based ones. The metallic compounds have also better cycling performance compared to conductive polymers [323]. For example, the specific capacitance of EDLCs is in the order of tens while that of pseudocapacitors is estimated at hundreds of  $\mu\text{F cm}^{-2}$  of the interfacial zone [148]. The usual metal oxides of the second ECs family are mainly ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) [148], iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ ) [132] [92], copper oxide ( $\text{CuO}$  or  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) [133] [334], manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) [111] [115] [333] [92] [131] [80], cobalt oxide ( $\text{CoO}_x$ ) [146] [335] or cobalt hydroxide ( $\text{Co(OH)}_2$ ) [170],  $\text{CoAl}$  [314], nickel oxide ( $\text{NiO}$ ) [142],  $\text{NiMn}$  [303], tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) [336], ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [92],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [333], nickel hydroxide ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) [321], molybdenum oxide ( $\text{MoO}$ ) [118], vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [138], tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ), metal tungstate ( $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ ) [255], etc. The third and last category of ECs combine the storage mechanism of the first two classes. The anode of this category of CE is very often based on pseudocapacitive material while the cathode is generally made from

carbonaceous material. Therefore, the voltage window is wider, thus higher energy density is achieved [2] [96] [97].

The use of materials with pseudocapacitive properties such as transition metal oxides places ECs at the heart of research and innovation in the energy storage sector [336]. Currently, metal oxides are very attractive due to their advantages discussed above. Among these oxides, RuO<sub>2</sub> is one of the best candidates as pseudocapacitive materials for ECs electrodes fabrication. For example, a specific capacity of 720 F g<sup>-1</sup> in a voltage window of 1.4 V is obtained with hydrated and amorphous RuO<sub>2</sub> in an electrolyte of H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> [334] [194]. However, the high toxicity of RuO<sub>2</sub> as well as its acquisition costs deemed excessive constitute the main limits for its massive use. Several researches are currently carried out with the sole aim of finding other materials more suitable in terms of cost and electrochemical performance. The major challenges to be met with these alternative materials are mainly the improvement of the specific capacity without degrading the power density while maintaining good cyclic stability, affordable production costs and being respectful towards the environment [76] [91] [336]. It is in this context that MnO<sub>2</sub> is explored as an alternative to RuO<sub>2</sub>.

However, MnO<sub>2</sub> is one of the transition metals highly coveted by researchers, it has been used since the 1860s [190], in particular by Leclanché in 1866 for the development of a Zn–MnO<sub>2</sub> primary battery [324]. Moreover, it is generally used in rechargeable batteries as cathode materials [115]. However, Lee and Goodenough were the first to develop ECs electrodes based on hydrated manganese oxide (MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O) in 1999. Electrochemical measurements of these electrodes carried out in a soft aqueous electrolyte (2 M KCl) revealed an excellent specific capacitance estimated at ~200 F g<sup>-1</sup> over a potential range of -0.2 and + 1.0 V. Adsorption of electrolytic cations at the electrode/electrolyte interface involves a faradaic surface reaction on MnO<sub>2</sub> whose general equation of the reaction is thus described above (equation 5-1) [27] [192]:



- C<sup>+</sup> represents protons or cations of alkali metals such as H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>.

MnO<sub>2</sub> is very promising and its massive use in CEs is justified by its physico-chemical properties, which give it good electrochemical performance. Relatively low costs compared to noble metal oxides such as RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>, absence of toxicity, rapid and reversible redox processes, natural abundance as well as a very high theoretical specific capacity (~1400 F g<sup>-1</sup>) and a wide

electrochemical window (1 V) favor the use of  $\text{MnO}_2$  as electrode materials for ECs. In addition, manganese (Mn) exhibits several distinct valence states to form different crystal structures. Beyond these advantageous properties,  $\text{MnO}_2$  can also be used with neutral aqueous electrolytes unlike strong acidic and alkaline electrolytes which are not environmentally friendly and are used for materials such as  $\text{RuO}_2$  and  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  or  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [191] [77] [97].  $\text{MnO}_2$  can deliver a specific capacity evaluated at  $698 \text{ F g}^{-1}$  for thin layers and this value is estimated at 100 at  $200 \text{ F g}^{-1}$  for powder-based  $\text{MnO}_2$  [148] [203]. The difference noted between its actual specific capacity obtained through experiments and that of theory is still too high. This difference between the theoretical and real performances is the consequence of an electronic conductivity ( $10^{-3} - 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) considered low according to the crystalline structure, but also of a slow diffusion of the ions or an ionic conductivity ( $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ ) due to the ions of the electrolyte having difficulty reaching the internal layers of the active material of the electrode [48] [206] [207]. Structural degradation during cycling (charge/discharge) manifests as electrochemical dissolution and agglomeration. Consequently,  $\text{MnO}_2$  is thus struck by the aforementioned limits which constitute real obstacles to its wide use in the development of ECs with high energy density and stability in spite of the multiple advantages which it presents. Currently, research is very active around  $\text{MnO}_2$  with a view to find solutions making it possible to circumvent these obstacles and to obtain better electrochemical performances. We have also good thermodynamic and kinetic properties for  $\text{MnO}_2$  utilisation for ECs applications. To achieve these objectives, there are different strategies which consist in improving its electronic conductivity, but also in adjusting its morphology such as the crystalline structure, the size of its seeds and the specific surface. Moreover, the development of electrodes based on hybrid materials can be an alternative to find solutions to this problem [191] [210] [211] [212] [213] [337]. This is why we are developing electrode materials based on  $\text{MnO}_2$  modified with silico-tungstic acid (STA) to increase its specific capacitance.

Furthermore, silico-tungstic acid (STA) is a heteropolyacid (HPA) of the Keggin structure ( $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ) with X the silicon atom (Si and M the tungsten atom (W). This structure has been identified by Dr. James F. Keggin since 1933 after being synthesized by Berzelius since 1826 [338] [339] [230]. HPAs such as STA have a high potential for redox activities, a high charge density, excellent conductivity and nanometric sizes. For example, the diameter of the heteropolyanion  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  is evaluated at 1.1 nm. These performances make HPAs very attractive and largely justify their uses in applications of an electrochemical nature [339] [340] [235] [341] [313].

Consequently, these very interesting properties motivated our choice for the use of STA for the modification of  $\text{MnO}_2$  intended for the preparation of our electrodes within the framework of this research work. Phosphomolybdic acid and ruthenium oxide mixed with phosphomolybdic acid based electrodes have been respectively used in asymmetric and symmetric super capacitors [341]. It was shown that the symmetric supercapacitor based on mixed Phosphomolybdic acid (PMo)-RuOx exhibited the best performances for 50%Weight of PMo in RuOx.

Very recently, the vanadium silicotungstate embedded in reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites were used as electrode materials in super capacitor applications. They were synthesized using chemical and hydrothermal methods. It was found that the chemically reduced graphene oxide (CrGO) nanocomposite showed an area capacitance of  $277.2 \text{ mF/cm}^2$  at the current density of  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ . Whereas the hydrothermally reduced graphene oxide (HrGO) nanocomposite exhibited a noticeable surge in areal capacitance of  $377.4 \text{ mF/cm}^2$  at the same current density [341].

For the first time, the electronic performances of manganese oxides modified with silico-tungstic acid ( $\text{MnO}_2$  – STA) are highlighted in this work with a view to its use as an active material for electrochemical capacitor electrodes.  $\text{MnO}_2$  – STA powders were synthesized by the co-precipitation method. Sample synthesis is followed by a series of analysis, including X-ray diffraction (XRD) to determine crystal structures, scanning electron microscopy (SEM) to determine the surface morphology and EDS analyses coupled to SEM method to map and characterise the chemical composition of the samples. The BET method using helium (He) gas adsorption-desorption is used to study the effect of STA on the surface area of the  $\text{MnO}_2$  samples.

## **5.2 Materials and methods**

### **5.2.1 Materials**

#### **5.2.1.1 Synthesis of the $\text{MnO}_2$ powder with and without silicotungstic acid (STA)**

The precipitation process is a synthesis method for preparing small nanoparticles with a uniform distribution[303]. Consequently,  $\text{MnO}_2$  oxides were produced by the co-precipitation method, it is a reduction reaction of potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) or Mn (VII) with tetrahydrated manganese acetate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ Mn}.4\text{H}_2\text{O}$ ) or Mn (II) [27]. Figure 5-1: gives an illustration of the

different stages followed for the synthesis of the different samples. The  $\text{KMnO}_4$  used is 99% pure and was purchased from Anachimia Canada Inc. On the other hand, the  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  at 99% purity is sold by the company ACROS ORGANICS, Fair Lawn NJ 07410 USA. Indeed, 4.74 g of Mn (VII) are dissolved in a solution of 180 ml of deionized water and finally 11.04 g of Mn (II) are dissolved in another solution of 300 ml of deionized water. The STA added masses to  $\text{MnO}_2$  electrodes are respectively 0.789 g and 1.578 g for samples doped. These values correspond to 5% weight and 10% weight of STA of the samples, respectively. The deionized water is obtained using a Barnstead Digital Easypure UV type water purifier; Compact Ultrapure Water System D7381 120V 1 Phase. After homogenizing the two solutions (180 ml and 300 ml) by stirring, they are mixed to form a single and unique solution of 480 ml. Furthermore, the modified samples are obtained by adding STA to the overall solution with different percentages (5% and 10%). The STA used is 99.99% pure ( $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), it is from the same source as manganese acetate. In addition, the overall solution of 480 ml is kept under constant stirring at room temperature and a dark brown precipitate forms after 6 h. The later is recovered through a 1  $\mu\text{m}$  gauge grade 494 VWR filter paper and washed and then rinsed at least twice with deionized water. This washing or rinsing made it possible to eliminate as much as possible the acid and the potassium ions still contained in the finished product. A THELCO Laboratory OVEV model and Thermo Scientific brand convection oven is used to dry the various samples at 115 °C for at least 12 h after washing and rinsing the aforementioned dark brown obtained. The dried sample is in the form of crystals which are crushed in a mortar to finally obtain a material in the form of  $\text{MnO}_2$  powder with or without STA [327] [27] [313] [342]. The equation (5-2) of the chemical reaction which took place between the reagents Mn (VII) and (Mn (II)) in the solution is materialized below:



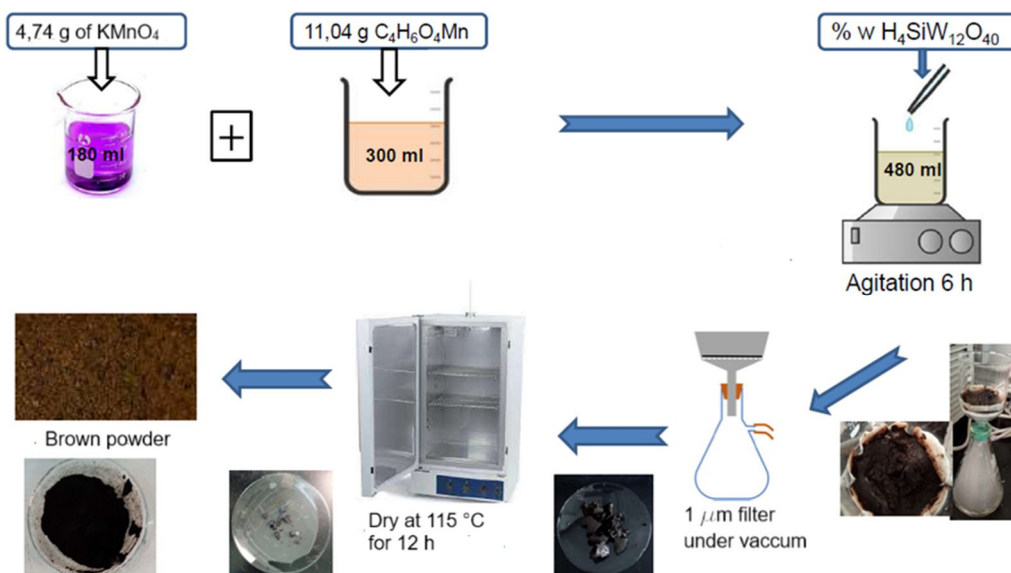


Figure 5-1: Schematic representation of  $\text{MnO}_2$  synthesis with or without STA.

Furthermore, the brown powders obtained are systematically subjected to different analytical characterization techniques. The various synthesized samples are designated as follows:

- $\text{MnO}_2$  – 0% STA: pure sample without modification with STA;
- $\text{MnO}_2$  – 5% STA: sample modified with 5% STA by weight;
- $\text{MnO}_2$  – 10% STA: sample modified with 10% STA by weight.

### 5.2.1.2 Preparation of the electrodes based on $\text{MnO}_2$ powder synthesis with and without silicotungstic acid (STA)

The working electrodes (WE) are prepared from  $\text{MnO}_2$  powders obtained after synthesis. The three electrodes are prepared as mentioned below:

- Electrode 1 ( $\text{WE}_1$ ) is made of  $\text{MnO}_2$  – 0% STA powder,
- Electrode 2 ( $\text{WE}_2$ ) is made from  $\text{MnO}_2$  – 5% STA powder,
- Electrode 3 ( $\text{WE}_3$ ) is made with  $\text{MnO}_2$  – 10% STA powder.

There  $\text{MnO}_2$  powder synthesized with or without addition of STA as active material is dispersed in a few milliliters of acetone. Then polytetrafluoroethylene (PTFE) 5% used as a binder is added to the  $\text{MnO}_2$  powder. The obtained mixture is stirred until a homogeneous, firm and sticky paste is obtained. The paste obtained is coated on a carbon substrate which also acts as a current collector. The substrate was purchased from National CARBON CO, USA. Prior to the paste coating, the carbon substrate was cleaned with acetone, washed with deionized water, rinsed with acetone and dried at 50 °C for 2 h. The prepared electrode is then dried at room temperature for 3 days in a

control nitrogen atmosphere. Following this process, each working electrode is respectively obtained and is used for the electrochemical measurements [131] [341] [343]. The mass of each of the electrodes is weighed before and after the deposition of the active materials ( $\text{MnO}_2$  with or without STA) to know the weight of active material used for each of the WEs. Accordingly, the mass of active material for each electrode is estimated as 1.2 g, uniformly distributed over the surface of the carbon substrate of an average size of  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ , which acts also as a current collector.

## **5.2.2 Methods**

### **5.2.2.1 X-ray diffraction (XRD)**

The crystalline phase, the structure and the purity of the powders obtained after synthesis are determined by an X-ray diffractometer model D8 from the company Burker with a radiation source of the  $\text{CuK}\alpha$  type, i.e. a wavelength of  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  and an energy source  $E = 8.04867 \text{ keV}$ . The  $\theta/2$  geometry is adopted with a sweep angular rate of  $0.02^\circ/\text{s}$  over a sweep range of  $5\text{--}80^\circ$  ( $2\theta$ ) and a pitch of  $0.02^\circ$ .

### **5.2.2.2 Surface analysis by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method**

The BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), the porosity or pore size distribution (PSD) as well as the pore volume of the different samples were measured by the BET method. This analysis is performed using a Quantachrome AS1Win™ - Automated Gas Sorption Data analyzer. This equipment uses the data acquisition and calculation software called Acquisition and Reduction 0 cuum at 45 mbar and  $150^\circ\text{C}$ . for 25 h initially before starting the measurements. Helium at 77 K between a pressure of  $10^{-3}$  and 100 kPa is used as adsorbent gas to produce the adsorption/desorption isotherms.

### **5.2.2.3 Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)**

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was used to examine surface morphology and microstructural information such as seed size and surface composite of manganese oxides prepared with or without STA. In addition, images were obtained using a JEOL thermal field emission scanning electron microscope (FE-SEM) model JSM-7600F. The FE-SEM operates with a probe current of between 0.1 pA and 200 nA, and an acceleration voltage ranging from 15 kV to 30 kV.



The FE-SEM is also equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector for mapping and analyzing the elemental composition of the various samples. EDS is a qualitative characterization technique used to identify the various elements making up the samples obtained after synthesis [331] [333] [344].

#### **5.2.2.4 Electrochemical measurements**

The cyclic voltammetry (CV) measurements are carried out to evaluate the electrochemical behavior of the different WEs prepared. The three-electrode method comprising a WE, a silver/silver chloride (Ag/AgCl/KCl sat) reference electrode (ER) with a standard potential of +0.196 V/ENH and finally a counter electrode or also called auxiliary electrode (AUX). The later is based on a platinum grid [97] [344]. Figure 5-2 shows a schematic representation of the assembly carried out for the measurements and the acquisition of the data making it possible to plot the voltammogram curve which is the current ( $I$ ) as a function of the voltage ( $E$ ) applied ( $I = f(E)$ ). Also, a solution of 0.5 M  $K_2SO_4$  is prepared for use as an electrolyte. The electrodes ( $WE_1$ ,  $WE_2$  and  $WE_3$ ) are respectively introduced into the electrolyte with maintenance of degassing by nitrogen bubbling ( $N_2$ ) for at least 1 h before taking the measurements and this flow of  $N_2$  gaseous is kept constant throughout the period of measurement. These galvanostatic charge-discharge (GCD) experiments were carried out in a potential window of  $-0.4$  to  $0.9$  V then in a range of  $0$ – $0.5$  V using a Potentiostat/Galvanostat of model 273A and Corrware software installed on a data acquisition computer. Furthermore, the measurements are also carried out with various different scanning speeds (5 and 10 mV/s).

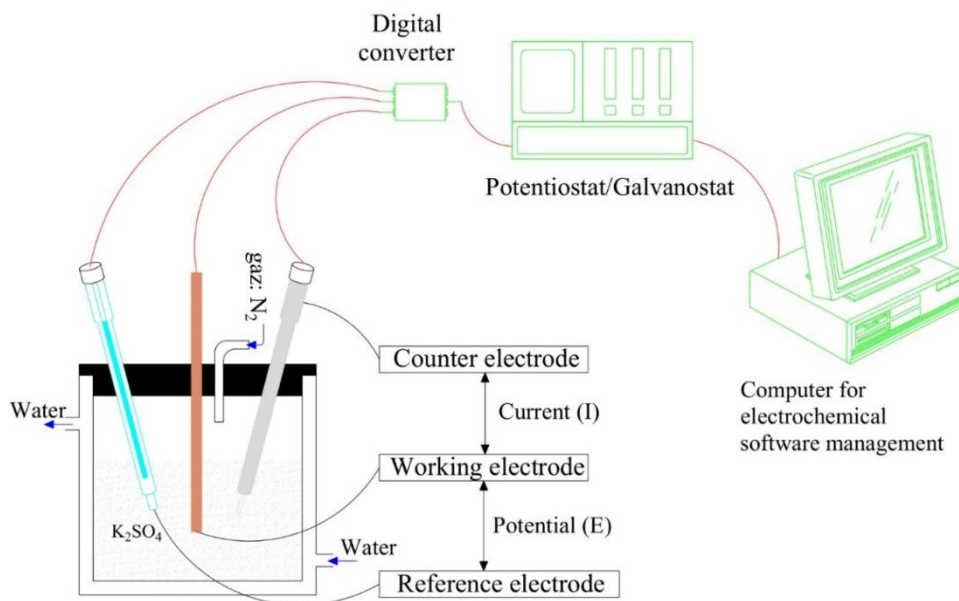


Figure 5-2 : Diagram of assembly of the voltammetry test.

### 5.3 Results and discussion

#### 5.3.1 X-ray diffraction (XRD) of the $\text{MnO}_2$ powder synthesis with and without

Diffraction (XRD) was used to confirm the phase composition following the synthesis of the powders obtained. The results of the XRD analyzes are illustrated through figure 5-3. However, two large and obvious peaks are observed at  $2\theta = 37.3^\circ$  and  $66.2^\circ$ . These two diffraction angles correspond respectively to the  $\text{MnO}_2$  crystal planes (111) and (005). In addition to the latter, other broad and less pronounced peaks also emerge at the angles  $2\theta = 12.2^\circ$  and  $25.2^\circ$  which correspond respectively to the (001) and (002) planes. Indeed, this whole series of peaks can be indexed to the crystallographic structure of the  $\delta\text{-MnO}_2$  phase (JCPDS card n° 80-1098) [80] [343] [345] [346] [347] [348]. Therefore, the results obtained remain consistent with the XRD models reported in the literature and this shows that the elaboration of  $\text{MnO}_2$  was successful. Based on the results we obtained on the synthesized samples, the broad peaks observed on the XRD patterns also suggest a weak crystalline structure of the obtained  $\text{MnO}_2$ . Consequently, the three samples (a:  $\text{MnO}_2 - 0\%$  STA, b:  $\text{MnO}_2 - 5\%$  STA and c:  $\text{MnO}_2 - 10\%$  STA) are thus amorphous in nature with small grain sizes. Moreover, the presence of elements other than  $\delta\text{-MnO}_2$  and which would be linked to the modification by the addition of STA is not observed. Nevertheless, these elements could be present with low concentration and would not be detectable with XRD analyses. On the other hand, the results of the XRD analyzes reveal that the structural characteristics for the different samples

of MnO<sub>2</sub> modified or not with STA are similar. A modification of the crystalline structure is not observed through the XRD spectra, on the other hand, a slight increase in the height of the diffraction peaks is noted according to the concentration of STA. Consequently, an improvement in the degree of crystallinity is observed on the samples modified with STA. Based on the Debye-Scherrer formula 5-3 [349]:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad 5-3$$

where  $D$  is the diameter of the crystal particle,  $k = 0.9$  is a constant,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray light,  $\beta$  is the full width of the half maximum of the diffraction peak, and  $\theta$  is the diffraction angle the average size of the seeds is evaluated from the diffraction angle  $2\theta = 37.3^\circ$  is an average value of 2 nm is estimated with a slight decrease for the sample with 10% STA.

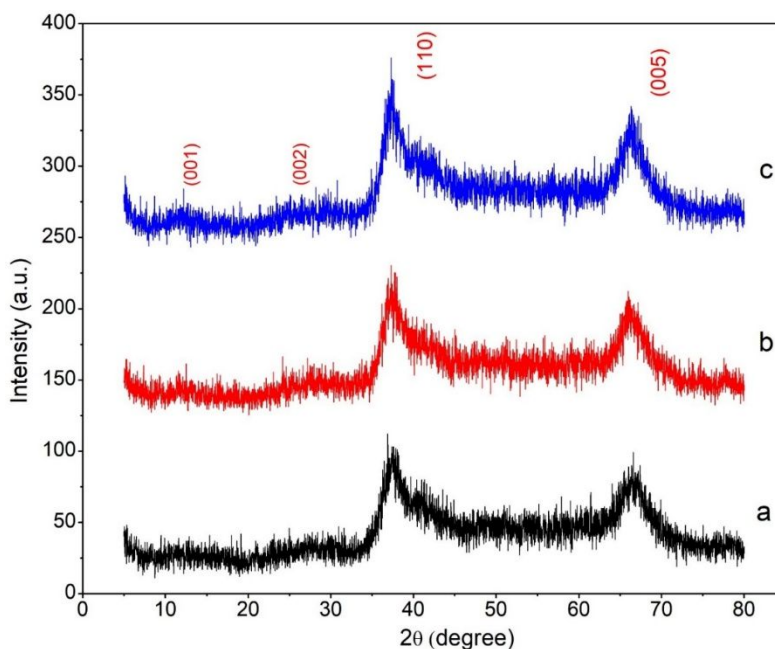
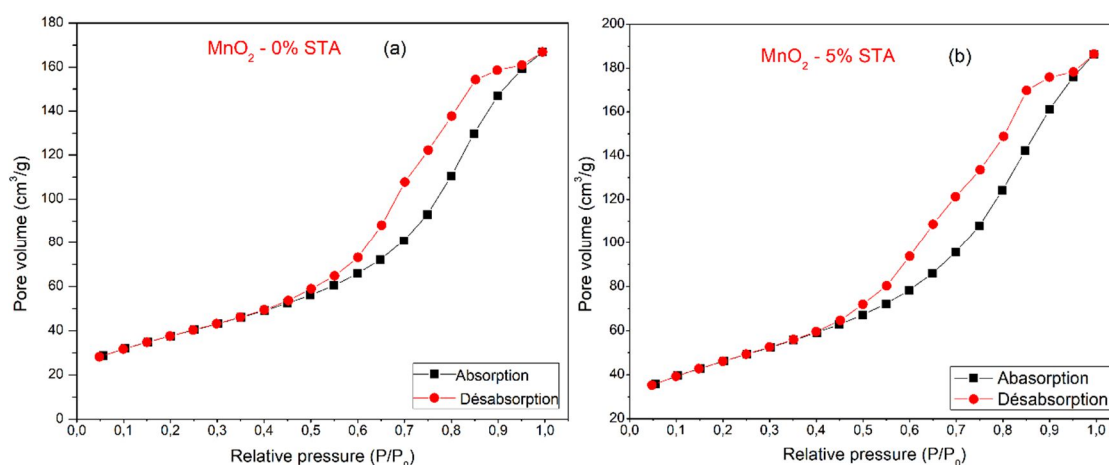


Figure 5-3: XRD spectra of the different samples of MnO<sub>2</sub> with or without STA as synthesized (a: MnO<sub>2</sub> – 0 % STA, b: MnO<sub>2</sub> – 5 % STA and c: MnO<sub>2</sub> – 10 % STA).

### 5.3.2 Surface analysis by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method

The textural properties such as specific surface area, porosity and pore size distribution of each of the prepared MnO<sub>2</sub> samples were measured by the adsorption-desorption technique with helium (He) gas. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) materials of microporous type have pore diameters less than 2 nm while those of mesoporous nature have pore diameters between 2 nm and 50 nm and finally materials having pore diameters greater than

50 nm are considered macros porous. The results of the adsorption-desorption analyzes are shown in Figure 5-4. The adsorption/desorption isotherm curves of the three samples (figure 5-4 a, b and 4c) show type IV behavior and this refers to capillary condensation in the pores with a typically mesoporous structure according to the IUPAC classification [344] [280] [281] [282]. A strong increase in the volume of gas absorbed is noted from  $P/P_0$  greater than 0.5 for the samples of  $\text{MnO}_2$  - 0% STA and  $\text{MnO}_2$  - 5% STA whereas this brisk variation is observed for the sample  $\text{MnO}_2$  - 10% STA from  $P/P_0$  greater than 0.8. The different brutal increases observed according to the value of  $P/P_0$  indicates a good homogeneity as well as a small pore size for the different samples. This is often related to capillary condensation [283]. Indeed, the specific surface depends mainly on the structure of the pores or the adsorption-desorption [283] [350]. These Figure 5-4 a, b and 4c show that the profile of the adsorption and desorption branches exhibit hysteresis loop in the relative pressure range of 0.5–0.90 with the appearance of a plateau on the branch adsorption for  $\text{MnO}_2$  - 0% STA and  $\text{MnO}_2$  - 5% STA samples. This indicates a purely mesoporous structure for these samples. Furthermore, the  $\text{MnO}_2$  - 10% STA sample exhibits a much smaller hysteresis loop than that of the other two samples. This loop is observed in the relative pressure range above 0.80 without noting the appearance of any plateau in the adsorption branch. These different observations on the sample  $\text{MnO}_2$  - 10% STA refer to the formation of large mesoporous in the structure [77] [351]. Adsorption-desorption analyzes showed a mesoporous structure for all samples.



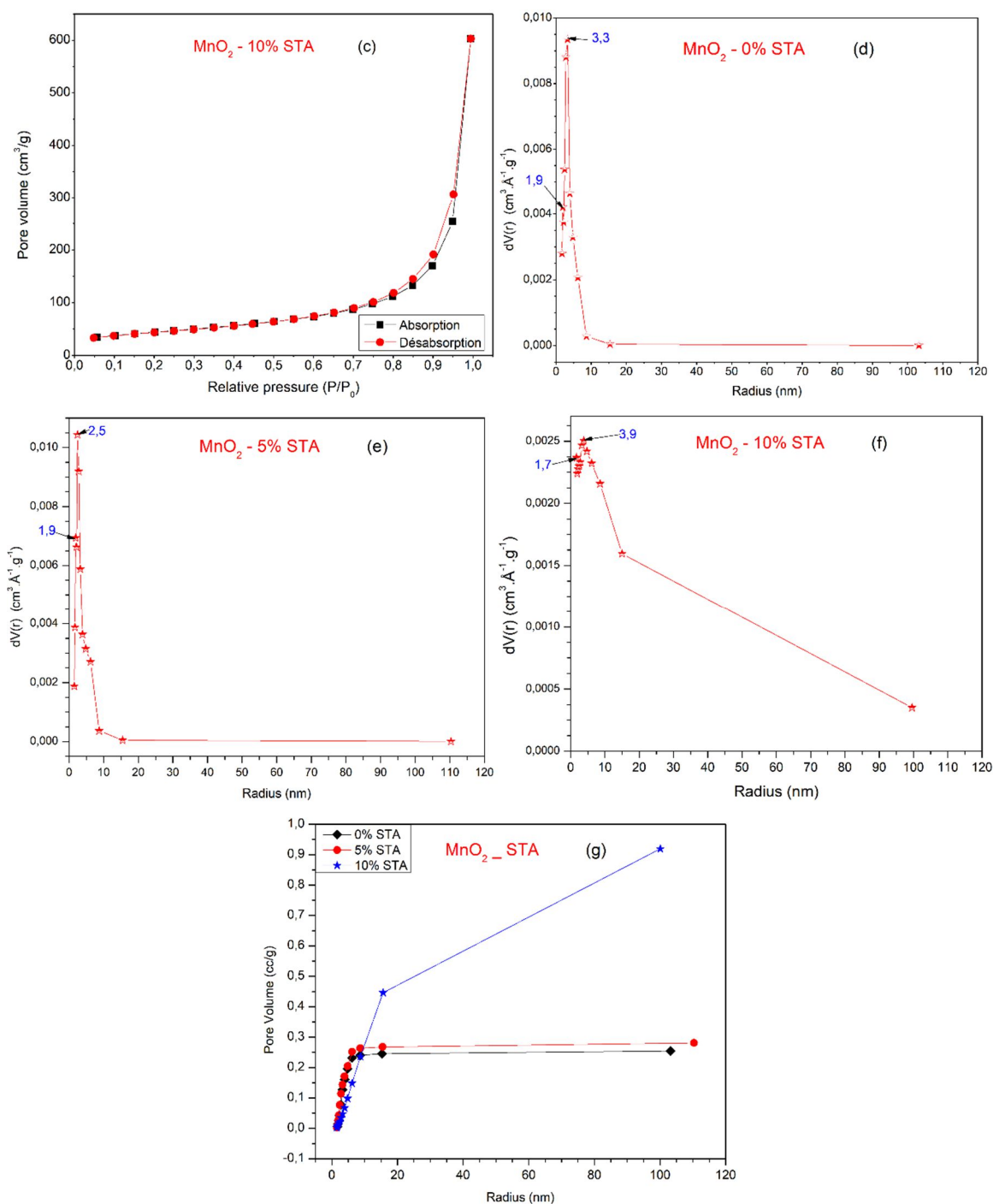


Figure 5-4: Adsorption-desorption isotherms with helium (He) gas (a)  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, (b)  $\text{MnO}_2$  - 5% STA and (c)  $\text{MnO}_2$  - 10% STA, the distribution of the pore size (d)  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, (e)  $\text{MnO}_2$  - 5% STA and (f)  $\text{MnO}_2$  - 10% STA and the cumulative mesoporous volume

Furthermore, the results obtained through these BET analyses, in particular the BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), the mesoporous volume, the average pore radius and finally the pore size

distribution are summarized in table 5.1 for the different samples. These results show very large specific surface areas for samples modified with STA. The pore size distribution of the different samples (Figure 5-4 d, e and 4f) is more or less uniform or multimodal, it is centered at 1.9 and 3.3 for MnO<sub>2</sub> -0% STA, 1.9 and 2.5 for MnO<sub>2</sub> -5% STA and finally 1.7 and 3.9 for MnO<sub>2</sub> -10% STA. Moreover, a very large cumulative mesoporous volume (Figure 5-4 g) is observed for the modified samples especially with the one at 10% STA. Therefore, good accessibility of electroactive sites is expected on the samples modified with STA for surface faradaic reactions especially with the 10% STA sample. From these results, an improvement in the specific capacity of the samples modified with STA can be expected, since the BET surface area as well as the pore size distribution and the mesoporous volume are generally elements of direct correlation with the specific capacity. materials [352] [353].

Table 5.1: The BET surface area, pore volume and pore size of the samples

<b>Empty Cell</b>	<b>MnO<sub>2</sub> -0% STA</b>	<b>MnO<sub>2</sub> -5% STA</b>	<b>MnO<sub>2</sub> -10% STA</b>
<b>Specific surface (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	132.57	159.8	153.6
<b>Average pore radius (nm)</b>	3.28	2.45	6.17
<b>Cumulative mesoporous volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	0.26	0.28	0.92
<b>Pore size distribution (nm)</b>	1.9 and 3.3	1.9 and 2.5	1.7 and 3.9

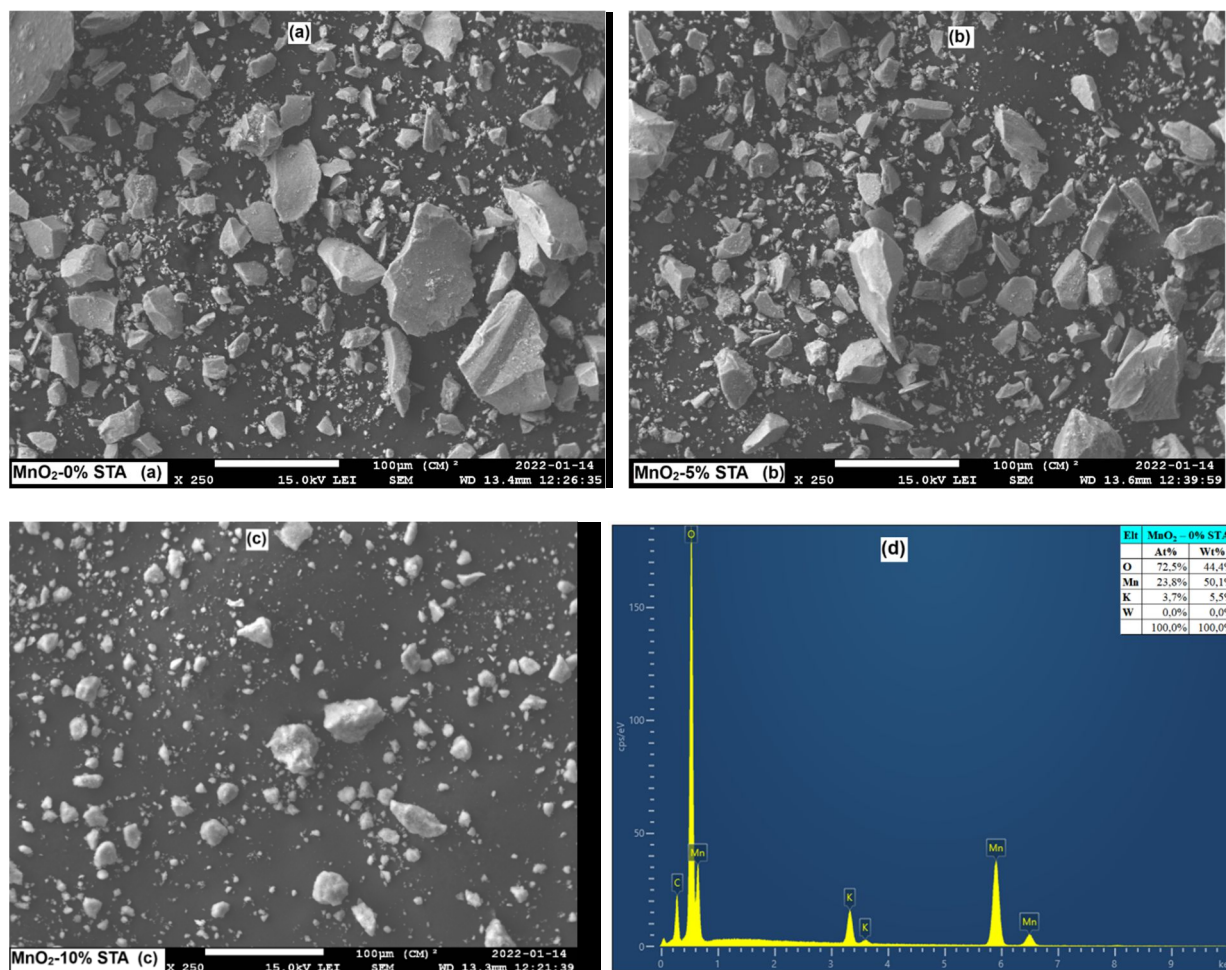
The specific surface area (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), the average pore radius (nm), the cumulative mesoporous volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) and the pore size distribution (nm) of MnO<sub>2</sub> -0% STA, MnO<sub>2</sub> -5% STA and MnO<sub>2</sub> -10% STA samples are summarized in table 5.1.

The MnO<sub>2</sub> -10% STA exhibited 18% more surface area, 88% more average pore size and 354% more cumulative mesoporous volume than those of the MnO<sub>2</sub> -0% STA based sample. Accordingly, the significant improvement of the cumulative mesoporous volume of the MnO<sub>2</sub> -10% STA could be correlated to its specific capacity or pseudo capacity (sub-section 5.3.4).

### 5.3.3 Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

SEM images of the three samples are shown in figure 5-5 a, b and c to study the microscopic structure of the synthesized MnO<sub>2</sub> - 0% STA, MnO<sub>2</sub> - 5% STA and MnO<sub>2</sub> - 10% STA powders. These images show a reduction in seed size for samples with STA compared with those without. In fact, the sample with 10% STA shows a smaller seed size, followed by those with 5% STA, and

finally the sample without STA has a larger seed size. Indeed, the addition of STA to  $\text{MnO}_2$  preparation might improve electrochemical performance, as smaller seed sizes result in much larger specific surface areas. SEM images of the different samples doped (5% and 10% STA) show the presence of Tungsten compound (W) on the surface of  $\text{MnO}_2$  powders with STA. This correlates perfectly with the results obtained with BET surface analysis which indicates that high BET surface area and cumulative mesoporous volume are samples doped with STA. These samples might also exhibit better electrochemical performance for super capacitor application.





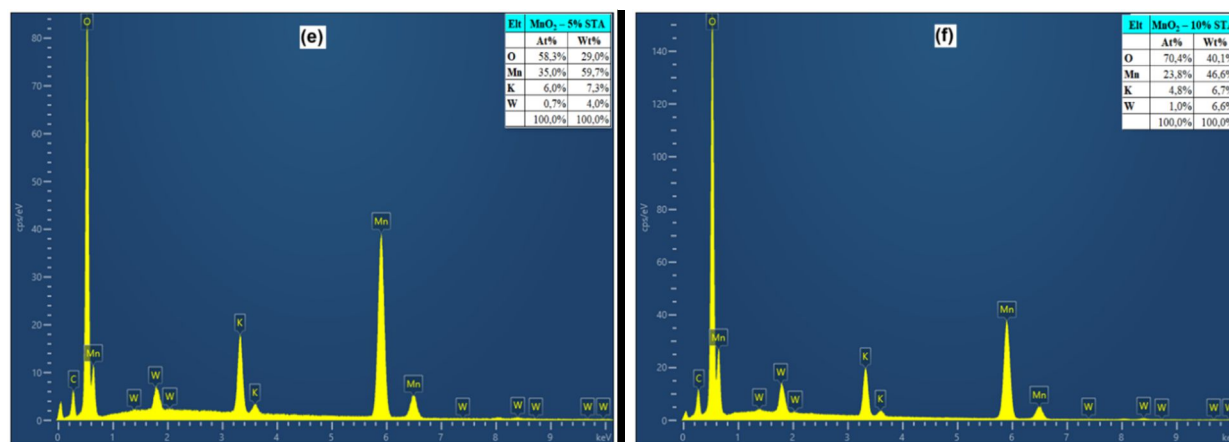


Figure 5-5: Scanning electron microscopy (SEM) images of MnO<sub>2</sub> powders with and without STA: (a) MnO<sub>2</sub> – 0 % STA; (b) MnO<sub>2</sub> – 5 % STA; (c) MnO<sub>2</sub> – 10 % STA; (d) EDS spectrum of MnO<sub>2</sub> – 0 % STA; (e) EDS spectrum of MnO<sub>2</sub> – 5 % STA, and (f) EDS spectrum of MnO<sub>2</sub> – 10 % STA.

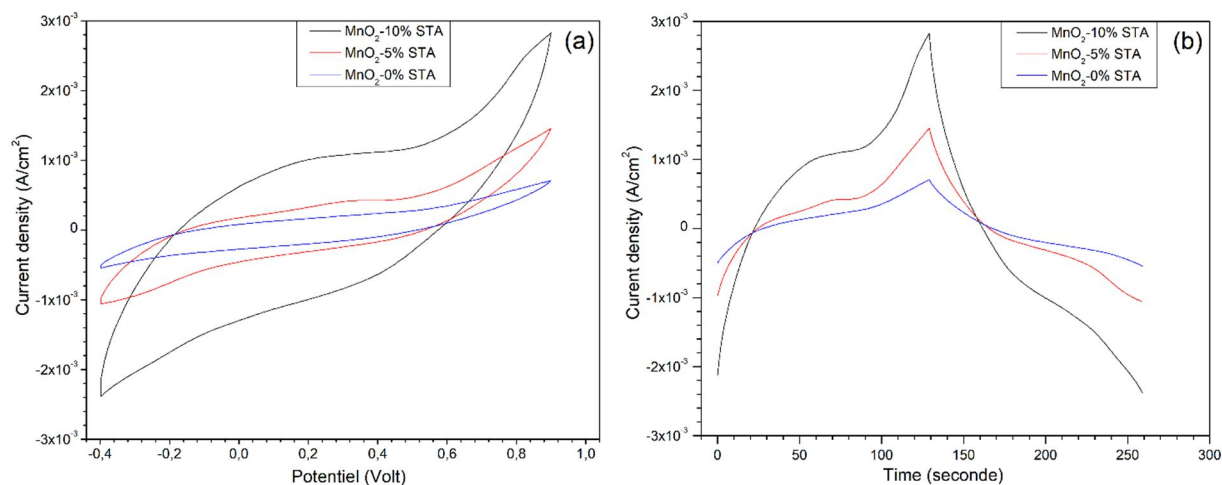
The EDS spectra shown in the figure above (figure 5-5 d, e and f) show peaks associated with oxygen, manganese and tungsten. In fact, the atomic fractions and mass percentages of these different chemical elements that make up each of the different samples synthesized are determined using the EDS technique. Traces of potassium, such as potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) are also present in the synthesis products. For example, EDS analysis carried out on the surface of the MnO<sub>2</sub> - 0% STA sample shows fractions by weight of 44.4% oxygen (O), 50.1% manganese (Mn) and 5.5% potassium (K). EDS spectra of the MnO<sub>2</sub> - 5% STA sample show the presence by weight of 29% oxygen, 59.7% manganese, 7.3% potassium and 4% tungsten. The MnO<sub>2</sub> - 10% STA sample reveals mass levels of 40.1%, 46.6%, 6.7% and 6.6% respectively for oxygen, manganese, potassium and tungsten.

### 5.3.4 Cyclic voltammetry (CV) tests

Cyclic voltammetry (CV) makes it possible to determine the faradaic behaviors, but also to determine the specific capacity ( $C_s$ ) of the various materials synthesized for our electrodes. However, the electrochemical characterization of the various working electrodes (WE) (WE<sub>1</sub> for electrode based on MnO<sub>2</sub> - 0% STA, WE<sub>2</sub> for electrode based on MnO<sub>2</sub> - 5% STA, and WE<sub>3</sub> for electrode based on MnO<sub>2</sub> - 10% STA) was carried out in a solution of 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. Figure 5-6 a and c, show respectively, a representation of the CV curves of the different electrodes analyzed with a scanning speed of 10 mV s<sup>-1</sup> in a potential range of -0.4 to 0.9 V (figure 5-6 a), and between 0.0 and 0.5 V with speeds of 5 mVs<sup>-1</sup> and 10 mVs<sup>-1</sup> (figure 5-6 c). The curves



in figure 5-6 a as well as those in Figure 5-6 c show a mirror image with a relatively rectangular and symmetrical geometry with respect to the abscissa axis ( $I = 0$ ). The potential range of Figure 5-6 a is different from that of figure 5-6 c but the rectangular geometry is more pronounced at  $5 \text{ mV s}^{-1}$  (figure 5-6 c) than at  $10 \text{ mVs}^{-1}$  (figure 5-6 a). In addition to the observed rectangular shape, no peak is noted over the entire cycling potential range for the two cycling speeds. This indicates that charging and discharging are occurring at a constant rate in this range of potential. Indeed, this rectangular shape indicates an excellent diffusion of the charges at the active electrodes/electrolyte interfaces. These results refer to a fairly low contact resistance, because a deformed or narrow loop with an oblique angle is the characteristic of a large resistance. We also observe through Figure 5-6 c a transformation of the rectangular shape into an oval shape when the scanning speed is increased from 5 to  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Through Figure 5-6 b and d, it is observed that the applied potential varies more or less linearly as a function of time during the charging and discharging period up to a certain value of the potential. The different observations mentioned above allow us to conclude that our samples show a typical pseudo capacitive behavior of the electrodes made from the different manganese oxides with or without STA.



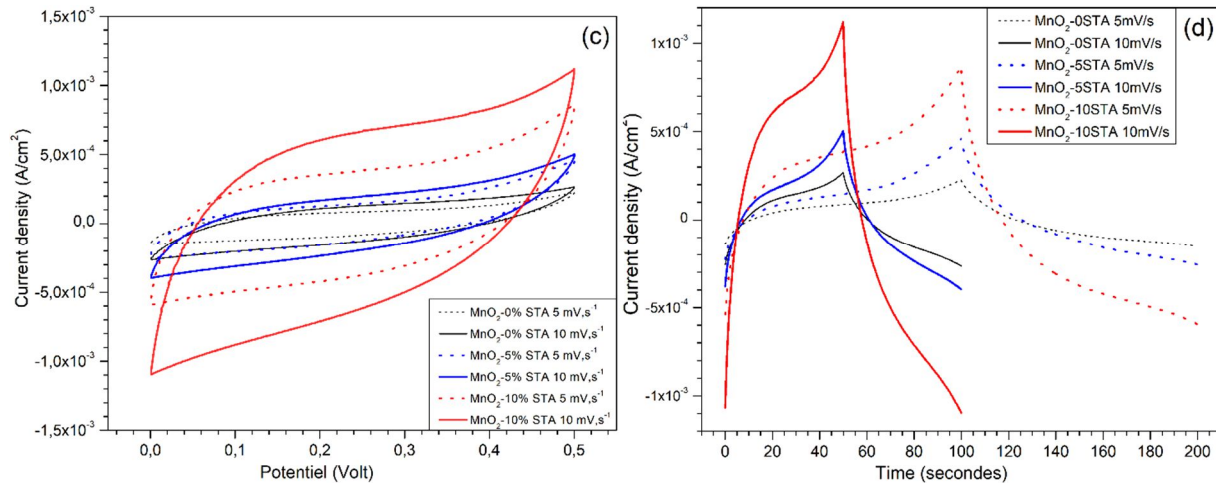


Figure 5-6 : (a) curves of cyclic voltammograms (CV) in the range of  $-0.4$  to  $0.9$  V of each of the 3 samples (Blue curve for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, red curve for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 5% STA, and dark line for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 10% STA) in  $0.5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at  $10$  mV/s; (b) charge-discharge curves of the first cycles in  $0.5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at a constant current density of  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Blue curve for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, red curve for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 5% STA, dark curve for electrode based on  $\text{MnO}_2$  - 10% STA); (c) curves of cyclic voltammograms (CV) in the range of  $0.0$ – $0.5$  V of each of the 3 samples in  $0.5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at, respectively  $5 \text{ mV/s}$  and  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (the captions of the curves are inside the figure); (d) charge-discharge curves of the first cycles in  $0.5$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at a constant current density of  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (the captions of the curves are inside the figure).

The ideal pseudo capacitive behavior of the prepared electrodes is in agreement with a triangular and symmetrical shape between the charge/discharge branches [77]. In addition, the following relation makes it possible to calculate the specific capacity of each of the electrodes according to the test parameters such as the current density and the potential [354] [355] [356] [357]:

$$C_s = \frac{1}{\Delta E \times m} \int I dt = \frac{I \times t}{\Delta E \times m} = \frac{Q}{\Delta E \times m} \quad 5-4$$

$Q$  represents the instantaneous anodic charge,  $I$  is the discharge or charge current,  $t$  is the discharge or charge time of one cycle,  $\Delta E$  is the window of scanning potential and  $m$  is the mass of electro-active materials.

Figure 5-6 a and c show that, for a given range of potential and the cycling rate, the samples modified with STA exhibit larger current and of course energy density than the non-modified

electrodes with STA. Consequently, the area bounded by the CV curve of the  $\text{MnO}_2$  – 10% STA sample is the largest amount of those of the other samples. On the other hand, the second highest capacity is obtained with the sample based on  $\text{MnO}_2$  – 5% STA and the lowest surface area or capacity is exhibited by the blank  $\text{MnO}_2$  without STA. These results confirm the positive effect of the modification of  $\text{MnO}_2$  with STA on the capacity performance of these electrodes. Therefore, STA modified electrodes exhibit better electrochemical performances than the non-modified electrode for the two different potential ranges of the capacity region. This is an indication of the positive effect of the STA on the performance of these electrodes for electrochemical capacitors applications.

As an example, the electrochemical measurements with a cycling rate of 5 mV/s over a potential range of 0–0.5 V made it possible to obtain the specific capacitances ( $C_s$ ) 38 F g<sup>-1</sup>, 66 F g<sup>-1</sup>, and 181 F g<sup>-1</sup> respectively associated with the  $\text{MnO}_2$  – 0% STA (WE<sub>1</sub>),  $\text{MnO}_2$  – 5% STA (WE<sub>2</sub>) and  $\text{MnO}_2$  – 10% STA (WE<sub>3</sub>) samples. Tests with a rate of 10 mV/s over the same potential range also yielded 28 F g<sup>-1</sup>, 46 F g<sup>-1</sup>, and 147 F g<sup>-1</sup> respectively for the  $\text{MnO}_2$  – 0% STA samples (WE<sub>1</sub>),  $\text{MnO}_2$  – 5% STA (WE<sub>2</sub>) and  $\text{MnO}_2$  – 10% STA (WE<sub>3</sub>) (table 5.2). However, we noted a dependence between specific capacity and slew rate (table 5.3). An increase in the slew rate leads to a decrease in the specific capacity. For example, a low slew rate allows the ions of the electrolyte to have enough time to diffuse better into the pores of the material. On the other hand, a high cycling speed does not give enough time to the ions for a good diffusion in the porous structure of the electrode and thus a part of the surface of the later remains inaccessible [333] [314] [358] [359] [360]. Furthermore, the specific capacitance of an electrode material is strongly linked to the nano metric size, but also to that of the pores, the water content and especially to the accessible surface or also to the porosity of this material. However, the CV results obtained are in perfect agreement with the various analyzes carried out, in particular with those of the BET. A high specific surface and a large porosity size are very favorable to the transport of ions and the exchange of electrons. Therefore, these results demonstrated that the improvement in electrochemical performance especially the specific capacity of samples modified with STA can be mainly attributed to the increase in specific surface area (BET) and specific volume, but also of the hollow structure or in other words to a greater porosity of the samples. This high porosity may contribute to the improvement in the charge transfer. Therefore, in addition to the various parameters mentioned above, the observed increase in the capacitance of  $\text{MnO}_2$  electrodes modified with STA could also

be attributed to tungsten oxide ( $\text{WO}_3$  or related compounds). The tungsten oxide might be one of the nano-compounds in the active material due to the presence of tungsten (W), as demonstrated by the EDS spectra. In addition, the synergistic effect between the nanocomposite compounds ( $\text{MnO}_2$  and  $\text{WO}_3$ ), results in a pseudo-capacitive mechanism simultaneously, which enhances pseudo capacitive behavior. In particular, the increase of the specific capacity of the  $\text{MnO}_2$ -STA could be the dispersion of the tungsten oxide or tungsten oxide related nanoparticles throughout the composite materials which improves the accessibility of the electrode materials active sites to the electrolyte. Furthermore, the dispersion of the nanoparticles of the tungsten oxide related compound can enhance specific capacitance through rapid charge transfer or electron transport, due to the improvement of the adsorption/desorption or accessibility of electrolyte ions to the nanocomposite surface of STA-modified electrodes. This interpretation is in agreement with that indicated for  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  and reduced graphene oxide (RGO) composite material where an increase in the specific capacity was attributed to synergetic effect between the nanocomposite compounds of  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ /RGO [15]. Similar results were also obtained with composite electrodes fabricated from spinel nano powder with RGO( $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ /RGO) [303].

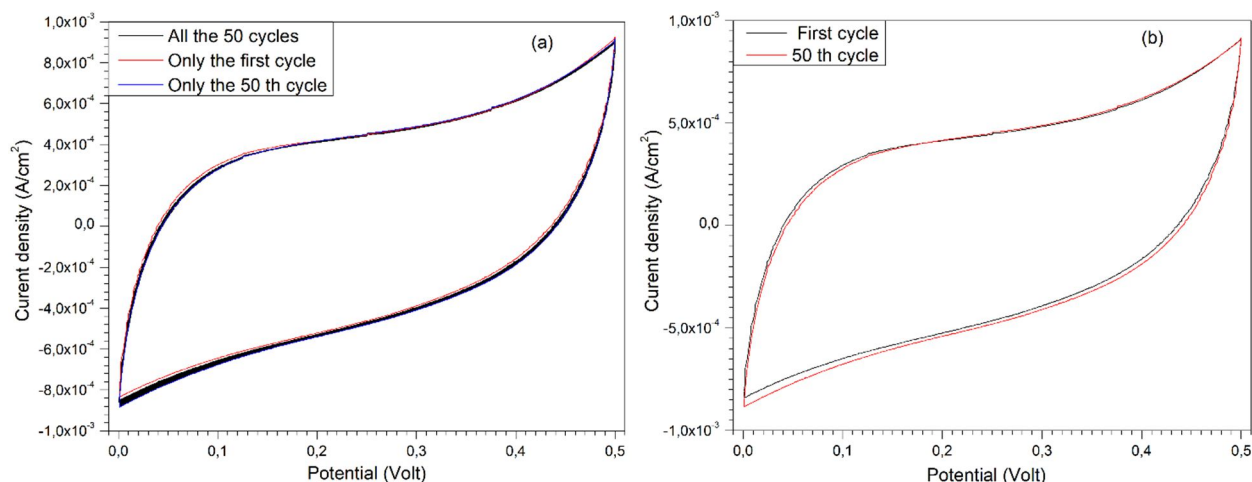
Table 5.2: Summary table of the specific capacitance obtained from Fig. 6a of different samples in a potential range of 1.3 V (between  $-0.4$  and  $0.9$  V) and a cycling speed of  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Sample	Cycling speed (mV/s)	$V_1$ (Volt)	$V_2$ (Volt)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (Volt)	Specific capacitance (F/g)	Specific energy (Wh/kg)
$\text{MnO}_2 - 10\% \text{ STA}$	10	$-0.4$	$0.9$	1.3	213.0	50.0
$\text{MnO}_2 - 5\% \text{ STA}$	10	$-0.4$	$0.9$	1.3	76.5	18.0
$\text{MnO}_2 - 0\% \text{ STA}$	10	$-0.4$	$0.9$	1.3	38.9	9.1

Table 5.3 Summary table of the specific capacitance obtained from figure 5-6 a of different samples in a potential range of 1.3 V (between  $-0.4$  and  $0.9$  V) and a cycling speed of, respectively,  $5 \text{ mVs}^{-1}$  and  $10 \text{ mVs}^{-1}$ :

Sample	Cycling speed (mV/s)	V <sub>1</sub> (Volt)	V <sub>2</sub> (Volt)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (Volt)	Specific capacitance (F/g)	Specific energy (Wh/kg)
MnO <sub>2</sub> – 10 % STA	10	0	0.5	0.5	146.8	5.1
MnO <sub>2</sub> – 10 % STA	5	0	0.5	0.5	181.3	6.3
MnO <sub>2</sub> – 5 % STA	10	0	0.5	0.5	45.5	1.6
MnO <sub>2</sub> – 5 % STA	5	0	0.5	0.5	66.4	2.3
MnO <sub>2</sub> – 0 % STA	10	0	0.5	0.5	28.3	1.0
MnO <sub>2</sub> – 0 % STA	5	0	0.5	0.5	38.5	1.3

Electrochemical analysis using continuous cyclic voltammetry (CCV) enables us to examine the rate of change of the electrode active material capacitance following a certain number of potential cycles, and the stability of the cycle [61]. Since the electrode prepared with MnO<sub>2</sub>-10% STA delivers the highest specific capacitance compared with the others, cyclability tests are carried out on this electrode. For example, these tests are limited to these tests are currently limited to around fifty cycles with a sweep rate of 5 mV/s. Figure 5-7 a, b and c show, respectively, the cycling of all 50 cycles, the first cycle and the 50th cycle of the results obtained. However, the results illustrated in these figures show good electrode stability, as the measurements reveal a ~1,2% decrease in capacity between the first and last cycles.



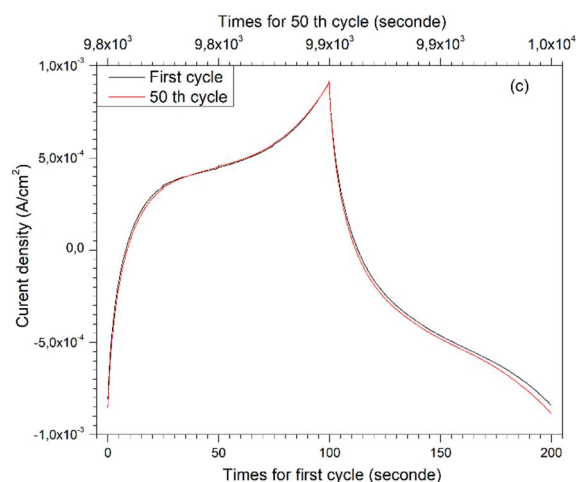


Figure 5-7: Cyclic voltammogram (CV) curves in 0.5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  at  $5 \text{ mV s}^{-1}$ : (a) curves for all 50 cycles, (b) curves for the first and 50th cycles, (c) charge-discharge curves for the first and 50th cycles at a current density of  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

## 5.4 Conclusion

Based on the results obtained in this work we may conclude:

- Various manganese oxide powders are prepared with or without the addition of STA as a doping element. The obtained samples are noted, respectively according to the STA loading (in % weight of STA);  $\text{MnO}_2 - 0 \%$  STA ( $\text{MnO}_2$  without STA),  $\text{MnO}_2 - 5 \%$  STA ( $\text{MnO}_2$  with 5 % STA) and finally  $\text{MnO}_2 - 10 \%$  STA ( $\text{MnO}_2$  doped with 10 % STA);
- The samples spiked with STA show better electrochemical performances compared to the unmodified sample for electrochemical capacitors applications;
- The specific capacity increases with the level of STA added during the synthesis of the oxides;
- The BET results show that the  $\text{MnO}_2 - 10 \%$  STA based sample has a large specific surface area ( $153.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), and also the highest mesoporous volume ( $0.92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). This high mesoporous volume contribute favorably to the electrochemical performance of materials intended for super-capacitor electrodes.
- The electrochemical performances observed on the electrodes based on  $\text{MnO}_2$  modified with STA can be attributed to their specific surface, but also to the size of the pores present in these materials doped with STA. The  $\text{MnO}_2 - 10 \%$  STA sample showed the highest capacity.

- In addition to the improvement in capacity, the low-cost synthesis procedure should also be noted. As a result, STA-modified MnO<sub>2</sub> exhibits good pseudo capacitive behavior and may be a promising material for super capacitor applications;
- For future work, it is important to monitor the impact of STA addition on electrode stability. It would also be interesting to see whether the specific capacitance remains proportional to the percentage of STA whatever the rate of STA addition

### **Data availability statements**

Data sets generated during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

### **CRedit authorship contribution statement**

**Barham Thiam:** Data curation, Writing – original draft. **Oumarou Savadogo:** Conceptualization, Formal analysis, Supervision, Validation, Writing – review & editing.

### **Conflicts of interest**

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Oumarou Savadogo reports administrative support was provided by Polytechnique Montreal. Oumarou Savadogo reports a relationship with Polytechnique Montreal that includes: employment. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The author Oumarou Savadogo is an editor of DeCarbon, he was not involved in the editorial review or the decision to publish this article.

### **Acknowledgement**

This work was financially supported by NSERC (National Science and Engineering Research Council of Canada).

## **CHAPITRE 6    ARTICLE 2: STUDIES OF THE PERFORMANCES OF ELECTRODES BASED ON MODIFIED MANGANESE OXIDE WITH SILICO-TUNGSTEN ACID FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR APPLICATIONS IN ACIDIC AND NEUTRAL MEDIA**

Barham Thiam and Oumarou Savadogo\*

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry, UNESCO Chair for Sustainable Engineering-Solar Applied Technologies, Polytechnique Montréal, 2500 Chemin de Polytechnique, Montreal, QC H3T 1J4, C. P. 6079, Succ Centre Ville, Montréal, Qc, Canada

Manuscript submitted to Journal of The Electrochemical Society on may 15, 2025; Manuscript ID: JES-114616

### **Abstract**

The electrochemical properties of  $\text{MnO}_2$  with and without silico-tungstic acid for supercapacitor applications are studied. Electrodes based on  $\text{MnO}_2$  obtained by the co-precipitation method and mixed with or without STA are characterized by various analytical techniques, charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy. This enables to evaluate and understand the electrochemical behavior of the electrodes based on  $\text{MnO}_2$  modified with or without STA for electrochemical capacitors applications. The electrochemical activity of each electrode is evaluated in various electrolyte solutions as acid and neutral. Chemical composition of the samples demonstrate that the characteristics of  $\text{MnO}_2$  is enhanced by the addition of STA. Furthermore, the results indicate that the electrochemical performances of the  $\text{MnO}_2$  electrodes are better in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  than in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . High specific capacitances and conductivities, low ohmic resistances, are obtained in acid medium samples modified with 10% STA. For example, the Sc based on  $\text{MnO}_2$ - 10% STA delivers an estimated Sc of 913.75 F/g in acid electrolyte. In comparison to the Sc of the electrode based on  $\text{MnO}_2$  without STA, this is an increase of over 134%. The electrode based on  $\text{MnO}_2$  with 10% STA shows also an increase in Sc depending of the electrolyte.

\*Corresponding author



## Keywords

Electrochemical capacitor; manganese oxide, silico-tungstic acid, sulfuric acid, sodium sulfate and potassium sulfate.

## Abbreviations

- SEE: Electrical energy storage
- CE: Electrochemical capacitors
- SC: Super-capacitors
- EDLC: Electric double layer capacitors
- SSA: Specific surface area
- Sc: Specific capacity
- TMOs: Transition metal oxides
- STA: Silico-tungstic acid ( $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ )
- $\text{MnO}_2$ -0% STA:  $\text{MnO}_2$  sample without silico-tungstic acid
- $\text{MnO}_2$ -5% STA: sample of  $\text{MnO}_2$  with 5% silico-tungstic acid
- $\text{MnO}_2$ -10% STA: sample of  $\text{MnO}_2$  with 10% silico-tungstic acid
- $\text{MnO}_2$ -15% STA: sample of  $\text{MnO}_2$  with 15% silico-tungstic acid
- $\text{MnO}_2$ -20% STA: sample of  $\text{MnO}_2$  with 20% silico-tungstic acid
- FT-IR: Infrared spectroscopy
- TGA: Thermogravimetric
- XPS: photoelectron spectroscopy
- CV: Cyclic voltammetry
- EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy
- LIB : Lithium batteries
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Sulfuric acid
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Sodium sulfate
- $\text{K}_2\text{SO}_4$  : Potassium sulfate
- SEM: Scanning Electron Microscope
- EDS: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
- GCD: Galvanostatic charge-discharge

## 6.1 Introduction

Over the last few decades, research into the development of highly efficient electrochemical energy storage devices has been extremely attractive. The strong demand for energy storage systems (ESS) can be explained by a considerable increase in energy needs driven by the rapid development of the global economy, an increase in the population [361] [1], strong industrialization and, finally, a massive influx of electronic and energy equipment in worldwide market which need autonomy in energy. On the other hand, the appeal of ESS is justified by the various solutions they offer to the intermittent nature of renewable energies. As a result, ESS are a highly effective tool for a better transition to sustainable sources, as they can mitigate the major challenges of climate change by lowering energy bills and reducing demand for fossil fuels [362]. In this way, the risks of an energy crisis or depletion of oil reserves and environmental pollution can be avoided.

At present, electrochemical storage systems are attracting particular attention from researchers, as they are clean and sustainable storage techniques. These electrochemical devices feature efficient processes for storing and releasing electrical energy, based on physical adsorption, double-layer capacitance, pseudo capacitance and redox reactions [29] [303]. For example, lithium batteries (LIBs) systems are a large component of the global energy storage market, thanks to their multiple advantages such as an excellent compromise between energy density and specific power, as well as an acceptable cost [14]. In addition, supercapacitors (SC) have demonstrated significant efficiency and high energy storage potential [251] [363]. Special attention is paid to SCs because their excellent performance for high power systems and grid regulations. For example, SCs feature high power density ( $> 10,000 \text{ W/kg}$ ), very short response times, fast charge-discharge processes (fast redox reaction kinetics), a wide operating temperature range ( $-40$  to  $75^\circ\text{C}$ ), good stability or cyclability (100,000 cycles), a longer life expectancy (more than 20 years) and moderately high production costs (25 - 50 \$/kW) [364] and 10 - 20 \$/Wh) [364] [365] [76] [191] [18] [8] [19] [64] [20] [22].

Despite the advantages of SCs, their development faces several challenges and obstacles. In addition, the widespread use of SCs is mainly limited by their low energy density (1 to 10 Wh/kg), the lack of abundant high-performance active material and low-cost energy storage devices [303] [17].

However, the different types of materials used to manufacture SC electrodes can be classified into three main families: carbon-based materials which develop Electric Double Layer Capacitance (EDLC), conductive polymers and transition metal oxides which give pseudo capacitance. Among them, transition metal oxides (TMOs) are potential candidates for charge storage due to the nature of their crystalline structures, but also to their multiple oxidation states of the metal ions in these materials. They have a higher specific capacity ( $300 - 1200 \text{ F g}^{-1}$ ) and consequently a remarkably higher energy density (10 to 100 times) than EDLC. Given the many advantages of transition metal oxides (TMOs), they have a certain appeal and are the subject of much research as active materials for supercapacitor electrodes. Currently, TMOs are being used on a large scale for SC applications [361] [14].

On the other hand, the vast majority of SC research is focused on the potential for improving energy density by using active materials that are low-cost, abundantly available and environmentally friendly. These objectives are leading to the development of pseudocapactive or hybrid SCs using materials such as TMOs [253]. For example, ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) has been widely explored, and is one of the best candidates for SC applications, as it boasts a high theoretical capacity ( $\sim 1450 \text{ F g}^{-1}$ ), excellent proton and electronic conductivity ( $104 \text{ s cm}^{-1}$ ), a wide potential window (1.4 V) and good reversibility. Moreover, a high specific capacitance ( $720 \text{ F.g}^{-1}$ ) is obtained with amorphous hydrated ruthenium oxide prepared by the sol-gel method. However, the widespread use of  $\text{RuO}_2$  is limited by its very high cost, low availability and a certain level of toxicity [91]. The need to use strongly acidic solutions (5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) as electrolyte is also an obstacle to the development of  $\text{RuO}_2$  [123] for SCs applications. In addition to  $\text{RuO}_2$  other TMOs such as manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ), vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), iron oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cobalt oxide ( $\text{CoO}$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), tungsten oxides ( $\text{WO}_3$ ) [363] and certain conductive polymers (polypyrrole, polyaniline) are widely used as active materials for SC electrodes [87] [19] [122] [118].

Indeed, since the first use of  $\text{MnO}_2$  as an active SC electrode material by Lee and Goodenough in 1999 [27], it has become a highly coveted material for SC applications. In an aqueous solution of 2 M KCl, the authors demonstrated the pseudocapactive behavior of amorphous hydrated manganese oxide ( $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) mixed with carbon over the voltage range of -0.2 to +1.0 Volt [118].

At present,  $\text{MnO}_2$  is one of the most studied materials for SC applications, not only because of its different crystal structures, but also because manganese (Mn) has several different valence states [253] [256]. In addition,  $\text{MnO}_2$  has several advantages over  $\text{RuO}_2$  and is attracting considerable interest as an SC electrode material. It exhibits a high theoretical capacity ( $1370 \text{ F g}^{-1}$ ), an excellent cyclic stability, a low toxicity, an environmental friendliness and abundant availability combined with low raw material costs.  $\text{MnO}_2$  also has a wide window of potential of -0.2 to +1.0 Volt where the pseudocapacitive is obtained, which is very favorable for achieving high energy density, and it should also be pointed out that in the presence of an aqueous electrolyte, corrosion is reduced [366] [202] [80] [127] [89]. On the other hand, there is a significant difference between its real capacity and the theoretical  $C_s$ , due to slow electron/ion transport at the electrode/electrolyte interface. This is attributed to the low electron conductivity ( $10^{-5}$  and  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) [361] and low ionic diffusion constant ( $\sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) of  $\text{MnO}_2$ . These are real obstacles that limit the widespread use of  $\text{MnO}_2$  as a high-performance pseudocapacitive material. However, the electrochemical behavior of a material like  $\text{MnO}_2$  depends on a number of properties, including crystal structure, chemical composition and micromorphology. These factors have a decisive influence on the rate of mass transfer at the electrolyte/material interface, and on the electrochemical activity of the material in question. Recent research on  $\text{MnO}_2$ , on the other hand, has focused mainly on improving  $C_s$  by various methods, such as increasing the electrochemical surface area or reducing the diffusion length of electrons/ions. Among the possible solutions to this  $C_s$ -related problem, researchers are focusing on the development of nanocomposites based on  $\text{MnO}_2$  with other highly conductive compounds, in order to obtain hybrid materials with better electrochemical performance than pure  $\text{MnO}_2$  [14] [202] [13] [28] [29].

As a result, doping and structural modification are increasingly being applied to TMOs to improve their electrochemical performance. In fact,  $\text{MnO}_2$  and its doped hybrid forms have been attracting interest for several decades. A number of studies have been carried out on  $\text{MnO}_2$  to develop various composites with higher  $C_s$ . Metal atoms with free electrons (Au, Ag, Cu, Al, Sn, etc.) are generally used as electron donors to improve the intrinsic conductivity of  $\text{MnO}_2$  [202]. For example, Dr. Jianli Kang and all. used gold (Au) [366] as a doping element in  $\text{MnO}_2$  to obtain a significant  $C_s$  evaluated at  $626 \text{ F g}^{-1}$  or 65% higher than the  $C_s$  of undoped  $\text{MnO}_2$  for a cycling rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . The authors attributed this increase in  $C_s$  to a significant improvement in conductivity due to a decrease in the bandgap estimated at  $\sim 2.5 \text{ eV}$  for pure  $\text{MnO}_2$  and  $\sim 1.7 \text{ eV}$  for Au-doped  $\text{MnO}_2$ .

[53]. Yaohui Wang and Igor Jitomirski have also doped  $\text{MnO}_2$  with Ag [319]. The above-mentioned work has led to improved conductivity and consequently high capacitive performance thanks to a modification of the electronic structure by doping  $\text{MnO}_2$  [366]. A film based on  $\text{MnO}_2$  ( $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) doped with Ag shows at a cycling speed of  $2 \text{ mV s}^{-1}$  a much higher  $C_s$  of  $770 \text{ F g}^{-1}$  compared with a value of  $400 \text{ F g}^{-1}$  for undoped  $\text{MnO}_2$  [319]. It was shown that the Ag content needs to be optimized, as Ag does not behave capacitively [319]. The pseudocapacitive behavior of  $\text{MnO}_2$  with a significant increase in its current density thanks to its doping with molybdenum (Mo) has been also demonstrated [118]. The post-doped nanocomposite and pure  $\text{MnO}_2$  exhibit  $C_s$  of  $190.9 \text{ F g}^{-1}$  and  $82.6 \text{ F g}^{-1}$  respectively, with a slew rate of  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . Furthermore, the improvement in these charge storage properties is the consequence of an increase in the conductivity of  $\text{MnO}_2$  under the effect of the addition of Mo [118]. Vanadium was used as a doping element in  $\text{MnO}_2$  [202]. This contributed to the improvement of the electrochemical performances such as electrical conductivity and specific surface areas of the prepared films. A linear increase in  $C_s$  is observed for  $\text{MnO}_2$  depending on the atomic levels of vanadium added. Electrochemical performance is enhanced by the addition of vanadium due to the decrease in particle size, the increase in pore size and the decrease in diffusion impedance. In contrast,  $C_s$  decreases with crystalline  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  films due to the prevented phase transition despite the increased conductivity [202]. It was shown that considerable improvements of the electrochemical properties of  $\text{MnO}_2$  by encapsulating it in carbon nanotubes (CNT) were obtained. This contributes to increase the conductivity by facilitating the rapid transport of ions and electrons during charge-discharge processes [367]. Accordingly,  $\text{MnO}_2$  encapsulated inside and outside revealed  $C_s$  of 225 and 144  $\text{F g}^{-1}$  respectively, with a rate of  $2 \text{ mV s}^{-1}$  in and in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolytic solution [367]. All these works demonstrate the importance or place of TMOs, particularly  $\text{MnO}_2$ , in  $C_s$  applications. Nanocomposite containing three metal oxides has been introducing [320]. The results obtained demonstrated a significant improvement in the synthesized hydride material ( $\text{Cu}_2\text{O}@\text{MnO}_2@\text{NiO}$ ). The  $C_s$  respectively obtained are estimated as 785, 955, 825 and 1092  $\text{F/g}$  for  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{MnO}_2@\text{NiO}$  [320]. This is a moderate improvement when we compare the capacity of  $\text{MnO}_2$  to those of  $\text{Cu}_2\text{O}@\text{MnO}_2@\text{NiO}$ .

However, doping can be a real alternative for improving the performance of metal oxides, particularly  $\text{MnO}_2$ . It is therefore important to understand the mechanism by which doping improves the electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$ . The aim of this article is to understand the

mechanism by which the specific capacitance or energy density of  $\text{MnO}_2$  modified with silicotungstic acid (STA) is enhanced.

The composition of the electrode's active material is also of great importance, but the nature of the electrolyte also has a strong influence on the electrochemical performance of SCs. For example, liquid electrolytes, particularly those of the aqueous type, were used in the development of the first SCs to be marketed [51]. These electrolytes consist of salts, inorganic acids or bases, and are composed of ions soluble in a solvent such as water [95] [107]. However, aqueous electrolytes can be divided into three groups: acids, alkalis and neutrals [47]. The nature of the cationic species present in the solvent, as well as the ion insertion/uninsertion processes at the electrolyte/electrode interface, have a strong influence on electrochemical performance, notably on pseudocapacitive behavior, energy density, specific power and lifetime [357]. Consequently, the choice of electrolyte is generally guided by several criteria, such as the presence of suitable cationic species, ion size or hydration spheres, ion concentration, interaction between ion and solvent, interaction between electrolyte and electrode active materials, compatibility between electrode material and electrolyte, and potential window. These various parameters mentioned have a major influence on the electrochemical activity of the active material in electrodes [357] [49]. Moreover, aqueous electrolytes are more suitable for SC applications where the main objective is to achieve very high-power density. This is due, to the small size of the molecules, which facilitates their insertion into the electrode micropores, and, to the high concentrations and pore sizes [107] [368]. In this respect, the Cs supplied by the electrode's active material is directly correlated to the size of the electrolyte ions. This dependence is important when there is a correspondence between the pore size of the active material and that of the electrolyte ions.

However, a wide potential window, excellent ionic conductivity and good interaction between electrolyte ions and the active electrode material at the electrode/electrolyte interface enable high specific power and energy density. The electrolyte's electrochemical stability and ionic concentration also have a considerable impact on energy density. High ionic conductivity, excellent ionic mobility in the solvent and good electrolyte viscosity can guarantee low charge transfer resistances [369]. On the other hand, aqueous electrolytes such as  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  have several advantages over organic electrolytes. These include low cost, high ionic conductivity, non-flammability, non-corrosive medium, low toxicity, safety and the ability to assemble cells in air.

But, the small potential window ( $\sim 1.2$  V) associated with aqueous electrolytes is a limitation to their use, as it can result in low energy density [95].

However, many active electrode materials do not exhibit stable electrochemical behavior in highly acidic electrolytes. On the other hand, Furthermore, electrodes based on  $\text{MnO}_2$  active material do not run any risk of instability in acidic media [357]. In fact, L. Athouël and his team have demonstrated the excellent stability of  $\text{MnO}_2$ -based electrodes in electrolytes containing only sulfate-based salts, with long cycling times estimated at over 10,000 charge/discharge cycles [370]. For example, term cycling of a hybrid SC with  $\text{MnO}_2$  as positive electrode, activated carbon as negative electrode and a stainless steel current collector has been shown [371]. After 195,000 charge/discharge cycles in an aqueous solution of 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , a  $\sim 12.5\%$  decrease in Cs was observed.

Indeed, this work aims to study and understand the mechanisms of Cs enhancement of  $\text{MnO}_2$  using STA modification. In addition, the effect of cationic species  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{H}^+$  on the electrochemical performance of  $\text{MnO}_2$  prepared with or without STA is also investigated. Consequently, various analysis and sample structural characterization techniques including infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used. Further more, electrochemical measurements such as cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out in different electrolytes such as 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

## 6.2 Experimental methods

### 6.2.1 Synthesis of $\text{MnO}_2$ with and without STA

The various  $\text{MnO}_2$  samples with or without STA were prepared by the co-precipitation method using 11.04 g manganese acetate tetrahydrate ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) reducing 4.74 g of potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) as synthesized through our previous paper [301]. For doping or structural modification, 0.789 g and 1.578 g of STA are respectively added as doping element in the solutions to obtain the 5% and 10% STA samples. The three enchantments to be analyzed are noted as follows:

- $\text{MnO}_2$  – 0 % STA:  $\text{MnO}_2$  sample without silico-tungstic acid (STA);
- $\text{MnO}_2$  – 5 % STA:  $\text{MnO}_2$  sample with 5 % silico-tungstic acid (STA);

- MnO<sub>2</sub> – 10 % STA: MnO<sub>2</sub> sample with 10 % silico-tungstic acid (STA);
- MnO<sub>2</sub> – 15 % STA: MnO<sub>2</sub> sample with 15 % silico-tungstic acid (STA);
- MnO<sub>2</sub> – 50 % STA: MnO<sub>2</sub> sample with 20 % silico-tungstic acid (STA).

### 6.2.2 X-ray diffraction (XRD)

The crystalline phase, the structure and the purity of the powders obtained after synthesis are determined by an X-ray diffractometer model D8 from the company Burker with a radiation source of the CuK $\alpha$  type, i.e. a wavelength of  $\lambda = 0.15406$  nm and an energy source  $E = 8.04867$  keV. The  $\theta/2$  geometry  $\theta$  is adopted with a sweep angular rate of  $0.02^\circ/\text{s}$  over a sweep range of  $5\text{--}80^\circ$  ( $2\theta$ ) and a pitch of  $0.02^\circ$ .

### 6.2.3 Surface analysis by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method

The BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), the porosity or pore size distribution (PSD) as well as the pore volume of the different samples were measured by the BET method. This analysis is performed using a Quantachrome AS1Win™ - Automated Gas Sorption Data analyzer. This equipment uses the data acquisition and calculation software called Acquisition and Reduction 0 cuum at 45 mbar and  $150^\circ\text{C}$  for 25 h initially before starting the measurements. Helium at 77 K between a pressure of  $10^{-3}$  and 100 kPa is used as adsorbent gas to produce the adsorption/desorption isotherms.

### 6.2.4 Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy

The surface topography and elemental composition of the various MnO<sub>2</sub> powders produced with or without STA are characterized using a scanning electron microscope (SEM). This is equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector for analyzing the elemental composition of the different samples with or without STA. Analyses are carried out with a JEOL thermal field emission SEM (FE-SEM) model JSM-7600F, operating with a probe current of between 0.1 pA and 200 nA, and an acceleration voltage of between 0.1 KV and 30 kV [29] [331] [344].

### 6.2.5 Preparation of MnO<sub>2</sub> electrodes with and without silico-tungstic acid (STA).

The working electrodes (WE) used for electrochemical measurements (CV and EIS) are prepared according to the same procedure as our previous article [301]. The various MnO<sub>2</sub> samples with or



without STA powder are used.

### **6.2.6 Infrared spectroscopy**

Following the preparation of the preparation of MnO<sub>2</sub> samples with or without STA, Infrared spectroscopy (FT-IR) analysis are carried out to confirm the structure and examine the surface functional groups of the various powders of the samples. These measurements are carried out using a PerkinElmer Spectrum 65 spectrophotometer, equipped with the ATR (ATenuated Reflexion) setup. IR spectra are recorded with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> over a range from 500 to 4,000 cm<sup>-1</sup> and 32 scans per spectrum.

### **6.2.7 Thermogravimetric analysis**

Thermogravimetric analyses (TGA) are carried out to study thermal stability, an important factor in energy storage devices. In addition, the water contents of the various powder samples are assessed, and the physico-chemical properties of the synthesized MnO<sub>2</sub> with or without STA are studied [194] [347] [349]. TGA analysis are carried out in a nitrogen gas atmosphere (N<sub>2</sub>) to provide an inert environment around the samples. The samples are first stabilized at a temperature of 30°C and then heated to a final temperature of 800 °C at a constant heating rate of 10 °C/min under a 110 ml/min nitrogen gas flow to ensure purging. PerkinElmer TGA 8000 thermogravimetric analyzer is used for TGA measurements. In addition, the TGA 8000 is equipped with a pump, which was operated during all analyses to ensure efficient purging of gases and products released during sample degradation.

### **6.2.8 Analysis by X-ray photoelectron spectroscopy**

The chemical composition and the oxidation state of each chemical element of the components of the various MnO<sub>2</sub> powder samples with and without STA are determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis [295] [296]. These XPS analysis also enable us to study the surface chemical composition through the determination of the binding energy of the elements. XPS measurements are performed with Thermo Fisher Scientific spectrometer, type VG ESCALAB 250Xi. This uses a monochromatic Al K $\alpha$  source with an energy of 14.7 kV and 14.9 mA to examine the surface composition of the samples.

### **6.2.9 Cyclic voltammetry measurements**

Cyclic voltammetry (CV) tests are carried out to determine the electrochemical behavior and estimate the specific capacitance of the various working electrodes (WE) made from MnO<sub>2</sub> with or without STA [301]. However, the electrochemical behavior of the five samples (MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA, MnO<sub>2</sub>-10% STA, MnO<sub>2</sub>-15 % STA and, MnO<sub>2</sub>-20 % STA) is studied in three aqueous solutions as electrolyte. All have a molarity of 0.5 and are respectively prepared by dissolving sulfuric acid (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sodium sulfate (0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and potassium sulfate (0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in deionized water. The latter is obtained using a Barnstead Digital Easypure UV; Compact Ultrapure Water System D7381 120V1 Phase water purifier. A three-electrode methods is used, with the cell consisting of a working electrode (WE) prepared from one of the MnO<sub>2</sub> samples, with or without STA, a reference electrode (ER) of the Ag/AgCl/(KCl saturated) type, with a standard potential of +0.196 V/ENH, and a platinum grid counter-electrode. Cycling tests are carried out at two scan rates (5 mV s<sup>-1</sup> and 10 mV s<sup>-1</sup>) over a voltage range of 0 to 0.9 volts. These measurements are applied to each of the different WEs in the three electrolyte solutions. Each MnO<sub>2</sub>-based WE with or without STA is tested in the three electrolyte solutions 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A VersaSTAT3 Potentiostat/Galvanostat and VersaStudio data acquisition software were used to carry out the experiments. The specific capacitance obtained for each MnO<sub>2</sub>-based WE with or without STA in each electrolyte solution was determined for analysis and comparison with other WE in other electrolytes. Chronopotential (CP) measurements were also carried out under the same conditions, at a current density of 10 mA for a 60-second charge/discharge cycle.

#### **6.2.10 Electrochemical impedance spectroscopy measurements**

Electrochemical performances such as charge transfer and ion diffusion phenomena for the different samples are studied using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. A three-electrode system is used to carry out the measurements, using an electrochemical cell comprising an Ag/AgCl/(KCl saturated) reference electrode (RE), a platinum grid counter-electrode (CE) and a working electrode (WE). The latter is made from MnO<sub>2</sub> samples with or without STA. EIS measurements are performed using a VersaSTAT3 Potentiostat/Galvanostat with a data acquisition computer running VersaStudio software. EIS measurements are performed in the frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz with an amplitude of 5 mV [314]. Each MnO<sub>2</sub>-based WE with or without STA is tested in the three electrolyte solutions 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 6.3 Results and discussion

### 6.3.1 X-ray diffraction analysis

The results of the XRD analyzes of MnO<sub>2</sub>-15 % STA, MnO<sub>2</sub>-15 % STA and, MnO<sub>2</sub>-20 % STA are illustrated in figure 6-1. For all curves large and obvious peaks are observed at  $2\theta = 37.3^\circ$  and  $66.2^\circ$ . These two diffraction angles correspond respectively to the MnO<sub>2</sub> crystal planes (111) and (005). In addition to the latter, other broad and less pronounced peaks also emerge at the angles  $2\theta = 12.2^\circ$  and  $25.2^\circ$  which correspond respectively to the (001) and (002) planes. Indeed, this whole series of peaks can be indexed to the crystallographic structure of the  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> phase (JCPDS card n° 80-1098) [80] [343] [345] [346] [347] [348]. Therefore, the results obtained remain consistent with the XRD models reported in the literature and this shows that the elaboration of MnO<sub>2</sub> was successful.

The broad peaks observed on the XRD patterns also suggest a weak crystalline structure of the obtained MnO<sub>2</sub>. Consequently, the three samples (a: MnO<sub>2</sub> – 0% STA, b: MnO<sub>2</sub> – 15% STA and c: MnO<sub>2</sub> – 20% STA) are amorphous in nature with small grain sizes. This is in agreement with previous results we obtained on samples based on MnO<sub>2</sub> – 5% STA and MnO<sub>2</sub> – 10% STA [348]. Moreover, the presence of elements other than  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and which would be linked to the modification by the addition of STA is not observed. A modification of the crystalline structure is not also observed through the XRD spectra, on the other hand, a slight increase in the height of the diffraction peaks is noted due to the presence of the STA, but does change with the STA concentrations [348].

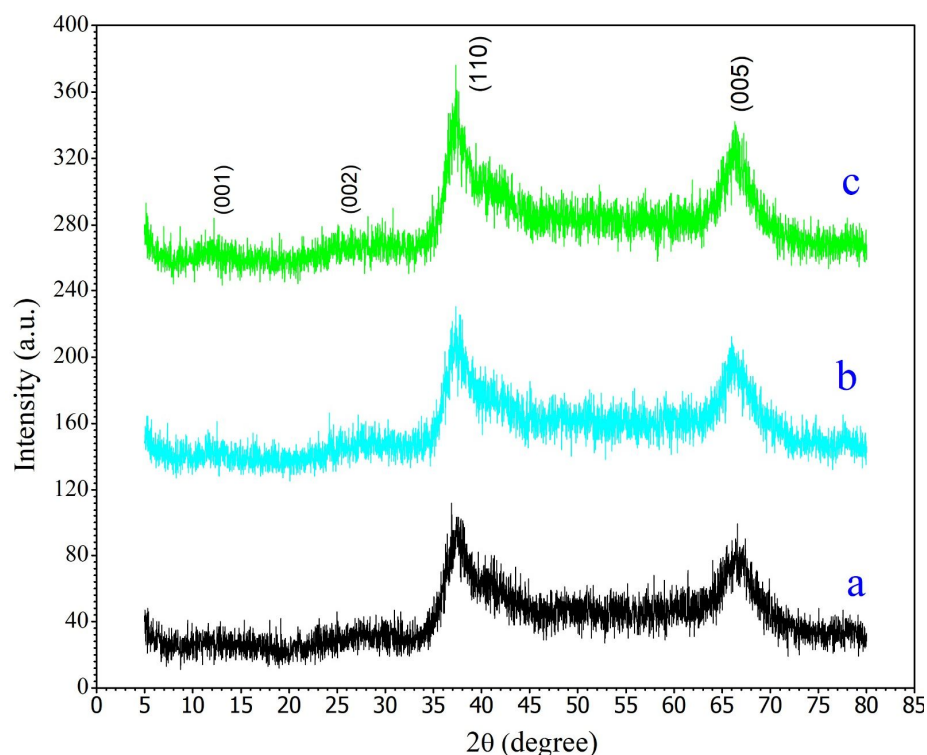


Figure 6-1 : XRD spectra of the different samples of MnO<sub>2</sub> with or without STA as synthesized (a: MnO<sub>2</sub> – 0% STA, b: MnO<sub>2</sub> – 15% STA and c: MnO<sub>2</sub> – 20% STA).

### 6.3.2 Surface characterisation based on BET (Brunauer-Emmett-Teller) method

The results of the adsorption-desorption analyzes are shown in figure 6-2. The adsorption/desorption isotherm curves of the three samples (figure 6-2 a, b and c) show type IV behavior and this refers to capillary condensation in the pores with a typically mesoporous structure according to the IUPAC classification [344] [280] [281] [282]. A strong increase in the volume of gas absorbed is noted from  $P/P_0$  greater than 0.5 for the sample of MnO<sub>2</sub> - 0% STA whereas this brisk variation is observed for the samples of MnO<sub>2</sub> - 15% STA and MnO<sub>2</sub> - 20% STA from  $P/P_0$  greater than 0.8. The different brutal increases observed according to the value of  $P/P_0$  indicates a good homogeneity as well as a small pore size for the different samples. This is often related to capillary condensation [283]. Indeed, the specific surface depends mainly on the structure of the pores or the adsorption-desorption [283] [350]. These figure 6-2 a, b and c show that the profile of the adsorption and desorption branches exhibit hysteresis loop in the relative pressure range of 0.5–0.90 with the appearance of a plateau on the branch adsorption for MnO<sub>2</sub> - 0% STA

and  $\text{MnO}_2$  - 5% samples. This indicates a purely mesoporous structure for these samples. Furthermore, the  $\text{MnO}_2$  - 15% STA and  $\text{MnO}_2$  - 20 % STA sample exhibits a much smaller hysteresis loop than that of the other  $\text{MnO}_2$  - 0% STA. This loop is observed in the relative pressure range above 0.80 without noting the appearance of any plateau in the adsorption branch. These different observations on the sample  $\text{MnO}_2$  - 15% STA and  $\text{MnO}_2$  - 20% STA refer to the formation of large mesoporous in the structure [77] [351]. Adsorption-desorption analyzes showed a mesoporous structure for all samples. This is in agreement of the previous results we obtained previously with  $\text{MnO}_2$  - 10% STA [348].

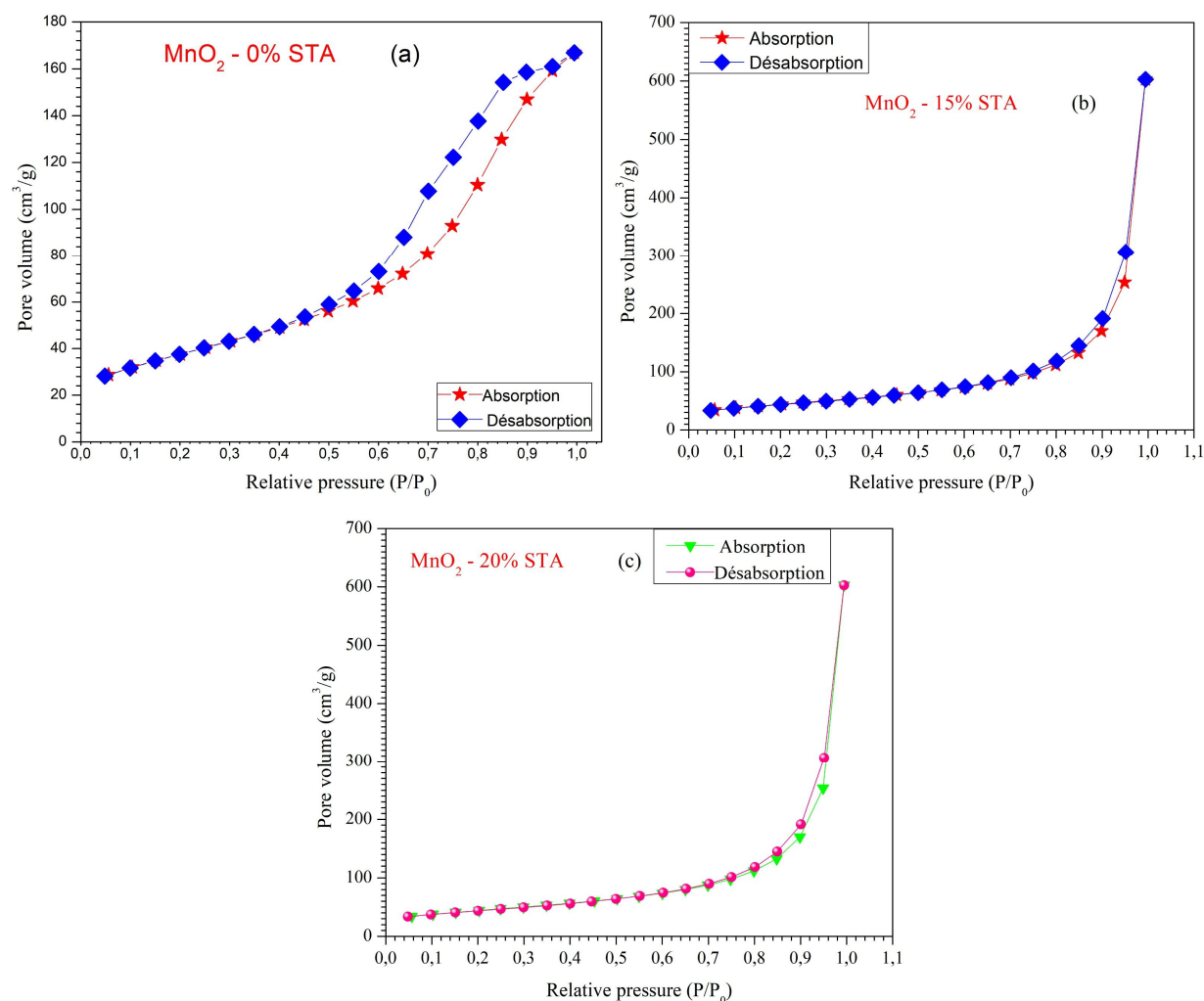


Figure 6-2: Adsorption-desorption isotherms with helium (He) gas (a)  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, (b)  $\text{MnO}_2$  - 15% STA and (c)  $\text{MnO}_2$  - 20% STA, the distribution of the pore size (d)  $\text{MnO}_2$  - 0% STA, (e)  $\text{MnO}_2$  - 5% STA and (f)  $\text{MnO}_2$  - 10% STA and the cumulative mesoporous volume.

Furthermore, the results obtained from these BET analyses, in particular the BET specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), the mesoporous volume, the average pore radius and finally the pore size distribution are summarized in table 6.1 for the different samples. These results show very large specific surface areas for samples modified with STA which are in comparison to those we obtained , elsewhere on  $\text{MnO}_2$  -5% STA ( $159.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and  $\text{MnO}_2$  -10% STA ( $153.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [348]. The deduced pore size distribution of the different samples is more or less uniform or multimodal, it is centered at 1.9 and 3.3 for  $\text{MnO}_2$  -0% STA, 1.6 and 3.9 for  $\text{MnO}_2$  -15% STA and finally 1.7 and 3.9 for  $\text{MnO}_2$  -20% STA. Moreover, a very large cumulative mesoporous volume is observed for the modified samples especially with the  $\text{MnO}_2$  -15% STA and  $\text{MnO}_2$  -20% STA. This is in agreement with the previous results obtained on  $\text{MnO}_2$  -10% STA[348]. Therefore, good accessibility of electroactive sites is expected on the samples modified with STA for surface faradaic reactions. From these results, an improvement in the specific capacity of the samples modified with STA can be also expected, since the BET surface area as well as the pore size distribution and the mesoporous volume are generally elements of direct correlation with the specific capacity. materials [352] [353].

Table 6.1: The BET surface area, pore volume and pore size of the samples

Empty Cell	$\text{MnO}_2$ -0% STA	$\text{MnO}_2$ -15% STA	$\text{MnO}_2$ -20% STA
<b>Specific surface (<math>\text{m}^2 \text{ g}^{-1}</math>)</b>	132.57	144.4	144.6
<b>Average pore radius (nm)</b>	3.28	6.25	6.20
<b>Cumulative mesoporous volume (<math>\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}</math>)</b>	0.26	0.80	0.85
<b>Pore size distribution (nm)</b>	1.9 and 3.3	1.6 and 3.9	1.7 and 3.9

### 6.3.3 Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy

SEM images of  $\text{MnO}_2$  nanoparticles synthesized with and without STA are shown in figure 6-3 (a-e). The addition of STA seems to have created local defects in the structure of  $\text{MnO}_2$  nanoparticles, which is conducive to electrolyte ion access to the surface of  $\text{MnO}_2$  with STA. Surface morphology and porosity play a major role in electrochemical performance. The map images in figure 6-3 (f-j) show a uniform distribution of elements and confirm the presence of tungsten (W) in samples with STA, with some areas richer than others figure 6-3 (l-o) illustrates the EDS spectra, with peaks representing the mass percentages of oxygen (O), manganese (Mn) and tungsten (W). Powders modified with STA reveal the presence of the element W in addition to Mn, O and K. Moreover, there is a residual amount of potassium (K) from the  $\text{KMnO}_4$  used as a reagent during sample synthesis. A systematic washing and rinsing is necessary to eliminate it as much as possible. The

mass percentages of each element are shown in figure 6-3 (l-o). In the following, we will use other analyses such as FT-IR, TGA and XPS to better identify the chemical composition and state of the elements of which they are composed.

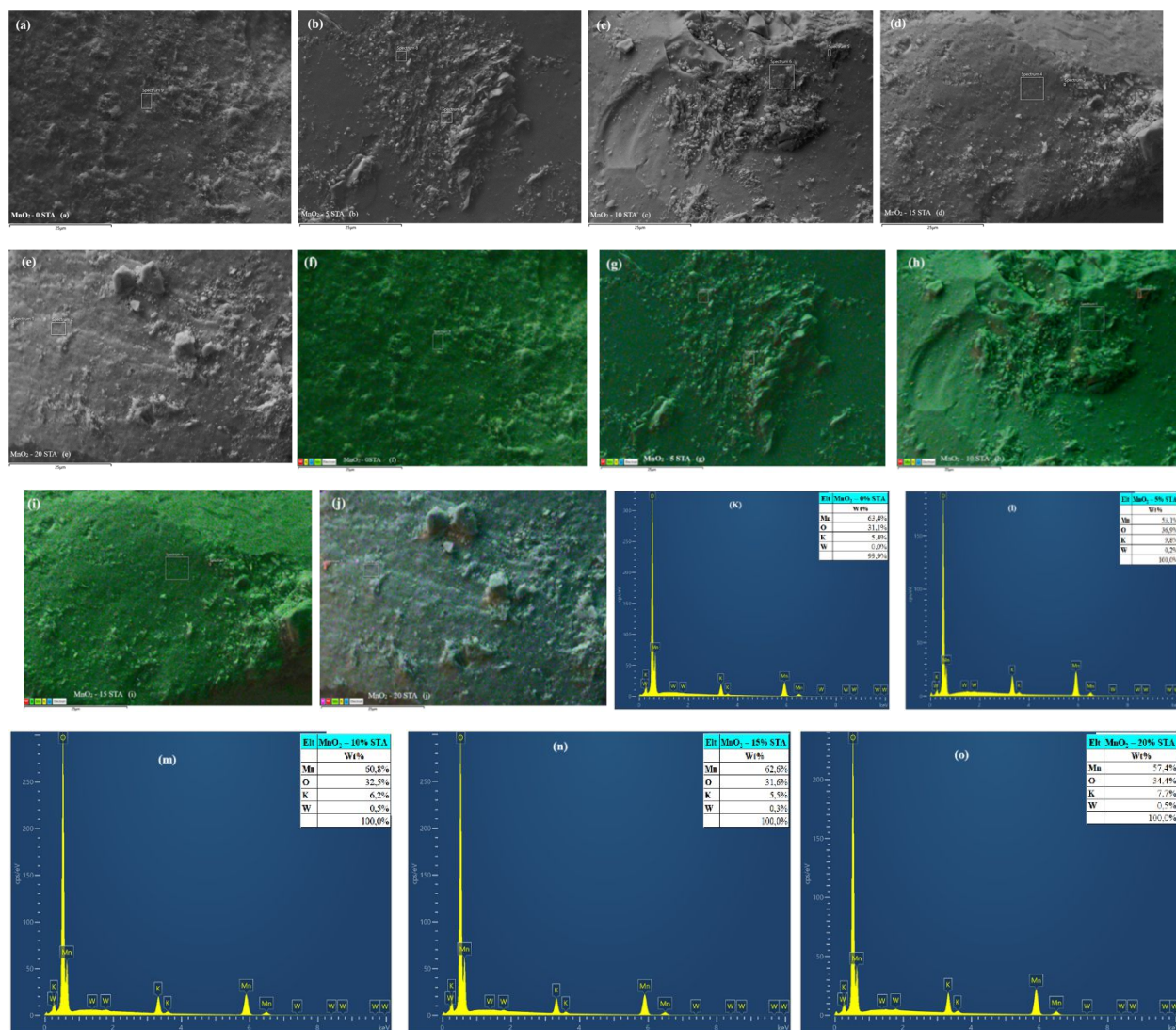


Figure 6-3: SEM images of  $\text{MnO}_2$  powders synthesized with and without STA: (a)  $\text{MnO}_2$  - 0 % STA ; (b)  $\text{MnO}_2$  - 5 % STA; (c)  $\text{MnO}_2$  - 10 % STA; (d)  $\text{MnO}_2$  - 15 % STA; (e)  $\text{MnO}_2$  - 20 % STA. Mapping de (f)  $\text{MnO}_2$  - 0 % STA; (g)  $\text{MnO}_2$  - 5 % STA; (h)  $\text{MnO}_2$  - 10 % STA; (i)  $\text{MnO}_2$  - 15 % STA; (j)  $\text{MnO}_2$  - 20 % STA. Spectre EDS de (k)  $\text{MnO}_2$  - 0 % STA; (l)  $\text{MnO}_2$  - 5 % STA; (m)  $\text{MnO}_2$  - 10 % STA; (n)  $\text{MnO}_2$  - 15 % STA; (o)  $\text{MnO}_2$  - 20 % STA.

### 6.3.4 Infrared spectroscopy

To investigate the purity of our different samples, we perform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis of the samples over a range from 500 to 4,000  $\text{cm}^{-1}$ . The FT-IR spectra of the various  $\text{MnO}_2$  samples prepared with and without STA are illustrated in figure 6-4-a. It shows absorption bands around: 3480, 2920, 2880, 2850, 1740, 1630, 1600, 1500, 1460, 1100, 715, 585 and 550  $\text{cm}^{-1}$ . The broad band noted around 3400 and the various peaks around 2800  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the H-O-H and O-H stretching vibration of the water at the sample surface and indicates the presence of hydroxyl groups throughout the various  $\text{MnO}_2$  samples prepared with or without STA. The curves show a broader OH-/H<sub>2</sub>O stretching peak for the sample modified with 10 % STA. As a result, it has a higher amount of OH-/H<sub>2</sub>O than the other samples (0 and 5 % STA). Weak peaks are observed between 1600 and 1100  $\text{cm}^{-1}$ , which may be associated with the contribution of O-H bending vibrations combined with Mn and W atoms for samples modified with STA [343] [348] [372]. In fact, these FT-IR analyses confirm that water is still present in the various  $\text{MnO}_2$  samples with and without STA. The water content is highest in the sample with 10 % STA, followed by that with 5 % STA, and finally the  $\text{MnO}_2$  without STA has the lowest water content compared with those modified with STA. Other measurements made on  $\text{MnO}_2$  -15% STA and  $\text{MnO}_2$  -20% STA samples indicate there is no significant increase of their water content in comparison to that of sample  $\text{MnO}_2$  -10% STA. For instance we do not have any consistent interpretation of the saturation of water content on these samples modified with STA. Admittedly, the specific capacity (SC) of a material is strongly related to the nanometric size of the samples, the specific surface area and the porosity of the material. On the other hand, the presence of water is generally conducive to enhance electrochemical activity, as the characteristic hydrated nature of STA-doped samples (5 % and 10 % STA) provides additional lattices for the passage of electrons and electrolyte ions [343] [348] [372] [373]. Consequently, the high performance of STA-modified samples can be attributed to their high water content, which plays a dominant role in electrochemical activity.

On the other hand, samples with 5 % and 10 % STA showed fainter, more pronounced bands than the unmodified sample. These peaks are at around 800 and 1030  $\text{cm}^{-1}$  and can be attributed to the stretching of W=O bonds on the surface. In addition, the peak at around 610  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibrations of O-W-O bonds and the latter characterizes  $\text{WO}_3$  type nanostructures [374]. The two strong, fairly pronounced IR bands and the shoulder between 500 and 750  $\text{cm}^{-1}$  refer to metal-oxygen bonds. In contrast, these peaks can be attributed to Mn-O bending vibrations



(550 and 585  $\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{MnO}_2$  nanoparticles [355] [331]. Even they are not shown here, the same trends were observed with  $\text{MnO}_2$  -15% STA and  $\text{MnO}_2$  -20% STA. Consequently,  $\text{MnO}_2$  samples with STA should have better electrochemical behaviors.

The absorption band around 960  $\text{cm}^{-1}$  is probably due to the bending vibration of Mn (III/IV)OH [202]. However, the STA-modified samples show a broad absorption between 700 and 1050  $\text{cm}^{-1}$  which may be associated with W-O-W stretching vibration, they originate from the corner-sharing mode [375] [376] [377]. The FT-IR analyses are in agreement with the SEM and EDS results of our previous article [301], as they confirm the presence of tungsten (W) atoms throughout the STA-modified samples. Therefore, based on these results, it is reasonable to assume that modifying  $\text{MnO}_2$  with STA improves its electrochemical performance the presence of tungsten oxide compound.

### 6.3.5 Thermogravimetric analysis

The various samples are subjected to thermogravimetric analysis (TGA) to assess chemical decomposition and thermal stability. The latter are important factors for electrode materials intended for energy storage devices. Indeed, figure 6-4-b shows an illustration of TGA results in a neutral atmosphere with nitrogen ( $\text{N}_2$ ) flow for the different  $\text{MnO}_2$  samples with and without STA. However, the first step of figure 6-4-b shows a continuous weight loss at temperatures below 220  $^{\circ}\text{C}$  for the  $\text{MnO}_2$  samples without and with 5% STA and below 240 $^{\circ}\text{C}$  for the sample with 10 % STA. This mass loss is evaluated at 11.55 % for the  $\text{MnO}_2$  samples with 0% and STA, whereas the sample modified with 10% STA records a weight loss of 10.95% which is consistent to the weight loss of  $\text{MnO}_2$  -15% STA (11.05%) and  $\text{MnO}_2$  -20% STA.(11,10%). This mass loss could be attributed to the dehydration of the physically adsorbed water or loss of moisture content. The non significant variation of the mass loss modified samples with 10% STA, 15% of STA and 20% of STA might support the idea of dehydration of adsorbed water at the surface of the samples. This phenomenon indicates a process of elimination of water molecules adsorbed on the surface of particles in the samples analyzed. Samples modified with STA show a higher water content, particularly those with 10 % STA according to TGA analyses. This water content increases from  $\text{MnO}_2$ -0%(the lowest hydration) to  $\text{MnO}_2$ -5% and  $\text{MnO}_2$ -10%(the highest hydration). It decreases for  $\text{MnO}_2$ -15% and  $\text{MnO}_2$ -20% , The characteristic hydrated nature of  $\text{MnO}_2$  with STA provides additional networks for the passage of electrons and ionic species from the electrolyte.

Consequently, structural modification of  $\text{MnO}_2$  with STA enhances electrochemical activity [372] [64] [148].

However, an increase in temperature to around 450 °C and 470 °C, depending on the sample, also leads to a second step indicating a small weight loss due to the elimination of oxygen-bearing functional groups, the loss of organic reagents and oxygen from the  $\text{MnO}_2$  lattice with or without STA. These observed weight losses are 3.61 %, 2.96 % and 2.92 % respectively for samples with 0 %, 5 % and 10 % STA. At temperatures above 250 °C, the weight loss of samples with STA, particularly those with 10% STA ( $\text{MnO}_2$ -10 % STA), decreases compared to  $\text{MnO}_2$  without STA ( $\text{MnO}_2$ -0 % STA), due to the structural modification caused by the STA reaction. Moreover, at around 470 °C, one of the structural and phase transitions is observed, resulting in the transformation of amorphous  $\text{MnO}_2$  into crystalline  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [(Mn (IV) to Mn (III))] [304]. Moreover, the derivative of the curves or the DSC graph shows a weak peak at around 450 °C. This is a consequence of the slight increase in mass observed in this temperature range, before a further decrease in mass at temperatures above 730 °C [349] [378] [116]. In fact, the few oxygen residues released and not fully purged by the purge gases may be at the origin of the oxidation reaction, and to mitigate this reaction the purge system pump is switched on. A slight decrease in mass is always observed on the anhydrous compound of all samples up to around 800 °C. This can be attributed to the progressive reduction of Mn ions from  $\text{Mn}^{4+}$  to  $\text{Mn}^{3+}$ , between 450 and 800 °C and the reduction of part of  $\text{Mn}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  from 800 °C onwards due to the evolution of oxygen in the sample [379]. It should also be noted that STA-modified samples, in particularly the 10 % sample, show less mass loss during any heating process. This can be attributed to a much higher quantity of metallic elements due to the presence of tungsten (W) in addition to manganese (Mn). Therefore, because of these results, it is reasonable to assume that modification of the crystalline structure could contribute to improved electrochemical performance due to the presence of two types of metal oxides, even if the quantities or oxidation state are not yet known.

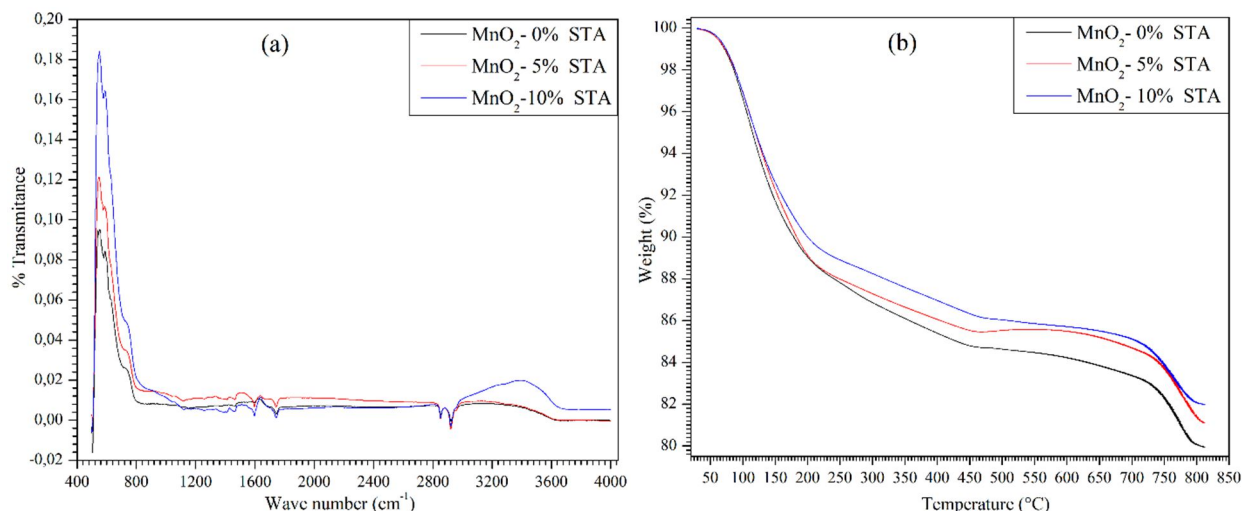


Figure 6-4: (a) Curves of infrared spectroscopy (FT-IR) spectra and (b) curves of thermogravimetric analysis (TGA) of different MnO<sub>2</sub> samples with and without STA (MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>-10% STA).

### 6.3.6 X-ray photoelectron spectroscopy

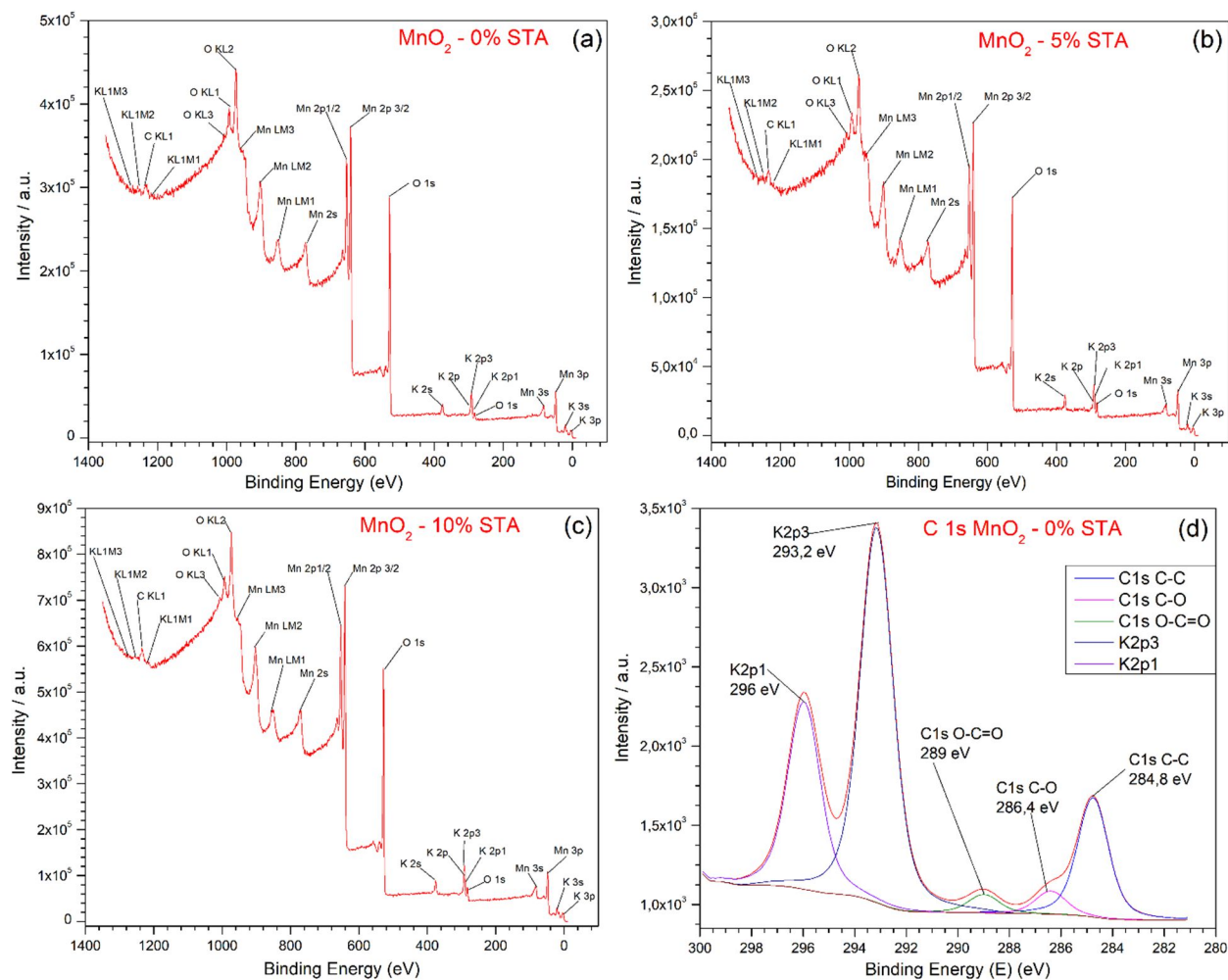
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is an excellent characterization technique for determining the oxidation state of transition metal elements and the relative chemical composition of materials [380]. Indeed, the XPS analyses carried out have provided additional information on the electronic state of the elements, as well as the chemical composition of the various MnO<sub>2</sub> samples with or without STA as synthesized. The wide-scan XPS spectra of the MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>-10% STA samples are shown in figure 6-5 (a, b and c). The curves show several spectra such as C 1s, K 2p, O 1s, Mn 2p, Mn 3p, Mn 2s and W 4f. On the other hand, the different XPS curves reveal the presence of different chemical elements such as, Mn, K, O, C and W depending on whether the MnO<sub>2</sub> sample is with or without STA. Furthermore, the element W is only detected in samples modified with STA. Furthermore, the high-resolution spectra for certain energy levels such as C 1s, Mn 2p, O 1s and W 4f of the different oxides prepared with or without STA are shown in figure 6-5 (d to n).

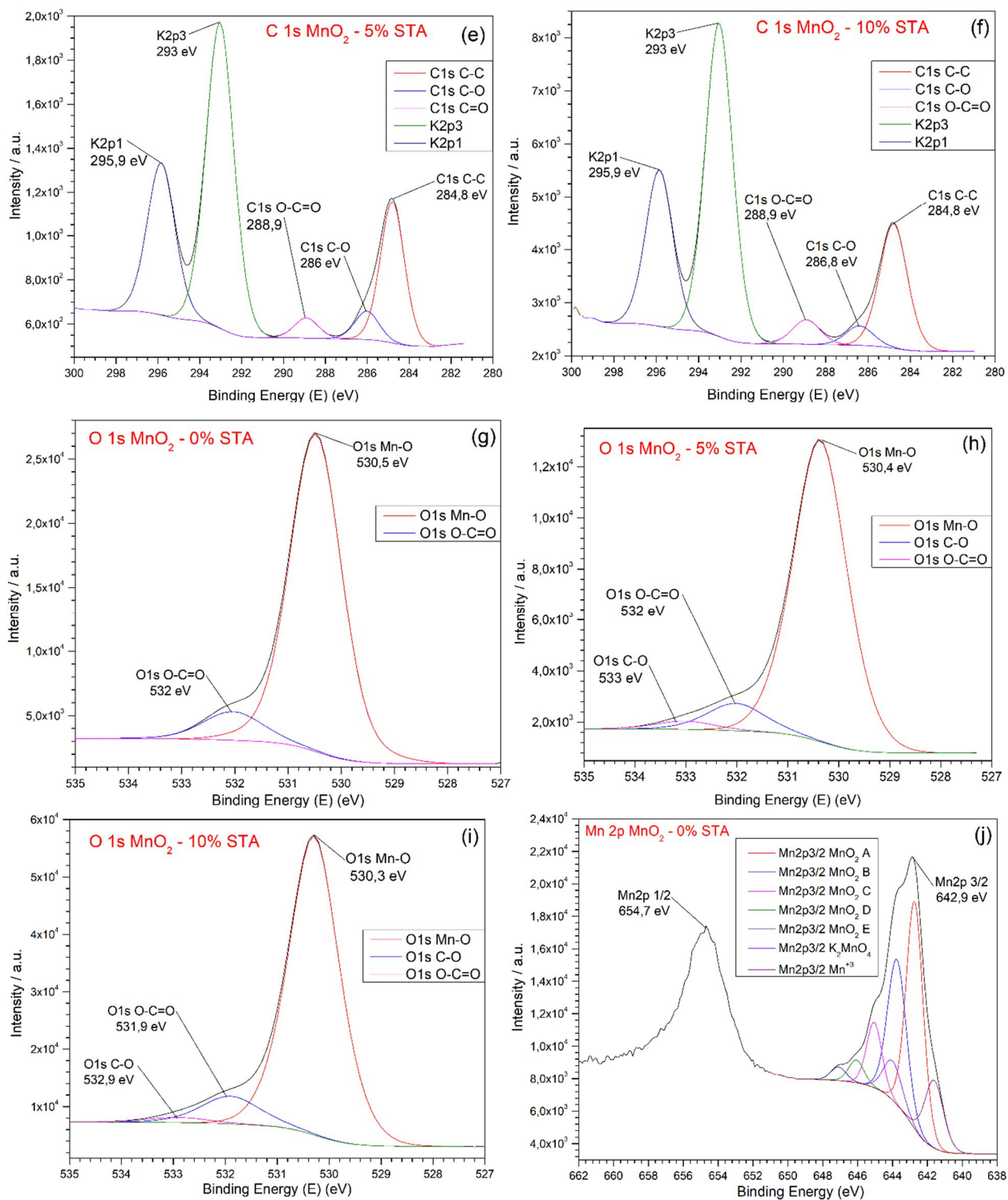
However, the high-resolution spectrum of C 1s (figure 6-5 d, e and f) shows peaks at around 284.8, 286.8 and 288.9 eV and these correspond to the C-C, C-O and O-C=O bond energy respectively. The chemical element C is an impurity that may be present in air or from the reactants, or from impurity such as manganese acetate tetrahydrate (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Mn.4H<sub>2</sub>O). In contrast, the high-resolution O 1s spectrum 23 (figure 6-5 g, h and i) reveals peaks at 530.5 and 531.9. The latter are

associated with the presence of oxygen. For example, the O 1s peak observed at around 530.5 eV is attributed to oxygen bonded to manganese (Mn-O), while the peak at around 531.9 eV characterizes O-C=O bonding. We should also note the presence of a third peak which is only observed for samples modified with STA. This peak is around 533 eV, and is attributed to the C-O bond [192] [348] [381]. figure 6-5 (j, k and l) give graphical illustrations of high-resolution Mn 2p spectra, showing peaks relating to the chemical element Mn. For example, the Mn 2p spectrum reveals a doublet corresponding to the Mn 2p 3/2 and Mn 2p 1/2 orbitals, attributed to peaks at around 642.8 and 654.7 eV respectively, i.e. a spin energy separation of 11.9 eV. Three peaks at 641.6, 642.7 and 643.7 eV were deconvoluted from the Mn 2p 3/2 orbital, which can be attributed to Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> respectively. These results suggest that the chemical state of manganese has changed from Mn<sup>2+</sup> to Mn<sup>4+</sup>. As a result, an oxidation state of +4 is obtained for the element Mn, leading to the formation of MnO<sub>2</sub>. Indeed, these findings and observations further confirm the presence of MnO<sub>2</sub> in the various samples [381] [382] [383] [380] [348]. The ratio between the atomic percentages of the elements Mn and O is 1/2 according to the results of the XPS analyses. This once again attests to the successful synthesis of manganese oxide (MnO<sub>2</sub>), and these results are in perfect agreement with the XRD results obtained in our previous article [301]. For information, the quantities in atomic percentages of the various chemical elements in the samples are summarized in table 6.2.

Furthermore, several of the above spectra show the presence of potassium (K) through different MnO<sub>2</sub> samples as synthesized thanks to the different peaks K 2p<sub>1</sub> (296 eV) and K 2p<sub>3</sub> (293 eV). The chemical element K is considered as an impurity originating from the reagents, for example potassium permanganate (K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>). In addition, the various spectra presented below figure 6-5 (m and n) reveal high-resolution spectra of W 4f. The latter can be attributed to the characteristic peaks W 4f 7/2 and W 4f 5/2, associated with binding energies of 35.4 and 37.3 eV respectively. These results confirm the existence of the tungstic element (W) with an oxidation state of W<sup>6+</sup>, proving the formation and incorporation of tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) in the various modified samples [384] [385] [386] [387]. These different peaks related to W confirm the presence of W, and indicate that it has been incorporated into manganese oxide, giving a mixed oxide (Mn/W) composed of two transition metals. However, we can conclude that the XPS analyses validate the FT-IR results as well as those of the scanning electron microscopy (SEM) performed in our previous article [301], as the presence of the element tungsten (W) in the STA-modified samples was revealed. In

addition, the XPS analyses also show the oxidation state of the various compounds. Tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) exhibits excellent electrochemical stability and high electronic conductivity ( $10^{-6}$  to  $10$  S/cm) compared with  $\text{MnO}_2$  ( $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ). Consequently, the formation of a hybrid material with  $\text{MnO}_2/\text{WO}_3$  can reveal excellent electrochemical properties [117] for electrochemical capacitor applications.





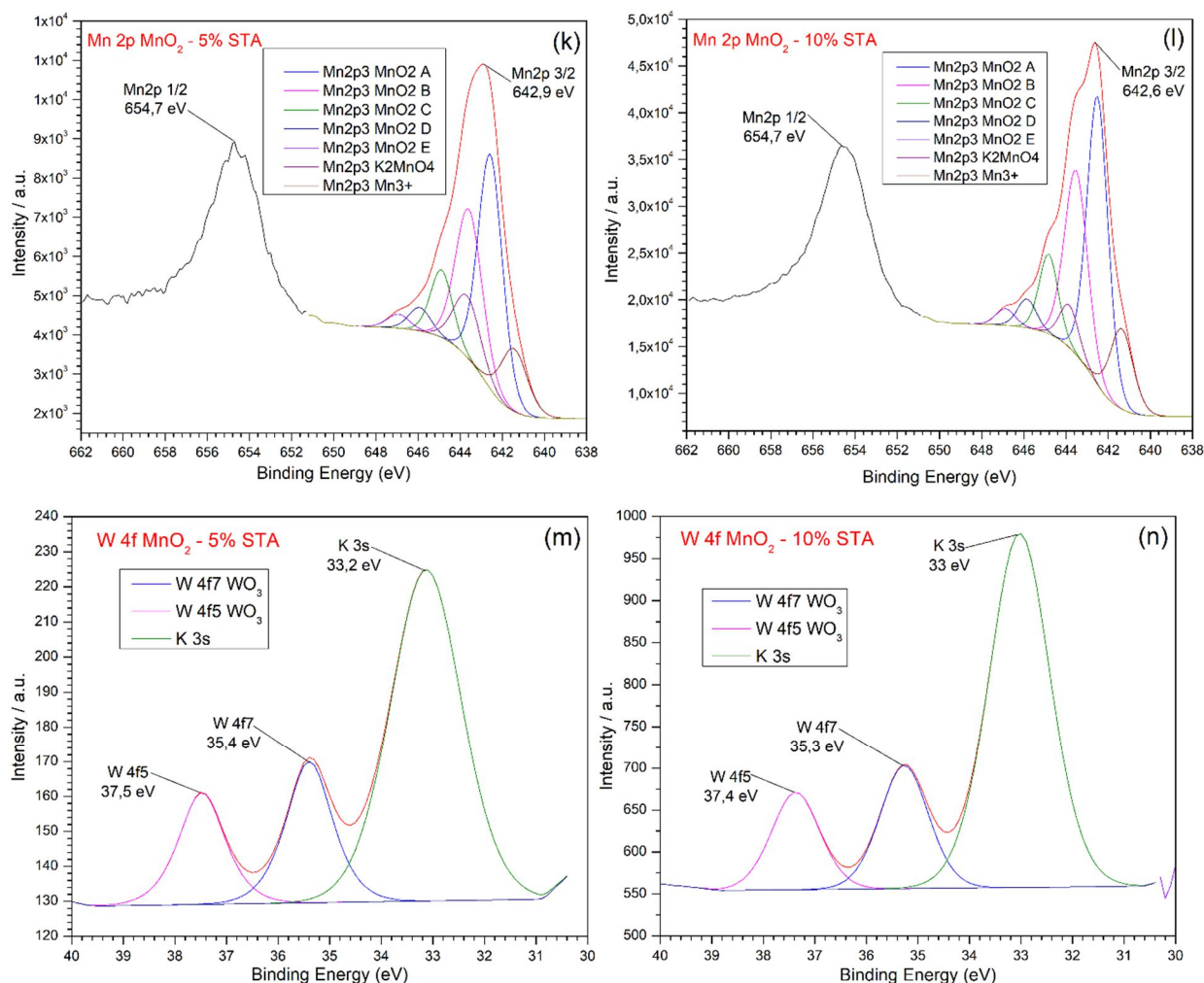


Figure 6-5: XPS spectra of MnO<sub>2</sub> powders synthesized with and without STA; broad spectra: (a) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (b) MnO<sub>2</sub>-5 % STA and (c) MnO<sub>2</sub> - 10% STA); C 1s spectra: (d) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (e) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (f) MnO<sub>2</sub>-10% STA); O 1s spectra: (g) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (h) MnO<sub>2</sub> - 5% STA and (i) MnO<sub>2</sub>-10% STA); spectra Mn 2p: (j) MnO<sub>2</sub>-0% STA, (k) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (l) MnO<sub>2</sub>-10% STA); spectra W 4f: (m) MnO<sub>2</sub>-5% STA and (n) MnO<sub>2</sub> - 10% STA)).

Table 6.2: Atomic percentages of the chemical composition of the various samples.

Designation	MnO <sub>2</sub> - 0% STA	MnO <sub>2</sub> - 5% STA	MnO <sub>2</sub> - 10% STA
W4f7 WO <sub>3</sub>		0,1	0,1
C1s C-C	5,8	7,8	7,9
C1s C-O	1,1	1,6	1,2
C1s O-C=O	0,9	1,1	1,6
K2p3	6,3	6,4	6,4
O1s Mn-O	52,4	49,8	49,9
O1s O-C=O	5,5	4,9	5,4
O1s C-O		1,5	1
Mn2p3 Mn <sup>3+</sup>	3,5	2,9	3,3
Mn2p3 MnO <sub>2</sub> A	10,7	10	10,3
Mn2p3 MnO <sub>2</sub> B	7,5	7	7,3
Mn2p3 K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	2	2,9	1,4
Mn2p3 MnO <sub>2</sub> C	2,8	2,6	2,7
Mn2p3 MnO <sub>2</sub> D	1	0,9	0,9
Mn2p3 MnO <sub>2</sub> E	0,6	0,5	0,6

### 6.3.7 Cyclic voltammetry tests

Cyclic voltammetry (CV) is one of several methods used to study the electrochemical behavior of different MnO<sub>2</sub> samples with or without STA. CV measurements are carried out in three different aqueous electrolyte solutions (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), each with a molarity of 0.5 mol/liter. The influence of the electrolyte on the electrochemical performance of different MnO<sub>2</sub> samples with or without STA is studied, depending on the nature of the cationic species (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and H<sup>+</sup>) in solution. The charge storage mechanism in the different WEs (MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA, MnO<sub>2</sub>-10 % STA, MnO<sub>2</sub>-15 % STA and MnO<sub>2</sub>-20 % STA) involves faradic reactions. These give rise to adsorption/desorption of electrolyte ions (C<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) on the surface and in the crystalline structure of MnO<sub>2</sub> samples with or without STA. The electrochemical reaction at the electrode/electrolyte interface is illustrated by the following equation 6-1 [305] [27] [192]:



The CV test results are shown in the various curves in figure 6-6. However, the three electrodes respectively made from MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA, MnO<sub>2</sub>-10% STA, MnO<sub>2</sub>-15% STA and MnO<sub>2</sub>-20% STA were used as WE. CV experiments are performed with scan rates of 5 mV s<sup>-1</sup> and



10 mV s<sup>-1</sup> over a potential range of 0 to 0.9 volt in each of the following electrolyte solutions: 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In contrast, the various CV curves (figure 6-6 a, b, c, d and e) reveal a pseudo-capacitive behavior, as they show a mirror-like symmetrical shape between the anodic and cathodic parts. The geometry is roughly rectangular for all CV curves of each WE tested in the three electrolyte solutions. This rectangular shape with symmetry about the abscissa axis ( $I = 0$ ) demonstrates good diffusion of ionic species in the WE active material. It also attests to excellent capacitive behavior, high reversibility and the fact that potential change does not affect  $C_s$  too much. On the other hand, the absence of a peak over the full cycle in some curves indicates that charge/discharge takes place at an almost constant rate [388]. On the other hand, electrodes based on MnO<sub>2</sub>-15% STA and MnO<sub>2</sub>-20% STA show less capacitive behavior, with poor diffusion compared to other samples. Electrodes based on MnO<sub>2</sub>-15 % STA and MnO<sub>2</sub>-20 % STA show much steeper slopes, particularly in the 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes. Moreover, the slope is greater with a scan speed of 10 mV/s. This shows that the transfer resistances of these two electrodes are higher than those of the others, and may therefore be less effective. Consequently, the effect of STA on the electrochemical performance of MnO<sub>2</sub> reaches its optimum at around 10% STA doping. Indeed, the specific capacity ( $C_s$  in F/g) and energy density ( $E_s$  in Wh/g) of each of the WE<sub>s</sub> tested can be respectively calculated from the CV curves using the equations (6-2 and 6-3) set out below [354] [355] [356] [357] [305] :

$$C_s = \frac{1}{\Delta V \times m} \int I dt = \frac{Q}{\Delta V \times m} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad 6-2$$

$$E_s = \frac{1}{2} C_s \Delta V^2 \quad 6-3$$

***Q** represents the instantaneous anode charge, **I** the discharge/charge current, **t** is the discharge or charge time of a cycle,  $\Delta V$  (0.9 Volt) the range of sweep potentials and **m** the mass of active material used to manufacture the working electrode in grams.*

Figure 6-6 (a and b) show that the three WEs made respectively from MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5 % STA, MnO<sub>2</sub>-10 % STA, MnO<sub>2</sub>-15% STA and MnO<sub>2</sub>-20% STA give a higher current response in the acidic medium. In fact, the rectangles associated with the 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte have a

larger surface area, and a larger CV curve surface refers to a higher Cs [319]. Higher anodic and cathodic current densities are the consequence of an excellent transfer of electronic and ionic charges, so a better storage of these charges is obtained. Consequently, the 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte exhibits higher Cs for both scan speeds (5 mV s<sup>-1</sup> and 10 mV s<sup>-1</sup>) [388].

Furthermore, the excellent electrochemical performance revealed by cycling in the 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte can be attributed on the one hand to the good ionic conductivity of H<sup>+</sup> cations (349.65x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> S/mol at 25 °C). Moreover, the latter is significantly higher than that of K<sup>+</sup> ions (73.48 x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> S/mol at 25 °C), as well as the conductivity of Na<sup>+</sup> ions (50.08 x10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup> S/mol at 25 °C) [389]. On the other hand, the small size of hydrated H<sup>+</sup> ions (2.80 Å) compared to K<sup>+</sup> ions (3.31 Å) and Na<sup>+</sup> ions (3.58 Å) is very favorable to the diffusion of electrolytic cations from the surface to the mesoporous structure of MnO<sub>2</sub> with or without STA. In addition, H<sup>+</sup> ions also have a very high diffusion coefficient (9.311x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s at 25 °C), which is around seven times greater than that of Na<sup>+</sup> ions (1.334 x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s). The diffusion coefficient of K<sup>+</sup> ions is estimated at (1.957x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s at 25°C) and therefore H<sup>+</sup> diffuses faster than K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions [389] [390]. The crystalline ion sizes of H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> are estimated at 1.15 Å, 1.33 Å and 0.95 Å respectively, and consequently, a substantial difference is observed between the size of hydrated ions and that of crystalline sphere radii, particularly that of Na<sup>+</sup> with an increase~ 3.77 times [194] [49]. It should also be noted that H<sup>+</sup> ions have a high mobility in water (36.24×10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> s/V) compared with K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions, whose mobilities are estimated at 7.6×10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V and 5.2×10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V respectively. Due to the different properties mentioned above, the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte containing non-metallic ions (H<sup>+</sup>) has a higher Cs due to its high ionic conductivity, resulting in rapid charge transfer and good adsorption/desorption, or better accessibility of electrolyte ions to the electrode surface for excellent proton diffusion. However, the electrodes showed a higher Cs in the 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte for the various reasons mentioned above. On the other hand, H<sup>+</sup> ions showed lower cyclic reversibility during charge/discharge as observed through the curves of figure 6-6 (a and c) with deformed rectangular shapes [357]. Slight deformations in the cathodic (0.35 and 0.55 Volt) and anodic (0.2 and 0.32 Volt) zones are observed on the CV curves associated with the electrolyte containing H<sup>+</sup> species due to the redox reactions occurring during cycling. Current density and Cs are highest with the 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, followed by 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. For example, S. C. Pang and al. reported similar results with MnO<sub>2</sub> developing capacities of 325 and 308 F/g respectively associated with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes [357].

However, the 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte provides the lowest Cs nevertheless, it seems to give a better pseudocapacitive behavior with the different samples, as figure 6-6 (e) shows curves with a more perfect rectangular shape compared to the CV curves associated with the other electrolytes. As a result, electrodes with or without STA are considered to have better reversibility in the presence of K<sup>+</sup> cations.

Furthermore, the various curves in figure 6-6 (c, d and e) confirm that the STA-modified samples, in particular the 10% STA sample (MnO<sub>2</sub>-10% STA), give the best electrochemical activity with higher Cs than other samples such as MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA, MnO<sub>2</sub>-15% STA and MnO<sub>2</sub>-20% STA. Furthermore, the SEM and BET results from our previous article [301] are in agreement with those of the CV measurements. For example, a smaller grain size and larger specific surface area of the active electrode material, as well as the small size of the electrolyte ions, contribute favorably to the higher Cs. To this end, samples with 10 % STA (MnO<sub>2</sub>-10% STA) have higher Cs. In addition to the high specific surface area, large volume or porosity and morphology, the synergy between MnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> should also be highlighted, as WO<sub>3</sub> is one of the nanocomposites of MnO<sub>2</sub> modified with STA, as confirmed by XPS analyses. Moreover, large specific surface area and high penetrability of STA-doped samples can be attributed to the presence of WO<sub>3</sub>. The hexagonal shape of WO<sub>3</sub>, and the existence of large tunnels in its structure, give it a large number of interstitial sites for cation intercalation, and consequently the accessibility of active sites in electrode materials to electrolytic ions is enhanced [249].

The structural configuration of WO<sub>3</sub> is highly advantageous for electrolytic ion absorption/desorption phenomena, resulting in improved diffusion at the electrode/electrolyte interface and excellent pseudocapacitive behavior. In fact, the various advantages of WO<sub>3</sub> can lead to improved ion diffusion due to the existence of several types of transport channels associated with the gaps created by any oxygen deficiency. On the other hand, WO<sub>3</sub> is a transition metal oxide with excellent conductivity and a stable microstructure, guaranteeing enhanced chemical and structural stability [249].

These results confirm the synergistic effect between the two transition metal oxides (MnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>), which improves the electrochemical performance of STA-doped samples, particularly their Cs. This can be explained by the rapid charge transfer or the electron transport at their respective electrode/electrolyte interfaces, due to good adsorption/desorption and improved accessibility of

electrolyte ions to the nanocomposite surface of STA-modified samples. This is in agreement to the results of the work of Shih-Yu Huang and al. which showed that electrodes based on graphene/MnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (G/MnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>), graphene/MnO<sub>2</sub> (G/MnO<sub>2</sub>) and pure graphene (G) exhibited a Cs estimated of 620 F. g<sup>-1</sup>, 421 F g<sup>-1</sup> and 189 F g<sup>-1</sup> respectively. The Cs of the composite electrode with G/MnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> is much higher, at 45% compared with the G/MnO<sub>2</sub> electrode, and 200% compared with that made with pure graphene [391]. From the curves in figure 6-6, it can be seen that increasing the scan rate results in a decrease in specific capacitance (SC) caused by activation polarization and concentration polarization at high scan rates, whatever the electrolyte type. This is because electrolyte cations have sufficient time to diffuse into the pores of the electrode's active material at low scan rates. On the other hand, it is not possible to achieve better diffusion of ions into the porous structure of the electrode at high scan rates. As a result, part of the surface remains inaccessible for the ions and the electrode's active surface area decreases [388] [358] [392] [360]. The effect of the electrolyte composition on the performance of manganese oxide modified or not with various concentrations of STA for supercapacitors performances are studies. Electrolytes based on sulfuric acid, sodium sulfate or potassium sulfate are used (table 6.3).

For the various electrolytes, curves of figure 6-7 (a, b and c) and table 6.4 show respectively in histogram form and values the different specific capacitance, energy density and the percentage of the increase in specific capacitance of samples with STA (MnO<sub>2</sub>-5 % STA and MnO<sub>2</sub>-10 % STA, MnO<sub>2</sub>-15 % STA and MnO<sub>2</sub>-20 % STA) compared to that without STA (pure MnO<sub>2</sub>). For example, the highest specific capacity is obtained in the presence of cationic species H<sup>+</sup>, notably with samples containing 10% STA (MnO<sub>2</sub>-10% STA). This is estimated at 913.75 F/g at a scan speed of 5 mV/s in the 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ionic solution, an increase of over 134% compared with pure MnO<sub>2</sub> (MnO<sub>2</sub>-0% STA). MnO<sub>2</sub> with 10% STA shows an increase of 89% and 20% respectively with the 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes compared with MnO<sub>2</sub> without STA (MnO<sub>2</sub>-0% STA). In particular,

Table 6.4 gives a summary of the various specific capacitance values determined from the CV curves. However, the specific capacitance of the MnO<sub>2</sub>-10% STA sample in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is 186% higher than that in 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and 61 % higher than that in 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at a cycling speed of 5 mV/s. However, despite the high specific capacitances that MnO<sub>2</sub>-based electrodes can develop with or without STA in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, stability can be a

limiting factor, as we observe very premature dissolution of the electrodes. This instability is explained by the Pourbaix or potential-pH diagram for  $\text{MnO}_2$  [348]. This diagramme shows that.

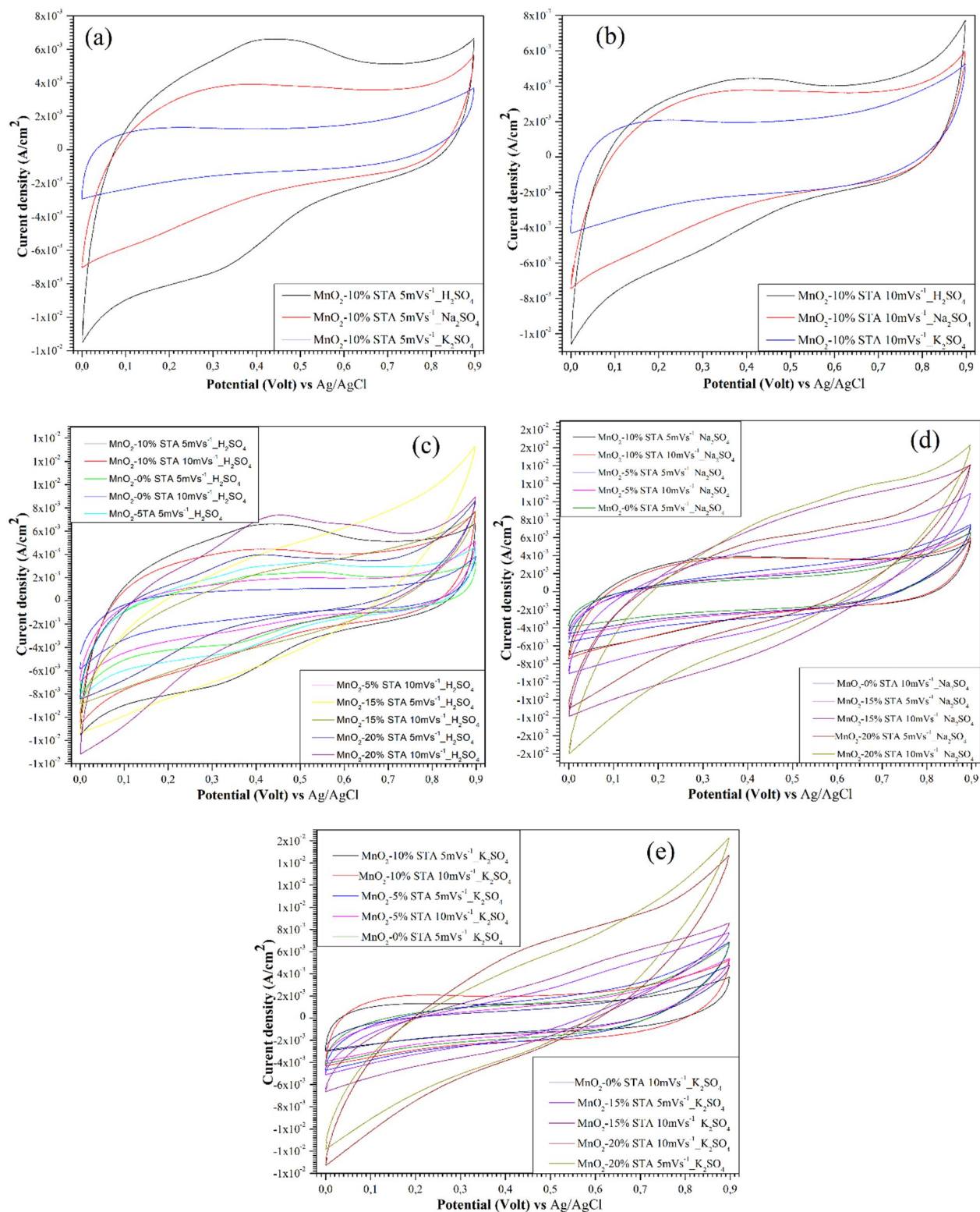


Figure 6-6: Cyclic voltammetry (CV) curves in the different electrolytes to assess the effect of the nature of the ionic species at different scan speeds (5 and 10 mV/s): (a) CV curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA at 5 mV/s; (b) CV curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA at 10 mV/s; (c) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 5mV/s and 10 mV/s; (d) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5mV/s and 10 mV/s and (e) CV curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5mV/s and 10 mV/m..

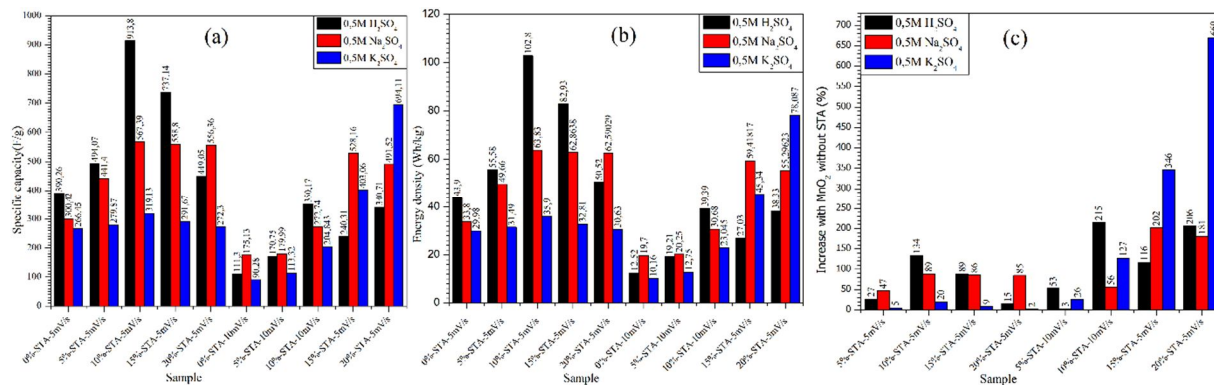


Figure 6-7: Histogram curves: (a) specific capacitance values; (b) energy density values and (c) percentage increase in specific capacitance of MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>-10% STA samples versus MnO<sub>2</sub>-0% STA depending on the nature of the electrolyte.

Table 6.3: Properties of various aqueous electrolytes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [194] [49] [389] [390]

Electrolytic	Ionic conductivity (m <sup>2</sup> S/mol) à 25 °C	Cristalline ion size (Å)	Hydrated ion size (Å)	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /s) à 25 °C	Mobility in water (m <sup>2</sup> s/V)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	349.65x10 <sup>-4</sup>	1.15	2.8	9.311x10 <sup>-5</sup>	36.24×10 <sup>-8</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.08 x10 <sup>-4</sup>	0.95	3.58	1.334 x10 <sup>-5</sup>	5.2×10 <sup>-8</sup>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	73.48 x10 <sup>-4</sup>	1.33	3.31	1.957x10 <sup>-5</sup>	7.6×10 <sup>-8</sup>

In acid medium, the stability of MnO<sub>2</sub> is limited. Accordingly, the performances of the electrodes using other electrolytes are discussed. In acid (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) medium, the best specific capacity is obtained with the cycling speed of 10 mV/s with the electrode MnO<sub>2</sub>-20% STA) (694.11 F/g).

**For 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte, the specific capacitance increases in the following order depending of the sweep rate.** For a cycling speed of 5mV/s it is: (MnO<sub>2</sub> (342.42 F/g) ≤ MnO<sub>2</sub>-5 % STA 441.40 F/g) ≤ MnO<sub>2</sub>-20% STA (556.36 F/g) ≤ MnO<sub>2</sub>-15 % STA (558.79 F/g ≤ MnO<sub>2</sub>-10 % STA,) (567.39 F/g). For a cycling speed of 10 mv/s it is:

( $\text{MnO}_2$  (175.16 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -5% STA (179.87 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -10 % STA (272.74 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -20 % STA (491.52 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -15% STA (528.16 F/g). The maximum specific capacity is obtained with the cycling speed of 5 mV/s with  $\text{MnO}_2$ -10 % STA,) (567.39 F/g).

**For 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolyte, the specific capacitance increases in the following order depending of the sweep rate.** For a of 5mV/s it is: ( $\text{MnO}_2$  (266.45 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -20% STA (272.30 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -5% STA (279.87 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -15% STA (191.67 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -10% STA) (319.13 F/g)

For a sweep rate of 10 mV/s it is: ( $\text{MnO}_2$  (90.28 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -5% STA (113.32 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -10% STA (204.84 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -15% STA (403.07 F/g)  $\leq$   $\text{MnO}_2$ -20% STA,) (694.11 F/g)

These results indicate that for cycling speed of 5 mV/s the utilisation of the electrolyte based on **0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  the best specific capacity is obtained for  $\text{MnO}_2$ -10% STA,) (567.39 F/g) and  $\text{MnO}_2$ -10% STA) (319.13 F/g), respectively. These results also indicate that for cycling speed of 10 mV/s the utilisation of the electrolyte based on **0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$**  the best specific capacity is obtained for  $\text{MnO}_2$ -15 % STA) ( 528.16 F/g) and  $\text{MnO}_2$ -20 % STA) (694.11 F/g), respectively.

In conclusion, it is not clear from these different results what might be the optimised electrode to get the best specific capacity with modified manganese oxide with ST and cycling speed. Accordingly more investigations using more cycling speeds and other electrodes containing other various percentages of STA are necessary to determine the optimized electrodes and cycling speeds.

Table 6.4: Specific capacitance (F/g) of the different electrodes based on MnO<sub>2</sub>-0% STA, MnO<sub>2</sub>-5% STA and MnO<sub>2</sub>-10% STA in the different aqueous electrolytes (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) determined from cyclic voltammetry (CV) curves at different scanning speeds of 5 and 10 mV/s.

Electrolytique	Sample	Cycling speed (mV/s)	V <sub>1</sub> (Volt)	V <sub>2</sub> (Volt)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (Volt)	Sc (F/g)	Es (Wh/kg)	Increase with MnO <sub>2</sub> without STA (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0% STA	5	0	0,9	0,9	390.26	43,90	0%
	5% STA	5	0	0,9	0,9	494.07	55,58	27%
	10% STA	5	0	0,9	0,9	913.75	102,80	134%
	15% STA	5	0	0,9	0,9	737.14	82,93	346%
	20% STA	5	0	0,9	0,9	449.05	50,52	15%
	0% STA	10	0	0,9	0,9	111.30	12,52	0%
	5% STA	10	0	0,9	0,9	170.75	19,21	53%
	10% STA	10	0	0,9	0,9	350.16	39,39	215%
	15% STA	10	0	0,9	0,9	240.30	27,03	116%
	20% STA	10	0	0,9	0,9	340.71	38,33	206%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0% STA	5	0	0,9	0,9	300.42	33,80	0%
	5% STA	5	0	0,9	0,9	441.40	49,66	47%
	10% STA	5	0	0,9	0,9	567.39	63,83	89%
	15% STA	5	0	0,9	0,9	558.79	62,86	86%
	20% STA	5	0	0,9	0,9	556.36	62,59	85%
	0% STA	10	0	0,9	0,9	175.13	19,70	0%
	5% STA	10	0	0,9	0,9	179.99	20,25	3%
	10% STA	10	0	0,9	0,9	272.74	30,68	56%
	15% STA	10	0	0,9	0,9	528.16	59,42	202%
	20% STA	10	0	0,9	0,9	491.52	55,30	181%
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0% STA	5	0	0,9	0,9	266.45	29,98	0%
	5% STA	5	0	0,9	0,9	279.87	31,49	5%
	10% STA	5	0	0,9	0,9	319.13	35,90	20%
	15% STA	5	0	0,9	0,9	291.67	32,81	9%
	20% STA	5	0	0,9	0,9	272.30	30,63	2%
	0% STA	10	0	0,9	0,9	90.28	10,16	0%
	5% STA	10	0	0,9	0,9	113.32	12,75	26%
	10% STA	10	0	0,9	0,9	204.84	23,04	127%
	15% STA	10	0	0,9	0,9	403.07	45,34	346%
	20% STA	10	0	0,9	0,9	694.11	78,09	669%



### 6.3.8 Galvanostatic charge-discharge

Galvanostatic charge-discharge (GCD) tests are used to evaluate the specific capacitance (SC) of different MnO<sub>2</sub>-based electrodes with or without STA. Moreover, GCD is more suitable for obtaining a better quantitative view of the capacitive nature of the active material for an electrode compared to the CV method [303] [304] [305]. Figure 6-8 (a-d) shows a graphical representation of GCD curves at different current densities, notably at 0.5 A/g. However, the linear and symmetrical profile of the GCD curves demonstrates a triangular charge-discharge response with a redox plateau. On the other hand, the symmetrical, triangular profile between the charge and discharge curves demonstrates excellent electrochemical reversibility and ideal capacitive behavior for the MnO<sub>2</sub>-based electrodes with or without STA tested. [308] [309] [86]. For example, cycling in the 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution reveals an almost identical slope between the charge and discharge curves. This demonstrates a constant charge/discharge rate [308]. The Sc of the different electrodes tested can be determined using equation 6-4 [86].

$$Sc = \frac{I \times t}{\Delta V} \quad 6-4$$

Where Sc: specific capacitance in F/g, I: current density in A/g,  $\Delta V$ : sweep potential window and t: discharge time in seconds. Note that Sc is proportional to the discharge time. Indeed, a sample with a longer discharge time delivers a higher Sc. For example, at 5 mA/g, the MnO<sub>2</sub> – 10% STA sample delivers the highest Sc, followed by the MnO<sub>2</sub> – 5 % STA sample. On the other hand, the MnO<sub>2</sub> – 20% STA sample has the lowest Sc behind the MnO<sub>2</sub> – 15 % STA sample. As a result, above a content of 10%, the addition of STA has negative effects on the electrochemical performance of MnO<sub>2</sub>. The 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution has the highest Sc, followed by the 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-based solution. On the other hand, for a fixed current density (0.5A/g), the 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytic medium gives the lowest Sc despite the high current densities developed during CV cycling.

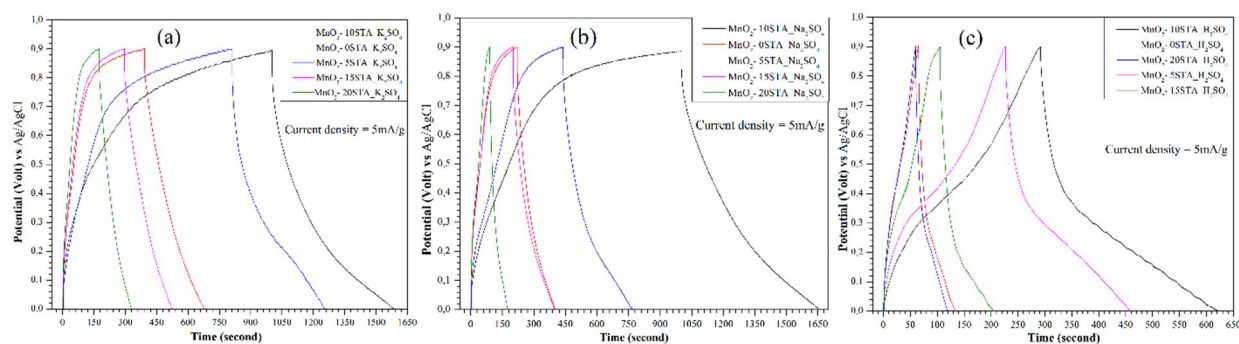
The GCD technique can also be used to determine the equivalent series resistance (ESR). A drop in voltage response ( $\Delta V$ ) is observed during GCD tests at the start of the discharge phase, i.e. when the current direction changes, and this is the ohmic potential [310]. This can be calculated using equation (5), which establishes the relationship between  $\Delta V$  and RSE using Ohm's law.

$\Delta V = 2IR_{SE}$	6-5
-----------------------	-----

Figure 6-8 (c) shows higher ohmic potential drops in the acid electrolyte solution (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). As a result, the discharge time associated with the 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte is shorter and a lower Cs is developed. In addition, the  $\text{MnO}_2$  - 10% STA electrode has the lowest ohmic potential drop, and is therefore associated with the lowest internal resistance. What's more, it has the longest discharge time of all the other electrodes. As a result, the electrode made with  $\text{MnO}_2$  – 10 % STA offers the best electrochemical performance, especially Cs, compared with other electrodes.

However, the increase in current density slows reaction time at the electrode/electrolyte interface. As a result, a considerable decrease in Cs can be observed, particularly for the 0.5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_2$  electrolyte solutions. Moreover, above a current density of 50 mA/g, reversibility is lost. On the other hand, the acidic medium (0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) performs better at high current densities. For example, figure 6-8 (f and g) shows electrochemical behavior with higher specific capacity (SC) for the 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte at current densities of 50 and 100 mA/g. However, the decrease in Cs at higher current densities is justified by a limitation in mass transfer associated with a reduction in the rate of ionic diffusion at the electrode/electrolysis interface [306] [307].

Furthermore, the discharge curves show a dominant faradic behavior, particularly that with 10 % ( $\text{MnO}_2$ -10% STA). The results of these tests are in line with those of the CV measurements, as the  $\text{MnO}_2$  samples with STA show the best performance, particularly in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ionic solution, especially the one with 10% STA ( $\text{MnO}_2$ -10% STA).



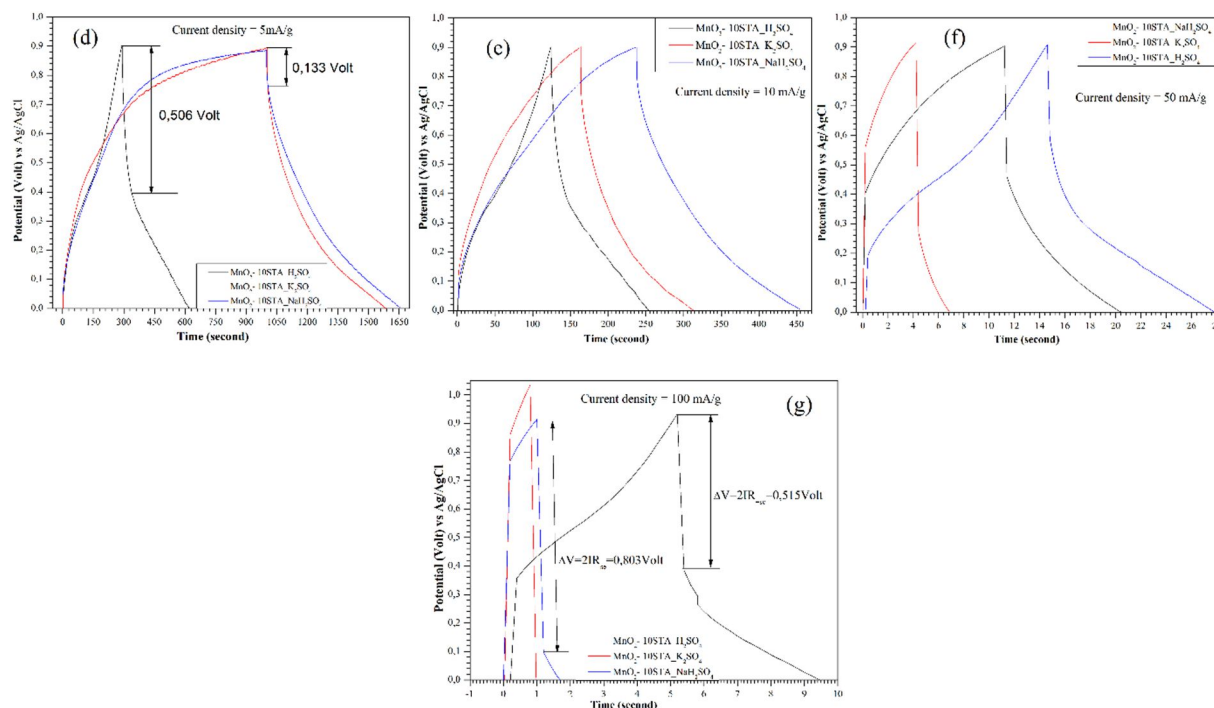


Figure 6-8: Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves in different electrolytic solutions to evaluate the effect at different current densities on the specific capacity for various manganese electrodes modified with STA : (a) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (b) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (c) GCD curves of MnO<sub>2</sub> with or without STA in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 5 mA/g; (d) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 5 mA/g; (e) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 10 mA/g; (f) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 50 mA/g and (g) GCD curves of MnO<sub>2</sub>-10% STA in the three electrolytic solutions, at 100 mA/g.

### 6.3.9 Electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses are carried out to study in detail the electrochemical performance of the various WE manufactured from MnO<sub>2</sub> with or without STA (MnO<sub>2</sub> – 0 % STA, MnO<sub>2</sub> – 5 % STA, MnO<sub>2</sub> – 10 % STA, MnO<sub>2</sub> – 15 % STA and MnO<sub>2</sub> – 20 % STA). They are studied in different electrolytic solutions such as 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and containing respectively the ionic species H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> [305]. For example, EIS measurements can be used assess charge transfer and diffusion processes, or to evaluate the kinetic elements of charge storage and the electrical properties of different MnO<sub>2</sub>-based WEs with or without STA. These include the internal resistance of electrode materials and that at the

electrode/electrolyte interface [313] [314] [315]. The various EIS measurements are carried out in the frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz with an open-circuit potential amplitude of 10 mV for all MnO<sub>2</sub> samples with or without STA. The effect of the nature of the cationic species is also evaluated using different electrolyte solutions such as 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

However, EIS tests have made it possible to plot Nyquist and Bode curves (figure 6-9) associated with the various MnO<sub>2</sub>-based WEs with and without STA in the aforementioned electrolyte solutions. The Nyquist diagram shows the real impedance ( $Z'$  in  $\Omega$ ) on the abscissa and the imaginary impedance ( $Z''$  in  $\Omega$ ) on the ordinate. In contrast, the Bode curve plots the modulus of total resistance ( $|Z|$  in  $\Omega$ ) on the ordinate versus frequency ( $\omega$  in Hz) on the abscissa in logarithmic form [10]. In addition, impedance data were fitted to the equivalent electrical circuit (figure 6-9 k) using ZSim 3.20 software. The equivalent circuit is composed of the equivalent or combined series resistance of the electrolyte and WE material ( $R_s$ ), obtained in the high-frequency range [318]. On the other hand, the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and the Warburg diffusion impedance ( $Z_w$ ) are determined the mid- and low-frequency region respectively. The constant-phase element ( $C_{dl}$ ) is the non-ideal double-layer capacitance [305]. These different resistances are used to evaluate the rate of diffusion or transfer of material at the electrolyte/electrolyte interface [319]. On the other hand, curves in figure 6-9 (a, b, c and d) show the different Nyquist spectra, consisting of a linear part in the low-frequency region and a semicircle in the high-frequency range for certain electrolytic media. On the other hand, a small semicircle diameter in the high-frequency region indicates low resistance and consequently high conductivity [320].

Furthermore,  $R_s$  is made up of the ionic resistance of the electrolyte, the inherent resistance of WE's active material and the contact resistance between the active material and the current collector.  $R_s$  is materialized by the intersection of the real impedance axis ( $Z'$ ) and the origin of the semicircle, while the diameter of the semicircle is proportional to the value of  $R_{ct}$  observed at the electrolyte/electrode interface in high- and mid-frequency region. Indeed, a low value of  $R_{ct}$  can guarantee a high charge transfer rate and, consequently, excellent conductivity is obtained. Moreover, the presence of an extended semicircle in the high- to medium-frequency range confirms the charge transfer phenomena at the electrode/electrolyte interface [319] [10] [321]. In addition to the semicircle observed across the Nyquist curves (figure 6-9 a, b, c et d), a linear portion symbolized by an oblique line with a positive slope is also noted in the low-frequency

region. This represents the penetration resistance of ions into the active material, or the diffusion resistance of ionic species in the electrolyte solution, also known as the Warburg resistance ( $Z_w$ ). The value of  $R_{ct}$  is proportional to the diameter of the semicircle, while that of  $Z_w$  is inversely proportional to the slope of the linear part [202] [314] [305] [393].

Figure 6-9 (a, b, c and d) shows that the semicircle diameters of the curves associated with the  $MnO_2$ -10% STA sample are smaller to those of the other samples ( $MnO_2$  – 0% STA,  $MnO_2$  – 5% STA,  $MnO_2$  – 15% STA and  $MnO_2$  – 20 % STA), which are larger regardless of the electrolyte used. As a result, the  $MnO_2$ -10% STA electrode has a lower charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ). In fact, we have noticed that  $R_{ct}$  decreases with the addition of STA up to around 15 % STA, as the  $MnO_2$ -15% STA and  $MnO_2$ -20% STA electrodes have the highest  $R_{ct}$  values in each electrolyte solution. In fact, the addition of STA to  $MnO_2$  improves ion diffusion processes ( $H^+$ ,  $Na^+$  and  $K^+$ ) for STA mass percentages below 10.

In addition, figure 6-9 (a, b, c and d) and table 6.5 show that the charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of the various samples, in particular that with 10% STA ( $MnO_2$ -10% STA), is highest in the 0.5 M  $K_2SO_4$  electrolyte solution, followed by the  $Na_2SO_4$  solution. On the other hand, the half-circles are very low for the acid-type electrolyte (0.5 M  $H_2SO_4$ ), so it has the lowest resistances. These low resistances associated with the 0.5 M  $H_2SO_4$  electrolyte in the presence of  $H^+$  cations, can be attributed to the excellent mobility in the solvent, high conductivity, very small ionic size of  $H^+$  ions compared to  $K^+$  and  $Na^+$  cations [374]. Curves in figure 6-9 (a, b and c) show that the ionic diffusion resistance ( $R_{ct}$ ) of the  $MnO_2$ -0% STA material in 0.5 M  $K_2SO_4$  solution is the highest. On the other hand, the ionic diffusion resistance of  $MnO_2$ -10% STA is lower than that of  $MnO_2$ -0% STA. This is in perfect agreement with the specific surface area and high porosity of the  $MnO_2$ -10% STA samples demonstrated by the BET analyses carried out previously. The different curves in figure 6-9 (a, b, c and d), show a linear response in the low-frequency range and this indicates a capacitive behavior for the different  $MnO_2$  enchantments with or without STA [394].

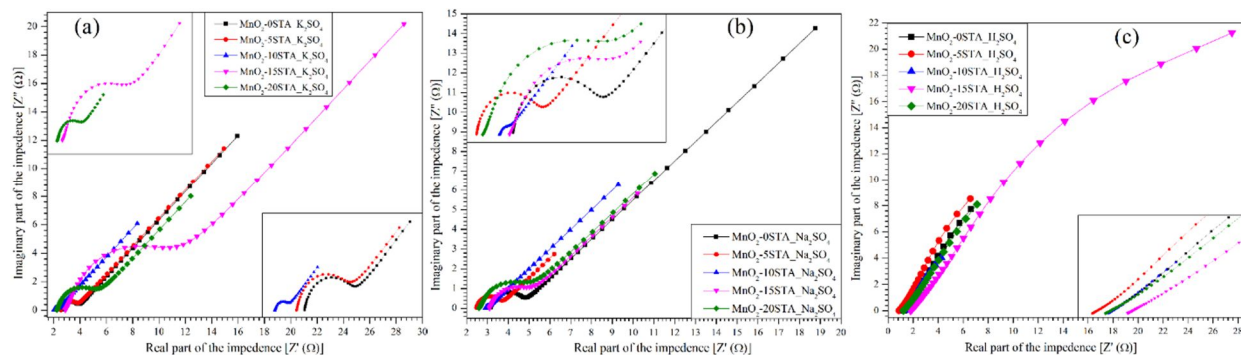
In addition, in the low-frequency region, the slope of the oblique line associated with WE electrodes made from  $MnO_2$  – 5 % STA,  $MnO_2$  – 10 % STA, particularly the one with 10 % STA, is the greatest compared with the other electrodes ( $MnO_2$  – 0 % STA,  $MnO_2$  – 15 % STA and  $MnO_2$  – 20 % STA). Consequently, the Warburg resistance ( $Z_w$ ) is lower for electrodes based on  $MnO_2$  – 5 % STA and  $MnO_2$  – 10 % STA, particularly the one with 10% STA, as the value of  $Z_w$

is inversely proportional to the slope of the oblique line. These observations indicate rapid ion penetration and consequently lower ion diffusion resistance, especially for the  $\text{MnO}_2$  – 10 % STA sample. The table 6.5 presents a summary of the various values estimated for  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$  and  $|Z|$  at high and low frequencies for the different WEs made from  $\text{MnO}_2$  with or without STA. Figure 6-9 (i and j) gives a histogram illustration of the total resistances obtained from the Bode curves (figure 6-9 e, f, g et h) for the different WE with and without STA in each of the electrolytic media. This shows lower resistances for electrodes based on  $\text{MnO}_2$ -10% STA. In addition, figure 6-9 (d and h) show that the 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte delivers better electrochemical performance, with significantly lower resistances than the 0.5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolytes

The Nyquist and Bode curves show that the  $\text{MnO}_2$  electrode with STA, in particular that with  $\text{MnO}_2$ -10 % STA, exhibits lower resistances in all three electrolyte solutions, both in the low-frequency and high-frequency ranges. On the other hand, the  $\text{MnO}_2$ -15 % STA and  $\text{MnO}_2$ -20% STA samples revealed very high resistances, particularly the  $\text{MnO}_2$ -15 % STA. These results confirm the resistive behavior of  $\text{MnO}_2$ -15 % STA and  $\text{MnO}_2$ -20 % STA electrodes in CV analysis. The figure 6-9 (i et j) show better performance, with significantly lower resistances in the acidic medium (0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), and consequently the 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte has a higher  $C_s$ . Samples with STA have the best specific capacitances and the lowest resistances. In fact, the EIS analyses are in perfect agreement with the CV tests. On the other hand, high specific surface area, large pore size, high specific volume and high porosity are very favorable to charge transfers such as exchanged electrons and electrolytic cations ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ ) transported in the solvent. Consequently, the low diffusion resistance of STA modified  $\text{MnO}_2$  samples is in perfect agreement with the increased BET surface area, hollow structure or higher porosity of STA-modified  $\text{MnO}_2$  samples. This can also be attributed to the synergy between  $\text{MnO}_2$  and  $\text{WO}_3$  nanocomposites. Indeed, the results of the EIS analyses obtained are in perfect agreement with the various tests carried out, in particular the BET analyses performed in our previous article [301], the FTIR analyses and the XPS analyses. However, low resistances can be the source of improved electrochemical performance, and consequently the EIS results are consistent with those of the CV measurements.

Table 6.5: Estimated values for  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_W$  and  $|Z|$  for the various electrodes made from  $MnO_2$  with or without STA.

Electrolytic solution	Sample	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Z_W$ ( $\Omega.S^{-1/2}$ )	$ Z $ ( $\Omega$ ) à 100 kHz	$ Z $ ( $\Omega$ ) à 0,1 kHz
0.5 M $H_2SO_4$	$MnO_2$ - 0 STA	1,217	0,002	6,623	1,217	10,181
	$MnO_2$ - 5 STA	0,867	0,011	6,575	0,867	10,769
	$MnO_2$ - 10 STA	1,257	0,001	4,258	1,257	5,862
	$MnO_2$ - 15 STA	1,788	0,002	27,516	1,788	34,765
	$MnO_2$ - 20 STA	1,209	0,012	7,114	1,209	10,779
0.5 M $Na_2SO_4$	$MnO_2$ - 0 STA	3,159	1,622	18,764	3,159	23,570
	$MnO_2$ - 5 STA	2,482	1,205	14,829	2,482	40,467
	$MnO_2$ - 10 STA	2,903	0,149	9,287	2,903	11,212
	$MnO_2$ - 15 STA	3,093	1,922	10,215	3,093	11,769
	$MnO_2$ - 20 STA	2,595	2,314	11,045	2,595	13,003
0.5 M $K_2SO_4$	$MnO_2$ - 0 STA	2,733	1,214	15,947	2,233	22,787
	$MnO_2$ - 5 STA	2,545	1,257	14,936	18,800	18,800
	$MnO_2$ - 10 STA	2,044	0,314	8,348	2,035	10,324
	$MnO_2$ - 15 STA	2,877	7,951	28,594	2,877	34,997
	$MnO_2$ - 20 STA	2,233	2,874	8,021	2,233	14,769



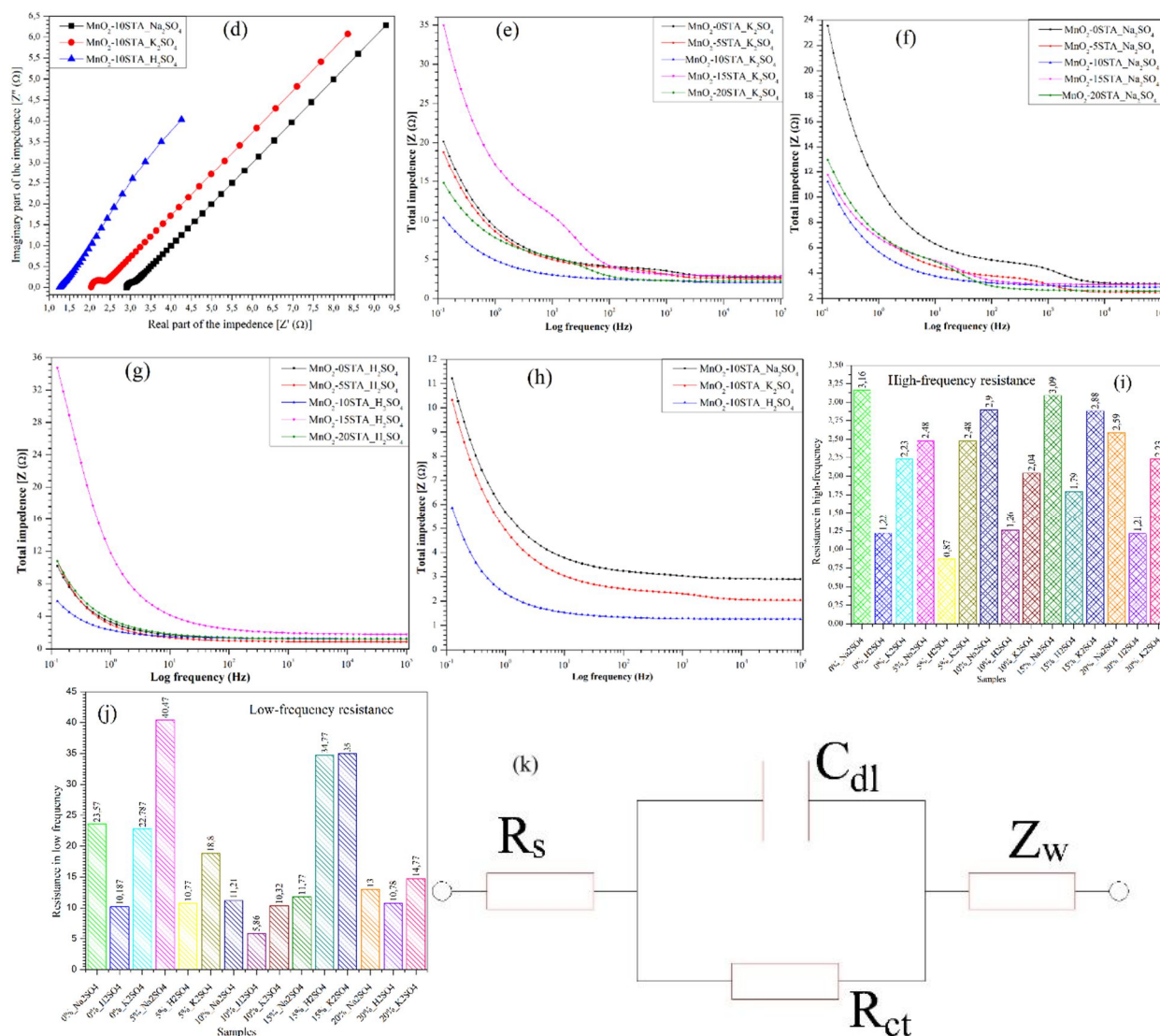


Figure 6-9: (a-d) Nyquist diagrams of the different electrodes (MnO<sub>2</sub>-0STA, MnO<sub>2</sub>-5STA, MnO<sub>2</sub>-10STA, MnO<sub>2</sub>-15STA and MnO<sub>2</sub>-20STA) in the three media (0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) over the frequency range 0.1 Hz to 100 kHz; (e-h) Bode diagrams of the different electrodes (MnO<sub>2</sub>-0STA, MnO<sub>2</sub>-5%STA, MnO<sub>2</sub>-10%STA, MnO<sub>2</sub>-15%STA and MnO<sub>2</sub>-20%STA) in the three media (0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) over the frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz; (i) high-frequency resistance histogram, low-frequency resistance histogram (j) low-frequency resistance histogram (k) equivalent circuit model.

## 6.4 Conclusion

- XRD patterns show that manganese oxide modified with STA exhibit a more crystalline structure than oxide prepared without STA. The crystalline structure might help to improve



- the electrode performance of these electrodes for electrochemical capacitors applications;
- The thermogravimetric analysis also shown that the Cumulative mesoporous volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) seems to be the relevant parameter which might be used to probe the best electrode for electrochemical capacitor applications;
  - FTIR and TGA analyses showed higher water contents for the sample modified with STA, particularly that with 10%, 15% or 20%STA. The presence of water is generally conducive to enhanced electrochemical activity, as the hydrated nature provides additional lattices for the passage of electrons and electrotype ions, and thus better conductivity is obtained.
  - XPS analysis confirmed the presence of  $\text{WO}_3$  in the STA-modified samples. As a result, a synergy is observed between the two nanocomposites ( $\text{MnO}_2$  and  $\text{WO}_3$ ) which induce a better electrochemical activity than the unmodified sample for electrochemical capacitor applications;
  - Due to the characteristics associated with  $\text{H}^+$  cations, such as high ionic conductivity, small hydrated ion size, very high diffusion coefficient, high ion mobility in water, rapid charge transfer, good adsorption/desorption and better accessibility of electrolyte ions to the electrode surface, excellent proton diffusion was observed with the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte.. Furthermore, CV results show better electrochemical performance for the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte compared with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolytes. But the stability issue of manganese oxide in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte might be a limiting factor for its utilisation;
  - On the other hand, the  $\text{K}_2\text{SO}_4$  electrolyte provides the lowest current density and  $\text{Sc}$  for a speeding rate of 5 mV/s. Nevertheless,  $\text{K}^+$  ions show better pseudocapacitive behavior than  $\text{H}^+$  cations, as the CV curves associated with the latter show slight deformations in the cathodic and anodic zone;
  - However, with each of the three electrolytes (0.5M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5M $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 0.5M $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) the STA-modified samples show better electrochemical performance than the sample without STA;
  - Charge-discharge (GCD) tests show a symmetrical, triangular profile with redox plateaus, particularly in the STA-modified  $\text{MnO}_2$  sample. Faradic behavior is observed in particularly with the  $\text{MnO}_2$ -10% STA sample. Moreover, the latter exhibits the best performance, particularly in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ionic solution.
  - EIS measurements also revealed a lower equivalent series resistance ( $R_s$ ), charge transfer

resistance ( $R_{ct}$ ), Warburg diffusion impedance ( $Z_w$ ) and total resistance of the  $MnO_2$ -10% STA samples compared to the sample without STA, particularly in the  $H_2SO_4$  electrolyte.

- Future work: annealing to observe the effect of water content, stability in acidic media ( $H_2SO_4$ ) and optimal charge/discharge current density.

### **Data availability declarations**

Data sets generated during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

### **CRedit author contribution statement**

**Barham Thiam:** Data retention, Editing, Methodology, Writing - original draft

**Oumarou Savadogo:** Conceptualization, Formal Analysis, Supervision, Validation, Writing proofreading and editing, Writing - revision and editing.

### **Conflicts of interest**

The authors declare financial interests/personal relationships that could be considered potential competing interests: Oumarou Savadogo had grants from NSERC and FRQ obtained from competitive project applications. Oumarou Savadogo reports that Polytechnique Montréal has provided him with administrative support. Oumarou Savadogo reports having a relationship with Polytechnique Montreal that includes employment. If there are other authors, they declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that might appear to influence the work reported in this article.

### **Recognition**

This work was financially supported by NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) and Fonds de Recherche du Québec(FRQ).

## CHAPITRE 7 DISCUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail a servi d'évaluer les effets de dopage du  $\text{MnO}_2$  à l'aide du STA sur les performances électrochimiques à des fins de développement d'un CE. À cet effet, différentes poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA sont préparées à partir des sources de manganèse tels que le  $\text{KMnO}_4$  et le  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  grâce à la technique de coprécipitation utilisée en tant que méthode de synthèse. Les poudres de  $\text{MnO}_2$  modifiées avec du STA sont obtenues en ajoutant différents pourcentages en poids de STA (5%, 10%, 15% et 20%) lors de la préparation des échantillons à analyser. Plusieurs méthodes d'analyses sont utilisées pour évaluer les propriétés physicochimiques ainsi que les performances électrochimiques du  $\text{MnO}_2$  dopé par rapport au  $\text{MnO}_2$  pur.

### 7.1 Les effets du STA sur la structure cristalline

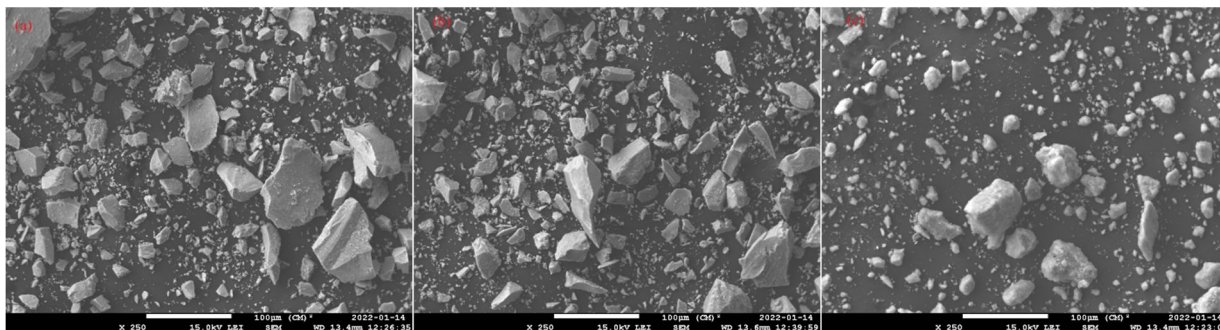
Des analyses XRD sont réalisées pour confirmer la structure cristalline des phases qui se sont formées pour chacun des échantillons synthétisés. Les résultats XRD ont révélé des angles de diffraction identiques pour tous les échantillons (avec ou sans STA). Les angles de diffraction  $2\theta$  sont  $37,3^\circ$ ,  $66,2^\circ$ ,  $12,2^\circ$  et  $25,2^\circ$ , ils sont respectivement associés aux plans d'indices de Miller (111), (005), (001) et (002). En effet, les analyses XRD confirment la présence de la phase  $\delta\text{-MnO}_2$  avec une structure amorphe. D'ailleurs, elle est parmi les phases de  $\text{MnO}_2$  qui disposent d'excellentes propriétés morphologiques et électrochimiques. À partir des plans de diffraction, aucune différence n'a été révélée entre les échantillons purs et ceux dopés. Les résultats de XRD ont permis de démontrer que l'ajout du STA n'a pas opéré de modification sur la structure cristalline. Les analyses XRD n'ont pas permis d'identifier d'éventuels composés rattachés au STA. Par contre, les échantillons avec du STA démontrent des hauteurs de pic légèrement plus élevées et ceci peut être attribué à un taux de cristallinité plus important avec une taille des nanoparticules plus petites pour les échantillons préparés en présence du STA. D'ailleurs, le tableau 7.1 obtenu à partir des résultats de XRD confirme l'augmentation du taux de cristallinité avec l'ajout du STA. Ceci peut positivement impacter les propriétés électrochimiques des échantillons dopés avec du STA notamment la conductivité électronique et la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ). Par conséquent, il est raisonnable de supposer que l'ajout du STA lors de la préparation des poudres de  $\text{MnO}_2$  permet d'améliorer les performances électrochimiques pour des applications d'électrode de SC.

Tableau 7.1: Taux de cristallinité des différents échantillons selon le pourcentage d'ajout de STA

Échantillon	Cristallinité
MnO <sub>2</sub> -0%STA	37,00%
MnO <sub>2</sub> -5%STA	39,50%
MnO <sub>2</sub> -10%STA	38,40%
MnO <sub>2</sub> -15%STA	48,80%
MnO <sub>2</sub> -20%STA	45,00%

## 7.2 Les effets de l'ajout du STA sur la morphologie

Les images obtenues à partir des analyses par microscopie à balayage (MEB) ont révélé un ordre structural plus élevé pour les échantillons synthétisés avec du STA notamment celui avec 10 % STA. Les résultats obtenus ont aussi démontré que les poudres de MnO<sub>2</sub> préparées avec du STA s'avèrent présenter les plus grands pores même s'il s'avère est difficile de quantifier la porosité à partir d'images. En plus les examens MEB ont démontré que l'ajout du STA semble engendrer des défauts locaux sur la structure des nanoparticules qui sont favorables à la diffusion des ions électrolytes à l'interface électrode/électrolytiques en raison de la porosité élevée. D'ailleurs, les analyses en accord avec celles effectuées en XRD et révèlent une taille moyenne des particules (TMP) plus petites pour les échantillons avec STA (figure 7-1). Par exemple, la TMP de poudres MnO<sub>2</sub> - 0 % STA, MnO<sub>2</sub> - 5 % STA et MnO<sub>2</sub> - 10 % STA, MnO<sub>2</sub> - 15 % STA, MnO<sub>2</sub> - 20 % STA sont respectivement estimées à ~50 µm, ~39 µm, ~29 µm, ~35 µm et ~32 µm. En raison de la diminution de la TMP des échantillons dopés, nous pouvons espérer que l'ajout de STA permettrait d'améliorer la conductivité électronique, la surface sphérique ainsi que la porosité.



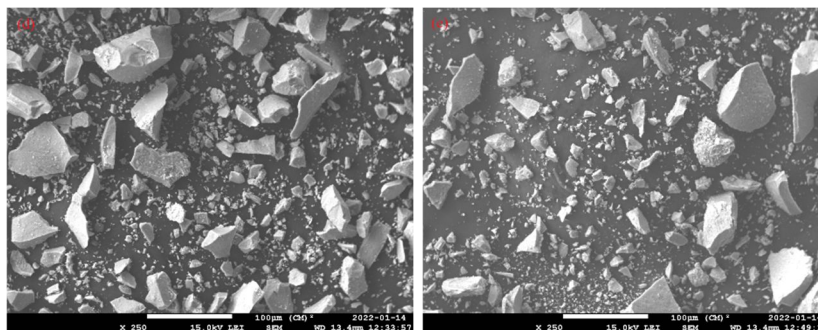


Figure 7-1: Images MEB des poudres de  $\text{MnO}_2$  : (a)  $\text{MnO}_2$  - 0 % STA, (b)  $\text{MnO}_2$  - 5 % STA, (c)  $\text{MnO}_2$  - 10 % STA, (d)  $\text{MnO}_2$  - 15 % STA et (e)  $\text{MnO}_2$  - 20 % STA

Par ailleurs, les mesures de surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ) ont démontré une amélioration de la  $S_{\text{BET}}$  ainsi qu'une augmentation significative du volume mésoporeux des poudres de  $\text{MnO}_2$  préparées avec l'ajout du STA particulièrement l'échantillon avec 10% de STA. Par exemple, le tableau 7.2 montre une augmentation des  $S_{\text{BET}}$  de 21%, 16%, 9% et 9% respectivement associés aux poudres  $\text{MnO}_2$ -5% STA,  $\text{MnO}_2$ -10% STA,  $\text{MnO}_2$ -15% STA et  $\text{MnO}_2$ -20% STA. De plus les mesures de volume mésoporeux indiquent une augmentation significative estimée environ à 254% pour les poudres de  $\text{MnO}_2$ -10% STA. Cependant, il faut noter que même si la poudre avec 5% STA présente la  $S_{\text{BET}}$  la plus importante, elle dotée de la plus faible taille moyenne des pores et ainsi un volume mésoporeux faibles comparé aux échantillons avec du STA.

En revanche, ces résultats peuvent être attribués à l'ajout du STA qui a occasionné la modification de la morphologie. Cependant, les analyses BET confirment que les poudres de  $\text{MnO}_2$  dopées avec du STA sont plus indiquées pour être utilisées en tant que matériau actif d'électrode de SC en raison des  $S_{\text{BET}}$  et des volumes mésoporeux élevés qu'elles disposent comparés au  $\text{MnO}_2$  pur. Par conséquent, les résultats BET confirment ceux obtenus à partir des analyses MEB et XRD.

Tableau 7.2 : Comparaison des  $S_{\text{BET}}$  et des volumes mésoporeux de  $\text{MnO}_2$  avec STA et  $\text{MnO}_2$  pur

Désignations	0% STA	5% STA	10% STA	15% STA	20% STA
Surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	132,57	159,8	153,6	144,4	144,6
Taille moyenne des pores de (nm)	3,28	2,45	6,17	6,25	6,2
Volume mésoporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,26	0,28	0,92	0,8	0,85
Distribution taille des pores (nm)	1,9 et 3,3	1,9 et 2,5	1,7 et 3,9	1,6 et 3,9	1,7 and 3,9
% Surface BET p/r $\text{MnO}_2$ -0% STA	--	21%	16%	9%	9%
% Volume p/r $\text{MnO}_2$ -0% STA	--	8%	254%	208%	227%

**NB:** Résultats des mesures BET relevés avec une marge d'erreur  $\approx 1\%$

La morphologie de la surface ainsi que la porosité jouent un rôle prépondérant sur les propriétés électrochimiques des matériaux actifs d'électrode. À partir des résultats présentés ci-dessus, il est plausible de considérer que le dopage du  $\text{MnO}_2$  avec le STA permet d'améliorer ses performances électrochimiques en tant que matériau actif d'électrode de SC.

### 7.3 Les impacts de la composition chimique

À l'aide des analyses EDS, la composition chimique élémentaire des différentes poudres de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA a été déterminée. À cet effet, les spectres EDS associés aux échantillons avec du STA révèlent la présence des éléments en tungstène (W). Par contre, la présence du silicium (Si) n'a été décelée dans aucun des échantillons modifiés avec du STA en raison des éventuelles faibles quantités. Cependant, la présence du W peut s'ouvrir vers une amélioration des propriétés électrochimiques en raison d'un éventuel effet synergique de plusieurs oxydes métalliques de transition même si à cette étape la valence ou l'état d'oxydation de W n'est pas encore établi.

Les analyses par spectroscopie infrarouge (FT-IR) indiquent aux alentours de  $3\,000$  et  $3\,4800\text{ cm}^{-1}$  un pic d'étirement OH/ $\text{H}_2\text{O}$  plus large pour les poudres synthétisées en présence de 10 % de STA.

Cet étirement indique que l'échantillon avec 10% de STA renferme une teneur en eau plus importante, il est suivi de celui avec 5% de STA et enfin l'échantillon à base de  $\text{MnO}_2$  pur est doté du faible étirement et donc de la faible quantité d'eau comparée à ceux avec du STA. Les analyses thermogravimétriques (TGA) du paragraphe 6.3.5) confirment aussi ces observations concernant les teneurs en eau. Ainsi, la présence d'eau est favorable à une activité électrochimique accrue en raison des réseaux supplémentaires qu'elle génère pour le passage des électrons et des ions électrolytes. En conclusion la nature hydratée ainsi que la forte teneur en eau des échantillons dopés avec du STA peuvent justifier d'une part leurs excellentes performances électrochimiques

Les analyses thermogravimétriques ont aussi révélé deux transitions de phase. La première s'opère aux alentours de  $450\text{ °C}$  qui consiste à une transformation du  $\text{MnO}_2$  amorphe en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cristallin [Mn (IV) en Mn(III)] [304]. La deuxième transition est observée à des températures supérieures à  $700\text{ °C}$  pour une transformation de la  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [Mn (III) en Mn (II, III)] [395]. D'une part, les analyses TGA démontrent que les échantillons dopés avec du STA présentent une perte de masse moins importante surtout dans la région des températures élevées. Ceci est plus remarquable avec ceux modifiés avec du 10% STA. Il peut être attribué à une quantité d'éléments métalliques plus importante sous l'effet de la présence du tungstène (W) ou d'oxyde de tungstène en plus du

manganèse (Mn). D'autre part, les analyses FT-IR des pics peuvent être attribuées à l'étirement des liaisons W=O en surface, ils sont observés aux environs de 800 et 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons modifiés avec du STA indiquent un pic d'absorption large entre 700 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  et celui-ci peut être associé à la vibration d'étirement de W-O-W, il renvoie aux nanostructures de type  $\text{WO}_3$  [374] [375] [376] [377]. Ainsi, il est raisonnable de supposer que l'ajout du STA lors de la synthèse des poudres de  $\text{MnO}_2$  pourrait contribuer à l'amélioration des performances électrochimiques en raison de la présence éventuelle de deux types d'oxydes métalliques. Par conséquent, les résultats d'analyse FT-IR et celle de TGA sont en accord avec ceux de MEB, EDS, XRD et BET.

Les poudres synthétisées sont soumises à des analyses de spectroscopie de photoélectron à rayons X (XPS) qui ont révélé un état d'oxydation de +4 pour l'élément Mn. De plus le rapport entre les pourcentages atomiques des éléments O et Mn est égal à 2 selon les résultats XPS. On peut donc conclure que la synthèse du  $\text{MnO}_2$  est passée avec succès et par conséquent les examens de XPS confirment les résultats obtenus en XRD, en FT-IR et en TGA. Les spectres des examens XPS ont aussi démontré l'existence de l'élément tungstique (W) dans la composition chimique des échantillons dopés avec du STA. Ces résultats confirment ceux obtenus en EDS avec une importante précision, car l'état d'oxydation de W est clairement établi à travers les analyses XPS. Par exemple, l'élément W se trouve à un état de valence de +6 ( $\text{W}^{6+}$ ) qui d'ailleurs correspond à la formation de l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) dans les différents échantillons modifiés avec du STA. Le  $\text{WO}_3$  dispose d'une excellente stabilité électrochimique et une bonne conductivité électronique ( $10^{-6}$  à 10 S/cm) par au  $\text{MnO}_2$  ( $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ). En effet, on peut supposer que le  $\text{WO}_3$  est très bien incorporé dans la matrice du  $\text{MnO}_2$  et forme ainsi un matériau hybride ( $\text{MnO}_2/\text{WO}_3$ ) qui révèle d'excellentes propriétés électrochimiques.

À partir des résultats obtenus à travers les analyses de composition chimique (EDS, FT-IR, TGA, XPS), il est raisonnable de supposer que la modification de  $\text{MnO}_2$  à l'aide du STA pourrait contribuer à l'amélioration des performances électrochimiques. La présence de deux types d'oxydes métalliques confirmée par les examens de XPS peut engendrer des améliorations significatives sur les propriétés électrochimiques des échantillons avec STA comparé à celui sans STA.

## 7.4 Impacts sur les performances électrochimiques

Dans un premier temps les mesures électrochimiques réalisées se sont limitées à trois échantillons uniquement (0%, 5% et 10% de STA, voir tableau 7.3) afin d'évaluer l'effet du STA sur des poudres  $\text{MnO}_2$ . Cependant, ces mesures électrochimiques pour les différentes électrodes fabriquées à base de  $\text{MnO}_2$  pur et du  $\text{MnO}_2$  modifiés avec du STA sont effectuées dans des conditions électrochimiques identiques à celles utilisées pour les analyses de condensateur. D'ailleurs, la voltamétrie cyclique et la charge-décharge galvanostatique sont utilisés en tant que méthodes d'analyse électrochimique pour évaluer les performances des électrodes à base  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA ainsi que les condensateurs. Les courbes CV donnent avec une bonne précision les variations instantanées du courant ou la tension. Par ailleurs, la capacité spécifique des différentes électrodes de travail est déterminée à l'aide des données de voltamétrie cyclique (CV) en utilisant de l'équation 5-4 ou 6-2. Cette dernière est une intégrale qui donne à la surface sous la courbe du voltamogramme cyclique de l'électrode de travail concernée [396] [303]. Les analyses ont démontré de probants résultats qui d'ailleurs sont en accord avec ceux obtenus à travers les différentes techniques de caractérisation précédemment utilisées. Par conséquent, l'échantillon avec 10% de STA révèle les meilleures performances électrochimiques, il est suivi de celui avec 5% de STA et l'échantillon à base de  $\text{MnO}_2$  pur occupe la dernière place. À titre d'exemple, l'électrode à base  $\text{MnO}_2$  avec 10%STA fournit une  $C_s$  de 419% plus élevé que celle du  $\text{MnO}_2$ . D'ailleurs, le tableau 7.3 présente les résultats des 3 mesures de voltammétrie cyclique (CV) effectué sur des plages de balayage  $\Delta V = 0,5$  Volt et 1,3 Volt avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les analyses CV ont révélé un comportement pseudocapacitif typique pour tous les échantillons dans la solution 0,5  $\text{MK}_2\text{SO}_4$  en tant qu'électrolyte. Les différentes courbes de CV offrent un profil quasi rectangulaire et cela indique des processus de charge-décharge à une densité de courant constante sur la plage de potentiel ainsi qu'une bonne diffusion des charges ioniques à l'interface électrodes/électrolyte.



Tableau 7.3 : Comparaison des Cs des échantillons modifiés avec du STA par rapport au MnO<sub>2</sub> pur dans une solution électrolytique de 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Vitesse de cycle 10 mV/s

Échantillon	V <sub>1</sub> (Volt)	V <sub>2</sub> (Volt)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (Volt)	Cs (F/g)	$\Delta Cs$ par rapport MnO <sub>2</sub> - pur (%)
MnO <sub>2</sub> -10% STA	-0,4	0,9	1.3	213	448%
MnO <sub>2</sub> -5% STA	-0,4	0,9	1.3	76,5	97%
MnO <sub>2</sub> -10% STA	0	0,5	0,5	146,8	419%
MnO <sub>2</sub> -5% STA	0	0,5	0,5	45,5	61%

**NB:** 5 mesures CV par échantillon sont effectuées et 4/5 donnent le même résultat avec une marge d'erreur  $\approx 0,5\%$

Cependant, les résultats présentés à travers le tableau 7.3, on peut conclure que les mesures de CV sont en parfait accord avec les différentes analyses réalisées, en particulier ceux obtenus en BET. Par exemple, la surface spécifique élevée ainsi que la porosité importante des échantillons qui sont favorables au transport des ions et à l'échange d'électrons justifie les excellentes performances électrochimiques des échantillons avec STA notamment celui à 10% STA. La capacité spécifique élevée des poudres modifiées avec STA peut être attribuée principalement à la surface spécifique, mais aussi surtout à l'effet synergique entre MnO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub> entraîne simultanément un mécanisme pseudocapacitif.

## 7.5 Effet de la nature de l'électrolyte

Le nombre d'échantillons a été élargi à cinq (0%, 5%, 10%, 15% et 20%) afin de vérifier l'existence d'un optimum selon le taux de STA à ajouter lors de la préparation des poudres de MnO<sub>2</sub>. Ces mesures de CV sont effectuées dans trois types d'électrolytes à une vitesse de balayage de 5mV/s afin d'évaluer l'effet de la nature des ions électrolytiques sur les performances électrochimiques. À cet effet, les mesures CV ont démontré des pentes plus importantes pour les électrodes à base MnO<sub>2</sub>-15% STA et MnO<sub>2</sub>-20% STA aussi bien dans les parties anodiques et cathodiques. Ce comportement indique des résistances de transfert des charges plus élevées. Il faut aussi souligner que ces pentes sont plus remarquables dans la solution électrolytique 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suivi par l'électrolyte 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La pente augmente avec la vitesse de balayage ce qui est quand cohérent, car une vitesse élevée n'est pas à une forte diffusion des ions électrolytiques. D'ailleurs, le tableau 7.6 ainsi que la figure 7-4 obtenus à partir des analyses de spectroscopie d'impédance

électrochimique confirme sont en parfait avec ces observations. Les courbes de la Figure 7-2 donne une illustration des capacités spécifiques ainsi que les densités d'énergie de chacune des électrodes de travail pour les différentes solutions électrolytiques. Les résultats présentés à travers le tableau 7.4 ainsi ceux de la figure 7-2 démontrent un optimum aux alentours de 10% de STA quelque soit le milieu électrolytique. La réponse en courant la plus importante est obtenue en milieu acide (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour tous les échantillons. Par exemple, le tableau 7.6 démontre des densités de courant plus importantes en milieu acide notamment pour l'échantillon avec 10% de STA. Ceci à comme conséquence d'excellent transfert de charges électroniques et ioniques et ainsi des capacités plus élevées. Ceci est attribué d'une part à une bonne conductivité ionique des cations H<sup>+</sup> et d'autre part à sa petite taille comparée aux ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

Tableau 7.4 : Capacité spécifique (Cs) des différentes poudres avec ou sans STA dans les trois solutions électrolytiques obtenues à partir des courbes CV.

Électrolyte	Échantillon	V <sub>1</sub> (Volt)	V <sub>2</sub> (Volt)	$\Delta V = V_2 - V_1$ (Volt)	Cs (F/g)	Augmentation p/r MnO <sub>2</sub> avec STA et sans STA (%)
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%_STA	0	0,9	0,9	494,07	27%
	10%_STA	0	0,9	0,9	913,75	346%
	15%_STA	0	0,9	0,9	737,14	134%
	20%_STA	0	0,9	0,9	449,05	15%
0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%_STA	0	0,9	0,9	441,4	47%
	10%_STA	0	0,9	0,9	567,39	89%
	15%_STA	0	0,9	0,9	558,79	86%
	20%_STA	0	0,9	0,9	556,36	85%
0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5%_STA	0	0,9	0,9	279,87	5%
	10%_STA	0	0,9	0,9	319,13	20%
	15%_STA	0	0,9	0,9	291,67	9%
	20%_STA	0	0,9	0,9	272,3	2%

**NB:** 5 mesures CV par échantillon sont effectuées et 4/5 donnent le même résultat avec une marge d'erreur d'environ 0,5%

Cependant, l'électrolyte 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente la capacité la plus importante malgré l'instabilité relevée, il est suivi de l'électrolyte 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et enfin la solution 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> délivre la capacité spécifique la plus faible.

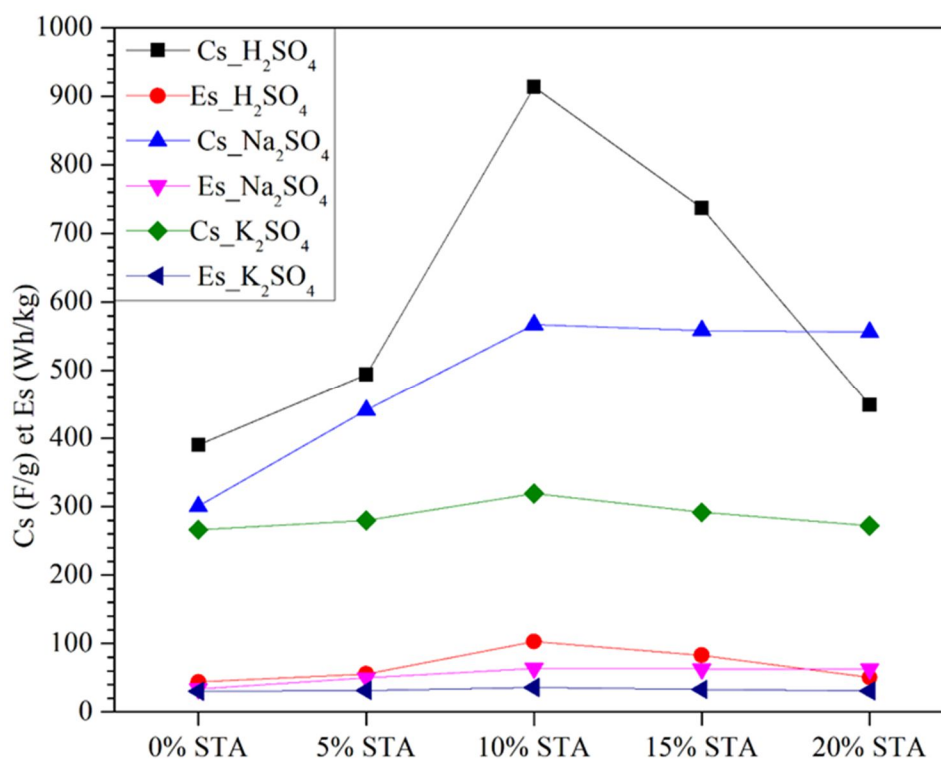


Figure 7-2: La capacité spécifique (Cs) et la densité d'énergie (Es) des différentes électrodes de travail dans les différentes solutions électrolytiques ( $\Delta V = 0,9$  Volt).

## 7.6 Charge-décharge galvanostatique (GCD)

En plus des courbes CV, il faut aussi souligner qu'il est possible de déterminer la Cs à partir des courbes de charge-décharge galvanostatique (GCD) en appliquant une densité de courant constante [396]. À cet effet, les données GCD sont utilisées pour déterminer la densité puissance ainsi que la densité d'énergie afin de positionner ces dernières dans le diagramme de Ragone et de la comparer par rapport à la littérature. Par exemple, la figure 7-3 montre une importante puissance spécifique ainsi qu'une densité d'énergie élevée. D'ailleurs, cette dernière semble même concurrencer les accumulateurs en termes de densité d'énergie. En plus la cellule électrochimique démontre un rendement faradique de 94 % (tableau 7.5).

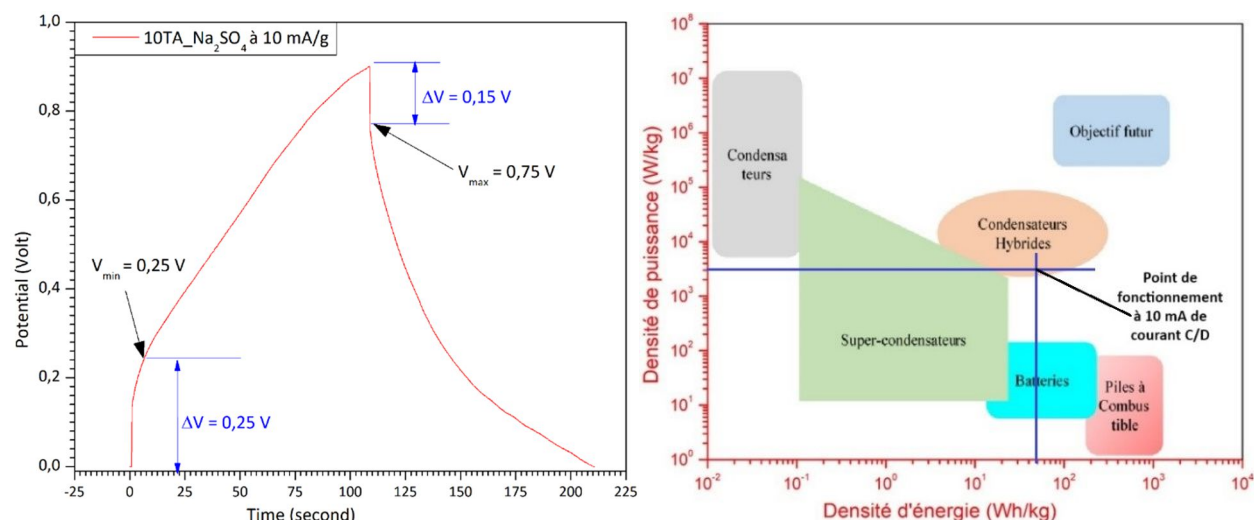


Figure 7-3 : Charge-décharge galvanostatique (GCD) et performances du condensateur par rapport au diagramme de Ragone

Tableau 7.5 : Performances du condensateur

Électrolyte	Échantillon	Fenêtre (Volt)	courant (mA/g)	Énergies (Wh/kg)	Puissance (W/kg)	Rendement faradique
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%_STA	0,5	10	$3,8 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^{03}$	94%

## 7.7 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Résistance faible : teneur en eau (FT-RI), petite des graines (XRD), Ordre structure (MEB), synergie entre le MnO<sub>2</sub> et le WO<sub>3</sub> qui présente d'excellentes propriétés de conductivité.

Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre que la résistance de transfert des charges ( $R_{ct}$ ) est plus faible pour l'échantillon avec 10% STA pour les trois électrolytes testés. La même remarque est aussi observée l'impédance de diffusion Warburg ou la résistance de Warburg ( $Z_w$ ) à l'exception de la poudre avec 20% dans la solution 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui révèle une valeur légèrement plus faible de 8,021 contre 8,348  $\Omega \cdot s^{-1/2}$ . Par contre, les échantillons avec 15 et 20% démontrent d'importantes résistances telles qu'il a été perçu dans les mesures de CV. Ce pendant, à partir du tableau 7.6 et la figure 7-4, on observe que le milieu acide (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) révèle les résistances de transfert ( $R_{ct}$ ) les plus faibles, il est suivi par la solution électrolytique 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et en fin l'électrolyte 0,5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> présente les valeurs de résistance  $R_{ct}$  les plus élevées.

Tableau 7.6 : Estimation des valeurs de  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$ ,  $j_0$ ,  $D_{H^+}$ ,  $D_{Na^+}$  and  $D_{K^+}$  pour les différentes électrodes fabriquées à partir de  $MnO_2$  avec ou sans STA.

Solution électrolytique 0,5 M $H_2SO_4$					
Échantillon	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$j_0$ (mA $cm^{-2}$ )	$Z_w$ ( $\Omega s^{-1/2}$ )	$D_{H^+}$ ( $cm^2 s^{-1}$ )
MnO <sub>2</sub> -0 %STA	1,22	$2,00. 10^{-3}$	4,72	$8,60. 10^{-3}$	$2,23.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -5 %STA	0,87	$1,10. 10^{-2}$	0,86	$9,07. 10^{-3}$	$2,11.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -10 %STA	1,26	$1,00. 10^{-3}$	9,45	$4,77. 10^{-3}$	$4,01.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -15 %STA	1,79	$2,00. 10^{-3}$	4,72	$4,09. 10^{-2}$	$4,68.10^{-7}$
MnO <sub>2</sub> -20 %STA	1,21	$1,20. 10^{-2}$	0,79	$9,38. 10^{-3}$	$2,04.10^{-6}$
Solution électrolytique 0,5 M $Na_2SO_4$					
Sample name	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$j_0$ (mA $cm^{-2}$ )	$Z_w$ ( $\Omega s^{-1/2}$ )	$D_{Na^+}$ ( $cm^2 s^{-1}$ )
MnO <sub>2</sub> -0 %STA	3,16	1,62	$5,82. 10^{-3}$	2,23E-02	$8,61.10^{-7}$
MnO <sub>2</sub> -5 %STA	2,48	1,2	$7,84. 10^{-3}$	1,77E-02	$1,08.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -10 %STA	2,9	0,15	$6,34. 10^{-2}$	$9,92. 10^{-3}$	$1,93.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -15 %STA	3,09	1,92	$4,91. 10^{-3}$	$8,28. 10^{-3}$	$2,32.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -20 %STA	2,59	2,31	$4,08. 10^{-3}$	$9,77. 10^{-3}$	$1,96.10^{-6}$
Solution électrolytique 0,5 M $K_2SO_4$					
Sample name	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$j_0$ (mA $cm^{-2}$ )	$Z_w$ ( $\Omega s^{-1/2}$ )	$D_{K^+}$ ( $cm^2 s^{-1}$ )
MnO <sub>2</sub> -0 %STA	2,73	1,21	$7,78. 10^{-3}$	$1,91.10^{-2}$	$1,00.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -5 %STA	2,54	1,26	$7,51. 10^{-3}$	1,77E-02	$1,08.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -10 %STA	2,04	0,31	$3,01. 10^{-2}$	$9,53. 10^{-3}$	$2,01.10^{-6}$
MnO <sub>2</sub> -15 %STA	2,86	7,95	$1,19. 10^{-3}$	$2,83.10^{-2}$	$6,78.10^{-7}$
MnO <sub>2</sub> -20 %STA	2,23	2,87	$3,29. 10^{-3}$	$4,64. 10^{-3}$	$4,13.10^{-6}$

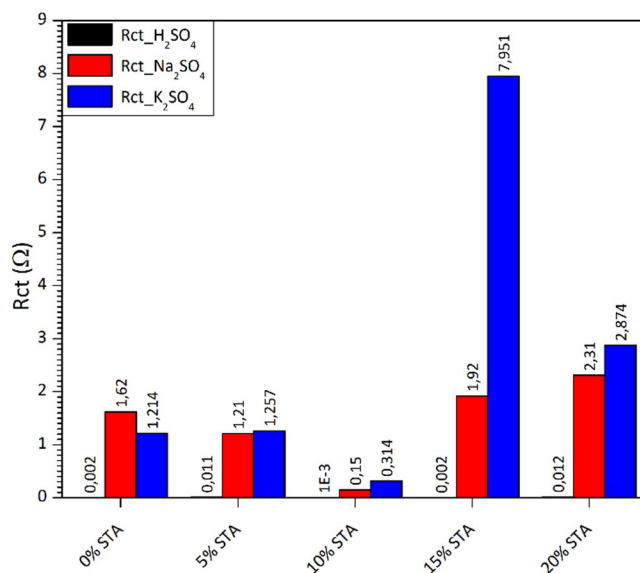


Figure 7-4: Histogramme des résistances de transfert ( $R_{ct}$ ) pour les différents milieux électrolytiques

## 7.8 Mesures électrochimiques à deux électrodes

Les mesures de CV est l'une des méthodes à laquelle nous avons recouru afin d'évaluer les comportements électrochimiques des CEs dont les deux électrodes qui les composent sont élaborées à partir des poudres de  $MnO_2$  avec ou sans STA. Ces analyses sont effectuées dans une solution électrolytique de type aqueux (0.5 M  $Na_2SO_4$ ). Une des électrodes du premier CE dénommé **CE10-0** est élaborée à base de la poudre de  $MnO_2$ -10 STA tandis que l'autre électrode est à partir de la poudre  $MnO_2$ -0STA. Le deuxième CE noté **CE10-5** est composé d'une électrode à base de la poudre de  $MnO_2$ -10 STA et d'une autre fabriquée à l'aide de la poudre  $MnO_2$ -5STA. Les tests de CV sont réalisés à une vitesse de cyclage de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  puis à  $10 \text{ mV s}^{-1}$  dans la fenêtre de tension est comprise entre 0 et 0,9 volt dans une solution de 0.5 M  $Na_2SO_4$  en tant qu'électrolyte.

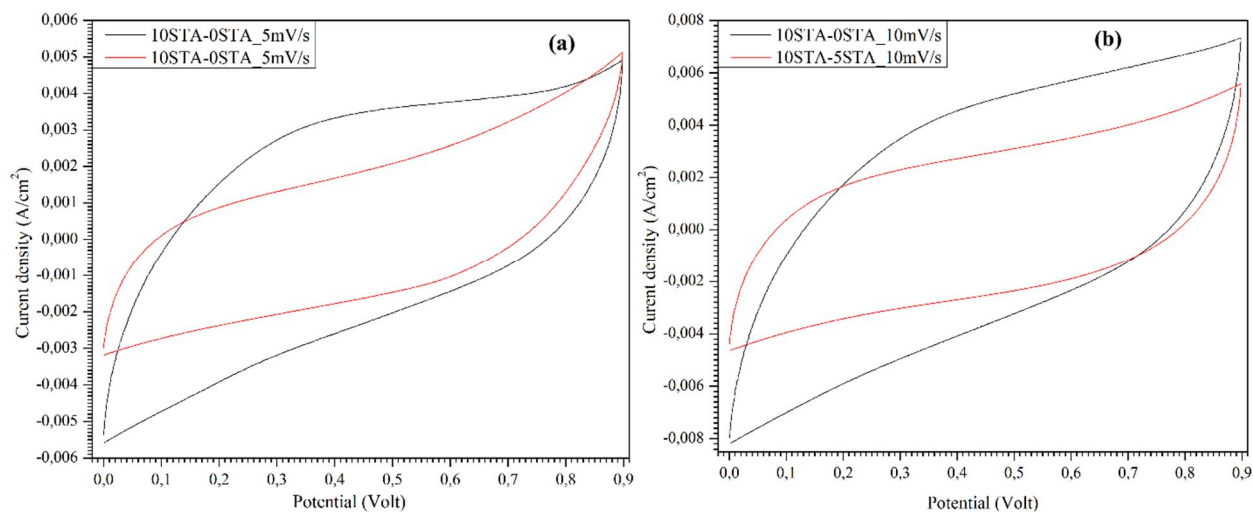
Les courbes CV de la figure 7-5 a-b et c démontrent un comportement pseudocapacitif avec une forme symétrique de type miroir entre les parties anodiques et cathodiques. L'absence de pic sur le cycle complet de certaines courbes indique des processus de charge/décharge à une vitesse quasiment constante.

Le profil de la courbe CV associé au condensateur CE10-5 est plus proche d'une forme rectangulaire comparée au condensateur CE10-0. Par contre, la surface délimitée par la courbe CV du condensateur CE10-0 est plus importante. Par conséquent, le CE10-5 démontre un

excellent comportement pseudocapacitif et une bonne réversibilité tandis que le CE10-0 peut offrir la plus grande  $C_s$  en raison de la surface couverte par la courbe CV, mais sa pente élevée atteste que les résistances de transfert des charges sont plus importantes.

Par ailleurs, ces résultats confirment que le C10-0 présente une capacité spécifique plus grande que celle du C10-5. Par exemple, une  $C_s$  de 473,44 F/g et 306,12 F/g respectivement associé aux C10-0 et C10-0 pour une vitesse de balaye de 5mV/s contre 350,82 F/g et 237,44 F/g avec une vitesse de cyclage de 10mV/s. En effet, ces résultats démontrent une dépendance entre la capacité spécifique et la vitesse de balayage (tableau 7.7). La faible vitesse de balayage donne suffisamment de temps et permet aux ions de l'électrolyte de diffuser dans les pores du matériau alors qu'une vitesse de cyclage élevée ne donne pas suffisamment de temps aux ions pour une bonne diffusion dans la structure poreuse de l'électrode et par conséquent une partie de la surface reste inaccessible pour les ions électrolytiques.

Une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la capacité spécifique. Par exemple,



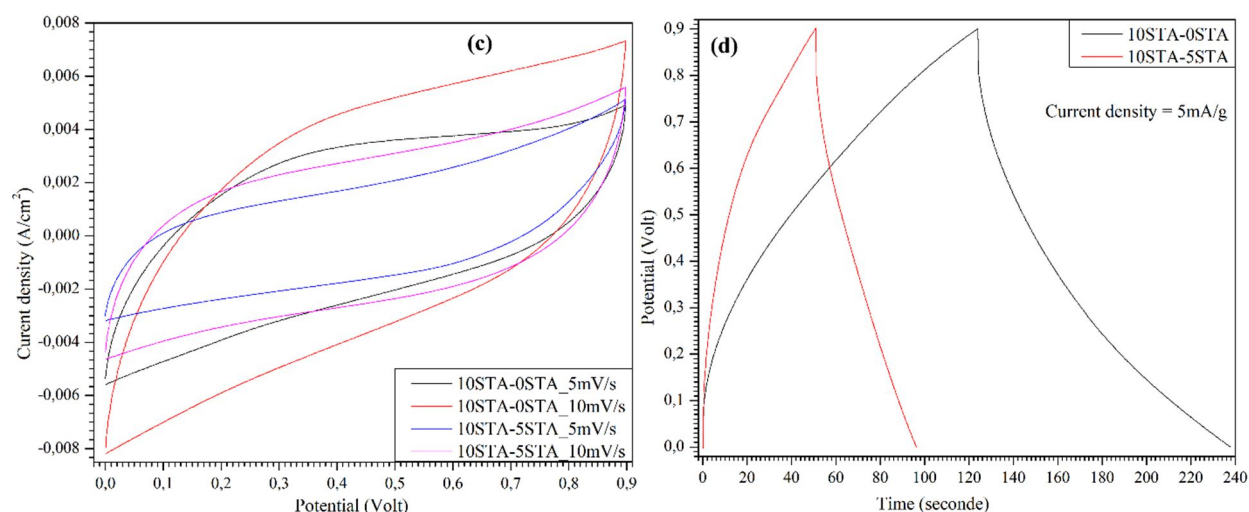


Figure 7-5: Courbes CV et GCD dans 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> des différentes CE (CE10-0 et CE10-5) : (a) courbes CV à 5 mV/s; (b) courbes CV à 10 mV/s; (c) courbes CV à 5 mV/s et 10 mV/s et (d) : courbes GCD à 5mA/g.

La Figure 7-5-d donne une représentation de la charge et décharge des deux . CE10-0 et CE10-5, mais les résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus en CV. Le CE10-0 révèle un temps de décharge beaucoup plus important et par conséquent, sa capacité spécifique est plus élevée.

Tableau 7.7: Capacité spécifique (F/g) des différents condensateurs CE10-0 et CE10-5

Électrolyte	CE	Vitesse de balayage (mV/s)	V <sub>1</sub> (Volt)	V <sub>2</sub> (Volt)	ΔV = V <sub>2</sub> - V <sub>1</sub> (Volt)	Cs (F/g)	Es (Wh/kg)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CE10-0	5	0	0,9	0,9	473,44	53,26
	CE10-5	5	0	0,9	0,9	306,12	34,44
	CE10-0	10	0	0,9	0,9	350,82	39,47
	CE10-5	10	0	0,9	0,9	237,44	26,71



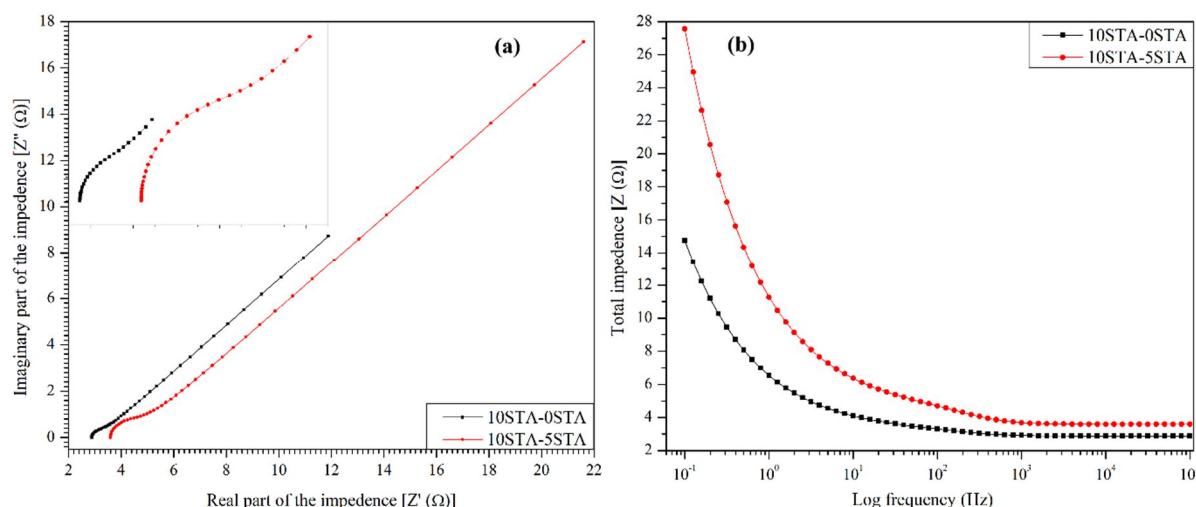


Figure 7-6: Diagrammes de Nyquist et Bode des différents condensateurs CE10-0 et CE10-5 dans une solution électrolytique 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur la gamme de fréquences de 0.1Hz à 100 kHz

Tableau 7.8 : Les valeurs estimées de  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Z_w$  et  $|Z|$  des condensateurs C10-0 et CE10-5

Électrolytique	CE	$R_s$ (Ω)	$R_{ct}$ (Ω)	$Z_w$ (Ω)	$ Z $ (Ω) à 100 kHz	$ Z $ (Ω) à 0,1 kHz
0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CE10-0	2,88	0,32	11,88	2,88	3,59
	CE10-5	3,59	1,21	21,56	14,74	27,57

## 7.9 Stabilité du condensateur

Un test de stabilité est effectué pour le condensateur CE10-5 avec une densité de courant de 1 mA/g pour 200 cycles dans une solution de 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant la figure 7-7 démontre une bonne stabilité du condensateur avec une rétention de la  $C_s$  de 91.1% soit une perte maximum de 8.9% de  $C_s$  initiale. Cette stabilité peut être attribuée à structure poreuse permettant de réciter au processus d'aspersion et désorption pendant les charges/décharge. Le condensateur révèle aussi un excellent rendement coulombien d'environ 98 % et ceci démontre une bonne réversibilité des réactions électrochimiques lors du stockage des charges.

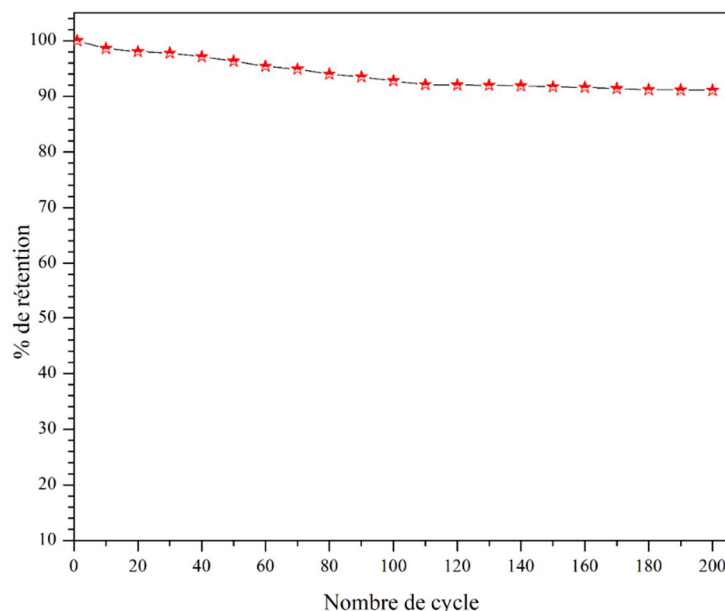


Figure 7-7 : Tests de stabilité à 1 A/g pour 200 cycles dans 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> du CE10-5.

Par exemple, des résultats similaires ont été obtenus par S. C. Pang et ses collègues, **sur** des électrodes à base de MnO<sub>2</sub> en contact de solutions électrolytiques à base de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ces dernières ont respectivement délivré des capacités de 325 et 308 F/g [357]. Y. Wang et I. Zhitomirsky ont aussi rapporté des résultats similaires grâce à la modification de la structure électronique du MnO<sub>2</sub> à l'aide du dopage par des particules d'argent (Ag). Ainsi, le film à base de MnO<sub>2</sub> (50 µg/cm) dopés avec l'Ag montre un Cs plus élevé de 770 F/g vs 400 F/g comparé à celle à base de MnO<sub>2</sub> pur. Par ailleurs, cette amélioration avec des capacités de développement. L'amélioration des performances électrochimiques est principalement attribuée à une conductivité électronique plus élevée des éléments dopés [319]. De la manière Dr Jianli Kang et ses collaborateurs ont utilisé des particules d'or (Au) en tant élément dopant du MnO<sub>2</sub>. Ceci à permit une augmenter de la Cs de plus de 65% soit 626 F/g. En raison d'une diminution de la bande interdite des éléments dopés (~2,5 eV à ~1,7 eV) la conductivité électronique est significativement améliorée [53]. Des résultats similaires ont été aussi démontrés par M. Nakayama et collègues (2005) en dopant le MnO<sub>2</sub> avec du Mo. À cet effet, la densité de courant a considérablement augmenté à l'aide de l'ajout du molybdène (Mo) en raison d'une conductivité élevée. En effet, le nanocomposite après dopage et le MnO<sub>2</sub> pur présentent respectivement une Cs de 190,9 F/g et 82,6 F/g [118]. La diminution de la taille des particules, l'augmentation de la taille des pores et la diminution de l'impédance de diffusion ont été observées par Lihu Liu et ses collègues grâce au

dopage du  $\text{MnO}_2$  avec des particules de vanadium (V). Ceci a permis d'améliorer les performances électrochimiques [202].

Par ailleurs, concernant le STA O. Savadogo et E. Ndzebet ont démontré une amélioration significative de la densité de courant ainsi que la surtension d'un électrolyseur grâce à la modification de l'électrode (Pt-Co) à l'aide du STA. Ces excellentes performances électrochimiques sont obtenues en raison d'une synergie entre  $\text{WO}_3$ , Pt et Co grâce à l'ajout du STA [239]. Par exemple, l'oxyde de graphène réduit (RGO) a été modifié par Bhimaraya R. B. et collègue avec le polyoxotungstate ( $\text{SiVW}_{11}$ ) qui un hétéropolyacide comme le STA. Ainsi, ce travail fournit des résultats similaires, car un transport ionique élevé est observé grâce à une augmentation de la conductivité électronique [313]. Skunik et ses collaborateurs ont procédé à une modification des CNT à l'aide de l'acide phosphododécamolybdique ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ou  $\text{PMo}_{12}$ ) qui est un hétéropolyacide (HPA) de type Keggin. En effet, une amélioration significative de la Cs des électrodes modifiées de CNT est observée. D'ailleurs les capacités spécifiques ainsi que les densités spécifiques sont quasiment doublées par rapport aux électrodes non modifiées. Ceci n'a pas une très grande influence sur la densité de puissance et présente aussi une excellente stabilité avec un excellent transfert des charges [243].

## CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

### 8.1 Conclusion

L'attractivité grandissante des d en tant que matériaux actifs d'électrode notamment le  $\text{MnO}_2$  qui ouvre plusieurs perspectives. D'ailleurs, le  $\text{MnO}_2$  constitue actuellement un choix privilégié à raison des propriétés intéressantes qu'il présente, néanmoins certaines de ses caractéristiques limitent leurs utilisations. Par exemple, la différence considérable notée entre la  $C_s$  théorique et celle réelle du  $\text{MnO}_2$  constitue un obstacle majeur pour le développement massif de SC à base de  $\text{MnO}_2$ . Ces limites sont intrinsèquement liées à ses propriétés électrochimiques en particulier la conductivité électronique faible ainsi qu'une mauvaise diffusion des ions électrolytiques dans le matériau. À travers cette thèse nous avons proposé une méthode permettant d'améliorer la capacité spécifique du  $\text{MnO}_2$  en appliquant la technique du dopage. Par conséquent, des poudres de nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  ont été synthétisées avec différents ratios de  $\text{MnO}_2/\text{STA}$ . Les différents échantillons préparés sont soumis à plusieurs analyses afin de déterminer l'influence du pourcentage sur les propriétés physicochimiques ainsi que leurs comportements électrochimiques des poudres de  $\text{MnO}_2$  préparée en présence du STA.

À l'aide de ce travail de recherche, l'importance accordée aux SCs est saisie en raison des multiples avantages qu'ils comportent, mais encore de ses divers secteurs d'application notamment le domaine du transport et de l'électronique moderne. De plus les problèmes ainsi que les défis associés au développement des SCs en particulier ceux à base de  $\text{MnO}_2$  sont identifiés afin d'y apporter des solutions suivant les objectifs de la thèse. En effet, ce travail a permis de développer de nouvelles approfondies pouvant aboutir vers l'ouverture d'autres pistes de recherche pour des SSE en particulier les SCs. Cependant, les différentes techniques de caractérisation qualitatives et quantitatives auxquelles nous avons fait recours ont révélé la formation et l'incorporation du  $\text{WO}_3$  au sein de la structure  $\text{MnO}_2$ . Ainsi un matériau composite ( $\text{MnO}_2/\text{WO}_3$ ) pour les échantillons dopés. Un effet synergique entre le  $\text{MnO}_2$  et  $\text{WO}_3$  favorisant l'activité électrochimique est observé et par conséquent, les nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  dopées avec du STA révèlent des modifications structurales et morphologiques très favorables à bonne activité électrochimique. Par exemple les de BET ont clairement démontré une amélioration de la surface spécifique ( $\sim 16\%$ ) ainsi qu'une augmentation considérable du volume poreux ( $\sim 254\%$ ) sont notées sur les échantillons modifiés avec du STA notamment sur les nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  avec 10 % STA. Les poudres de  $\text{MnO}_2$

préparées avec du STA ont démontré des teneurs en eau plus importantes alors qu'un taux d'hydratation élevée est favorable à l'activité électrochimique, car celui-ci en procure aux échantillons dopés avec du STA présentent des résistances plus faibles aux poudres de  $\text{MnO}_2$  pur.

Par ailleurs, les analyses électrochimiques ont démontré une résistance de transfert des charges ( $R_{ct}$ ), une résistance série équivalente ( $R_s$ ) ainsi qu'une impédance de diffusion ( $Z_w$ ) plus faibles en particulier les nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  avec 10 % de STA. Ces différentes résistances sont plus faibles en milieu acide (0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par rapport au milieu neutre. Cependant, en milieu neutre la solution électrolytique de 0.5M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  présente des résistances plus élevées comparées à l'électrolyte 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . D'ailleurs, ces résultats sont confirmés par les analyses CV ainsi que les tests de GCD pour des densités de courant élevé par exemple supérieures à 50 mA/g. Les analyses par GCD démontrent les  $C_s$  les plus faibles dans le milieu acide lorsque les cinétiques ou densités de courant diminuent tandis que la tendance s'inverse lorsque les densités de courant augment ( $< 50$  mA/g). Les faibles capacités spécifiques à de faibles densités de courant en milieu acide peuvent être attribuées à la petite des ions  $\text{H}^+$  par rapport à la grandeur de pores, car ceci peut entraîner une grande distance ( $D$ ) tandis que cette dernière est disproportionnelle à la capacité spécifique (voir équation 2-18). En revanche, les résultats de CV démontrent une capacité spécifique plus importante en milieu acide (0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Par contre, le milieu neutre démontre un meilleur comportement électrochimique notamment une bonne réversibilité ainsi qu'une meilleure stabilité. Outre les aspects électrochimiques tels que la capacité spécifique, la densité d'énergie et les résistances de transfert des charges, il convient également de souligner le faible coût associé à la synthèse des nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  avec ou sans STA.

Cependant, sur la base des résultats obtenus à partir des travaux de recherches menés dans le cadre de cette thèse, nous pouvons conclure que l'ajout du STA permet d'améliorer de façon significative les propriétés électrochimiques des nanoparticules de  $\text{MnO}_2$  pour des applications de SCs. Par exemple, l'augmentation de la  $C_s$  et de la densité d'énergie sont plus remarquables avec les poudres de  $\text{MnO}_2$  ayant 10% de STA ( $\text{MnO}_2$ -10% STA). Par conséquent, le  $\text{MnO}_2$  modifié avec STA présente un bon comportement pseudocapacitif. Le  $\text{MnO}_2$  avec STA pourrait constituer un matériau prometteur pour les applications de SC et favoriserait le développement industriel et commercial de SC plus facilement que ceux se trouvant sur le marché.

Les échantillons enrichis en STA présentent de meilleures performances électrochimiques par rapport à l'échantillon non modifié pour les applications de condensateurs électrochimiques;

Les analyses électrochimiques ont permis de confirmer les poudres de  $\text{MnO}_2$  modifié avec du STA présentent les meilleures performances en termes de capacité spécifique et de conductivité en particulier l'échantillon avec 10% STA. Les résultats des analyses électrochimiques ont démontré que le dopage atteint un optimum aux alentours d'un ratio de 10% de STA. Par conséquent, les nanocomposites ( $\text{MnO}_2/\text{WO}_3$ ) à base de 10% STA présente les meilleures performances électrochimiques notamment la capacitance spécifique, la densité d'énergie et la stabilité, car la rétention est environ 91,1% après 200 cycles.

## 8.2 Recommandations

Les études menées à travers cette thèse ont montré des résultats assez intéressants en raison de l'amélioration des performances électrochimiques notamment la capacité spécifique et la conductivité électrique du  $\text{MnO}_2$  grâce à l'ajout du STA. Par ailleurs, il serait pertinent de développer davantage certains points et ainsi les recommandations ci-dessous peuvent être reformulées dans le but d'améliorer :

- Explorer d'autre technique de synthèse des poudres de  $\text{MnO}_2$  telle la méthode sol-sel. Ce dernier pourrait permettre d'avoir plus de contrôle sur structure ainsi que la morphologie des échantillons à élaborer.
- Étudier les possibilités de dépôt par impression 3D de la matière active sur l'électrode, car elle est une technique qui est de plus en plus exploitée en raison de ses multiples avantages notamment la précision.
- Vu les performances que présentent des métaux de transition comme le vanadium, le cobalt, le Nickel ou le cuivre, nous proposons d'explorer la piste d'un matériau hybride multicomposite en combinant l'un des matériaux précités avec les nanoparticules  $\text{MnO}_2$  avec STA.
- Le milieu acide donne d'excellent résultats, mais il est très instable en raison d'une dissolution prématurée de la matière active. À cet effet, il serait intéressant de poursuivre les études dans ce milieu et d'en évaluer le comportement suivant la concentration ionique de l'électrolyte. D'ailleurs, cette même étude serait aussi pertinente pour les autres milieux électrolytiques ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) c'est-à-dire évaluer l'effet de la concentration ionique

sur les performances électrochimiques des échantillons avec du STA notamment celui avec un ratio de 10% STA.

- Explorer la possibilité de CE asymétriques d'autre matériau de type carboné afin d'élargir la fenêtre de potentiel.
- L'augmentation de la surface spécifique (SSA) en améliorant la structure poreuse, mais aussi de faire correspondre la taille des pores du carbone et celle des ions de l'électrolyte dans le but d'avoir une densité énergie élevée.
- Procéder à un traitement thermique de recuit afin d'optimiser la quantité d'eau contenue les poudres de  $\text{MnO}_2$  avec du STA.
- Par exemple, la teneur optimale en eau du  $\text{MnO}_2$  hydraté ( $\text{MnO}_{2-n}\text{H}_2\text{O}$ ) contribue à l'amélioration de la conductivité ionique, car elle est favorable au transport des ions électrolytes et à cet effet, les  $\text{MnO}_{2-n}\text{H}_2\text{O}$  présentent une Cs plus importante comparée à ceux déshydratés.
- À travers les analyses de TGA deux transitions de phase ont été observées aux alentours de  $450^\circ\text{C}$  puis à  $800^\circ\text{C}$  étudier le comportement électrochimique de ces deux phases afin leurs performances.
- Faire un recuit pour observer l'effet de la teneur en eau, stabilité en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et la densité de courant de charge/décharge optimale suivant la teneur en eau.

L'accomplissement de ces différentes recommandes peuvent donner sur un matériau actif d'électrode avec meilleures performances électrochimiques pour des applications de SC à des densités d'énergie élevée.

## RÉFÉRENCES

- [1] D. P. Chatterjee et A. K. Nandi, "A review on the recent advances in hybrid supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, n° 29, p. 15880-15918, Aug 7 2021. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/D1TA02505H>
- [2] J. Libich *et al.*, "Supercapacitors: Properties and applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 17, p. 224-227, 2018/06/01/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X18301634>
- [3] N. Choudhary *et al.*, "Recent advancements in nanocellulose-based supercapacitors for energy storage devices: A review," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 7, p. 100416, 2024/06/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666893923001366>
- [4] B. J. M. de Vries, D. P. van Vuuren et M. M. Hoogwijk, "Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach," *Energy Policy*, vol. 35, n° 4, p. 2590-2610, 2007/04/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301421506003326>
- [5] S. Yoda et K. Ishihara, "Global energy prospects in the 21st century: a battery-based society," *Journal of Power Sources*, vol. 68, n° 1, p. 3-7, 1997/09/01/ 1997. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775397025330>
- [6] M. Issa *et al.*, "Renewable Energy and Decarbonization in the Canadian Mining Industry: Opportunities and Challenges", *Energies*, vol. 16, n° 19, 2023.
- [7] M. Davis, M. Ahiduzzaman et A. Kumar, "How will Canada's greenhouse gas emissions change by 2050? A disaggregated analysis of past and future greenhouse gas emissions using bottom-up energy modelling and Sankey diagrams," *Applied Energy*, vol. 220, p. 754-786, 2018/06/15/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918304021>
- [8] Y. Zhang *et al.*, "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 11, p. 4889-4899, Jun 2009. [En ligne]. Disponible : [≤Go to ISI>://WOS:000267562100022](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616302389)
- [9] L. Guan, L. Yu et G. Z. Chen, "Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage," *Electrochimica Acta*, vol. 206, p. 464-478, 2016/07/10/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468616302389>
- [10] S. Sharma et P. Chand, "Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review," *Results in Chemistry*, vol. 5, p. 100885, 2023/01/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715623001248>
- [11] R. Avtar *et al.*, "Exploring Renewable Energy Resources Using Remote Sensing and GIS—A Review", *Resources*, vol. 8, n° 3, 2019.
- [12] C. A. C. Ruiz, "Évaluation de nouveaux électrolytes à base de liquides ioniques protiques en supercapacités asymétriques de type MnO<sub>2</sub>/carbone," D. d. chimie et F. d. a. e. d. sciences, Université de Montréal, Décembre, 2012 2012.



- [13] W. Wei *et al.*, "Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, n° 3, p. 1697-1721, 2011. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00127A>
- [14] J. Shin *et al.*, "A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems," *International Materials Reviews*, vol. 65, n° 6, p. 356-387, 2019, 356.
- [15] M. Loveless, "Energy Storage: The Key To a Reliable, Clean Electricity Supply. What Is the Potential Impact," *Energy. Gov*, 2012.
- [16] R. Kötz et M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 15, p. 2483-2498, 2000/05/03/ 2000. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003546>
- [17] M. H. LECHASSEUR, "DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTRODES À BASE D'OXYDE DE MANGANÈSE (MnO<sub>2</sub>) POUR APPLICATION DANS UNE SUPERCAPACITÉ ÉLECTROCHIMIQUE," UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL, JUILLET 2010 2010. [En ligne]. Disponible : <https://archipel.uqam.ca/3750/1/M11556.pdf>
- [18] I. Shown *et al.*, "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 2-26, 2015/01/01 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/ese3.50>
- [19] N. Kumar *et al.*, "Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification, and Perspectives," *Nanomaterials*, vol. 12, n° 20, p. 3708, 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/20/3708>
- [20] M. E. Şahin, F. Blaabjerg et A. Sangwongwanich, "A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments", *Energies*, vol. 15, n° 3, 2022.
- [21] J. Zhao et A. F. Burke, "Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance," *Energy Storage Materials*, vol. 36, p. 31-55, 2021/04/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405829720304761>
- [22] S. Faraji et F. N. Ani, "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 823-834, 2015/02/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114008934>
- [23] P. Sharma et T. S. Bhatti, "A review on electrochemical double-layer capacitors," *Energy Conversion and Management*, vol. 51, n° 12, p. 2901-2912, 2010/12/01/ 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410002438>
- [24] J. Zhang, M. Gu et X. Chen, "Supercapacitors for renewable energy applications: A review," *Micro and Nano Engineering*, vol. 21, p. 100229, 2023/12/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S259000722300059X>
- [25] E. Frackowiak, Q. Abbas et F. Béguin, "Carbon/carbon supercapacitors," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, n° 2, p. 226-240, 2013/03/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495613600285>
- [26] M. Genovese et K. Lian, "Polyoxometalate modified inorganic–organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review," *Current Opinion in Solid State and*

- Materials Science*, vol. 19, n° 2, p. 126-137, 2015/04/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028614000928>
- [27] H. Y. Lee et J. B. Goodenough, "Supercapacitor Behavior with KCl Electrolyte," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, n° 1, p. 220-223, 1999/04/01/ 1999. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459698981282>
- [28] J.-G. Wang, "Engineering Nanostructured MnO<sub>2</sub> for High Performance Supercapacitors," 2016.
- [29] E. Sohoulou *et al.*, "Preparation of a supercapacitor electrode based on carbon nano-onions/manganese dioxide/iron oxide nanocomposite," *Journal of Energy Storage*, vol. 52, p. 104987, 2022/08/25/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X22009926>
- [30] X. Luo *et al.*, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Applied Energy*, vol. 137, p. 511-536, 2015/01/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914010290>
- [31] E. Bullich-Massagué *et al.*, "A review of energy storage technologies for large scale photovoltaic power plants," *Applied Energy*, vol. 274, p. 115213, 2020/09/15/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626192030725X>
- [32] O. Savadogo, *Cours de ENE8310: Energy storage and integration of energy systems*. Ecole Polytechnique de Montréal, Hiver 2024.
- [33] H. Chen *et al.*, "Progress in electrical energy storage system: A critical review," *Progress in Natural Science*, vol. 19, n° 3, p. 291-312, 2009/03/10/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100200710800381X>
- [34] M. Y. Worku, "Recent Advances in Energy Storage Systems for Renewable Source Grid Integration: A Comprehensive Review", *Sustainability*, vol. 14, n° 10, 2022.
- [35] J. Liu *et al.*, "Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design," *Advanced Science*, vol. 5, n° 1, p. 1700322, 2018/01/01 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/advs.201700322>
- [36] B. B. Adetokun, O. Oghorada et S. J. a. Abubakar, "Superconducting magnetic energy storage systems: Prospects and challenges for renewable energy applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 55, p. 105663, 2022/11/25/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X22016516>
- [37] O. Palizban et K. Kauhaniemi, "Energy storage systems in modern grids—Matrix of technologies and applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 6, p. 248-259, 2016/05/01/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X1630010X>
- [38] K. Wickramaarachchi et M. Minakshi, "Status on electrodeposited manganese dioxide and biowaste carbon for hybrid capacitors: The case of high-quality oxide composites, mechanisms, and prospects," *Journal of Energy Storage*, vol. 56, p. 106099, 2022/12/15/

2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X22020874>
- [39] O. Gerard *et al.*, "A review on the recent advances in binder-free electrodes for electrochemical energy storage application," *Journal of Energy Storage*, vol. 50, p. 104283, 2022/06/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X22003115>
- [40] X. Tan, Q. Li et H. Wang, "Advances and trends of energy storage technology in Microgrid," *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, vol. 44, n° 1, p. 179-191, 2013/01/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142061512003754>
- [41] F. Díaz-González *et al.*, "A review of energy storage technologies for wind power applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 4, p. 2154-2171, 2012/05/01/ 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112000305>
- [42] M. Aneke et M. Wang, "Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review," *Applied Energy*, vol. 179, p. 350-377, 2016/10/01/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916308728>
- [43] H. D. B. Jenkins et L. Glasser, "Standard Absolute Entropy, , Values from Volume or Density. 1. Inorganic Materials," *Inorganic Chemistry*, vol. 42, n° 26, p. 8702-8708, 2003/12/01 2003. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ic030219p>
- [44] M. Winter et R. J. Brodd, "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?," *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 10, p. 4245-4270, 2004/10/01 2004. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cr020730k>
- [45] O. Savadogo, "Cours de MET8106: Énergie électrochimique et Applications.," Ecole Polytechnique de Montréal, Automne 2019.
- [46] A. J. Bard, L. R. Faulkner et H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, 2001.
- [47] Y. Shao *et al.*, "Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors," *Chemical Reviews*, vol. 118, n° 18, p. 9233-9280, 2018/09/26 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
- [48] V. Augustyn, P. Simon et B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 7, n° 5, 2014, 1597.
- [49] C. Zhong *et al.*, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, n° 21, p. 7484-7539, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00303B>
- [50] G. Xiong *et al.*, "A Review of Graphene-Based Electrochemical Microsupercapacitors," *Electroanalysis*, vol. 26, n° 1, p. 30-51, 2014/01/01 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/elan.201300238>
- [51] J.-C. LASSÈGUES, "Supercondensateurs," *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique*, 10 mai 2001 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques->

ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/accumulateurs-d-energie-42243210/supercondensateurs-d3334/

- [52] P. Pattathil, N. Sivakumar et T. S. Sonia, "Capacitor to Supercapacitor: An Introduction," *Nanostructured Ceram. Oxides Supercapacitor Appl*, p. 1, 2014.
- [53] J. Shin *et al.*, "A review on mechanistic understanding of MnO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems," *International Materials Reviews*, vol. 65, n° 6, p. 356-387, 2020/08/17 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>
- [54] H. I. BECKER, "Low volTAGE ELECTROLYTIC CAPACTOR," US2800616A, 1954-04-14 1954. [En ligne]. Disponible : <https://patents.google.com/patent/US2800616A/en>
- [55] A. G. Pandolfo et A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 11-27, 2006/06/19/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003442>
- [56] K. Kowsuki *et al.*, "Recent advances in cerium oxide-based nanocomposites in synthesis, characterization, and energy storage applications: A comprehensive review," *Results in Chemistry*, vol. 5, p. 100877, 2023/01/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715623001169>
- [57] A. Berrueta *et al.*, "Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends," *IEEE Access*, vol. 7, p. 50869-50896, 2019.
- [58] R. Gallay et H. Gualous, "Applications des supercondensateurs," *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie*, vol. base documentaire : TIB243DUO, p. 1, 08/01 2007.
- [59] V. Aravindan *et al.*, "Insertion-Type Electrodes for Nonaqueous Li-Ion Capacitors," *Chemical Reviews*, vol. 114, n° 23, p. 11619-11635, 2014/12/10 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cr5000915>  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr5000915>
- [60] K. H. Loh *et al.*, "A comprehensive review on fundamentals and components of zinc-ion hybrid supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 81, p. 110370, 2024/03/15/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X23037696>
- [61] A. K. Shukla *et al.*, "Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets," *Electrochimica Acta*, vol. 84, p. 165-173, 2012/12/01/ 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612003982>
- [62] F. Escobar-Teran, H. Perrot et O. Sel, "Carbon-Based Materials for Energy Storage Devices: Types and Characterization Techniques", *Physchem*, vol. 3, n° 3, p. 355-384, 2023.
- [63] digikey. (2024) Condensateurs/supercondensateurs à double couche électrique série EDLC de TDK. [En ligne]. Disponible: <https://www.digikey.fr/fr/product-highlight/t/tdk/electric-double-layer-capacitor>
- [64] A. González *et al.*, "Review on supercapacitors: Technologies and materials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, p. 1189-1206, 2016/05/01/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115016329>

- [65] L. COUSTAN, "Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles," Université de Montpellier, 2015
- [66] J.-C. LASSÈGUES, "Supercondensateurs," *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique*, D3334, 10 mai 2001 2001.
- [67] Y. He *et al.*, "Electric-double-layer transistors for synaptic devices and neuromorphic systems," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, n° 20, p. 5336-5352, 2018. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C8TC00530C>
- [68] Y. Yang *et al.*, "Recent progress in the all-solid-state flexible supercapacitors," *SmartMat*, vol. 3, n° 3, p. 349-383, 2022/09/01 2022. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/smm2.1103>
- [69] L. L. Zhang et X. S. Zhao, "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, n° 9, p. 2520-2531, 2009. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/B813846J>
- [70] R. Burt, G. Birkett et X. S. Zhao, "A review of molecular modelling of electric double layer capacitors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n° 14, p. 6519-6538, 2014. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP55186E>
- [71] N. Masurkar, S. Varma et L. Mohana Reddy Arava, "Supported and Suspended 2D Material-Based FET Biosensors", *Electrochem*, vol. 1, n° 3, p. 260-277, 2020.
- [72] A. Allagui, H. Benaoum et O. Olendski, "On the Gouy–Chapman–Stern model of the electrical double-layer structure with a generalized Boltzmann factor," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 582, p. 126252, 2021/11/15/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437121005252>
- [73] W. Huang *et al.*, "Electrochemical processes and mechanistic aspects of field-effect sensors for biomolecules," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, n° 25, p. 6445-6470, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC00755K>
- [74] A. Davies et A. Yu, "Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 89, n° 6, p. 1342-1357, 2011/12/01 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>
- [75] F. Escobar-Teran, H. Perrot et O. Sel, "Carbon-Based Materials for Energy Storage Devices: Types and Characterization Techniques," *Physchem*, vol. 3, n° 3, p. 355-384, 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2673-7167/3/3/25>
- [76] M. Huang *et al.*, "MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 43, p. 21380-21423, 2015, 21380.
- [77] H. Li *et al.*, "Facile synthesis of mesoporous MnO<sub>2</sub> microspheres for high performance AC//MnO<sub>2</sub> aqueous hybrid supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 108, p. 497-505, 2013/10/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613013352>

- [78] G. Yu *et al.*, "Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors," *Nano Energy*, vol. 2, n° 2, p. 213-234, 2013/03/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221128551200211X>
- [79] J.-H. Lee *et al.*, "Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE)," *Energy & Environmental Science*, vol. 15, n° 6, p. 2233-2258, 2022. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/D1EE03567C>
- [80] T. Xue *et al.*, "Electrodeposition of mesoporous manganese dioxide supercapacitor electrodes through self-assembled triblock copolymer templates," *Journal of Power Sources*, vol. 164, n° 2, p. 953-958, 2007/02/10/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306022646>
- [81] S. Bose *et al.*, "Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 3, p. 767-784, 2012, 767.
- [82] C. Xu *et al.*, "Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors," *Journal of Materials Research*, vol. 25, n° 8, p. 1421-1432, 2010/08/01 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0211>
- [83] V. Shanov *et al.*, "Fabric-Integrated, Ionic Liquid-Based Supercapacitor as a Tunable and Flexible Power Source," dans *Science, Technology and Advanced Application of Supercapacitors*, T. Sato, édit. Rijeka: IntechOpen, 2018.
- [84] Q. Wu *et al.*, "Cyclic Stability of Supercapacitors: Materials, Energy Storage Mechanism, Test Methods, and Device," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, 01/01 2021.
- [85] X. Chen, R. Paul et L. Dai, "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage," *National Science Review*, vol. 4, n° 3, p. 453-489, 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>
- [86] A. Muzaffar *et al.*, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, p. 123-145, 2019/03/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118307299>
- [87] P. Simon, Y. Gogotsi et B. Dunn, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science*, vol. 343, n° 6176, p. 1210-1211, 2014/03/14 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1126/science.1249625>
- [88] N. Kitchamsetti, "A review on recent advances in Prussian blue, its analogues, and their derived materials as electrodes for high performance supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 73, p. 108958, 2023/12/10/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X23023563>
- [89] M.-S. Wu et P.-C. Julia Chiang, "Fabrication of Nanostructured Manganese Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 6, p. A123, 2004/03/22 2004. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1695533>
- [90] E. Frackowiak et F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, vol. 39, n° 6, p. 937-950, 2001/05/01/ 2001. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300001834>

- [91] J. P. Zheng, P. J. Cygan et T. R. Jow, "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, n° 8, p. 2699-2703, 1995/08/01 1995. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2050077>
- [92] A. A. F. Grupioni, E. Arashiro et T. A. F. Lassali, "Voltammetric characterization of an iridium oxide-based system: the pseudocapacitive nature of the Ir<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 4, p. 407-418, 2002/12/20/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602006862>
- [93] C. Lin, J. A. Ritter et B. N. Popov, "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 12, p. 4097-4103, 1998/12/01 1998. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838920>
- [94] A. Rudge *et al.*, "A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 2, p. 273-287, 1994/02/01/ 1994. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694800634>  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0013468694800634?via%3Dihub>
- [95] C. Zhao et W. Zheng, "A Review for Aqueous Electrochemical Supercapacitors," *Frontiers in Energy Research*, vol. 3, 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2015.00023>
- [96] T. Brousse, D. Bélanger et J. W. Long, "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n° 5, p. A5185-A5189, 2015. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/2.0201505jes>
- [97] T. Zhai *et al.*, "Oxygen vacancies enhancing capacitive properties of MnO<sub>2</sub> nanorods for wearable asymmetric supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 8, p. 255-263, 2014/09/01/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285514001190>
- [98] G. Liu *et al.*, "Fabrication of Flexible Graphene Paper/MnO<sub>2</sub> Composite Supercapacitor Electrode through Electrodeposition of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles on Graphene Paper," *ChemistrySelect*, vol. 6, n° 26, p. 6803-6810, 2021/07/13 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/slct.202101207>
- [99] M. N. Dang *et al.*, "One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via a plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors," *Nanotechnology*, vol. 31, n° 34, p. 345401, 2020/06/09 2020. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe5>
- [100] R. Liu *et al.*, "Facile Fabrication of MnO<sub>2</sub>/Graphene/Ni Foam Composites for High-Performance Supercapacitors", *Nanomaterials*, vol. 11, n° 10, 2021.
- [101] D. Cericola et R. Kötz, "Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits," *Electrochimica Acta*, vol. 72, p. 1-17, 2012/06/30/ 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612005038>

- [102] J. Iqbal *et al.*, "High performance supercapattery incorporating ternary nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes decorated with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanograins and silver nanoparticles as electrode material," *Electrochimica Acta*, vol. 278, p. 72-82, 2018/07/10/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618310636>
- [103] H. Li, L. Cheng et Y. Xia, "A Hybrid Electrochemical Supercapacitor Based on a 5 V Li-Ion Battery Cathode and Active Carbon," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, n° 9, p. A433, 2005/07/18 2005. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1960007>
- [104] C. Han *et al.*, "Recent Progress on Two-Dimensional Carbon Materials for Emerging Post-Lithium (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) Hybrid Supercapacitors", *Polymers*, vol. 13, n° 13, 2021.
- [105] K. Li *et al.*, "Tuning MnO<sub>2</sub> to FeOOH replicas with bio-template 3D morphology as electrodes for high performance asymmetric supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, p. 136-147, 2019/08/15/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471930659X>
- [106] D. Malavekar *et al.*, "Recent Development on Transition Metal Oxides-Based Core–Shell Structures for Boosted Energy Density Supercapacitors," *Small*, vol. 20, n° 31, p. 2312179, 2024/08/01 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/smll.202312179>
- [107] A. Ashish Kumar, V. Dakeshwar Kumar et E. Berdimurodov, "Recent trends in noble-metals based composite materials for supercapacitors: A comprehensive and development review," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 100, n° 1, p. 100817, 2023/01/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019452222004794>
- [108] I. Shown *et al.*, "Conducting polymer-based flexible supercapacitor," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, n° 1, p. 2-26, 2014, 2. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/ese3.50?download=true>
- [109] P. Odru, *Le stockage de l'énergie* vol. 2<sup>e</sup> éd. Paris : Dunod, 2013.
- [110] J. Chen *et al.*, "The Origin of Improved Electrical Double-Layer Capacitance by Inclusion of Topological Defects and Dopants in Graphene for Supercapacitors," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, n° 44, p. 13822-13827, 2016. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201605926>
- [111] K. R. Prasad et N. Miura, "Potentiodynamically deposited nanostructured manganese dioxide as electrode material for electrochemical redox supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 135, n° 1, p. 354-360, 2004/09/03/ 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304005075>
- [112] P. H. Yang et W. J. Mai, "Flexible solid-state electrochemical supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 8, p. 274-290, Sep 2014. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000340981700033](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452302X1400033)
- [113] N. Kurra et Q. Jiang, "18 - Supercapacitors," dans *Storing Energy (Second Edition)*, T. M. Letcher, édit.: Elsevier, 2022, p. 383-417.



- [114] F. Li *et al.*, "One-step synthesis of graphene<i></i>SnO<sub>2</sub>nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors," *Nanotechnology*, vol. 20, n° 45, p. 455602, 2009/10/16 2009. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/45/455602>
- [115] C.-C. Hu et T.-W. Tsou, "The optimization of specific capacitance of amorphous manganese oxide for electrochemical supercapacitors using experimental strategies," *Journal of Power Sources*, vol. 115, n° 1, p. 179-186, 2003/03/27/ 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530200647X>
- [116] C. C. Chen, C.-Y. Yang et C.-K. Lin, "Improved pseudo-capacitive performance of manganese oxide films synthesized by the facile sol–gel method with iron acetate addition," *Ceramics International*, vol. 39, n° 7, p. 7831-7838, 2013/09/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213003283>
- [117] X. Liu *et al.*, "Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance," *Progress in Materials Science*, vol. 130, p. 100978, 2022/10/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642522000597>
- [118] M. Nakayama *et al.*, "Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties," *Langmuir*, vol. 21, n° 13, p. 5907-5913, 2005/06/01 2005. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/la050114u>
- [119] E. C. Rios *et al.*, "Poly(3-methylthiophene)/MnO<sub>2</sub> composite electrodes as electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 163, n° 2, p. 1137-1142, 2007/01/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306020544>
- [120] J. P. Zheng, J. Huang et T. R. Jow, "The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° 6, p. 2026-2031, 1997/06/01 1997. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1837738>  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837738/pdf>
- [121] C. D. Lokhande, D. P. Dubal et O.-S. Joo, "Metal oxide thin film based supercapacitors," *Current Applied Physics*, vol. 11, n° 3, p. 255-270, 2011/05/01/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173910004773>
- [122] I.-H. Kim et K.-B. Kim, "Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 2, p. A383, 2006/01/04 2006. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.2147406>
- [123] W. Sugimoto *et al.*, "Electrochemical Capacitor Behavior of Layered Ruthenic Acid Hydrate," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 8, p. A1181, 2004/06/25 2004. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1765681>
- [124] Y. Xu *et al.*, "Recent progress in electrode materials for micro-supercapacitors," *iScience*, vol. 27, n° 2, p. 108786, 2024/02/16/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589004224000075>

- [125] Y. R. Ahn *et al.*, "Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates," *Nanotechnology*, vol. 17, n° 12, p. 2865, 2006/05/26 2006. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/12/007>
- [126] V. D. Patake, C. D. Lokhande et O. S. Joo, "Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments," *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 7, p. 4192-4196, 2009/01/15/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208023234>
- [127] X.-h. Yang *et al.*, "Interfacial synthesis of porous MnO<sub>2</sub> and its application in electrochemical capacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 2, p. 752-757, 2007/12/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607009358>
- [128] J. Yan *et al.*, "Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO<sub>2</sub> for supercapacitors," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, n° 2, p. 210-215, 2010/02/01/ 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540809002803>
- [129] J. Jiang et A. Kucernak, "Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization," *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 15, p. 2381-2386, 2002/06/05/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602000312>
- [130] B. Babakhani et D. G. Ivey, "Anodic deposition of manganese oxide electrodes with rod-like structures for application as electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 7, p. 2110-2117, 2010/04/02/ 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309018497>
- [131] M. Toupin, T. Brousse et D. Bélanger, "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 9, p. 3946-3952, 2002/09/01 2002. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cm020408q>
- [132] C.-C. Hu, Y.-H. Huang et K.-H. Chang, "Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 108, n° 1, p. 117-127, 2002/06/01/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302000113>
- [133] D. Majumdar et S. Ghosh, "Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 34, p. 101995, 2021/02/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X20318302>
- [134] S.-W. Hwang et S.-H. Hyun, "Synthesis and characterization of tin oxide/carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 172, n° 1, p. 451-459, 2007/10/11/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307015431>
- [135] N. Miura, S. Oonishi et K. Rajendra Prasad, "Indium Tin Oxide/Carbon Composite Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors," *Electrochemical and Solid-State*

- Letters*, vol. 7, n° 8, p. A247, 2004/06/14 2004. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1763773>
- [136] Z. J. Lao *et al.*, "Synthesis of vanadium pentoxide powders with enhanced surface-area for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 162, n° 2, p. 1451-1454, 2006/11/22/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306014224>
- [137] A. G. Temam *et al.*, "Recent progress on V2O5 based electroactive materials: Synthesis, properties, and supercapacitor application," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 38, p. 101239, 2023/04/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910323000327>
- [138] C.-C. Hu, C.-M. Huang et K.-H. Chang, "Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 185, n° 2, p. 1594-1597, 2008/12/01/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530801608X>
- [139] D. L. da Silva *et al.*, "Electrochemical Synthesis of Vanadium Oxide Nanofibers," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n° 1, p. E14, 2007/11/21 2008. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.2804856>
- [140] X. Zhou *et al.*, "Study on the electrochemical behavior of vanadium nitride as a promising supercapacitor material," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, n° 2, p. 495-500, 2009/02/01/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369708005544>
- [141] Z. Fan *et al.*, "Preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites," *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 9, p. 2959-2965, 2007/02/15/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606009972>
- [142] J. W. Lang *et al.*, "Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors," *Chem Commun (Camb)*, n° 35, p. 4213-5, Sep 21 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18802533>
- [143] U. M. Patil *et al.*, "Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 5, Part 2, p. 2603-2607, 2008/12/30/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208017790>
- [144] P. A. Nelson et J. R. Owen, "A High-Performance Supercapacitor/Battery Hybrid Incorporating Templated Mesoporous Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 10, p. A1313, 2003/08/14 2003. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1603247>
- [145] M.-S. Wu *et al.*, "Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 17, p. 4153-4159, 2007/12/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907003370>
- [146] S. Palmas *et al.*, "Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium," *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 2, p. 400-406, 2007, 400.

- [147] S. G. Kandalkar, J. L. Gunjekar et C. D. Lokhande, "Preparation of cobalt oxide thin films and its use in supercapacitor application," *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 17, p. 5540-5544, 2008/06/30/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208003759>
- [148] R. N. Reddy et R. G. Reddy, "Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitor electrode material," *Journal of Power Sources*, vol. 132, n° 1, p. 315-320, 2004/05/20/ 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304000709>
- [149] G. Wang, L. Zhang et J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors," *Chem Soc Rev*, vol. 41, n° 2, p. 797-828, Jan 21 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21779609>
- [150] K. A. Noh *et al.*, "Synthesis and pseudo-capacitance of chemically-prepared polypyrrole powder," *Journal of Power Sources*, vol. 124, n° 2, p. 593-595, 2003/11/24/ 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303008139>
- [151] M. Hughes *et al.*, "Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole," *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 4, p. 1610-1613, 2002/04/01 2002. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cm010744r>
- [152] Y.-k. Zhou *et al.*, "Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites," *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 2, p. 257-262, 2004/01/15/ 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468603006248>
- [153] A. A. Łatoszyńska *et al.*, "Non-aqueous gel polymer electrolyte with phosphoric acid ester and its application for quasi solid-state supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 274, p. 1147-1154, 2015/01/15/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314017030>
- [154] K. S. Ryu *et al.*, "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 103, n° 2, p. 305-309, 2002/01/01/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530100862X>
- [155] K. R. Prasad et N. Miura, "Polyaniline- MnO<sub>2</sub> Composite Electrode for High Energy Density Electrochemical Capacitor," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n° 11, p. A425, 2004/10/08 2004. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1805504>
- [156] J.-H. Kim *et al.*, "Polypyrrole/carbon composite electrode for high-power electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 4, p. 1727-1732, 2006/12/01/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606004099>
- [157] S. A. Hashmi, A. Kumar et S. K. Tripathi, "Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrolytes," *European Polymer Journal*, vol. 41, n° 6, p. 1373-1379, 2005/06/01/ 2005. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305705000091>
- [158] A. Clemente *et al.*, "Solid-state, polymer-based, redox capacitors," *Solid State Ionics*, vol. 85, n° 1, p. 273-277, 1996/05/01/ 1996. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273896000707>

- [159] B. Muthulakshmi *et al.*, "Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 158, n° 2, p. 1533-1537, 2006/08/25/2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775305013972>
- [160] A. Laforge *et al.*, "Polythiophene-based supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 80, n° 1, p. 142-148, 1999/07/01/ 1999. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775398002584>
- [161] A. Balducci *et al.*, "Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 11, p. 2233-2237, 2005/04/01/2005. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860400965X>
- [162] G. A. Snook, P. Kao et A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 196, n° 1, p. 1-12, 2011/01/01/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310010712>
- [163] M. Huang *et al.*, "Layered manganese oxides-decorated and nickel foam-supported carbon nanotubes as advanced binder-free supercapacitor electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 269, p. 760-767, 2014/12/10/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314010751>
- [164] K. Dai *et al.*, "In situ assembly of MnO<sub>2</sub> nanowires/graphene oxide nanosheets composite with high specific capacitance," *Electrochimica Acta*, vol. 116, p. 111-117, 2014/01/10/2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613022457>
- [165] J.-G. Wang, "Engineering Nanostructured MnO<sub>2</sub> for High Performance Supercapacitors," dans *Supercapacitor Design and Applications*, Z. M. Stevic, édit. Rijeka: IntechOpen, 2016.
- [166] M. Imran *et al.*, "Manganese (Sulfide/Oxide) based electrode materials advancement in supercapattery devices," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 158, p. 107366, 2023/05/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800123000598>
- [167] P. Kulkarni *et al.*, "Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 42, p. 22040-22094, 2017, 22040.
- [168] Y. Zhang *et al.*, "Nanostructured Metal Chalcogenides for Energy Storage and Electrocatalysis," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, n° 35, p. 1702317, 2017/09/01 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/adfm.201702317>
- [169] D. Choi et P. N. Kumta, "Nanocrystalline TiN Derived by a Two-Step Halide Approach for Electrochemical Capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 12, p. A2298, 2006. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2359692>

<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2359692/pdf>

- [170] W.-j. Zhou *et al.*, "Electrodeposition of ordered mesoporous cobalt hydroxide film from lyotropic liquid crystal media for electrochemical capacitors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, n° 8, 2008, 905.
- [171] J. Wen *et al.*, "Synthesis of three dimensional Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> nanorod@Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet core-shell structure for high performance supercapacitor application," *Journal of Power Sources*, vol. 284, p. 279-286, 2015/06/15/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315003687>
- [172] Y.-Y. Peng *et al.*, "All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage," *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 9, p. 2847-2854, 2016, 2847.
- [173] J. He, Y. Chen et A. Manthiram, "Vertical Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n° 9, p. 2560-2568, 2018, 2560.
- [174] X. Li *et al.*, "Fiber-in-Tube Design of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-Carbon/Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>: Enabling Efficient Sodium Storage," *Angewandte Chemie*, vol. 131, n° 19, p. 6305-6309, 2019, 6305.
- [175] M. Z. Iqbal et J. Khan, "Optimization of cobalt-manganese binary sulfide for high performance supercapattery devices," *Electrochimica Acta*, vol. 368, p. 137529, 2021/02/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468620319228>
- [176] T. Marimuthu *et al.*, "Synthesis and characterization of copper sulfide thin films for quantum dot sensitized solar cell and supercapacitor applications," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 17, p. 138-147, 2019/02/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X18303214>
- [177] R. Ramachandran *et al.*, "Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel Supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 178, p. 647-657, 2015/10/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615302607>
- [178] S. Saleem *et al.*, "Review and Outlook of Zinc Sulfide Nanostructures for Supercapacitors," *Energy & Fuels*, vol. 38, n° 11, p. 9153-9185, 2024/06/06 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04795>
- [179] I. T. Bello *et al.*, "Advances in MoS<sub>2</sub>-based nanomaterials for supercapacitors, batteries and photovoltaics applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 103, p. 114355, 2024/12/10/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X24039410>
- [180] H. Gong *et al.*, "Preparation and supercapacitive property of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanoflake arrays- tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) nanorod arrays composite heterojunction: A synergistic effect of one-dimensional and two-dimensional nanomaterials," *Electrochimica Acta*, vol. 263, p. 409-416, 2018/02/10/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618301038>
- [181] M. Z. Iqbal *et al.*, "Exploring the synergetic electrochemical performance of cobalt sulfide/cobalt phosphate composites for supercapattery devices with high-energy and rate

- capability," *Electrochimica Acta*, vol. 384, p. 138358, 2021/07/10/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468621006484>
- [182] J. M. Soon et K. P. Loh, "Electrochemical Double-Layer Capacitance of MoS<sub>2</sub> Nanowall Films," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, n° 11, p. A250, 2007. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2778851>  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2778851>
- [183] B. Hu *et al.*, "WS<sub>2</sub> nanoparticles–encapsulated amorphous carbon tubes: A novel electrode material for supercapacitors with a high rate capability," *Electrochemistry Communications*, vol. 28, p. 75-78, 2013/03/01/ 2013. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248112005176>
- [184] J. Feng *et al.*, "Metallic Few-Layered VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 44, p. 17832-17838, 2011/11/09 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ja207176c>  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja207176c>
- [185] D. Choi, G. E. Blomgren et P. N. Kumta, "Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors," *Advanced Materials*, vol. 18, n° 9, p. 1178-1182, 2006, 1178. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/adma.200502471?download=true>
- [186] T. C. Liu *et al.*, "Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors: Comparison with Ruthenium Oxide," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 6, p. 1882-1888, 1998/06/01 1998. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838571>  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1838571/pdf>
- [187] H. Gao *et al.*, "Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 222, p. 301-304, 2013/01/15/ 2013. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312014073>
- [188] X. Lu *et al.*, "Improving the Cycling Stability of Metal-Nitride Supercapacitor Electrodes with a Thin Carbon Shell," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 4, 2014, 1300994. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/aenm.201300994?download=true>
- [189] S. Chen, J. Zhu et X. Wang, "One-Step Synthesis of Graphene–Cobalt Hydroxide Nanocomposites and Their Electrochemical Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 27, p. 11829-11834, 2010/07/15 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp1048474>
- [190] D. Bélanger, T. Brousse et J. Long, "Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors," *The Electrochemical Society Interface*, vol. 17, n° 1, p. 49-52, 2008/03/01 2008. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/2.F07081IF>
- [191] R. A. Davoglio *et al.*, "Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoneedles for electrochemical supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 261, p. 428-435, 2018/01/20/

2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861732683X>
- [192] M. Toupin, T. Brousse et D. Bélanger, "Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor," *Chemistry of Materials*, vol. 16, n° 16, p. 3184-3190, 2004/08/01 2004. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
- [193] W. Zhang et C. Y. Cheng, "Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide," *Hydrometallurgy*, vol. 89, n° 3, p. 137-159, 2007/12/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X0700179X>
- [194] R. N. Reddy et R. G. Reddy, "Sol-gel MnO<sub>2</sub> as an electrode material for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 124, n° 1, p. 330-337, 2003/10/01/ 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303006001>
- [195] S. Devaraj et N. Munichandraiah, "Effect of Crystallographic Structure of MnO<sub>2</sub> on Its Electrochemical Capacitance Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 11, p. 4406-4417, 2008/03/01 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
- [196] T. R. Juran, J. Young et M. Smeu, "Density Functional Theory Modeling of MnO<sub>2</sub> Polymorphs as Cathodes for Multivalent Ion Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n° 16, p. 8788-8795, 2018/04/26 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00918>
- [197] O. Ghodbane, J.-L. Pascal et F. Favier, "Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO<sub>2</sub>-Based Electrochemical Supercapacitors," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, n° 5, p. 1130-1139, 2009/05/27 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/am900094e>
- [198] T. Brousse *et al.*, "Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 12, p. A2171, 2006. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2352197>
- [199] X.-n. Tang *et al.*, "Charge storage mechanisms of manganese dioxide-based supercapacitors: A review," *New Carbon Materials*, vol. 36, n° 4, p. 702-710, 2021/08/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872580521600823>
- [200] C. Yuan *et al.*, "Investigation of the intercalation of polyvalent cations (Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) into  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> for rechargeable aqueous battery," *Electrochimica Acta*, vol. 116, p. 404-412, 2014/01/10/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023219>
- [201] C.-C. Hu et T.-W. Tsou, "Capacitive and textural characteristics of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition," *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 21, p. 3523-3532, 2002/08/15/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602003213>



- [202] L. Liu *et al.*, "Influence of vanadium doping on the supercapacitance performance of hexagonal birnessite," *Journal of Power Sources*, vol. 277, p. 26-35, 2015/03/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314020217>
- [203] C. Yuan *et al.*, "Interface synthesis of mesoporous MnO<sub>2</sub> and its electrochemical capacitive behaviors," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 322, n° 2, p. 545-550, 2008/06/15/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708002567>
- [204] C.-C. Hu et C.-C. Wang, "Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrrous Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 8, p. A1079, 2003/06/23 2003. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1587725>
- [205] N. Nagarajan, H. Humadi et I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of MnO<sub>x</sub> films for electrochemical supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 15, p. 3039-3045, 2006/04/01/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605010303>
- [206] W. Guo *et al.*, "Strategies and insights towards the intrinsic capacitive properties of MnO<sub>2</sub> for supercapacitors: Challenges and perspectives," *Nano Energy*, vol. 57, p. 459-472, 2019/03/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285518309194>
- [207] L. Li *et al.*, "Anchoring alpha-manganese oxide nanocrystallites on multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for supercapacitor," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, n° 7, p. 2349-2353, 2010/09/01 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9980-8>
- [208] M. N. Sakib *et al.*, "A review of recent advances in manganese-based supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 44, p. 103322, 2021/12/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21010148>
- [209] C. Yuan *et al.*, "Enhanced electrochemical stability and charge storage of MnO<sub>2</sub>/carbon nanotubes composite modified by polyaniline coating layer in acidic electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 24, p. 7039-7047, 2008/10/15/ 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608006579>
- [210] W. Chen *et al.*, "High-Performance Nanostructured Supercapacitors on a Sponge," *Nano Letters*, vol. 11, n° 12, p. 5165-5172, 2011/12/14 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/nl2023433>
- [211] R. Feng *et al.*, "High-performance multi-dimensional nitrogen-doped N+MnO<sub>2</sub>@TiC/C electrodes for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 370, p. 137716, 2021/02/20/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468621000050>
- [212] P. J. Sefhara *et al.*, "Ionic liquid functionalized manganese oxide on solar exfoliated graphene as supercapacitor electrode," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 19, p. 100360, 2019/07/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X19302823>

- [213] J. Gu *et al.*, "Mesoporous manganese oxide with large specific surface area for high-performance asymmetric supercapacitor with enhanced cycling stability," *Chemical Engineering Journal*, vol. 324, p. 35-43, 2017/09/15/ 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717307556>
- [214] D. An *et al.*, "Synthesis of Copper-Doped MnO<sub>2</sub> Electrode Materials by One-Step Hydrothermal Method for High Performance," *Acta Chimica Slovenica*, vol. 66, n° 3, p. 584-591, 2019, 584.
- [215] L. Shen *et al.*, "Synthesis of flower-like MnO<sub>2</sub> nanostructure with freshly prepared Cu particles and electrochemical performance in supercapacitors," *PLoS One*, vol. 17, n° 6, p. e0269086, 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35653411>
- [216] H. Jiang *et al.*, "Synthesis of Co-doped MnO<sub>2</sub> catalysts with the assistance of PVP for low-temperature SCR," *Catalysis Science & Technology*, vol. 10, n° 23, p. 8086-8093, 2020. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/D0CY01628D>
- [217] P. Zhou *et al.*, "Synthesis and Characterization of Nickel-doped Manganese Dioxide Electrode Materials for Supercapacitors," *E3S Web of Conferences*, vol. 79, 2019, 03002.
- [218] R. Gobi *et al.*, "Preparation and characterization of nanostructured Ni doped MnO<sub>2</sub> electrodes for electrochemical supercapacitors," *Int J Adv Sci Eng*, vol. 2, n° 4, p. 177, 2016.
- [219] Y. Zhou, Q. H. Yang et J. Dong, "Ni-MnO<sub>2</sub> synthesized by one-step liquid phase coprecipitation as promising electrode materials for supercapacitor," communication présentée à Materials Science Forum, 2020, p. 21-27.
- [220] J. Dong *et al.*, "Poly(aniline-co-pyrrole)-coated Ni-doped manganese dioxide as electrode materials for supercapacitors," *Functional Materials Letters*, vol. 13, n° 2, Feb 2020. [En ligne]. Disponible : <Go to ISI>://WOS:000518771300016
- [221] A. K. Worku, D. W. Ayele et N. G. Habtu, "Influence of nickel doping on MnO<sub>2</sub> nanoflowers as electrocatalyst for oxygen reduction reaction," *SN Applied Sciences*, vol. 3, n° 9, p. 764, 2021/08/03 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04746-7>
- [222] M. J. Taghizadeh, B. Poorbadiei et E. Soholi, "Cost effective and scalable synthesis of MnO<sub>2</sub> doped graphene in a carbon fiber/PVA: superior nanocomposite for high performance flexible supercapacitors," *Journal of Applied Chemical Research*, vol. 14, n° 1, p. 72-82, 2020.
- [223] M. Sun *et al.*, "Hydrothermal Synthesis of Boron-Doped MnO<sub>2</sub> and Its Decolorization Performance," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, 2014 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.proquest.com/scholarly-journals/hydrothermal-synthesis-boron-doped-mno-2/docview/1616432847/se-2?accountid=40695>  
<https://polymtl.on.worldcat.org/atoztitles/link?sid=ProQ:&issn=16874110&volume=2014&issue=&title=Journal+of+Nanomaterials&spage=&date=2014-01-01&atitle=Hydrothermal+Synthesis+of+Boron-Doped+MnO+2+and+Its+Decolorization+Performance&au=Sun%2C+Ming%3BLin%2C+Ting%3BGao%2C+Cheng%3BYe%2C+Fei%3BLin%2C+Yu&id=doi:10.1155%2F2014%2F175924>

- [224] Q. Zong *et al.*, "Facile Synthesis of Na-Doped MnO(2) Nanosheets on Carbon Nanotube Fibers for Ultrahigh-Energy-Density All-Solid-State Wearable Asymmetric Supercapacitors," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, n° 43, p. 37233-37241, Oct 31 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30299935>
- [225] T.-M. Ou, C.-T. Hsu et C.-C. Hu, "Synthesis and Characterization of Sodium-Doped MnO<sub>2</sub> for the Aqueous Asymmetric Supercapacitor Application," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n° 5, p. A5124, 2015/02/13 2015. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/2.0191505jes>
- [226] A. M. Hashem *et al.*, "Synthesis, structure, magnetic, electrical and electrochemical properties of Al, Cu and Mg doped MnO<sub>2</sub>," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, n° 1, p. 33-38, 2011/10/17/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411003865>
- [227] G. Wang *et al.*, "Nickel, cobalt, and manganese oxide composite as an electrode material for electrochemical supercapacitors," *Ionics*, vol. 19, n° 4, p. 689-695, 2013/04/01 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0872-7>
- [228] C.-L. Tang *et al.*, "Cobalt-Doped MnO<sub>2</sub> Hierarchical Yolk–Shell Spheres with Improved Supercapacitive Performance," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 16, p. 8465-8471, 2015/04/23 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp512795g>
- [229] A. Kondinski et T. N. Parac-Vogt, "Keggin Structure, Quō Vādis?," *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, p. 346, 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fchem.2018.00346>
- [230] P. Fricoteaux et O. Savadogo, "Electrocatalytic parameters of the electrodeposition of copper with silicotungstic acid (STA)," *Electrochimica Acta*, vol. 44, n° 17, p. 2927-2940, 1999/04/15/ 1999. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468699000080>
- [231] S. Liu et Z. Tang, "Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects," *Nano Today*, vol. 5, n° 4, p. 267-281, 2010/08/01/ 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000691>
- [232] N. H. Wiśnińska *et al.*, "Factors affecting performance of electrochemical capacitors operating in Keggin-type silicotungstic acid electrolyte," *Applied Surface Science*, vol. 530, p. 147273, 2020/11/15/ 2020. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220320304>
- [233] T. Akter, K. Hu et K. Lian, "Investigations of multilayer polyoxometalates-modified carbon nanotubes for electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 14, p. 4966-4971, 2011/05/30/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611005251>
- [234] P. S. Pinheiro *et al.*, "Isomer distribution in  $\alpha$ -Keggin structures [XW<sub>12</sub>-nVnO<sub>40</sub>](q+n) X = Si, P (0  $\leq$  n  $\leq$  4): A DFT study of free energy and vibrational spectra," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, n° 10, p. 1352-1362, 2016/10/01/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074816301552>

- [235] P. Gómez-Romero *et al.*, "Hybrid nanocomposite materials for energy storage and conversion applications," *Journal of Materials Science*, vol. 40, n° 6, p. 1423-1428, Mar 2005. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI://WOS:000227956200020](http://www.isinet.com/Go%20to%20ISI/WOS:000227956200020)
- [236] B. Xu *et al.*, "Effects of film structure on electrochromic properties of the multilayer films containing polyoxometalates," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 330, n° 2, p. 408-414, 2009/02/15/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708013726>
- [237] M. Sadakane et E. Steckhan, "Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts," *Chemical Reviews*, vol. 98, n° 1, p. 219-238, 1998/02/01 1998. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/cr960403a>
- [238] H. Yang *et al.*, "Polyaniline/Polyoxometalate Hybrid Nanofibers as Cathode for Lithium Ion Batteries with Improved Lithium Storage Capacity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 34, p. 17376-17381, 2013/08/29 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp401989j>
- [239] O. Savadogo et E. Ndzebet, "Influence of SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> on the electrocatalytic behaviour of Pt-Co alloy supported on carbon for water electrolysis in 3 M KOH aqueous solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, n° 3, p. 213-218, 2001/03/01/ 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319900000598>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319900000598?via%3Dihub>
- [240] E. Ndzebet et O. Savadogo, "The hydrogen evolution reaction in 3M KOH on nickel boride electrodeposited with and without SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup>," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 19, n° 8, p. 687-691, 1994/08/01/ 1994. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319994901554>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0360319994901554?via%3Dihub>
- [241] O. Savadogo et E. Ndzebet, "Hydrogen evolution reaction (h.e.r.) in an acidic or basic medium on nickel electrodeposited with PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> and Cu<sup>2+</sup>," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, n° 9, p. 915-921, 1993/09/01 1993. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF00251027>
- [242] O. Savadogo *et al.*, "Comparison between nickel electrodeposited with PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup> electrodes and raney cobalt electrodes for the hydrogen evolution reaction in acid and basic media," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 17, n° 2, p. 101-107, 1992/02/01/ 1992, 101. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319992901997>
- <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0360319992901997?via%3Dihub>
- [243] M. Skunik *et al.*, "Improved capacitance characteristics during electrochemical charging of carbon nanotubes modified with polyoxometallate monolayers," *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 11, p. 3862-3869, 2008/04/20/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860701417X>
- [244] A. K. Cuentas-Gallegos *et al.*, "Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates," *Electrochemistry*

- Communications*, vol. 9, n° 8, p. 2088-2092, 2007/08/01/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248107002251>
- [245] A. Yamada et J. B. Goodenough, "Keggin-Type Heteropolyacids as Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 3, p. 737-743, 1998/03/01 1998. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838339>
- [246] F. Thibault-Starzyk, *LES MATÉRIAUX MICRO ET MÉSOPOREUX -Caractérisation-*, EDP Sciences 2004<sup>e</sup> éd., 2004.
- [247] B. K. Kim *et al.*, "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion," dans *Handbook of Clean Energy Systems*, 2015, p. 1-25.
- [248] K. V. G. Raghavendra *et al.*, "An intuitive review of supercapacitors with recent progress and novel device applications," *Journal of Energy Storage*, vol. 31, p. 101652, 2020/10/01/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X20314894>  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X20314894?via%3Dihub>
- [249] E. Muslu, E. Eren et A. U. Oksuz, "Research progress on flexible WO<sub>3</sub> based thin film electrodes for supercapacitor applications: a comprehensive review," *Emergent Materials*, 2024/06/25 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00760-8>
- [250] G. Luo *et al.*, "Morphology-controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> grown on carbon fiber paper for high-rate supercapacitor electrode," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, n° 23, p. 18284-18293, 2022/08/01 2022. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08684-x>
- [251] P. Forouzandeh *et al.*, "Supercapacitor electrode fabrication through chemical and physical routes," *Journal of Power Sources*, vol. 519, p. 230744, 2022/01/31/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321012374>
- [252] X. Du *et al.*, "Recent advances on the manganese cobalt oxides as electrode materials for supercapacitor applications: A comprehensive review," *Journal of Energy Storage*, vol. 68, p. 107672, 2023/09/15/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X23010691>
- [253] J. Chen *et al.*, "Emerging two-dimensional nanostructured manganese-based materials for electrochemical energy storage: recent advances, mechanisms, challenges, and prospects," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, n° 40, p. 21197-21250, 2022. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA05309H>
- [254] B. Deepa et V. Rajendran, "Pure and Cu metal doped WO<sub>3</sub> prepared via co-precipitation method and studies on their structural, morphological, electrochemical and optical properties," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, p. 185-192, 2018/10/01/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X17304365>
- [255] K. Adib *et al.*, "Sonochemical synthesis of Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/RGO-based nanocomposite as a potential material for supercapacitors electrodes," *Ceramics International*, vol. 47, n° 10, Part A, p. 14075-14086, 2021/05/15/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221003151>

- [256] C.-K. Lin *et al.*, "Manganese oxide films prepared by sol–gel process for supercapacitor application," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 4, p. 1272-1276, 2007/12/15/ 2007.
- [257] S. M. Alay-e-Abbas *et al.*, "Chapter 5 - Characterization techniques for bionanocomposites," dans *Bionanocomposites*, K. Mahmood Zia, F. Jabeen, M. N. Anjum et S. Ikram, édit.: Elsevier, 2020, p. 105-144.
- [258] W. C. Röntgen, "On a new kind of rays," *Science*, vol. 3, n° 59, p. 227-231, 1896.
- [259] B. S. Saini et R. Kaur, "3 - X-ray diffraction," dans *Handbook of Modern Coating Technologies*, M. Aliofkhazraei, N. Ali, M. Chipara, N. Bensaada Laidani et J. T. M. De Hosson, édit. Amsterdam: Elsevier, 2021, p. 85-141.
- [260] A. Nalluri *et al.*, "Chapter 14 - Physicochemical characterization of nanomaterials for production of biofuel and bioenergy," dans *Nanomaterials*, R. P. Kumar et B. Bharathiraja, édit.: Academic Press, 2021, p. 309-329.
- [261] G. Bonardel *et al.*, "Rappels physiques et outils d'optimisation de la qualité image et de la dose," *Médecine Nucléaire*, vol. 42, n° 5, p. 298-313, 2018/09/01/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928125818302304>
- [262] R. Roque, "X-ray imaging using 100 µm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO<sub>2</sub> mixtures," 2018.
- [263] N. Ferhi, "Synthèse des nouveaux matériaux à base des polymères organométalliques pour électrode de supercondensateur," Université du Québec à Trois-Rivières, 2024. [En ligne]. Disponible : <https://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/11523>
- [264] D. R. Askeland, P. P. Fulay et W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, Sixth Edition<sup>e</sup> éd., 2010.
- [265] J. Bailey, "X-ray Crystallography of Biomolecules," dans *Inventive Geniuses Who Changed the World: Fifty-Three Great British Scientists and Engineers and Five Centuries of Innovation*, J. Bailey, édit. Cham: Springer International Publishing, 2022, p. 301-312.
- [266] G. A. Selvan, S. Rachel et T. Gajendran, "Chapter 13 - Several assorted characterization methods of nanoparticles," dans *Nanomaterials*, R. P. Kumar et B. Bharathiraja, édit.: Academic Press, 2021, p. 301-308.
- [267] J. Yang *et al.*, "Insight into N<sub>2</sub>O Formation Over Different Crystal Phases of MnO<sub>2</sub> During Low-Temperature NH<sub>3</sub>–SCR of NO," *Catalysis Letters*, vol. 151, n° 10, p. 2964-2971, 2021/10/01 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03541-8>
- [268] A. K. M. A. Ullah *et al.*, "Green synthesis of Bryophyllum pinnatum aqueous leaf extract mediated bio-molecule capped dilute ferromagnetic  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles," *Materials Research Express*, vol. 7, n° 1, p. 015088, 2020/01/27 2020. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c20>
- [269] S. S. Kaintura *et al.*, "Characterization and performance of co-axial HPGe detectors," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 333, n° 6, p. 3123-3135, 2024/06/01 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09376-y>
- [270] Y. Mei-Woo, "Determination performance of gamma spectrometry co-axial hpGE detector in Radiochemistry and Environment Group, Nuclear Malaysia," 2014.

- [271] C. Dejoie *et al.*, "X-ray diffraction and heterogeneous materials: An adaptive crystallography approach," *Comptes Rendus Physique*, vol. 19, n° 7, p. 553-560, 2018/11/01/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070518300574>
- [272] M. M. Baig *et al.*, "The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 44, p. 103370, 2021/12/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21010616>
- [273] G. d. V. Brião *et al.*, "Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations," *Colloid and Interface Science Communications*, vol. 46, p. 100557, 2022/01/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215038221001977>
- [274] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, 1938/02/01 1938. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- [275] P. Sinha *et al.*, "Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n° 33, p. 20195-20209, 2019/08/22 2019. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>
- [276] F. Ambroz *et al.*, "Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs," *Small Methods*, vol. 2, n° 11, p. 1800173, 2018/11/01 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/smt.d.201800173>
- [277] S. Zhou *et al.*, "A modified BET equation to investigate supercritical methane adsorption mechanisms in shale," *Marine and Petroleum Geology*, vol. 105, p. 284-292, 2019/07/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817219301862>
- [278] S. Tazikeh *et al.*, "A systematic and critical review of asphaltene adsorption from macroscopic to microscopic scale: Theoretical, experimental, statistical, intelligent, and molecular dynamics simulation approaches," *Fuel*, vol. 329, p. 125379, 2022/12/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236122022141>
- [279] M. S. Mel'gunov et A. B. Ayupov, "Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 243, p. 147-153, 2017/05/01/ 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181117300604>
- [280] R. T. Ayinla *et al.*, "A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage," *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, p. 1427-1442, 2019/08/20/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619311953>
- [281] Z. Anfar *et al.*, "Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review," *Critical Reviews in*

- Environmental Science and Technology*, vol. 50, n° 10, p. 1043-1084, 2020/05/18 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1642835>
- [282] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, 1985, 603.
- [283] T. Sreethawong *et al.*, "A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 296, n° 1, p. 222-229, 2007/03/15/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007370>
- [284] A. ROCHEFORT, Hiver 2020 2020, communication personnelle.
- [285] N. Erdman, D. C. Bell et R. Reichelt, "Scanning Electron Microscopy," dans *Springer Handbook of Microscopy*, P. W. Hawkes et J. C. H. Spence, édit. Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 229-318.
- [286] M. Dupeux, *Aide-mémoire science des matériaux*, 2e édition<sup>e</sup> éd., 2008.
- [287] V. K. Undavalli, C. Ling et B. Khandelwal, "Chapter 6 - Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility," dans *Aviation Fuels*, B. Khandelwal, édit.: Academic Press, 2021, p. 113-132.
- [288] M. Rowell, Susan , L., et V an-Green, L., "Thermal properties: Handbook of wood chemistry and wood composites," *Boca Raton, Fla, (CRC press):* , p. pages:121-138, 2005.
- [289] P. Li *et al.*, "Oxidation Kinetics of AlN Under CO<sub>2</sub> Atmosphere," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 43, n° 2, p. 406-412, 2012/04/01 2012. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11663-011-9611-5>
- [290] D. N. G. Krishna et J. Philip, "Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges," *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, p. 100332, 2022/12/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523922001222>
- [291] S. L. Bergman, A. S. Ganguly et S. L. Bernasek, "XPS characterization of a plasmonic sensor for catalysis studies by controlled differential charging," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 222, p. 88-94, 2018/01/01/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204817301111>
- [292] D. Brandon et W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, 2008.
- [293] J. E. Baio, D. J. Graham et D. G. Castner, "Surface analysis tools for characterizing biological materials," *Chem Soc Rev*, vol. 49, n° 11, p. 3278-3296, Jun 8 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32390029>
- [294] N. Pauly, S. Tougaard et F. Yubero, "Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO," *Surface Science*, vol. 620, p. 17-22, 2014/02/01/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813003051>
- [295] Y. Tan *et al.*, "Flower-like MnO<sub>2</sub> on layered carbon derived from sisal hemp for asymmetric supercapacitor with enhanced energy density," *Journal of Alloys and*



- Compounds*, vol. 826, p. 154133, 2020/06/15/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820304965>
- [296] M. C. Biesinger *et al.*, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730, 2011/01/15/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210014170>
- [297] S. A. Chambers, "X-ray photoelectron spectroscopy of epitaxial films and heterostructures," *Surface Science Reports*, vol. 79, n° 3, p. 100638, 2024/08/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572924000177>
- [298] S. Saini, P. Chand et A. Joshi, "Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review," *Journal of Energy Storage*, vol. 39, p. 102646, 2021/07/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X2100387X>
- [299] P. Bhojane, "Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding," *Journal of Energy Storage*, vol. 45, p. 103654, 2022/01/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21013293>
- [300] N. Irannejad et B. Rezaei, "7 - Three-dimensional electrodes," dans *Electrochemical Sensors*, G. Maruccio et J. Narang, édit.: Woodhead Publishing, 2022, p. 177-212.
- [301] B. Thiam et O. Savadogo, "Effects of silico-tungstic acid on the pseudo capacitive properties of manganese oxide for electrochemical capacitors applications," *DeCarbon*, vol. 6, p. 100066, 2024/12/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949881324000325>
- [302] B. K. Kim *et al.*, "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion," dans *Handbook of Clean Energy Systems*, p. 1-25.
- [303] Y. Zhang *et al.*, "Rational design of NiMn-based electrode materials for high-performance supercapacitors," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 499, p. 215494, 2024/01/15/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854523004836>
- [304] T. Shinomiya, V. Gupta et N. Miura, "Effects of electrochemical-deposition method and microstructure on the capacitive characteristics of nano-sized manganese oxide," *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 21, p. 4412-4419, 2006/06/01/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605014003>
- [305] F. Mahdi, M. Javanbakht et S. Shahrokhian, "Anodic pulse electrodeposition of mesoporous manganese dioxide nanostructures for high performance supercapacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 887, p. 161376, 2021/12/20/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821027857>
- [306] B. P. Relekar *et al.*, "Effect of Electrodeposition Potential on Surface Free Energy and Supercapacitance of MnO<sub>2</sub> Thin Films," *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, n° 5, p. 2731-2738, 2018/05/01 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6109-9>

- [307] S. R. Srither *et al.*, "Electrochemical capacitor study of spherical MnO<sub>2</sub> nanoparticles utilizing neutral electrolytes," *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, n° 1, p. 13-20, 2015, 13.
- [308] P. M. Shafi *et al.*, " $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/h-MoO<sub>3</sub> Hybrid Material for High Performance Supercapacitor Electrode and Photocatalyst," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, n° 6, p. 4757-4770, 2017/06/05 2017. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00143>
- [309] Z. Zeng *et al.*, "Electrodeposition of hierarchical manganese oxide on metal nanoparticles decorated nanoporous gold with enhanced supercapacitor performance," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, p. 376-385, 2015/05/25/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815003382>
- [310] L. Zhang *et al.*, "Freestanding three-dimensional reduced graphene oxide/MnO<sub>2</sub> on porous carbon/nickel foam as a designed hierarchical multihole supercapacitor electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 252, p. 306-314, 2017/10/20/ 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468617317280>
- [311] S. Ban *et al.*, "Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent," *Electrochimica Acta*, vol. 90, p. 542-549, 2013/02/15/ 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612020154>
- [312] S. Wang *et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, n° 1, p. 41, 2021/06/10 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>
- [313] B. R. Biradar *et al.*, "High areal capacitance polyoxotungstate-reduced graphene oxide-based supercapacitors," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 155, p. 110987, 2023/09/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700323005993>
- [314] Y. Zhang *et al.*, "Preparation and electrochemical properties of cobalt aluminum layered double hydroxide/carbon-based integrated composite electrode materials for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 442, p. 141822, 2023/02/20/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468623000099>
- [315] B.-A. Mei *et al.*, "Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, n° 1, p. 194-206, 2018/01/11 2018. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10582>
- [316] S. Sharma et P. Chand, "Fabrication of ultrahigh-performance asymmetrical supercapacitor with pristine Zeolitic Imidazolate Framework-8 and a redox additive electrolyte," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 158, p. 107383, 2023/05/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800123000768>
- [317] A. C. Lazanas et M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial," *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, n° 3, p. 162-193, 2023/06/21 2023. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>

<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC10288619/pdf/tg2c00070.pdf>

- [318] J. Acharya *et al.*, "Facile one pot sonochemical synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs hybrids with well-dispersed MWCNTs for asymmetric hybrid supercapacitor applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n° 4, p. 3073-3085, 2020/01/24/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919343927>
- [319] Y. Wang et I. Zhitomirsky, "Cathodic electrodeposition of Ag-doped manganese dioxide films for electrodes of electrochemical supercapacitors," *Materials Letters*, vol. 65, n° 12, p. 1759-1761, 2011/06/30/ 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X11003296>
- [320] R. M. Obodo *et al.*, "Enhancement of synergistic effects of Cu<sub>2</sub>O@MnO<sub>2</sub>@NiO Using Sarcophrynium Brachystachys leaf extract for supercapacitor electrode application," *Next Materials*, vol. 5, p. 100244, 2024/10/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949822824001412>
- [321] Y. Zhang *et al.*, "Synthesis of CoAl-LDH@Ni(OH)<sub>2</sub> high-performance supercapacitor electrode composites by hydrothermal-assisted electrodeposition," *Ionics*, vol. 28, n° 11, p. 5211-5222, 2022/11/01 2022. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04743-9>
- [322] A. Dutta *et al.*, "A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception," *Energy Storage*, vol. 5, n° 1, Feb 2023. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000778750500001](https://www.wosid.org/000778750500001)
- [323] A. Gouda *et al.*, "Biosourced quinones for high-performance environmentally benign electrochemical capacitors via interface engineering," *Communications Chemistry*, vol. 5, n° 1, p. 98, 2022/08/20 2022. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00719-y>
- [324] A. Noguera-Díaz *et al.*, "Structure–property relationships in metal-organic frameworks for hydrogen storage," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 496, p. 77-85, 2016/05/05/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775715303927>
- [325] L. L. Zhang, R. Zhou et X. S. Zhao, "Graphene-based materials as supercapacitor electrodes," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 29, p. 5983-5992, 2010. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000279852000001](https://www.wosid.org/000279852000001)
- [326] J. Castro-Gutiérrez *et al.*, "Model carbon materials derived from tannin to assess the importance of pore connectivity in supercapacitors," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 151, p. 111600, 2021/11/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032121008765>
- [327] C.-K. Lin *et al.*, "Manganese oxide films prepared by sol–gel process for supercapacitor application," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 4-7, p. 1272-1276, 2007, 1272.
- [328] M. A. A. Mohd Abdah *et al.*, "Review of the use of transition-metal-oxide and conducting polymer-based fibres for high-performance supercapacitors," *Materials & Design*, vol. 186, p. 108199, 2020/01/15/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519306379>

- [329] K. Zhang *et al.*, "Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion," *Chem Soc Rev*, vol. 44, n° 3, p. 699-728, Feb 7 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25200459>
- [330] J. Chang *et al.*, "Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO<sub>2</sub> Nanospheres and Graphene/MoO<sub>3</sub> Nanosheets with High Energy Density," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n° 40, p. 5074-5083, 2013. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201301851>
- [331] E. Souhli *et al.*, "Manganese dioxide/cobalt tungstate/ nitrogen-doped carbon nano-onions nanocomposite as new supercapacitor electrode," *Ceramics International*, vol. 48, n° 1, p. 295-303, 2022/01/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221028996>
- [332] Y. Zhang *et al.*, "Recent advances and perspectives on graphene-based gels for superior flexible all-solid-state supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 565, p. 232916, 2023/05/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775323002914>
- [333] E. Souhli *et al.*, "Preparation of a supercapacitor electrode based on carbon nano-onions/manganese dioxide/iron oxide nanocomposite," *Journal of Energy Storage*, vol. 52, 2022, 104987.
- [334] E. Souhli *et al.*, "Preparation of high-performance supercapacitor electrode with nanocomposite of CuO/NCNO flower-like," *Scientific Reports*, vol. 13, n° 1, p. 16221, 2023/09/27 2023. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1038/s41598-023-43430-1>
- [335] C. Lin, J. A. Ritter et B. N. Popov, "Characterization of sol-gel-derived cobalt oxide xerogels as electrochemical capacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, n° 12, p. 4097-4103, Dec 1998. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000077171500010](https://www.isinet.org/doi/10.1149/1.1381000)
- [336] F. Li *et al.*, "One-step synthesis of graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposites and its application in electrochemical supercapacitors," *Nanotechnology*, vol. 20, n° 45, p. 455602, Nov 11 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19834246>
- [337] Y. Zhang *et al.*, "Recent advances and challenges of electrode materials for flexible supercapacitors," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 438, p. 213910, 2021/07/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854521001843>
- [338] A. Kondinski et T. N. Parac-Vogt, "Keggin Structure, Quo Vadis?," *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, 2018-August-14 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2018.00346>
- [339] S. Q. Liu et Z. Y. Tang, "Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects," *Nano Today*, vol. 5, n° 4, p. 267-281, Aug 2010. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000281217600008](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221128751000008)
- [340] N. H. Wisinska *et al.*, "Factors affecting performance of electrochemical capacitors operating in Keggin-type silicotungstic acid electrolyte," *Applied Surface Science*, vol. 530, Nov 15 2020. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000562340700010](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943332030010)

- [341] A. Cuentas-Gallegos *et al.*, "Electrochemical supercapacitors based on novel hybrid materials made of carbon nanotubes and polyoxometalates," *Electrochemistry Communications*, vol. 9, n° 8, p. 2088-2092, Aug 2007. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000248883100042](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.07.011)
- [342] T. Brousse *et al.*, "Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n° 12, 2006, A2171.
- [343] B. Gnana Sundara Raj *et al.*, "Sonochemically synthesized MnO<sub>2</sub> nanoparticles as electrode material for supercapacitors," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, n° 6, p. 1933-1938, 2014/11/01/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713003027>
- [344] M. A. Albo Hay Allah et H. A. Alshamsi, "Green synthesis of ZnO NPs using Pontederia crassipes leaf extract: characterization, their adsorption behavior and anti-cancer property," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, n° 9, p. 10487-10500, 2024/05/01 2024. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03091-y>
- [345] L. Athouël *et al.*, "Investigation of cavity microelectrode technique for electrochemical study with manganese dioxides," *Electrochimica Acta*, vol. 86, p. 268-276, Dec 30 2012. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000313315600038](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.011)
- [346] P. Staiti et F. Lufrano, "Study and optimisation of manganese oxide-based electrodes for electrochemical supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 187, n° 1, p. 284-289, 2009/02/01/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308019873>
- [347] C. Xu *et al.*, "Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method," *Journal of Power Sources*, vol. 180, n° 1, p. 664-670, 2008/05/15/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775308002863>
- [348] S. Liang *et al.*, "Effect of Phase Structure of MnO<sub>2</sub> Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 14, p. 5307-5315, 2008/04/01 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp0774995>
- [349] M. Verma *et al.*, "Fabrication of GO–MnO<sub>2</sub> nanocomposite using hydrothermal process for cationic and anionic dyes adsorption: Kinetics, isotherm, and reusability," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 5, p. 106045, 2021/10/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721010228>
- [350] M. Xu *et al.*, "Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Hollow Spheres and Hollow Urchins," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 51, p. 19141-19147, 2007/12/01 2007. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp076730b>
- [351] Y.-T. Wang *et al.*, "Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n° 13, p. 5413-5421, 2011, 5413.

- [352] L.-B. Kong *et al.*, "Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 194, n° 2, p. 1194-1201, 2009/12/01/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877530901026X>
- [353] L. Cao, M. Lu et H.-L. Li, "Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Its Applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, n° 5, 2005, A871.
- [354] X. He *et al.*, "Rapid synthesis of hollow structured MnO<sub>2</sub> microspheres and their capacitance," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 363, n° 1, p. 64-70, 2010/06/20/ 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775710002438>
- [355] P. Ragupathy *et al.*, "Remarkable Capacity Retention of Nanostructured Manganese Oxide upon Cycling as an Electrode Material for Supercapacitor," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 15, p. 6303-6309, 2009/04/16 2009. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp811407q>
- [356] A. M. Abioye et F. N. Ani, "Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 52, p. 1282-1293, 2015/12/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115007765>
- [357] S. C. Pang, B. H. Wee et S. F. Chin, "The Capacitive Behaviors of Manganese Dioxide Thin-Film Electrochemical Capacitor Prototypes," *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, p. 397685, 2011/10/23 2011. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.4061/2011/397685>
- [358] V. Kumar Singh et C. M. Patel, "Preparation of two-dimensional manganese dioxide nanosheets by stirred media milling and its application as supercapacitor electrode materials," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 149, p. 110440, 2023/03/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700323000527>
- [359] V. S. Wadi *et al.*, "Three-dimensional graphene/MWCNT-MnO nanocomposites for high-performance capacitive deionization (CDI) application," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 914, Jun 1 2022. [En ligne]. Disponible : [Go to ISI>://WOS:000795783300004](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072822000004)
- [360] J. Ling *et al.*, "Self-templated and triethanolamine-induced hollow MnO<sub>2</sub> nanoboxes with abundant active Mn<sup>3+</sup> and oxygen vacancies for high-performance Na-ion pseudocapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 452, p. 139661, 2023/01/15/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722051403>
- [361] X. Zhang *et al.*, "Oxygen Defects in Promoting the Electrochemical Performance of Metal Oxides for Supercapacitors: Recent Advances and Challenges," *Small Methods*, vol. 4, n° 6, p. 1900823, 2020/06/01 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/smt.201900823>

- [362] B. R. Biradar *et al.*, "Pseudocapacitive effects of polyoxometalate implanted on graphene oxide matrix with polypyrrole for symmetric Supercapacitor applications," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 960, p. 118192, 2024/05/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665724001681>
- [363] A. V. Salkar, S. V. Bhosale et P. P. Morajkar, "6 - Nanostructured WO<sub>3</sub>-x based advanced supercapacitors for sustainable energy applications," dans *Advances in Metal Oxides and Their Composites for Emerging Applications*, S. D. Delekar, édit.: Elsevier, 2022, p. 213-238.
- [364] J. R. Miller et A. Burke, "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications," *The Electrochemical Society Interface*, vol. 17, n° 1, p. 53-57, 2008/03/01 2008. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1149/2.F08081IF>
- [365] S. Deka, "Nanostructured mixed transition metal oxide spinels for supercapacitor applications," *Dalton Trans*, vol. 52, n° 4, p. 839-856, Jan 24 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36541048>
- [366] J. Kang *et al.*, "Enhanced Supercapacitor Performance of MnO<sub>2</sub> by Atomic Doping," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 6, p. 1664-1667, 2013/02/04 2013. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/anie.201208993>
- [367] W. Chen *et al.*, "Enhanced capacitance of manganese oxide via confinement inside carbon nanotubes," *Chemical Communications*, vol. 46, n° 22, p. 3905-3907, 2010. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1039/C000517G>
- [368] W. Ye *et al.*, "New types of hybrid electrolytes for supercapacitors," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, p. 219-232, 2021/06/01/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495620306513>
- [369] S. Azmi, A. Klimek et E. Frackowiak, "Why electrochemical capacitor electrolytes should not be ignored?," *Electrochimica Acta*, vol. 452, p. 142347, 2023/06/01/ 2023. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346862300525X>
- [370] L. Athouël *et al.*, "Variation of the MnO<sub>2</sub> Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 18, p. 7270-7277, 2008/05/01 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp0773029>
- [371] T. Brousse *et al.*, "Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO<sub>2</sub> aqueous electrochemical supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 633-641, 2007/11/08/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307008907>
- [372] A. Yuan et Q. Zhang, "A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, n° 7, p. 1173-1178, 2006/07/01/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248106002104>
- [373] C. Yuan *et al.*, "Facile interfacial synthesis of flower-like hierarchical a-MnO<sub>2</sub> sub-microspherical superstructures constructed by two-dimension mesoporous nanosheets and their application in electrochemical capacitors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 40, 2011, 16035.

- [374] S. Saini et P. Chand, "Effect of aqueous electrolytes on h-WO<sub>3</sub> nanorods as an electrode material for supercapacitor application," *Chemical Physics Letters*, vol. 802, p. 139760, 2022/09/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261422004274>
- [375] H. I. S. Nogueira *et al.*, "Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids," *Materials Research Bulletin*, vol. 39, n° 4, p. 683-693, 2004/04/02/ 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540803003623>
- [376] H. Kalhori *et al.*, "Flower-like nanostructures of WO<sub>3</sub>: Fabrication and characterization of their in-liquid gasochromic effect," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 225, p. 535-543, 2016/03/31/ 2016. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515306262>
- [377] R. Hatel et M. Baitoul, "A novel approach to synthesize nanostructured WO<sub>3</sub> and graphene/WO<sub>3</sub> nanocomposites: Structural and morphological investigations," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 225, p. 169-173, 2019/03/01/ 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058418310940>
- [378] H. Kim et B. N. Popov, "Synthesis and Characterization of MnO<sub>2</sub>-Based Mixed Oxides as Supercapacitors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, n° 3, 2003, D56.
- [379] Q. Li *et al.*, "Preparation and electrochemical characterization of cobalt-manganese oxide as electrode materials for electrochemical capacitors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, n° 7, p. 1733-1739, 2008/07/01/ 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369708000048>
- [380] V. Subramanian *et al.*, "Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 43, p. 20207-20214, 2005/11/01 2005. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp0543330>
- [381] C. Wu *et al.*, "Fabrication of plate-like MnO<sub>2</sub> with excellent cycle stability for supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 291, p. 249-255, 2018/11/20/ 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861831898X>
- [382] H. Xia *et al.*, "Porous manganese oxide generated from lithiation/delithiation with improved electrochemical oxidation for supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 39, 2011, 15521.
- [383] Z.-S. Wu *et al.*, "High-Energy MnO<sub>2</sub> Nanowire/Graphene and Graphene Asymmetric Electrochemical Capacitors," *ACS Nano*, vol. 4, n° 10, p. 5835-5842, 2010/10/26 2010. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/nn101754k>
- [384] S. Singh *et al.*, "MoS<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Nanosheets for Detection of Ammonia," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n° 3, p. 2594-2605, 2021/03/26 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03239>
- [385] P. Zhu *et al.*, "Z-type BiO–BiOCl/WO<sub>3</sub> heterojunction photocatalyst with SPR effect enhanced photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin under visible light,"



- Optical Materials*, vol. 132, p. 112844, 2022/10/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722008783>
- [386] D. Zhang *et al.*, "Nanoheterostructure Construction and DFT Study of Ni-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocubes/WS<sub>2</sub> Hexagon Nanosheets for Formaldehyde Sensing at Room Temperature," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n° 10, p. 11979-11989, 2020/03/11 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15200>
- [387] X. Li *et al.*, "Direct Z-Scheme WO<sub>3</sub>/Graphitic Carbon Nitride Nanocomposites for the Photoreduction of CO<sub>2</sub>," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, n° 2, p. 1298-1306, 2020/02/28 2020. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b02083>
- [388] Q. Huang, X. Wang et J. Li, "Characterization and performance of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical method and its application for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 4, p. 1758-1762, 2006/12/01/ 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606004191>
- [389] P. Vanýsek, "Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution," *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 94, 1993.
- [390] P. Swietach *et al.*, "Modelling intracellular H<sup>+</sup> ion diffusion," *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, vol. 83, n° 2, p. 69-100, 2003/10/01/ 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079610703000270>
- [391] S.-Y. Huang *et al.*, "Cathodic plasma-induced syntheses of graphene nanosheet/MnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> architectures and their use in supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 342, p. 136043, 2020/05/10/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468620304357>
- [392] V. S. Wadi *et al.*, "Three-dimensional graphene/MWCNT-MnO<sub>2</sub> nanocomposites for high-performance capacitive deionization (CDI) application," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 914, p. 116318, 2022/06/01/ 2022. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665722003101>
- [393] M. Zhang *et al.*, "High energy storage MnO<sub>2</sub>@C fabricated by ultrasonic-assisted stepwise electrodeposition and vapor carbon coating," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 6, p. 100098, 2021/05/15/ 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666821121000144>
- [394] R. Kumar *et al.*, "Microwave-aided ultra-fast synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles attached reduced graphene oxide edges as electrode materials for supercapacitors," *Materials Today Communications*, vol. 38, p. 108438, 2024/03/01/ 2024. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492824004185>
- [395] J.-K. Chang, Y.-L. Chen et W.-T. Tsai, "Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition," *Journal of Power Sources*, vol. 135, n° 1, p. 344-353, 2004/09/03/ 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304004999>
- [396] M. A. Scibioh et B. Viswanathan, "Chapter 5 - Characterization methods for supercapacitors," dans *Materials for Supercapacitor Applications*, M. A. Scibioh et B. Viswanathan, édit.: Elsevier, 2020, p. 315-372.

- [397] R. K. Sharma *et al.*, "Carbon-supported, nano-structured, manganese oxide composite electrode for electrochemical supercapacitor," *Journal of Power Sources*, vol. 173, n° 2, p. 1024-1028, 2007/11/15/ 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307016473>
- [398] L. L. Zhang *et al.*, "Manganese oxide-carbon composite as supercapacitor electrode materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 123, n° 1, p. 260-267, 2009/07/01/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109001917>
- [399] R. Jiang *et al.*, "A novel method to prepare nanostructured manganese dioxide and its electrochemical properties as a supercapacitor electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 11, p. 3047-3052, 2009/04/15/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608013819>
- [400] Y. Liu *et al.*, "Manganese dioxide nanosheet arrays grown on graphene oxide as an advanced electrode material for supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 117, p. 528-533, 2014/01/20/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023542>
- [401] S. Saini, A. Joshi et P. Chand, "Binder-Free MnO<sub>2</sub> Electrodes for Supercapacitor Applications," *ECS Transactions*, vol. 107, n° 1, p. 11847, 2022/04/24 2022. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/10701.11847ecst>
- [402] J.-K. Chang *et al.*, "Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 12, p. 3278-3284, 2009/04/30/ 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608014412>
- [403] C.-C. Hu et T.-W. Tsou, "Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition," *Electrochemistry Communications*, vol. 4, n° 2, p. 105-109, 2002/02/01/ 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248101002855>
- [404] L. Xu *et al.*, "High-performance MnO(2)-deposited graphene/activated carbon film electrodes for flexible solid-state supercapacitor," *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 12857, Oct 9 2017.
- [405] L. Jiang *et al.*, "Pseudocapacitance of chemically stable MnO<sub>2</sub>-NiO mixture layer on highly conductive Sb doped SnO<sub>2</sub> nanowire arrays," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 260, p. 114637, 2020/10/01/ 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510720301446>
- [406] T. Brousse, M. Toupin et D. Bélanger, "A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 4, p. A614, 2004/03/01 2004. [En ligne]. Disponible : <https://dx.doi.org/10.1149/1.1650835>
- [407] L. Z. Fan *et al.*, "High Electroactivity of Polyaniline in Supercapacitors by Using a Hierarchically Porous Carbon Monolith as a Support," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 16, p. 3083-3087, 2007/11/05 2007. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1002/adfm.200700518>

- [408] J. Tao *et al.*, "Hierarchical nanostructures of polypyrrole@MnO<sub>2</sub> composite electrodes for high performance solid-state asymmetric supercapacitors," *Nanoscale*, vol. 6, n° 5, p. 2922-8, Mar 7 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24477696>
- [409] J. Y. Hwang *et al.*, "Direct preparation and processing of graphene/RuO<sub>2</sub> nanocomposite electrodes for high-performance capacitive energy storage," *Nano Energy*, vol. 18, p. 57-70, 2015/11/01/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285515003705>
- [410] L. Li *et al.*, "Facile Synthesis of MnO<sub>2</sub>/CNTs Composite for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 40, p. 22865-22872, 2014/10/09 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1021/jp505744p>
- [411] M. Liu *et al.*, "Development of MnO<sub>2</sub>/porous carbon microspheres with a partially graphitic structure for high performance supercapacitor electrodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 8, p. 2555-2562, 2014, 2555.
- [412] G. Wang *et al.*, "One-step synthesis of mesoporous MnO<sub>2</sub>/carbon sphere composites for asymmetric electrochemical capacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 3, p. 1127-1132, 2015, 1127.
- [413] S. He et W. Chen, "Application of biomass-derived flexible carbon cloth coated with MnO<sub>2</sub> nanosheets in supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 294, p. 150-158, 2015/10/30/ 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531501085X>
- [414] M. Kuang *et al.*, "Engineering firecracker-like beta-manganese dioxides@spinel nickel cobaltates nanostructures for high-performance supercapacitors," *Journal of Power Sources*, vol. 270, p. 426-433, 2014/12/15/ 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314011987>

## ANNEXE A

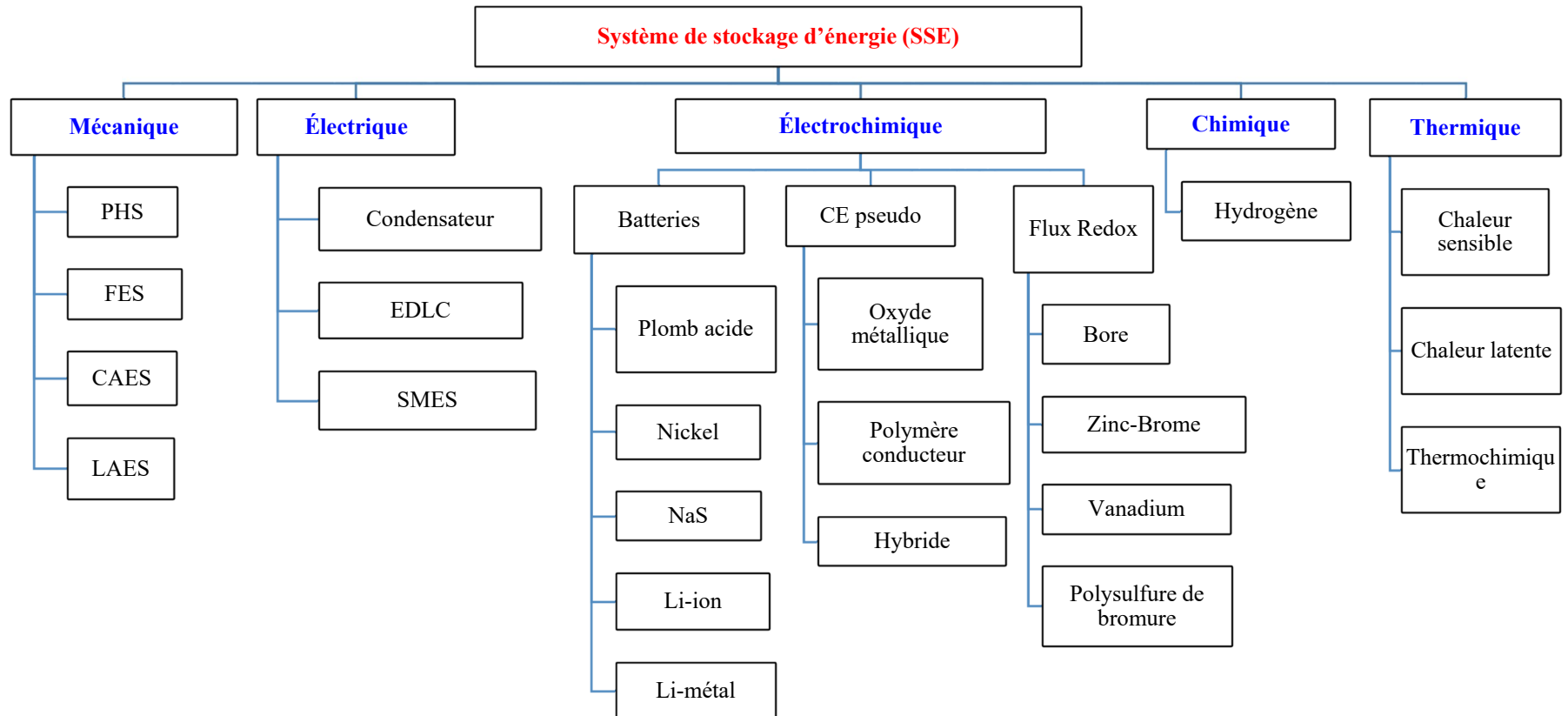


Figure A-8-1: Classification des différents SSE selon la technologie [30] [34] [35] [36] [37].

Tableau A.8.1: Comparaison entre trois systèmes de stockage d'énergie [64] [20] [22] [364]

Paramètres analysés	Batterie Pb-acide	Batterie Li-ion	Batterie Flux Redox	Condensateur conventionnel	CE ou SC
Densité d'énergétique (Wh/kg)	10 à 100	150-200	10 à 50	< 0,1	1 à 10
Densité de puissance (W/kg)	< 1 000	< 2 000	< 200	≥ 10 000	< 10 000
Temps de décharge	0,3 à 3 h	0,3 à 3 h	1 à 10 h	$10^{-6}$ à $10^{-3}$	0,3 à 30 s
Temps de charge/décharge	1 à 5 h	0,5 à 3 h	1 à 10 h	$10^{-6}$ à $10^{-3}$ s	0,3 à 30 s
Efficacité charge/décharge (%)	70 à 85	99	70 à 85	≈ 100	85 à 98
Cycle de vie	1 000	5 000	10 000	≈ ∞	> 50 000
Durée de vie (années)	5-15	10-20	5-15		20
Coût d'acquisition	Faible	Haut (1-2 \$/Wh ou 75-150 \$/kW)	Moyen		Moyen (10-20 \$/Wh ou 10-20 \$/Wh)
Respect de l'environnement	Faible	Faible	Moyen		Moyen
Température de travail (°C)	-5 à 40	-30 à 60	0 à 40		-40 à 75

Tableau A.8.2: Comparaison des différentes technologies de CE et certains des attributs importants [8] [10] [2] [21].

Attribut	Condensateurs électrochimiques			
Types	EDLC	Pseudo capacitif		Hybride
Processus	Non faradique (Capacitive)	Faradique (électrochimique)		Faradique et non faradique (capacitive et électrochimique)
Temps de charge [s]	1 à 10	1 à 10		100
Cycle de vie	1 000 000	100 000		500 000
Tension de la cellule [V]	2,7	2,3 à 2,8		2,3 à 2,8
Énergie spécifique [Wh/kg]	3 à 5	10		180
Coût [USD/kWh]	~10 000	~10 000		
Température de fonctionnement [°C]	−40 à 65	−40 à 65		−40 à 65
Autodécharge par mois [%]	60	60		
Mécanisme de stockage de charges	Adsorption électrostatique	Redox/Intercalation/Dopage/sous-potentiel		Électrostatique et électrochimique
Quelques exemples de matériaux utilisés	<div><div><div>- Graphène</div><div>- Oxyde de graphène réduit (rGO)</div><div>- Nanotube de carbone (CNT)</div><div>- Graphite</div><div>- Carbone activé</div><div>- Fullerène</div><div>- Aérogel de carbone</div></div></div> <div><div><b>Oxydes de métaux de transition :</b></div><div><div>- RuO<sub>2</sub> ; MnO<sub>2</sub></div><div>- MoO<sub>2</sub>; NiO; WO<sub>3</sub>; etc.</div><div>- Sulfures, carbures et nitrures métalliques</div><div>- Structures métallo-organiques (MOF)</div></div></div> <div><div><b>Polymères conducteurs :</b></div><div><div>- Polyaniline (PANI)</div><div>- Polypyrrole</div><div>- Polthiophène</div><div>- Polystyrène sulfonate de sodium (PSS)</div><div>- Poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)</div><div>- PEDOT : PSS</div></div></div> <div><div>- Tous les types de carbone</div><div>- Pseudocapacité</div><div>- Matériau de type batterie</div><div>- MnO<sub>2</sub>/AC</div><div>- RuO<sub>2</sub>/Graphene</div><div>- MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Rgo</div><div>- PANi/MWCNT</div><div>- TiO<sub>2</sub>/AC</div><div>- PB/Carbone noir</div><div>- NTC/MnO<sub>2</sub></div><div>- PbO<sub>2</sub>/Graphène</div></div>			

Tableau A.8.3 : Comparaison de différents matériaux actifs d'électrodes de SC à base de MnO<sub>2</sub>

Matériau de l'électrode	Méthode de préparation	Électrolyte	Cs, (F/g)	Rétention Cs (%)	Réf.
MnO <sub>2</sub> /Graphène		0.5M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 mV/s	68F/cm	70 % après 500 cycles	[222]
MnO <sub>2</sub> /Carbone	Microémulsion	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,1 à 0,8 V	458 F/g	10 000	[397]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Carbone	Dépôt chimique	-0,3 et 0,3 V dans 6M KOH	651 F/g à 5mV/s	85 % à 8000 cycles	[398]
MnO <sub>2</sub>	Coprécipitation	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 0,8 V	176 F/g	95% à 1000 cycles	[399]
MnO <sub>2</sub>	Electrodéposition anodique	0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20 mV/s	185 F/g	75% à 250 cycles	[130]
MnO <sub>2</sub> /GO	Hydrothermale	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 1 V	213 F/g 0,1 A/g	98,1% à 1 A/g 1 000 cycles	[400]
$\alpha$ -MnO <sub>x</sub> .nH <sub>2</sub> O	Électrodéposition	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 1,0 V	230 F/g 25 mV/s	94,2 % 500 cycles	[204]
MnO <sub>2</sub>	Électrodéposition	1M KNO <sub>3</sub> 0,5 A/g	531.6 F/g		[401]
MnO <sub>2</sub>	Électrodéposition	0 à 0,9 V 0,1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	332 F/g, de 50 mV/s	500 cycles CV	[402]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	Dépôt anodique	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	265 à 320 F/g		[403] [64]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	Dépôt anodique	2 M KCl	195-275 F/g		[64]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	Dépôt anodique	2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	310 F/g		[64]
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>		0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mA/cm <sup>2</sup>	236 F/g		[64]
MnO <sub>2</sub>	Sol-gel	2 M NaCl 0 à 1,0 V	130 F/g 5mV/s		[194]
GN/AC/MnO <sub>2</sub>		1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 1,0 V	123 F/g 0,5 mA/cm <sup>2</sup>	82,8 % à 10 000 cycles	[404]

		10 mV/s			
MnO <sub>2</sub> /NiO		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	304 F/g		[405]
MnO <sub>2</sub> /AC	Sol-gel	0,65 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.55A/g	29 F/g	60% 10 000 cycle	[406]
MnO <sub>2</sub>	Réaction interfaciale	0,5 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,0 à 0,8 V	261 F/g 0,5 mA/cm <sup>2</sup>	97% à 1300 cycles	[127]
PANI/MnO <sub>2</sub>	Dépôt potentiodynamique	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 mA/cm <sup>2</sup>	715 F/g	96,5 % à 5 000 cycles	[155]
PPy/MnO <sub>2</sub>					[407]
PPy/MnO <sub>2</sub>					[408]



## ANNEXE B

Tableau B.8.4: Propriétés des matériaux d'électrodes composites pour SC [21].

Matériaux d'électrode	Électrolyte (aqueux)	Cs (F/g)	Densité de courant	Stabilité du cycle	Réf.
RuO <sub>2</sub> /graphène	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 1V	1139	30 A/g	93% à 4000	[409]
MnO <sub>2</sub> /NTC	0,2M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	642	10 mV/s	100% à 700	[410]
MnO <sub>2</sub> /NTC	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	325	0,3A/g	90% à 5000	[163]
MnO <sub>2</sub> /carbone poreux	6 MKOH	459	1.0A/g	90% à 3000	[411]
MnO <sub>2</sub> /sphère de carbone	5M LiNO <sub>3</sub> 0 V à 2 V	307	1.0A/g	96% à 1000	[412]
MnO <sub>2</sub> /tissu en fibre de carbone	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0 à 0.8 V	683	2.0A/g	94% à 1000	[413]
Hydrogel MnO <sub>2</sub> /graphène	1M KOH -1,2 à -0,4 V	445	0,5A/g	82% à 5000	[21]
MnO <sub>2</sub> /GO	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	360	0,5 A/g	93% à 1000	[164]
NiO/MWCNT	2M KOH	1727	5.0 mA/cm <sup>2</sup>	91% à 2000	
Ni(OH) <sub>2</sub> /graphène	1M KOH	1335	2.8 A/g	100% à 2000	[21]
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /MnO <sub>2</sub>	2M KOH	1183	0,5 A/g	89% à 3000	[414]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO/CNT	3M KOH	527	2.0 A/g	96% à 3000	[21]
Hydrogel Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /graphène	1M KOH	343	2.0 A/g	75% à 200	[21]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /aérogel de graphène dopé à N <sub>2</sub>	6M KOH	386	5.0 mV/s	153% à 1000	[21]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /aérogels de carbone	6,0 M KOH	333	1.0 A/g	96% à 1000	[21]