HAL
open science

Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium

Thi Ty Mai Dinh

To cite this version:

Thi Ty Mai Dinh. Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Universite Toulouse III Paul Sabatier, 2014. Français. NNT : . tel-01150481

HAL Id: tel-01150481

https://theses.hal.science/tel-01150481

Submitted on 12 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Micro et nano systèmes*

Présentée et soutenue par *Thi Ty Mai DINH*
Le *30 octobre 2014*

Titre : *Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium.*

JURY
Daniel Bélanger (Pr)
Thierry Brousse (Pr)
Christophe Lethien (MCF)
Patrice Simon (Pr)
Marise Bafleur (DR)

Ecole doctorale : *Génie électrique, électronique et Télécommunications (GEET)*
Unité de recherche : *LAAS-CNRS*
Directeurs de Thèse : *David Pech & Magali Brunet*
Rapporteurs : *Daniel Bélanger & Thierry Brousse*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectuée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS-CNRS) à Toulouse, au sein de l'équipe 'Intégration de Systèmes de Gestion de l'Energie' (ISGE). Je tiens à remercier Monsieur Jean Arlat, directeur du laboratoire et Monsieur Frédéric Morancho, responsable de l'équipe, de m'avoir accueilli au sein de leur établissement.

Mes plus sincères gratitudes s'adressent ensuite à mes directeurs de thèse : David Pech et Magali Brunet, tous deux chargés de recherche du CNRS. J'ai beaucoup apprécié leur disponibilité, leur enthousiasme et leur patience permettant à ce travail de se dérouler dans les meilleures conditions. Ils m'ont offert beaucoup d'occasions de partir ailleurs pour voir le monde de la recherche à travers des conférences internationales et, particulièrement, un formidable séjour au Canada. Je les en remercie.

Je remercie les membres du jury d'avoir été présents : Pr. Daniel Bélanger et Pr. Thierry Brousse, tous deux rapporteurs de ce manuscrit ; Pr. Patrice Simon, président du jury ; Dr. Christophe Lethien, examinateur ; et l'invitée : Dr. Maryse Bafleur.

L'aboutissement de ce travail n'aurait sans doute pas eu lieu sans l'aide des membres de l'équipe 'Technique et Equipements Appliqués à la Microélectronique (TEAM)' du LAAS. A ce sujet, je remercie particulièrement Fabien Mesnilgrente, David Bourrier, Laurent Mazenq, Jean-Baptiste Doucet, Laurent Bouscayrol, Eric Imbernon, Véronique Conédéra, Franck Carcenac, Benjamin Reig, Adrian Laborde, David Colin, Emmanuelle Daran, Ludovic Salvagnac et Alexandre Arnoult, Monique Benoit.

Mes remerciements vont aussi à Sandrine Souleille, Charline Blatché et Nicolas Mauran pour leurs aides et leur gentillesse.

Je souhaite aussi remercier les personnes avec qui nous avons collaboré : Pr. Daniel Guay et Kevin Armstrong à l'INRS ; Pr. Dominic Rochefort et Ngoc Long Nguyen à l'Université de Montréal ; et tous les amis qui ont contribué à rendre mon séjour agréable : Erwan, Jules, Jaques, Romain, Sébastien, Julie ; Dr. Sorin Vizireanu et Pr. Gheorghe Dinescu de l'Institut National de Laser, Plasma et Radiation Physique, Bucharest, Roumanie ; Pr. Leona Nistor de l'Institut National de Physique des Matériaux, Bucharest, Romanie.

Je souhaite à exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe ISGE.

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont soutenu, de par leurs conseils, leurs aides et leur bonne humeur, et qui ont rendu ces trois années plus agréables : Gaëtan, Manu, Sylvain, Amponsah, Anaïs, Yen Mai, Quynh Anh, Amine, Peihua, Adem, Abdelilah, Bertrand.

Je remercie les amis avec qui j'ai passé des bons moments au labo : Valentina, Fadhila, Aliki, Tanguy, Pattamon, Denis, Brieux (merci beaucoup pour ton t-shirt rouge + étole jaune que tu as porté au jour de ma soutenance !), Ahmet, Audrey, Zeina, Oana, Olga, Amel, Hiba.

Un merci ému s'adresse à ma famille, surtout mes parents qui ont supporté impatiemment mon absence, et qui malgré les distances m'ont toujours encouragé.

Un merci spécial va à mon mari, Khanh, pour son amour et son encouragement, toujours à mes côtés, écoutant les plaintes avec patience, me donnant des conseils et avec sa bonne humeur, il m'a appris à penser positivement. J'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers lui lorsqu'il sera juge.

Mes derniers mots à mon grand-père, il serait heureux de savoir que j'ai enfin obtenu ce titre, je crois…

Résumé de la thèse

Les récents progrès de la micro-électronique ont permis, au cours de la dernière décennie, un développement des systèmes embarqués, particulièrement, les réseaux de capteurs autonomes sans fil. Les nombreuses applications qui en découlent (optimisation des procédés industriels, suivi de trafic, surveillance de l'environnement, de structures, médicale…) ont attiré, ces dernières années, l'attention des chercheurs et des investisseurs. L'un des principaux défis limitant la mise en œuvre de ces réseaux de capteurs reste l'autonomie énergétique. Des solutions ont été proposées, notamment la récupération et le stockage de l'énergie présente dans l'environnement du capteur afin d'obtenir un système énergétiquement indépendant. Le stockage est actuellement principalement assuré par des micro-batteries. Ces dispositifs possèdent cependant une faible puissance, une durée de vie limitée et un domaine de fonctionnement en températures restreint. L'utilisation de micro-supercondensateurs, alternative ou complémentaire aux micro-batteries, permettrait de s'affranchir de ces limitations. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur le développement de filières technologiques pour réaliser des micro-supercondensateurs intégrés sur silicium, possédant de bonnes performances en termes de densité de puissance et d'énergie, de tension d'utilisation, de taille et de durée de vie. Des micro-supercondensateurs performants et de forte résolution ont été obtenus au cours de cette thèse. Des électrolytes innovants sous forme de gels ont permis d'élaborer des micro-dispositifs tout solides, pouvant être produit à grande échelle. Des capacités spécifiques énormes ont par ailleurs été obtenues en combinant des matériaux de forte surface spécifique à des matériaux de forte capacité spécifique au sein d'une électrode. Enfin, des micro-supercondensateurs asymétriques ont été élaborés, permettant d'élargir la fenêtre de potentiel d'opération et, par conséquent, d'améliorer la densité d'énergie des micro-dispositifs.

Thesis summary

The recent advances in microelectronics have led, during the last decade, to the development of embedded systems, particularly wireless sensor networks. Many applications of these systems (industrial process optimization, traffic and environmental monitoring...) have attracted the attention of researchers and investors. One of the main challenges limiting the implementation of these wireless sensor networks remains the autonomy of energy.

Harvesting micro-devices extracting renewable energy from various ambient environmental sources (thermal, mechanical, solar energy) have received in this sense an increasing research interest in recent years, with the objective to obtain autonomous self-powered systems. The harvested energy is usually stored in micro-batteries. However, these devices have low power, limited lifetime and restricted operation temperatures. The use of micro-supercapacitors, as an alternative or a complementary device to micro-batteries, could overcome these limitations.

In this thesis, we have focused on the development of technological fields to realize on-chip micro-supercapacitors, with good properties in terms of power and energy density, operating voltage, size and lifetime. High resolution micro-supercapacitors with high performance have been obtained in this thesis. Innovative electrolytes as gels allowed to develop all-solid-state micro-devices, which can be produced on a large scale. Ultra-high specific capacitance has been also obtained by combining materials of high specific surface and materials of high specific capacitance within an electrode. Finally, asymmetric micro-supercapacitors have been developed for extending the potential window and, therefore, improving the energy density of the micro-devices.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE **10**

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

Introduction 16

I. Généralités sur les supercondensateurs 16

I.1. Fonctionnement et grandeurs caractéristiques 16

I.2. Les matériaux d'électrode 20

I.2.1. Les matériaux carbonés 20

I.2.2. Les oxydes métalliques 21

I.2.3. Les polymères conducteurs 22

I.2.4. Les matériaux nano-structurés 23

I.3. Les électrolytes 23

I.3.1. Les électrolytes aqueux 24

I.3.2. Les électrolytes organiques 24

I.3.3. Les liquides ioniques 25

I.4. Techniques de caractérisations électrochimiques utilisées 26

I.4.1. La voltampérométrie cyclique 26

I.4.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique 28

I.4.3. Le cyclage galvanostatique 30

II. Etat de l'art sur les micro-supercondensateurs 32

II.1. Les micro-supercondensateurs à base de carbone 35

II.2. Les micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques 37

II.2.1. A base d'oxyde de ruthénium 37

II.2.2. Autres oxydes métalliques : MnO_2, Co_3O_4 et NiO 38

II.3. Les micro-supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques 39

II.4. Les micro-supercondensateurs asymétriques 40

III. Conclusion et thématiques de la thèse 42

CHAPITRE 2. MICRO-SUPERCONDENSATEURS A BASE D'OXYDE DE RUTHENIUM 51

I. Introduction 52

II. Dépôt et caractérisation du matériau d'électrode 53

II.1. Dépôt du matériau d'électrode 53

II.1.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique 53

II.1.2. Dépôt électrolytique par impulsions potentiostatiques 55

II.2. Caractérisations des dépôts 57

II.2.1. Morphologies et épaisseurs des dépôts 57

II.2.1.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique 57

II.2.1.2. Dépôt électrolytique par impulsions 58

II.2.2. Structure chimique des dépôts 61

II.2.2.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique 61

II.2.2.2 Dépôt électrolytique par impulsions 62

III. Technique de micro-fabrication 62

III.1. Fonctionnalisation du substrat par le n-octadecyltrichlorosilane (OTS) 65

III.2. Murs de résine photosensible 67

III.2.1. Murs de résine d'ECI 1,2 µm 67

III.2.2. Murs de résine d'ECI 2,5 µm 69

III.3. Procédé lift-off à l'échelle de la plaquette 71

III.4. Conclusions sur les procédés de micro-fabrication 72

IV. Performances des micro-dispositifs 73

IV.1. Dans H_2SO_4 0,5M 73

IV.1.1. Micro-dispositifs élaborés par voltampérométrie cyclique 73

IV.1.2. Micro-dispositifs élaborés par impulsions 80

IV.2. Test dans liquide ionique protique: [Delma][TfO] 82

IV.2.1. Synthèse du [Dema][TfO]..... 83

IV.2.2. Potentialité du [Dema][TfO] pour les micro-supercondensateurs RuO_2 84

IV.2.3. Fenêtre de potentiel du RuO_2 dans le [Dema][TfO] 86

IV.2.4. Influence de la température..... 88

IV.2.5. Conclusion et perspective sur l'utilisation des liquides ioniques protiques..... 90

IV.3. Test dans l'alcool polyvinylique (PVA) et l'alcool polyvinylique dopé 90

IV.3.1. Conductivité ionique des électrolytes 91

IV.3.2. Performances des micro-dispositifs tout solides..... 92

IV.3.3. Conclusion sur l'utilisation des gels aqueux comme électrolyte 94

V. Conclusions et Perspectives 94

CHAPITRE 3. MICRO-SUPERCONDENSATEURS A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE FONCTIONNALISES 101

I. Introduction..... 102

II. Dépôt et caractérisations physico-chimiques du matériau d'électrode..... 103

II.1. Oxydation et préparation de la suspension de nanotubes de carbone..... 103

II.2. Dépôt électrophorétique des nanotubes de carbone..... 104

II.3. Caractérisations physico-chimiques 105

II.3.1. Suspension de nanotubes de carbone..... 105

II.3.2. Couche mince de nanotubes de carbone déposée par électrophorèse 107

III. Caractérisation électrochimique..... 109

III.1. Influence de la fonctionnalisation (configuration 3 électrodes)..... 109

III.2. Performance des micro-dispositifs 114

III.2.1 Protocole utilisé pour la micro-fabrication..... 114

III.2.2. Caractérisations électrochimiques en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré..... 115

III.2.3. Caractérisations électrochimiques dans un électrolyte gélifié 118

III.2.4. Structuration de l'électrode 120

IV. Conclusions et Perspectives 121

CHAPITRE 4. MICRO-SUPERCONDENSATEURS A BASE DE NANOMURS DE CARBONE 125

I. Introduction 126

II. Synthèse et caractérisations physico-chimiques du matériau d'électrode 127

II .1. Synthèse des matériaux d'électrode 127

II.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux d'électrode 128

II.2.1. Les nanomurs de carbone 128

II.2.2. L'oxyde de ruthénium 130

II.2.3. L'oxyde de ruthénium sur nanomurs de carbone 131

III. Caractérisation électrochimique du matériau d'électrode 134

III.1. Les nanomurs de carbone 134

III.2. Matériaux hybrides $hRuO_2$/ CNWs 135

IV. Caractérisations électrochimiques d'un dispositif empilé 140

V. Conclusions et Perspectives 143

CHAPITRE 5. MICRO-SUPERCONDENSATEURS ASYMETRIQUES 147

I. Introduction 148

II. Procédés de fabrication et développements technologiques 150

II.1. Dépôt du matériau cathodique (NTCs oxydés) 152

II.1.1. Dépôt par électrophorèse 152

II.1.2. Dépôt par jet d'encre 153

II.2. Dépôt du matériau anodique (MnO_2) 155

III. Caractérisation des matériaux d'électrode 156

III.1. Caractérisations physico-chimiques 156

III.1.1. Les nanotubes de carbone oxydés 156

III.1.2. L'oxyde de manganèse 157

III.2. Caractérisations électrochimiques 158

III.2.1. Les nanotubes de carbone oxydés 158

III.2.2. L'oxyde de manganèse 160

IV. Réalisation des micro-supercondensateurs asymétriques 161

IV.1. Equilibrage des charges 161

IV.2. Performances des micro-supercondensateurs asymétriques 161

IV.2.1. Micro-dispositif avec interespace i = 450µm 162

IV.2.2. Micro-dispositif avec interespace i = 100 µm 163

V. Conclusions et perspectives 165

CONCLUSIONS 167

PERSPECTIVES 169

Introduction générale

La prolifération des micro-systèmes électromécaniques (*Microelectromechanical systems*, MEMS) ont permis, au cours de la dernière décennie, de miniaturiser la taille des dispositifs électroniques portables. Outre les systèmes nomades traditionnels (GPS, tablette, téléphone portable), les récents progrès de la micro-électronique ont permis un développement des systèmes embarqués, particulièrement, les réseaux de capteurs autonomes sans fil. Ces réseaux, comportant un grand nombre de nœuds, sont capables de récolter et transmettre des données environnementales d'une manière autonome. Les nombreuses applications qui en découlent (optimisation des procédés industriels, suivi de trafic, surveillance de l'environnement, de structures, médicale…) ont attiré, ces dernières années, l'attention des chercheurs et des investisseurs.

L'un des principaux défis limitant la mise en œuvre de ces réseaux de capteurs reste l'autonomie énergétique. Des solutions ont été proposées, notamment la diminution de la consommation d'énergie du système et la récupération de l'énergie dans l'environnement du capteur [1, 2]. Cette dernière solution est actuellement l'objet de nombreuses recherches, et vise à obtenir une autonomie énergétique complète du système. L'environnement est, en effet, considéré comme une source d'énergie inépuisable. Cette énergie peut être générée par un différentiel de chaleur, le soleil, le vent ou des vibrations comme par exemple le mouvement humain.

Cependant, cette énergie provenant de l'environnement n'est pas toujours disponible et est souvent récupérée de manière intermittente. Il est donc indispensable d'ajouter au système un dispositif pour stocker l'énergie récupérée, comme par exemple une micro-batterie. Les micro-batteries Li sont actuellement des technologies dominantes dans l'espace des micro-dispositifs de stockage d'énergie du fait de leur densité d'énergie importante. Ces dispositifs ont cependant des limitations inhérentes à leur conception comme par exemple une faible puissance disponible, une durée de vie et un domaine de fonctionnement en température restreints. Les développements en cours visent à l'émergence d'une nouvelle génération de micro-dispositifs de stockage de l'énergie électrique, alternative ou complémentaire aux micro-batteries Li. C'est le cas des micro-supercondensateurs. Leurs caractéristiques les

rendent bon candidats pour satisfaire des fonctions spécifiques qui ne pourraient être satisfaites par des micro-batteries.

Ce mémoire est une contribution au développement de ces micro-dispositifs. Nous avons identifiés deux principaux objectifs pour cette thèse :

1. Le développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium.

2. L'amélioration des performances de ces micro-supercondensateurs en termes de densité de puissance et d'énergie, de tension d'utilisation, de taille et de durée de vie.

Les micro-dispositifs réalisés dans ces travaux peuvent être facilement utilisés dans des micro-systèmes grâce à l'utilisation d'électrolytes solides permettant de s'affranchir ou de simplifier la complexe étape d'encapsulation hermétique du composant. Il est, par ailleurs, envisageable de mettre en série ces micro-supercondensateurs grâce à un parfait contrôle de leurs courants de fuite et de leurs fenêtres de fonctionnement.

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres : le premier chapitre concerne des généralités sur les supercondensateurs, les différents types, leur fonctionnement, ainsi que les matériaux d'électrode et d'électrolyte utilisés. Les principes de techniques de caractérisations électrochimiques utilisées au cours de cette thèse seront également présentés. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons tenté d'établir une étude comparative des performances des micro-supercondensateurs rapportés dans la littérature.

Le deuxième chapitre se focalise sur la réalisation de micro-supercondensateurs de forte capacité à base d'oxyde de ruthénium. Différents protocoles de dépôt électrochimique du matériau d'électrode seront présentés avec une analyse de la performance et de la structure du matériau à la macro-échelle. Nous présenterons, par la suite, des procédés de micro-fabrication appropriés aux protocoles de dépôt de la matière active afin d'obtenir une bonne performance tout en maintenant la forte résolution du collecteur de courant. Des électrolytes innovants à base de liquides ioniques et de gels seront enfin étudiés. Ces travaux ont été, en partie, réalisés dans le cadre de mon stage à Montréal, Canada, en collaboration avec les équipes du professeur Daniel Guay et du professeur Dominic Rochefort. Les performances des micro-dispositifs RuO_2 réalisés avec ces différents électrolytes seront analysées et comparées.

Le troisième chapitre décrit la réalisation de micro-supercondensateurs de forte puissance et de durée de vie quasiment illimitée à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés. La première partie du chapitre se concentre sur le protocole d'oxydation des nanotubes de carbone, du principe de la technique de dépôt et des résultats obtenus sur des macro-électrodes. Le matériau actif a, par la suite, été intégré à la micro-échelle afin de réaliser des micro-supercondensateurs de forte résolution. Les résultats obtenus pour ce micro-dispositif dans différents milieux seront enfin présentés.

Le quatrième chapitre présente les performances excellentes de micro-supercondensateurs constituées d'électrodes hybrides à base des nanomurs de carbone et d'oxyde de ruthénium. L'élaboration de ces matériaux d'électrode sera décrite. Une étude approfondie sera réalisée afin de comprendre l'origine de la très importante capacité d'électrode obtenue. Un prototype solide sera enfin réalisé et caractérisé, laissant entrevoir un avenir très prometteur pour ces micro-dispositifs.

Le dernier chapitre est la réalisation de micro-supercondensateur asymétriques à base d'oxyde de manganèse et de nanotubes de carbone oxydés. La technique d'électrophorèse, pour le dépôt de nanotubes de carbone, a été remplacée par la technique de dépôt par jet d'encre afin d'optimiser la résolution et la capacité spécifique du micro-dispositif obtenu. La technique de dépôt de l'oxyde de manganèse sera également décrite. Enfin, nous présenterons les résultats très encourageants obtenus avec ce nouveau type de micro-supercondensateur.

Références

1. Tartagni, M., et al., *Energy autonomous systems: future trends in devices, technology, and systems*, in *CATRENE Working Group on Energy Autonomous Systems*. 2009.
2. Yick, J., B. Mukherjee, and D. Ghosal, *Wireless sensor network survey.* Computer networks, 2008. **52**(12): p. 2292-2330.

Chapitre 1. Etude bibliographique

Introduction

Les dispositifs traditionnels permettant un stockage de l'énergie électrique sont d'une part les batteries, qui permettent d'emmagasiner une grande quantité d'énergie mais avec des puissances spécifiques modérées, et d'autre part les condensateurs classiques, qui possèdent des puissances spécifiques incomparables mais de très faibles densités d'énergie. Les condensateurs électrochimiques, également appelés "supercondensateurs", apparaissent comme des dispositifs intermédiaires en termes d'énergie, de puissance et de durée de vie, se situant entre les caractéristiques des batteries et des condensateurs.

Avec le développement des systèmes électroniques embarqués et de la technologie sans-fil se pose la question de la miniaturisation des dispositifs de stockage de l'énergie électrique permettant de conférer au micro-système une autonomie énergétique acceptable.

Dans ce contexte, après avoir rappelé le fonctionnement des supercondensateurs, nous aborderons dans ce chapitre le rôle et l'état de l'art des "micro-"supercondensateurs intégrés sur silicium pour les systèmes électroniques embarqués.

I. Généralités sur les supercondensateurs

I.1. Fonctionnement et grandeurs caractéristiques

Les supercondensateurs stockent l'énergie électrique soit par une adsorption ionique (condensateurs à double couche électrochimique-*Electrochemical Double Layer Capacitor* en anglais, EDLC) soit par une rapide réaction faradique à la surface de leurs électrodes (stockage pseudo-capacitif) [1]. Ce sont des dispositifs de puissance utilisés pour fournir des pics de courant sur des périodes allant de 100 ms à 10 min [2].

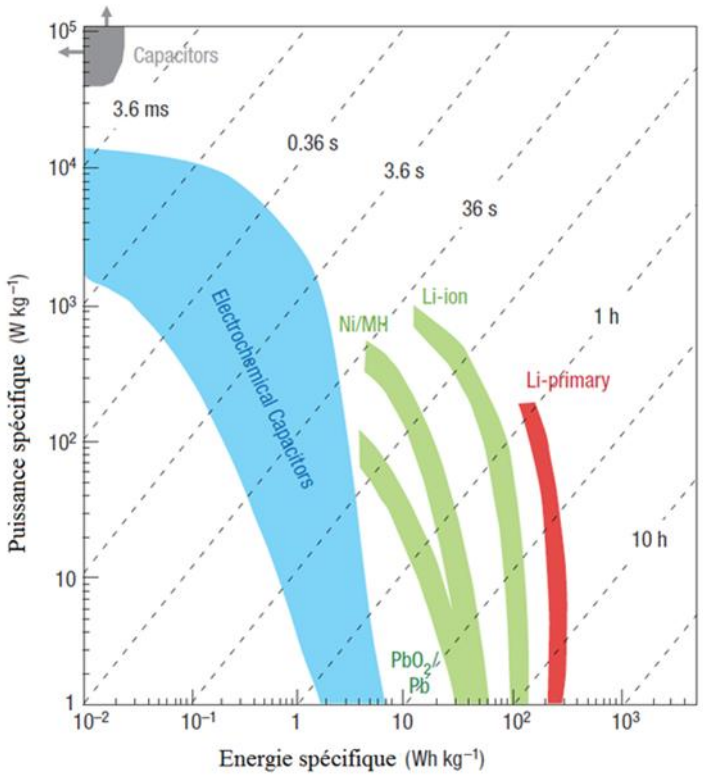


Figure 1-1. Diagramme de Ragone comparant les performances de différents dispositifs de stockage de l'énergie électrique [1].

La place qu'ils occupent est bien illustrée sur le diagramme de Ragone (figure 1-1) représentant la relation entre puissance et énergie massique des différents dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie. Les batteries Li-ions possèdent une meilleure énergie spécifique car elles stockent l'énergie électrique *via* des réactions électrochimiques impliquant la quasi-totalité du volume du matériau d'électrode (avec, pour les dispositifs à ions lithium, intercalation réversible de lithium dans une structure hôte). La densité d'énergie de ces dispositifs dépend directement du nombre d'électrons échangés au sein de la réaction faradique. Ce mécanisme de stockage de charges ne permet cependant pas toujours au dispositif de délivrer, sur un temps très court, l'énergie nécessaire. A l'inverse, le mécanisme de stockage de charges des supercondensateurs, étant basé sur des réactions interfaciales, permet généralement d'obtenir de fortes densités de puissance mais une densité d'énergie beaucoup plus faible. De plus, les supercondensateurs possèdent une durée de vie théoriquement illimitée (dépassant le million de cycles de charge/décharge) alors que les meilleures batteries ne supportent que quelques milliers de cycles.

Un supercondensateur peut être représenté par deux capacités, C_+ et C_-, en série avec une résistance équivalente R_S (représentant la résistance de l'électrode, de l'électrolyte et du collecteur de courant). Pour tenir compte de l'autodécharge, toujours présente dans un supercondensateur, il est habituel d'ajouter au circuit une résistance de fuite (*leakage resistance* an anglais, R_{leak}) en parallèle avec C_+, C_- et R_S (figure 1-2b) :

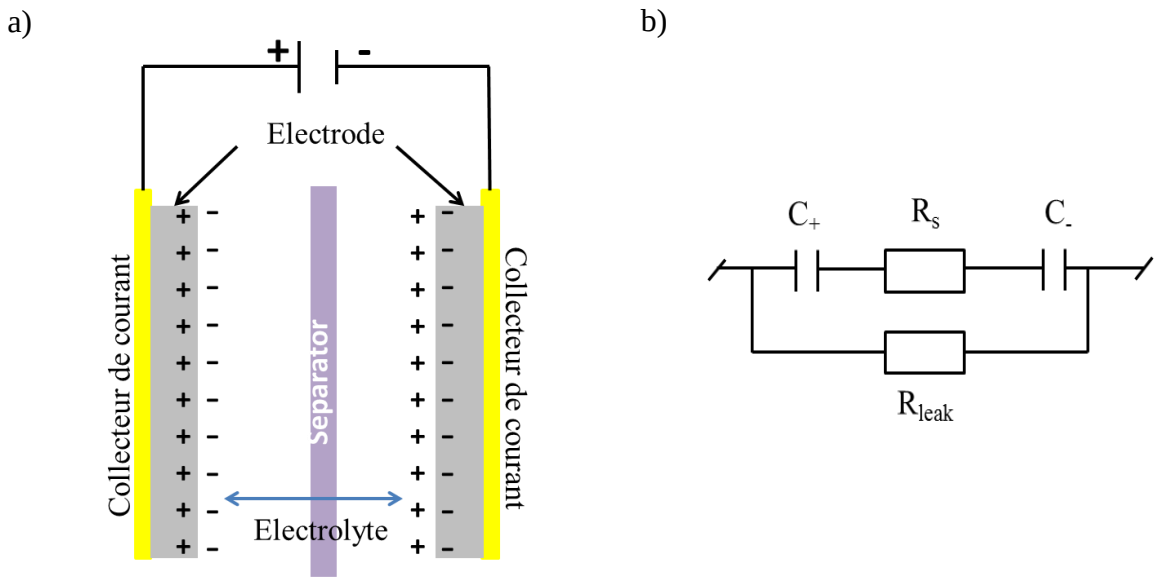


Figure 1-2. a) Représentation schématique d'un supercondensateur, b) Circuit électrique équivalent simplifié d'un supercondensateur.

Cette résistance de fuite peut être une conséquence de la présence d'impuretés dans l'électrode ou l'électrolyte, ou de la décomposition des matériaux constituant le supercondensateur [3].

Ce courant de fuite, bien souvent négligé, joue un rôle crucial lorsque plusieurs supercondensateurs sont placés en série afin d'augmenter la tension du système. Lors d'une charge prolongée, la tension des cellules possédant les plus forts courants de fuite aura tendance à diminuer, provoquant une augmentation parfois importante de la tension des autres cellules. Ce phénomène provoque à terme des défaillances prématurées localisées sur certains supercondensateurs. Afin de compenser ces variations de courant de fuite, il est alors nécessaire d'équilibrer individuellement chaque cellule par une résistance en parallèle, et dont la valeur doit être inférieure à la résistance de fuite du plus mauvais supercondensateur.

Concernant la capacité de la cellule C_{SC} (F), elle est calculée par la formule :

$$\frac{1}{C_{SC}} = \frac{1}{C_{+}} + \frac{1}{C_{-}} \tag{1-1}$$

La capacité C_{SC} dépendra donc toujours de l'électrode de plus faible capacité. Une électrode de surface S (cm^2), fonctionnant sur une gamme de potentiel U (V), avec une décharge Q (mC), possèdera une capacité spécifique C_{SC} (mF/cm^2) :

$$C_{SC} = \frac{Q}{U.S} \tag{1-2}$$

Un supercondensateur est caractérisé par sa densité d'énergie et sa densité de puissance. Ces deux paramètres sont étroitement liés. En effet, pour un supercondensateur possédant une résistance série équivalente (Rs, $\Omega.cm^2$), chargé (ou déchargé) dans une gamme de potentiel U, la densité d'énergie délivrée (E, mJ/cm^2) et la densité de puissance maximale (P_{max}, mW/cm^2) sont:

$$E = \frac{1}{2} C_{SC} (U)^2 \tag{1-3}$$

$$P_{max} = \frac{{U_{max}}^2}{4R_S} \tag{1-4}$$

Les formules (1-3) et (1-4) révèlent que l'énergie et la puissance dépendent fortement de la fenêtre de potentiel U. Il est donc intéressant d'élargir cette fenêtre de potentiel, notamment dans le cas des supercondensateurs fonctionnant en milieu aqueux, où la fenêtre est en principe limitée à 1,23 V du fait de la dégradation de l'eau.

I.2. Les matériaux d'électrode

I.2.1. Les matériaux carbonés

Le carbone se trouve sous plusieurs formes comme le charbon actif, les nanotubes de carbone (NTC), le graphène, les oignons de carbone, les fibres de carbone et les nanomurs de carbone. Les matériaux carbonés sont des électrodes de choix pour les supercondensateurs du fait de leur abondance, leur faible coût, leur grande surface spécifique (de l'ordre de 1000 m^2/g pour le charbon actif), leur bonne conductivité électronique (~ 10^4 S/cm), leur grande stabilité chimique et leur capacité à fonctionner sur une large gamme de températures.

Le fonctionnement des supercondensateurs à base de carbone repose essentiellement sur un stockage capacitif, c'est-à-dire par la formation d'une double couche électrochimique à l'interface de l'électrolyte et du matériau carboné. La capacité du supercondensateur dépendra donc nettement des propriétés du matériau d'électrode (distribution de taille des pores, conductivité électronique, fonctionnalités de surface, surface spécifique...).

Une grande surface spécifique permet généralement d'obtenir une capacité spécifique élevée. Cependant, la capacité du matériau dépend également de la distribution de la taille des pores. Le carbone poreux consiste en trois types de pores différents, d'après la classification proposée par l'IUPAC : les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm, les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 nm et 50 nm et les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm. P. Simon *et al.* ont ainsi montré l'importance de l'influence de la relation entre la taille de ces pores et la taille des ions de l'électrolyte sur le comportement capacitif [1].

La présence d'hétéro-atomes dans la structure des NTCs, comme l'oxygène ou l'azote, permet en outre d'augmenter la capacité totale en ajoutant au stockage capacitif un mécanisme de stockage supplémentaire de type pseudo-capacitif. La fonctionnalisation des NTCs peut se faire de plusieurs manières : soit par la carbonisation de précurseurs riches en oxygène ou en azote, soit par le traitement du matériau dans un milieu oxydant (HNO_3, H_2SO_4, KOH concentrés…). La pseudo-capacité peut être caractérisée par la présence de pics d'adsorption/désorption réversibles sur les voltampérogrammes cycliques.

I.2.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques aux états d'oxydation multiples présentent des propriétés pseudo-capacitives intéressantes. Le stockage de charge de ces matériaux s'apparente à un comportement capacitif, mais procède *via* des processus d'oxydo-réduction rapides et réversibles en surface du matériau. Ces matériaux sont caractérisés par des capacités très élevées grâce aux passages de charge durant les processus faradiques. A l'heure actuelle, leur température de fonctionnement et leur tension d'utilisation sont limitées par l'électrolyte aqueux utilisé (température de fonctionnement de 0 à 100 °C pour une tension d'utilisation d'environ 1 V).

Parmi les oxydes métalliques conducteurs électroniques, la forme amorphe hydratée de l'oxyde de ruthénium (RuO_2,xH_2O) est le matériau pseudo-capacitif par excellence. Il possède une bonne conductivité électronique (300 S/cm), une très bonne réversibilité électrochimique *via* ses différents états d'oxydation (de +II à +VII), et une capacité spécifique surpassant tous les autres matériaux d'électrode. Selon les études réalisées par C.C. Hu [4], la capacité théorique de ce type de matériau peut ainsi atteindre une valeur de 2200 F/g. Sa structure permet un transfert électronique réversible issu de l'adsorption des protons à la surface de l'électrode selon l'équation (1-5) [5] :

$$RuO_a(OH)_b + \delta H^+ + \delta e^- \rightleftharpoons RuO_{a-\delta}(OH)_{b+\delta} \qquad (1\text{-}5)$$

Le coût exorbitant de ce matériau limite les applications commerciales des supercondensateurs RuO_2 et peu d'études ont également été effectuées à la micro-échelle. Cependant, dans le contexte bien précis des micro-supercondensateurs où le volume du matériau ne représente qu'une infime partie du dispositif, l'utilisation de métaux nobles ayant de fortes capacités spécifiques redevient envisageable et prometteur.

Les techniques de dépôt de ce matériau d'électrode sont très variées. On peut citer la voie sol-gel [6, 7], la pulvérisation cathodique [8] et les dépôts électrolytiques anodiques [9-11], cathodiques [12-15], ou par voltampérométrie cyclique [16, 17].

Du fait de son faible coût, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est également un matériau d'électrode de choix pour les supercondensateurs pseudo-capacitifs [18], notamment pour les applications grandes échelles. Ce matériau peut avoir une capacité théorique atteignant

1370 F/g [19]. Le manganèse peut être sous plusieurs formes d'oxyde stable telles que MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3 et MnO_2 [20]. Les transitions entre ces états d'oxydation sont proposées [21] selon l'équation suivante :

$$MnO_a(OH)_b + \lambda H^+ + \lambda e^- \rightleftharpoons MnO_{a-\lambda}(OH)_{b+\lambda} \qquad (1\text{-}6)$$

Le MnO_2 peut être amorphe ou cristallisé sous plusieurs formes cristallines selon la technique et les conditions de dépôt. Les structures cristallines les plus connues du MnO_2 pour les supercondensateurs sont le α-MnO_2 (monoclinique, symétrie *A*2/m), le β-MnO_2 (structure rutile, TiO_2, symétrie *P*42/mnm), le γ,η,δ -MnO_2 (structure couche par couche de MnO_2), et le ε-MnO_2 (structure antifluorite de CaF_2) [22]. Des capacités massiques atteignant 700 F/g ont été rapportés pour du MnO_2 amorphe préparé par voie sol-gel [23]. La stabilité de la couche mince de MnO_2 dépend fortement de deux facteurs : la dissolution du manganèse et l'évolution d'oxygène [24]. Ces deux phénomènes apparaissent soit quand le manganèse s'oxyde dans un état d'oxydation correspondant à une espèce soluble dans la solution, soit quand la polarisation anodique dépasse le potentiel de décomposition de l'électrolyte.

Certains oxydes de métaux de transitions (CoO_x, V_2O_5) présentent également des comportements pseudo-capacitifs intéressants [25-28] . C. Lin *et al.*[26] ont ainsi montré que l'oxyde de cobalt CoO_x xérogel préparé par voie sol-gel et calciné à 150°C permettait d'obtenir une capacité spécifique de 291 F/g dans une solution de KOH 1M. Enfin, par intercalation des cations Li^+ ou K^+, des capacités de l'ordre de 350 F/g ont été obtenues avec l'oxyde de vanadium V_2O_5 [27, 28].

I.2.3. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont également de bons candidats pour les matériaux d'électrode car ils sont bon marchés et leur synthèse par voie électrochimique permet de contrôler de manière précise la quantité de matériau déposée. Leurs mécanismes de stockage de charge reposent sur le dopage/dédopage (respectivement l'oxydation/réduction) rapide à l'interface de l'électrode/électrolyte. Ce phénomène est aussi considéré comme un comportement pseudo-capacitif.

Leur conductivité électronique est généralement comprise entre 1 et 100 S/cm. Jusqu'à présent, les polymères les plus utilisés pour les supercondensateurs sont le polypyrrole (PPy) [29, 30], la polyaniline (PANi) [31], le polythiophène et leurs dérivées [32].

La capacité spécifique des polymères conducteurs est généralement supérieure à celle des EDLCs, car ils stockent des charges par le transfert d'électrons au sein de tout le volume d'électrode. Cependant, ils sont considérablement gonflés et contractés durant le cycle de charge/décharge, leur durée de vie est par conséquent bien moins élevée que celle des EDLCs [33].

I.2.4. Les matériaux nano-structurés

Afin d'augmenter la surface spécifique des matériaux pseudo-capacitifs, une voie intéressante est de les déposer sur des matériaux carbonés nano-structurés. Les grandes surfaces spécifiques de certains carbones (charbon actif, nanotubes de carbone, nanofibres de carbone et nanomurs de carbone) permettent en effet de multiplier les possibilités de structuration des matériaux pseudo-capacitifs. Ces électrodes combinent ainsi les avantages du matériau capacitif carboné aux fortes capacités du matériau pseudo-capacitif, permettant d'obtenir ainsi des fortes densités d'énergie et de puissance pour une surface géométrique donnée.

V. Barranco *et al.* [34] ont ainsi montré que l'oxyde de ruthénium amorphe et hydraté déposé sur des nano-fibres de carbone pouvait atteindre une capacité de 1000 F/g. E. Raymundo-Piñero *et al.* [35] ont montré que l'oxyde de manganèse hydraté déposé sur des nanotubes de carbone permettait d'obtenir une capacité spécifique de 141 F/g avec une faible résistance série équivalente (3,5 $\Omega.cm^2$). Un autre exemple est le dépôt de nano-feuilles de MnO_2 sur des tissus de carbone, avec des capacités spécifiques atteignant 425 F/g [36].

I.3. Les électrolytes

L'énergie et la puissance stockées dans les supercondensateurs sont proportionnelles au carré de la fenêtre de potentiel (équation (1-3) et (1-4)), qui dépend elle-même de la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. L'électrolyte joue ainsi un rôle prépondérant sur les performances des supercondensateurs, notamment dans le cas des matériaux carbonés et de

certains matériaux pseudo-capacitifs possédant une large gamme de stabilités électrochimiques.

Les électrolytes organiques et les liquides ioniques ont pour avantage de fonctionner sur une fenêtre de potentiel allant de 2,3 à 3 V (contrairement à 1 V pour les milieux aqueux), et permettent également au dispositif de fonctionner sur une large gamme de températures. Ces électrolytes possèdent cependant des résistivités ioniques élevées qui peuvent limiter dans certains cas la densité de puissance des supercondensateurs.

I.3.1. Les électrolytes aqueux

Les électrolytes aqueux possèdent une bonne conductivité ionique et peuvent être manipulées dans des conditions moins sévères que les électrolytes organiques (atmosphère et température ambiante) [37]. Son faible coût permet d'être utilisé dans les supercondensateurs à grande échelle. Ils permettent par ailleurs d'obtenir des capacités spécifiques plus élevées que celles obtenues avec les électrolytes organiques, et peuvent être utilisés avec les matériaux pseudo-capacitifs. La question se pose sur l'encapsulation de ces électrolytes liquides.

L'utilisation d'électrolytes solides ou sous forme de gels polymères (hydrogels) permet de s'affranchir de ce problème en obtenant un composant fonctionnel à la fin du procédé.

L'alcool polyvinylique (PVA) est à ce titre un matériau de choix [38, 39]. Il est généralement préparé en présence de conducteurs ioniques tels que le H_3PO_4, le H_2SO_4, le KOH ou l'acide silicotungstique hydraté (SiWA) afin de favoriser la polymérisation et la conduction ionique du PVA.

I.3.2. Les électrolytes organiques

L'avantage des électrolytes organiques est leur stabilité chimique en polarisation, généralement comprise entre 2,3 et 2,7 V lorsqu'ils sont anhydres et conditionnés sous atmosphère inerte [40]. Les supercondensateurs à base d'électrolyte organique ont également la capacité de fonctionner sur une large gamme de températures. La plupart des supercondensateurs commercialisés sont basés sur ce type d'électrolytes. Les procédés

d'encapsulation de ces électrolytes sont très délicats, car ils doivent être réalisés en boite à gant en atmosphère inerte et sans humidité. L'électrolyte organique le plus utilisé est une solution composée de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($(CH_3CH_2)_4N^+,BF_4^-$) dans l'acétonitrile [41-43].

I.3.3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100°C, et parfois même inférieure à la température ambiante. Ce sont des liquides inflammables uniquement constitués de cations et d'anions, sans solvant. Ces électrolytes possèdent une grande stabilité thermique et électrochimique. Ils peuvent par ailleurs être utilisés à des températures très élevées (température de décomposition supérieure à 400°C) sans produire de gaz. Ils possèdent une bonne conductivité ionique (0,1-14 mS/cm à température ambiante, soit deux ordres de grandeurs plus petites que celles des électrolytes aqueux) et une pression de vapeur négligeable [44]. Les liquides ioniques sont souvent utilisés dans le cas des supercondensateurs à double couche électrochimique car les électrodes sont stables sur une gamme de potentiels aussi large que celle du liquide ionique avec des fenêtres de potentiels supérieures à 5 V [45]. Les liquides ioniques étudiés pour l'application des supercondensateurs sont généralement constitués de cations tels que l'imidazolium, le pyrrolidinium ou l'ammonium quaternaire aliphatique combinés avec des anions tels que le tetrafluoroborate (BF_4^-), le trifluorométhanesulfonate (TFO^-), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($TFSI^-$), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-) ou l'hexafluorophosphate (PF_6^-).

Il y a eu très peu d'études sur l'utilisation de liquides ioniques pour les supercondensateurs pseudo-capacitifs [46-48]. D. Rochefort *et al.* [46] ont publié une étude de liquides ioniques appliqués dans un système pseudo-capacitif RuO_2. Comme la pseudo-capacité du RuO_2 est seulement exploitée en milieu conducteur protonique (équation (1-5)), les liquides ioniques doivent être protoniques (LIPs) [47]. Les LIPs sont des liquides ioniques contenant des protons. L'échange de protons à l'interface LIPs/RuO_2 produit une pseudo-capacité. Quelques exemples de LIPs sont : le 1-ethyl-3méthylimidazolium tétrafluoroborate ($[EMI]^+[TF_4]^-$) ou le diéthylméthylamine trifluorosulfonate ($[Dema]^+[TFO]^-$).

Concernant les électrolytes liquides, qu'ils soient aqueux, organiques ou ioniques, nous avons vu qu'ils constituaient pour l'heure un verrou technologique important à la réalisation de composants fonctionnels [49]. Les recherches s'orientent ainsi sur l'utilisation d'électrolytes solides ou gélifiés innovants. Pour les liquides ioniques, une stratégie consiste à confiner le liquide ionique dans une matrice de silice poreuse afin d'obtenir un ionogel, c'est-à-dire un électrolyte solide doté des propriétés des liquides ioniques [49-51].

I.4. Techniques de caractérisations électrochimiques utilisées

I.4.1. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique permettant d'étudier le comportement capacitif, la stabilité et la réversibilité des différents matériaux actifs des supercondensateurs. Elle permet également de mesurer la capacité du matériau actif et celle du composant final.

Le principe de cette technique consiste à balayer en potentiel, à partir d'une valeur initiale (U_o), à une vitesse constante v (mV/s), et de mesurer la réponse en courant I (mA). Le potentiel U (V), qui varie linéairement avec le temps t (s), est donné par l'équation :

$$U = U_o + vt \tag{1-7}$$

La voltampérométrie cyclique consiste à inverser le sens du balayage à un potentiel déterminé pour observer la réponse en retour, ce qui donne des informations sur la réversibilité du système. Les valeurs du potentiel (initiale et inversée) sont choisies dans la gamme de stabilité du système, c'est-à-dire où aucune réaction de décomposition de l'électrolyte ou de l'électrode ne se produit. Le voltampérogramme d'un supercondensateur idéal est parfaitement rectangulaire comme le montre la figure 1-3a. Il n'y a aucune résistance dans ce cas. En réalité, il exixte toujours une résistance soit en série (figure 1-3b), soit en parallèle (figure 1-3c) qui apparait dans le voltampérogramme avec des écarts à la forme rectangulaire idéale. On observe très souvent des pics d'oxydation ou de réduction sur le voltampérogramme des supercondensateurs réels (figure 1-3d). Ces pics sont expliqués par la présence de réactions faradiques parasites durant le cyclage potentiodynamique.

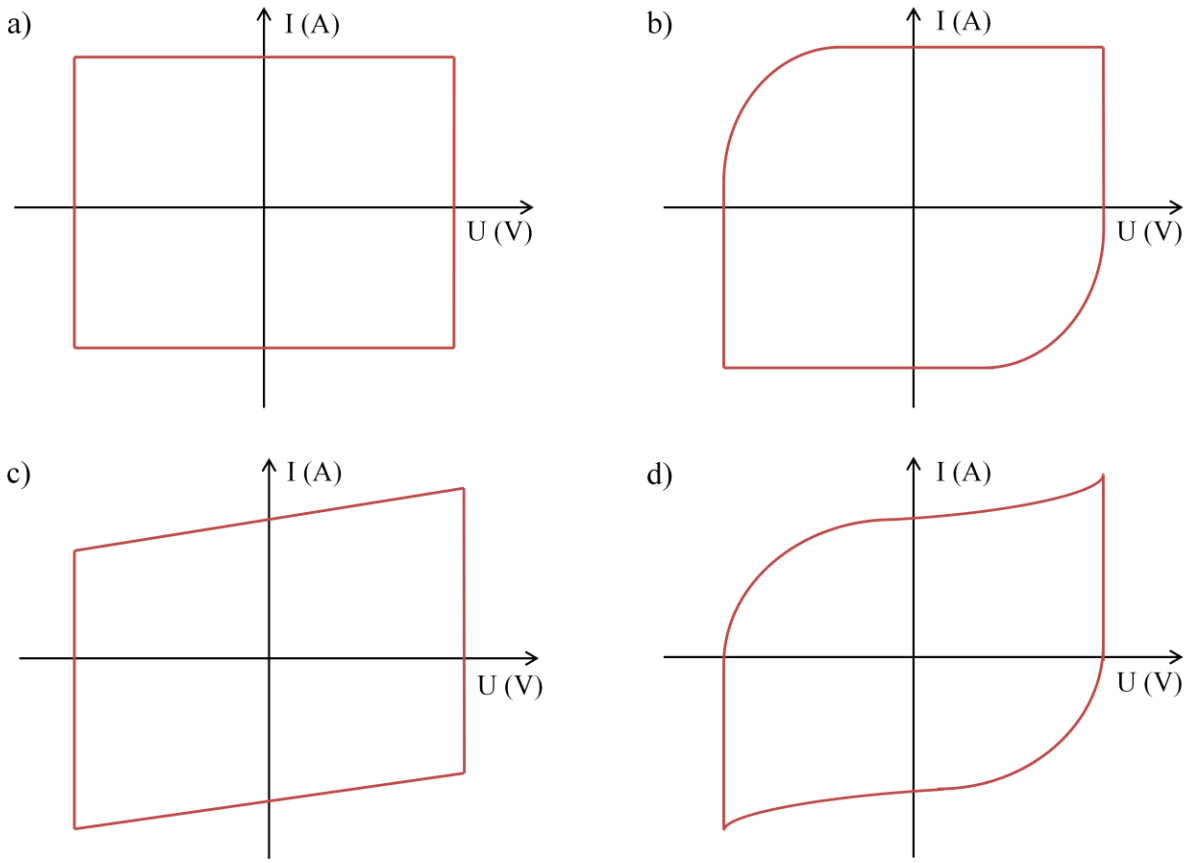


Figure 1-3. Voltampérogramme a) d'un condensateur diélectrique, b) d'un condensateur et d'une résistance montée en série, c) ou en parallèle, d) d'un supercondensateur réel.

Lorsqu'un potentiel est appliqué sur une électrode de surface S (cm^2), le système répond en produisant un courant I (mA) pendant un temps t (s) où le potentiel varie linéairement avec le temps d'une valeur ΔU (V). La capacité du matériau actif C_{ma}, (mF/cm^2) est calculée suivant:

$$C_{ma} = \frac{\int Idt}{\Delta U.S} \qquad (1\text{-}8)$$

La capacité spécifique d'un supercondensateur symétrique est théoriquement égale à la capacité spécifique d'une électrode (C_{ma}) divisée par 4. Ce facteur 4 provient du fait qu'un supercondensateur symétrique est composé de deux électrodes en série ($C_+ = C_-$). La capacité totale (C_{SC}) de la cellule sera donc de moitié et, ramenée à la masse (ou surface dans les configurations planaire) totale de matériau actif des deux électrodes, la capacité de la cellule sera égale au quart de celle d'une électrode.

I.4.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation électrochimique en régime stationnaire permettant de distinguer les différentes contributions des phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte. Les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique équivalent qui sert de modèle au système. Dans une expérience de spectroscopie d'impédance usuelle, on mesure la réponse d'une électrode face à une modulation de faible amplitude du potentiel ΔU (typiquement 10 mV) en fonction de la fréquence f (typiquement comprise entre 100 kHz et 10 mHz) :

$$U = U_o + \Delta U \sin(\omega t) \tag{1-9}$$

Sauf cas particuliers, la plupart des mesures de SIE dans cette thèse sont réalisées à la tension en circuit ouvert ($U_o = 0$ V). La pulsation ω (rad) est calculée par la formule :

$$\omega = 2\pi f \tag{1-10}$$

La réponse en courant du système est illustrée également en fonction sinusoïdale avec le courant initial I_o ($I_o = 0$ A, typiquement), l'amplitude ΔI et déphasée d'un angle φ :

$$I = I_o + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \tag{1-11}$$

Pour faciliter les calculs mathématiques, les équations (1-9) et (1-11) sont réécrites :

$$U(\omega) = U_m \exp(j\omega t) \tag{1-12}$$

$$I(\omega) = I_m \exp[(j(\omega t - \varphi)] \tag{1-13}$$

L'impédance complexe du système, à chaque fréquence, est mesurée et représentée par un diagramme de Nyquist, où la partie imaginaire $-Im(Z)(\omega)$ est représentée en fonction de la partie réelle $Re(Z)(\omega)$. L'axe $Re(Z)(\omega)$ correspond aux résistances et l'axe $-Im(Z)(\omega)$ correspond aux capacités. Le vecteur d'impédance à une fréquence est donné par la formule :

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0}{I_0}\exp(-j\,\varphi) \qquad (1\text{-}14)$$

Les circuits RC permettent de simuler le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur. Les simples circuits RC modélisent un supercondensateur (SC) à double couche électrochimique (figure 1-4a) et un pseudo-supercondensateur (figure 1-4b) avec la résistance de fuite R_{leak} [3]. La résistance série équivalente (R_S) joue un rôle crucial vis-à-vis de la puissance disponible d'un supercondensateur.

Une capacité faradique (C_f) à travers une résistance faradique montée en parallèle avec la capacité de la double couche électrochimique (C_{dl}) permettent de représenter un pseudo-supercondensateur.

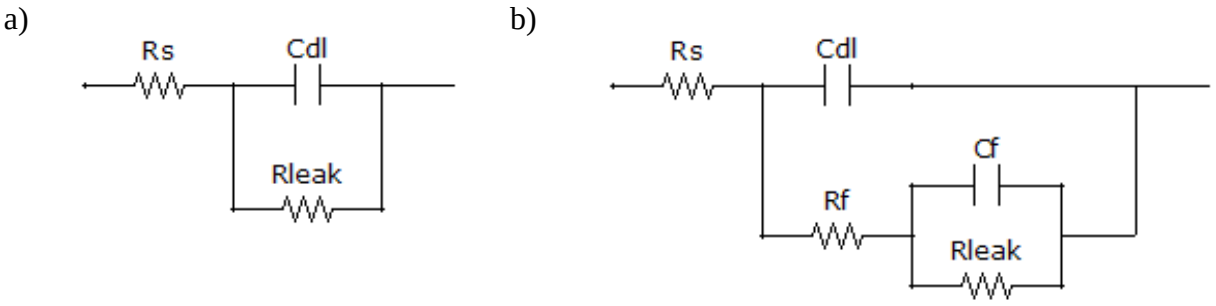


Figure 1-4. Circuit équivalent a) d'un supercondensateur à double couche électrochimique, b) d'un pseudo-supercondensateur, dont R_S, R_f et R_{leak} correspondent, respectivement, à la résistance série équivalente, la résistance des réactions faradiques et la résistance de fuite liée aux processus faradiques [52].

La figure 1-5a montre, à titre d'exemple, un diagramme de Nyquist d'un pseudo-supercondensateur idéal. Le demi-cercle à hautes fréquences permet de déterminer les grandeurs comme R_S, R_f et C_{dl}. En diminuant la fréquence, on observe une ligne verticale qui correspond à un comportement capacitif. Le demi-cercle n'est souvent pas observable car de trop faible intensité (du fait de la rapidité et de la réversibilité des réactions pseudo-capacitives) comme le montre la figure 1-5b. De plus, dans le cas d'un pseudo-supercondensateur réel, le diagramme peut être représenté par un condensateur idéal possédant une résistance interne R_S, augmentée d'une résistance distribuée équivalente (EDR, *Equivalent Distributed Resistance* en anglais) dans la zone de faibles fréquences (figure 1-5b).

La résistance distribuée peut être interprétée comme un résultat des épaisseurs non-uniformes du matériau actif, de la vitesse de transferts de charge ou de procédés d'adsorption [37]. Enfin, la ligne quasi verticale aux plus faibles fréquences montre le comportement capacitif du système.

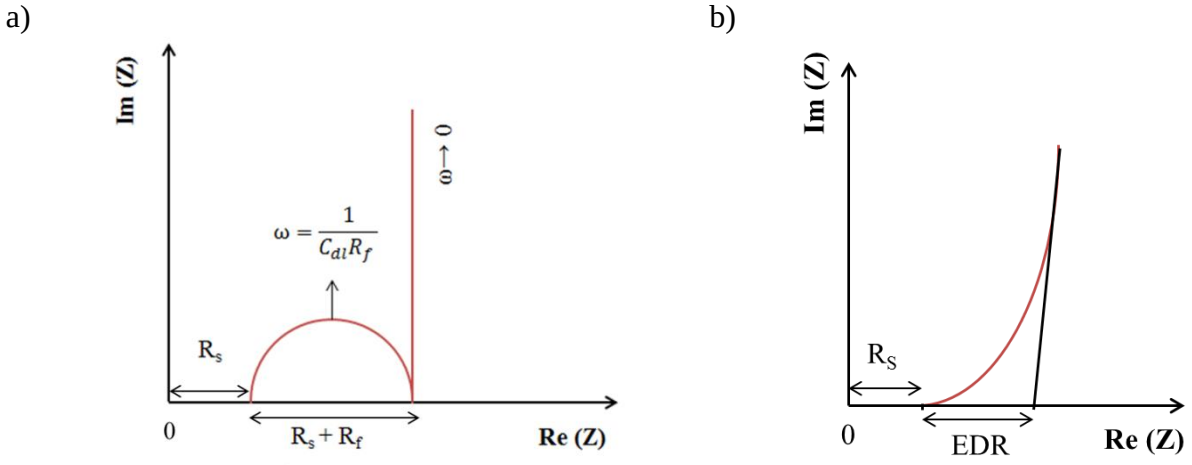


Figure 1-5. Diagramme de Nyquist d'un pseudo-supercondensateur a) idéal b) réel.

I.4.3. Le cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique consiste à appliquer un courant constant aux bornes d'un supercondensateur et de mesurer la réponse en potentiel de l'électrode ou de la cellule (figure 1-7a). Cette technique est très utilisée pour étudier la durée de vie d'un supercondensateur. Elle permet également de calculer la capacité ainsi que la résistance série équivalente R_S de la cellule. La dégradation du système peut être estimée par l'augmentation de R_S après cyclage.

Un supercondensateur peut être considéré comme une capacité (C_{SC}) en série avec une résistance (R_S).

Figure 1-6. Circuit équivalent simplifié d'un supercondensateur.

Le potentiel aux bornes de ce supercondensateur est calculé par la formule :

$$U_{SC} = U_{Rs} + U_C = I.R_S + \frac{Q}{C_{SC}} = I.R_S + \frac{I\int_0^t dt}{C_{SC}} = I(R_S + \frac{\int_0^t dt}{C_{SC}}) \quad (1\text{-}15)$$

Lorsqu'un courant constant est appliqué à un supercondensateur, son potentiel évolue linéairement avec le temps. Cependant, quand le potentiel atteint des valeurs où des réactions d'oxydo-réduction lentes et non réversibles ont lieu (décomposition des électrolytes, oxydation des électrodes), l'évolution du potentiel avec le temps n'est plus linéaire.

L'application d'un courant positif (+I) entraîne la charge d'un supercondensateur jusqu'à une valeur U_{max} qui dépend de l'électrolyte et de l'électrode (par exemple : $U_{max} > 2$ V dans le cas des supercondensateurs carbone/électrolyte non aqueux, < 1,23 V dans le cas des électrolytes aqueux). Lorsque le potentiel atteint la valeur U_{max}, le courant est inversé (-I) jusqu' à 0 V.

La résistance interne (R_S) peut être calculée par la chute ohmique (U_{SC}) au début de la charge (ou de la décharge) où la brusque variation de tension a lieu ($\Delta t \approx 0$), figure 1-7b. L'équation (1-15) devient :

$$U_{SC} = I.R_S \quad (1\text{-}16)$$

Donc :

$$R_S = \frac{U_{SC}}{I} \quad (1\text{-}17)$$

Quand le potentiel évolue linéairement avec le temps, la capacité de la cellule est donnée par la formule :

$$C_{SC} = \frac{I}{tg\alpha} \quad (1\text{-}18)$$

La durée de vie d'un supercondensateur est étudiée par cette technique en répétant les mêmes conditions de charge/décharge (le courant appliqué et la tension maximale sont constants). On observe généralement une augmentation de la résistance R_S et une diminution de la capacité C_{SC} au cours des cyclages (figure 1-7). L'augmentation de la résistance R_S est la conséquence d'une dégradation des matériaux présents dans la structure du supercondensateur (décomposition de l'électrolyte, réactions d'oxydo-réduction des impuretés présentes à l'interface électrode/électrolyte et probablement corrosion du collecteur de courant). Les recherches sont réalisées pour que cette augmentation de résistance et cette diminution de capacité n'excèdent pas 10 % des valeurs initiales.

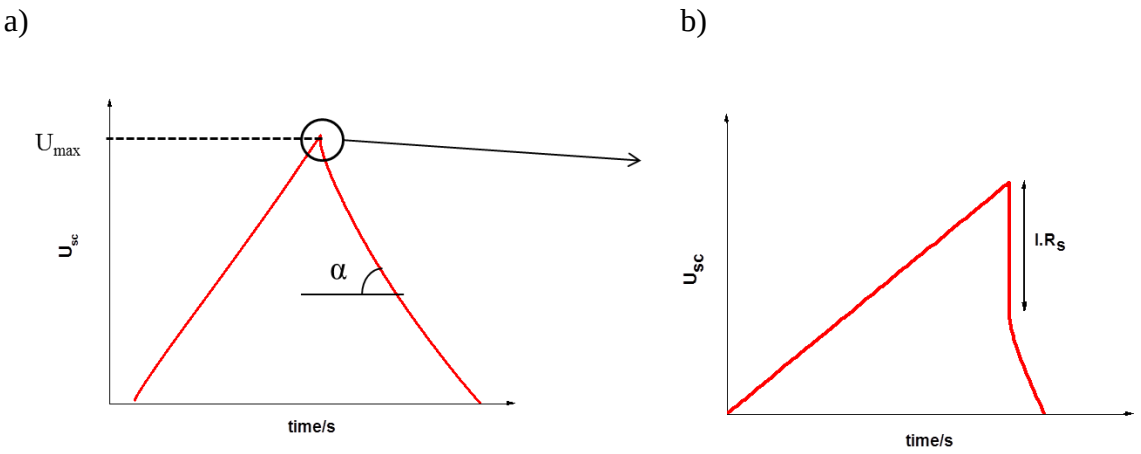


Figure 1-7. a) Cycle de charge/décharge d'un supercondensateur, b) chute ohmique au début d'une décharge.

II. Etat de l'art des micro-supercondensateurs

L'avènement des micro-systèmes permet d'envisager un grand nombre de nouvelles applications à fort impact sociétal, allant de l'électronique nomade aux réseaux de capteurs autonomes sans fil (application biomédicale, domotique, transport, environnement…) [53].

Le défi majeur pour ces systèmes électroniques est lié à une problématique d'autonomie énergétique puisqu'ils nécessitent des ressources énergétiques locales, à la fois pour la mesure, le traitement de l'information et la communication.

On constate par conséquent, depuis les années 2000, une augmentation du nombre de recherches sur les différents systèmes de stockage de l'énergie électrique à micro-échelle que sont les micro-batteries et les micro-supercondensateurs (figure 1-8). Les micro-

supercondensateurs occupent une place de choix dans ces recherches car ils présentent des caractéristiques différentes et souvent complémentaires aux micro-batteries. Ils possèdent ainsi une très grande durée de vie, une forte densité de puissance et une capacité à fonctionner dans des environnements sévères sur de larges gammes de températures. Les micro-batteries Li-ions sont des dispositifs plus matures et déjà commercialement disponibles alors que la réalisation des micro-supercondensateurs n'est pour l'instant qu'au stade de la recherche universitaire. La figure 1-8 présente l'accroissement en nombre durant les dernières années de publications sur les micro-supercondensateurs. Les travaux de thèse présents ici sont une contribution aux recherches sur les micro-supercondensateurs, notamment en ce qui concerne l'aspect miniaturisation et amélioration des performances de micro-dispositifs.

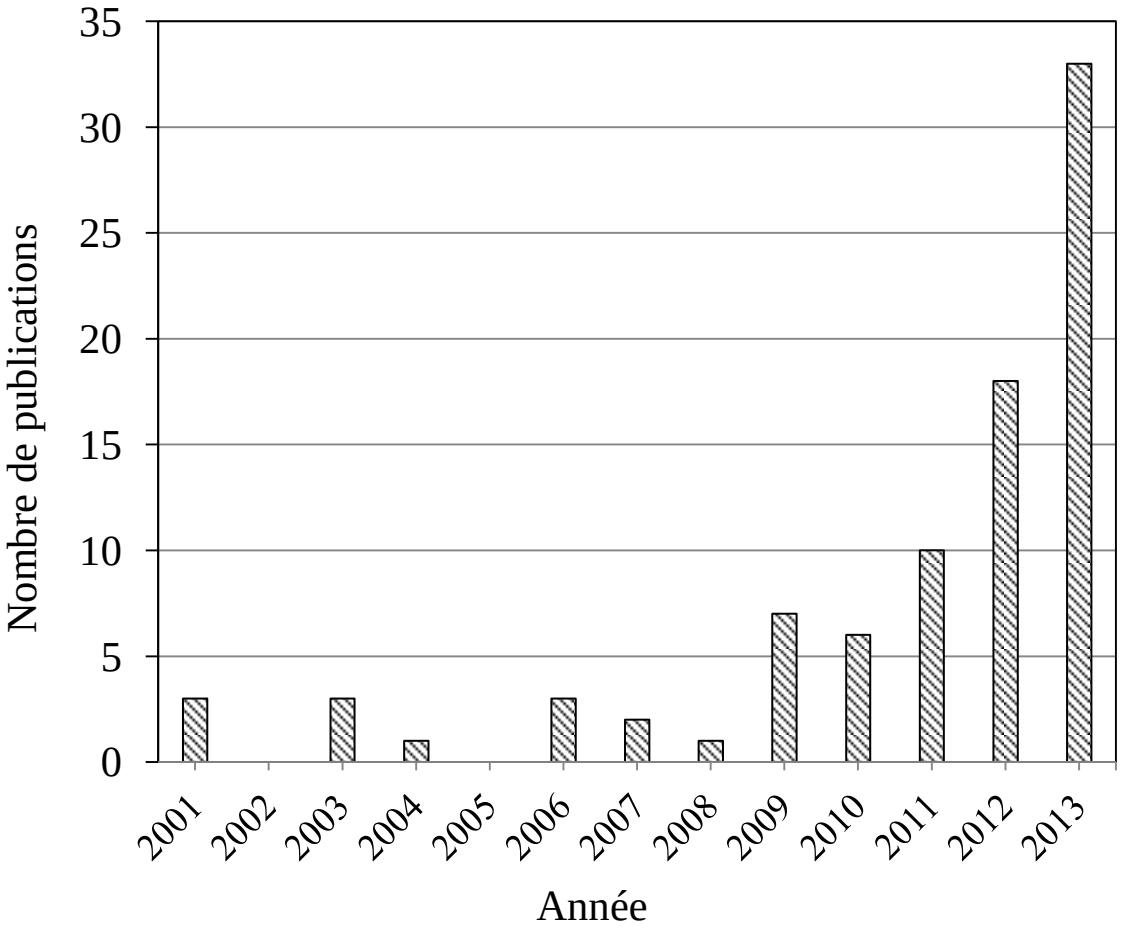


Figure 1-8. Evolution du nombre de publications concernant les micro-supercondensateurs.

Contrairement aux dispositifs macroscopiques, la capacité massique (exprimée en F/g) ne représente pas un paramètre adapté pour caractériser un micro-supercondensateur. La faible masse de l'électrode est en effet quasiment négligeable comparée au poids total du micro-

dispositif. Compte tenu de la limitation de l'espace disponible dans le circuit électronique pour le stockage de l'énergie, la capacité est généralement ramenée à la surface, c'est-à-dire à l'empreinte que prend le composant sur le substrat. On parle alors de capacité spécifique (en F/cm^2), d'énergie spécifique (en J/cm^2) ou de puissance spécifique (en W/cm^2).

Les micro-supercondensateurs peuvent être classés selon leur configuration: empilée (figure 1-9a) ou planaire (figure 1-9b).

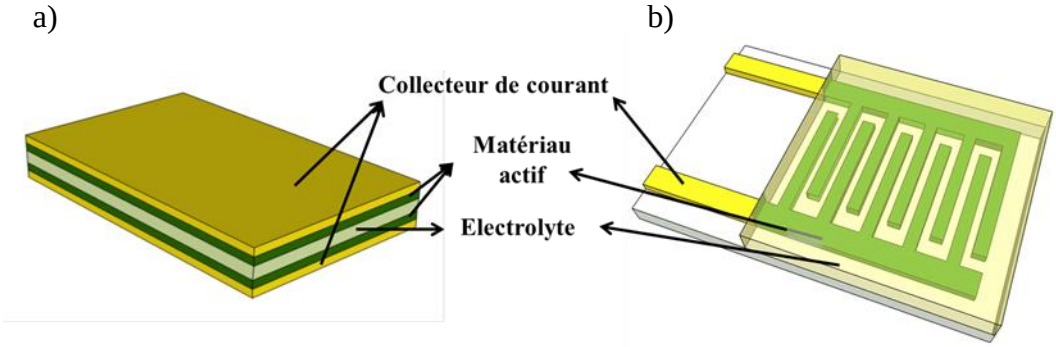


Figure 1-9. Schéma de deux configurations des micro-supercondensateurs.

La première configuration consiste en l'empilement de couches minces comprenant le collecteur de courant (métallique), le matériau d'électrode et l'électrolyte (dans la majorité des cas solide). Les deux électrodes, en vis-à-vis, sont séparées dans l'empilement par un séparateur, généralement l'électrolyte lui-même. Dans la deuxième configuration, l'anode et la cathode sont réalisées sur un même plan et sont électroniquement isolées par une séparation physique. L'électrolyte, liquide ou solide, est déposé par-dessus.

La configuration planaire, généralement interdigitée, possède de nombreux avantages telles que la possibilité d'ajuster l'épaisseur du matériau actif afin d'accroitre la capacité par unité de surface, ou celle de jouer sur les motifs pour minimiser la distance entre les électrodes afin de diminuer l'impédance interne du système [52]. D'un point de vue technologique, la configuration planaire présente également l'avantage d'envisager une fabrication collective (*i.e.* en une seule étape) des deux électrodes, et de contourner la nécessité de déposer un séparateur par les méthodes de micro-fabrication.

Nous ne citerons ici que les micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitée, et dont la notion de 'résolution' est définie par l'espacement entre deux doigts interdigités consécutifs.

II.1. Les micro-supercondensateurs à base de carbone

Dans l'optique d'une fabrication collective, c'est-à-dire la réalisation simultanée de multiples composants à l'échelle d'une plaquette, différente techniques automatiques de dépôt de la matière active ont été explorées ces dernières années, comme le jet d'encre [42], l'électrophorèse [43], l'écriture directe par laser [54] ou la sérigraphie [55]. En 2010, D. Pech *et al.* [42] ont étudié la faisabilité de la technique du jet d'encre pour le dépôt du matériau d'électrode d'un micro-supercondensateur. Une suspension contenant du charbon actif (*Activated Carbon* en anglais, AC), un liant organique (le polytétrafluoroéthylène, PTFE) et un surfactant dans de l'éthylène glycol, a été sélectivement déposée sur des doigts interdigités. Une fonctionnalisation appropriée de la surface de silicium a permis un dépôt très sélectif, avec une résolution (espace séparant deux doigts interdigités consécutifs) de 40 µm. La capacité obtenue est de 2,1 mF /cm^2 sur 2,5 V en milieu organique.

La même année, D. Pech *et al.* [43] ont proposé l'utilisation de la technique d'électrophorèse pour déposer des oignons de carbone (nanoparticules de carbone constituées de couches concentriques de molécules de fullerène) sur des motifs interdigités espacés de 100 µm. La structure particulière des oignons de carbone associée à la faible distance séparant les électrodes interdigitées permet au micro-dispositif d'être balayé à de très fortes vitesse de balayage (de l'ordre de 100 V/s) sur une fenêtre de 3 V.

En 2012, H. Durou *et al.* [55] ont réalisé des micro-supercondensateurs à double couche électrochimique en utilisant la technique de sérigraphie pour déposer des couches épaisses. Une pâte à base de charbon actif est injectée dans une cavité de silicium gravée par KOH. L'épaisseur du dépôt obtenue, correspondant à la profondeur de la gravure, est de 336 µm. Une capacité spécifique de 81 mF/cm^2 pour une fenêtre de potentiel de 2,5 V est obtenue pour le micro-composant en milieu organique (carbonate de propylène, PC, contenant des sels de tétrafluoroborate de tétraéthylammonium, Et_4NBF_4). Ce composant possède cependant une forte résistance série équivalente causée par la forte épaisseur de l'électrode et la présence nécessaire d'un liant organique (le poly(fluorure de vinylidène), PVDF).

En 2013, P. Huang *et al.* [56] ont publié une étude sur des micro-supercondensateurs à base de carbone nanoporeux préparés à partir d'un précurseur de carbure (carbone dérivé de carbure, CDC). Un carbure de titane, le TiC, est préalablement modelé sous forme d'électrodes interdigitées, puis transformé en carbone nanoporeux par une chloration à haute

température. Le micro-supercondensateur obtenu possède une résolution de 150 µm, et est caractérisé par une capacité spécifique de 1,5 mF/cm^2. Par un procédé identique, c'est-à-dire une transformation de la matière active après un patterning en configuration interdigitée, deux équipes de recherche (C. Shen *et al.* [57] et M. Beidaghi *et al.* [58]) ont carbonisé des électrodes interdigitées de SU8 (résine polymère photosensible). Bien que la technique utilisée par ces deux équipes soit basée sur une carbonisation du SU8, les capacités spécifiques obtenues sont très variées du fait de la forme géométrique des électrodes. C. Shen *et al.* [57] ont réalisé des électrodes planaires interdigitées alors que M. Beidaghi *et al.*[58] ont réalisé des piliers d'électrodes en trois dimensions.

M. Beidaghi *et al.* [59] ont également réalisé en 2012 un micro-supercondensateur à base de composite d'oxyde de graphène et de nanotubes de carbone. Une suspension comprenant ces deux matériaux est électrostatiquement projetée sur un collecteur de courant interdigité. La micro-cellule, de 50 µm de résolution, est caractérisée par une capacité de 6,1 mF/cm^2.

M.F. El-Kady *et al.* [60] ont réalisé différents motifs de micro-supercondensateur par une écriture directe au laser. Le substrat est constitué d'un oxyde de graphène (GO) réduit par un laser CO_2 spatialement sélectif permettant de 'dessiner' les électrodes souhaitées. Les électrodes interdigitées, possédant une résolution de 150 µm, ont été ensuite caractérisées dans un ionogel constitué de [BMIM][NTf$_2$] confiné dans des nanoparticules de silice. Le micro-dispositif, flexible et solide, permet d'obtenir une capacité spécifique de 2,3 mF/cm^2.

Le tableau 1-1 récapitule les performances des micro-supercondensateurs à base de carbone élaborés par les différentes équipes de recherches.

Tableau 1-1. Performances des micro-supercondensateurs à base de carbone.

Ref.	Matériau d'électrode	Electrolyte	Tension (V)	C (mF/cm^2)	Résolution (µm)
[42]	Charbon actif + 5%PTFE	PC + Et_4NBF_4	2,5	2,1	40
[43]	Oignons de carbone	PC + Et_4NBF_4	3	1,7	100
[55]	Charbon actif	PC + Et_4NBF_4	2,5	82	-
[56]	TiC-CDC	PC + Et_4NBF_4	2	1,5	150
[57]	Charbon actif	K_2SO_4 0,2 M	1	6,7	160
[58]	Charbon actif	H_2SO_4 0,5 M	1	75	80
[59]	Oxide de graphène réduit-NTC	KCl 3 M	1	6,1	50
[60]	Graphène	[BMIM][NTf_2] (Ionogel)	2,5	2,3	150

II.2. Les micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques

Bien que les premiers micro-supercondensateurs aient été réalisés à base d'oxydes métalliques, l'étude des micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs reste à ce jour très limitée.

II.2.1. A base d'oxyde de ruthénium

En s'inspirant des technologies utilisées pour les micro-batteries, K.K. Kim *et al.* [61] ont été les premiers à réaliser, en 2001, des micro-supercondensateurs en configuration empilée

en utilisant le LiPON comme électrolyte solide, et le Co_3O_4 ou l'alliage (W-RuO_2) [62] comme électrode. Ils démontrent ainsi la possibilité d'utiliser ces matériaux pseudo-capacitifs avec l'ion Li^+.

L'équipe de C.C. Liu *et al.* [10] ont, quant à eux, été les premiers à étudier des micro-supercondensateurs en configuration planaire interdigitée à base de RuO_2 hydraté et de nanotiges de RuO_2. Le RuO_2 hydraté a été déposé par voie électrochimique et la nanostructure de RuO_2 a été déposée par pulvérisation cathodique réactive. Du fait de la morphologie poreuse particulière du matériau d'électrode, une grande capacité spécifique de 40,7 mF/cm^2 a été obtenue pour un micro-supercondensateur de 20 µm de résolution. En 2013, S. Makino *et al.*[63] ont réalisé des micro-supercondensateurs planaires interdigités à base d'oxyde de ruthénium. Une capacité atteignant 12,6 mF/cm^2 a été obtenue pour un micro-dispositif de 5 µm de résolution. Cette très bonne résolution a été obtenue grâce à une technique particulière de dépôt électrochimique en utilisant un bi-potentiostat pour déposer sélectivement le RuO_x cristallin sur une électrode tout en fixant sur l'autre électrode un potentiel permettant d'éviter tout dépôt électrochimique. Cette configuration permet d'éviter un dépôt non contrôlé dans le faible interespace, qui conduirait à un court-circuit. Le dépôt est ensuite effectué sur l'autre électrode.

II.2.2. Autres oxydes métalliques

Un autre oxyde métallique très étudié pour les micro-supercondensateurs est l'oxyde de manganèse.

En 2012, S. Li *et al.* [64] ont réalisé des micro-supercondensateurs à base de dioxyde de manganèse (MnO_2) nano-structuré, possédant une capacité de 30 mF/cm^2 en milieu aqueux neutre de K_2SO_4. Les nano-particules de MnO_2 ont été préparées par voie chimique, et précipitées sur le collecteur de courant. Par cette technique, ils ont pu obtenir une résolution de 30 µm en configuration interdigitée.

La même année, I. Nam *et al.* [65] ont proposé un procédé pour réaliser des dépôts bien résolus de MnO_2 en configuration interdigitée. Le platine et le MnO_2 ont été tous les deux réalisés par le procédé "lift-off" pour obtenir en une seule étape le collecteur de courant et le matériau actif patternés. Bien que la valeur de l'interespace entre des doigts ne soit pas rapportée, cette approche est, comme nous le verrons par la suite, prometteuse. Un micro-

supercondensateur à base de MnO_2 déposé anodiquement sur des doigts interdigités, avec une capacité de 56,3 mF/cm^2 pour une résolution de 4 µm, a également été réalisé par l'équipe de X. Wang *et al.* [66]. Leur micro-dispositif fonctionne sur une gamme de potentiel de 0,8 V dans une solution neutre de Na_2SO_4.

En 2013, L. Cao *et al.* [67] ont réalisé des micro-supercondensateurs à base de MoS_2. Un dépôt de MoS_2 par projection sur pleine plaque est découpé par un laser suivant une configuration interdigitée. La résolution obtenue est de 200 µm pour une capacité de 8 mF/cm^2. Le tableau 1-2 récapitule les performances obtenues avec les différents micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs.

Tableau 1-2. Performances des micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques.

Ref.	Matériau d'électrode	Electrolyte	Tension (V)	C (mF/cm^2)	Résolution (µm)
[10]	RuO_2 hydraté + nanotiges de RuO_2	H_2SO_4 0,5 M	1	40,7	20
[63]	RuO_x	H_2SO_4 0,5 M	1	12,6	5
[64]	MnO_2	K_2SO_4 0,2 M	1	30	30
[65]	MnO_2	Li_2SO_4	0,8	1,12	-
[66]	MnO_2	Na_2SO_4 1M	0,8	56,3	4
[67]	MoS_2	NaOH 1M	0,5	8	200

II.3. Les micro-supercondensateurs à base de polymères conducteurs électroniques

Pour l'intégration des micro-supercondensateurs, les polymères conducteurs sont des matériaux pseudo-capacitifs attractifs car peu coûteux. Ils disposent néanmoins des performances en cyclage très limitées.

L'équipe de J.H. Sung *et al.* [68] ont été parmi les précurseurs en 2003 pour la réalisation de micro-supercondensateurs à base des polymères conducteurs à base de polypyrrole (PPy) et de poly-(3-phenyltriophène) avec des résolutions atteignant 50 µm et des capacités surfaciques atteignant 1,3 mF/cm^2.

Des capacités spécifiques beaucoup plus importantes (56 mF/cm^2) ont par la suite été atteintes par l'équipe de W. Sun *et al.* [69, 70], avec des micro-supercondensateurs à base de PPy testés avec différents électrolytes ($LiClO_4/H_2O$/PVA, NaCl, TOSNa : p-triophène sulfonate de sodium).

Tableau 1-3. Performances des micro-supercondensateurs à base de polymères conducteurs.

Ref.	Matériau d'électrode	Electrolyte	Tension (V)	C (mF/cm^2)	Résolution (µm)
[68]	PPT(+)/PPy(-)	0,5M Et_4NBF_4	1,4	3,5	50
[69]	PPy	$LiClO_4/H_2O$/PVA dans $LiClO_4$ 0,3M	1	29	50
[70]	PPy	NaCl (pH=4) 0,5M	1	56	100

II.4. Les micro-supercondensateurs asymétriques

La réalisation de micro-supercondensateurs hybrides et asymétriques est une approche consistant à accroître la fenêtre de stabilité d'un électrolyte aqueux en concevant un système avec des matériaux différents aux deux électrodes individuelles du micro-dispositif. En effet, en associant une cathode et une anode ayant des fenêtres électrochimiques complémentaires, on peut obtenir un micro-dispositif dont la tension de fonctionnement excède la fenêtre de potentiel du solvant aqueux, cela grâce aux surtensions cathodiques (dégagement d'hydrogène) et anodique (dégagement d'oxygène).

A notre connaissance, il n'y a que quelques équipes à avoir élaboré des micro-supercondensateurs hybrides et asymétriques.

En 2012, C.H. Chen *et al.* [71] ont réalisé un micro-supercondensateur asymétrique constitué d'une électrode négative de nanotubes de carbone (NTC) et d'une électrode positive constituée également de NTC, mais sur laquelle a été déposée du $Co(OH)_2$. Le micro-dispositif obtenu possédant une forte capacité (21,8 mF/cm^2) fonctionne sur une gamme de potentiel de 1,8 V dans une solution de KOH 1M. Les nanotubes de carbone ont été synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase vapeur et le $Co(OH)_2$ par voie électrochimique. Ces deux techniques de dépôt étant sélectives, ont permis d'obtenir une résolution spatiale de 20 µm.

C. Shen *et al.* [72] ont proposé, en 2013, un procédé de fabrication de micro-supercondensateurs possédant de fortes épaisseurs de matériaux actifs. Plusieurs cavités sont gravées au sein d'un substrat de silicium, et dans lesquelles sont déposés le collecteur de courant et les matériaux actifs. Une capacité de 30 mF/cm^2 est obtenue pour un micro-dispositif de 30 µm de résolution spatiale.

E. Eustache *et al.* [73] ont, en 2013, réalisé un micro-supercondensateur asymétrique interdigité fonctionnant dans une large gamme de potentiel de 1,5 V. Le matériau d'électrode négative à base de nitrure de vanadium a été déposé par pulvérisation cathodique. L'oxyde (II) de nickel déposé électrochimiquement a été utilisé comme matériau d'électrode positive. Le micro-supercondensateur asymétrique obtenu possède une durée de vie élevée (plus de 10000 cycles de charge/décharge).

Tableau 1-4. Performances des micro-supercondensateurs asymétriques.

Ref.	Cellule	Tension (V)	C (mF/cm^2)	Interespace entre deux doigts adjacents (µm)
[71]	NTC//KOH (1M)//NTC+$Co(OH)_2$	1,8	21,8	20
[72]	Charbon actif+PVDF// K_2SO_4 (0,2 M)//MnO_2 nanoparticules + PVDF	1,5	30	30
[73]	VN//KOH(1M)//NiO	1,5	1,4	-

III. Conclusion et thématiques de la thèse

L'étude bibliographique développée dans ce chapitre rapporte les principaux travaux menés sur les micro-supercondensateurs. En comparant les capacités spécifiques des matériaux d'électrode du tableau 1-1, 1-2, 1-3 et 1-4, on retient qu'en termes de capacité spécifique, les meilleurs matériaux d'électrode sont les oxydes métalliques et les polymères conducteurs. Les polymères conducteurs possèdent cependant une durée de vie très limitée pour la plupart des applications visées. Concernant les oxydes métalliques, nous avons vu qu'ils fonctionnent généralement en milieux aqueux, car ce milieu permet d'exploiter au maximum leur pseudo-capacité du fait de la bonne conductivité ionique de ces électrolytes. Cependant, la fenêtre de fonctionnement de ce type de micro-supercondensateurs est limitée par la stabilité électrochimique de l'électrolyte (1 V pour les électrolytes aqueux). Cette limitation peut être élargie par combinaison de deux matériaux d'électrode ayant des fenêtres de potentiel complémentaires. Les matériaux de choix pour un système asymétrique sont généralement à base de carbone pour l'électrode négative et à base de matériaux pseudo-capacitifs pour l'électrode positive.

Cette thèse est une contribution au nombre limité de recherches sur les micro-supercondensateurs. Dans la première partie de cette thèse, nous avons investigué différentes filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs à base d'oxyde de ruthénium. Les performances ont été caractérisées dans différents

électrolytes. Nous avons ensuite réalisé et étudié des micro-supercondensateurs à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés. Afin d'accroitre les densités d'énergie des micro-dispositifs, des matériaux nanostructurés ont également été utilisés. Des micro-supercondensateurs asymétriques fonctionnant sur une large gamme de potentiels sont finalement présentés.

Nous présenterons enfin les perspectives de ce travail avant de conclure.

Références

1. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors.* Nature materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
2. Chmiola, J., et al., *Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors.* Science, 2010. **328**(5977): p. 480-3.
3. Conway, B.E., W. Pell, and T. Liu, *Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries.* Journal of Power Sources, 1997. **65**(1): p. 53-59.
4. Hu, C.-C., et al., *Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO_2 for next generation supercapacitors.* Nano Letters, 2006. **6**(12): p. 2690-2695.
5. Wen, T.C. and C.C. Hu, *Hydrogen and Oxygen Evolutions on Ru-Ir Binary Oxides.* Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**(8): p. 2158-2163.
6. Zheng, J. and T. Jow, *High energy and high power density electrochemical capacitors.* Journal of Power Sources, 1996. **62**(2): p. 155-159.
7. Liu, X. and P.G. Pickup, *Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities.* Journal of Power Sources, 2008. **176**(1): p. 410-416.
8. Kim, I.-H. and K.-B. Kim, *Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2001. **4**(5): p. A62-A64.
9. Hu, C.-C., M.-J. Liu, and K.-H. Chang, *Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors.* Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1126-1131.
10. Liu, C.-C., et al., *Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO_2 and RuO_2 nanorods.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(20): p. 5768-5774.
11. Patake, V.D., et al., *The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films.* Current Applied Physics, 2010. **10**(1): p. 99-103.
12. Park, B.-O., et al., *Cathodic electrodeposition of RuO_2 thin films from $Ru(III)Cl_3$ solution.* Materials Chemistry and Physics, 2004. **87**(1): p. 59-66.
13. Patake, V.D., C.D. Lokhande, and O.S. Joo, *Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments.* Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 4192-4196.

14. Ponrouch, A., et al., *Synthesis and Characterization of Well Aligned Ru Nanowires and Nanotubes.* ECS Transactions, 2010. **25**(41): p. 3-11.

15. Xie, Y. and D. Fu, *Supercapacitance of ruthenium oxide deposited on titania and titanium substrates.* Materials Chemistry and Physics, 2010. **122**(1): p. 23-29.

16. Hu, C.C. and Y.H. Huang, *Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors.* Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2465-2471.

17. Jow, J.-J., et al., *Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous $RuCl_3$ solutions.* Electrochimica Acta, 2007. **52**(7): p. 2625-2633.

18. Liu, C.-C., et al., *Electrochemical micro-capacitors of patterned electrodes loaded with manganese oxide and carbon nanotubes.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(13): p. 5761-5768.

19. Si, W., et al., *On chip, all solid-state and flexible micro-supercapacitors with high performance based on MnO_x/Au multilayers.* Energy & Environmental Science, 2013. **6**(11): p. 3218.

20. Lide, D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2004: CRC press.

21. Wei, J., N. Nagarajan, and I. Zhitomirsky, *Manganese oxide films for electrochemical supercapacitors.* Journal of Materials Processing Technology, 2007. **186**(1-3): p. 356-361.

22. Wei, W., et al., *Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes.* Chem Soc Rev, 2011. **40**(3): p. 1697-721.

23. Pang, S.C., M.A. Anderson, and T.W. Chapman, *Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide.* Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(2): p. 444-450.

24. Lokhande, C.D., D.P. Dubal, and O.-S. Joo, *Metal oxide thin film based supercapacitors.* Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. 255-270.

25. Liu, T.-C., W. Pell, and B. Conway, *Stages in the development of thick cobalt oxide films exhibiting reversible redox behavior and pseudocapacitance.* Electrochimica acta, 1999. **44**(17): p. 2829-2842.

26. Lin, C., J.A. Ritter, and B.N. Popov, *Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors.* Journal of the Electrochemical Society, 1998. **145**(12): p. 4097-4103.

27. Lee, H.Y. and J.B. Goodenough, *Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous $V_2O_5 \cdot nH_2O$ in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution.* Journal of Solid State Chemistry, 1999. **148**(1): p. 81-84.

28. Sato, Y., et al., *Charge-Discharge Characteristics of Electrolytically Prepared V_2O_5 as a Cathode Active Material of Lithium Secondary Battery.* Journal of The Electrochemical Society, 1991. **138**(9): p. L37-L39.

29. Liu, L., et al., *Nano-polypyrrole supercapacitor arrays prepared by layer-by-layer assembling method in anodic aluminum oxide templates.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2005. **11**(1): p. 32-37.

30. Suematsu, S., et al., *Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis.* Electrochimica acta, 2000. **45**(22): p. 3813-3821.

31. Ryu, K.S., et al., *Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes.* Journal of Power Sources, 2002. **103**(2): p. 305-309.

32. Lota, K., V. Khomenko, and E. Frackowiak, *Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**(2-3): p. 295-301.

33. Snook, G.A., P. Kao, and A.S. Best, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 1-12.

34. Barranco, V., et al., *Amorphous carbon nanofibres inducing high specific capacitance of deposited hydrous ruthenium oxide.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(28): p. 7452-7457.

35. Raymundo-Piñero, E., et al., *Performance of Manganese Oxide/CNTs Composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors.* Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A229.

36. Chen, Y.-C., et al., *Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet/carbon cloth electrode.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(20): p. 7124-7130.

37. Kötz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(15): p. 2483-2498.

38. Gao, H., Q. Tian, and K. Lian, *Polyvinyl alcohol-heteropoly acid polymer electrolytes and their applications in electrochemical capacitors.* Solid State Ionics, 2010. **181**(19-20): p. 874-876.

39. Gao, H., et al., *Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors.* Journal of Power Sources, 2013. **222**: p. 301-304.

40. Kurzweil, P. and M. Chwistek, *Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products.* Journal of Power Sources, 2008. **176**(2): p. 555-567.

41. Feng, G., et al., *Structure and dynamics of electrical double layers in organic electrolytes.* Phys Chem Chem Phys, 2010. **12**(20): p. 5468-79.

42. Pech, D., et al., *Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 1266-1269.

43. Pech, D., et al., *Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon.* Nat Nanotechnol, 2010. **5**(9): p. 651-4.

44. Mastragostino, M. and F. Soavi, *Capacitors—electrochemical capacitors: ionic liquid electrolytes.* Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009: p. 649-657.

45. Galiński, M., A. Lewandowski, and I. Stępniak, *Ionic liquids as electrolytes.* Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.

46. Rochefort, D. and A.-L. Pont, *Pseudocapacitive behaviour of RuO_2 in a proton exchange ionic liquid.* Electrochemistry Communications, 2006. **8**(9): p. 1539-1543.

47. Mayrand-Provencher, L. and D. Rochefort, *Influence of the conductivity and viscosity of protic ionic liquids electrolytes on the pseudocapacitance of RuO_2 electrodes.* The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(4): p. 1632-1639.

48. Zhao, D., et al., *Application of high-performance MnO_2 nanocomposite electrodes in ionic liquid hybrid supercapacitors.* Materials Letters, 2013. **107**: p. 115-118.

49. Le Bideau, J., *Ionogels-silice : propriétés liquides ioniques pour électrolytes solides.* Techniques de l'ingénieur Innovations en nouvelles énergies, 2012.

50. Ueno, K., et al., *Nanocomposite ion gels based on silica nanoparticles and an ionic liquid: ionic transport, viscoelastic properties, and microstructure.* The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(30): p. 9013-9019.

51. Le Bideau, J., L. Viau, and A. Vioux, *Ionogels, ionic liquid based hybrid materials.* Chemical Society Reviews, 2011. **40**(2): p. 907-925.

52. Conway, B., V. Birss, and J. Wojtowicz, *The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors.* Journal of Power Sources, 1997. **66**(1): p. 1-14.

53. Srivastava, N., *Challenges of next-generation wireless sensor networks and its impact on society.* arXiv preprint arXiv:1002.4680, 2010.

54. Gao, W., et al., *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films.* Nat Nanotechnol, 2011. **6**(8): p. 496-500.

55. Durou, H., et al., *Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy.* Microsystem technologies, 2012. **18**(4): p. 467-473.

56. Huang, P., et al., *Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips.* Journal of Power Sources, 2013. **225**(0): p. 240-244.

57. Shen, C., et al., *Direct prototyping of patterned nanoporous carbon: a route from materials to on-chip devices.* Sci Rep, 2013. **3**: p. 2294.

58. Beidaghi, M., W. Chen, and C. Wang, *Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(4): p. 2403-2409.

59. Beidaghi, M. and C. Wang, *Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance.* Advanced Functional Materials, 2012. **22**(21): p. 4501-4510.

60. El-Kady, M.F. and R.B. Kaner, *Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.* Nature communications, 2013. **4**: p. 1475.

61. Kim, H.-K., et al., *Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors.* Journal of power sources, 2001. **102**(1): p. 167-171.

62. Kim, H.-K., et al., *All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes.* Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2003. **21**(3): p. 949.

63. Makino, S., Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, *Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuOx using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors.* Journal of Power Sources, 2013. **227**: p. 153-160.

64. Li, S., et al., *Nanostructured manganese dioxides as active materials for micro-supercapacitors.* Micro & Nano Letters, 2012. **7**(8): p. 744.

65. Nam, I., et al., *Fabrication and design equation of film-type large-scale interdigitated supercapacitor chips.* Nanoscale, 2012. **4**(23): p. 7350-3.

66. Wang, X., et al., *Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance.* Nanoscale, 2013. **5**(10): p. 4119-22.

67. Cao, L., et al., *Direct laser-patterned micro-supercapacitors from paintable MoS2 films.* Small, 2013. **9**(17): p. 2905-10.

68. Sung, J.-H., S.-J. Kim, and K.-H. Lee, *Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes.* Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 343-350.

69. Sun, W. and X. Chen, *Fabrication and tests of a novel three dimensional micro supercapacitor.* Microelectronic Engineering, 2009. **86**(4-6): p. 1307-1310.

70. Sun, W., R. Zheng, and X. Chen, *Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(20): p. 7120-7125.

71. Chen, C.-H., et al., *Electrochemical capacitors of miniature size with patterned carbon nanotubes and cobalt hydroxide.* Journal of Power Sources, 2012. **205**: p. 510-515.

72. Shen, C., et al., *A high-energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO_2–carbon configuration by using micro-fabrication technologies.* Journal of Power Sources, 2013. **234**: p. 302-309.

73. Eustache, E., et al., *Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes.* Electrochemistry Communications, 2013. **28**: p. 104-106.

Chapitre 2. Micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la réalisation de micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium RuO_2 possédant de bonnes résolutions spatiales et de fortes capacités. Différentes voies ont pour cela été explorées, allant de la mise en place de nouveaux procédés de micro-fabrication à l'optimisation des conditions du dépôt électrolytique. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux performances des micro-dispositifs réalisés en relation avec différents types d'électrolytes.

L'oxyde de ruthénium peut être soit amorphe, soit cristallin suivant la technique de dépôt et le recuit utilisés. Une température de recuit de 150 °C permet d'obtenir un bon compromis entre la conductivité électronique (qui augmente avec la température et la cristallinité du matériau) et la conductivité protonique, favorisée aux basses températures. La capacité théorique est de 2200 F/g pour le dioxyde de ruthénium amorphe et hydraté (RuO_2,xH_2O ou $hRuO_2$) [1]. Expérimentalement, la meilleure capacité spécifique a été rapportée pour l'oxyde de ruthénium hydraté RuO_2,xH_2O préparé par voie sol-gel (720 F/g [2]). Cette voie n'est cependant pas compatible avec les procédés de micro-fabrication.

Le dépôt électrolytique est une technique de choix pour réaliser des micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium hydraté. Cette technique permet en effet de déposer très localement le matériau à partir d'une oxydation ou une réduction sur la surface du collecteur de courant en contact avec la solution précurseur. Le dépôt, sélectif et localisé, est assuré soit par le patterning de la sous-couche métallique, soit par le masquage de certaines zones par photolithographie. Cette technique permet donc d'obtenir une forte résolution, paramètre crucial à la micro-échelle. Contrairement aux autres techniques de dépôt, l'électrodéposition permet par ailleurs de contrôler de manière très fine la quantité de matériau déposée en ajustant très précisément la quantité d'électricité fournie (en ajustant le temps, le potentiel ou le courant appliqué au système). L'utilisation de courants pulsés permet en outre d'augmenter la versatilité du procédé.

L'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium RuO_2,xH_2O à partir de chlorure de ruthénium hydraté $RuCl_3.xH_2O$ peut être soit anodique [3-5], soit cathodique [6, 7], soit être effectuée par un balayage cyclique par voltampérométrie [8]. Le dépôt par voltampérométrie cyclique

permet de déposer une quantité importante de RuO_2,xH_2O. Nous avons ainsi choisi pour ces travaux de thèse cette technique afin d'obtenir la capacité spécifique la plus élevée possible.

II. Dépôt et caractérisation du matériau d'électrode

II.1. Dépôt du matériau d'électrode

II.1.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique

Les dépôts d'oxyde de ruthénium ont été préparés à partir d'un précurseur de 0,01 M de chlorure de ruthénium $RuCl_3.xH_2O$ contenant 0,1 M de KCl dans 0,01 M HCl. Le pH initial du bain électrolytique est de 1,76. La présence de chlorure de potassium KCl en solution permet d'améliorer la conductivité ionique et favoriser la vitesse du dépôt [8].

Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques du matériau, les dépôts électrolytiques de $hRuO_2$ ont été préalablement réalisés sur des substrats découpés (en lamelles de 9,7 mm x 27 mm) de Si / SiO_2 (500nm) / Ti (100 nm) / Au (400 nm). Seule une surface active du collecteur de courant de 0,25 cm^2 a été exposée au bain de dépôt, les autres zones de la lamelle ont été passivées par une couche de résine de SU8 (800 nm). Ce collecteur de courant d'or a été choisi du fait de sa bonne conductivité (σ_{Au} = $45x10^8$ S/cm). La sous-couche de titane est utilisée comme couche adhérente.

<u>Influence du pH</u>

Le pH du bain électrolytique influence grandement la quantité et la qualité du dépôt de $hRuO_2$. Au pH initial de 1,76, le $hRuO_2$ se dépose électrochimiquement et localement sur les collecteurs de courant. La quantité de $hRuO_2$ déposée est cependant faible. A pH élevé (pH > 4), le chlorure de ruthénium $RuCl_3.xH_2O$ s'hydrolyse et se précipite en hydroxyde de ruthénium $Ru(OH)_n$. Ce dépôt chimique est très rapide mais non sélectif, ce qui peut poser un problème de court-circuit à la micro-échelle.

Afin d'augmenter la vitesse de dépôt tout en gardant un dépôt localisé sur les collecteurs de courant, une stratégie consiste à ajuster le pH du bain électrolytique par une solution de KOH 2 M dans une gamme comprise entre 1,76 et 4, permettant un dépôt mixte

chimique/électrochimique. Nos essais ont montré qu'un pH = 2 permettait un bon compromis en termes de performance et résolution.

Mécanisme du dépôt

Le dépôt par voltampérométrie cyclique (CV, Cyclic Voltammetry) a été réalisé, en balayant à 50 mV/s, le potentiel entre +950 et -300 mV *vs.* Ag/AgCl. Durant le balayage, la température du bain de dépôt est maintenue à 50 °C sous agitation (300 rpm). Une électrode d'Ag/AgCl saturée en KCl est utilisée comme référence. Un fil de platine torsadé est utilisé comme contre-électrode.

Les voltampérogrammes des dépôts obtenus à différents cycles sont illustrés sur la figure 2-1. Sur la branche anodique, un pic d'oxydation est observé à environ +400 mV et l'oxydation de l'eau se commence à environ +900 mV *vs.* Ag/AgCl. Sur la branche cathodique, des pics de réduction aux alentours de +700 et +220 mV *vs.* Ag/AgCl sont identifiés. Ces résultats indiquent la présence de deux couples d'oxydo-réduction sur la gamme de potentiels comprise entre -300 et +950 mV *vs.* Ag/AgCl.

Sur la branche cathodique, le pic situé à +220 mV *vs.* Ag/AgCl correspond, pour les premiers cycles, à la réduction du précurseur $Ru^{III}Cl_3$ (et des espèces Ru^{IV} pour les cycles suivants) en Ru^{II} et Ru^0. Sur la branche anodique, à +400 mV *vs.* Ag/AgCl, le Ru^{II} et Ru^0 se ré-oxydent en Ru^{IV}. A +900 mV *vs.* Ag/AgCl, le Ru^{IV} s'oxyde en Ru^{VI}, pour de nouveau se réduire sur la branche cathodique en Ru^{IV} à environ +800 mV *vs.* Ag/AgCl.

Comme la formation d'espèces Ru^{IV} est dominante, un dépôt $RuO_x.nH_2O$ est observé après un certain nombre de cyclages.

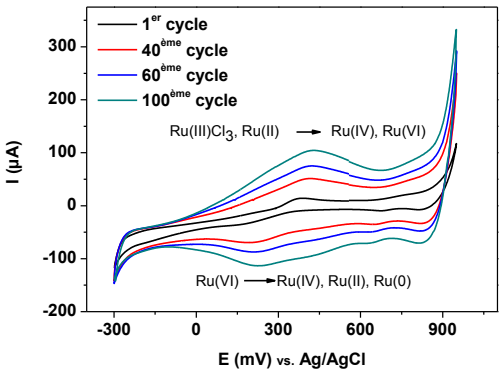


Figure 2-1. Formation de RuO_2,xH_2O durant les cyclages voltampérométriques.

Influence du recuit

Les premiers essais effectués sur des électrodes macroscopiques (0,25 cm^2) ont révélé une mauvaise adhérence du $hRuO_2$.

Nous avons en effet constaté qu'un dépôt non recuit perdait environ 90% de sa capacité après 100 balayages par CVs. Cette perte de capacité, visuellement observable par le changement de couleur du dépôt sur le collecteur de courant, est liée à une dissolution pendant le cyclage des produits chimiques solubles dans l'électrolyte. Ce phénomène peut être dû à une oxydation imparfaite du dépôt favorisant la formation de produits solubles dans la solution.

Un recuit sous air à 150°C pendant 1 h a donc été effectué afin de permettre une oxydation complète du dépôt en RuO_2, améliorant de ce fait la stabilité du dépôt dans l'électrolyte et son adhérence avec le collecteur de courant.

Cette température de 150°C a été choisie car elle permet d'obtenir un bon compromis entre la conductivité électronique (qui augmente avec la température et la cristallinité du matériau) et la conductivité protonique, favorisée aux basses températures [1]. A cette température de recuit, la capacité du matériau atteint par conséquence sa valeur maximale. Le dépôt recuit dans ces conditions est par ailleurs stable et adhérent après 100 cycles de CVs.

II.1.2. Dépôt électrolytique par impulsions potentiostatiques

Un second protocole d'électrodéposition a été développé afin de minimiser le temps nécessaire pour former une couche suffisamment épaisse d'oxyde de ruthénium. Le principe est d'appliquer pendant un certain temps un potentiel correspondant aux réactions d'oxydation/réduction formant la couche d'oxyde. Le temps nécessaire pour former une couche d'oxyde a ainsi été réduit (typiquement 15 min. au lieu de 120 min. en utilisant le protocole par voltampérométrie cyclique).

Ces dépôts ont été réalisés sur des substrats de Ti (100 nm)/Au (300 nm)/Ti (100 nm). Des essais préalables ont en effet montré que le RuO_2 déposé par cette technique avait une meilleure adhérence sur le titane que sur l'or. La sous-couche d'or a été gardée afin de réduire la résistance du collecteur de courant.

Durant le dépôt, le bain est maintenu à une température de 15°C sous une agitation de 300 rpm (afin d'homogénéiser le pH et les réactifs dans le bain de dépôt). Une électrode d'Ag/AgCl saturée en KCl est utilisée comme référence, et un fil torsadé de platine comme contre-électrode.

Concernant le protocole, la séquence suivante de potentiels a été appliquée (Φ_1, Φ_2 et Φ_{off}) pendant respectivement un temps t_1, t_2 et t_{off} :

Potentiel (*vs.* Ag /AgCl)	Temps de l'impulsion
Φ_1 = 900 mV	t_1 = 150 ms
Φ_2 = -1000 mV	t_2 = 150 ms
Φ_{off} = 350 mV	t_{off} = 900 ms

Ces trois potentiels correspondent aux pics d'oxydation/ réduction du voltampérogramme d'électrodéposition de $hRuO_2$ (figure 2-1).

Tous les dépôts ont par la suite été placés soit dans la chambre à vide du MEB (10^{-5} Torr), soit dans la chambre à vide de l'XPS (10^{-9} Torr) durant une nuit. Le vide dans ces chambres permet d'améliorer l'adhérence de $hRuO_2$ durant les caractérisations électrochimiques. Cela provient éventuellement de l'arrangement des atomes de ruthénium ce qui permet de stabiliser la structure chimique du dépôt.

Une impulsion potentiostatique aux trois valeurs de potentiels est décrite dans la figure 2-2a. La forme non-verticale aux transitions entre ces potentiels est due à l'incertitude de l'appareil. La figure 2-2b présente l'évolution du courant durant le dépôt en fonction du temps de dépôt. L'augmentation du courant (anodique et cathodique) indique une évolution de la quantité du matériau actif à la surface du collecteur de courant.

a) b)

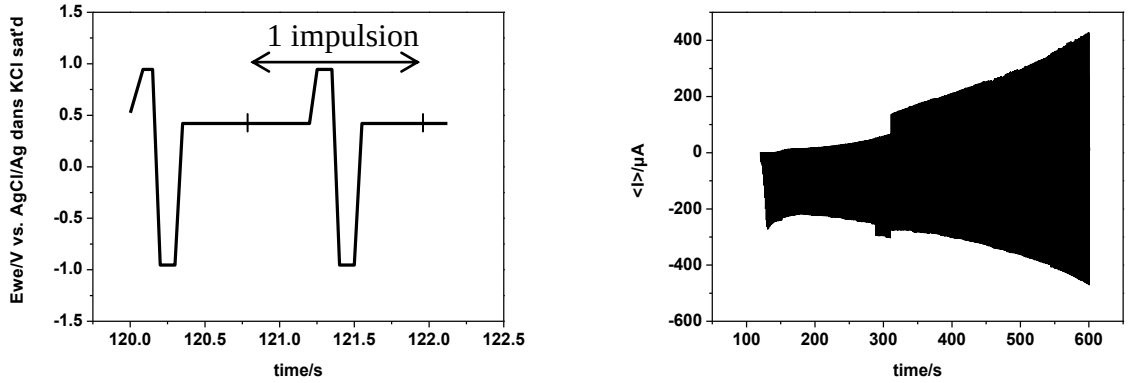


Figure 2-2. Forme d'onde du potentiel appliqué (a) et réponse type du courant (b) du protocole de dépôt électrolytique par impulsions.

II.2. Caractérisations des dépôts

II.2.1. Morphologies et épaisseurs des dépôts

II.2.1.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique

La morphologie et l'épaisseur de la couche de RuO_2 déposée par voltampérométrie cyclique (CV) ont été étudiées par microscope électronique à balayage (MEB).

La présence de nanoparticules de RuO_2 est observable durant les premiers cycles (figure 2-3).

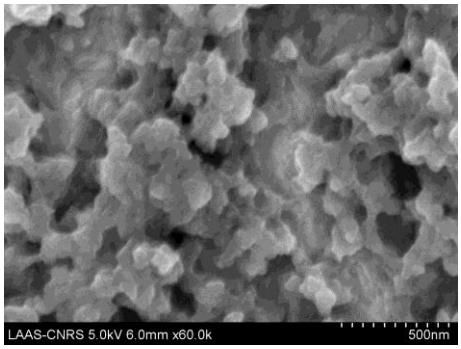


Figure 2-3. Nanoparticules de RuO_2 formées après 50 cycles.

La figure 2-4a montre la morphologie d'un dépôt $hRuO_2$ obtenu après 100 cycles d'électrodéposition. La morphologie est très poreuse, avec des fissures facilitant la diffusion des ions de l'électrolyte à la surface électro-active de l'électrode. Dans un premier temps, les nanoparticules se forment par germination (figure 2-3), puis s'agglomèrent avec l'augmentation de nombre de cycles d'électrodéposition. Ce phénomène permet une tenue mécanique associée à l'apparition de fissures. Lorsque le nombre de cycles atteint 250, la quantité élevée du dépôt améliore la tenue mécanique par agglomération, avec l'apparition de plus grosses fissures (figure 2-4c). Cette technique de dépôt permet d'obtenir des épaisseurs comprises entre 100 et 200 nm (figure 2-4b,d) selon le nombre de cycles et le pH du bain électrolytique. Au-delà de cette valeur, le dépôt commence à se décoller du fait de la mauvaise adhérence de RuO_2 avec le collecteur de courant en or.

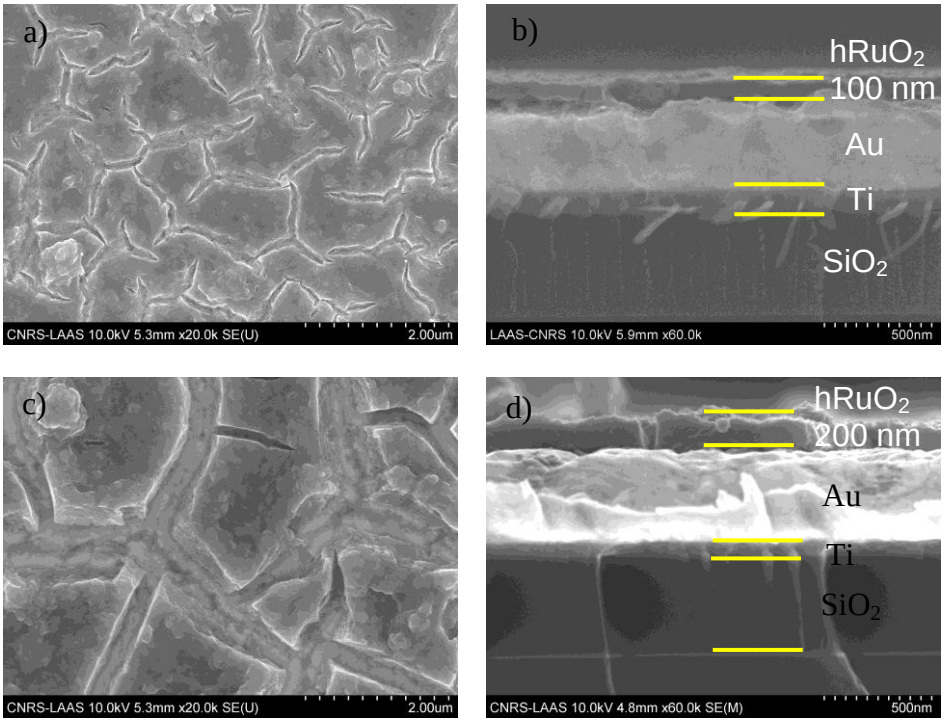


Figure 2-4. Morphologie et épaisseur des dépôts électrolytiques par voltampérométrie cyclique (CV), a, b) 100 cycles, c, d) 250 cycles.

II.2.1.2. Dépôt électrolytique par impulsions

La morphologie des dépôts par impulsion change en fonction du nombre d'impulsions. Pour 100 à 200 impulsions, des nano-particules sont observées avec une tendance à une densification de ces particules au-delà de 200 impulsions.

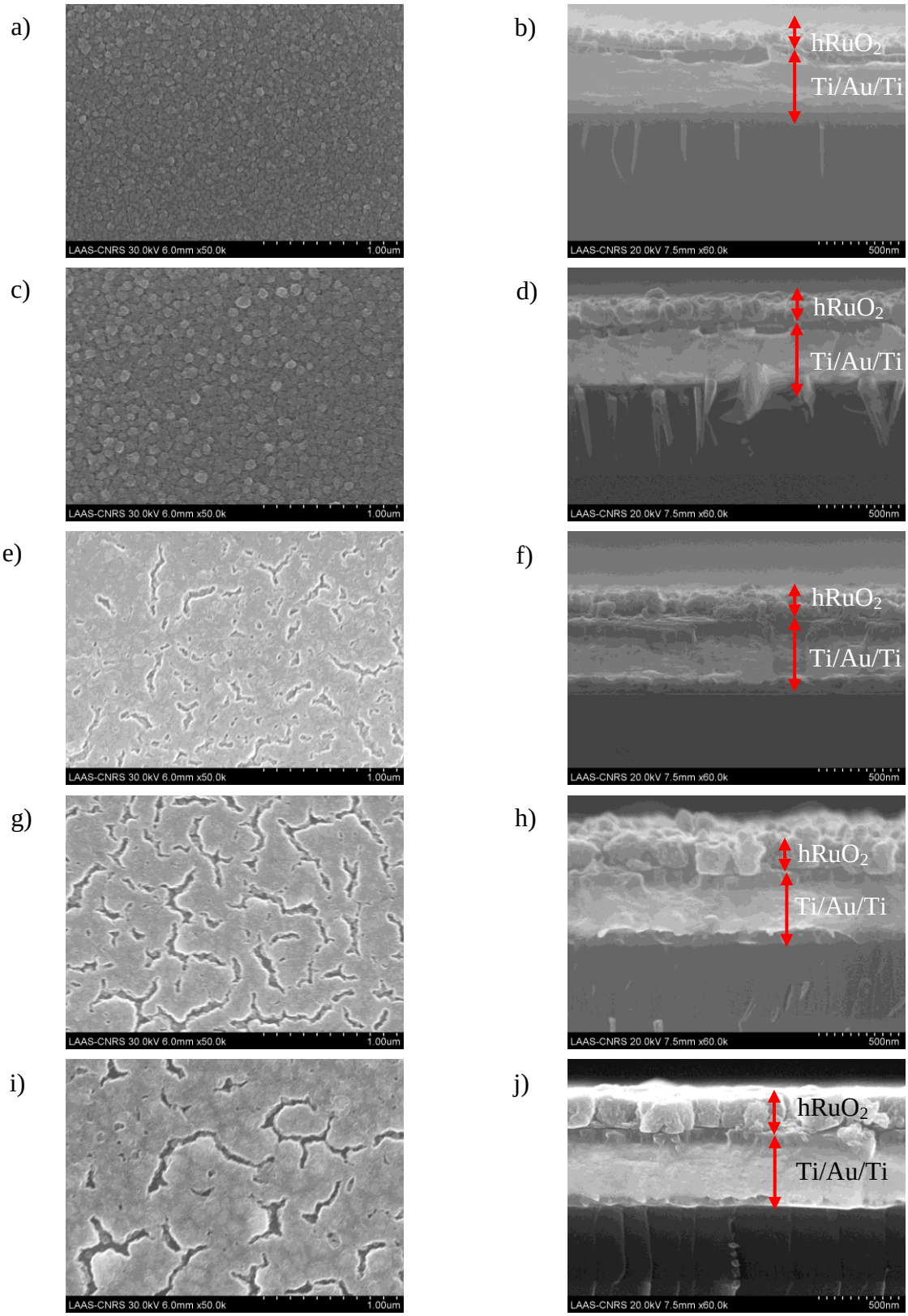


Figure 2-5. Morphologie et épaisseur des films de RuO_2 déposés par impulsion, a,b) 100 impulsions, c,d) 200 impulsions, e,f) 300 impulsions, g,h) 400 impulsions, i,j) 500 impulsions.

Cette morphologie poreuse favorise la diffusion des ions de l'électrolyte au sein du matériau d'électrode. A partir de 300 impulsions, nous observons une morphologie quasiment dense avec des craquelures. Cette morphologie est maintenue jusqu'à 500 impulsions.

L'évolution de l'épaisseur du dépôt de RuO_2 en fonction du nombre d'impulsions a été estimée sur la figure 2-6. Une dépendance non linéaire de l'épaisseur est observée du fait des différentes morphologies du RuO_2. L'épaisseur sature après 400 impulsions du fait de la contrainte mécanique du dépôt. En effet, à partir de ce nombre d'impulsions, le dépôt commence à se décoller du substrat. La figure 2-7a montre une relation linéaire entre la capacité surfacique (surface d'empreinte) et le nombre d'impulsions alors que la capacité volumique évolue lentement (figure 2-7b).

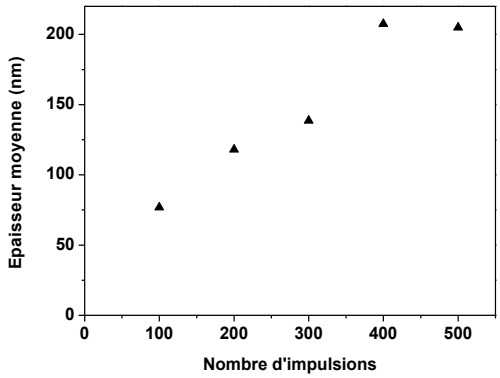
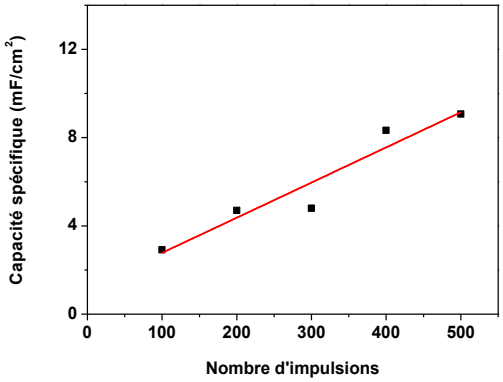


Figure 2-6. Epaisseur moyenne du RuO_2 en fonction du nombre d'impulsions.

a)



b)

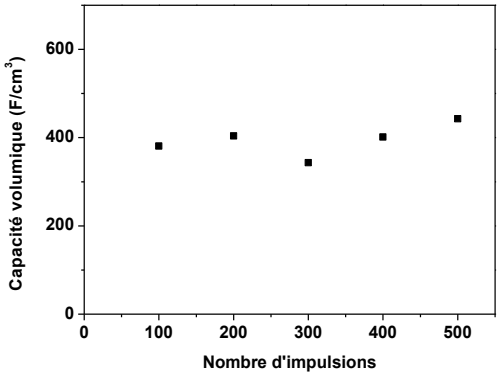


Figure 2-7. Evolution de la capacité a) surfacique, b) volumique du RuO_2 en fonction du nombre d'impulsions. Ces mesures sont réalisées en configuration 3 électrodes, ref. Ag/AgCl.

En résumant ces deux points, premièrement, l'évolution de l'épaisseur contribue principalement à l'augmentation de la capacité totale du RuO_2. Ensuite, la morphologie change en fonction du temps de dépôt mais n'influence pas la performance du micro-dispositif. Ces deux points nous permettent de conclure que la totalité du volume contribue à la pseudo-capacité du matériau.

II.2.2. Structure chimique des dépôts

II.2.2.1. Dépôt électrolytique par voltampérométrie cyclique

La figure 2-8a montre le spectre XPS du niveau de cœur Ru $3d_{5/2}$. Le pic du Ru (IV) dans RuO_2, identifié normalement à 280,4 eV, se trouve dans notre cas décalé à 281,4V. Ce décalage indique une forme hydratée de la structure de RuO_2 [9]. Le pic du C 1s à 287,5 eV représente la contamination du fait de l'adorption de CO_2 à la surface de l'échantillon. Le spectre XPS de l'oxygène O 1s est présenté dans la figure 2-8b représentant deux pics à 530,7 et 529,6 eV de l'oxygène dans RuO_2. Le pic de l'oxygène présent dans l'eau est également indiqué à 532,1 eV.

a) b)

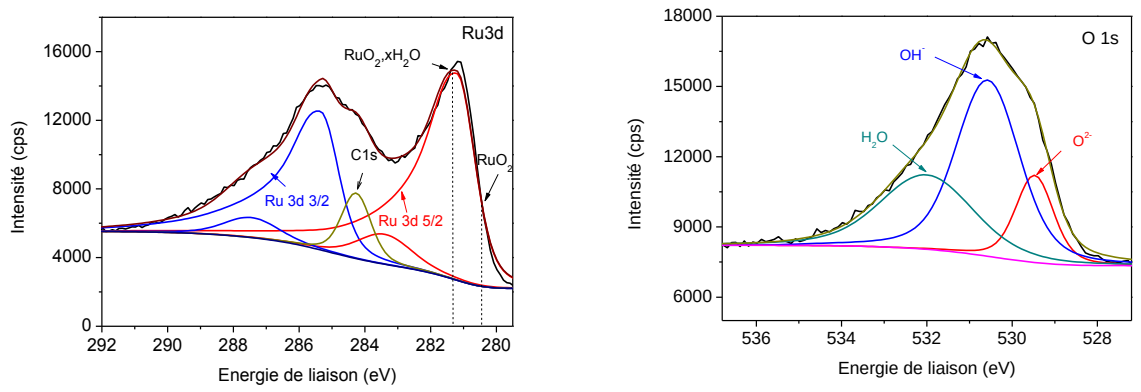


Figure 2-8. Spectre XPS d'un dépôt de RuO_2 obtenu par voltampérométrie cyclique (cps : nombre de détections par seconde).

II.2.2.2 Dépôt électrolytique par impulsions

La même structure chimique est obtenue (figure 2-9a) avec un pic de RuO_2 hydraté décalé d'environ 1 eV par rapport au pic du RuO_2 cristallin. En effet, le pic de l'oxygène présent dans l'eau est indiqué avec une intensité bien élevée (figure 2-9b). La structure hydratée de ces deux dépôts contribue à augmenter la pseudo-capacité du RuO_2. Elle limite cependant la fenêtre de potentiel d'opération du dispositif final. Les détails seront présentés plus loin.

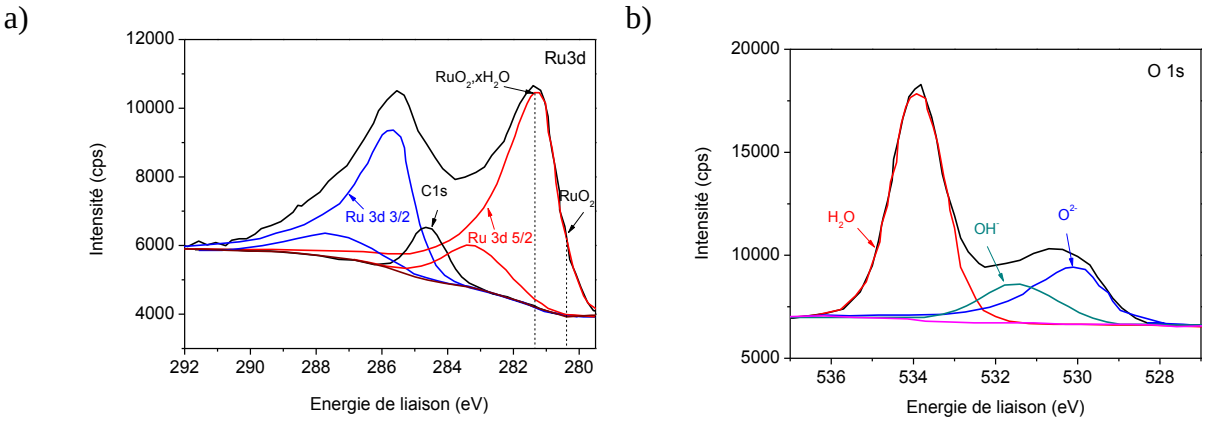
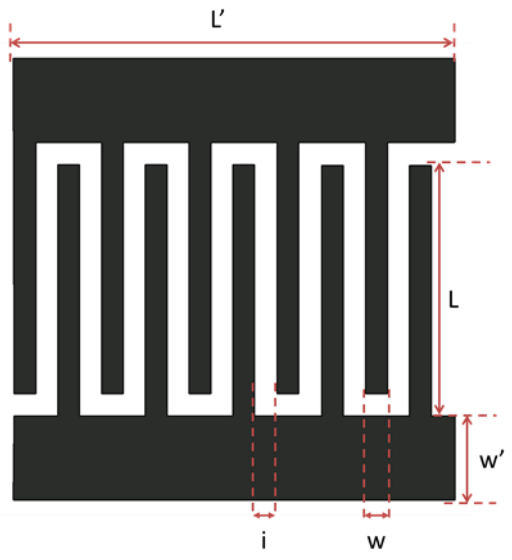


Figure 2-9. Spectre XPS d'un dépôt de RuO_2 par impulsion.

III. Technique de micro-fabrication

Une configuration planaire interdigitée a été choisie pour réaliser des micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium. Cette configuration permet d'optimiser les performances par unité de surface en ajustant de manière appropriée le motif du micro-dispositif. Notre équipe a notamment publié, en 2013, une étude montrant qu'une diminution de l'espace séparant les doigts interdigités permettait de diminuer de manière importante la résistance série équivalente (R_s) [10].

La configuration d'un micro-supercondensateur planaire interdigité est illustrée sur la figure 2-10. Un des objectifs de nos travaux a été de minimiser cette interespace (i) séparant les deux électrodes afin d'améliorer les performances par unité de surface et, comme nous le verrons plus loin, accroitre de manière importante la puissance du micro-dispositif. Dans ce chapitre, le terme 'résolution' correspond au plus petit interespace (i) obtenu entre deux doigts interdigités consécutifs.



Interespace : i = 100 µm ou 10 µm

Longueur des doigts : L = 1000 µm

Longueur des motifs : L' = 1950 µm (i = 100 µm) ou 1140 µm (i = 10 µm)

Largeur des doigts : w = 100 µm

w' = 300 µm

Figure 2-10. Configuration d'un micro-supercondensateur planaire interdigité.

Les substrats utilisés dans ce chapitre ont été élaborés par les techniques conventionnelles de photolithographie avec un dépôt physique en phase vapeur du collecteur de courant (figure 2-11).

Une plaquette de silicium de 100 mm est préalablement nettoyée pendant 2 minutes dans un mélange de 1 volume de H_2SO_4 98 % : 1 volume de H_2O_2 concentré, puis désoxydée par une solution HF 5 % pendant 30 secondes, rincée abondamment à l'eau dé-ionisée avant d'être séchée. Une oxydation thermique d'une couche d'oxyde de silicium de 500 nm d'épaisseur permet d'assurer au substrat une isolation électrique. Une couche de résine photosensible négative (nLOF 2,5 µm) est ensuite déposée sur la plaquette Si/SiO_2 par enduction centrifuge (spin-coating). L'étape d'insolation consiste en l'exposition de certaines zones de la résine, par le biais d'un système de masquage, à un rayonnement ultraviolet. Il se crée alors, par réaction photochimique, une image latente dans l'épaisseur de la résine photosensible. Le degré d'exposition (intensité de la source et temps d'exposition) conditionne directement le degré d'avancement de la réaction photochimique qui dépend de la sensibilité de la résine. Une révélation chimique par un développeur spécifique permet finalement de définir les motifs souhaités en nLOF. Une métallisation de Ti (100 nm)/ Au (400 nm) a ensuite été réalisée par dépôt physique en phase vapeur. La couche de Ti joue le rôle de couche d'accroche entre l'or et le SiO_2. Les motifs métalliques ont été obtenus par le procédé lift-off,

à savoir la pulvérisation de ce métal sur des motifs de résine, dont l'image est inversée, suivie de la dissolution du polymère recouvert par le métal.

Afin de définir une surface active des électrodes pour la caractérisation électrochimique, une seconde photolithographie a été réalisée. Les surfaces passives ont été recouvertes par une couche de résine photosensible (SU8 de 800 nm d'épaisseur) inerte et résistante à l'électrolyte.

Les protocoles de dépôt du matériau actif (RuO_2) décrits dans la partie II.1.1 ont été appliqués à ces micro-électrodes. Un des défis principaux de la réalisation de micro-supercondensateurs à très faible échelle est la résolution des motifs lors de l'étape de dépôt du matériau actif. Bien que le matériau actif (RuO_2) se dépose sélectivement par voie électrochimique sur les collecteurs de courants interdigités, un dépôt chimique du matériau d'électrode peut également apparaître sur les parties isolantes entre les électrodes lorsque le pH est localement important. Ce dépôt chimique entraîne un courant de fuite limitant la résolution des micro-dispositifs. A l'heure actuelle, la résolution de ces micro-dispositifs reste de 100 µm. En diminuant l'espace entre les doigts à 10 µm, nous avons très souvent observé la présence de matière active entre les électrodes.

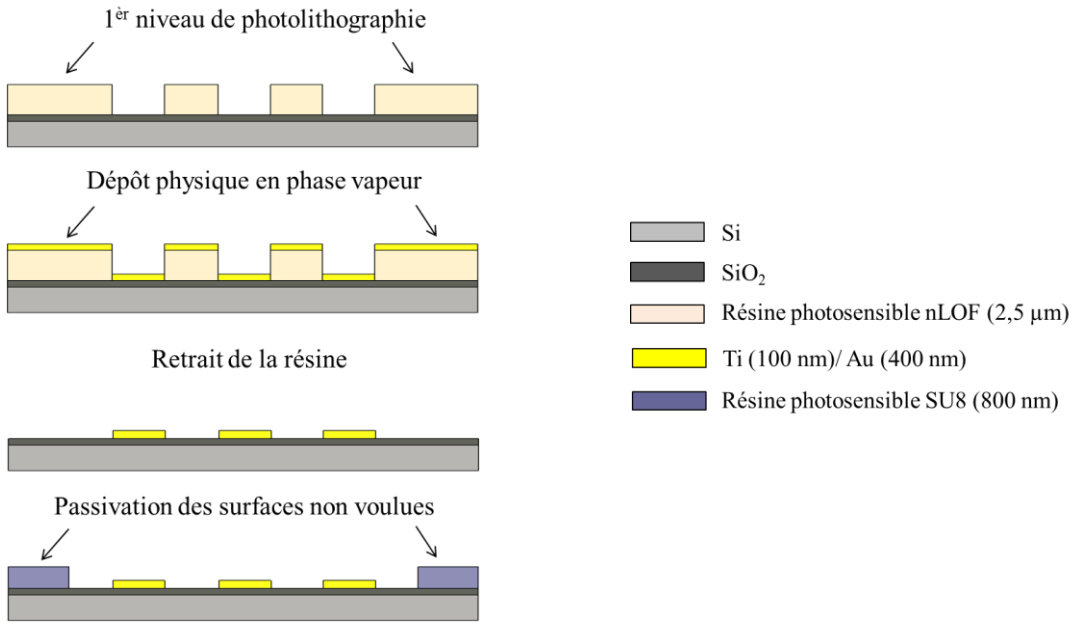


Figure 2-11. Préparation des substrats utilisés dans cette étude.

Trois stratégies ont été employées afin d'améliorer la résolution :

- La première est le traitement du substrat de silicium oxydé par une solution d'octadecyltrichlorosilane (OTS) afin de rendre la surface de silice hydrophobe, limiter le contact de la solution de dépôt avec le substrat et éviter le dépôt chimique dans l'espace séparant les doigts interdigités. Le traitement par OTS doit toutefois maintenir la surface du collecteur de courant hydrophile.

- La deuxième est la réalisation de ''murs de résine'' entre les doigts afin de contenir le matériau actif sur les collecteurs de courant. Ces murs doivent être stables chimiquement dans le bain de dépôt de RuO_2.

- La dernière est l'utilisation d'un second procédé lift-off afin d'enlever simultanément le collecteur de courant et le matériau actif.

III.1. Fonctionnalisation du substrat par le n-octadecyltrichlorosilane (OTS)

L'adsorption chimique de l'OTS sur l'oxyde de silicium a été étudié afin d'éviter un dépôt chimique de RuO_2 entre les doigts. Cette fonctionnalisation rend la surface d'oxyde de silicium hydrophobe où le dépôt électrolytique de RuO_2 ne peut plus se produire. La formation d'une monocouche ou d'une multicouche auto-assemblée dépend de l'humidité de l'air dissoute dans le solvant [11]. La question se porte sur le choix du solvant.

Un premier essai a été réalisé avec le xylène comme solvant. Une concentration de 1,3 % volumique a été choisie [11]. La plaquette est tout d'abord immergée 2 min dans l'OTS/xylène et ensuite dans un bain de d'AZ 100 Remover durant 2 minutes à 84°C afin d'éliminer la couche faiblement adsorbée sur l'or. La surface d'oxyde de silicium devient hydrophobe avec un angle de contact d'environ 100° entre une goutte d'eau et la surface du SiO_2. Après l'adsorption, des 'petites tâches' sont observées sur le SiO_2 et sur l'or (figure 2-12), dues probablement à la formation localisée des multicouches d'adsorption [3] ce qui a lieu en présence d'une grande quantité de l'humidité dissoute dans le xylène. Les points noirs observés ci-dessous peuvent être éliminés par un rinçage à un mélange sulfochromique (H_2SO_4 - (K_2/Na_2) Cr_2O_7, également appelé RT2), mais cela rend la surface de SiO_2 de nouveau hydrophile, avec un angle de contact d'environ 32°.

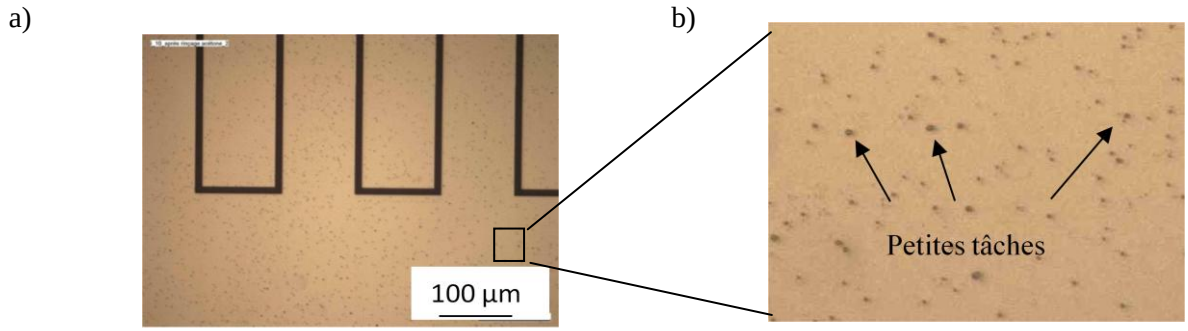


Figure 2-12. Images du substrat après l'adsorption d'OTS a) surface d'or, b) zone agrandie.

Le xylène a été remplacé par le n-heptane. La concentration de l'OTS a été maintenue à 1,3 % volumique et l'immersion dans l'AZ 100 Remover a été prolongée respectivement à 7 et 10 minutes. L'angle de contact après l'adsorption est de 105° (tableau 2-1).

Tableau 2-1. Angle de contact d'une goutte d'eau sur silicium et sur or avant et après adsorption de l'OTS.

Surface	Avant adsorption	Après adsorption
SiO_2	35°	105°
Au	52°	61°

Par microscopie optique, on observe de petits grains sur le SiO_2, mais répartis de façon plus homogène qu'en utilisant le xylène comme solvant. Cela est peut-être dû à la formation incomplète de la monocouche d'OTS sur le silicium oxydé causée par un temps d'adsorption insuffisant.

a) b)

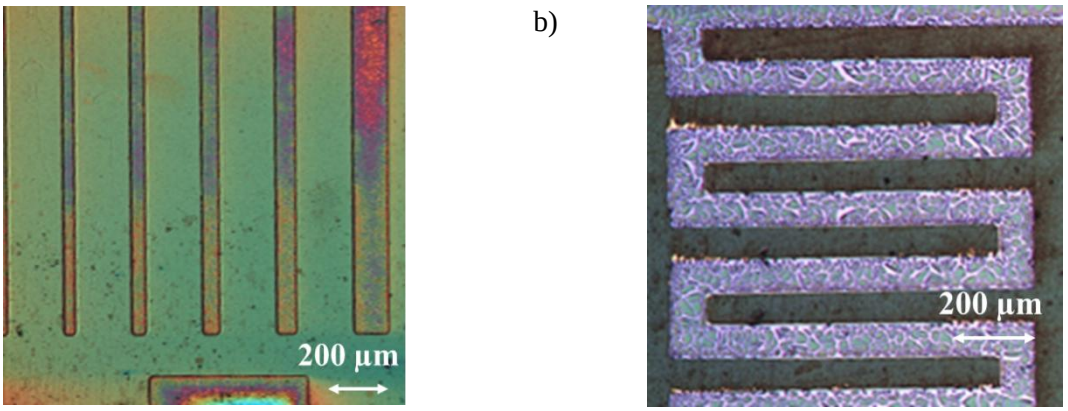


Figure 2-13. Dépôts de RuO_2 sur a) lamelle de résolution, b) lamelle de 100 µm d'interespace.

Des dépôts de RuO_2 ont été effectués, suivant le même protocole, sur des échantillons avec et sans OTS/n-heptane.

Il existe visuellement un changement de la couche d'OTS sur SiO_2 après 100 minutes d'immersion dans le bain électrolytique (temps nécessaire pour balayer 100 cycles dans la fenêtre de potentiel choisie) (figure 2-13). Les données de l'EDX montrent la présence de RuO_2 entre les doigts.

Le procédé de l'OTS n'améliore donc pas la résolution des micro-dispositifs. C'est peut-être dû à l'instabilité mécanique de la couche adsorbée de l'OTS sur le SiO_2 durant le dépôt de RuO_2 (figure 2-13). Cette rupture de la couche d'adsorption est révélée par une surface plus rugueuse entre les électrodes interdigitées.

Nous avons donc essayé, dans la prochaine partie, de construire des murs de résine photosensible pour protéger les endroits à l'interespace des doigts adjacents.

III.2. Murs de résine photosensible

III.2.1. Murs de résine d'ECI 1,2 µm

Des murs de résine entre les doigts ont été réalisés par photolithographie en utilisant une résine positive, l'ECI 1,2 µm (figure 2-14). L'avantage de cette résine est sa stabilité chimique et électrochimique en milieu faiblement acide (comme dans le bain électrolytique utilisé). Cependant, elle se dissout en milieu basique. Afin d'éviter une augmentation locale du pH, il est donc important d'effectuer une agitation du bain durant l'électrodéposition.

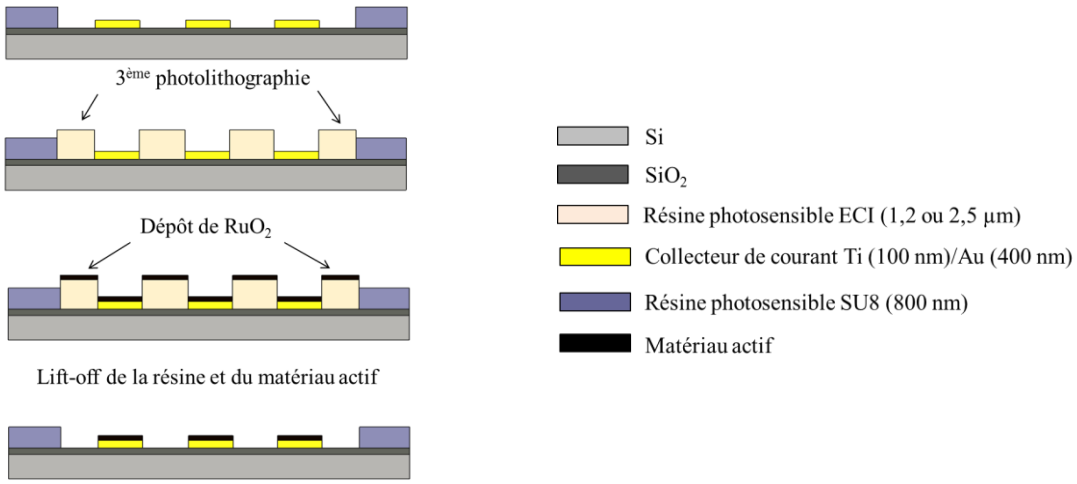


Figure 2-14. Réalisation des murs de résine entre les doigts interdigités.

L'électrodéposition a été réalisée suivant les conditions décrites précédemment. La découpe s'effectuant sans résine de protection, des débris de silicium peuvent causer une contamination de la surface du collecteur de courant.

Sur des substrats Ti (100 nm)/Au (800 nm) avec des murs de résine de 1,2 µm (1 µm mesurée) (figure 2-15a), l'oxyde de ruthénium se dépose sur les collecteurs de courant mais également sur la résine non conductrice entre les doigts interdigités (figure 2-15b). Pour les micro-dispositifs possédant un fort interespace (100 µm), le rinçace par l'acétone permet un 'lift-off' de RuO_2 (figure 2-15c). Pour les micro-dispositifs possédant des interespaces de 10 µm, le rinçage à l'acétone ne permet pas d'enlever toute la matière localisée entre les doigts (figure 2-15d).

Le procédé murs de résine d'ECI 1,2 µm n'a pas donc permis d'améliorer la résolution des micro-dispositifs. La raison provient éventuellement de la faible épaisseur des murs de résine qui n'est pas suffisante pour empêcher le dépôt chimique à l'interespace des doigts. Lorsque ces murs de résine ne sont pas enlevés après le dépôt électrolytique (figure 2-15), ils causent des court-circuits pour le micro-dispotif. Pour cette raison, nous avons essayé ensuite une résine de 2,5 µm d'épaisseur dans le paragraphe suivant.

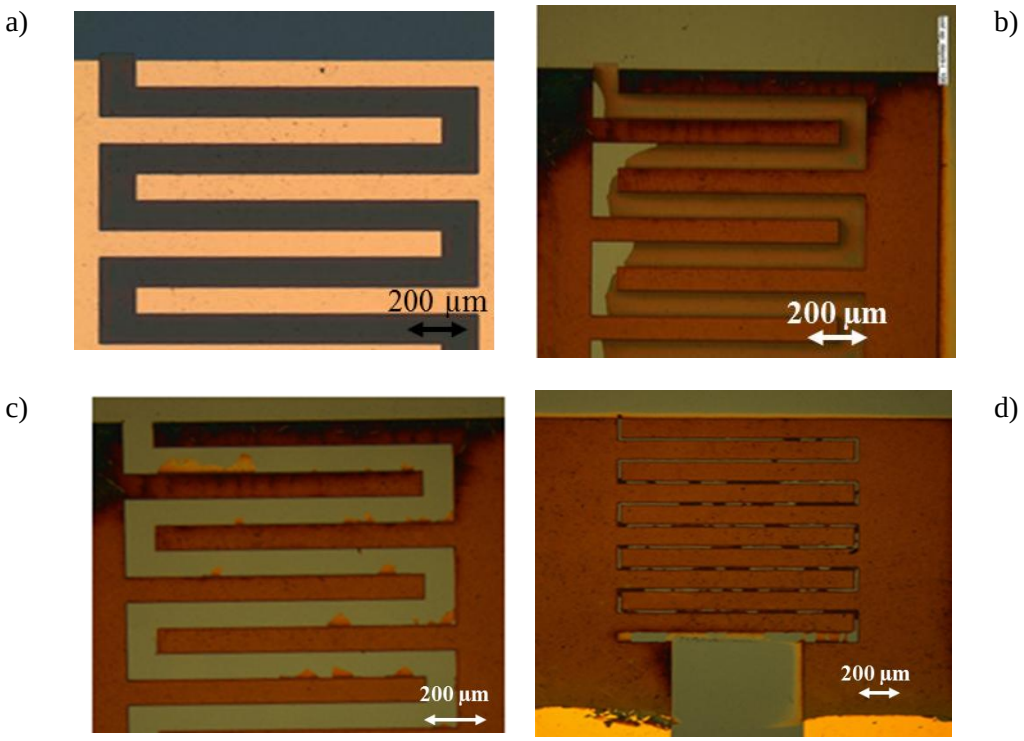


Figure 2-15. Images des micro-dispositifs avec murs de résine. a) i = 100 µm avant dépôt, b) i = 100 µm après dépôt, c) i = 100 µm après dépôt et rinçage à l'acétone, d) i = 10 µm après dépôt et rinçage à l'acétone.

III.2.2. Murs de résine d'ECI 2,5 µm

L'épaisseur des murs de résine ECI a été augmentée, *via* le même protocole décrit dans la figure 2-14, à 2,6 µm afin de bien séparer les deux électrodes interdigitées (figure 2-16).

Le dépôt obtenu a été observé par microscope optique sur des lamelles de résolution et sur des micro-dispositifs de 10 et 100 µm d'interespace. Les murs d'ECI 2,6 µm sont stables après dépôt de RuO_2. Ces murs de résine sont clairement distingués entre les électrodes interdigitées malgré la présence de quelques traces du RuO_2 sur les murs. Ces traces peuvent causer la présence d'un court-circuit dans le cas des petits micro-dispositifs (i = 10 µm).

Cela a été en effet constaté sur les spectres d'impédance électrochimique, avec la présence d'un courant de fuite causée par la présence d'une quantité non négligeable de matériau conducteur entre les deux électrodes (malgré les murs de résine).

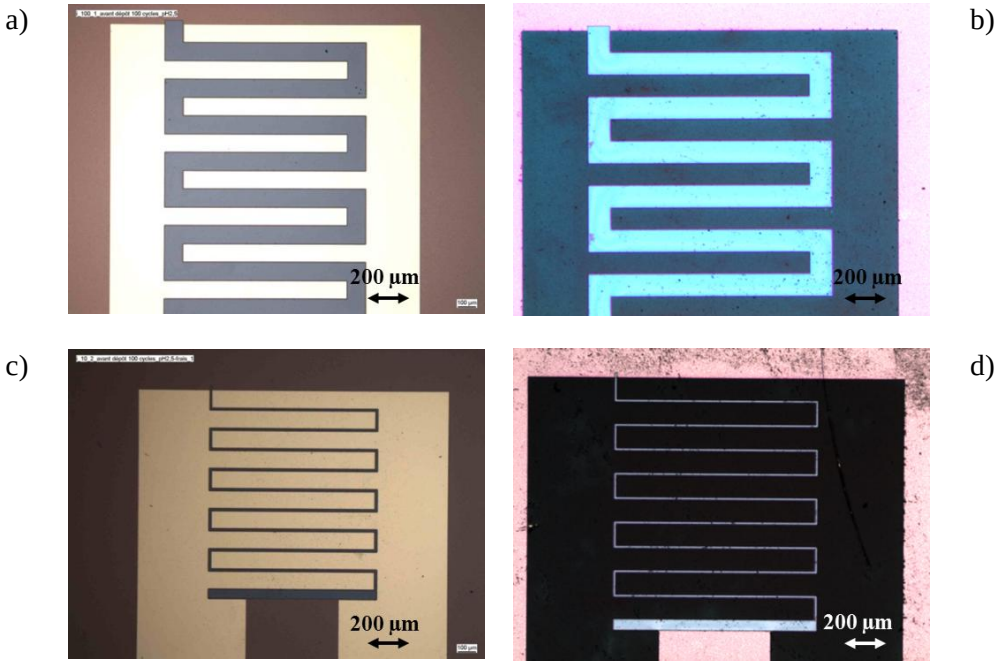


Figure 2-16. Images des micro-dispositifs avec les murs 2,6 µm avant et après dépôt : a) i = 100 µm avant dépôt, b) i = 100 µm après dépôt, c) i = 10 µm avant dépôt, d) i = 10 µm après dépôt.

Afin de diminuer ce courant de fuite, tous les dépôts ont été immergés dans l'acétone durant une nuit. Sur les micro-dispositifs de 100 µm d'interespace, après dissolution des murs de résine à l'acétone, nous n'avons plus observé la présence de matière active entre les électrodes.

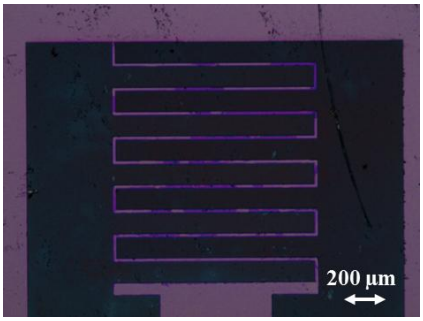


Figure 2-17. Image d'un dépôt sur i = 10 µm après immersion dans l'acétone durant une nuit.

Concernant les micro-dispositifs de 10 µm d'interespace, même si visuellement il existe encore un peu de résine entre les doigts interdigités (figure 2-17), nos mesures d'impédance ont confirmé l'absence totale de court-circuit.

Ce procédé de murs de résine de 2,6 µm d'épaisseur nous a donc permis d'améliorer la résolution des micro-dispositifs. Cependant, ce procédé n'a été validé que sur des lamelles (dimension de 9,7 mm x 27 mm) et la réalisation de la découpe sans résine de protection pose le problème de contamination du collecteur de courant. Afin d'éviter ce problème et élaborer de façon collective des micro-supercondensateurs, nous avons essayé un nouveau procédé lift-off permettant de déposer simultanément le $hRuO_2$ sur tous les motifs interdigités d'une plaquette.

III.3. Procédé lift-off à l'échelle de la plaquette

Le principe de base de ce procédé est de réaliser un lift-off simultané du collecteur de courant et de la matière active.

Un collecteur de courant interdigité de Si / SiO_2 (500 nm) / Ti (100 nm) / Au (400 nm) est préalablement préparé selon le protocole de la figure 2-11. Un troisième niveau de photolithographie est ensuite utilisé pour déposer une résine photosensible nLOF sur quasiment toute la surface de la plaquette sauf la surface constituée du micro-supercondensateur. Une fine couche d'or de 50 nm d'épaisseur est déposée sur la plaquette, suivie par un dépôt électrolytique de RuO_2 (figure 2-18a). L'oxyde de ruthénium est ainsi électrodéposé sur la totalité de la surface de la plaquette recouverte d'or, et par la suite seulement patterné. Cela permet de s'affranchir de la difficulté d'essayer de déposer sélectivement le matériau actif sur les collecteurs de courant interdigités. La résine nLOF, sur laquelle sont déposés les 50 nm d'or et le RuO_2, est finalement dissoute. L'épaisseur totale du collecteur de courant est donc de 400 + 50 = 450 nm.

Des micro-dispositifs de 10 µm d'interespace ont ainsi été obtenus avec une parfaite définition des espaces séparant les différentes électrodes interdigitées (figure 2-18b). Les caractérisations électrochimiques, détaillées dans le paragraphe suivant ont, par ailleurs, confirmé l'absence totale de court-circuit. La différence entre le procédé précédent (murs de résine) et ce procédé est à l'étape 3 (dépôt par évaporation de l'or). Le dépôt d'une deuxième couche d'or avec une résine sous-jacente est plus efficace (pour empêcher un contact de la solution dans l'interespace) qu'une résine seule (procédé murs de résine).

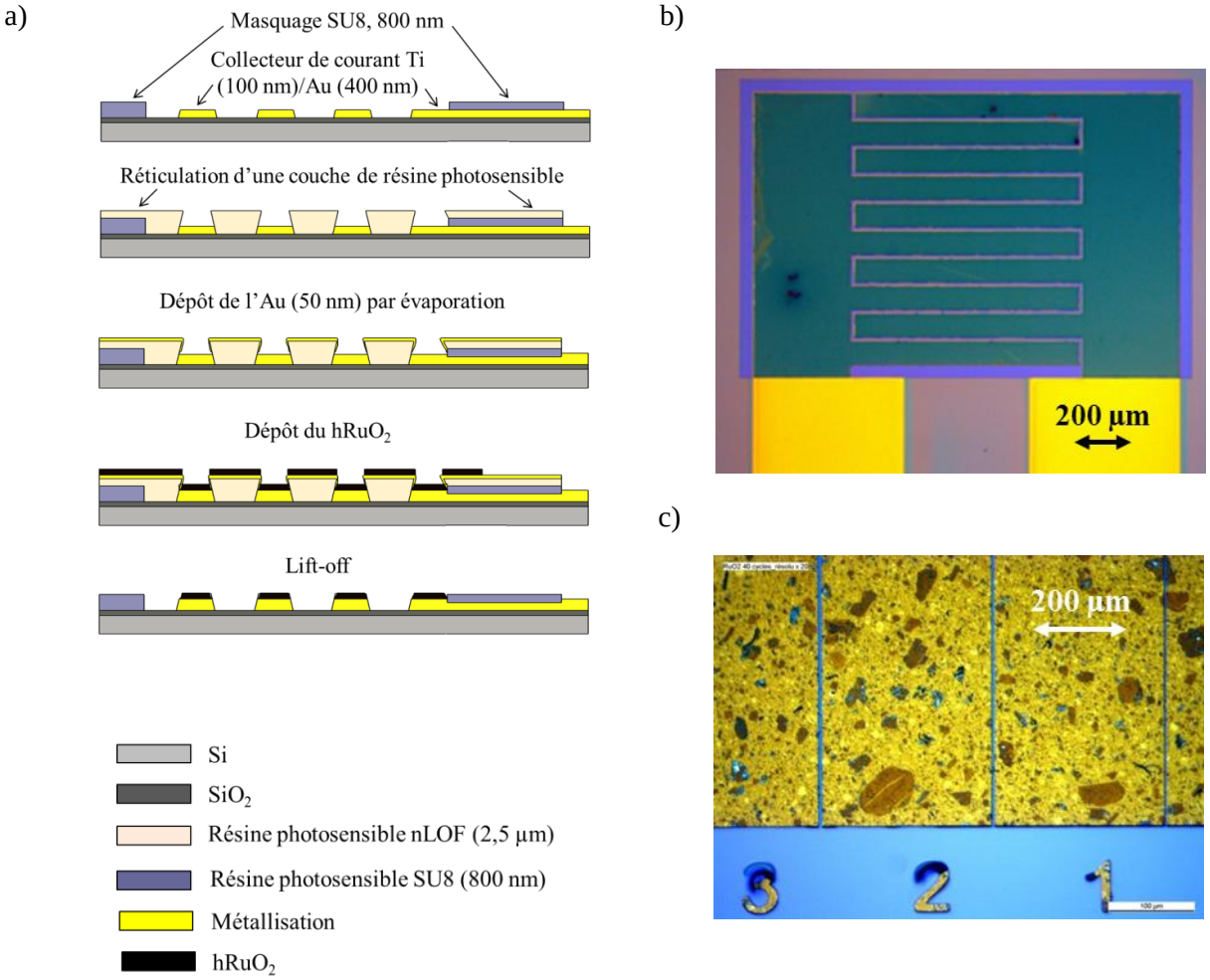


Figure 2-18. a) Procédé double lift-off, b) micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace préparé par le procédé double lift-off, c) motifs de résolution après dépôt de $hRuO_2$ allant jusqu'à 1 µm.

Le dépôt électrolytique de $hRuO_2$ à faible quantité a également été réalisé sur des motifs de résolution (interespace des doigts) variant de 200 à 1 µm. Après retrait de la résine photosensible et du matériau actif entre les doigts, nous observons une surface propre de SiO_2 à ces endroits, notamment pour un interespace de 1 µm (figure 2-18c). Cette observation permet de valider le procédé de double lift-off à la forte résolution de 1 µm.

III.4. Conclusions sur les procédés de micro-fabrication

Des procédés de micro-fabrication ont été, dans cette partie, développées afin d'améliorer la résolution des micro-dispositifs. Comme nous le verrons plus loin, cette résolution a une

grande importance sur les performances du micro-supercondensateur. Avec le procédé de double lift-off, une résolution maximale de 1 µm a été obtenue [12]. Cette résolution correspond à la résolution limite de la photolithographie ultraviolette. L'importance de cette résolution est illustrée sur la figure 2-19, comparant la résolution obtenue à celles de l'état de l'art des micro-supercondensateurs interdigités ([13-25]).

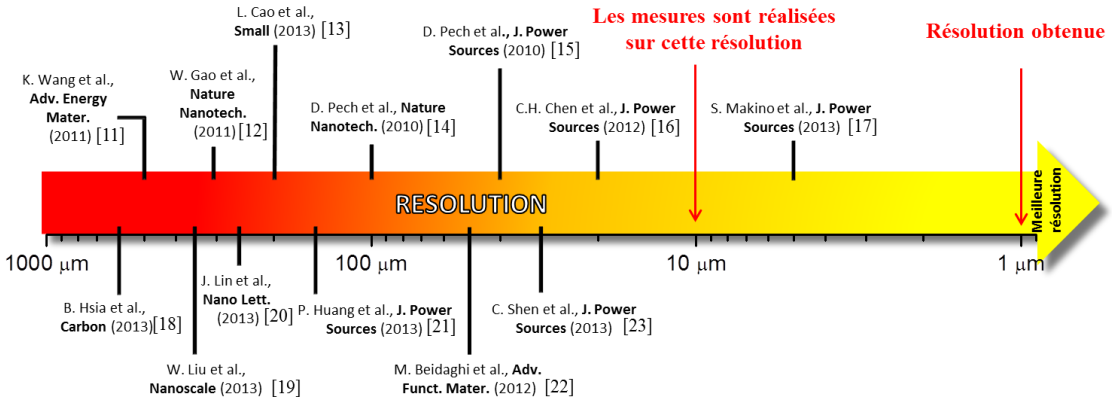


Figure 2-19. Comparaison des résolutions de différents micro-supercondensateurs interdigités rapportés dans la littérature.

IV. Performances des micro-dispositifs

IV.1. Dans H_2SO_4 0,5M

IV.1.1. Micro-dispositifs élaborés par voltampérométrie cyclique

Substrat Ti/Au sans traitement

Les performances du micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace préparé par le procédé double lift-off ont été évaluées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution désaérée de H_2SO_4 0,5 M. Les voltampérogrammes sont réalisés sur une fenêtre de potentiel de 0,9 V (afin d'éviter la décomposition de l'eau aux potentiels plus positifs) à différentes vitesses de balayage. Les spectres d'impédance électrochimique sont réalisés entre 100 kHz et 10 mHz au potentiel d'équilibre du dispositif.

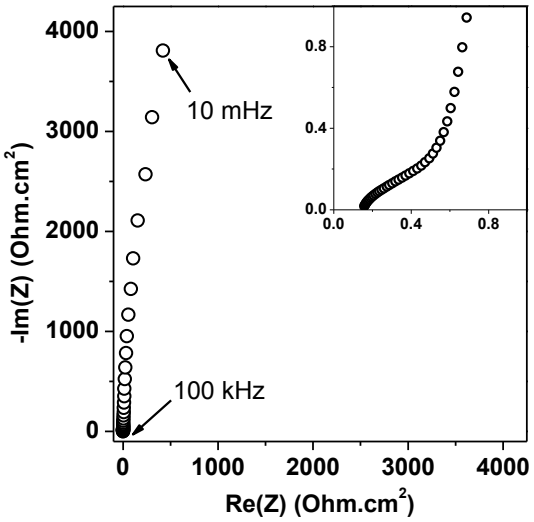


Figure 2-20. Diagramme de Nyquist d'un micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace dans H_2SO_4 0,5 M désaérée (configuration deux électrodes symétriques).

La figure 2-20 présente le diagramme de Nyquist de ce micro-supercondensateur. La zone du spectre à hautes fréquences montre une très faible résistance interne du système (0,17 $\Omega.cm^2$) du fait de la faible épaisseur du dépôt. Par ailleurs, le mécanisme de stockage de charge de l'oxyde de ruthénium étant très rapide à l'interface électrode/électrolyte, nous observons un demi-cercle négligeable correspondant à la diffusion des ions de l'électrolyte. Aux faibles fréquences, le spectre tend vers une ligne verticale, révélateur d'un comportement purement capacitif.

Les voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage de 0,5 à 200 V/s en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré (figure 2-21). A la vitesse de balayage de 1 V/s, nous observons une forme rectangulaire symétrique indiquant un comportement capacitif du dispositif. Ce comportement capacitif est maintenu jusqu'à une très forte vitesse de balayage de 10 V/s. La capacité spécifique de la cellule est de 3,8 mF/cm^2 à 1 V/s. Cette capacité spécifique diminue à seulement 1,1 mF/cm^2 à 200 V/s.

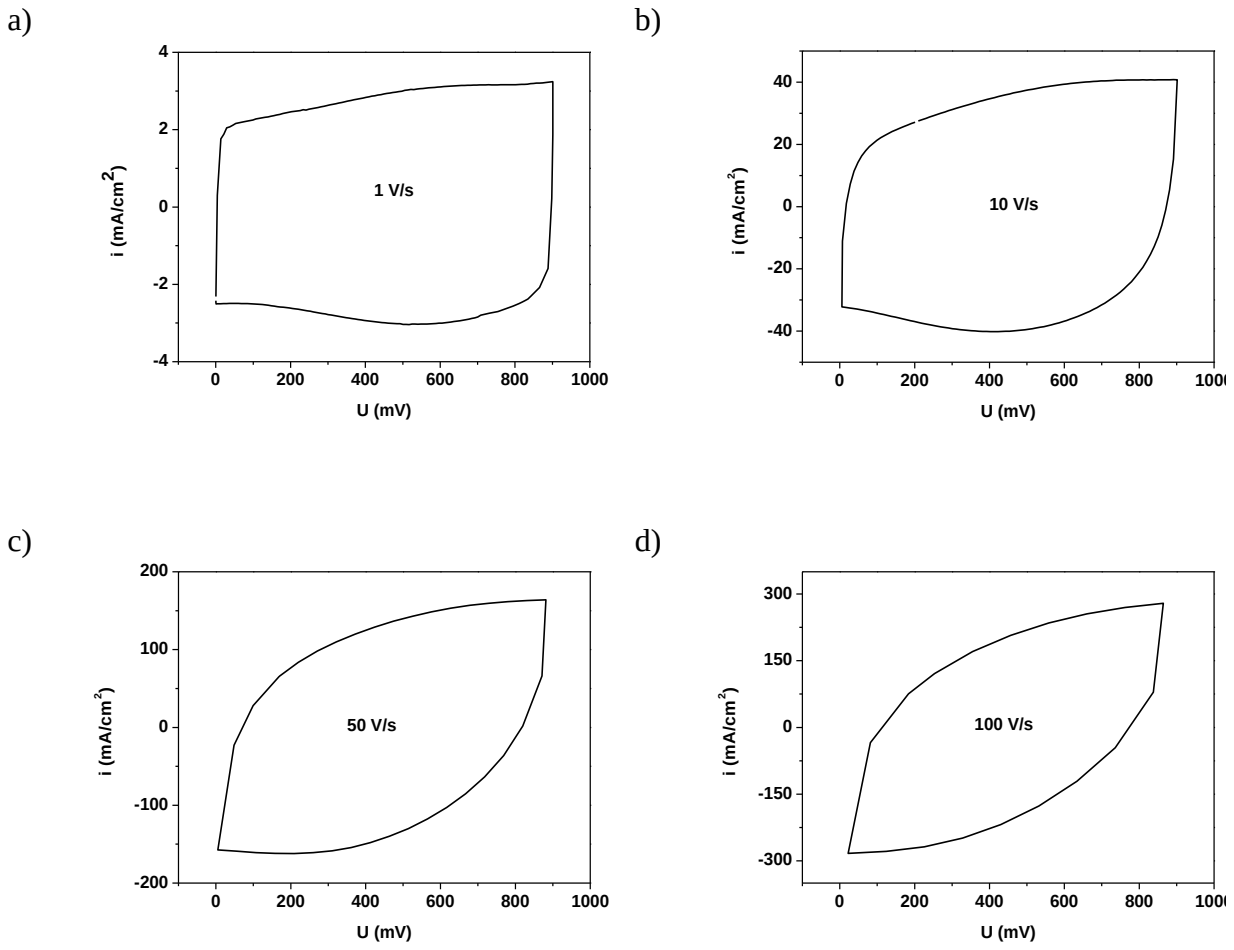


Figure 2-21. Voltampérogrammes d'un micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace dans H_2SO_4 0,5 M désaérée à fortes vitesses de balayage (système à deux électrodes symétriques).

La faible contribution de la résistance interne à la puissance du système est montrée sur la figure 2-22b, avec un courant de décharge évoluant linéairement avec la vitesse de balayage jusqu'à 50 V/s.

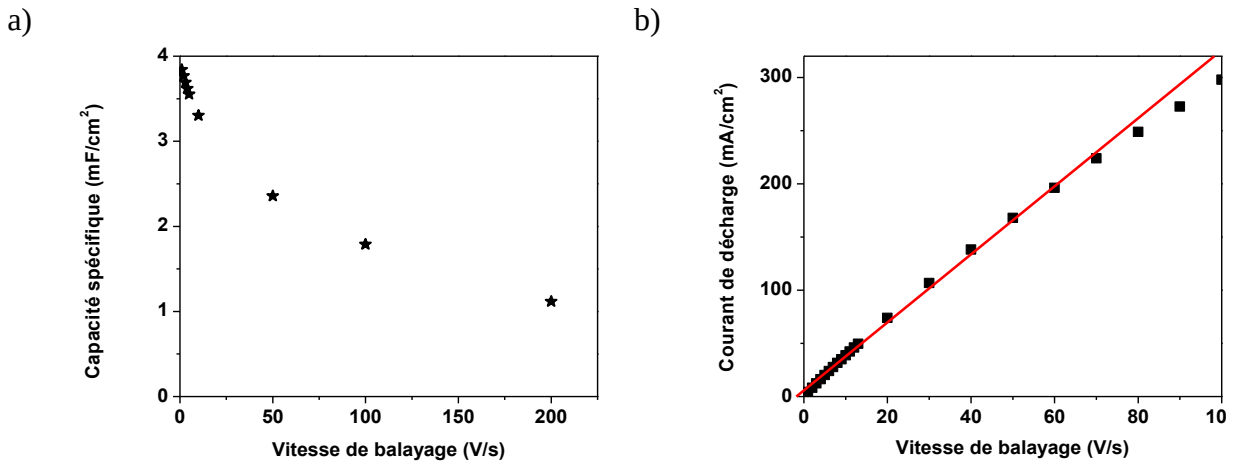


Figure 2-22. a) Capacité spécifique du micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace en fonction de la vitesse de balayage, b) Evolution linéaire du courant de décharge du micro-supercondensateur en fonction de la vitesse de balayage.

La figure 2-23 montre la durée de vie du micro-dispositif, cyclé sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,9 V à 1 V/s. Après 2 000 cycles, la cellule perd seulement 10 % de sa capacité initiale (C_o).

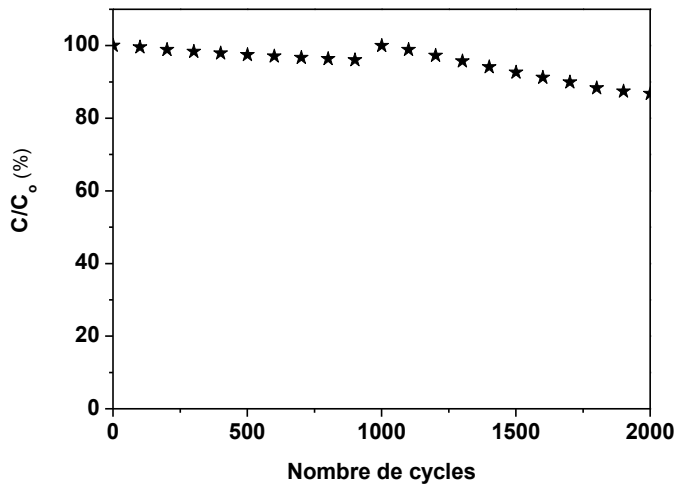


Figure 2-23. Durée de vie du micro-dispositif.

Le procédé de double lift-off a permis d'obtenir un micro-supercondensateur à forte résolution de 10 µm sans court-circuit. Le micro-dispositif réalisé possède une forte capacité de 3,8 mF/cm^2 qui permet d'obtenir une puissance instantanée élevée jusqu'à 100 V/s.

Afin d'augmenter la capacité spécifique de la cellule, nous avons testé, dans le paragraphe suivant, un procédé électrochimique pour augmenter la surface réelle du collecteur de courant.

Rugosification du collecteur de courant Ti/Au

Afin d'augmenter la capacité spécifique du dépôt RuO_2, une stratégie consiste à augmenter la surface électrochimiquement active du collecteur de courant en or par un traitement adapté. Dans cette étude, la procédure de rugosification électrochimique a été utilisée afin de modifier la surface de l'or [26]. Le collecteur de courant interdigité a été cyclé entre 0,7 et 2,2 V (*vs.* Ag/AgCl) à 50 V/s dans une solution de H_2SO_4 0,5 M. Le collecteur de courant, avant et après rugosification, est caractérisé dans une solution de H_2SO_4 0,5 M sur une gamme de potentiels de -0,1 V à 1,45 V *vs.* Ag/AgCl à 20 mV/s. Nous observons sur les voltampérogrammes une différence importante entre la surface électrochimique de l'or avant et après traitement. L'intensité élevée des pics d'oxydo-réduction après rugosification (figure 2-24) permet de conclure que le nombre de sites électro-actifs sur le collecteur de courant traité est plus important que celui du collecteur de courant vierge. Ces sites électro-actifs sont les endroits où le dépôt de RuO_2 se forme.

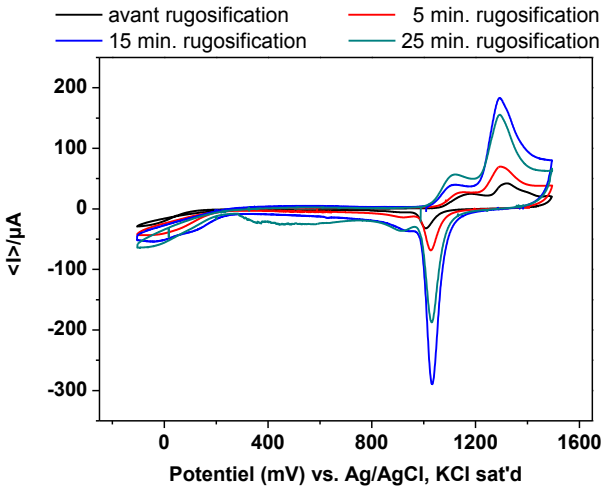


Figure 2-24. Voltampérogrammes du collecteur de courant après le traitement électrochimique.

Le tableau 2-2 montre le rapport de charge du pic de réduction de l'or à 1020 mV *vs.* Ag/AgCl avant et après rugosification. Q_{red} (ap) correspond à la charge du pic de réduction après rugosification et Q_{red} (av) à la charge de ce pic avant rugosification. Ce rapport atteint la valeur maximale de 4,9 après 15 minutes de traitement (correspondant à 15 000 cycles). Au-delà de ce temps, une dégradation du substrat diminue le nombre de sites électro-actifs causant une diminution de la charge.

Tableau 2-2. Rapport de la surface électro-active du collecteur de courant après (Q_{red}(ap)) et avant (Q_{red}(av)) rugosification.

Temps de cyclage (min.)	Q_{red} (ap)/Q_{red} (av)
0	1
5	1,3
15	4,9
25	1

Des micro-supercondensateurs de 100 µm d'interespace réalisés avec des collecteurs de courant rugosifiés (15 000 cycles) et non rugosifiés ont été caractérisés en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré par voltampérométrie cyclique et impédance électrochimique. La figure 2-25 présente les voltampérogrammes de ces deux micro-cellules. Nous observons une importante augmentation de l'intensité du courant, et donc de la capacité spécifique (de 2 à 11,4 mF/cm^2) après traitement du collecteur de courant. L'explication probable de ce résultat est l'augmentation de la quantité du dépôt RuO_2 du fait de l'augmentation de la surface active de l'or.

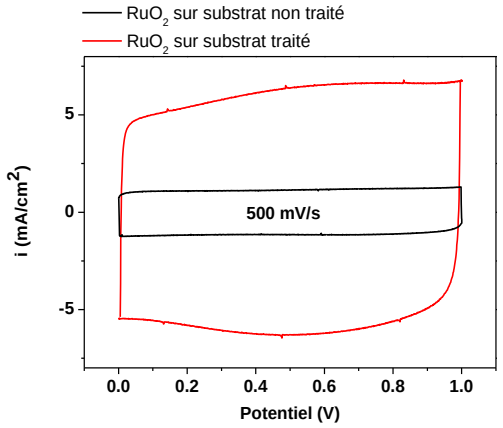


Figure 2-25. Evolution de la capacité du micro-dispositif (i = 100µm) de RuO_2 avec et sans traitement du collecteur de courant.

Le diagramme de Nyquist de ces micro-dispositifs confirme leurs très bons comportements capacitifs avec, aux faibles fréquences, une ligne quasiment verticale, que ce soit avec le collecteur de courant rugosifié ou non rugosifié (figure 2-26).

Aux hautes fréquences, un changement de la résistance du système est observé. Nous constatons en effet la présence d'une légère résistance distribuée équivalente (EDR) dans le cas du micro-supercondensateur réalisé avec le collecteur de courant rugosifié du fait de la surface rugueuse des électrodes.

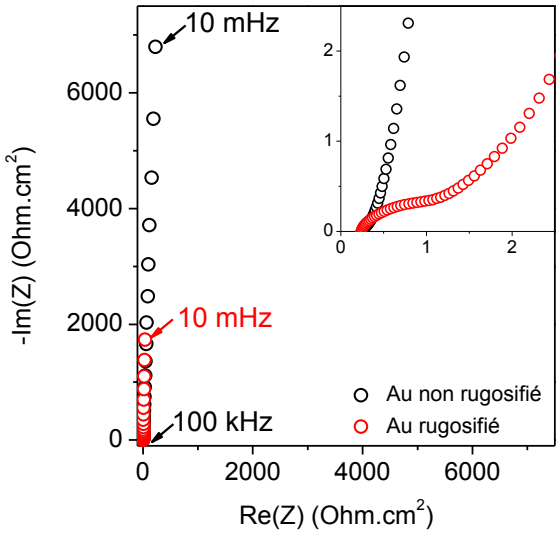


Figure 2-26. Diagrammes de Nyquist de micro-supercondensateur de 100 µm d'interespace à base des collecteurs de courant non rugosifié et rugosifié.

La rugosification de la surface du collecteur de courant est un choix prometteur qui permet d'augmenter considérablement la capacité spécifique du micro-dispositif. Ces travaux seront poursuivis dans le cadre de la thèse de Mlle Anaïs Ferris, encadrée par le professeur Daniel Guay et David Pech.

IV.1.2. Micro-dispositifs élaborés par impulsions

Les performances des micro-dispositifs réalisés avec 500 impulsions ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution de H_2SO_4 0,5 M désaérée.

La figure 2-27 montre les clichés des dépôts de RuO_2 sur des électrodes interdigitées de 100 (figure 2-27a) et 10 µm (figure 2-27b) d'interespace (les substrats ont été préparés par le procédé de micro-fabrication standard décrit dans la figure 2-11). Les dépôts présentent la couleur typique de la couche de RuO_2 et, visuellement, aucune matière active n'est présente entre les électrodes interdigitées.

a) b)

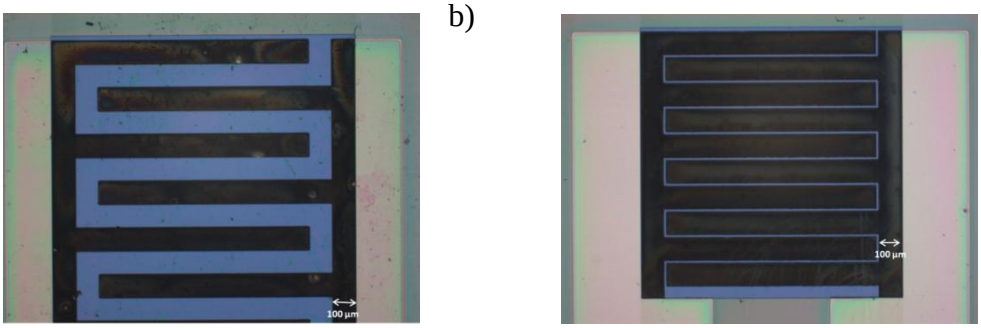


Figure 2-27. Dépôts de RuO_2 avec 500 impulsions sur des substrats interdigités, a) i = 100 µm, b) i = 10µm.

Après être passés au vide, tous les micro-supercondensateurs RuO_2 ont été caractérisés, en configuration à deux électrodes, en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré. Les voltampérogrammes ont été réalisés entre 0 et 0,9 V. Les spectres d'impédance électrochimique ont été effectués entre 100 kHz et 10 mHz.

Afin d'activer et stabiliser la matière avant la caractérisation électrochimique, les dépôts ont été préalablement conditionnés par 50 cycles à 500 mV/s, 50 cycles à 500 mV/s, et 50 cycles

à 500 mV/s sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,9 V. Les voltampérogrammes (figure 2-28a) montrent une très grande différence d'intensité du courant, et donc de capacité surfacique des dépôts de RuO_2 entre les motifs interdigités de 10 et 100 µm d'interespace. L'origine de cette différence n'a malheureusement pas été expliquée.

La résistance série équivalente (R_s) des deux micro-dispositifs de 10 et 100 µm d'interespace est respectivement de 0,12 et 0,25 $\Omega.cm^2$. Ces valeurs sont en accord avec nos précédentes études sur l'influence de la configuration des micro-dispositifs interdigités (diminution d'un facteur 2 de R_s lorsque l'interespace diminue de 100 à 10 µm) [10].

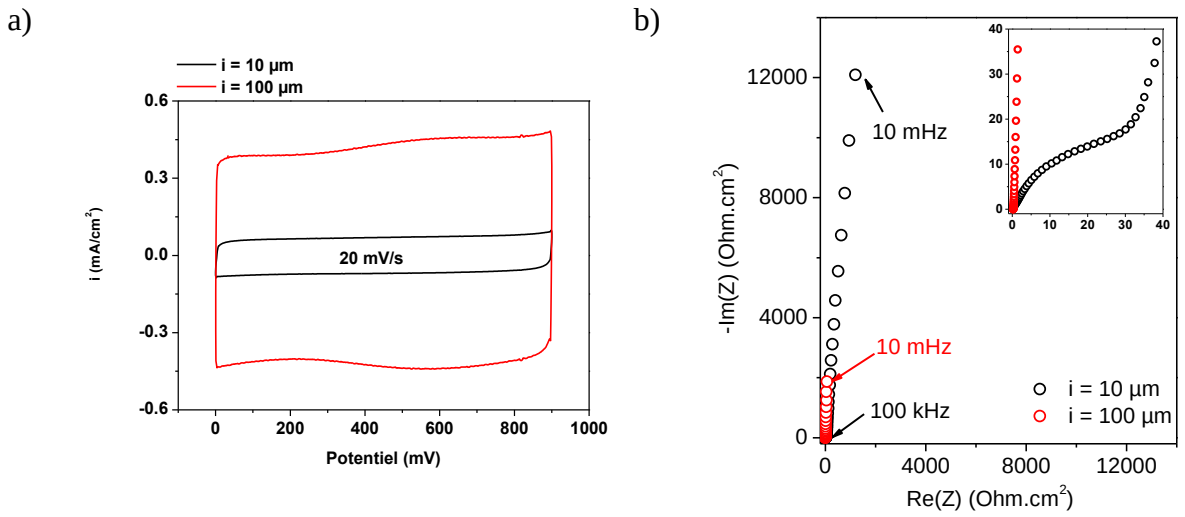


Figure 2-28. a) Voltampérogrammes cycliques à 20 mV/s, b) diagramme de Nyquist des dispositifs de i = 10 µm et i = 100 µm.

La figure 2-29 montre l'évolution de la capacité de RuO_2 en fonction de la vitesse de balayage en milieu H_2SO_4 d'un micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace. Une chute brutale est observée entre 5 et 100 mV/s en milieu H_2SO_4 0,5 M, avec une capacité qui passe de 5,1 à 4,2 mF/cm^2, soit une perte de 18%. Cette diminution de capacité est due à la vitesse de charge/décharge à l'interface électrode/électrolyte. A forte vitesse de balayage, le stockage de charges n'a lieu que sur une très fine couche à la surface de l'électrode. Le temps n'est pas suffisant pour que la couche plus profonde réagisse, nous n'observons donc que le stockage à la surface externe de l'électrode.

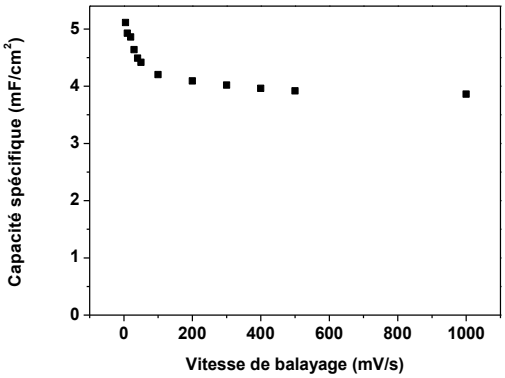


Figure 2-29. Evolution de la capacité spécifique d'un micro-supercondensateur de $hRuO_2$ (déposé à 500 impulsions) de 10 µm d'interespace en fonction de la vitesse de balayage.

Le protocole de dépôt de RuO_2 par impulsion a été validé. Les micro-supercondensateurs obtenus possèdent un bon comportement capacitif, une forte résolution spatiale et une capacité spécifique importante (5,1 mF/cm^2 pour une résolution de 10 µm).

La fenêtre de potentiel de ce micro-dispositif est cependant limitée à 0,9 V du fait de la décomposition de l'eau. Afin d'élargir la gamme de potentiels de fonctionnement pour augmenter l'énergie spécifique, le micro-dispositif a été testé, dans le paragraphe suivant, dans un liquide ionique protique.

IV.2. Test dans liquide ionique protique: [Delma][TfO]

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de mon séjour au sein de l'équipe du Pr. Daniel Guay au Centre Energie, Matériaux et Télécommunication de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-EMT), Canada, et de l'équipe du Pr. Dominic Rochefort au Département de Chimie, Faculté des Arts et des Sciences, de l'Université de Montréal (UdeM), Québec, Canada.

Le but de ces études est de caractériser électrochimiquement les dépôts de RuO_2 déposés par impulsions dans un liquide ionique protique. Les performances de micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium avec ce nouvel électrolyte ont été comparées avec celles obtenues en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré.

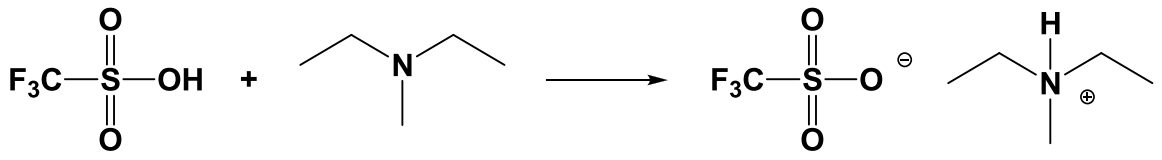
Il existe deux catégories de liquides ioniques : ceux permettant un transfert de protons entre un acide de Brönsted et une base de Brönsted, nommés liquides ioniques protiques (PILs), et tous les autres, nommés liquides ioniques aprotiques (APILs). Pour utiliser des PILs comme électrolyte dans les systèmes de stockage d'énergie, 4 critères sont à prendre en compte :

- *Une grande différence de constante d'acidité pK_a entre l'acide de Brönsted et la base de Brönsted* [27]. Ce critère assure la facilité du transport des protons et détermine donc la conductivité ionique des PILs.
- *Une compatibilité avec le substrat utilisé.* Par exemple, en termes de conductivité ionique, les PILs formés par le HF-méthylamine sont les meilleurs candidats. Dans notre cas cependant, l'utilisation de collecteurs de courant en Ti/Au/Ti ou en Ti ne permet pas l'emploi de PILs à base d'acide fluorhydrique HF.
- *Une grande fenêtre de stabilité.* Un des objectifs est d'accroitre la fenêtre de potentiel de l'oxyde de ruthénium à des valeurs supérieures à 1 V. Nous cherchons donc des PILs possédant une grande stabilité sur une large gamme de potentiels. Quelques acides s'oxydent ou se réduisent assez facilement comme R-COOH, HNO_3 et R-OH, et sont donc à éviter.
- *Être à l'état liquide à la température ambiante.*

Un liquide ionique protique répondant à tous ces critères est le [Diéthylméthylamine][Trifluorométhanesulfonate] ([Dema][TfO]). Il possède une grande différence de pK_a (ΔpK_a = 23,3), donc une conductivité ionique importante (10 mS/cm à température ambiante et 50 mS/cm à 150°C) [28]. Le [Dema][TfO] est par ailleurs stable sur une gamme de potentiels atteignant 2,5 V.

IV.2.1. Synthèse du [Dema][TfO]

La synthèse de ce liquide ionique, schématisée sur la figure 2-30, s'est faite pour un rapport de 1:1 (Dema : TFO, molaire). L'ajout de l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique >99% de pureté) dans le diéthylméthylamine (>98% de pureté) a été effectuée dans un bain glacé. Cette réaction de neutralisation étant hautement exothermique, un contrôle de la température est en effet primordial afin de minimiser la détérioration des produits. En général, les liquides ioniques sont incolores. Toutefois, la couleur du [Dema][TfO] synthétisé durant les tests est légèrement beige révélant la présence d'impuretés.



Acide Triflique Diéthylméthylamine [Dema][TfO] (1 :1 molaire)

Figure 2-30. Protocole de synthèse [Dema][TfO].

Il est important de noter que l'acide triflique est instable à l'air libre. Cela peut influencer l'exactitude du rapport [Dema][TfO] lors de la synthèse. Afin de résoudre ce problème et de minimiser la quantité d'eau présente dans le liquide ionique, tous les liquides ioniques synthétisés ont été mis sous vide à 90°C durant une nuit (≈ 12 h). La quantification de la teneur en eau des liquides ioniques synthétisés a été réalisée par un titrage de Karl-Fisher. Les résultats révèlent la présence de 0,8 à 1% d'eau. Il est à noter que ces liquides ioniques sont hautement hygroscopiques.

IV.2.2. Potentialité du [Dema][TfO] pour les micro-supercondensateurs RuO_2

Un micro-supercondensateur RuO_2, de 10 µm d'interespace, élaboré avec 500 cycles d'impulsions sur un substrat Ti (500 nm) masqué par une résine SU8, a été successivement caractérisé en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré et [Dema][TfO] en boite à gant (figure 2-31).

Tous les dépôts ont été préalablement conditionnés par 20 cycles de voltampérogrammes entre 0 et 0,9 V à 50 mV/s avant caractérisation électrochimique.

La figure 2-31 présente les deux voltampérogrammes à 20 mV/s dans une fenêtre de potentiel de 900 mV. Une perte de capacité de seulement 40% est mesurée en passant de H_2SO_4 0,5 M au [Dema][TfO]. Cette perte de capacité est due à la plus faible quantité de protons présents dans le [Dema][TfO]. Cette perte est bien entendu importante, mais acceptable comparée aux résultats obtenus jusqu'à présent par l'équipe du Pr. Rochefort à l'Université de Montréal avec des poudres RuO_2. La perte de capacité a toujours été dans leur cas de l'ordre de 90% (figure 2-32).

Une explication raisonnable concernant cette différence de perte de capacité est à la forme de RuO_2 étudiée. Une couche mince déposée par électrodéposition permet une pénétration de

l'électrolyte dans presque tout le volume de la matière active, que ce soit avec le H_2SO_4 ou le [Dema][TfO]. Au contraire, dans le cas des poudres de RuO_2, les réactions se passent seulement à la surface des particules dans l'électrolyte de [Dema][TfO].

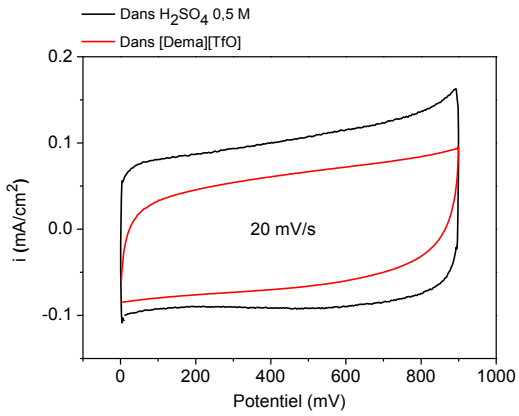


Figure 2-31. Comparaison des performances d'un micro-supercondensateur RuO_2 dans les deux électrolytes.

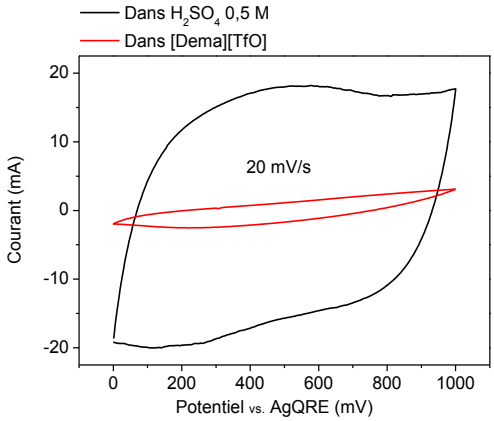


Figure 2-32. Perte de capacité dans [Dema][TfO] d'un composite (90% de poudre de RuO_2 + 10% de PTFE).

La figure 2-33 compare le diagramme de Nyquist d'un micro-dispositif testé dans H_2SO_4 0,5 M et le [Delma][TfO]. La résistance Rs de la cellule dans H_2SO_4 0,5 M et dans [Dema][TfO] est respectivement de 0,22 et 12,1 $\Omega.cm^2$. Dans le cas du [Dema][TfO], il n'y a pas de partie 'résistance' à haute fréquence mais il semble qu'il y ait une contribution importante de la diffusion dans tout le spectre (diagramme rouge).

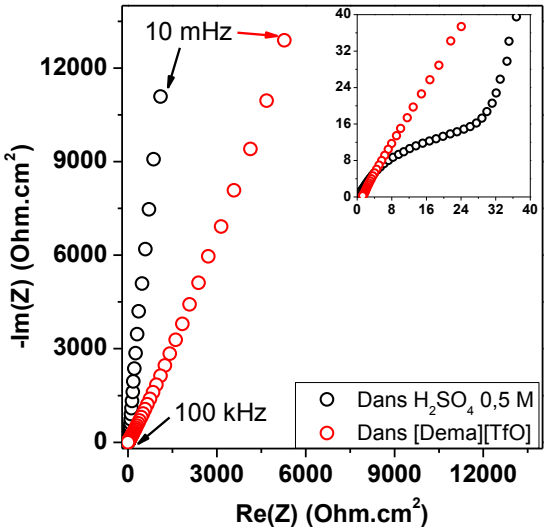
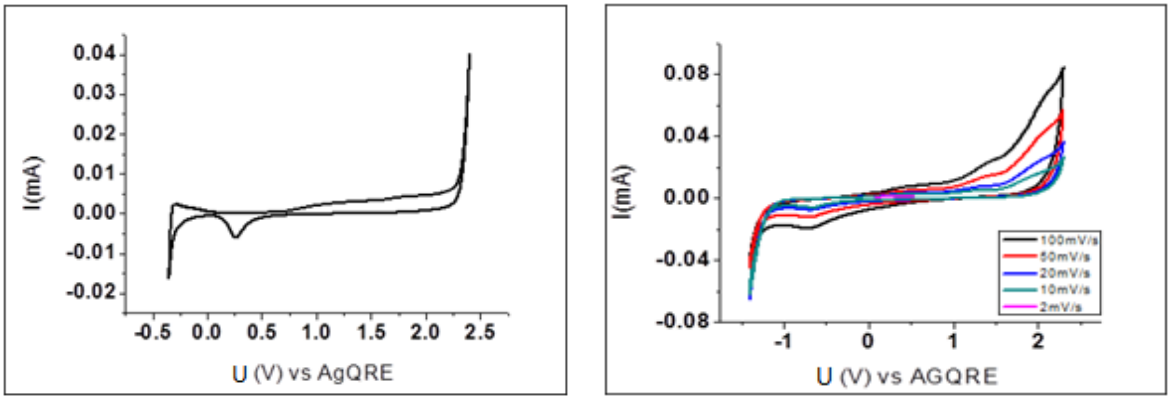


Figure 2-33. Diagramme de Nyquist d'un micro-dispositif de 10 µm d'interespace dans H_2SO_4 0,5 M et [Delma][TfO].

IV.2.3. Fenêtre de potentiel du RuO_2 dans le [Dema][TfO]

La fenêtre de potentiel du [Dema][TfO] a tout d'abord été testée en configuration trois électrodes. La contre-électrode est un fil torsadé de platine enroulé d'une grille de platine, un fil d'argent dans l'acétonitrile (ACN) jouant le rôle de pseudo-électrode de référence (*Silver quasi-reference electrode*, AgQRE, ≈ 0,05 V *vs.* électrode de référence au calomel saturé, SCE). Le [Dema][TfO] est stable sur une gamme de potentiels atteignant 2,5 V (figure 2-34). Les pics d'oxydation (à 1 V *vs.* AgQRE) et de réduction observés (à 0,25 V *vs.* AgQRE) pour l'électrode de platine, et à -0,25 V *vs.* AgQRE pour l'électrode de graphite, sont dus à l'oxydation/réduction des électrodes de travail et probablement à l'électrolyse de l'eau présente dans le liquide ionique [14].



Electrode de platine Electrode de graphite

Figure 2-34. Fenêtre de stabilité du [Dema][TfO].

La fenêtre de potentiel du [Dema][TfO] a ensuite été testée en présence de RuO_2 hydraté obtenu par 600 cycles d'impulsions sur un substrat de Ti(100 nm)/Au(300 nm)/Ti(100 nm) patterné en configuration interdigitée avec un interespace de 100 µm. La vitesse de balayage est toujours fixée à 20 mV/s (figure 2-35). Bien que le [Dema][TfO] soit stable sur une fenêtre de potentiel atteignant 2,5 V *vs.* Ag (ACN), nous observons à partir de 1,3 V une brusque augmentation de courant probablement due à la dégradation de l'oxyde de ruthénium.

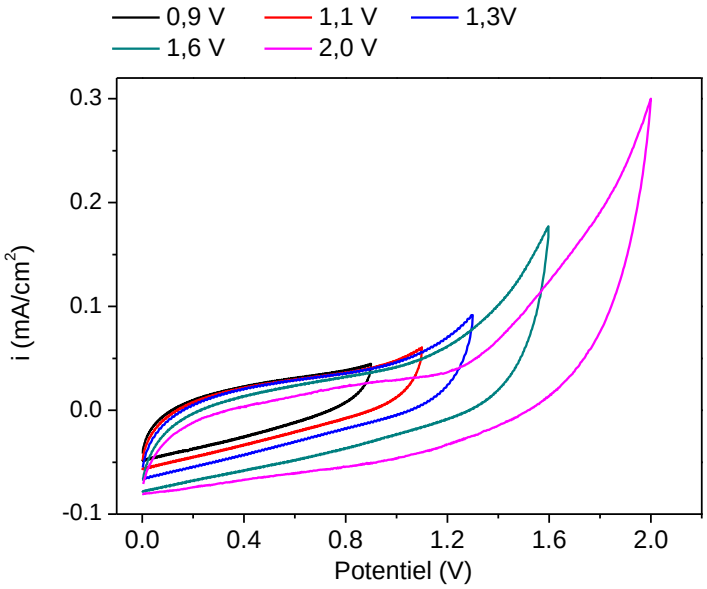


Figure 2-35. Voltampérogrammes d'un dépôt de $hRuO_2$ pour différentes fenêtres de potentiel.

Afin de vérifier l'origine de ce pic d'oxydation, nous avons, après trois cycles de balayage à la fenêtre de potentiel testée, re-balayé trois cycles à 20 mV/s dans la fenêtre de potentiel de 900 mV, et calculé la perte de capacité.

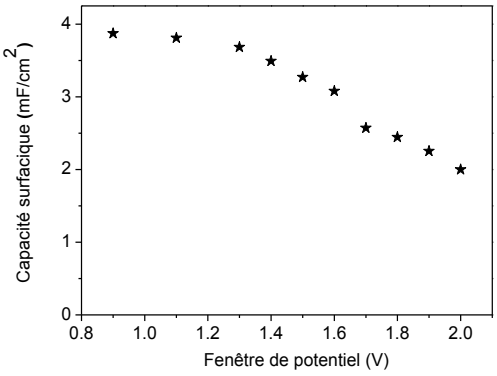


Figure 2-36. Perte de capacité en fonction de la fenêtre de potentiel.

A partir de 1,3 V, nous observons sur la figure 2-36 une perte brutale de capacité. Cette chute de capacité est liée à l'apparition du pic d'oxydation du $hRuO_2$ pour des fenêtres de potentiels supérieurs à 1,3 V (figure 2-35). Cette oxydation est probablement liée à l'électrolyse des molécules d'eau présentes dans la structure du RuO_2 hydraté.

Cette étude nous confirme ainsi que l'oxyde de ruthénium hydraté déposé par voie électrochimique ne permet pas de dépasser 1,3 V en termes de potentiel de cellule.

IV.2.4. Influence de la température

Un des avantages des PILs est leur stabilité thermique. Pour le [Dema][TfO], sa température de décomposition est de 350°C. Contrairement aux électrolytes aqueux, il peut ainsi être utilisé à des températures supérieures à 100°C. Pour notre étude avec l'oxyde de ruthénium, nous avons étudié le comportement électrochimique du dépôt à quatre températures : 25, 50, 75 et 100°C dans le [Dema][TfO] (figure 2-37 et figure 2-38**)**.

Une augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité du PIL, et donc une diminution de la résistance de l'électrolyte. A basse température, nous observons l'apparition de demi-cercles liés aux lents déplacements de charges en milieux visqueux.

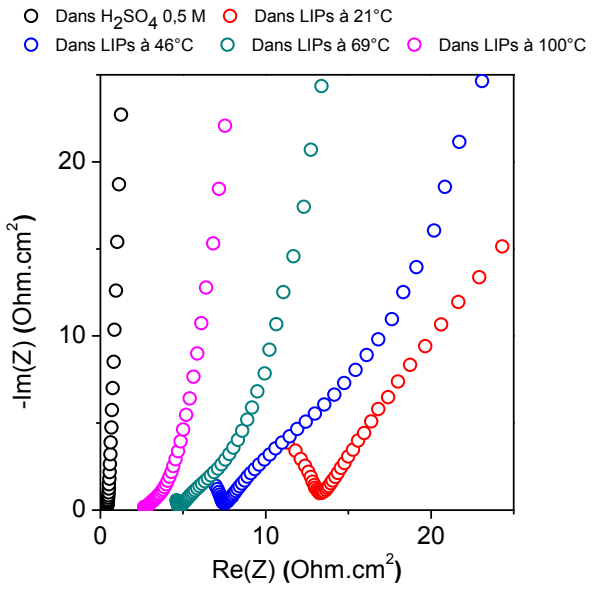


Figure 2-37. Diagrammes de Nyquist d'un dépôt de RuO_2 dans le [Dema][TfO] à différentes températures.

Les voltampérogrammes obtenus à 50 mV/s dans une fenêtre de 900 mV (figure 2-38) aux différentes températures sont cohérents avec les données d'impédance (figure 2-37). En augmentant la température, la forme des voltampérogrammes est de plus en plus rectangulaire et le courant augmente légèrement. Toutefois, à partir de 69°C, une oxydation est observée aux alentours de 0,8 V avec une diminution de la charge cathodique.

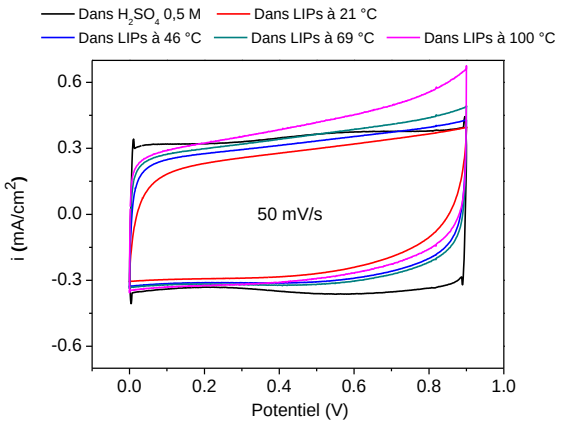


Figure 2-38. Comparaison des voltampérogrammes d'un micro-supercondensateur RuO_2 dans le [Dema][TfO] à différentes températures.

La température a une influence sur la résistance série équivalente et la capacité spécifique du système. Lorsque la température d'opération augmente, la résistance interne du micro-dispositif s'approche de la valeur obtenue en milieu H_2SO_4 0,5 M. Une température élevée favorise cependant la décomposition des molécules d'eau dans la structure, ce qui peut éventuellement diminuer la durée de vie du micro-dispositif.

IV.2.5. Conclusion et perspective sur l'utilisation des liquides ioniques protiques

Avec l'oxyde de ruthénium, nous perdons 30 à 40% de capacité en remplaçant l'acide sulfurique par le [Dema][TfO]. Par ailleurs, l'oxyde de ruthénium déposé par voie électrochimique s'oxyde aux alentours de 1,3 V, quel que soit l'électrolyte utilisé. Ce pic provient de l'oxydation des molécules d'eau présentes dans la structure du dépôt. En termes de température de fonctionnement, le RuO_2 dans le [Dema][TfO] a la capacité de bien fonctionner aux températures inférieures à 50°C. Au-delà de cette température, l'oxydation des molécules d'eau dans la structure du dépôt est favorisée. La structure chimique optimale pour une meilleure capacité est détruite, ce qui cause une diminution de la capacité spécifique du micro-dispositif.

Ce type d'électrolyte reste cependant intéressant, car la réalisation d'un ionogel protique, obtenu par le confinement de ce liquide ionique dans une matrice de silice poreuse, permettrait d'obtenir un électrolyte gélifié innovant. Les électrolytes liquides constituent en effet pour l'heure un verrou technologique important à la réalisation de composants fonctionnels.

Nous avons également étudié les performances de micro-supercondensateurs RuO_2 tout solides grâce à l'utilisation d'un électrolyte gélifié à base d'alcool polyvinylique amélioré.

IV.3. Test dans l'alcool polyvinylique (PVA) et l'alcool polyvinylique dopé

Bien que les électrolytes liquides permettent d'obtenir de très bonnes performances, leur encapsulation stable et hermétique compatible avec les procédés de micro-fabrication des circuits électroniques est un défi majeur. Nous avons ici cherché à résoudre ce problème en utilisant de nouveaux électrolytes sous forme d'un gel possédant une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité chimique.

Les électrolytes polymères sont de bons candidats car ils sont électroniquement isolants et bons conducteurs ioniques s'ils sont mélangés avec des conducteurs ioniques solides.

Nous avons ici étudié l'alcool polyvinylique (PVA) et l'alcool polyvinylique dopé par l'acide silicotungstique SiWA (figure 2-39). De très bons résultats ont en effet été rapportés pour cet électrolyte dans la littérature [29].

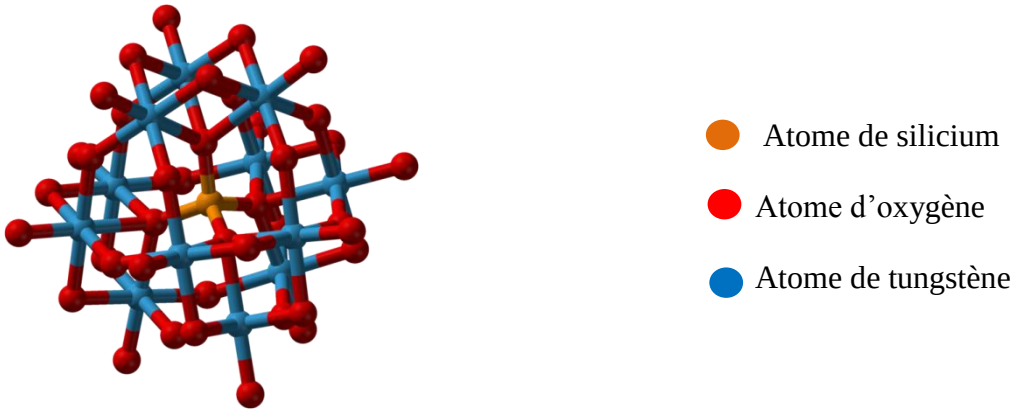


Figure 2-39. Structure cristalline de l'acide silicotungstique.

Les étapes pour préparer cet électrolyte sont les suivantes [29]: 0,2 g de PVA (masse molaire comprise entre 31 000 et 50 000, avec 87/89 % d'hydrolyse) est ajouté dans 5 ml d'eau dé-ionisée, le mélange est réchauffé à 90°C sous agitation pendant 3 ou 4 h afin de dissoudre tout le PVA. La solution est refroidie à température ambiante avant d'ajouter 2 ml de H_3PO_4 85 % et, pour le PVA dopé, 1,8 g de SiWA. La solution est finalement complétée par de l'eau dé-ionisée afin d'obtenir 10 mL de solution.

IV.3.1. Conductivité ionique des électrolytes

Les mesures de conductivité ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique, en déposant l'électrolyte sur des cellules spécialement conçues, dont la constante de cellule est connue.

La figure 2-40 montre l'évolution temporelle de la conductivité ionique des deux électrolytes polymères gélifiés. Le taux d'humidité diminue également en fonction du temps car l'électrolyte sèche à l'air libre. L'utilisation d'une faible quantité de SiWA permet d'augmenter d'un facteur 4 la conductivité ionique. Ces valeurs sont très acceptables

comparées à l'acide sulfurique qui possède une conductivité ionique de seulement un ordre de grandeur plus élevée.

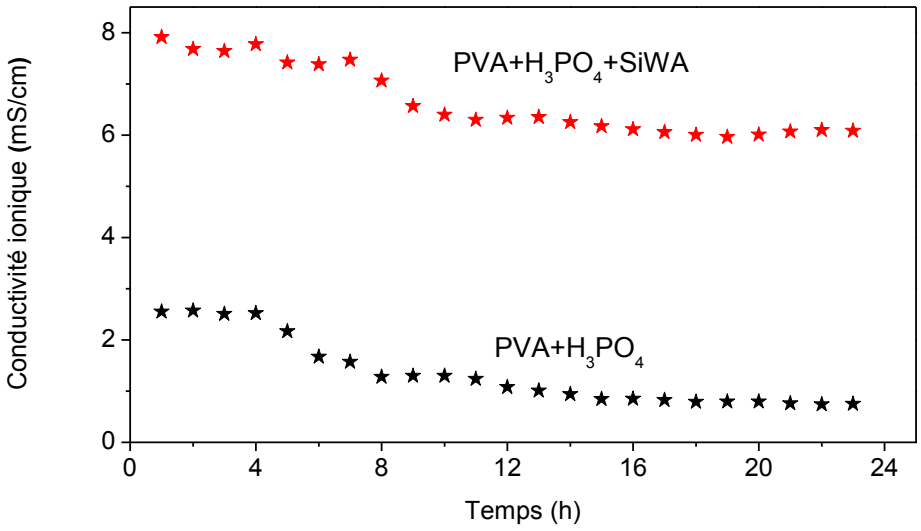


Figure 2-40. Conductivité ionique des deux électrolytes en fonction du temps.

Les performances des micro-dispositifs de RuO_2 dans les différents électrolytes : H_2SO_4 0,5 M, PVA + H_3PO_4 et PVA + H_3PO_4 + SiWA ont été étudiées. Une goutte de l'électrolyte polymère a été déposée sur les micro-électrodes, suivie par un séchage durant une nuit à température ambiante. Ces micro-supercondensateurs que nous qualifierons de solides, ont été caractérisés le lendemain en configuration deux électrodes.

IV.3.2. Performances des micro-dispositifs tout solides

Les voltampérogrammes des micro-supercondensateurs dans ces différents électrolytes présentent tous une forme rectangulaire, mais un peu moins marquée cependant pour les électrolytes polymères (figure 2-41a) du fait de leur plus faible conductivité ionique. Cela a été confirmé par l'évaluation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage. La diminution de capacité dans le cas de l'électrolyte liquide est moins importante que celle des électrolytes solides.

Les diagrammes de Nyquist des micro-dispositifs solides révèlent tous un comportement capacitif presque parfait à faible fréquence. Des demi-cercles sont cependant observés sur la partie haute fréquence des électrolytes solides (figure 2-42), représentant la résistance de

transfert ionique. Cette résistance est éventuellement liée à la conductivité ionique des électrolytes polymères.

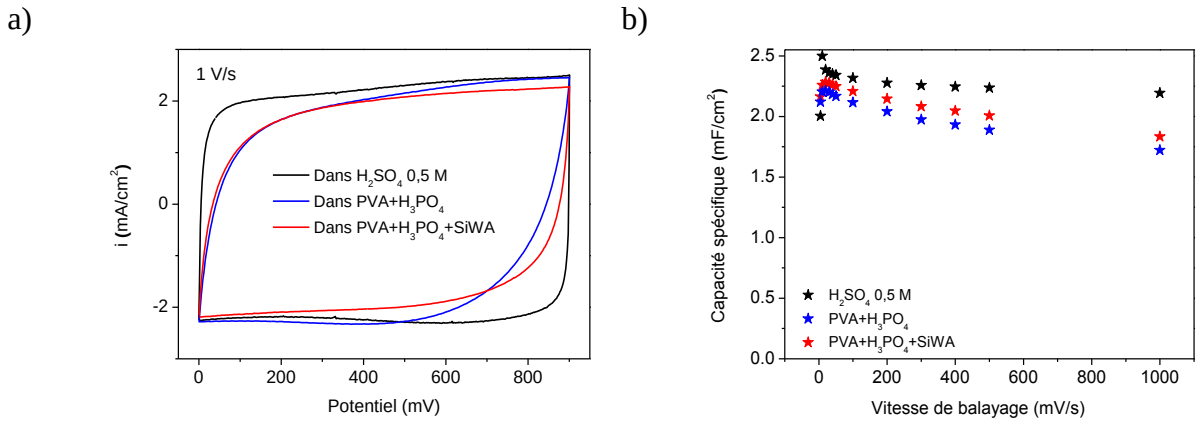


Figure 2-41. a) Voltampérogrames cycliques, b) capacité en fonction de la vitesse de balayage des micro-supercondensateurs dans différents électrolytes.

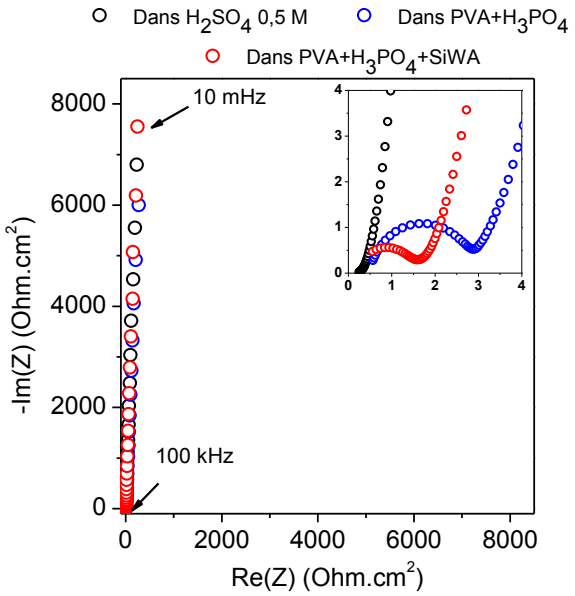


Figure 2-42. Diagrammes de Nyquist d'un micro-supercondensateur RuO_2 de 100 µm d'interespace dans différents électrolytes.

L'électrolyte polymère à base du PVA dopé par SiWA permet d'envisager un procédé complet pour réaliser, à grande échelle, des micro-supercondensateurs. La forme solide de ce

type d'électrolyte facilite l'encapsulation avec les électrodes en maintenant la forte capacité spécifique du RuO_2.

IV.3.3. Conclusion sur l'utilisation des gels aqueux comme électrolyte

L'utilisation d'électrolytes polymères aqueux à base d'alcool polyvinylique est pour l'instant le meilleur choix pour réaliser un micro-dispositif complet (avec encapsulation) à base d'oxydes métalliques. La conduction protonique de ces électrolytes permet d'exploiter au maximum la pseudo-capacité des oxydes notamment en les dopant avec des conducteurs ioniques solides comme l'acide silicotungstique. Les performances de ces micro-dispositifs solides sont comparables à celles obtenues dans l'électrolyte liquide. Une capacité de 2,5 mF/cm^2 a été obtenue pour un micro-supercondensateur de 100 µm d'interespace dans une solution de H_2SO_4 0,5 M comparée à 2,2 mF/cm^2 pour les composants solides de même configuration.

V. Conclusions et Perspectives

Les différents procédés présentés dans ce chapitre ont contribué à améliorer la résolution des micro-dispositifs et l'adhérence du dépôt de RuO_2 (déposé par CVs) sur substrat afin d'augmenter la capacité des micro-supercondensateurs. Les valeurs de capacité obtenues sont résumées sur le tableau 2-3.

Tableau 2-3. Tableau comparatif de la capacité des micro-supercondensateurs de RuO_2 (déposé par CVs) par les différents procédés en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré.

Procédé	Capacité spécifique du matériau (mF/cm²)		Epaisseur moyenne de la couche de RuO_2 (nm)
	i = 100 µm	i = 10 µm	
Substrat sans traitement	1,6	Court-circuit	80
Double lift-off	4,5	3,8	130
Au rugosifié 15'	11,4	Court-circuit	280
OTS	2,4	Court-circuit	-
Murs 1,2 µm	2,2	Court-circuit	110
Murs 2,6 µm	2,8	1,9	90

Le procédé de rugosification du collecteur de courant a permis d'augmenter considérablement la capacité spécifique du micro-dispositif (de 1,6 à 11,4 mF/cm^2). Afin d'améliorer la résolution, nous constatons l'efficacité des procédés de ''murs de résine 2,6 µm'' et de ''double lift-off''. Ces deux procédés permettent d'obtenir une forte résolution de 10 µm et, avec le procédé ''double lift-off'', nous sommes théoriquement capables d'élaborer des micro-dispositifs de 1 µm de résolution. De plus, avec la protection d'une couche de résine recouverte par une couche mince d'or, le procédé ''double lift-off'' permet un dépôt d'une grande quantité de matériau actif augmentant donc la capacité spécifique du micro-dispositif.

Un micro-supercondensateur solide a été élaboré dans ce chapitre. L'électrolyte solide à base de PVA dopé par SiWA a permis de maintenir la forte capacité du RuO_2 en facilitant l'encapsulation du composant final.

Nous avons également, dans ce chapitre, développé un nouveau protocole de dépôt de RuO_2 sur les micro-électrodes. La technique d'impulsions potentiostatiques permet de réduire le

temps pour réaliser un dépôt de RuO_2 (de 2 heures à 15 minutes), diminuant le dépôt chimique de RuO_2 pouvant avoir lieu dans l'interespace séparant les doigts interdigités. La résolution du micro-dispositif élaboré par ce protocole a ainsi atteint 10 µm avec une forte capacité de 5,1 mF/cm^2.

Un nouvel électrolyte à base de liquide ionique a été étudié pour ces micro-systèmes. Du fait de la présence des molécules d'eau dans la structure du dépôt, la fenêtre de potentiel du système n'a pas dépassé 1,3 V. Cet électrolyte reste cependant intéressant car il a la possibilité d'être confiné dans une matrice de silice poreuse, permettant d'obtenir un électrolyte solide innovant. Cet électrolyte est une bonne solution technologique pour la réalisation de composants fonctionnels.

Références

1. Chang, K.-H., *Design and Tailoring of the Nano-Structured Ruthenium Oxides for Next Generation Supercapacitors*. 2007.
2. Zheng, J. and T. Jow, *A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors.* Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(1): p. L6-L8.
3. Hu, C.-C., M.-J. Liu, and K.-H. Chang, *Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors.* Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1126-1131.
4. Hu, C.-C., M.-J. Liu, and K.-H. Chang, *Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapaciors: Effects of the AcO− concentration, plating temperature, and oxide loading.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(6): p. 2679-2687.
5. Patake, V.D., et al., *The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films.* Current Applied Physics, 2010. **10**(1): p. 99-103.
6. Jow, J.-J., et al., *Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous $RuCl_3$ solutions.* Electrochimica Acta, 2007. **52**(7): p. 2625-2633.
7. Patake, V.D., C.D. Lokhande, and O.S. Joo, *Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments.* Applied Surface Science, 2009. **255**(7): p. 4192-4196.
8. Hu, C.C. and Y.H. Huang, *Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors.* Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2465-2471.
9. Kim, K. and N. Winograd, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces.* Journal of Catalysis, 1974. **35**(1): p. 66-72.
10. Pech, D., et al., *Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors.* Journal of Power Sources, 2013. **230**: p. 230-235.
11. Rozlosnik, N., M.C. Gerstenberg, and N.B. Larsen, *Effect of Solvents and Concentration on the Formation of a Self-Assembled Monolayer of Octadecylsiloxane on Silicon (001).* Langmuir, 2003. **19**(4): p. 1182-1188.
12. Dinh, T.M., et al., *High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(20): p. 7170-7174.
13. Wang, K., et al., *An All-Solid-State Flexible Micro-supercapacitor on a Chip.* Advanced Energy Materials, 2011. **1**(6): p. 1068-1072.

14. Gao, W., et al., *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films.* Nat Nanotechnol, 2011. **6**(8): p. 496-500.

15. Cao, L., et al., *Direct laser-patterned micro-supercapacitors from paintable MoS_2 films.* Small, 2013. **9**(17): p. 2905-10.

16. Pech, D., et al., *Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon.* Nat Nanotechnol, 2010. **5**(9): p. 651-4.

17. Pech, D., et al., *Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(4): p. 1266-1269.

18. Chen, C.-H., et al., *Electrochemical capacitors of miniature size with patterned carbon nanotubes and cobalt hydroxide.* Journal of Power Sources, 2012. **205**: p. 510-515.

19. Makino, S., Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, *Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors.* Journal of Power Sources, 2013. **227**: p. 153-160.

20. Hsia, B., et al., *Photoresist-derived porous carbon for on-chip micro-supercapacitors.* Carbon, 2013. **57**: p. 395-400.

21. Liu, W., et al., *Novel and high-performance asymmetric micro-supercapacitors based on graphene quantum dots and polyaniline nanofibers.* Nanoscale, 2013. **5**(13): p. 6053-6062.

22. Lin, J., et al., *3-Dimensional graphene carbon nanotube carpet-based microsupercapacitors with high electrochemical performance.* Nano Letters, 2013. **13**(1): p. 72-8.

23. Huang, P., et al., *Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips.* Journal of Power Sources, 2013. **225**(0): p. 240-244.

24. Beidaghi, M. and C. Wang, *Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance.* Advanced Functional Materials, 2012. **22**(21): p. 4501-4510.

25. Shen, C., et al., *A high-energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO_2–carbon configuration by using micro-fabrication technologies.* Journal of Power Sources, 2013. **234**: p. 302-309.

26. Burke, L. and P. Nugent, *Multicomponent hydrous oxide films grown on gold in acid solution.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **444**(1): p. 19-29.

27. Yoshizawa, M., W. Xu, and C.A. Angell, *Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of ΔpK_a from aqueous solutions.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(50): p. 15411-15419.

28. Lee, S.-Y., T. Yasuda, and M. Watanabe, *Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(18): p. 5909-5914.

29. Gao, H., et al., *Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors.* Journal of Power Sources, 2013. **222**: p. 301-304.

Chapitre 3. Micro-supercondensateurs à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés

I. Introduction

Les nanotubes de carbone (NTCs) sont des matériaux largement étudiés pour les supercondensateurs du fait de leur grande surface spécifique (1315 m^2/g pour un nanotube mono-paroi individuel [1]) et leur bonne conductivité électronique (~ 10^4 S/cm). Les nanotubes de carbone possèdent cependant une capacité spécifique limitée (comprise typiquement entre 20 et 80 F/g [2, 3]), bien inférieure à celle du charbon actif pouvant atteindre 300 F/g dans une solution aqueuse [4]. Cette faible capacité provient du faible volume des micro-pores (diamètre de pores inférieur à 2 nm) au sein de ce matériau. Même si ce volume peut être légèrement accru par l'activation des nanotubes, la capacité reste encore limitée. Une autre voie pour augmenter la capacité de ce matériau est d'attacher des hétéroatomes à la structure des nanotubes. La présence d'hétéroatomes permet en effet d'ajouter au stockage capacitif un mécanisme de stockage supplémentaire de type pseudo-capacitif [5].

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisé sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone multi-parois par des groupements carboxyliques (–COOH). Ces groupements permettent, d'une part, de disperser les nanotubes de carbone dans les solvants polaires et, d'autre part, d'augmenter de manière importante la capacité spécifique du matériau. Cette fonctionnalisation a été réalisée par oxydation chimique. L'oxydation peut permettre, par ailleurs, l'ouverture des extrémités des nanotubes de carbone formant une porosité supplémentaire à l'intérieur des tubes. Parmi les différentes techniques d'oxydation permettant une fonctionnalisation de la surface inerte et hydrophobe des matériaux de carbone, l'oxydation par acide nitrique HNO_3 est la plus populaire [6-11].

Concernant la technique d'intégration de ce matériau sur des électrodes interdigitées à la micro-échelle, parmi plusieurs techniques possibles (voie sol-gel, dépôt physique, carbonisation d'un précurseur carboné…), nous avons choisi la technique d'électrophorèse car c'est une technique simple, rapide et bon marché.

Le procédé de micro-fabrication utilisé dans ces travaux est le procédé de "double lift-off" décrit dans le paragraphe III.3 du chapitre 2. Le dépôt du matériau actif par électrophorèse a été, dans notre cas, réalisé avant le second lift-off.

Nous validerons, dans ce chapitre, un protocole de fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des groupements carboxyles –COOH, suivi par une étude de la stabilité des

suspensions des nanotubes de carbone dans différents solvants. Le mécanisme du dépôt électrophorétique sera abordé. Enfin, les résultats sur les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des dépôts ainsi que les performances des micro-dispositifs seront présentés.

II. Dépôt et caractérisations physico-chimiques du matériau d'électrode

II.1. Oxydation et préparation de la suspension de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone multi-parois proviennent de chez Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Ils sont caractérisés par un diamètre externe inférieur à 8 nm, un diamètre interne compris entre 2 et 5 nm, pour une longueur moyenne comprise entre 0,5 et 2 µm. L'oxydation de ces nanotubes de carbone a été réalisée en salle blanche en ajoutant, dans un ballon sphérique contenant 60 ml de HNO_3 concentré à 69,5 %, 0,5 g de nanotubes de carbone. Le ballon a été réchauffé à 120°C pendant 8 h sous agitation à l'aide d'un chauffe-ballon et d'un agitateur magnétique. Durant l'oxydation, un gaz brun (dioxyde d'azote) est observé. Ce gaz est un indice de la réaction d'oxydation du carbone :

$$\text{NTC-C} + HNO_3 \rightarrow \text{NTC-COOH} + NO \text{ et } NO + O_2 \rightarrow NO_2 \text{ (brun)} \qquad (3\text{-}1)$$

$$\text{NTC-C} + 3HNO_3 \rightarrow \text{NTC-COOH} + 3NO_2 \text{ (brun)} + H_2O \qquad (3\text{-}2)$$

L'eau évaporée est re-condensée à l'aide d'un réfrigérant à boules. Après 8 h d'oxydation, le ballon est refroidi à température ambiante. Les nanotubes de carbone, après oxydation, sont filtrés *via* une membrane avec des pores de 0,1 µm de diamètre. La poudre est ensuite abondamment rincée à l'eau dé-ionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, suivi d'un rinçage à l'éthanol. La poudre est finalement séchée à 80°C pendant 8 h.

La préparation des suspensions a été réalisée à partir de 50 mg de nanotubes de carbone oxydés (pesés à secs) dans 100 ml de solvant (concentration de 500 mg/L). La dispersion au sein du solvant est effectuée par sonication (puissance de 500 W, fréquence de 20 kHz ± 50 Hz), en appliquant 5 s d'impulsion toutes les 5 s, afin d'éviter un réchauffement de la suspension, pour un temps total d'impulsion d'une heure.

La suspension de nanotubes de carbone obtenue est utilisée pour les dépôts électrophorétiques sur les collecteurs de courant en or.

II.2. Dépôt électrophorétique des nanotubes de carbone

Une suspension stable de nanotubes de carbone oxydés a été utilisée pour réaliser les dépôts par électrophorèse. Le principe de cette technique est d'appliquer un potentiel de 100 V/cm aux bornes de deux électrodes en parallèles (constituées d'une couche d'or de 400 nm et d'une couche de 500 nm de SiO_2 sur silicium), face à face. La première électrode, de plus grande surface, joue le rôle de contre-électrode, la seconde le rôle de collecteur de courant pour le dépôt des nanotubes de carbone oxydés. Le potentiel appliqué forme un champ électrique qui déplace les "nanoparticules" de nanotubes de carbone oxydés chargés négativement vers l'électrode positive (figure 3-1).

La quantité du dépôt dépend du temps d'application du potentiel. Dans le cas de macro-électrodes de 1 cm^2 de surface, ce temps varie entre 1 et 2 minutes. A la micro-échelle, il varie entre 5 à 40 s afin d'obtenir un bon compromis entre la quantité déposée et la résolution du micro-dispositif (un long temps de dépôt peut favoriser un dépôt du matériau actif entre les deux électrodes, provoquant un court-circuit).

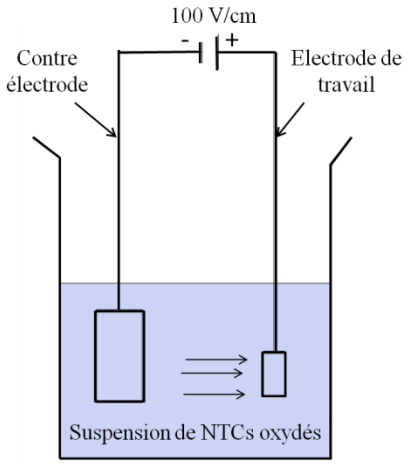


Figure 3-1. Schéma d'un procédé de dépôt de nanotubes de carbone oxydés par électrophorèse.

II.3. Caractérisations physico-chimiques

II.3.1. Suspension de nanotubes de carbone

La stabilité des suspensions des nanotubes de carbone oxydés a été évaluée par des mesures du potentiel Zêta (ξ), représentant la charge électrique que les particules acquièrent en suspension. Il peut être positif (cationique) ou négatif (anionique). Dans notre cas, les faisceaux de nanotubes de carbone oxydés sont considérés comme des sphères de diamètre *d* (nm). On constate une nette sédimentation des nanoparticules dont la valeur absolue du potentiel Zêta est inférieure à 20 mV. Pour des valeurs comprises entre 20 et 40 mV, nous obtenons une suspension relativement stable, avec un début de sédimentation apparaissant après quelques jours, voire quelques mois. Pour une valeur supérieure à 40 mV, la suspension est durablement stable.

Différents solvants ou mélange de solvants, avec et sans surfactants, ont été testés pour la dispersion des nanotubes de carbone. Les suspensions sont laissées au repos une nuit avant d'effectuer les mesures au Zêtasizer. Pour des concentrations de 500 mg/L de nanotubes de carbone oxydés, l'appareil n'a pas pu détecter les nanoparticules car la suspension était trop opaque. Les mesures ont donc été effectuées avec une concentration de 250 mg/L. Les valeurs sont reportées dans le tableau 3-1.

Les groupes carboxyliques –COOH s'ionisent faiblement dans l'acide acétique CH_3COOH (pKa = 4,8), en raison de leur structure, trop proche du solvant. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des solvants à fort pKa, l'eau (pKa = 14) et l'éthanol (pKa =16), selon les équations suivantes :

$$\text{NTC} - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^- \rightleftharpoons \text{NTC-COO}^- + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \qquad (3\text{-}3)$$

pKa ≈ 4,8 pKa = 16

L'équilibre est dans ce cas fortement déplacé vers la droite, ce qui explique la charge négative à la surface des nanoparticules de NTCs oxydés. L'utilisation de surfactants (non-ionique : Triton X-405 et ionique : dodecylsulfate de sodium) ne permet pas d'améliorer la stabilité, et l'utilisation du chlorure de magnésium $MgCl_2$ comme agent de charge neutralise la charge négative des groupes carboxyliques (du fait de l'adsorption de Mg^{2+}).

Comme attendu, les plus petites tailles de particules ont été obtenues avec celles qui avaient les plus fortes valeurs absolues du potentiel Zêta.

Pour la réalisation des micro-dispositifs, l'eau dé-ionisée a été choisie comme milieu dispersant, du fait de l'instabilité de certaines résines photosensibles dans les suspensions à base des solvants organiques.

Tableau 3-1. Taille des faisceaux d et potentiel Zêta ξ de nanotubes de carbone en suspension (250 mg/L) dans différents solvants.

Solvant	Taille de nanoparticules d (nm)	Potentiel Zêta ξ(mV)
Acide acétique CH_3COOH	1672	-10,2
H_2O	131,5	-35,7
H_2O+ $MgCl_2$	10470	-0,3
H_2O + C_2H_5OH (1:1)	121,8	-1,5
5% H_2O + 95% C_2H_5OH	67,8	-84,9
Ethanol C_2H_5OH	84,8	-62

Un phénomène observé durant la préparation des suspensions est la sédimentation des gros faisceaux de nanotubes de carbone oxydés qui n'ont pas été dispersés. La concentration réelle des nanotubes de carbone oxydés en suspension est donc inférieure à 500 mg/L. Afin de déterminer la valeur réelle de cette concentration, nous avons utilisé la technique de spectroscopie ultraviolet-visible. Une série des suspensions standards de nanotubes de carbone oxydés de très faibles concentrations dans de l'eau dé-ionisée a été préparée avec exactitude : 10,3 ; 11 ; 13,75 ; 20,63 ; 27,5 mg/L. Ces très faibles concentrations assurent une

dispersion totale des nanotubes de carbone oxydés. Ces suspensions ont ensuite été mises dans des tubes transparents pour réaliser des mesures d'absorbance. Les suspensions noires de nanotubes de carbone oxydés absorbent sélectivement les photons ayant une longueur d'onde autour de 300 nm. Les spectres ultraviolets de ces suspensions sont présentés figure 3-2a. Nous observons une dépendance de l'intensité du pic d'absorbance avec la concentration des nanotubes de carbone oxydés. La relation linéaire absorbance / concentration des suspensions est indiquée figure 3-2b.

Pour déterminer la concentration réelle des nanotubes de carbone oxydés de notre suspension dans l'eau dé-ionisée, nous mesurons son absorbance et extrapolons la valeur de la concentration selon l'équation indiquée sur la figure 3-2b. La concentration réelle de notre suspension a été estimée à 218 mg/L.

a) b)

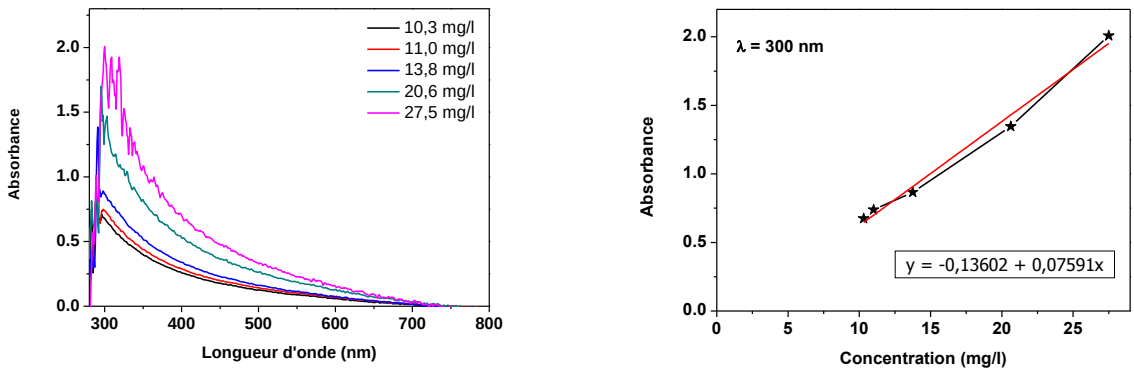


Figure 3-2. Etude sur la concentration de la suspension a) spectres ultraviolet-visible des suspensions de référence, b) l'absorbance dépend linéairement de la concentration des nanoparticules en suspension.

II.3.2. Couche mince de nanotubes de carbone déposée par électrophorèse

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie et l'épaisseur des dépôts de nanotubes de carbone oxydés. Sur la figure 3-3a, nous observons une morphologie poreuse où les nanotubes de carbone oxydés se regroupent en faisceaux.

L'épaisseur du dépôt de nanotubes de carbone oxydés est révélée sur la figure 3-3b. Une épaisseur relativement homogène autour de 200 nm est obtenue pour un temps de dépôt de 40 s par électrophorèse.

Afin de déterminer les groupements attachés aux nanotubes de carbone, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) autour du pic C_{1s}. L'apparition, après oxydation, de pics situés à 286,3 et 289,0 eV traduisent respectivement des liaisons C-O et O=C-O (figure 3-4) [9, 12, 13]. Ces pics sont typiques de la présence de groupements carboxyliques (-COOH).

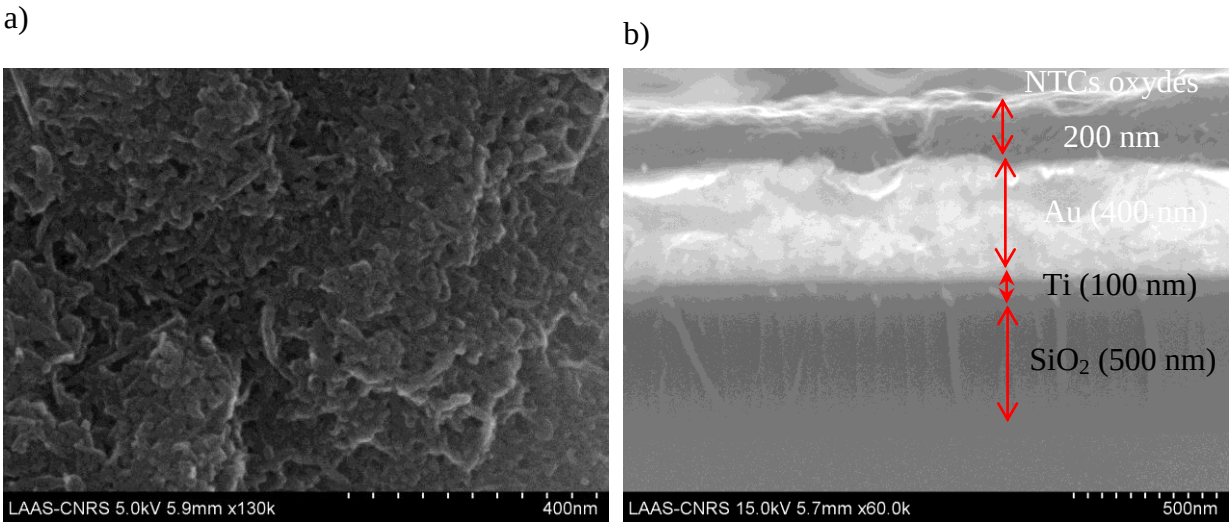


Figure 3-3. a) Morphologie d'un dépôt de nanotubes de carbone oxydés par électrophorèse, b) épaisseur d'un dépôt de nanotubes de carbone oxydés par électrophorèse pendant 40s.

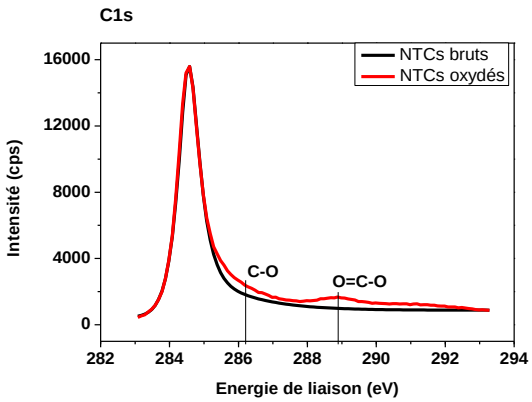


Figure 3-4. Spectre XPS du niveau de cœur C_{1s} de nanotubes de carbone bruts et fonctionnalisés.

III. Caractérisation électrochimique

III.1. Influence de la fonctionnalisation (configuration 3 électrodes)

Les propriétés électrochimiques des nanotubes de carbone sont modifiées après oxydation. Sur la figure 3-5, nous observons que les nanotubes de carbone oxydés nécessitent un temps plus long que les nanotubes de carbone bruts pour atteindre leur état stationnaire. Après oxydation, le potentiel d'équilibre de nanotubes de carbone augmente de 493 à 725 mV *vs.* Ag/AgCl du fait de la modification de la composition chimique de surface.

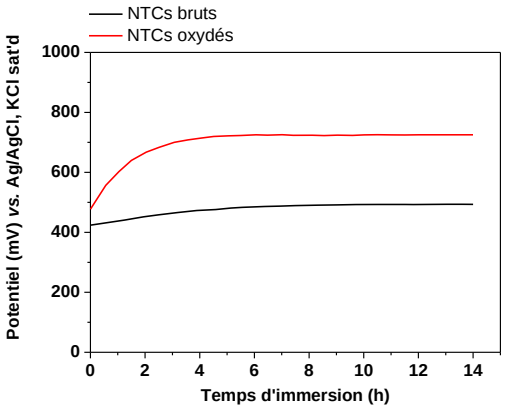


Figure 3-5. Evolution du potentiel libre des dépôts de nanotubes de carbone avant et après oxydation en milieu H_2SO_4 0,5 M.

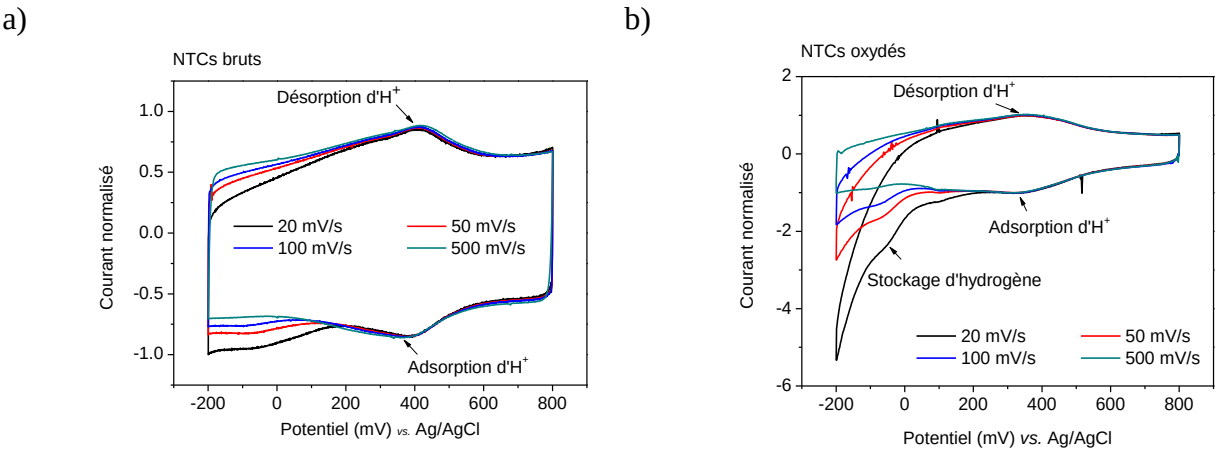


Figure 3-6. Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage en milieu H_2SO_4 0,5 M a) d'un dépôt de nanotubes de carbone bruts, b) d'un dépôt de nanotubes de carbone oxydés.

La figure 3-6 montre les voltampérogrammes des dépôts de nanotubes de carbone bruts (figure 3-6a) et fonctionnalisés (figure 3-6b) à différentes vitesses de balayage. Les courants (axe des ordonnées) ont été normalisés pour une comparaison qualitative. Contrairement aux nanotubes de carbone non oxydés (figure 3-6a), le courant cathodique de nanotubes de carbone oxydés diminue brusquement entre 0 et -200 mV *vs.* Ag/AgCl (figure 3-6b), avec un léger pic identifié à -100 mV *vs.* Ag/AgCl. Un second pic sous polarisation anodique est observé aux alentours de +100 mV *vs.* Ag/AgCl.

Plusieurs recherches ont été réalisées afin de comprendre l'origine de ces deux pics (-100 et +100 mV *vs.* Ag/AgCl) [14-18]. L'explication la plus probable est l'adsorption/désorption d'atomes d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau à la surface des NTCs, selon la réaction réversible :

$$\text{NTCs} + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \underset{\text{Polarisation positive}}{\overset{\text{Polarisation négative}}{\rightleftharpoons}} [\text{NTCs} + x\text{H}] \qquad (3\text{-}4)$$

Durant la polarisation cathodique, l'eau se réduit et l'hydrogène formé est adsorbé dans le matériau. Sous polarisation anodique, nous observons par conséquence un pic de désorption des atomes d'hydrogène à environ +100 mV *vs.* Ag/AgCl. L'électrosorption d'hydrogène dépend de plusieurs paramètres tels que : la conductivité du matériau, la présence de défauts et la proportion de micropores (ϕ< 2 nm)/méso-pores (2 nm <ϕ< 50 nm) [18]. Plus le volume de micropores est important, plus le stockage d'hydrogène est élevé. En effet, après oxydation, nous observons une nette augmentation du pic d'adsorption d'hydrogène due à l'augmentation du volume de pores de plus petite taille. Par ailleurs, l'oxydation par l'acide nitrique peut contribuer à une ouverture des nanotubes. Cette ouverture crée de nouveaux mésopores de petite taille (diamètre interne de nanotubes de carbone comprise entre 2 et 5 nm).

La comparaison de la figure 3-3b et de la figure 3-7 nous permet de conclure que le dépôt de nanotubes de carbone oxydés est plus dense et plus homogène que le dépôt de nanotubes de carbone bruts. Cependant, la figure 3-3a montre une morphologie poreuse du dépôt de nanotubes de carbone oxydés, pouvant contribuer au stockage d'hydrogène.

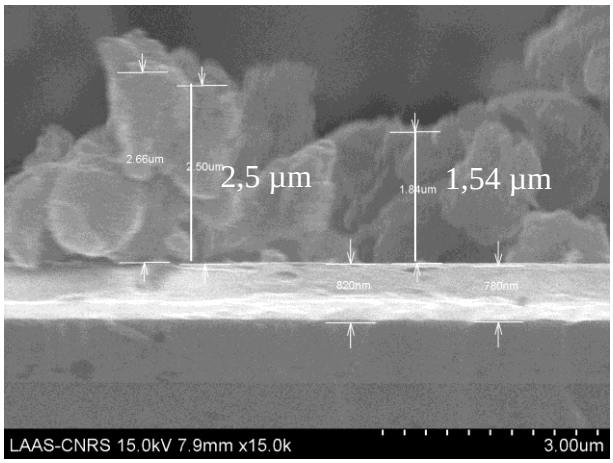


Figure 3-7. Epaisseur d'un dépôt de nanotubes de carbone bruts.

Par ailleurs, l'acidité des groupes carboxyliques de surface de nanotubes de carbone oxydés est un facteur important qui influence le stockage d'hydrogène dans le matériau [19]. La quantité d'hydrogène adsorbé augmente lorsque l'acidité de surface du carbone augmente.

En plus du changement de propriétés électrochimiques aux potentiels négatifs, nous observons également très clairement une augmentation de l'intensité du courant du couple d'oxydo-réduction situé à ± 300/400 mV *vs.* Ag/AgCl après oxydation (figure 3-8).

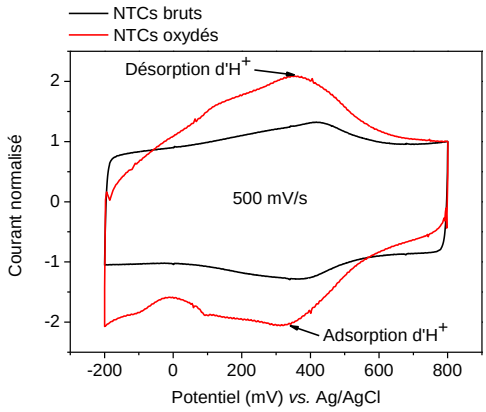


Figure 3-8. Voltampérogrammes normalisés des dépôts de nanotubes de carbone bruts et oxydés.

Ce second couple provient de l'adsorption/désorption réversible des protons ayant lieu aux groupes carboxyliques attachés aux nanotubes de carbone, selon la réaction suivante [10, 20, 21] :

$$> C - OH \underset{H^+ + e^-}{\rightleftharpoons} > C = O \underset{H^+ + e^-}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} > COOH \qquad (3\text{-}5)$$

Ce phénomène est une caractéristique du comportement pseudo-capacitif. En ajoutant des groupes carboxyliques aux nanotubes de carbone, nous avons donc ajouté une capacité faradique de surface à la capacité de double couche électrochimique des nanotubes de carbone.

Afin d'étudier l'effet de la fonctionnalisation sur le comportement capacitif des dépôts de nanotubes de carbone, nous avons utilisé, en configuration trois électrodes, la spectroscopie d'impédance électrochimique à différents potentiels. Les mesures d'impédance ont été effectuées aux valeurs indiquées sur le voltampérogramme de la figure 3-9 :

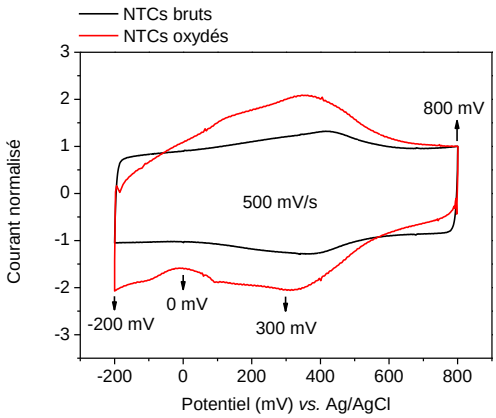


Figure 3-9. Choix des valeurs de potentiel pour l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les diagrammes de Nyquist correspondant sont présentés sur la figure 3-10. A -200 mV *vs.* Ag/AgCl, à faible fréquence, les nanotubes de carbone bruts sont caractérisés par un comportement capacitif alors que les nanotubes de carbone oxydés possèdent un comportement résistif provenant de la réduction irréversible de l'eau :

$$H_2O + e^- \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + OH^- \qquad (3\text{-}6)$$

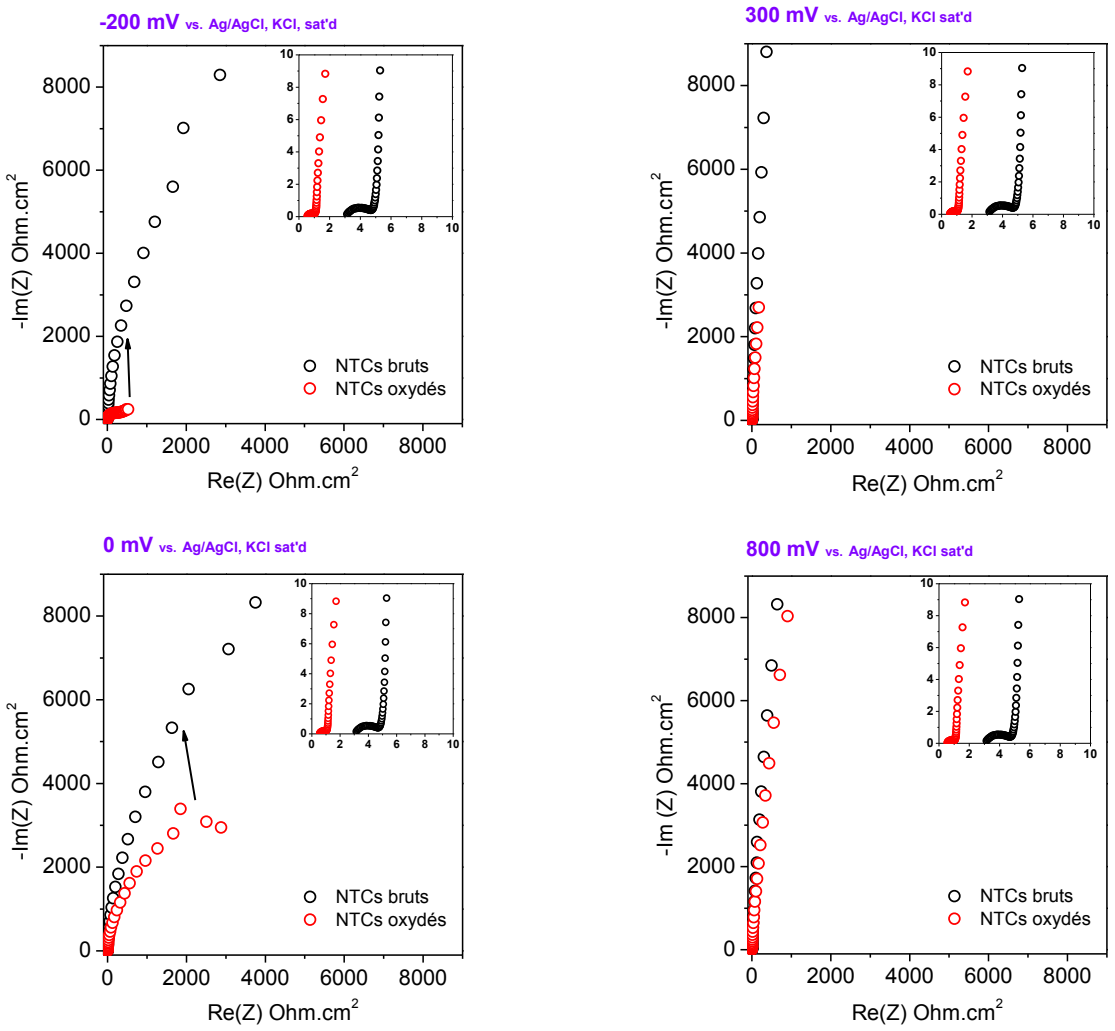


Figure 3-10. Diagrammes de Nyquist de dépôts de nanotubes de carbone bruts et oxydés en milieu H_2SO_4 0,5 M à différents potentiels, dans une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

Les groupements carboxyliques ont, dans ce cas, un effet catalytique à la réaction de décomposition de l'eau [10].

A 0 mV *vs.* Ag/AgCl, à faible fréquence, le diagramme de Nyquist de ces deux matériaux présente un comportement intermédiaire entre le comportement capacitif et le comportement résistif.

A +300 mV *vs.* Ag/AgCl, les spectres d'impédance des deux dépôts possèdent un bon comportement capacitif avec une ligne quasiment verticale à faible fréquence. L'impédance des nanotubes de carbone oxydés est plus faible que celle des nanotubes de carbone non oxydés en raison de la contribution pseudo-capacitive des groupements fonctionnels.

A +800 mV *vs.* Ag/AgCl, seule la capacité de double couche demeure. Aucune différence sur le diagramme n'est donc observée entre les nanotubes oxydés et non oxydés.

Concernant les résistances internes des dépôts sur la partie haute fréquence des diagrammes de Nyquist, elles ne dépendent pas des potentiels où les mesures sont réalisées. Ces résistances dépendent uniquement de la structure chimique de l'électrode de travail. Tous les diagrammes de Nyquist effectués aux différents potentiels présentent une seule et même valeur de résistance interne (5 $\Omega.cm^2$ pour les nanotubes de carbone bruts et 1 $\Omega.cm^2$ pour les nanotubes de carbone oxydés). L'explication de cette diminution est rapportée dans la littérature [12]. La présence de groupements carboxyliques dans la structure des nanotubes de carbone augmente la densité d'électrons à la surface de l'électrode, ce qui favorise le déplacement de charges à l'interface électrode/électrolyte et augmente la conductivité électronique du matériau.

La fonctionnalisation de nanotubes de carbone par acide nitrique a permis d'augmenter la capacité apparente du matériau. En attachant des groupements carboxyliques à la structure de nanotubes de carbone, un comportement pseudo-capacitif supplémentaire a été ajouté au comportement capacitif de la double couche électrochimique. La fonctionnalisation a également modifié les propriétés électrochimiques du matériau sur la gamme de potentiel négative par la présence d'un pic de stockage d'hydrogène à -100 mV *vs.* Ag/AgCl. Ce stockage d'hydrogène contribue aussi à la capacité totale du matériau et peut être prometteur en tant qu'électrode négative d'un système hybride.

III.2. Performance des micro-dispositifs

III.2.1 Protocole utilisé pour la micro-fabrication

Comme pour l'oxyde de ruthénium, le procédé de double lift-off a été utilisé pour réaliser des micro-supercondensateurs interdigités à base de nanotubes de carbone oxydés avec de fortes résolutions, avec un temps de dépôt électrophorétique fixé à 40 s. Ce temps permet d'obtenir un dépôt assez homogène en termes d'épaisseur, de tenue de la résine dans le bain électrophorétique et d'absence de dépôts dans l'interespace de 10 µm séparant les électrodes. Ce très faible interespace laisse entrevoir des très bonnes performances en termes de puissance.

Les micro-dispositifs obtenus ont été caractérisés dans différents électrolytes et leurs performances évaluées.

III.2.2. Caractérisations électrochimiques en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré

La figure 3-11 présente un micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace à base de nanotubes de carbone oxydés. Le matériau actif recouvre quasiment toute la surface du collecteur de courant, et aucun dépôt n'est visible dans l'interespace séparant les doigts adjacents.

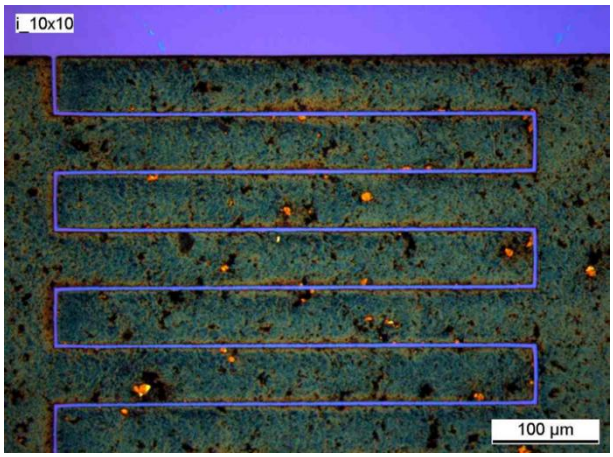


Figure 3-11. Image d'un micro-supercondensateur à base de NTCs oxydés de 10 µm d'interespace.

Ce micro-dispositif a été caractérisé en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré en configuration deux électrodes. La figure 3-12 montre le diagramme Nyquist, entre 100 kHz et 10 mHz, de ce micro-dispositif à base de nanotubes de carbone oxydés. La ligne verticale du diagramme caractérise un comportement typique capacitif. Cette ligne verticale à faible fréquence indique également l'absence du court-circuit. A haute fréquence, nous constatons une résistance distribuée de charge négligeable (du fait de la faible épaisseur du matériau actif) et une faible résistance série équivalente (0,16 $\Omega.cm^2$).

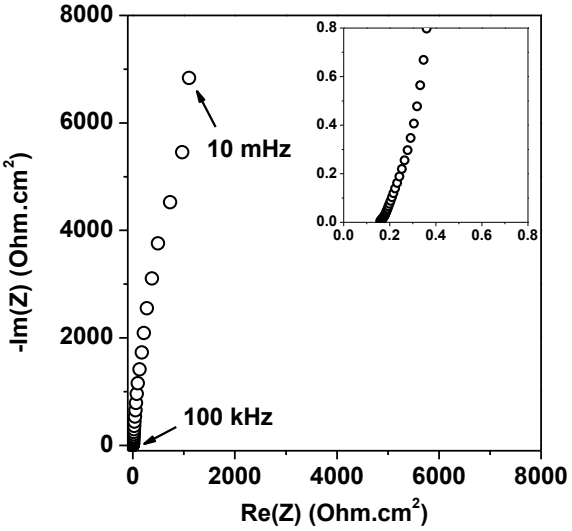


Figure 3-12. Diagramme de Nyquist d'un micro-supercondensateur à base de nanotubes de carbone oxydés de 10 µm d'interespace en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré.

Des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés dans une solution de H_2SO_4 0,5 M désaéré afin d'évaluer les performances du micro-dispositif (figure 3-13). Ce micro-supercondensateur possède des voltampérogrammes symétriques et rectangulaires caractérisant la capacité à double douche électrochimique et la pseudo-capacité du matériau. La capacité spécifique est d'environ 0,6 mF/cm^2 à 50 mV/s.

Afin de caractériser la puissance de ce micro-dispositif, le composant a été testé avec de très fortes vitesses de balayage avec un générateur de rampe analogique. Remarquablement, le comportement capacitif a été maintenu à des vitesses de balayage atteignant 1 000 V/s (figure 3-13), avec un courant de décharge linéaire en fonction de la vitesse de balayage (figure 3-14). De telles valeurs ont également été reportées par d'autres équipes de recherche [22-24], et proviennent essentiellement de la faible constante de temps caractérisant les micro-supercondensateurs [25].

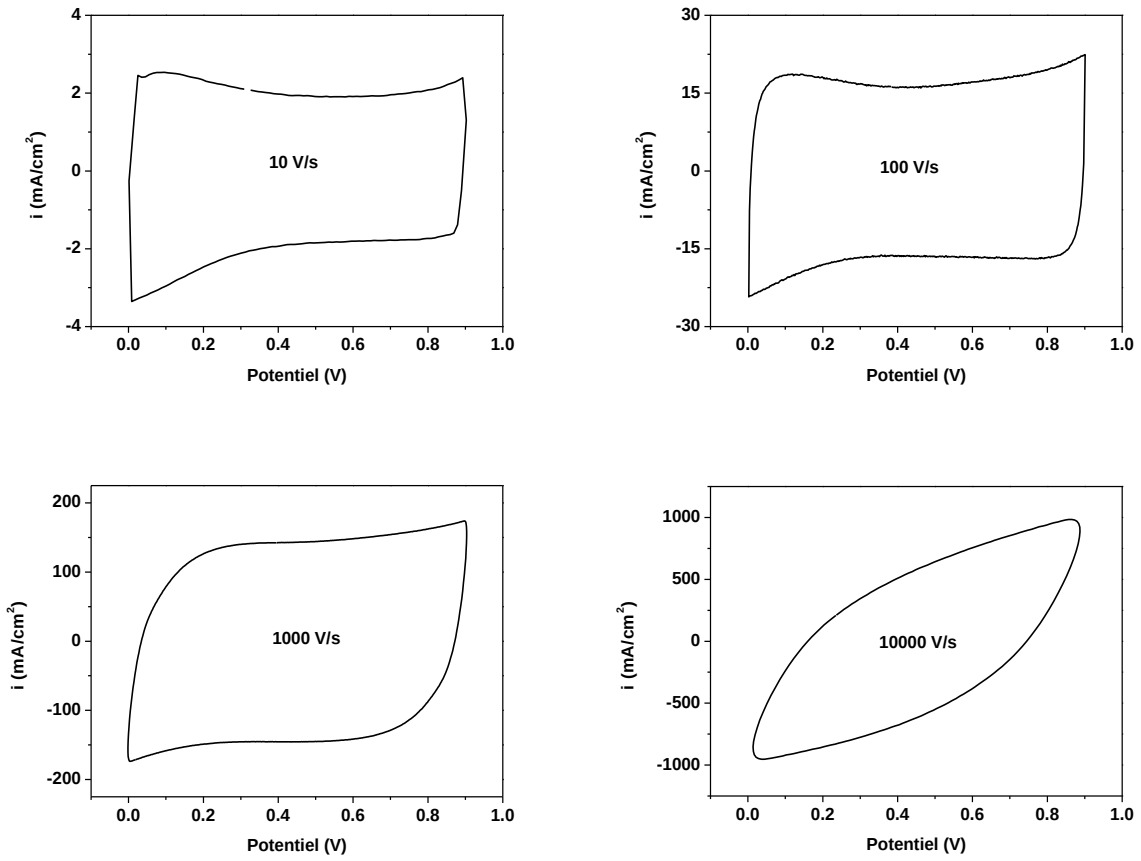


Figure 3-13. Caractérisations par voltampérométrie cyclique d'un micro-supercondensateur à base de nanotubes de carbone oxydés de 10 µm de résolution en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré.

a) b)

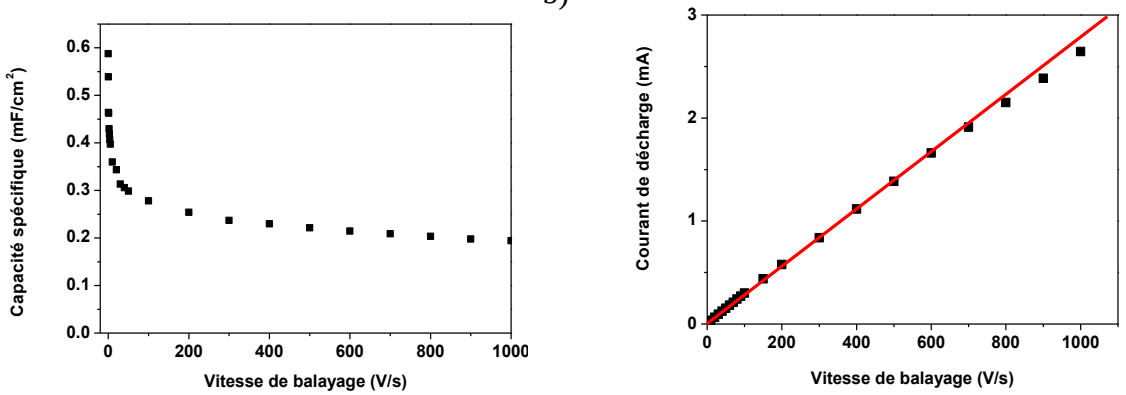


Figure 3-14. Evolution a) de la capacité spécifique, b) du courant de décharge en fonction de la vitesse de balayage.

La durée de vie du micro-dispositif a enfin été étudiée. Les voltampérogrammes ont été enregistrés à 1 V/s pour 30 000 cycles. L'augmentation de la capacité spécifique observée

après 30 000 cycles de charge/décharge (figure 3-15) provient probablement d'une amélioration de l'imprégnation de l'électrolyte au sein du matériau durant le cyclage.

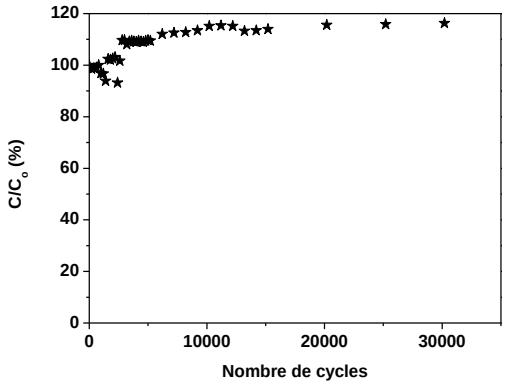


Figure 3-15. Durée de vie du micro-supercondensateur à base de NTCs oxydés de 10 µm d'interespace dans H_2SO_4 0,5 M.

Ce micro-dispositif possède de très bonnes performances en milieu H_2SO_4 0,5 M. Cependant, comme dans le cas de l'oxyde de ruthénium, l'utilisation d'un électrolyte liquide pose des défis en termes d'encapsulation du composant final. Pour cette raison, nous avons étudié ses performances dans un électrolyte sous forme de gel.

III.2.3. Caractérisations électrochimiques dans un électrolyte gélifié

L'utilisation d'électrolytes liquides constitue pour l'heure le principal verrou technologique à la réalisation de composants fonctionnels. L'encapsulation hermétique d'un électrolyte liquide peut présenter en effet de nombreuses difficultés, alors qu'un composant utilisant un électrolyte solide ou gélifié sera fonctionnel à la fin du procédé.

Nous avons donc testé dans cette partie les performances du micro-dispositif dans un électrolyte gélifié. L'électrolyte sous forme de gel polymère sélectionné pour cette étude est un électrolyte à base d'alcool polyvinylique. La composition de l'électrolyte est maintenue à 14,4% de SiWA, 1,9% de H_3PO_4, 1,7% PVA et 82% d'eau déionisée (pourcentages en masse). La synthèse de cet électrolyte a été décrite dans le chapitre II, paragraphe IV.3.1. La figure 3-16 présente les diagrammes de Nyquist d'un micro-dispositif de 10 µm de résolution dans différents électrolytes. Dans tous les cas, des lignes verticales aux faibles fréquences sont observées, caractérisant un comportement capacitif. Aux hautes fréquences, les spectres présentent les résistances série équivalentes. La différence de R_s est liée à la différence de

conductivité ionique des électrolytes. Comme la conductivité ionique de l'acide sulfurique est environ un ordre grandeur plus élevée que celle de l'électrolyte gélifié, la résistance interne du micro-dispositif dans l'électrolyte polymère est un peu plus élevée (0,57 Ω.cm^2 et 0,17 Ω.cm^2, respectivement).

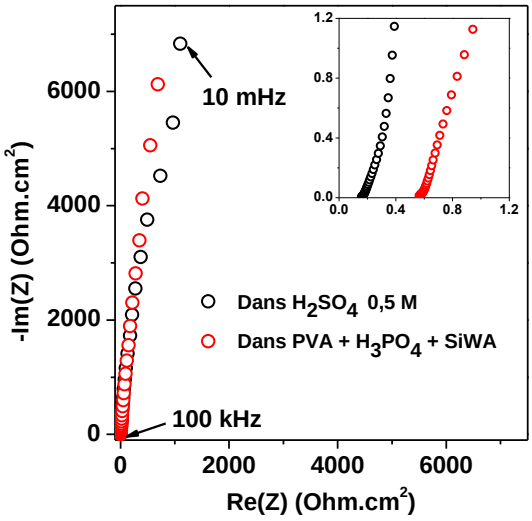


Figure 3-16. Diagrammes de Nyquist d'un micro-supercondensateur de 10 µm d'interespace obtenus dans les différents électrolytes.

Afin d'étudier la performance du micro-dispositif en charge/décharge, des voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à 1 V/s sur une fenêtre de potentiel de 0,9 V (figure 3-17). Les deux voltampérogrammes présentent une forme symétrique et rectangulaire, caractérisant un bon comportement capacitif quel que soit l'électrolyte utilisé. Nous trouvons que la capacité spécifique dans l'électrolyte polymère est supérieure à celle de l'électrolyte aqueux. Cette différence de capacité provient probablement de la différence du nombre de protons dans l'électrolyte. L'échange réversible de protons de l'acide silicotungstique a lieu aux groupements carboxyliques selon l'équation [26]:

$$SiW_{12}O_{40}^{4-} + ze^- + zH^+ \leftrightarrow H_zSiW_{12}O_{40}^{4-} \qquad (3\text{-}7)$$

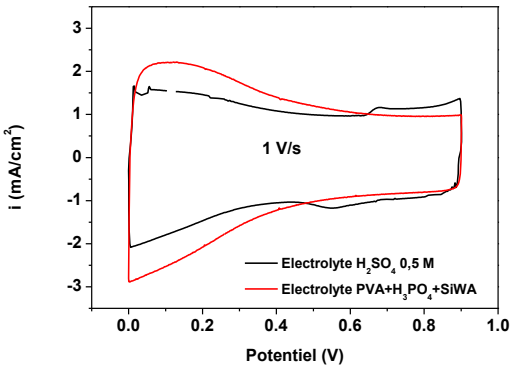


Figure 3-17. Voltampérogrammes cycliques d'un micro-supercondensateur de 10 µm de résolution obtenus dans différents électrolytes.

En conclusion, l'électrolyte polymère dopé par l'acide silicotungstique est un choix raisonnable pour la réalisation de micro-supercondensateurs solides. De plus, cet électrolyte permet également d'augmenter la capacité de nanotubes de carbone oxydés du fait de sa structure particulière.

Cependant, afin de maintenir une bonne résolution, le temps de dépôt sur le micro-dispositif a été limité à 40 s, limitant de fait la quantité de dépôt et la capacité spécifique. Afin d'augmenter la capacité du dispositif, nous avons essayé de déposer un matériau de forte capacité (comme le RuO_2) sur des micro-dispositifs à base de nanotubes de carbone oxydés.

III.2.4. Structuration de l'électrode

Les premiers essais de dépôt de RuO_2 sur des nanotubes de carbone oxydés ont été réalisés. La technique utilisée est la voltampérométrie cyclique en utilisant un bain de dépôt à base de $RuCl_3$. Les conditions de dépôt ont été décrites dans le paragraphe II.2.2.1 du chapitre II. Après quelques cyclages, nous avons constaté un fort décollement du dépôt de nanotubes de carbone oxydés du fait de la faible liaison du dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone oxydés avec le collecteur de courant en or. L'idée de déposer un matériau de forte capacité sur les nanotubes de carbone oxydés n'a donc pas été validée. Nous avons donc utilisé un autre substrat carboné nanostructuré. Cette étude est l'objet du prochain chapitre.

IV. Conclusions et Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons réussi à élaborer un micro-supercondensateur à forte résolution à base de nanotubes de carbone oxydés. L'oxydation de nanotubes de carbone a permis, d'une part, d'augmenter la capacité apparente du matériau en ajoutant un comportement pseudo-capacitif à la capacité de double couche électrochimique des nanotubes de carbone et, d'autre part, de contribuer à disperser ce matériau dans un solvant polaire, étape indispensable pour la technique de dépôt électrophorétique. La combinaison entre la technique électrophorétique et le procédé lift-off a permis d'obtenir un micro-supercondensateur à très forte résolution. Le micro-dispositif obtenu possède une très forte puissance instantanée (avec une capacité de balayage dépassant les 1 000 V/s) et une très grande stabilité électrochimique (jusqu'à 30 000 cycles de charge/décharge) en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré. La performance dans l'électrolyte polymère a également révélé une capacité spécifique plus élevée que celle de l'électrolyte liquide. L'utilisation de cet électrolyte solide est une voie prometteuse pour réaliser un micro-composant final fonctionnel.

Références

1. Peigney, A., et al., *Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes.* Carbon, 2001. **39**(4): p. 507-514.
2. Talapatra, S., et al., *Direct growth of aligned carbon nanotubes on bulk metals.* Nat Nanotechnol, 2006. **1**(2): p. 112-6.
3. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons.* Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
4. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors.* Nature materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
5. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors.* 1999.
6. Wang, Z., et al., *The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions.* Carbon, 2009. **47**(1): p. 73-79.
7. Peng, X., et al., *Aqueous stability of oxidized carbon nanotubes and the precipitation by salts.* J Hazard Mater, 2009. **165**(1-3): p. 1239-42.
8. Nian, Y.-R. and H. Teng, *Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **540**: p. 119-127.
9. Hung, T.-C., et al., *Quantitative limitation of active site and characteristics of chemical oxidized well-aligned carbon nanotubes.* Thin Solid Films, 2008. **516**(16): p. 5236-5240.
10. Oda, H., et al., *Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1510-1516.
11. Nian, Y.-R. and H. Teng, *Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance.* Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(8): p. A1008.
12. Li, L.-x. and F. Li, *The effect of carbonyl, carboxyl and hydroxyl groups on the capacitance of carbon nanotubes.* New Carbon Materials, 2011. **26**(3): p. 224-228.

13. Cañete-Rosales, P., et al., *Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties.* Electrochimica Acta, 2012. **62**: p. 163-171.
14. Lombardi, I., et al., *Electrochemical Characterization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(5): p. A115.
15. Wang, Y., et al., *Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes.* International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(3): p. 1437-1443.
16. Lee, S.-Y. and S.-J. Park, *Influence of the pore size in multi-walled carbon nanotubes on the hydrogen storage behaviors.* Journal of Solid State Chemistry, 2012. **194**: p. 307-312.
17. Qu, D., *Mechanism for electrochemical hydrogen insertion in carbonaceous materials.* Journal of Power Sources, 2008. **179**(1): p. 310-316.
18. Lu, M., F. Beguin, and E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*. 2013: John Wiley & Sons.
19. Agarwal, R.K., et al., *Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage.* Carbon, 1987. **25**(2): p. 219-226.
20. Fan, X., et al., *Reversible redox reaction on the oxygen-containing functional groups of an electrochemically modified graphite electrode for the pseudo-capacitance.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(46): p. 18753.
21. Dinh, T., et al. *High resolution electrochemical micro-capacitors based on oxidized multi-walled carbon nanotubes*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. IOP Publishing.
22. Pech, D., et al., *Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon.* Nat Nanotechnol, 2010. **5**(9): p. 651-4.
23. Sheng, K., et al., *Ultrahigh-rate supercapacitors based on eletrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering.* Sci Rep, 2012. **2**: p. 247.
24. Liu, W.-W., et al., *Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots.* Advanced Functional Materials, 2013. **23**(33): p. 4111-4122.
25. Dinh, T.M., et al., *High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(20): p. 7170-7174.
26. Karwowska, B. and P.J. Kulesza, *Solid state electrochemical characterization of tungsten oxides and related heteropoly-12-tungstic acid single crystals.* Electroanalysis, 1995. **7**(11): p. 1005-1009.

Chapitre 4. Micro-supercondensateurs à base de nanomurs de carbone

I. Introduction

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, les supercondensateurs peuvent stocker les charges soit *via* la double couche électrochimique (capacité à double couche électrochimique), soit *via* les réactions d'oxydo-réduction (pseudo-capacité). Ces deux mécanismes peuvent se produire simultanément au sein d'une même électrode 'hybride' pour constituer un supercondensateur symétrique. Des matériaux pseudo-capacitifs peuvent par exemple être déposés sur certains matériaux carbonés conduisant à une hybridation à l'échelle de l'électrode. Cela permet de combiner au sein d'une même électrode les avantages du matériau capacitif carboné (structure poreuse, surface spécifique et conductivité électrique élevées) aux fortes capacités du matériau pseudo-capacitif.

Nous avons vu que l'oxyde de ruthénium hydraté ($hRuO_2$) possédait les meilleures capacités spécifiques [1], et que son utilisation était tout à fait adaptée dans le cas des micro-supercondensateurs.

Les carbones nanostructurés sont également des matériaux de choix pour les supercondensateurs du fait de leurs grandes surfaces actives et leurs bonnes conductivités électroniques. Ces matériaux nanostructurés peuvent être sous plusieurs formes telles que le graphène, le fullerène, les nanotubes, les nanomurs ou les nanofibres de carbone. Les nanomurs de carbone (*carbon nanowalls* ou CNWs), constitués verticalement d'une superposition de plusieurs feuilles de graphène, sont particulièrement prometteurs car ils possèdent une grande surface accessible (comprise entre 100 et 1500 m^2/g) [2], une bonne conductivité électronique [3] et une excellente stabilité chimique [4]. Les recherches sur ce matériau innovant restent cependant encore très limitées.

Nous présenterons dans ce chapitre des micro-supercondensateurs à base d'un matériau hybride constitué d'oxyde de ruthénium hydraté déposé sur des nanomurs de carbone. Les propriétés physico-chimiques et électrochimique de ce nouveau matériau hybride et nanostructuré seront présentées et comparées à celles des matériaux le constituant ($hRuO_2$ ou CNWs seuls). Les performances d'un prototype de micro-supercondensateur en configuration empilée seront également présentées.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Gheorghe Dinescu, Leona Cristina Nistor, et Vizireanu Sorin, à l'Institut National du Laser, Plasma et Physique de Radiation et à l'Institut National de la Physique des Matériaux (*National Institute for Laser, Plasma and*

Radiation Physics NILPRP, et *National Institute for Materials Physics NIMP)* Magurele, Bucharest, Roumanie.

II. Synthèse et caractérisations physico-chimiques du matériau d'électrode

II .1. Synthèse des matériaux d'électrode

Les substrats utilisés pour les dépôts de nanomurs de carbone ont été préparés selon les étapes suivantes : un film isolant de 80 nm de Si_3N_4 a été premièrement déposé sur une plaquette de silicium 4 pouces. Le collecteur de courant en Cr (40 nm) / Pt (200 nm) est ensuite déposé par évaporation (la couche mince de chrome jouant le rôle de couche d'accroche), et découpé en plusieurs lamelles de 9,7 x 27 mm avant la réalisation des dépôts de la matière active.

Tous les dépôts de nanomurs de carbone ont été réalisés à l'Institut National du Laser, Plasma et Physique de Radiation. Les nanomurs de carbone ont été déposés sur les collecteurs de courant en Cr / Pt par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio-fréquence, sous une atmosphère d'argon Ar (1400 sccm), d'hydrogène H_2 (25 sccm) et d'acétylène C_2H_2 (1 sccm) [5]. La puissance du plasma est de 400 W. Les nanomurs de carbone se forment et croissent sur le substrat chauffé à 700 °C sous une pression de 1,3 mbar.

Des dépôts d'oxyde de ruthénium hydraté ont, par la suite, été réalisés sur les CNWs par la technique de voltampérométrie cyclique décrite dans le chapitre II.

Afin d'obtenir une grande quantité du $hRuO_2$, le pH du bain de dépôt a été ajusté à 2,5. Le nombre de cycles a été varié de 50 à 250. Tous les dépôts ont été recuits sous air à 150°C pendant 1h.

Un dispositif empilé a été préparé par l'empilement de deux électrodes symétriques de CNWs (12 µm) / $hRuO_2$ en utilisant un électrolyte polymère solide à base de PVA-H_3PO_4-SiWA (préparation décrite dans le chapitre II). Une membrane de cellulose mouillée par l'électrolyte a été utilisée comme séparateur.

La microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champs a été utilisée pour observer la morphologie et l'épaisseur des dépôts. L'observation de la composition des couches minces a été réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). La structure et les défauts des feuilles de graphène ont été analysés par spectroscopie Raman.

L'analyse MEB a été effectuée au LAAS-CNRS, le MET et la spectroscopie Raman au NILPRP.

II.2. Caractérisations physico-chimiques des matériaux d'électrode

II.2.1. Les nanomurs de carbone

L'épaisseur et la morphologie des nanomurs de carbone ont été observées par MEB. Dans un premier temps, nous avons analysé l'influence du temps de dépôt sur l'épaisseur des CNWs. L'épaisseur dépend exponentiellement du temps de dépôt (tableau 4-1).

Tableau 4-1. Evolution de l'épaisseur de CNWs en fonction du temps de dépôt.

Temps de dépôt (min.)	Epaisseur (µm)
15	0,9
30	1,5
60	5
100	12

Le dépôt de 12 µm de CNWs a été ensuite choisi pour la suite de l'étude. La figure 4-1 présente la coupe et la morphologie d'un film de nanomurs de carbone de 12 µm de hauteur. Sur la figure 4-1a, nous observons une structure orientée bien verticalement au substrat. La figure 4-1b (vue du dessus) présente une structure poreuse constituée de feuilles de carbone interconnectées. Les murs possèdent une longueur comprise entre 1 et 2 µm, pour une épaisseur de seulement 10 à 30 nm. La porosité associée rend ce matériau intéressant comme support de matériaux à forte capacité comme l'oxyde de ruthénium hydraté.

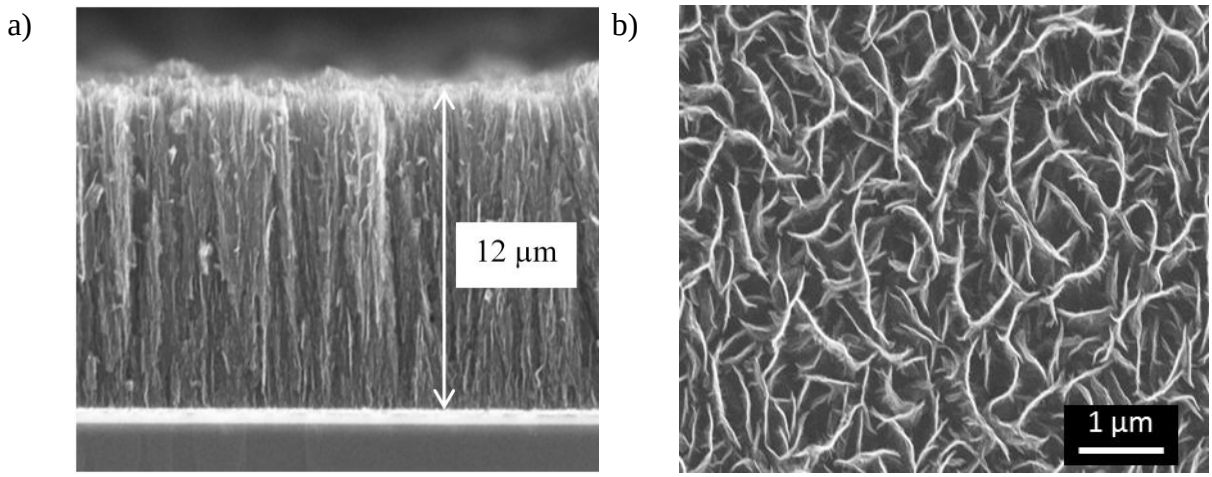


Figure 4-1. a) Epaisseur, b) morphologie d'un dépôt (100 minutes) de nanomurs de carbone.

La structure du graphène de ces feuilles est révélée sur le spectre Raman figure 4-2. Le spectre a été enregistré par un laser d'excitation d'une longueur d'onde de 532 nm, en utilisant l'appareil de Jasco ORA 7200. Les bandes D et G correspondent respectivement aux modes de vibrations tangentielles des carbones sp^2 et sp^3. Les vibrations des carbones sp^3 indiquent les défauts structuraux du matériau. Les bandes D (1345 cm^{-1}), G (1585 cm^{-1}) et D' (1609 cm^{-1}) identifiées sont caractéristiques de la structure du graphène [4].

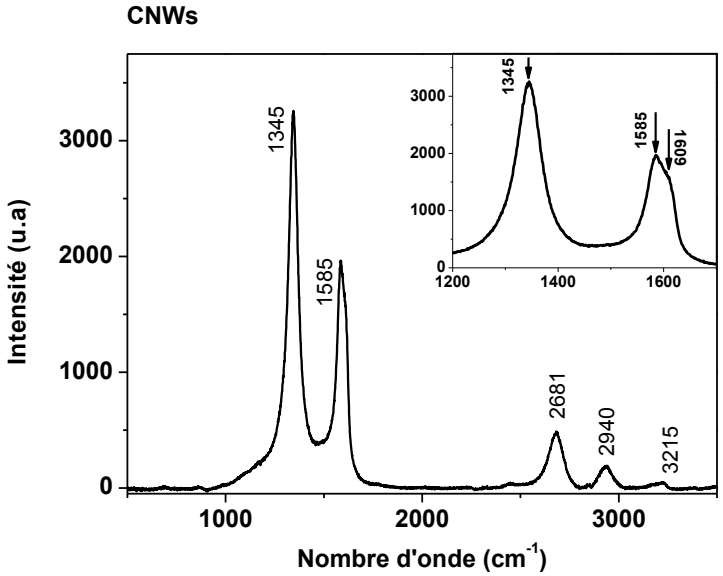


Figure 4-2. Spectre Raman d'un film de nanomurs de carbone.

II.2.2. L'oxyde de ruthénium

Les dépôts d'oxyde de ruthénium $hRuO_2$ réalisés sur les nanomurs de carbone, ont été préalablement déposés sur des substrats plans Si / SiO_2 (500 nm) / Ti (100 nm) / Au (400 nm) selon les mêmes conditions pour comparaison. Une morphologie relativement dense avec de grosses fissures est observée sur la figure 4-3a. La figure 4-3b révèle l'épaisseur d'un dépôt de $hRuO_2$ de 130 nm sur un substrat plan après 250 cycles d'électrodéposition par voltampérométrie.

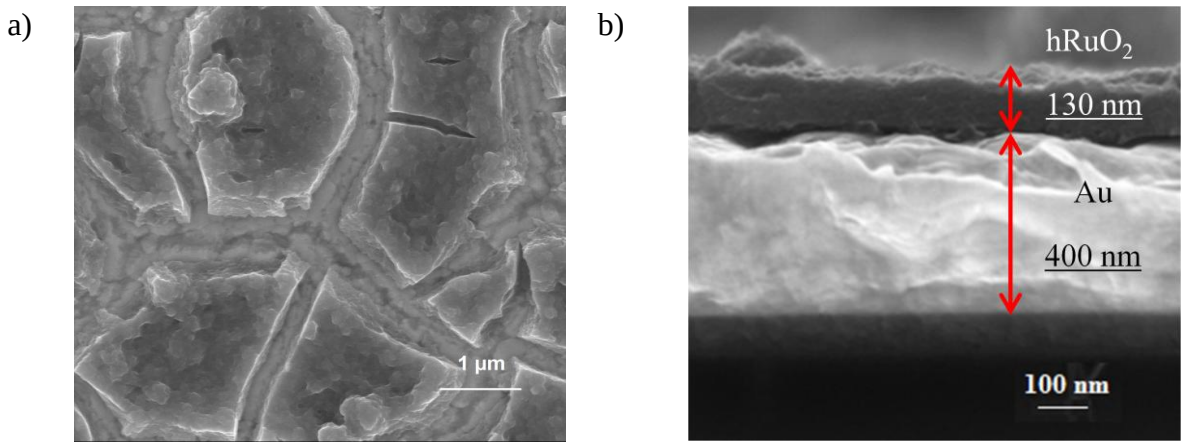


Figure 4-3. Vue du dessus (a) et tranche (b) de RuO_2 (250 cycles) sur Au plan.

La structure hydratée de l'oxyde de ruthénium est présentée sur la figure 4-4 par un décalage de l'ordre de 1 eV avec le RuO_2 cristallin (pic situé à 281,4 eV pour le $hRuO_2$ et 280,4 eV pour le RuO_2 cristallin).

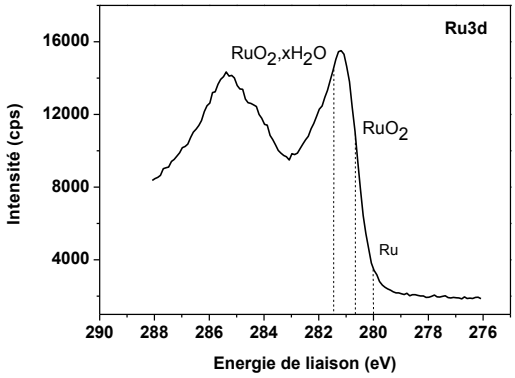


Figure 4-4. Spectre XPS du niveau de cœur Ru_{3d} d'un dépôt d'oxyde de ruthénium sur substrat plan.

II.2.3. L'oxyde de ruthénium sur nanomurs de carbone

L'oxyde de ruthénium a été électrodéposé sur des nanomurs de carbone de 12 µm d'épaisseur. Après 250 cycles de dépôt électrolytique, les nanoparticules de $hRuO_2$ s'agglomèrent. Ces agglomérats possèdent une taille moyenne d'une centaine de nanomètres et une morphologie rappelant celle du chou-fleur (figure 4-5a). La structure poreuse et la flexibilité des nanomurs de carbone permettent, d'une part, une bonne pénétration de l'électrolyte et, d'autre part, une accommodation de l'expansion volumique des particules de $hRuO_2$. Le volume important d'oxyde de ruthénium n'endommage d'ailleurs pas la connectivité entre les particules de $hRuO_2$ et les CNWs. Les nanomurs de carbone sont en effet recouverts sur une profondeur de 6-7 µm de particules d'oxyde de ruthénium hydraté $hRuO_2$ (figure 4-5b). On observe par ailleurs un étroit contact entre l'oxyde de ruthénium et les nanomurs de carbone, avec une difficile détermination de l'interface entre ceux deux matériaux.

a) b)

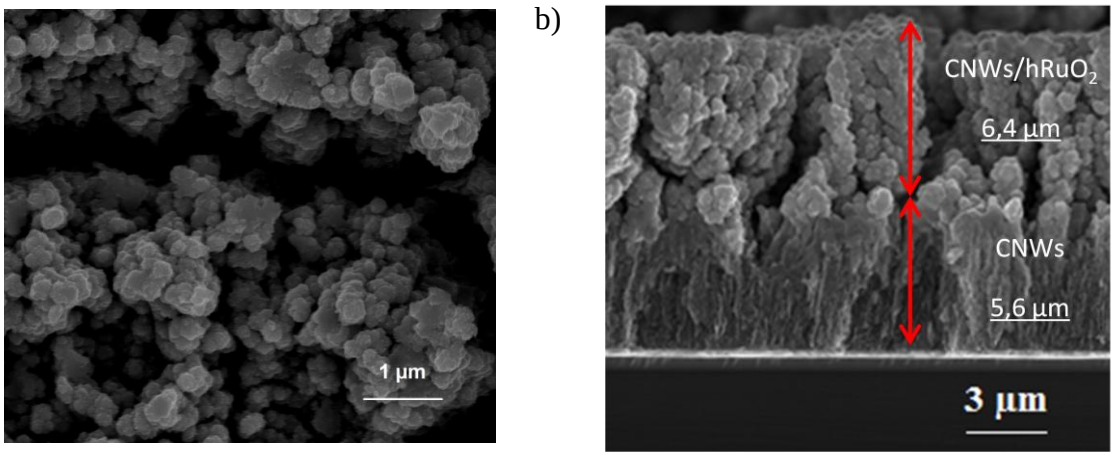


Figure 4-5. Vue du dessus (a) et tranche (b) de $hRuO_2$ déposé sur CNWs.

La figure 4-6 schématise les positions de grains de $hRuO_2$ sur les nanomurs de carbone. En réalité, les particules de $hRuO_2$ s'agglomèrent et, du fait de la flexibilité des CNWs, le $hRuO_2$ entoure les murs comme le montre la figure 4-5b. Ces agglomérats empêchent, après un certain nombre de cycles, la pénétration en profondeur de la solution de dépôt électrolytique $RuCl_3$. Avec 250 cycles, le dépôt s'arrête à une profondeur de 6-7 µm. Lorsque le nombre de cycles est supérieur à 250, la couche $hRuO_2$/ CNWs commence à se décoller.

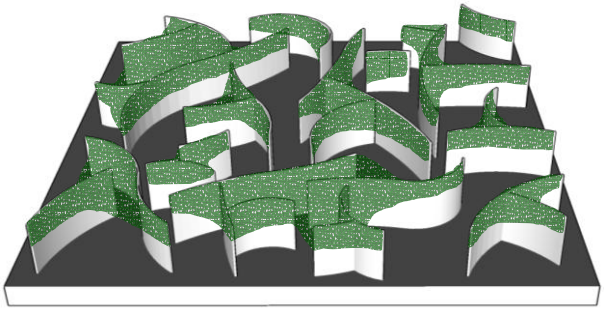


Figure 4-6. Représentation schématique de dépôts de $hRuO_2$ sur des nanomurs de carbone.

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRMET) a été utilisée afin d'observer la structure du matériau. Le dépôt a été gratté en poudre. La figure 4-7 montre la présence de nanoparticules d'oxyde de ruthénium possédant une taille comprise entre 1 et 3 nm (flèches blanches). La structure cristalline de ces particules est due à leur transformation sous le faisceau du microscope. Elle montre également les feuilles de graphène (flèches noires) composant les nanomurs de carbone.

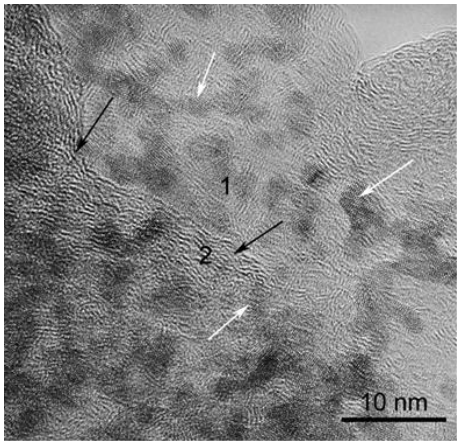


Figure 4-7. Micrographie MET d'un film de CNWs avec des nanoparticules de $hRuO_2$.

Les spectres de XPS du film de $hRuO_2$ déposé sur CNWs sont représentés figure 4-8. Il n'y a pas de pic de carbone sur ces spectres, ce qui permet de conclure que le $hRuO_2$ a recouvert toute la surface de nanomurs de carbone avec une épaisseur supérieure à 10 nm (limite d'analyse en profondeur de la technique XPS). Cette composition chimique du $hRuO_2$ sur les CNWs est similaire à celle obtenue sur l'or (chapitre II). Dans ce cas, l'oxyde de ruthénium est également hydraté, ce qui favorise la diffusion des protons et donc augmente la capacité spécifique du matériau.

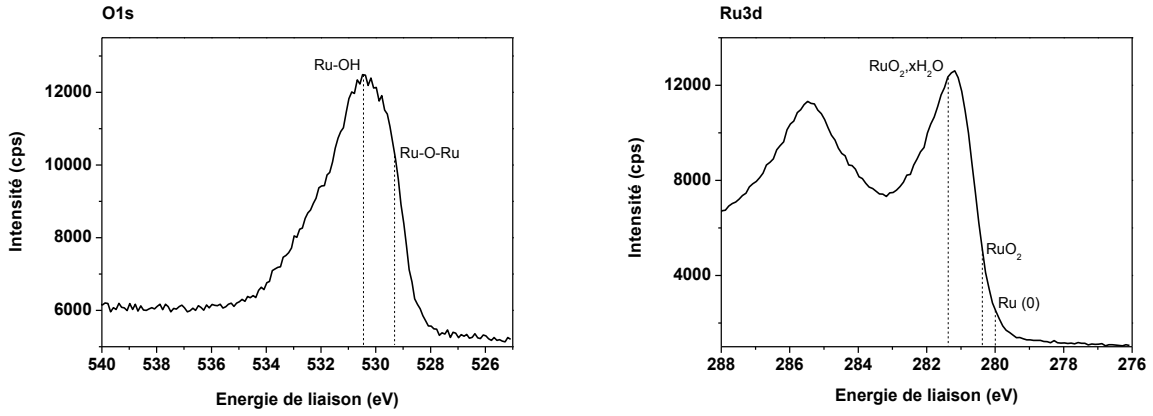
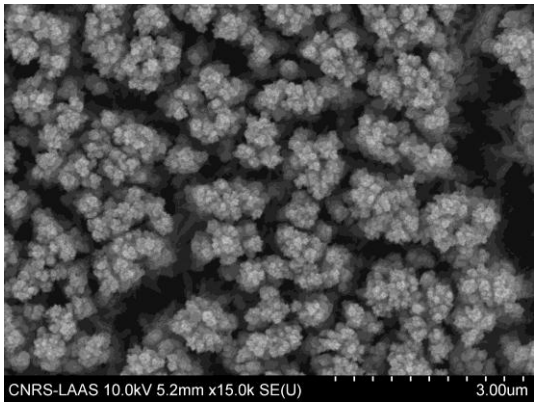


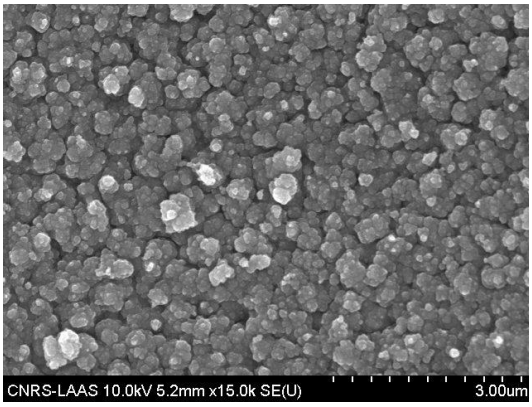
Figure 4-8. Spectres XPS des niveaux de cœur O_{1s} et Ru_{3d} d'un dépôt de $hRuO_2$ (250 cycles) sur CNWs (12 µm).

L'évolution de la morphologie du $hRuO_2$ déposé sur les nanomurs de carbone est présentée sur la figure 4-9. Après 50 cycles (figure 4-9a), l'oxyde de ruthénium hydraté est constitué de particules de petites tailles qui commencent à s'agglomérer pour former une morphologie poreuse en "chou-fleur". La forme verticale des nanomurs de carbone est ainsi modifiée du fait, d'une part, de la force d'agglomération des nanoparticules de $hRuO_2$ et, d'autre part, de la flexibilité des murs de carbone. Après 100 cycles, l'oxyde de ruthénium à la surface du substrat se densifie, la structure est donc moins poreuse et les particules plus grosses (figure 4-9b). Lorsque le nombre de cycles atteint 250, l'importante force d'agglomération crée des fissures (figure 4-9c). Ces dernières permettent d'obtenir une très grande surface active d'oxyde de ruthénium, contribuant à la brusque augmentation de la capacité spécifique du matériau.

a)



b)



c)

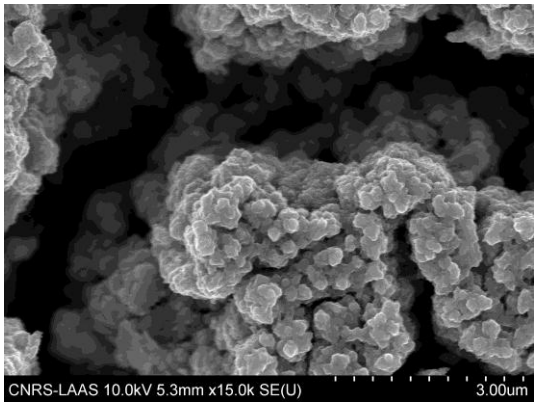


Figure 4-9. Clichés MEB des dépôts électrolytiques de $hRuO_2$ sur des nanomurs de carbone de 12 µm d'épaisseur, a) 50 cycles, b) 100 cycles, c) 250 cycles d'électrodéposition.

Le comportement électrochimique des électrodes a par la suite été caractérisé en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré. Les performances de ces différents matériaux ont été comparées entre elles.

III. Caractérisation électrochimique du matériau d'électrode

III.1. Les nanomurs de carbone

Au commencement du projet, nous avons réalisé des dépôts de nanomurs de carbone de différentes épaisseurs afin de sélectionner celle ayant la meilleure capacité pour la réalisation d'un matériau hybride. Une série de CNWs déposés sur des plaquettes 4 pouces de silicium a été réalisée en variant le temps de dépôt. La figure 4-10 représente l'évolution de la capacité

spécifique des dépôts de nanomurs de carbone en fonction de la vitesse de balayage. La meilleure capacité (5,7 mF/cm^2) a été obtenue pour le CNW le plus épais (12 µm).

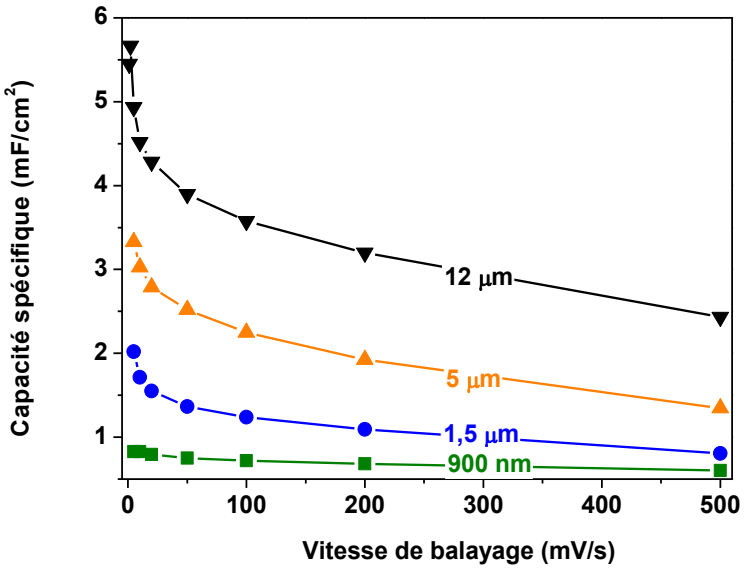


Figure 4-10. Evolution de la capacité spécifique de nanomurs de carbone en fonction de la vitesse de balayage.

III.2. Matériaux hybrides $hRuO_2$/ CNWs

Les dépôts de $hRuO_2$ ont été réalisés par voltampérométrie cyclique (CV) sur des CNWs de 12 µm d'épaisseur, et sur un substrat d'or pour comparaison. L'influence du nombre de cycles d'électrodéposition sur la capacité spécifique de l'électrode a été analysée.

L'oxyde de ruthénium hydraté déposé sur l'or possède une capacité spécifique de l'ordre de 75 mF/cm^2 après 250 cycles, alors qu'une capacité surprenante de 1094 mF/cm^2 (à 2 mV/s en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré) a été obtenue pour le même matériau déposé sur les CNWs (figure 4-11).

La figure 4-12 montre le voltampérogramme cyclique correspondant (nanomurs de carbone avant et après dépôt électrolytique de 250 cycles de $hRuO_2$) en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré à 2 mV/s, sur une fenêtre de potentiel allant de 100 à 950 mV *vs.* Ag/AgCl. Nous constatons une nette augmentation de l'intensité du courant avec la présence de $hRuO_2$ sur les CNWs. La capacité spécifique d'un dépôt de CNWs est de 5,7 mF/cm^2, alors qu'avec la présence du $hRuO_2$, elle atteint une valeur de 1094 mF/cm^2. La contribution principale à cette brusque

augmentation de capacité est la quantité importante de $hRuO_2$ déposé électrochimiquement sur les nanomurs de carbone. Le pic d'oxydo-réduction réversible de l'oxyde de ruthénium qui se situe à 300 mV / 400 mV *vs.* Ag/AgCl, est également observé sur le voltampérogramme (en rouge) de la figure 4-12.

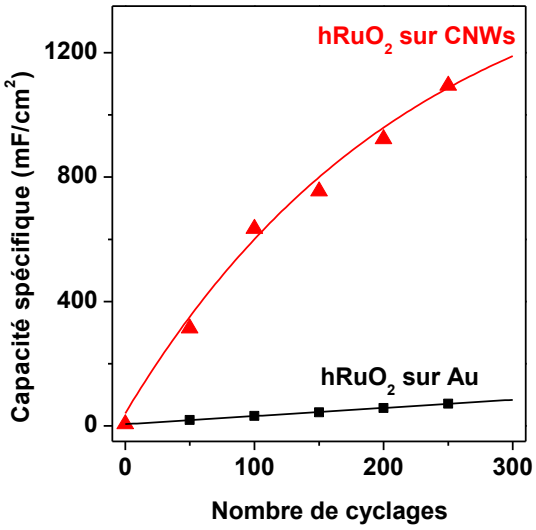


Figure 4-11. Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de CV. (valeurs obtenues à 2 mV/s en milieu H_2SO_4 0,5 M désaéré)

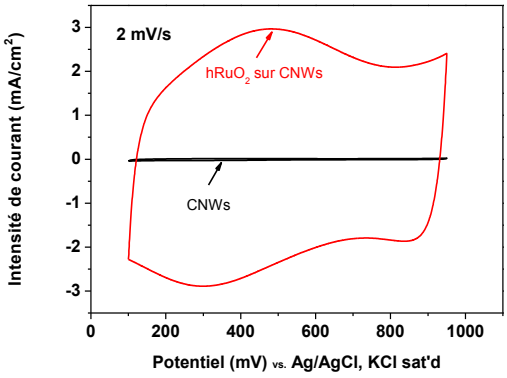


Figure 4-12. Voltampérogrammes cycliques des nanomurs de carbone avant (en noir) et après (en rouge) dépôt d'oxyde de ruthénium hydraté (250 cycles).

Pour comparaison, une étude bibliographique a été réalisée (figure 4-13). La capacité spécifique du $hRuO_2$/ CNWs obtenue dans notre étude est de plusieurs ordres de grandeurs

plus élevée que celle des électrodes de la plupart des micro-supercondensateurs rapportée dans la littérature [6-14].

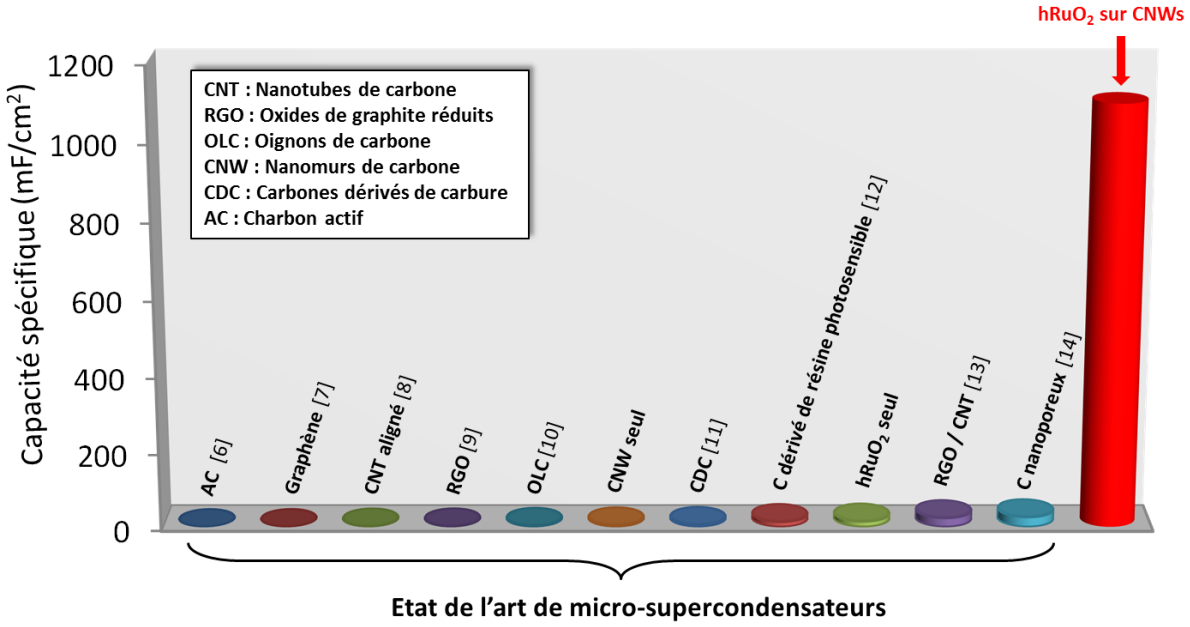


Figure 4-13. Comparaison de la capacité spécifique du $hRuO_2$/ CNWs avec celle des électrodes des micro-supercondensateurs rapportées dans la littérature.

La figure 4-14 montre l'évolution du courant de décharge en fonction de la vitesse de balayage. Une évolution linéaire est obtenue, indiquant un comportement capacitif du matériau d'électrode.

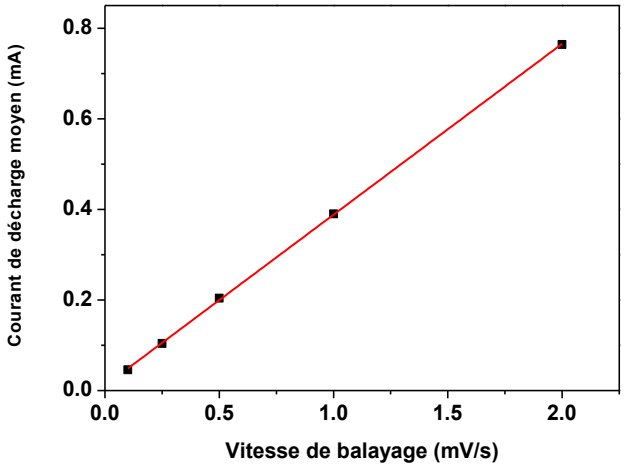


Figure 4-14. Evolution du courant de décharge en fonction de la vitesse de balayage d'une électrode de $hRuO_2$ (250 cycles) sur CNWs (12 µm).

La dépendence de la charge (calculée sur les voltampérogrammes cycliques) en fonction de la vitesse de balayage υ permet de quantifier l'accessibilité de l'électrolyte au sein de l'électrode [15]. Cette étude a été réalisée sur des électrodes de même surface spécifique et sur une même fenêtre de potentiel. Cette charge est ainsi directement reliée à la capacité spécifique de l'électrode C. La 'capacité externe' (Co), liée à la surface active la plus accessible, est obtenue par extra-polation de l'équation : $C = f(\upsilon^{-1/2})$ quand $\upsilon \rightarrow \infty$, comme le montre la figure 4-15a. La 'capacité totale' (Ct) est, quant à elle, évaluée par extra-polation de l'équation $C^{-1} = f(\upsilon^{1/2})$ quand $\upsilon \rightarrow 0$, comme le montre la figure 4-15b. La 'capacité externe' (Co) atteint une valeur de 1005 mF/cm^2 pour une capacité totale (C_t) de 1239 mF/cm^2 (figure 4-15). Cette valeur est trois ordres de grandeurs plus élevée que les valeurs trouvées pour les micro-supercondensateurs à base de graphène dans la littérature (estimée à 0,3 mF/cm^2 pour l'électrode [6]). Cette valeur est également beaucoup plus élevée que celle obtenue pour des micro-supercondensateurs à base d'autres matériaux avancés [11-14, 16].

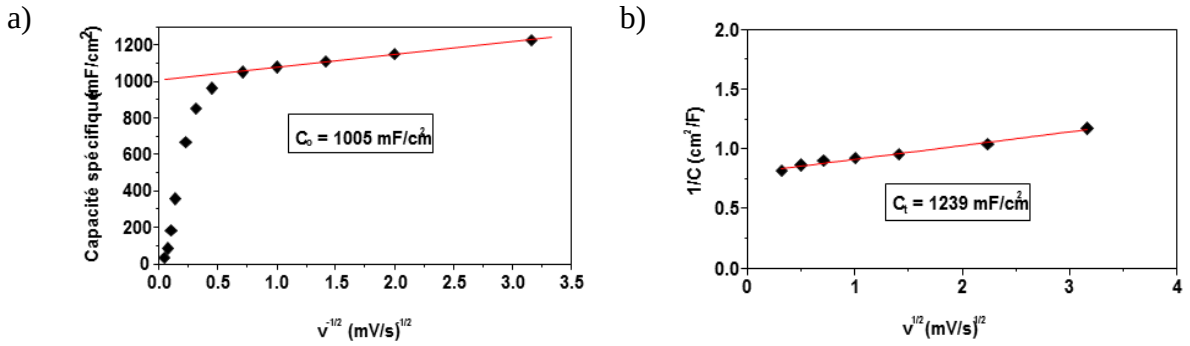


Figure 4-15. Capacité C en fonction de différentes vitesses de balayage v. a) charge externe (C_o) et b) charge totale (C_t) du $hRuO_2$ déposé sur CNWs.

Les mêmes calculs ont été réalisés pour le $hRuO_2$ déposé sur un substrat plan en or (figure 4-16). Le rapport de la charge externe sur la charge totale du matériau (C_o/C_t) est de 71 % pour l'oxyde de ruthénium déposé sur l'or, alors qu'il atteint la valeur de 81 % pour le $hRuO_2$ déposé sur les CNWs. Ces valeurs indiquent une charge au sein du $hRuO_2$/ CNWs facilement et rapidement accessible.

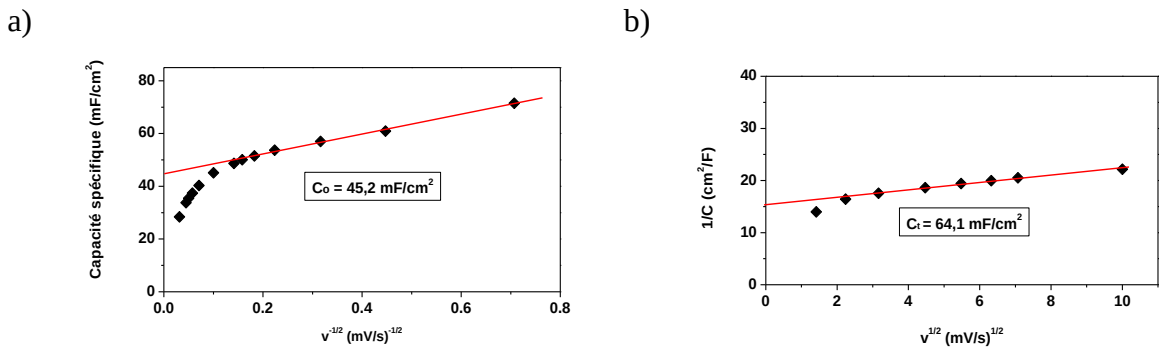


Figure 4-16. a) charge externe (C_o) et b) charge totale (C_t) du $hRuO_2$ déposé sur l'or.

Les diagrammes de Nyquist en milieu H_2SO_4 0,5 M de nanomurs de carbone avant et après dépôt de $hRuO_2$ sont présentés figure 4-17. Pour les deux échantillons, une ligne quasiment verticale à faible fréquence est observée (comportement capacitif) avec une résistance distribuée équivalente EDR négligeable. Avant dépôt de $hRuO_2$, la résistance série équivalente R_s des nanomurs de carbone est de 11,8 $\Omega.cm^2$ (zone haute fréquence du diagramme, figure 4-17a), et chute à 8 $\Omega.cm^2$ après le dépôt d'oxyde de ruthénium $hRuO_2$ (figure 4-17b). Cette diminution de résistance série équivalente indique la très bonne conductivité électronique du $hRuO_2$.

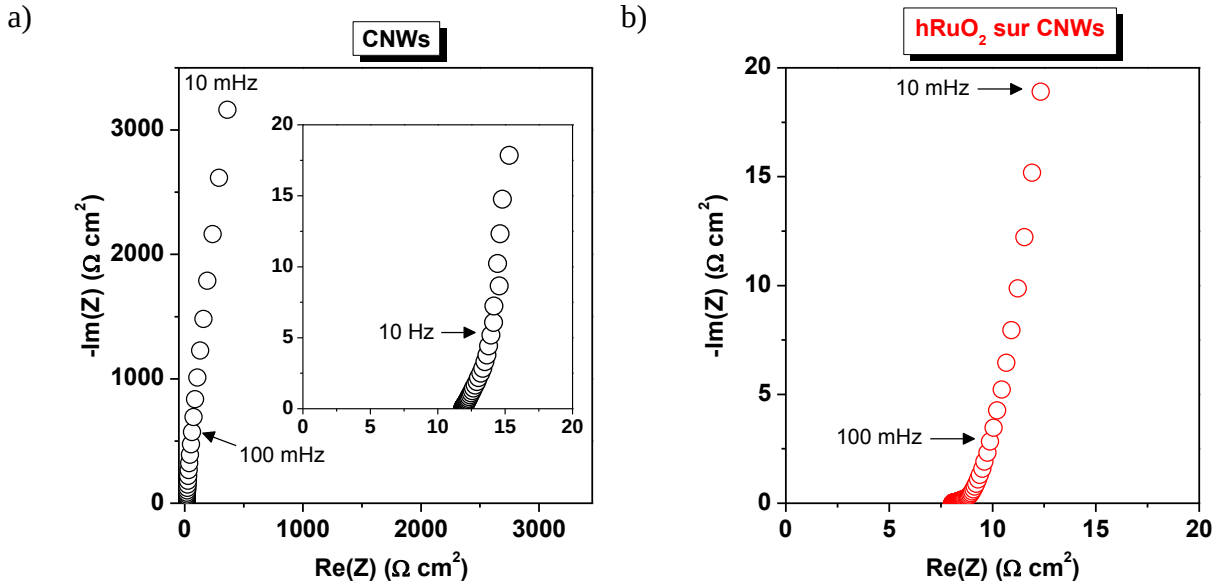


Figure 4-17. Diagrammes de Nyquist de (a) CNWs (12 µm) et (b) CNWs (12 µm) / $hRuO_2$ (250 cycles).

IV. Caractérisations électrochimiques d'un dispositif empilé

L'électrode hybride CNWs (12 µm) / $hRuO_2$ (250 cycles) a été utilisée pour réaliser un micro-supercondensateur tout solide en configuration empilée selon le schéma de la figure 4-18. Les techniques de micro-fabrication existantes ne nous ont permis pas de réaliser des micro-supercondensateurs planaires interdigités à base de CNWs déposés par dépôt chimique en phase vapeur catalytique.

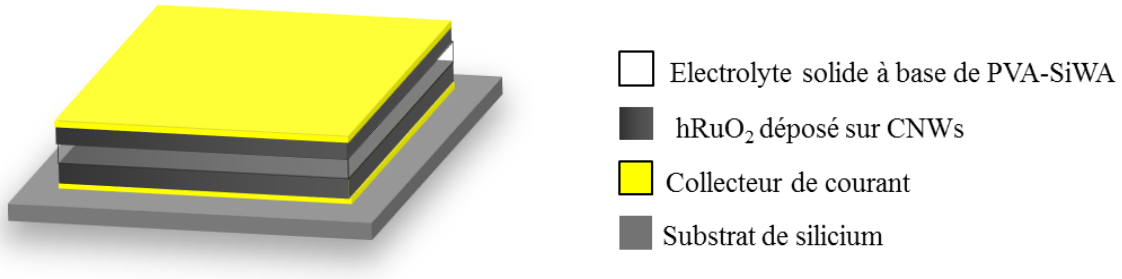


Figure 4-18. Représentation schématique de la configuration empilée du micro-supercondensateur réalisé dans cette étude.

Le polymère solide à base de PVA-SiWA (préparation décrite dans le chapitre II) a été utilisé comme électrolyte. Une membrane en nitrate de cellulose a été utilisée comme séparateur. L'absence de court-circuit est constatée à faible fréquence sur le diagramme de Nyquist (figure 4-19), et une résistance série équivalente Rs de 7,1 $\Omega.cm^2$ est estimée pour ce dispositif sur la partie haute fréquence.

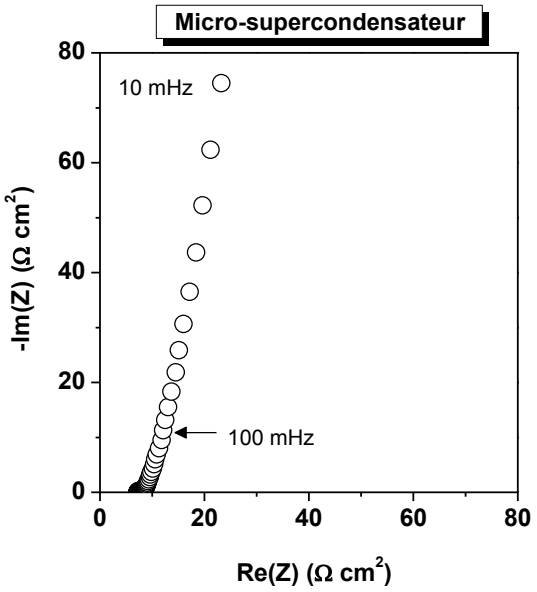


Figure 4-19. Diagramme de Nyquist du micro-supercondensateur solide à base de CNW/hRuO_2.

Le micro-dispositif possède également une faible auto-décharge (inférieure à 18 % après 10h, figure 4-20). Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le micro-supercondensateur à base de graphène cité dans la littérature, considéré comme ayant une bonne rétention [17].

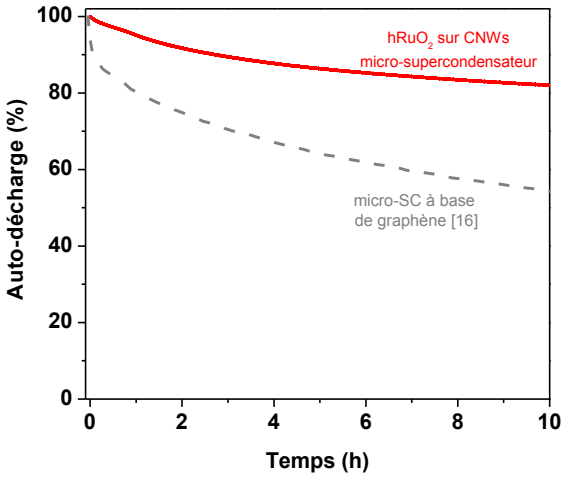


Figure 4-20. Courbe d'auto-décharge du micro-dispositif.

Afin de comparer la performance de ce micro-supercondensateur solide, un diagramme de Ragone a été construit à partir des performances de différentes micro-batteries rapportées dans la littérature (figure 4-21). Le micro-supercondensateur à base de CNWs / hRuO_2

possède une densité d'énergie remarquable, atteignant 2 µWh/cm^2/µm. Cette valeur est inférieure à celle des micro-batteries lithium-ion, mais est comparable à celle des autres micro-batteries rapportés dans la littérature [18]. La densité de puissance et la durée de vie (testée pour 2000 cycles de charge/décharge, figure 4-22) du micro-dispositif sont cependant beaucoup plus importantes que celles des micro-batteries.

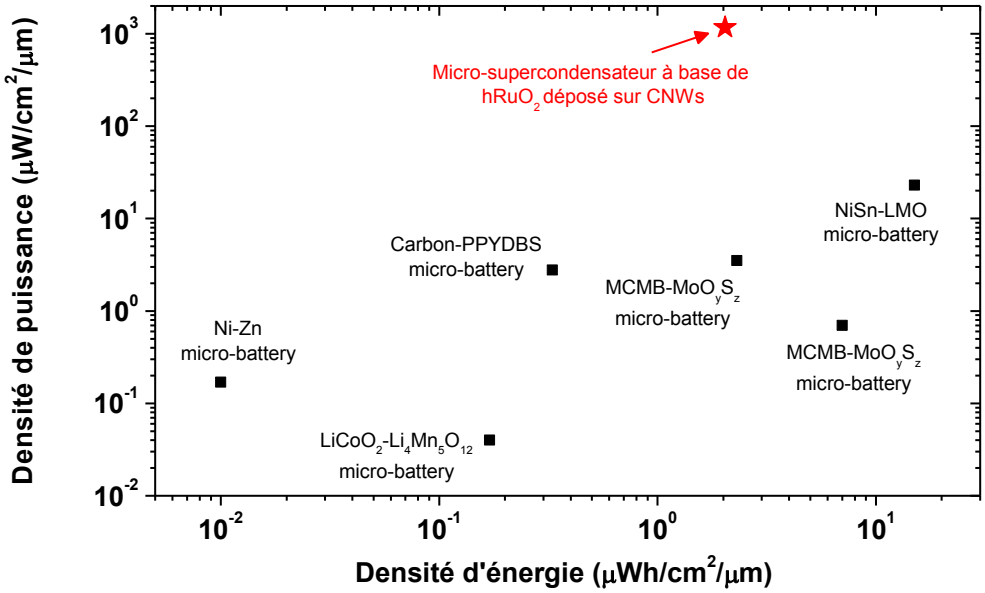


Figure 4-21. Comparaison sur le diagramme de Ragone (densité de puissance et d'énergie volumique) du micro-supercondensateur à base de $hRuO_2$ déposé sur CNWs avec l'état de l'art des micro-batteries.

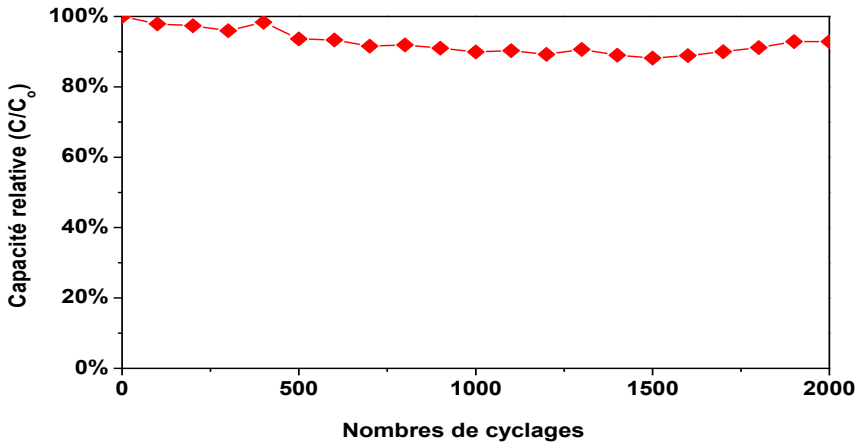


Figure 4-22. Rétention de la capacité spécifique durant le cyclage du micro-dispositif à base de CNWs / $hRuO_2$.

V. Conclusions et Perspectives

Dans ce chapitre, nous avons réussi à élaborer un micro-supercondensateur de très forte capacité à base de CNWs / $hRuO_2$. Une énorme capacité de 1094 mF/cm^2 a été obtenue pour l'électrode hybride. En effet, la grande surface active des feuilles de graphène alignées verticalement (CNWs) a permis un dépôt de $hRuO_2$ sur une très grande surface réelle, à l'origine de l'amélioration drastique de la capacité spécifique observée.

La structure chimique et la morphologie de tous les matériaux utilisés dans cette étude ont été analysées par les techniques de caractérisation physico-chimique. Les nanoparticules de $hRuO_2$ ont rempli, durant le dépôt électrolytique, les pores des nanomurs de carbone, mais n'ont pas augmenté leur hauteur (l'épaisseur de la couche de CNWs). Le $hRuO_2$ recouvrant les nanomurs de carbone diminue, par ailleurs, la résistance série équivalente des CNWs.

Le prototype réalisé dans cette étude possède une densité d'énergie comparable à celle des micro-batteries, tout en maintenant la grande densité de puissance caractéristique des supercondensateurs. Avec une faible valeur d'auto-décharge et une bonne stabilité en cyclage, ce micro-dispositif est un choix prometteur pour différentes applications à grande échelle.

Références

1. Deng, W., et al., *Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments.* RSC Advances, 2011. **1**(7): p. 1171.
2. Hung, T.-C., C.-F. Chen, and W.-T. Whang, *Deposition of Carbon Nanowall Flowers on Two-Dimensional Sheet for Electrochemical Capacitor Application.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(6): p. K41.
3. Seo, D.H., S. Kumar, and K. Ostrikov, *Control of morphology and electrical properties of self-organized graphenes in a plasma.* Carbon, 2011. **49**(13): p. 4331-4339.
4. Vizireanu, S., et al., *Stability of carbon nanowalls against chemical attack with acid solutions.* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2013. **47**: p. 59-65.
5. Vizireanu, S., et al., *Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma.* Plasma Sources Science and Technology, 2010. **19**(3): p. 034016.
6. Wu, Z.S., et al., *Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities.* Nat Commun, 2013. **4**: p. 2487.
7. Beidaghi, M. and Y. Gogotsi, *Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors.* Energy & Environmental Science, 2014. **7**(3): p. 867.
8. Ghosh, A., et al., *TLM-PSD model for optimization of energy and power density of vertically aligned carbon nanotube supercapacitor.* Sci Rep, 2013. **3**: p. 2939.
9. Gao, W., et al., *Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films.* Nat Nanotechnol, 2011. **6**(8): p. 496-500.
10. Pech, D., et al., *Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon.* Nat Nanotechnol, 2010. **5**(9): p. 651-4.
11. Huang, P., et al., *Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips.* Journal of Power Sources, 2013. **225**(0): p. 240-244.
12. Hsia, B., et al., *Photoresist-derived porous carbon for on-chip micro-supercapacitors.* Carbon, 2013. **57**: p. 395-400.
13. Beidaghi, M. and C. Wang, *Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance.* Advanced Functional Materials, 2012. **22**(21): p. 4501-4510.

14. Shen, C., et al., *Direct prototyping of patterned nanoporous carbon: a route from materials to on-chip devices.* Sci Rep, 2013. **3**: p. 2294.

15. Ardizzone, S., G. Fregonara, and S. Trasatti, *"Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes.* Electrochimica Acta, 1990. **35**(1): p. 263-267.

16. Wei, L., N. Nitta, and G. Yushin, *Lithographically Patterned Thin Activated Carbon Films as a New Technology Platform for On-Chip Devices.* ACS nano, 2013. **7**(8): p. 6498-6506.

17. El-Kady, M.F. and R.B. Kaner, *Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage.* Nat Commun, 2013. **4**: p. 1475.

18. Pikul, J.H., et al., *High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes.* Nat Commun, 2013. **4**: p. 1732

Chapitre 5. Micro-supercondensateurs asymétriques

I. Introduction

Par rapport aux micro-batteries, les micro-supercondensateurs possèdent généralement une faible densité d'énergie. Un micro-supercondensateur, ayant une capacité spécifique C_{SC} (mF/cm^2) fonctionnant sur une fenêtre de potentiel ΔU (V), est caractérisé par une densité d'énergie calculée par la formule :

$$E = \frac{1}{2} C_{SC} (\Delta U)^2 \qquad (5\text{-}1)$$

Selon cette équation, il n'y a que deux possibilités pour accroitre la densité d'énergie d'un micro-supercondensateur : soit augmenter sa capacité spécifique (C_{SC}), soit élargir sa fenêtre d'opération (ΔU). La première solution consiste donc à utiliser un matériau de forte capacité tel que les matériaux pseudo-capacitifs (RuO_2, MnO_2). La seconde consiste à utiliser des électrolytes organiques permettant un fonctionnement sur une large fenêtre de potentiel (typiquement entre 2,3 et 2,7 V). Ces électrolytes présentent cependant un certain nombre d'inconvénients : faible conductivité ionique, coût de fabrication élevé, toxicité…

L'utilisation d'électrolytes aqueux permet de réduire ces problèmes, mais la densité d'énergie est alors limitée par la fenêtre réduite de potentiel de l'eau. Le développement de supercondensateurs asymétriques à base d'électrolytes aqueux permettrait de s'affranchir de cette limitation en tension du fait de la surtension électrochimique des matériaux d'électrode. Bien que de nombreux dispositifs asymétriques aient été développés à la macro-échelle, très peu d'études ont été réalisées à la micro-échelle [1-3].

Ce chapitre se concentre sur la réalisation des micro-supercondensateurs asymétriques de forte densité d'énergie à base d'électrolyte aqueux. Afin de réaliser ces dispositifs asymétriques, il est indispensable d'utiliser deux matériaux d'électrode ayant des fenêtres de potentiel complémentaires et d'équilibrer la quantité de charge de ces deux électrodes.

Une étude bibliographique a été réalisée afin de sélectionner les matériaux ayant des surtensions électrochimiques adéquates. L'oxyde de ruthénium hydraté n'a pas cette caractéristique, alors que l'oxyde de manganèse présente, d'après son diagramme de Pourbaix (figure 5-1, lignes en noir), une bonne surtension anodique [4].

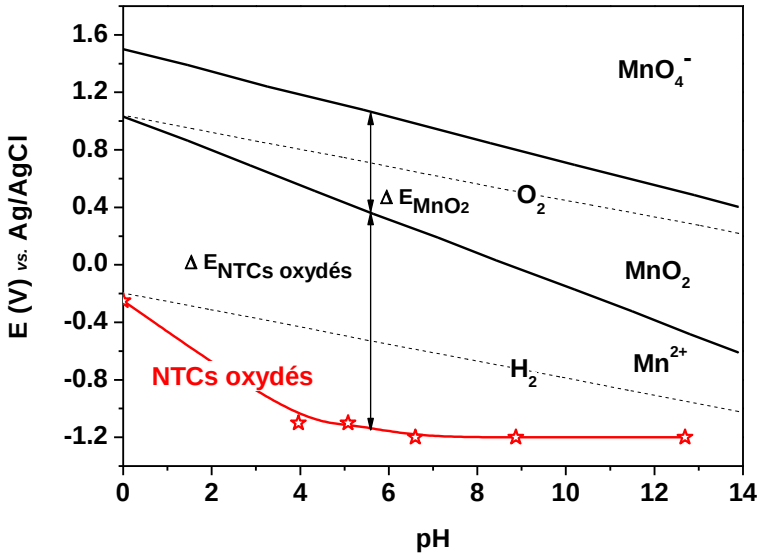


Figure 5-1. Diagramme de Pourbaix du manganèse (en noir) et des nanotubes de carbone oxydés (résultats de notre étude, en rouge).

Concernant le matériau de l'électrode négative, nous avons choisi les nanotubes de carbone oxydés car ce matériau possède une bonne surtension cathodique et une bonne adhérence en cyclage avec le substrat d'or (figure 5-1, courbe en rouge). En utilisant les nanotubes de carbone oxydés comme électrode négative et l'oxyde de manganèse comme électrode positive, la fenêtre d'opération du micro-dispositif peut s'élargir aux alentours de 2 V au lieu de 1,23 V.

La figure 5-2 présente des voltampérogrammes cycliques sur les fenêtres de potentiel complémentaires des nanotubes de carbone oxydés et de l'oxyde de manganèse préparés dans ces travaux. Alors que la limite cathodique du MnO_2 est de 0 V *vs.* Ag/AgCl, les NTCs oxydés peuvent fonctionner, dans ce même électrolyte, à -1 V *vs.* Ag/AgCl.

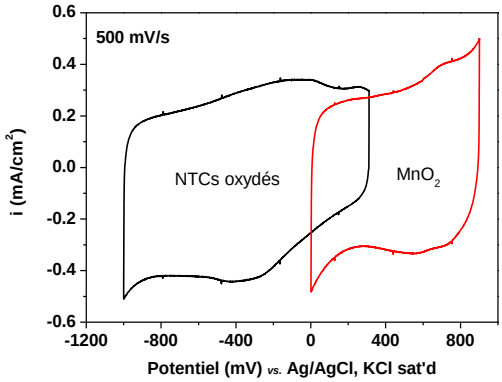


Figure 5-2. Limite anodique de l'oxyde de manganèse (en rouge) et limite cathodique des nanotubes de carbone oxydés (en noir) dans Na_2SO_4 0,5 M.

La capacité spécifique d'un micro-supercondensateur est calculée par la formule :

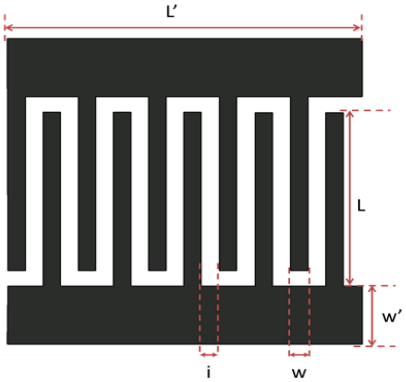
$$C_{SC} = \frac{C_+ C_-}{C_- + C_+} \tag{5-2}$$

où C_+ représente la capacité spécifique de l'électrode positive de MnO_2, et C_- la capacité spécifique de l'électrode négative des NTCs oxydés. Dans cette équation, la capacité totale du micro-dispositif est limitée par la plus faible capacité des deux électrodes. Pour les matériaux utilisés dans ces travaux, l'oxyde de manganèse possède généralement une capacité plus importante que les nanotubes de carbone oxydés. En effet, selon notre étude bibliographique, la capacité maximale des NTCs est de 80 F/g [5] alors que celle de l'oxyde de manganèse peut atteindre 1380 F/g [6]. Nous nous sommes donc focalisé sur l'augmentation de la capacité de l'électrode des nanotubes de carbone oxydés tout en essayant d'améliorer la résolution des micro-supercondensateurs asymétriques.

II. Procédés de fabrication et développements technologiques

Des collecteurs de courant interdigités Si / SiO_2 (500 nm) / Ti (100 nm) / Au (400 nm) ont été préparés selon le procédé décrit dans le chapitre II, paragraphe III. La configuration des doigts interdigités a été variée suivant les paramètres du tableau 5-1.

Tableau 5-1. Configuration des micro-supercondensateurs interdigités réalisés dans cette étude.



Paramètre	Configuration 1	Configuration 2
Interespace (i), µm	450	100
Longueur des doigts (L), µm	6250	1000
Longueur des motifs (L'), µm	8170	1950
Largeur des doigts (w), µm	500	100
Largeur du pad (w'), µm	500	300

Les principales étapes de la réalisation des micro-supercondensateurs asymétriques sont présentées à la figure 5-3. Une plaquette de 4 pouces possédant des motifs interdigités a été découpée en plusieurs lamelles de 9,7 mm x 27 mm. Différentes techniques ont alors été explorées afin de réaliser le dépôt des nanotubes de carbone oxydés sur une des électrodes d'un micro-dispositif interdigité. Des mesures électrochimiques ont ensuite été réalisées afin de calculer sa capacité spécifique. Le temps de dépôt de l'oxyde de manganèse a ensuite été ajusté afin d'obtenir, sur la seconde électrode interdigitée, une charge identique.

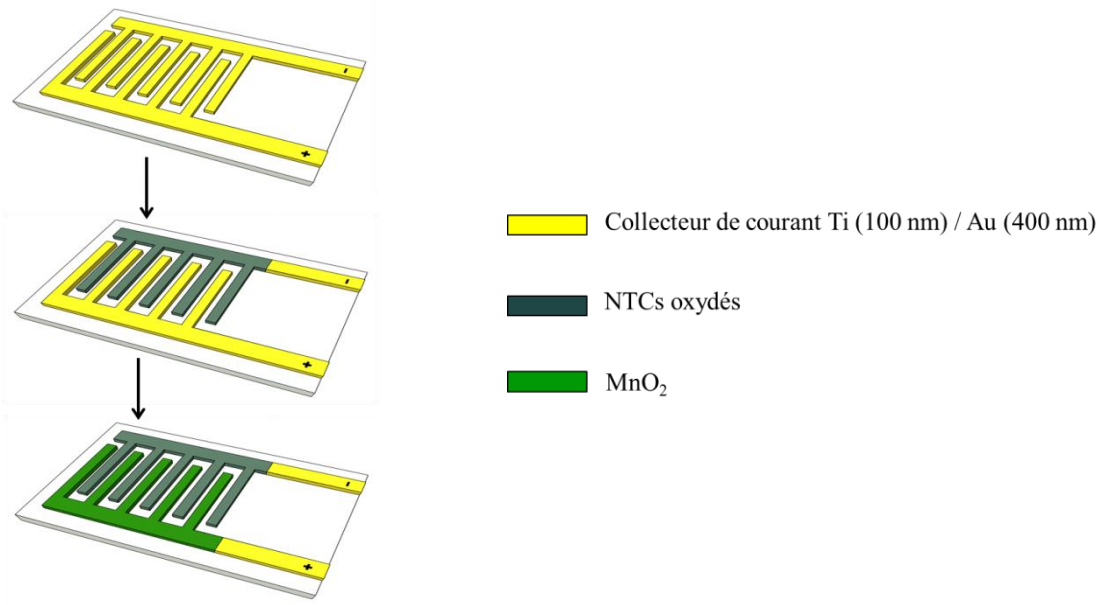


Figure 5-3. Etapes de réalisation des micro-supercondensateurs asymétriques.

Le détail de chaque étape est présenté dans les paragraphes suivants.

II.1. Dépôt du matériau cathodique (NTCs oxydés)

La préparation des suspensions de nanotubes de carbone oxydés a été décrite dans le chapitre III, paragraphe II.1. Une suspension de 218 mg/L de NTCs oxydés dans une solution aqueuse a été utilisée pour réaliser le dépôt du matériau cathodique.

II.1.1. Dépôt par électrophorèse

Cette technique n'a été appliquée qu'aux collecteurs de courant possédant de forts interespaces (tableau 5-1, configuration 1) afin d'éviter tout court-circuit. Le principe de la technique de dépôt électrophorétique a été abordé dans le chapitre III, paragraphe II.2. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre deux électrodes, les nanotubes de carbone oxydés chargés négativement se déplacent vers l'électrode positive et se déposent sur cette dernière. Afin de déposer les NTCs oxydés sur une seule électrode, la seconde électrode interdigitée n'a pas été connectée au dispositif du dépôt électrophorétique. Après plusieurs rinçages à l'acétone, le dépôt a été recuit à 100 °C sous vide pendant 8 h afin de diminuer la présence de liquides (eau et acétone) au sein du matériau.

Après avoir vérifié l'absence de court-circuit entre les deux électrodes interdigitées, la charge de l'électrode à base de NTCs oxydés a été mesurée par cyclage voltampérométrique à 500 mV/s dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M.
Cette technique de dépôt électrophorétique limite la résolution à 450 µm (correspondant à l'interespace entre deux doigts adjacents de la configuration 1) avec un temps de dépôt de 10 s. La quantité des nanotubes de carbone déposés est donc limitée.

II.1.2. Dépôt par jet d'encre

Le jet d'encre est une technique de dépôt ''goutte par goutte'', elle a pu donc être appliquée à des collecteurs de courant interdigités de forte résolution (100 et 10 µm) sur de plus petits micro-dispositifs. L'avantage de cette technique est la possibilité de contrôler la quantité du matériau déposé par le nombre de passage en respectant la résolution du micro-dispositif. Cependant, pour assurer l'absence de dépôt de NTCs oxydés sur l'oxyde de silicium (origine d'éventuels court-circuits), les collecteurs de courant ont été traités par le perfluorodecyltrichlorosilane (figure 5-4). Le groupement trichlorosilane ($-SiCl_3$) de cette molécule forme une liaison covalente avec le SiO_2 rendant la surface de silice hydrophobe. Durant le traitement de surface, les surfaces métalliques (Ti / Au) sont protégées par une couche de résine photosensible de type négatif (nLOF). Cette couche de résine est ensuite enlevée, avant le dépôt de NTCs oxydés, par un simple rinçage à l'acétone.

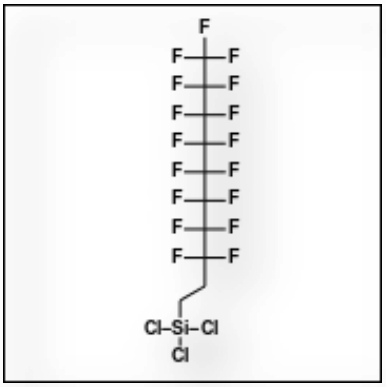


Figure 5-4. Structure chimique du perfluorodecyltrichlorosilane.

Le principe de la technique de jet d'encre est de projeter l'émulsion (suspension de nanotubes de carbone) à partir d'une tête par un actionnement piézoélectrique. Les gouttes formées sont projetées sur les substrats interdigités en mouvement (figure 5-5). La tête d'impression utilisée dans cette étude possède un diamètre de 30 µm. Les substrats ont été chauffés à 80 °C afin d'éviter l'étalage des gouttes. La croissance du dépôt sur une électrode du couple interdigité a été réalisée en effectuant 40 passages. Le dépôt a ensuite été séché à 100 °C sous vide pendant 8h.

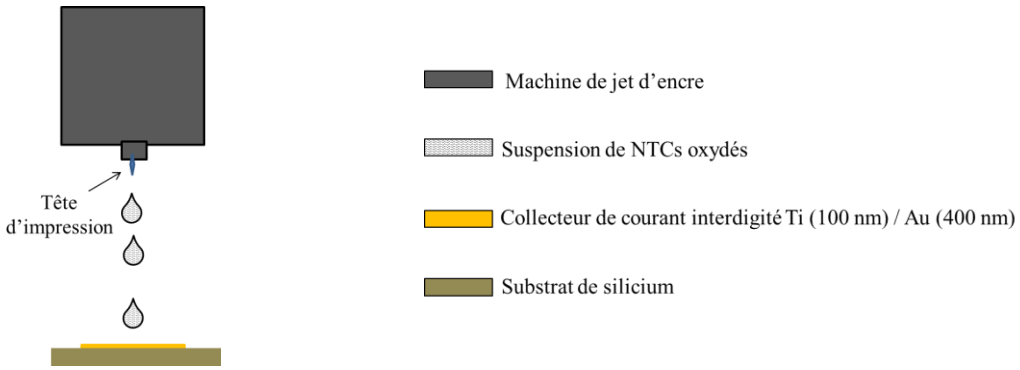


Figure 5-5. Principe de la technique de dépôt par jet d'encre.

Les dépôts ont été dans un premier temps réalisés en utilisant des suspensions de nanotubes de carbone oxydés sans liants. Des gouttes satellites sont observées sur la seconde électrode (figure 5-6a), et l'épaisseur du dépôt sur l'électrode souhaitée n'est pas homogène (figure 5-6b). Nous avons donc rajouté, par la suite, 5 % en volume d'éthylène glycol dans l'émulsion afin d'augmenter la viscosité de la suspension et diminuer la présence de gouttes satellites. Les figure 5-6c,d présentant des dépôts obtenus à partir d'une suspension contenant de l'éthylène glycol, montrent une épaisseur homogène et l'absence de gouttes satellites.

La présence d'éthylène glycol permet d'homogénéiser l'épaisseur du dépôt de nanotubes de carbone et d'améliorer la qualité du passage (position des gouttes et absence de gouttes satellites).

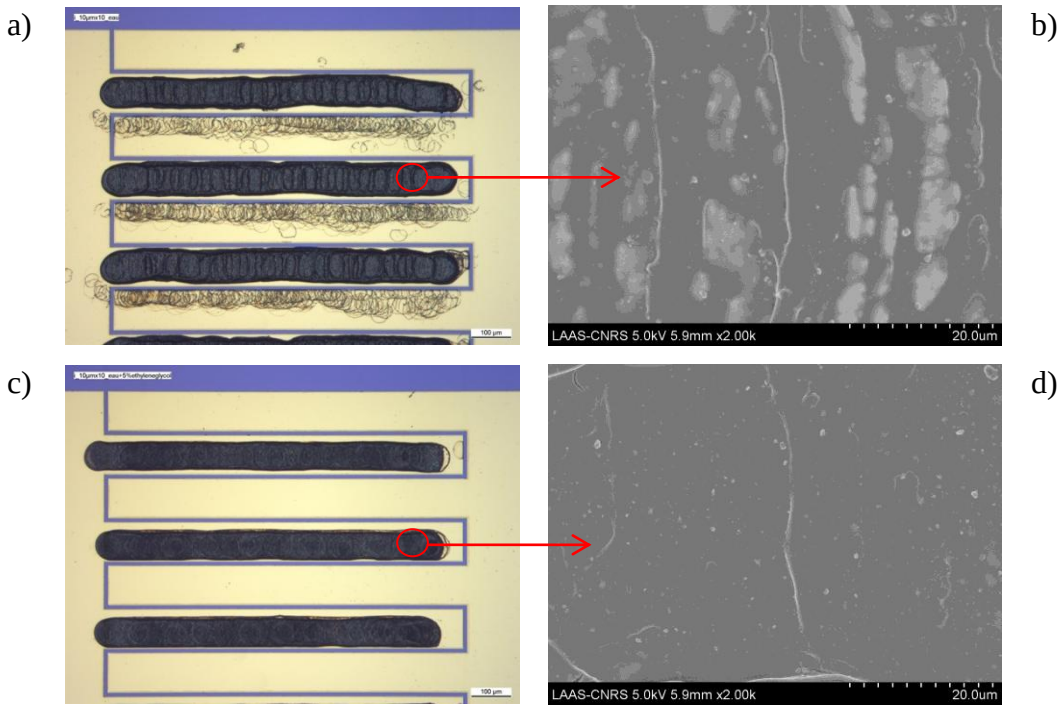


Figure 5-6. Clichés de dépôts de NTCs oxydés réalisés sur des configurations de 10 µm d'interespace à partir d'une suspension a,b) sans éthylène glycol, c,d) avec éthylène glycol.

II.2. Dépôt du matériau anodique (MnO_2)

Le protocole de dépôt anodique de l'oxyde de manganèse s'accorde avec la référence [7] : un potentiel constant de 0,9 V *vs*. Ag/AgCl a été appliqué aux substrats d'or à partir d'une solution aqueuse de 0,25 M de sulfate de manganèse $MnSO_4$. L'oxyde de manganèse a été déposé sur la seconde électrode interdigitée des micro-dispositifs. Le temps de dépôt a été limité par la charge totale fournie souhaitée pour le dépôt électrolytique.

La figure 5-7 présente un exemple de l'évolution du courant et de la charge fournie lors de la formation d'un dépôt de MnO_2 sur une électrode macroscopique de 0,25 cm^2 avec une charge totale fournie fixée ici à 0,2 C/cm^2.

La charge fournie à travers l'électrode augmente brutalement et évolue ensuite linéairement avec le temps. Cette augmentation de charge révèle une croissance du dépôt de MnO_2 sur l'électrode de travail. Concernant l'évolution du courant, il commence à une valeur très haute et chute ensuite rapidement à une valeur relativement constante autour de 500 µA.

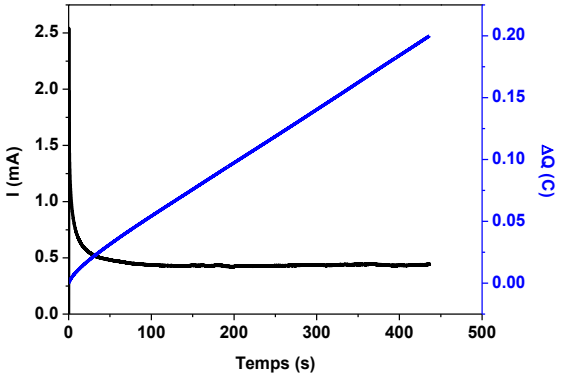


Figure 5-7. Evolution du courant (I) et de la charge fournie ΔQ à l'électrode de travail pour la formation du dépôt de MnO_2. Le potentiel appliqué est de 0,9 V *vs.* Ag/AgCl.

Sur les micro-électrodes interdigitées, le temps de dépôt a été ajusté pour que la charge de l'anode compense celle de la cathode.

III. Caractérisation des matériaux d'électrode

III.1. Caractérisations physico-chimiques

III.1.1. Les nanotubes de carbone oxydés

L'épaisseur des nanotubes de carbone oxydés déposés par les deux techniques (dépôt électrophorétique et jet d'encre) est indiquée sur la figure 5-8. Les nanotubes de carbone oxydés déposés par électrophorèse possèdent une épaisseur de 150 nm (figure 5-8a), alors que le dépôt par jet d'encre permet d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 550 nm (figure 5-8b).

a) b)

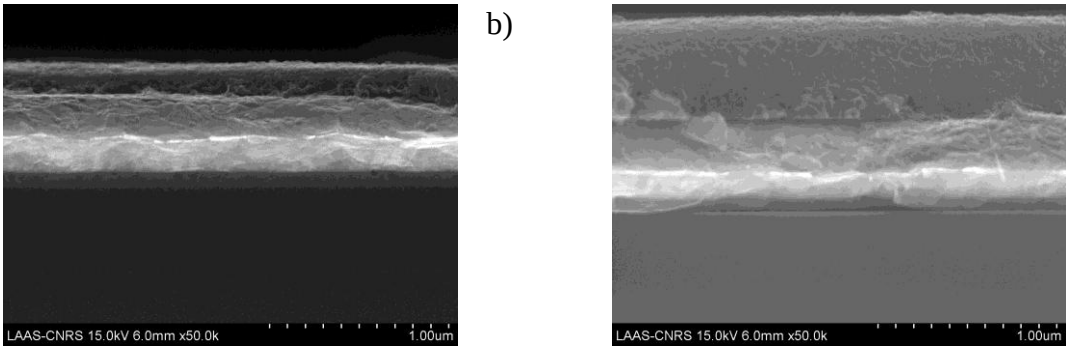


Figure 5-8. Epaisseurs de films de nanotubes de carbone oxydés déposés a) par électrophorèse (10 s), b) par jet d'encre (40 passages).

Le jet d'encre est donc une technique permettant d'obtenir une épaisseur plus importante tout en respectant la résolution du micro-dispositif. Cependant, le temps nécessaire pour la réalisation d'un dépôt de nanotubes de carbone oxydés de 40 passages est généralement long (une journée pour un motif de 0,022 cm^2). Cette technique n'est donc appropriée qu'à des dispositifs de très petites tailles.

III.1.2. L'oxyde de manganèse

L'oxyde de manganèse déposé par la technique de dépôt anodique a été observé par MEB (figure 5-9) et sa composition chimique de surface a été révélée par XPS (figure 5-10). Le cliché MEB présente une morphologie poreuse du MnO_2. Une structure cristalline identique du MnO_2 suivant le même protocole de dépôt a été rapportée dans la littérature [7, 8]. L'oxyde de manganèse déposé dans cette étude peut être indexé avec la structure ε-MnO_2, qui se présente avec un réseau hexagonal.

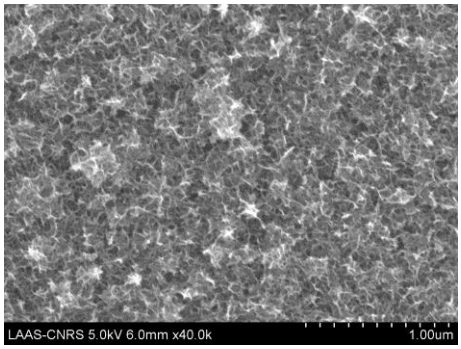


Figure 5-9. Morphologie du MnO_2.

La technique de spectrométrie photoélectronique X a permis de révéler l'état d'oxydation du manganèse (figure 5-10a) et de l'oxygène (figure 5-10b) dans les nanoscristaux de l'oxyde. Sur la figure 5-10a, le pic d'intensité se trouvant à une énergie de liaison d'environ 642 eV est typique de l'état d'oxydation +IV du manganèse [9]. La figure 5-10b montre le spectre XPS du niveau de cœur O_{1s} présentant le pic de l'hydroxyde de manganèse. La présence des groupements hydroxyle peut favoriser la diffusion des protons dans la structure du matériau et donc augmenter sa capacité spécifique.

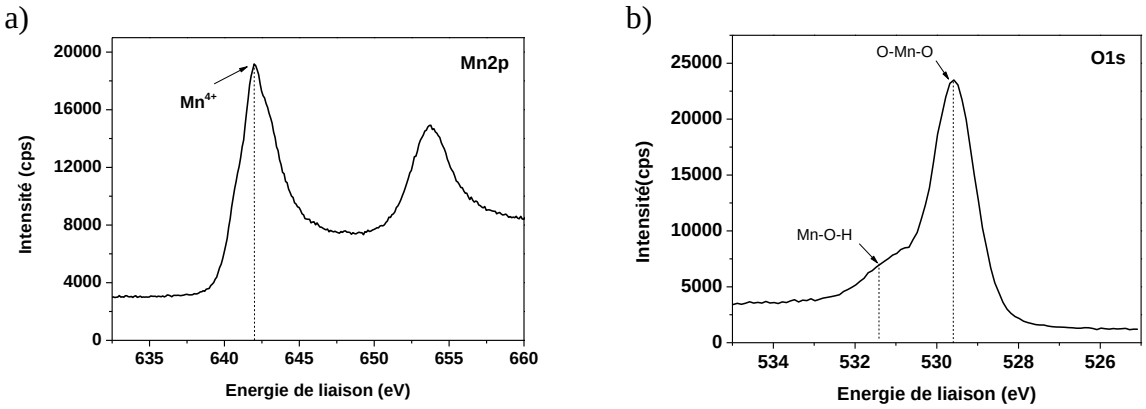


Figure 5-10. Spectre XPS d'un dépôt de MnO_2.

III.2. Caractérisations électrochimiques

III.2.1. Les nanotubes de carbone oxydés

Les caractérisations électrochimiques des nanotubes de carbone oxydés ont été réalisées sur l'électrode présentée sur la figure 5-11. Le dépôt a été réalisé en 40 passages, recouvrant de manière homogène pratiquement toute la surface souhaitée.

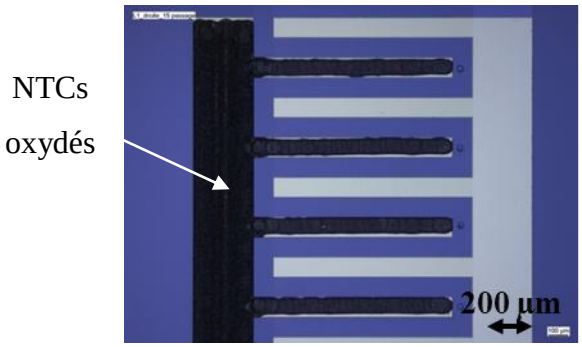


Figure 5-11. Cliché de nanotubes de carbone oxydés déposés (première étape) sur une électrode d'un couple interdigité.

Ce dépôt a été caractérisé dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M en configuration 3 électrodes (ref. Ag/AgCl). Le spectre d'impédance électrochimique du dépôt indique un comportement

capacitif à faible fréquence et une faible résistance série équivalente de 0,7 Ω.cm^2 (figure 5-12).

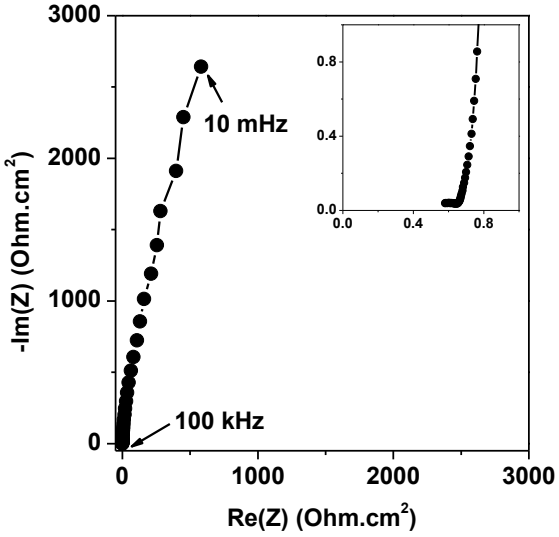


Figure 5-12. Diagramme de Nyquist d'une électrode interdigitée à base de NTCs oxydés d'un micro-dispositif. La mesure est réalisée en configuration 3 électrodes.

Le voltampérogramme cyclique du dépôt (obtenu sur la micro-électrode du couple interdigité de la figure 5-11) présenté sur la figure 5-13 indique la possibilité des NTCs oxydés de fonctionner à -0,9 V *vs.* Ag/AgCl dans une solution neutre.

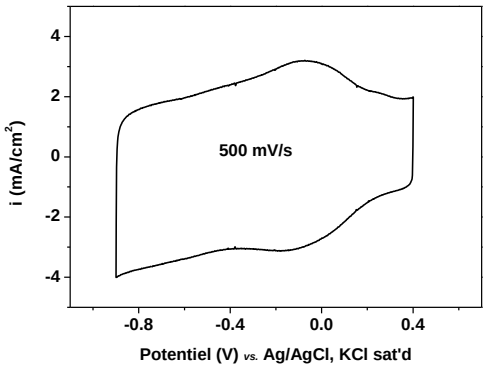


Figure 5-13. Voltampérogramme cyclique en configuration 3 électrodes d'une micro-électrode interdigitée de NTCs oxydés (figure 5-11) en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

III.2.2. L'oxyde de manganèse

La figure 5-14a présente le voltampérogramme typique d'un dépôt d'oxyde de manganèse réalisé sur des macro-électrodes de 0,25 cm^2. Sa forme rectangulaire et symétrique est due à sa propriété pseudo-capacitive. L'évolution de la capacité spécifique du MnO_2 en fonction de la vitesse de balayage est indiquée sur la figure 5-14b. La capacité du dépôt diminue en augmentant la vitesse de balayage. En effet, lorsque la vitesse augmente, le temps consacré au déplacement des protons s'échangeant à l'interface électrode/électrolyte diminue, ce qui entraine une diminution de la capacité spécifique.

a) b)

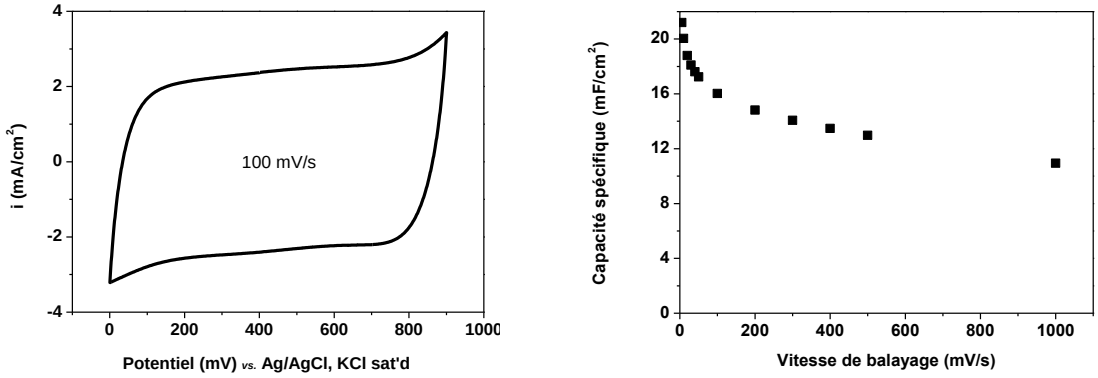


Figure 5-14. a) Voltampérogramme en configuration 3 électrodes d'un dépôt de MnO_2 (sur un substrat de 0, 25 cm^2) dans Na_2SO_4 0,5 M, b) Evolution de la capacité spécifique de ce dépôt en fonction de la vitesse de balayage.

Afin de faciliter l'étape d'équilibrage des charges des deux électrodes, la charge totale fournie pour le dépôt électrolytique du MnO_2 a été variée. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés en solution Na_2SO_4 0,5 M et leurs capacités spécifiques calculées. La figure 5-15 montre la relation entre la charge totale fournie pour le dépôt électrolytique du MnO_2 et la charge provenant de la pseudo-capacité du matériau déposé.

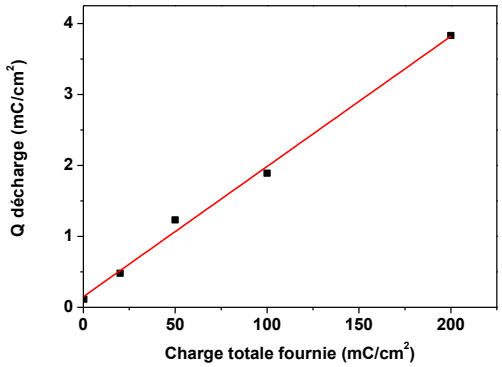


Figure 5-15. Charge du MnO_2 (calculée à partir de la décharge sur une fenêtre de potentiel de 0 à -0,9 V *vs.* Ag/AgCl) en milieu Na_2SO_4 0,5 M en fonction de la charge totale fournie pour le dépôt électrolytique.

IV. Réalisation des micro-supercondensateurs asymétriques

IV.1. Equilibrage des charges

Comme indiqué précédemment, afin d'élargir la fenêtre de potentiel et d'optimiser la capacité spécifique du micro-dispositif, l'équilibrage de charge des deux électrodes dans un système asymétrique est indispensable. Pour cela, il nous faut fixer la charge de la première électrode et, par la suite, ajuster de manière appropriée la charge de la seconde.
Comme le dépôt électrochimique du MnO_2 est plus facilement ajustable que le dépôt des NTCs oxydés, l'anode du micro-dispositif a été réalisée en dernier.

IV.2. Performances des micro-supercondensateurs asymétriques

La réalisation de micro-supercondensateurs asymétriques de 450 µm d'interespace (configuration 1 du tableau 5-1) a été effectuée par la technique électrophorétique pour le dépôt des NTCs oxydés, et électrolytique pour le dépôt du MnO_2. Les résultats obtenus indiquent l'efficacité de ces techniques pour cette configuration géométrique. Mais lorsque la taille et l'interespace du dispositif diminuent, la technique d'électrophorèse n'est plus appropriée car elle ne permet pas d'obtenir un interespace inférieure à 450 µm.

Afin d'améliorer la résolution, pour des micro-dispositifs de 100 µm d'interespace (configuration 2 du tableau 5-1), nous avons remplacé, pour le dépôt des NTCs oxydés, l'électrophorèse par le jet d'encre. Cette technique permet, par ailleurs, d'augmenter l'épaisseur du dépôt de NTCs oxydés et donc la capacité spécifique du micro-dispositif.
Les résultats obtenus pour ces deux configurations géométriques sont détaillés dans les paragraphes suivants.

IV.2.1. Micro-dispositif avec interespace i = 450µm

La figure 5-16 présente le cliché d'un micro-supercondensateur asymétrique NTCs/MnO_2 interdigité de 450 µm d'interespace. La cathode a été réalisée par dépôt électrophorétique et l'anode par voie électrolytique. Aucun matériau actif pouvant provoquer un court-circuit n'est observé entre les électrodes adjacentes.

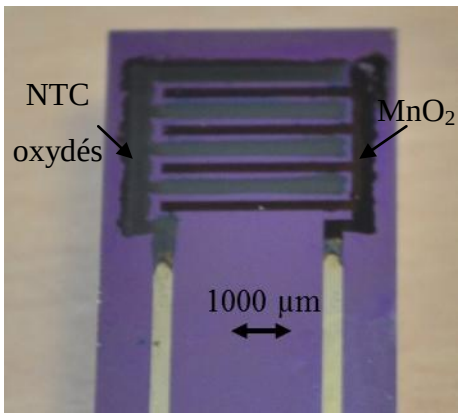


Figure 5-16. Photo d'un mico-supercondensateur asymétrique de 450 µm d'interespace.

Le micro-dispositif a été caractérisé en milieu Na_2SO_4 0,5 M sur différentes fenêtres de potentiel à 500 mV/s (figure 5-17a). Les voltampérogrammes présentent un comportement capacitif de forme rectangulaire jusqu'à 1,8 V. Au-delà, des réactions irréversibles caractérisées par une brusque augmentation du courant apparaissent.
Le comportement de chacune des électrodes interdigitées du micro-dispositif asymétrique est révélé sur la figure 5-17b (courbes en bleu). Lorsque le potentiel du dispositif varie entre 0 et 1,8 V, l'électrode positive se polarise de 0,44 à 1,3 V *vs.* Ag/AgCl, tandis que l'électrode négative se polarise de 0,44 à -0,5 V *vs.* Ag/AgCl. L'électrode de manganèse fonctionne donc sur une gamme de potentiel de 0,86 V, tandis que l'électrode de NTCs oxydés fonctionne sur

une gamme de 0,94 V. Ces observations s'accordent avec la figure 5-2 où la forme rectangulaire des voltampérogrammes commence à se déformer pour des tensions supérieures à 0,8 V du fait des réactions irréversibles d'oxydo-réduction du manganèse.

La capacité spécifique obtenue est de 1,1 mF/cm^2 pour une fenêtre de potentiel de 1,8 V. La densité d'énergie correspondante du micro-dispositif est de 1,8 mJ/cm^2. Ces faibles valeurs sont dues à la faible capacité spécifique des nanotubes de carbone oxydés déposés par électrophorèse. En effet, afin d'obtenir une bonne résolution, le temps de dépôt électrophorétique ne doit pas dépasser 10 s. L'épaisseur des films de nanotubes de carbone est donc très faible (figure 5-8a).

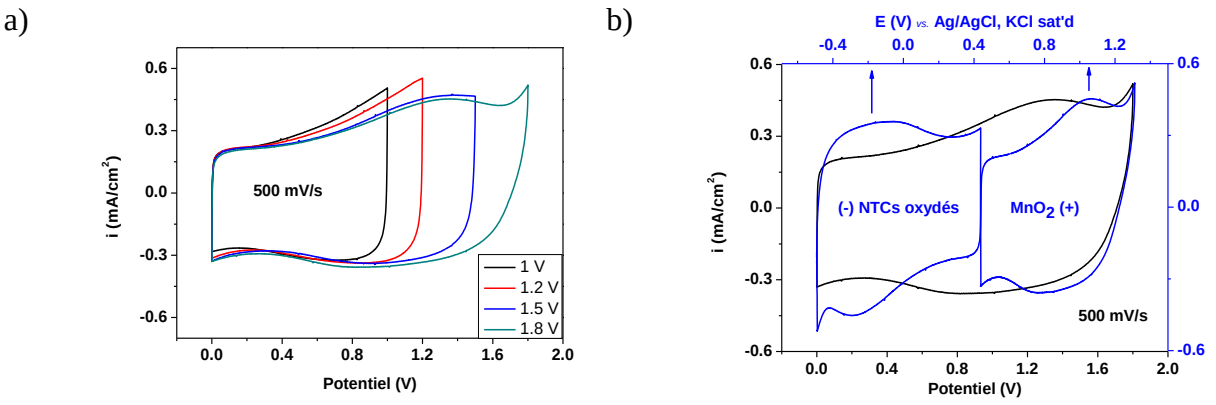


Figure 5-17. a) Voltampérogrammes cycliques à différentes fenêtres de potentiel, b) voltampérogramme du micro-dispositif (en noir) et comportement individuel de chaque électrode (en bleu) pour une fenêtre d'opération de 1,8 V.

Afin d'augmenter la capacité de l'électrode négative, nous avons remplacé la technique d'électrophorèse par la technique de jet d'encre, en utilisant la configuration 2 du tableau 5-1.

IV.2.2. Micro-dispositif avec interespace i = 100 µm

Un micro-supercondensateur asymétrique NTCs/MnO_2 de 100 µm d'interespace obtenu par jet d'encre (de NTCs oxydés) et dépôt électrolytique (de MnO_2) est présenté sur la figure 5-18a. Une différence de couleur est observée entre les deux matériaux. Comme la capacité des NTCs oxydés est plus faible que celle du MnO_2, afin d'égaliser la capacité des deux électrodes, une quantité plus importante de nanotubes de carbone oxydés a été déposée.

La performance de ce micro-dispositif a été étudiée en milieu de Na_2SO_4 0,5 M. L'absence de court-circuit a été vérifiée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le diagramme de Nyquist révèle, à faible fréquence, un bon comportement capacitif avec une ligne presque verticale, indiquant également l'absence de court-circuit. A haute fréquence, le diagramme montre une faible résistance série équivalente de 1,2 $\Omega.cm^2$ et une résistance distribuée équivalente négligeable.

a) b)

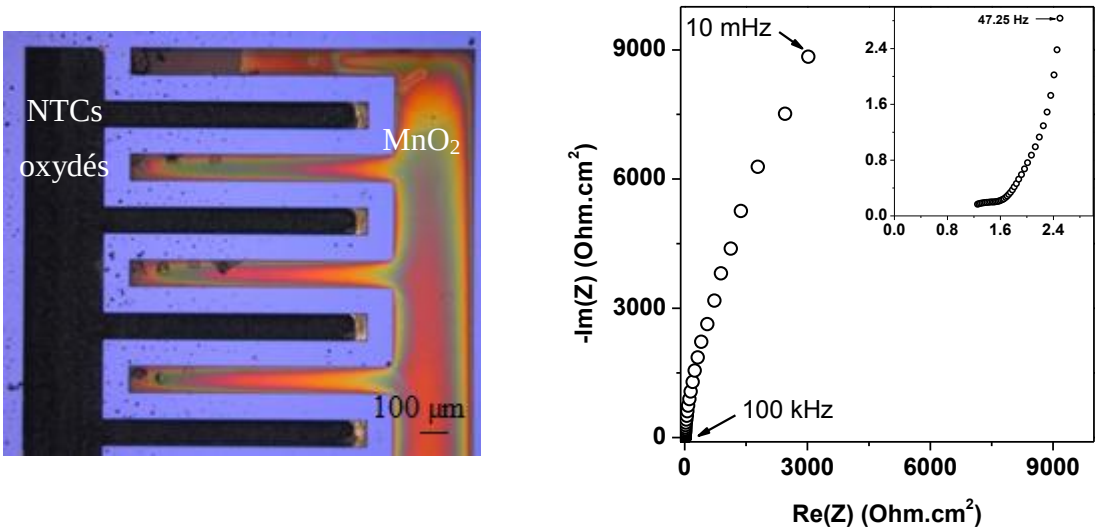


Figure 5-18. a) Cliché microsopique d'un micro-supercondensateur asymétrique NTCs/MnO_2 de 100 µm d'interespace, b) diagramme de Nyquist du micro-dispositif.

Ces bonnes performances sont confirmées par les voltampérogrammes obtenus à différentes fenêtres de potentiel (figure 5-19a). Ce dispositif de très petite taille peut fonctionner sur une gamme de potentiel de 1,8 V. Au-delà, des réactions irréversibles commencent à apparaitre.

Pour une fenêtre de potentiel de 1,8 V, le comportement électrochimique individuel de chaque électrode a été analysé (figure 5-19b). Lors de l'application du potentiel au micro-dispositif, l'électrode d'oxyde de manganèse se polarise de 0,52 à 1,27 V *vs.* Ag/AgCl, (ΔE_{MnO_2} = 0,75 V), tandis que celle des NTCs oxydés se polarise de 0,52 à -0,53 V *vs.* Ag/AgCl ($\Delta E_{NTCs\ oxydés}$ = 1,05 V).

La capacité spécifique de ce micro-supercondensateur asymétrique atteint 2,4 mF/cm^2 pour une fenêtre de potentiel de 1,8 V, ce qui permet d'obtenir une densité d'énergie de 3,1 mJ/cm^2.

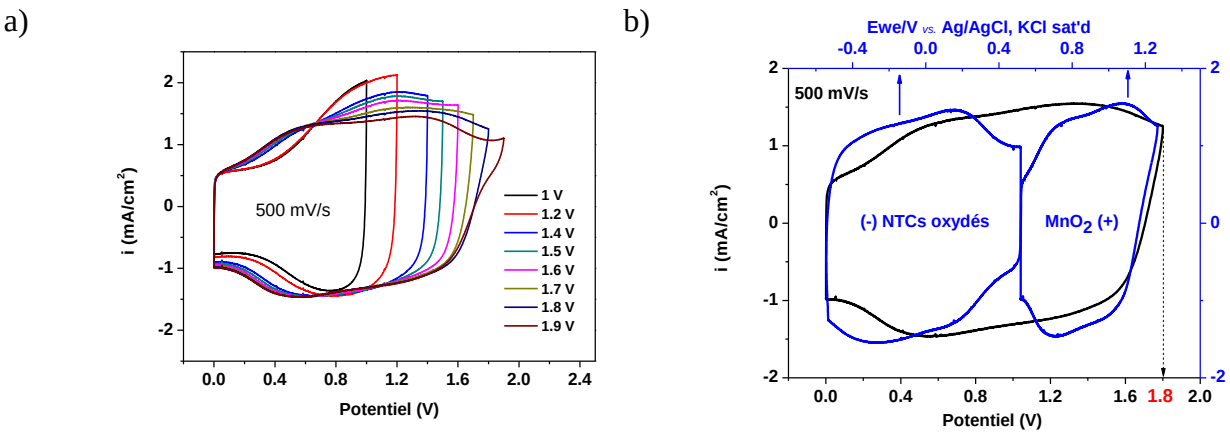


Figure 5-19. Voltampérogramme cyclique du micro-supercondensateur asymétrique NTCs/MnO_2 de 100 µm d'interespace a) à différentes fenêtres de potentiels, b) à 1,8 V pour le micro-dispositif (en noir) et pour chacune des électrodes (en bleu).

V. Conclusions et perspectives

Ce chapitre a contribué, d'une part, à améliorer la densité d'énergie et de puissance des micro-supercondensateurs à base de solutions aqueuses, et, d'autre part, à diminuer la taille réelle de ces micro-dispositifs.

La fabrication de ces micro-dispositifs est simple et se fait à température et atmosphère ambiantes. L'utilisation des nanotubes de carbone comme électrode négative et l'oxyde de manganèse comme électrode positive permet d'élargir la fenêtre d'opération du micro-dispositif. L'origine de ces bons résultats provient des fenêtres de potentiel complémentaires de ces matériaux d'électrode et du bon équilibrage de charges entre eux.

L'électrophorèse est une technique simple pour déposer le matériau actif pour l'électrode négative, elle ne permet cependant pas d'obtenir simultanément une forte capacité spécifique et une bonne résolution. En utilisant la technique du jet d'encre, nous avons réussi à réaliser, pour la première fois, un micro-supercondensateur asymétrique interdigité de forte résolution (100 µm) possédant une capacité spécifique de 2,4 mF/cm^2.

Comme perspective à cette étude, nous pouvons indiquer l'amélioration de la résolution du micro-dispositif à 10 µm en modifiant les paramètres du jet d'encre (vitesse du jet, taille de la tête d'impression…). Parallèlement, afin de réaliser un prototype complet, d'autres électrolytes aqueux sous forme de gels devront être investigués.

Références

1. Chen, C.-H., et al., *Electrochemical capacitors of miniature size with patterned carbon nanotubes and cobalt hydroxide.* Journal of Power Sources, 2012. **205**: p. 510-515.
2. Shen, C., et al., *A high-energy-density micro supercapacitor of asymmetric MnO_2–carbon configuration by using micro-fabrication technologies.* Journal of Power Sources, 2013. **234**: p. 302-309.
3. Eustache, E., et al., *Asymmetric electrochemical capacitor microdevice designed with vanadium nitride and nickel oxide thin film electrodes.* Electrochemistry Communications, 2013. **28**: p. 104-106.
4. Khomenko, V., E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, *Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium.* Journal of Power Sources, 2006. **153**(1): p. 183-190.
5. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons.* Carbon, 2002. **40**(10): p. 1775-1787.
6. Toupin, M., T. Brousse, and D. Bélanger, *Charge storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor.* Chemistry of Materials, 2004. **16**(16): p. 3184-3190.
7. Kuo, S.-L. and N.-L. Wu, *Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of $MnO_2 \cdot nH_2O$ Supercapacitors in Aqueous Electrolytes.* Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(7): p. A1317.
8. Wei, W., et al., *Phase-controlled synthesis of MnO_2 nanocrystals by anodic electrodeposition: implications for high-rate capability electrochemical supercapacitors.* The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(38): p. 15075-15083.
9. Moulder, J.F., et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Vol. 40. 1992: Perkin Elmer Eden Prairie, M.

Conclusions

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé des micro-supercondensateurs de très forte résolution en développant des procédés de micro-fabrication collectifs appropriés aux techniques de dépôt des matériaux actifs.

Nous avons, dans le chapitre I, rapporté les principaux travaux menés sur les micro-supercondensateurs en résumant et comparant les performances des micro-dispositifs élaborés dans la littérature. Concernant la taille de micro-dispositifs, les oxydes métalliques permettent d'obtenir des fortes résolutions, jusqu'à 40 µm (tableau 1-1) tout en maintenant la forte capacité spécifique de ces matériaux. Les électrolytes constituant les micro-supercondensateurs à base d'oxydes métalliques sont généralement des solutions aqueuses, dans lesquelles les matériaux d'électrode présentent leur capacité maximale. Cependant, l'intégration de ces micro-dispositifs sur puce reste un problème à résoudre du fait de la forme 'liquide' de l'électrolyte. En effet, toutes les performances mentionnées dans la littérature sont extraites des micro-dispositifs non-encapsulés. Il est donc indispensable d'étudier les électrolytes innovants pour simplifier l'étape d'encapsulation hermétique, visant une réalisation à grande-échelle.

Les principaux défis de ces travaux de thèse étaient, dans un premier temps, d'ordre technologique. Il s'agissait d'intégrer les matériaux actifs à des électrodes interdigitées de taille miniaturisée. La première tâche était donc de développer des procédés de micro-fabrication appropriés aux techniques de dépôt de la matière active. Le procédé de double lift-off a répondu à cette problématique. Les résultats ont montré l'absence de court-circuit dans des micro-supercondensateurs de 10 µm de résolution, qu'ils soient à base d'oxyde de ruthénium ou de nanotubes de carbone oxydés. Les chapitres II et III mettent l'accent sur l'amélioration de deux propriétés fondamentales des micro-supercondensateurs : la densité d'énergie et la densité de puissance. Pour une même résolution, l'oxyde de ruthénium a permis d'obtenir des micro-dispositifs de forte capacité tandis que les nanotubes de carbone oxydés ont permis d'obtenir des micro-supercondensateurs de très forte puissance avec une durée de vie quasiment illimitée. Le choix du système sera fait selon l'application visée (soit forte énergie, soit forte puissance).

Le quatrième chapitre présente, pour la première fois, un micro-supercondensateur possédant une densité d'énergie volumique comparable à celle des micro-batteries. Des nanomurs de carbone ont été utilisés comme substrat nano-structuré pour le dépôt d'un matériau de forte capacité, l'oxyde de ruthénium. La capacité obtenue de ce matériau surpasse de loin celle des autres matériaux avancés proposés jusqu'à présent dans la littérature. Le prototype obtenu à partir de ce matériau possède de surprenantes performances, une très faible auto-décharge et une longue durée de vie. Ce micro-supercondensateur est donc un choix prometteur pour de nombreuses applications nécessitant une densité d'énergie plus importante que celle proposée par les micro-supercondensateurs actuels.

Le cinquième chapitre se concentre sur la réalisation de micro-supercondensateurs asymétriques en milieu aqueux. Très peu d'études ont été jusque-là rapportées sur le développement de ces dispositifs à la micro-échelle. Un micro-supercondensateur asymétrique de 100 µm de résolution a pu fonctionner sur une fenêtre de potentiel de 1,8 V en milieu Na_2SO_4 0,5 M.

En résumé, des micro-supercondensateurs performants de très forte résolution ont été réalisés dans cette thèse. Les électrolytes innovants sous forme de gels ont permis d'élaborer des micro-dispositifs tout solides, qui pourraient être produits à grande échelle. La combinaison de matériaux de forte surface spécifique et de matériaux de forte capacité spécifique comme dans le système nanomurs de carbone / oxyde de ruthénium a permis d'obtenir une capacité spécifique énorme. Enfin, la fenêtre de potentiel des milieux aqueux a été élargie dans un micro-système asymétrique à base de NTCs oxydés / MnO_2.

Perspectives

Bien que des résultats très positifs aient été obtenus au cours de ces travaux de thèse, il reste toujours des limites à dépasser.

Concernant la résolution des micro-supercondensateurs, le principal défi concerne les procédés de micro-fabrication. La technique de lithographie classique limite la résolution des électrodes interdigitées à 1 µm. En dessous de cette valeur, il nous faut utiliser des technologies plus modernes comme la lithographie électronique ou le stepper. L'utilisation de ces nouvelles technologies est un des choix possibles pour de futurs travaux. La réalisation de supercondensateurs à la nano-échelle est d'ailleurs une branche d'étude dans un futur proche. Des premiers essais ont été réalisés au LAAS en dessinant les motifs à nano-échelle, la technique principale utilisée sera la gravure ionique. Les premiers tests réalisés ont donné des résultats encourageants.

Au cours de cette thèse, des électrolytes innovants à base de liquides ioniques ont été étudiés. Mais du fait de la forme 'liquide' de ces électrolytes, le défi de l'encapsulation hermétique de l'électrolyte demeure. Pour la suite de ces travaux, nous aimerions préparer des ionogels, c'est-à-dire les liquides ioniques solidifiés dans une matrice de silice. Ce tout nouveau système pourrait s'affranchir de la complexe étape d'encapsulation.