



**HAL**  
open science

# Elaboration de nouveaux multimatériaux à base de fibres de carbone, nanofils de silicium et polymères conducteurs électroniques pour électrodes de micro-supercondensateurs tout-solides flexibles

Marc Dietrich

► **To cite this version:**

Marc Dietrich. Elaboration de nouveaux multimatériaux à base de fibres de carbone, nanofils de silicium et polymères conducteurs électroniques pour électrodes de micro-supercondensateurs tout-solides flexibles. Génie chimique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI020 . tel-04122224

**HAL Id: tel-04122224**

**<https://theses.hal.science/tel-04122224>**

Submitted on 8 Jun 2023

**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

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Systèmes Moléculaires et Nano Matériaux pour l'Énergie et la Santé

**Nouveaux nanocomposites à base de fibres de carbone, nanofils de silicium et polymères conducteurs électroniques pour électrodes de micro-supercondensateurs tout-solides flexibles.**

**New nanocomposites based on carbon fibers, silicon nanowires and electroactive conducting polymers for all solid-state, flexible micro-supercapacitor electrodes.**

Présentée par :

**Marc DIETRICH**

#### Direction de thèse :

**Said SADKI**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

**Pascal GENTILE**

Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

**Philippe AZAIS**

Ingénieur HDR, CEA

Co-encadrant de thèse

#### Rapporteurs :

**Thierry Brousse**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Nantes

**Liliane Guerlou-demourgues**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Bordeaux

#### Thèse soutenue publiquement le 2 mars 2023, devant le jury composé de :

**Said Sadki**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

**Thierry Brousse**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Nantes

Rapporteur

**Liliane Guerlou-demourgues**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Bordeaux

Rapporteuse

**Pascal Gentile**

INGENIEUR, CEA-PHELIQS, Grenoble

Co-encadrant de thèse

**Philippe Azaïs**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA-LITEN, Grenoble

Co-directeur de thèse

**Rachel Auzely**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UGA, Université de Grenoble

Présidente du jury

**Patrice Simon**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paul Sabatier,

Toulouse III

Examineur

**Abdelhadi Asseban**

INGENIEUR, DGA, DT

Examineur









# Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement le Pr. Rachel Auzely pour son rôle de président du jury et d'examinatrice lors de la soutenance. Rachel a participé activement au déroulé de la thèse en tant que membre actif des CSI effectués annuellement et a pu constater de l'évolution du sujet et du doctorant. Pour ses remarques toujours pertinentes et motivantes, je suis très fier de t'avoir eu comme membre principal du jury et pour les échanges apportés.

Aux rapporteurs, Pr. Lilianne Guerlou-Demourgues de l'université de Bordeaux et le Pr. Thierry BROUSSE de l'université de Nantes, je vous remercie d'avoir été partie intégrante de ce jury et d'avoir su critiquer le manuscrit sur les points qui lui faisaient défaut. Les discussions que vous avez apportées ont démontré l'intérêt contemporain que le sujet dégage et je vous remercie pour le regard extérieur que vous y avez apporté. Que ce soit lors de cette soutenance ou bien au travers de conférences aux quatre coins de la France, je vous remercie pour les interactions que nous avons pu avoir tous ensemble.

Aux examinateurs, Rachel Auzely et Patrice Simon, merci d'avoir accepté d'examiner mes travaux et de l'attention que vous y avez apporté. Merci également pour la discussion et les interrogations qui ont permis de lever le voile d'ombre qui demeurait sur certains points du manuscrit. Et merci également pour vos propositions de nouvelles expérimentations pour pousser le sujet encore plus loin, elles ont ravivé la curiosité de tous les membres de l'équipe autour de la thématique.

Merci également à Mr Habdi Asseban pour sa participation en tant que représentant de la DGA et encadrant de cette thèse. Merci pour l'intérêt et la confiance que vous avez porté au sujet ainsi que l'accompagnement que vous avez apporté aux travaux de thèse. Merci également aux autres tuteurs de la DGA-AID qui ont participé activement, Mathieu Bervas et Virginie Simone, pour leur apport à cette thèse.

Cette thèse s'inscrit également dans le cadre du Projet ANR ECOPE qui cherche à développer ces nouvelles électrodes tout-solides flexibles pour  $\mu$ supercondensateur à base de nanofils de silicium. L'inclusion de mon sujet de thèse au sein de ce projet a fortement apporté dans l'élaboration de nouvelles électrodes et leur compréhension au cours de ces trois années. Que ce soit sur le plan scientifique ou le plan humain, je tiens à remercier tous les participants du projet ECOPE, Fannie Alloin, Christina Iojoiu, Olivier Fontaine, Yannick Dufil, Frederic Favier, Patrice Rannou et Mathieu Deschanelles.

Said, merci encore pour ces trois années en tant que directeur de thèse, tu as été un encadrant sensible et à l'écoute, toujours là pour m'aider à me dépasser. Merci pour tous tes conseils et ta patience. Comme tu le dis souvent, une thèse c'est une aventure exceptionnelle, et aujourd'hui je commence à comprendre tout ce que cela signifiait. Merci pour ta confiance et pour cette aventure fantastique.

Pascal, tu es tout ce dont un thésard pouvait rêver comme encadrant. Merci pour ta générosité et pour ton amour de la science. Tu véhicules ta passion avec une facilité déconcertante, que soit autour de la CVD ou à bicyclette. Merci pour ces échanges et pour ta patience pendant ces réunions et répétitions, pour tes conseils pour aller droit au but.

Philippe, merci pour ton encadrement et d'avoir pu consacrer du temps à cette thèse et de m'avoir présenté un autre versant de la recherche : celui de la course aux performances et à la chasse aux infox. Merci pour ton expérience et ta connaissance dans le milieu du stockage électrochimique, et pour l'intérêt que tu as su garder quand nous parlions de supercondensateurs et non plus de batteries.

Merci également dans le laboratoire du STEP, poumon du SyMMES, qui a su apporter la douceur quotidienne à la vie de laborantin. Merci à Pascale Delangle et Frédéric Chandezon pour leurs rôles de directeurs d'unité et leur bienveillance. Merci à ses responsables du laboratoire Peter Reiss et Renaud Demadrille pour leur encadrement et leur implication dans la vie des doctorants. Merci également à tous les

autres permanents qui ont pu jouer un rôle dans cette thèse, Pascale, Céline du 41, Emilie, Dimitry, Quentin, Yann, Manuel, Cyril.

Merci au laboratoire SiNAPS de l'unité PHELIQS pour l'accueil qu'ils ont permis. C'est grâce à eux que j'ai pu découvrir l'univers bien singulier de la salle blanche et des techniques de microélectroniques, et pour cela je leur en suis éternellement reconnaissant. Merci donc à Emmanuel Hadji, directeur du laboratoire, Nicolas, Eric, Jean-Baptiste, Emmanuel.

Chaque année ces laboratoires sont le vivier de nouveaux talents, qu'on peut catégoriser comme « vagues » de doctorants et autres espèces endémiques au laboratoire. C'est donc par ce prisme chronologique, que je tiens à tous vous remercier particulièrement : à la première vague, Anthony, Asma, Diana, Johan, Pawel, vous avez été nos grands sages et êtes restés inflexible devant nos yeux d'enfants, merci à vous pour votre détermination exemplaire. La seconde vague, à laquelle j'appartiens, qui a découvert les joies de la thèse et du confinement mélangés, Caroline, Claire, Ranjana « *TroubleMaker* », Tuan, Fakourou, Valid, vous êtes aujourd'hui également docteurs et arpenter ce chemin à vos coté a été un plaisir, vous êtes des modèles et des amis. A la troisième vague, qui a vu le désespoir dans nos yeux les jours de ciel gris et qui y a apporté de l'innocence et de la chaleur, Louise, Maxime, Guilhem, Nino « le sud », Guillaume, Dark-Guillaume, Jingxian, Yongju, Alice, Theodore, Camille, Antik, Omar, Bapou, Hélène, Samuel, Sarah, Oliver. Et enfin la quatrième et dernière vague que je connaissais, Pierre ST Team, Diego, L-Ove, Alix, Isabelle « *Cool-Runnings* », Frederico et Loic, l'ultime stagiaire.

Merci également à l'équipe nanofils du labo, Mathieu, pour tes conseils et ta jovialité, c'était un vrai bonheur de travailler avec toi pendant ces deux ans. Merci également à Loic et Gunash pour leur implication dans le projet et pour leur résilience tout au long de leur stage, j'espère ne pas trop vous avoir traumatisés.

A mes parents, Jean-Claude et Sylvie, que le confinement a su rapprocher pour le meilleur. Merci à vous pour votre soutien infailible, quel que soit la distance qui nous ait séparée pendant ces trois ans. Je vous aime à l'infini. A ma sœur Romane également, qui a découvert la rédemption dans la forêt et la nature, toujours en quête d'aventures. Merci également à Guillaume et Mathieu, deux vieux frères qui font quasiment parti de la famille, qui ont contribué à l'aventure, grâce à ces longues soirées qui m'ont bien remonté le moral les jours où ça n'allait pas fort.

Emmanuelle (et Orca), merci pour tout ton amour. Merci pour ta patience et pour ton écoute, de me changer les idées quand je broie du noir, de m'aider à ne pas exploser quand je suis à bout. C'est grâce à toi que je suis là aujourd'hui et je te suis redevable de tout. Tu es la plus belle chose de ma vie aujourd'hui. (Toi aussi minette).

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
REFERENCES .....	3
<b>CHAPITRE 1 :</b> .....	<b>5</b>
<b>ETAT DE L'ART : MICRO-SUPERCONDENSATEURS ET NANOSTRUCTURES DE SILICIUM MODIFIEES</b> .....	<b>5</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>6</b>
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS ET NANOSTRUCTURES DE SILICIUM .....	8
I.A. Stockage de l'énergie .....	8
I.B. Dispositifs de stockage : dimensions et applications.....	11
II. SUPERCONDENSATEURS ET MECANISMES DE STOCKAGE DE CHARGES .....	19
II.A. Principe de fonctionnement d'un supercondensateur.....	19
II.B. Principe de capacité électrochimique .....	19
II.C. Pseudocapacitance pour les supercondensateurs.....	24
II.D. Electrolytes pour systèmes supercondensateurs.....	27
III. SILICIUM ET SUPERCONDENSATEURS .....	28
III.A. Silicium et procédés de mise en forme .....	28
III.B. Oxydation naturelle du silicium et substitution par un diélectrique nanométrique .....	32
IV. POLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES POUR SUPERCONDENSATEURS .....	38
IV.A. Polymères et stockage de charges .....	38
IV.B. Electrochimie des PCEs et pseudo-supercondensateurs.....	42
IV.C. Nanocomposites pour pseudo-supercondensateur.....	44
V. SUPERCONDENSATEURS FLEXIBLES.....	46
V.A. Intégration et besoins .....	46
V.B. Nanostructures et nanofils intégrés dans des dispositifs flexibles .....	47
V.C. Multimatériaux déposés sur des fibres 1D .....	50
V.D. Projet ANR-ECOPE et perspective de la thèse .....	53
CONCLUSION : .....	55
REFERENCES .....	56
<b>CHAPITRE 2 :</b> .....	<b>67</b>
<b>ELECTRODES NANOCOMPOSITES PSEUDOCAPACITIVES OBTENUES PAR DEPOT CHIMIQUE DE COPOLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES</b> .....	<b>67</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>68</b>
CHAPITRE 2 : ELECTRODES NANOCOMPOSITES PSEUDOCAPACITIFS OBTENUES PAR DEPOT CHIMIQUE DE COPOLYMERES	
CONDUCTEURS ELECTRONIQUES.....	69
I. NANOSTRUCTURES DE SILICIUM ET MATRICE DE POLYMERES CONDUCTEURS .....	69
I.A. Formulation du nanocomposite à base de SiNWs.....	69
I.B. Formulation du nanocomposite Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT:PSS .....	69
II COPOLYMERES BLOC POUR LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE.....	70
II.A. Propriétés morphologiques des copolymères-bloc.....	71
II.B. Choix de copolymères dibloc et tribloc .....	71
III. NANOCOMPOSITE ET FORMULATIONS D'ENCRE.....	79
III.A. Al <sub>3</sub> @SiNWs & copolymère bloc pour l'enduction d'encre.....	79
III.B. Formulations d'encre à base de copolymères-bloc.....	83
CONCLUSION : .....	89
RÉFÉRENCES .....	90



<b>CHAPITRE 3 :</b> .....	<b>91</b>
<b>DEPOT DE PEDOT-OH PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE SUR NANOSTRUCTURES DE SILICIUM MODIFIEES</b> .....	<b>91</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>92</b>
CHAPITRE 3 : DEPOT DE PEDOT-OH PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE SUR NANOSTRUCTURES SILICIUM MODIFIEES .....	93
I. ELECTROPOLYMERISATION EN MILIEUX MICELLAIRES .....	93
I.A. <i>Définition des milieux micellaires</i> .....	93
I.B. <i>Choix des tensioactifs pour l'électropolymérisation</i> .....	94
II. ELECTROPOLYMERISATION D'EDOT-OH EN MILIEU MICELLAIRE .....	95
II.A) <i>Mode opératoire de l'électropolymérisation</i> .....	95
II.B. <i>Effet du tensioactif sur l'électropolymérisation d'EDOT-OH</i> .....	96
III. MORPHOLOGIE DES FILMS D'EDOT-OH OBTENUS PAR ELECTROPOLYMERISATION EN MILIEU MICELLAIRE.....	97
III.A. <i>Observations MEB pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH en milieu SDS</i> .....	97
III.B. <i>Etude EDX d'un film de PEDOT-OH déposé en électrolyte SDS sur Al<sub>3</sub>@SiNWs</i> .....	99
III.C. <i>Electrolyte SDBS pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH</i> .....	101
IV. PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DU NANOCOMPOSITE Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT-OH .....	102
IV.A. <i>Caractérisation électrochimique des électrodes nanocomposites (SDS et SDBS)</i> .....	102
IV.B. <i>Caractérisation des électrodes nanocomposites au sein d'un système symétrique</i> .....	108
V. PERSPECTIVES POUR L'ELECTROPOLYMERISATION DE DERIVES DE PEDOT SUR SUBSTRATS FLEXIBLES.....	111
CONCLUSION : .....	112
RÉFÉRENCES .....	113
<b>CHAPITRE 4 :</b> .....	<b>115</b>
<b>FORMULATION D'ELECTRODES PSEUDO-SC FLEXIBLES TOUT SOLIDES. INTEGRATION DES SINWS ET PCES SUR SUBSTRAT CARBONE.</b> .....	<b>115</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>116</b>
CHAPITRE 4 : FORMULATION D'ELECTRODES PSEUDO-SC FLEXIBLES TOUT SOLIDES. INTEGRATION DES SINWS ET PCES SUR SUBSTRAT CARBONE. ....	117
I. NOUVEAUX SUBSTRATS FLEXIBLES POUR CROISSANCE DE SINWS .....	117
I.A <i>Contraintes des procédés utilisés</i> .....	117
I.B. <i>Dépôt d'or par évaporation métallique sur fibres de carbone</i> .....	118
I.C. <i>Feutres de carbone et traitements CVD pour dépôt de Si-2D</i> .....	121
I.D. <i>CVD sur FdC+Si-2D : Choix de la source de catalyseur d'or</i> .....	124
I.E. <i>Conductivité des électrodes nanocomposites et effet des nanostructures de silicium</i> .....	126
I.F. <i>Caractérisation électrochimique des électrodes feutres de carbone et Al<sub>3</sub>@SiNWs</i> .....	127
II. DEPOT DE PCES SUR ELECTRODES FLEXIBLES DE CARBONE NANOSTRUCTUREES PAR Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	129
II.A. <i>Caractérisation morphologique des électrodes nanocomposites flexibles</i> .....	129
II.B. <i>Caractérisation des électrodes nanocomposites en système à trois électrodes</i> .....	134
II.C. <i>Caractérisation des électrodes flexibles pseudo-supercondensateur en système symétrique</i> .....	136
II.D. <i>Vieillessement des électrodes nanocomposites flexibles à base de FdC</i> .....	138
II.E. <i>Les Al<sub>3</sub>@SiNWs vers un système pseudocapacitif flexible et tout-solide</i> .....	139
III. SYSTEMES $\mu$ SC A L'ETAT QUASI-SOLIDE ET ELECTRODES D'Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	139
III.A. <i>Electrolyte polymère à base de polysiloxanes fonctionnalisés</i> .....	140
III.B. <i>Caractérisation des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte polymère DMA<sub>65</sub></i> .....	141
III.C. <i>Cyclage galvanostatique et vieillissement du système <math>\mu</math>SC à base de DMA<sub>65</sub> et électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs</i> .....	142
III.D. <i>Observations MEB de l'assemblage électrolyte polymère DMA<sub>65</sub> et électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs</i> .....	144
III.E. <i>Perspectives pour le DMA<sub>65</sub> dans le développement de systèmes flexibles tout-solides</i> .....	146
CONCLUSION : .....	147
RÉFÉRENCES : .....	148
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>151</b>

# Annotations

**ACN** : Acétonitrile

**AFM** : Microscopie à force atomiques

**Al<sub>3</sub>@SiNWs** : Nanofils de silicium couverts de 3 nm d'alumine

**ALD** : Dépôt de couches minces atomiques (Atomic Layer Deposition)

**CHIs** : Condensateur hybride ionique

**Cr** : Rétention de Capacité

**CV** : Voltampérométrie Cyclique (Cyclic Voltammetry)

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)

**DMA** : Diallylméthylammonium

**Ec** : Efficacité Coulombique

**EDLC** : Condensateur à double couche électrochimique (Electrical Double Layer Capacitor)

**EDOT** : (3,4-éthylènedioxythiophène)

**EDOT-OH** : Hydroxyméthyle (3,4-éthylènedioxythiophène)

**EDX** : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

**EIS** : Spectroscopie d'Impédance

**E<sub>c</sub>** : Contre électrode

**E<sub>ref</sub>** : Electrode de référence

**E<sub>w</sub>** : Electrode de travail

**Fc/Fc<sup>+</sup>** : Ferrocène/ferrocénium

**FdC** : Feutre de carbone

**FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs** : Feutres de carbone + Si-2D + Al<sub>3</sub>@SiNWs

**FdC+Si-2D** : Feutres de carbone + couche de Si-2D

**FdC+PEDOT:PSS** : Feutres de carbone + Si-2D + Al<sub>3</sub>@SiNWs + PEDOT :PSS

**FdC+PEDOT:PEG** : Feutres de carbone + Si-2D + Al<sub>3</sub>@SiNWs + PEDOT :PEG

**FdC+PEDOT(EP)** : Feutres de carbone + Si-2D + Al<sub>3</sub>@SiNWs + PEDOT électropolymérisé

**GCPL** : Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel

**GDL** : Papier carbone pour la diffusion de gaz (Gaz Diffusion Layer)

**HF** : Acide Fluorhydrique

**HOMO** : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)

**IBE** : Gravure par faisceau d'ions (Ion Beam Etching)

**IL** : Liquide ionique (Ionic Liquid)

**inLense** : Mode caméra du MEB

**IoT** : Internet des objets connectés (Internet of Things)

**IPA** : Alcool isopropylique

**LUMO** : Orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

**MACE** : Gravure chimique assistée par métal (Metal Assisted Chemical Etching)

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MBE** : Epitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy)

**μSC** : Micro-Supercondensateur

**PCE** : Polymère conducteur électronique

**PDMS** : Polydiméthylsiloxane

**PEDOT**: Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)  
**PEDOT:PSS** : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrène sulfonate)  
**PEDOT:PEG** : poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(éthylène glycol)  
**PEG** : Poly(éthylène glycol)  
**PET** : Polyéthylènes-téréphtalates  
**PMImTFSI** : Propyl,méthyl-imidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide  
**PPEG2** : Copolymère dibloc : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-bloc poly(éthylène-glycol)  
**PPEG3** : Copolymère tribloc : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-bloc poly(éthylène-glycol)-lauryl  
**PSS** : Poly(styrène sulfonate)  
**PTFE** : Polytétrafluoroéthylène  
**PVA** : Alcool polyvinylique  
**PVDF** : Polyfluorure de vinylidène  
**QSS** : Etat quasi-solide (Quasi-Solid State)  
**RIE** : Gravure ionique réactive (Reactive Ionic Etching)  
**Rt** : Résistance totale  
**SC** : Supercondensateur  
**SDS** : Laurylsulfate de sodium  
**SDBS** : Dodécylbenzènesulfonate de sodium  
**SE2** : Electrons secondaires (pour le MEB)  
**Si-2D** : Film mince de silicium 2D déposée par CVD  
**SiNWs** : Nanofils de silicium (Silicon Nano-Wires)  
**SiNTrs** : Nanoarbres de Silicium (Silicon NanoTrees)  
**TFSI** : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure  
**Tg** : Température de transition vitreuse  
**TMA** : Triméthylammonium  
**TMAI** : Triméthylaluminium  
**VLS** : Vapeur-liquide-solide  
**VN** : Vanadium nitride (électrodes négatives de SCs)  
**VPP** : Polymérisation en phase vapeur  
**YP50** : Carbone activé avec une surface de 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Kuraray)

# Introduction

Dans le contexte d'une croissance permanente du marché sur les appareils portables, l'intégration de ces dispositifs flexibles est devenue un enjeu essentiel. Dans les domaines de la santé et du sport, ces dispositifs permettraient de détecter, collecter et transmettre des données physiologiques des personnes. Les sources de captation de l'énergie et leur stockage électrochimique dans les systèmes flexibles et textiles intelligents sont un point clé. Le stockage d'énergie électrochimique embarqué est essentiel pour répondre à la demande croissante des appareils portables de faible puissance tels que les systèmes micro-électromécaniques (MEMS), les réseaux de capteurs autonomes, les étiquettes d'identification par radiofréquence (RFID) ou les dispositifs biomédicaux. Les composants de stockage d'énergie électrochimique flexible et tout solide pourraient être intégrés dans les tissus dits "intelligents" (i.e. smart tissu ou E-tissu) pour répondre à une demande technologique. La réalisation d'électrodes composites est un levier important pour l'amélioration des performances en terme de densité d'énergie et durabilité des dispositifs. Par ailleurs, les premières étapes clés du procédé de production d'électrodes flexibles nanocomposites (nanofils Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymères conducteurs) ont été récemment franchies. La maîtrise effective de ces procédés simples permet ainsi d'envisager la réalisation des éléments de stockage électrochimique qui pourront aboutir à une version flexible du dispositif. La plupart des dispositifs électrochimiques contiennent des matériaux nocifs qui présentent des dangers lorsqu'ils sont intégrés au sien de vêtements. Les supercondensateurs à base d'électrodes nanocomposites et d'électrolytes solides sont une solution élégante pour concevoir des systèmes électrochimiques de puissance fiables, sûrs et à faible impact environnemental. Les supercondensateurs à base de silicium contribueront également à améliorer la sécurité du dispositif et à réduire la dépendance à l'égard d'éléments rares et coûteux tels que le lithium, qui est utilisé dans les microbatteries actuelles.

Les applications micro-supercondensateurs ( $\mu$ SCs) à base de silicium nanostructuré par croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) sont développées depuis les années 2010 au travers de différents travaux de thèses soutenues par la Direction Générale de l'Armement (DGA). F. Thissandier[1] qui dans un premier temps a démontré l'aspect capacitif du silicium nanostructuré et de ses propriétés électrochimiques pour les applications dans les supercondensateurs [1]. D. Gaboriau dans un second temps, a mis en place des micro-dispositifs nanostructurés et prouvé l'apport bénéfique d'un dépôt nanométrique de matériau diélectrique pour améliorer la stabilité électrochimique [2]. Enfin A. Valero a démontré la compatibilité des nanostructures de silicium protégées par alumine (Al<sub>3</sub>@SiNWs) avec les électrolytes aqueux a ouvert la porte à l'intégration de matériaux polymères conducteurs électroniques (PCEs) pseudocapacitifs pour l'augmentation de la densité d'énergie au sein des supercondensateurs [3].

La formulation d'électrodes nanocomposites à base d'Al<sub>3</sub>@SiNWs et de PCEs pour le stockage électrochimique de l'énergie flexible et tout-solide est le principal objectif de cette thèse. La partie novatrice de ce projet repose sur l'intégration de nouveaux polymères conducteurs électroniques pseudocapacitifs sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs. Ces PCEs présentent des propriétés morphologiques et conductrices électroniques favorables au développement d'électrodes nanocomposites. La formulation de ces électrodes sera également abordée, avec l'utilisation d'enductions d'encres nanocomposites. Cette mise en forme utilisera également des milieux aqueux pour mettre en place des techniques d'électropolymérisation de PCEs sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs en utilisant des milieux micellaires. Toujours dans l'objectif de développer une version flexible des nanocomposites, le savoir-faire acquis dans la croissance des nanostructures sera adapté à de nouvelles électrodes flexibles. En plus de la dimension

flexible du système, l'intégration d'un électrolyte polymère sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sera étudiée pour satisfaire les conditions du tout-solide.

Le **premier chapitre** décrit l'état de l'art et fera un point bibliographique des dernières avancées dans le domaine des micro-supercondensateurs. Il proposera un rappel du contexte actuel et l'apport des  $\mu\text{SCs}$  en association avec les systèmes de stockage électrochimique. Le rôle des différents matériaux constituant le système électrochimique sera abordé : Electrodes à base SiNWs, intégration des PCEs sur nanostructures, utilisation de substrats flexibles pour  $\mu\text{SCs}$  et systèmes quasi-solides à base d'électrolytes polymères.

Le **second chapitre** traitera du dépôt de nouveaux copolymères-bloc PEDOT:PEG sur les SiNWs et de l'amélioration des propriétés des dispositifs électrochimique en électrolyte aqueux. Ceci permet le passage d'un système purement capacitif à un système de stockage pseudocapacitif en réutilisant les techniques de dépôt par drop-cast sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Ces dépôts de PCEs sont rendus possibles grâce à l'ajout de diélectrique par ALD et la nouvelle compatibilité des SiNWs pour les milieux aqueux. L'association nanostructures/polymères sera d'abord formulée par drop-cast, puis de nouvelles mises en formes à base d'encres et de dispersion de  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  seront réalisées.

Le **troisième chapitre** présentera l'association, en milieux aqueux, des nanostructures de silicium et des techniques d'électropolymérisation de PCEs en utilisant des milieux micellaires. Ces électropolymérisations seront faites avec de l'EDOT-OH afin d'étudier le dépôt et son affinité avec la nouvelle interface d'alumine et les nouvelles morphologies des films déposés. Ces polymères seront caractérisés électrochimiquement, afin de déterminer la contribution pseudocapacitive du nanocomposite. Des tests en vieillissement seront également effectués afin de d'étudier l'apport des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sur la stabilité électrochimique des PCEs.

Le **quatrième chapitre** a pour objectif de développer un dispositif électrochimique tout-solide flexible. Ainsi différents substrats flexibles pourront remplacer le substrat en wafer silicium utilisé pour la croissance des SiNWs afin de transposer les nanocomposites vers un système tout-solide flexible. Les matériaux utilisés devront être compatibles avec toutes les étapes du procédé de fabrication des électrodes. Les techniques d'incorporation des matériaux pseudocapacitifs étudiés dans le chapitre précédent seront décrites. La caractérisation électrochimique des nouvelles électrodes nanocomposites est réalisée à chacune des étapes de fabrication pour comparer l'amélioration des procédés. Cette partie abordera également l'approche suivie pour obtenir un système tout-solide avec l'utilisation et la fonctionnalisation de polysiloxanes. Les électrodes nanocomposites seront ensuite associées à l'électrolyte polymère afin de former un système tout-solide complet. La compatibilité entre tous les éléments ainsi que les performances du système seront évaluées par des mesures électrochimiques du système tout solide.

## Références

1. Thissandier, F. Elaboration de Micro-Supercondensateurs à Base d'électrodes En Silicium Nanostructuré : Des Nanomatériaux Aux Dispositifs. These de doctorat, Grenoble, 2013.
2. Gaboriau, D. Nanostructures de Silicium Par Croissance Chimique Catalysée : Une Plate-Forme Pour Des Applications Micro-Supercondensateurs. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016.
3. Valero, A. Fonctionnalisation d'électrodes de Silicium Nanostructuré Par Couches Nanométriques de Diélectrique Par ALD : Une Protection Active Versatile Pour Des Micro-Supercondensateurs Ultra-Stables En Milieux Aqueux. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2020.



# Chapitre 1 :

## Etat de l'art : micro-supercondensateurs et nanostructures de silicium modifiées

---

L'utilisation des supercondensateurs comme dispositifs de puissance permet à l'utilisateur de bénéficier de temps de charges et décharges courts, ainsi qu'une grande durée de vie en cyclage électrochimique. L'omniprésence du silicium dans la microélectronique, a favorisé son utilisation comme matériau semi-conducteur pour concevoir des électrodes pour micro-supercondensateurs et leur intégration sur puce. Le développement des micro-technologies et notamment les techniques de nanostructuration développées autour du silicium permettent d'envisager leur usage pour réaliser des  $\mu$ SCs. La technique CVD (Chemical Vapor Deposition) permet la croissance de nanofils pour créer des systèmes nanostructurés pouvant servir de base à la formulation de nanocomposites. Afin d'augmenter la densité d'énergie (massique et volumique) des électrodes, des matériaux pseudocapacitifs sont ajoutés pour des applications pseudo-supercondensateurs. L'ajout de polymères conducteurs électroniques pseudocapacitifs associés avec des nanostructures au sein d'un nanocomposite, permettrait d'améliorer les performances électrochimiques du système. Une mise en forme judicieuse des électrodes nanocomposites est nécessaire afin de conserver les propriétés des matériaux électrochimiquement actifs. Ces électrodes pseudo- $\mu$ SC peuvent également être formulées pour les rendre flexibles, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités d'applications et d'intégration à des textiles. Il est aujourd'hui nécessaire de développer de nouveaux assemblages capables d'apporter sécurité et fiabilité à leur utilisateur. Cette sécurité peut notamment être apportée avec le développement de ces dispositifs de stockage électrochimique sous leur forme tout-solides flexibles avec l'intégration d'électrolytes polymères.

---



# Sommaire

## **CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LES MICRO-SUPERCONDENSATEURS ET NANOSTRUCTURES DE SILICIUM ..... 8**

<i>I.A. Stockage de l'énergie</i> .....	8
I.A.1. Captation et stockage de l'énergie. ....	8
I.A.2. Classification des systèmes de stockage électrochimiques .....	9
<i>I.B. Dispositifs de stockage : dimensions et applications</i> .....	11
I.B.1. Véhicules électriques et intégration de supercondensateurs.....	11
I.B.2. Supercondensateurs surdimensionnés .....	12
I.B.3. Objets connectés et micro-sources d'énergie.....	14
I.B.4. Les systèmes de stockage flexibles .....	17
I.B.5. SCs et $\mu$ -SCs, différentes contraintes pour différentes unités d'appréciation.....	18
<b>II. SUPERCONDENSATEURS ET MECANISMES DE STOCKAGE DE CHARGES</b> .....	19
<i>II.A. Principe de fonctionnement d'un supercondensateur</i> .....	19
<i>II.B. Principe de capacité électrochimique</i> .....	19
II.B.1. Capacité et principe de double couche électrochimique.....	19
II.B.2. Matériaux capacitifs pour le stockage électrochimique .....	22
<i>II.C. Pseudocapacitance pour les supercondensateurs.</i> .....	24
II.C.1. Principe de pseudocapacitance.....	24
II.C.2. Matériaux pseudocapacitifs et systèmes hybrides .....	25
<i>II.D. Electrolytes pour systèmes supercondensateurs</i> .....	27
<b>III. SILICIUM ET SUPERCONDENSATEURS</b> .....	28
<i>III.A. Silicium et procédés de mise en forme</i> .....	28
III.A.1. Silicium : du wafer jusqu'aux objets connectés .....	28
III.A.2. Nanostructuration du silicium pour le stockage énergétique .....	29
III.A.3. Les nanofils de silicium, techniques de nanostructuration du Si.....	30
<i>III.B. Oxydation naturelle du silicium et substitution par un diélectrique nanométrique.</i> 32	
III.B.1. Passivation du silicium .....	32
III.B.2. Désoxydation des nanofils de silicium .....	34
III.B.3. Protection par un oxyde contrôlé par ALD.....	35
III.B.4. Alumine comme protection physico-chimique d'électrodes pour supercondensateur 37	
<b>IV. POLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES POUR SUPERCONDENSATEURS.</b> .....	38
<i>IV.A. Polymères et stockage de charges</i> .....	38
IV.A.1. Généralités et grandes familles de polymères conducteurs .....	38
IV.A.2. Polaron et bipolaron des polymères conducteurs électroniques.....	40
IV.A.3. Dopage des PCEs pour le stockage électrochimique .....	40
<i>IV.B. Electrochimie des PCEs et pseudo-supercondensateurs</i> .....	42
IV.B.1. Electropolymérisation des PCEs.....	42
IV.B.2. Performances et limites des polymères conducteurs électroniques.....	44
<i>IV.C. Nanocomposites pour pseudo-supercondensateur</i> .....	44
IV.C.1. Nanocomposite pseudocapacitif : PEDOT et $Al_3@SiNWs$ .....	44
IV.C.2. Nanocomposites PCEs et nanofils.....	46
<b>V. SUPERCONDENSATEURS FLEXIBLES</b> .....	46
<i>V.A. Intégration et besoins</i> .....	46

<i>V.B. Nanostructures et nanofils intégrés dans des dispositifs flexibles</i> .....	47
V.B.1. Encapsulation des nanofils dans une matrice inactive .....	47
V.B.2. Electrodes denses en nanofils agglomérés .....	48
V.B.3. Croissance de nanofils directe sur substrat flexible compatible .....	49
<i>V.C. Multimatériaux déposés sur des fibres 1D</i> .....	50
V.C.1. Mise en forme de fibres et matériaux en 1D .....	50
V.C.2. Mise en forme des fibres de carbone .....	51
V.C.3. Assemblage de couches minces .....	52
V.C.4. Electrolyte polymère, $\mu$ SC tout-solide .....	52
<i>V.D. Projet ANR–ECOPE et perspective de la thèse</i> .....	54
<b>CONCLUSION :</b> .....	<b>55</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>56</b>

# Chapitre 1 : Etat de l'art sur les micro-supercondensateurs et nanostructures de silicium

## I.A. Stockage de l'énergie

### I.A.1. Captation et stockage de l'énergie.

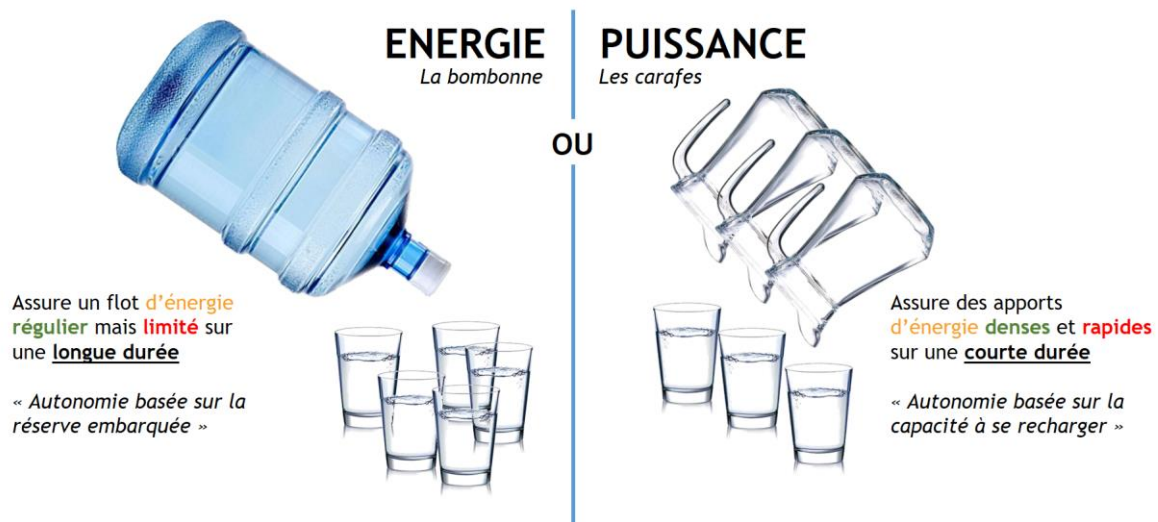
Le stockage de l'énergie est possible sous différents aspects (thermique, électrique...). L'électricité est facile à transporter et à distribuer, mais est difficile à stocker massivement sans dissipations. Pour la stocker, il est donc nécessaire de la convertir sous d'autres formes : thermique, mécanique ou par transformation chimique [1]. On peut mentionner parmi les différents moyens de transformation et stockage de cette énergie électrique :

- Stockage gravitaire de masses d'eau avec les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP)
- Stockage thermodynamique avec les systèmes de stockage par air comprimé (CAES)
- Stockage d'énergie cinétique avec des volants d'inertie (SISE)
- Stockage électrochimique avec les batteries et supercondensateurs

Ces systèmes sont distingués en deux catégories, avec leurs avantages et limites propres à chacun : les systèmes dits stationnaires et les systèmes mobiles. Ces systèmes de stockage permettent de décaler l'usage dans le temps, avec la possibilité de le laisser dans le même espace pour du stockage dit stationnaire, ou bien l'utilisation dans des applications mobiles avec les systèmes embarqués.

On pourra également distinguer les systèmes typés « énergie » et les systèmes typés « puissance » (**Figure I.1**) [2] :

- **Application « énergie »** : On y associe les véhicules électriques à cette catégorie, avec demande en autonomie élevée pour des distances parcourues toujours plus étendues et une utilisation prolongée en continue.
- **Application « puissance »** : Ces systèmes vont entrer en jeu lors de la stabilisation du réseau électrique en fréquence et en tension, mais également pour la compensation des fluctuations des énergies renouvelables. Ils permettent ainsi de faire tampon sur les pics et creux de production pour stabiliser la tension générale du réseau. Ces systèmes sont réactifs et peuvent résister à de nombreuses charges et décharges, ils alimentent sous forme de « biberonnage » les équipements auxquels ils sont liés.



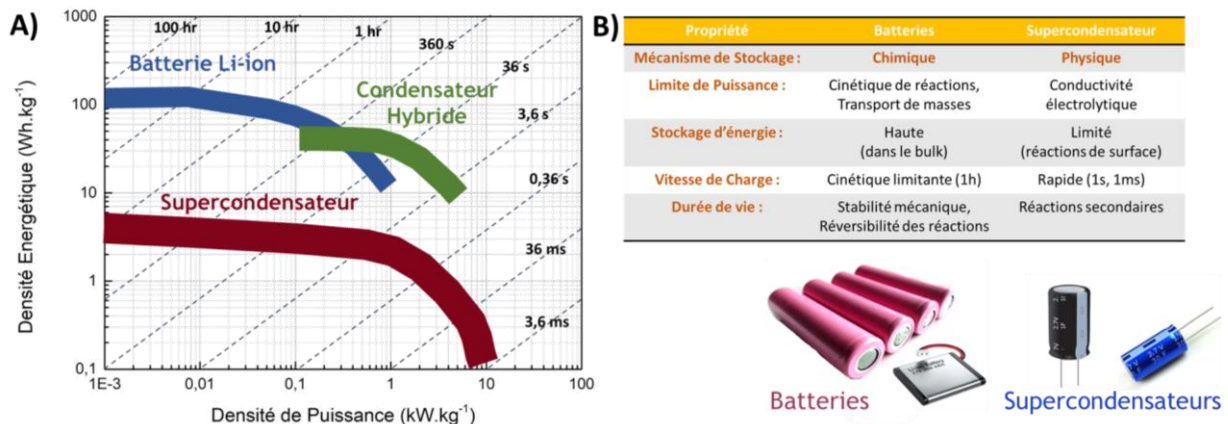
**Figure I.1 :** Schématisation des types « énergie » (à gauche) ou types « puissance » (à droite). La bombonne apporte une quantité d'énergie finie et va servir un maximum d'appareils jusqu'à ce qu'elle ait besoin de se recharger, ceci prenant quelques heures ou jours selon l'utilisation. Pour les systèmes de puissance, on peut les comparer à des carafes qui vont répondre aux besoins immédiats et importants en termes de débit avec la capacité d'être rechargés rapidement et régulièrement mais avec une quantité d'énergie limitée.

## I.A.2. Classification des systèmes de stockage électrochimiques

Les supercondensateurs en tant que dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie sont composés d'une paire d'électrodes séparée par un électrolyte et un séparateur. On peut classer les systèmes de stockage électrochimiques selon trois catégories principales et les répertorier dans un diagramme de Ragone (**Figure I.2**) :

- **Les batteries Li-ion** représentent des accumulateurs possédant de fortes densités d'énergie mais ils restent restreints dans leur densité de puissance. Les réactions faradiques (insertion-désinsertion, alliages et conversions) ont lieu dans les matériaux pour batterie Li-ion [3]. Celles-ci s'effectuent sur de larges plages de potentiels mais vont souffrir de la rémanence dans leurs cinétiques de transferts et d'une faible cyclabilité [4,5]. Une batterie classique peut alors tenir plusieurs centaines de charges et décharges avant de décroître en efficacité.
- **Les supercondensateurs (SCs)** ont leur mode de stockage des charges basé sur la formation d'une double couche électrochimique via des effets d'électrosorption d'ions. Ils utilisent alors des matériaux carbonés conducteurs électroniques à forte porosité pour augmenter leur surface spécifique d'électrosorption [6,7]. Ce stockage physique permet des réactions fortement réversibles et un système rechargeable. Ils disposent d'une densité d'énergie relativement faible comparée à leur masse ou volume mais sont capables de la restituer en quelques secondes pour des densités de puissance bien supérieures aux batteries [8]. Les supercondensateurs auront le rôle d'accompagner en synergie les batteries, en absorbant les densités de puissances à leur place et ainsi éviter leur endommagement prématuré.
- **Les condensateurs hybrides ioniques (CHIs)** sont l'association des deux technologies supercondensateurs et batteries. Les CHIs utilisent des électrodes asymétriques de supercondensateurs, dont une anode de graphite contenant du lithium [9,10]. Ce type de système est mis en place pour remplacer les systèmes supercondensateurs à double couche

électrochimique pour des applications en tant que « batteries secondaires ». Travaillant à plus haute tension, ils offrent un compromis entre de plus hautes densités d'énergie mais à moindre puissance [11,12]. Cependant ils ne peuvent pas être complètement déchargés à 0 V.



**Figure I.2 :** A) Diagramme de Ragone adapté de [13] et présentant les différents systèmes de stockage électrochimique selon leurs densités massiques de puissance et d'énergie. B) Avantages des systèmes de stockage ainsi que les limitations électrochimiques qui leurs sont inhérentes.

Les types de stockage électrochimique sont donc complémentaires les uns avec les autres et permettent de couvrir un large champ d'applications. Leur association au sein d'un dispositif permet d'optimiser son rendement énergétique grâce à une meilleure gestion de l'énergie [14].

D'un point de vue commercialisation de SCs, la majorité des dispositifs évoluent autour des 3,0 V de tension en intégrant des matériaux carbonés comme électrodes. Leur dimensionnement permettra alors faire varier la capacitance (F ou A.h) selon l'application visée. Les dispositifs existent alors au format individuel sous forme d'accumulateurs cylindriques, ou leur version « module » qui vient monter plusieurs de ces accumulateurs au sein d'un pack. Parmi les fournisseurs de SCs, on pourra évoquer les cellules issues de SKELETON [15], promettant des durées de vie au-delà du million de cycles. La technologie employée pour ces cellules repose sur des SC Carbone/Carbone contenant du graphène pour coût total peu élevé. Les électrodes graphène et leur forte surface développée leur permet d'atteindre les 16 Wh.L<sup>-1</sup>. La faible résistance des matériaux carbonés permet à ces SCs d'atteindre de fortes densités de puissance avec des durées de charge/décharge de l'ordre de la seconde. IOXUS fait également parti des entreprises à avoir commercialisé les SCs et ultra-condensateurs [16] en mettant en avant leurs densités de puissances exceptionnelles. Il est fortement recommandé d'associer ces systèmes de puissance à des systèmes accumulateurs disposants de densités d'énergie élevées. Ainsi les super et ultra-condensateurs permettent d'absorber les pics de courant et ainsi de préserver le système pour prolonger sa durée de vie. IOXUS offre la possibilité d'intégrer leurs SC sous formes d'accumulateurs cylindriques ou en pouch-cells pour couvrir un large champ d'applications. On pourra également citer SECH [17] ainsi que YUNASKO [18] qui produisent SCs et SCs hybrides pour couvrir de nouvelles plages de densités d'énergie du marché.

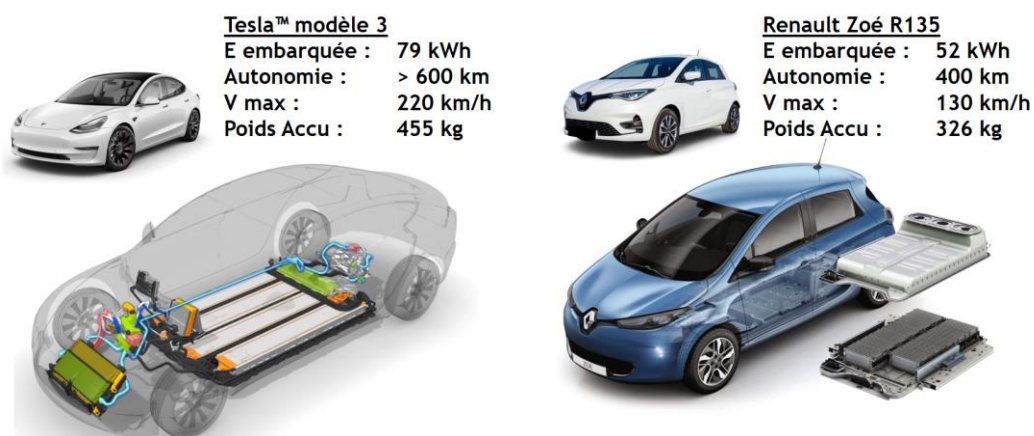
Ces systèmes existent donc à différentes échelles croissantes selon les densités d'énergie toujours plus élevées requises. Cependant, avec la miniaturisation actuelle des dispositifs et le manque de place disponible pour l'implantation de ces composants ces ultra condensateurs ont du mal à s'intégrer. La production de ces SCs à plus petite échelle demande une adaptation du procédé de fabrication et des matériaux assemblés dans une cellule. Cette miniaturisation pose aujourd'hui un véritable challenge pour les SCs.

## I.B. Dispositifs de stockage : dimensions et applications

### I.B.1. Véhicules électriques et intégration de supercondensateurs

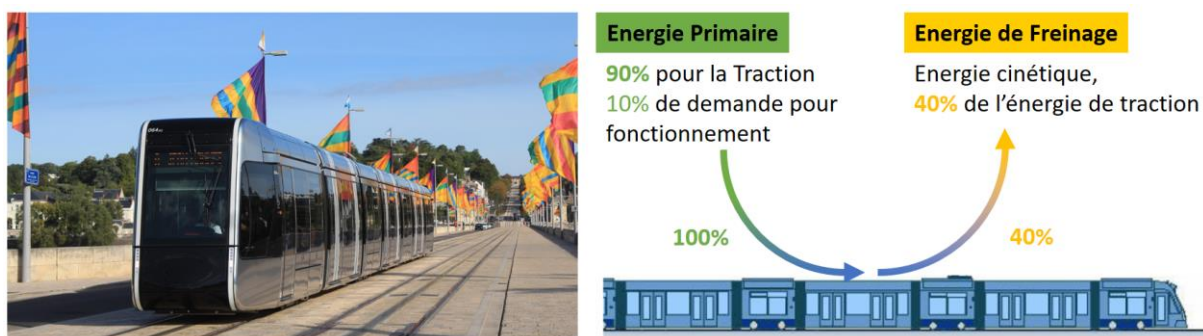
La *Jamais Contente* développée en 1899, est un des premiers véhicules automobiles électrique. Équipée de deux accumulateurs capables d'alimenter un moteur de 50 kW, ce sera la première à dépasser la barre les 100 km.h<sup>-1</sup>. Depuis, les véhicules électriques contenant tous types d'accumulateurs et autres systèmes de stockages ont bien progressé. L'évolution de nos déplacements, avec l'augmentation des distances ainsi que leur fréquence d'utilisation, toujours à plus haute vitesse, remet en question le type de stockage le plus adapté à la mobilité personnelle. Du véhicule individuel au transport en commun, en passant des pistes cyclables grenobloises jusqu'aux sommets du *Pikes Peak* du Colorado, les moyens d'alimenter nos véhicules sont passés par bien des chemins sinueux.

Aujourd'hui, le véhicule individuel motorisé est en pleine évolution avec le développement des véhicules hybrides (HEVs), les véhicules hybrides type plug-in (PHEVs) et véhicules tout-électriques (EVs). Cependant, se poser sur une base tout-électrique reste encore un challenge, et c'est pour cela que les véhiculent en circulation tentent de mixer les différentes énergies à leur disposition afin d'assurer la continuité du fonctionnement, la fiabilité du transport et la flexibilité offerte par ces alternatives. Pour assurer cette transition vers le tout-électrique, l'optimisation de leur stockage électrochimique est un élément clé de leur fabrication. Ceux-ci homogénéisent les besoin d'un véhicule en densité d'énergie et densité de puissance grâce à l'intégration de batteries et SCs dans le pack [19]. Avec la demande croissante en autonomie, les distances accrues, la densité d'énergie disponible pour un véhicule est en quête constante d'amélioration. Parmi les modèles tout-électriques français, on retrouve dans nos rues la Zoé de Renault (**Figure I.3**). Celle-ci est capable d'assurer presque 400 km d'autonomie pour un accumulateur Li-ion de 52 kWh d'énergie électrique embarquée pour des pointes à plus de 130 km.h<sup>-1</sup>. Outre-Atlantique, la Tesla modèle 3 offre des performances toutes autres : 79 kWh embarqués pour une autonomie atteignant les 600 km et des vitesses de pointes au-delà de 220 km.h<sup>-1</sup>. Ces performances présentent aujourd'hui une limite : le poids total du pack d'accumulateurs embarqués. Avec ses 326 kg de Li-ion embarqués pour la Zoé de Renault pour un véhicule d'un poids total de 1,5 tonnes et 455 kg de Li-ion également pour le modèle 3 de la Tesla pour un poids total de 1,8 tonnes, poids controversé de par sa grande teneur en métaux rares, indispensables aujourd'hui aux systèmes Li-ion. Ce type de stockage avec des accumulateurs est apprécié pour son autonomie mais peine à se justifier en tant que solution pour véhicule individuel parfait avec sa consommation importante en matières premières critiques.



**Figure I.3** : Comparaison des véhicules électriques disponibles sur le marché. A gauche la Tesla modèle 3 et à droite la Renault Zoé R135.

De l'autre côté de la route, les supercondensateurs, sont utilisés pour des véhicules capables d'être alimentés ponctuellement, moins demandant en autonomie. Les transports en commun comme les bus et les trams (**Figure I.4**) sont capables de faire leur plein d'énergie entre chaque station d'arrêt, s'affranchissant au passage de caténaires qui sont des infrastructures urbaines coûteuses. La montée et descente régulière des passagers laisse le temps au système pour se recharger lors de ces arrêts. Ce « biberonnage » en énergie du système est possible grâce à des matériaux capables d'assurer le grand nombre de charges-décharges au cours de leur vie sans perdre en efficacité. Ces systèmes de stockage pourront être déchargés en moins d'une minute d'un arrêt à l'autre, développant jusqu'à 1,2 MW pour atteindre la prochaine station et répéter le processus. Ils sont capables d'embarquer jusqu'à une quinzaine de kWh utiles entre chaque arrêt. En plus d'alimenter ponctuellement leur système en énergie, les SCs sont également capables d'utiliser des sources d'énergies issues du fonctionnement du véhicule, on pensera au freinage régénératif dont l'énergie cinétique est récupérée et sert à recharger les SCs du système.



**Figure I.4 :** A gauche, un exemple du Tramway de Tours à supercondensateurs capable de traverser des infrastructures difficiles d'accès pour un réseau aérien classique de caténaires. A droite schéma explicatif du système de freinage régénératif pour la récupération d'une fraction de l'énergie attribuée à la traction.

## I.B.2. Supercondensateurs surdimensionnés

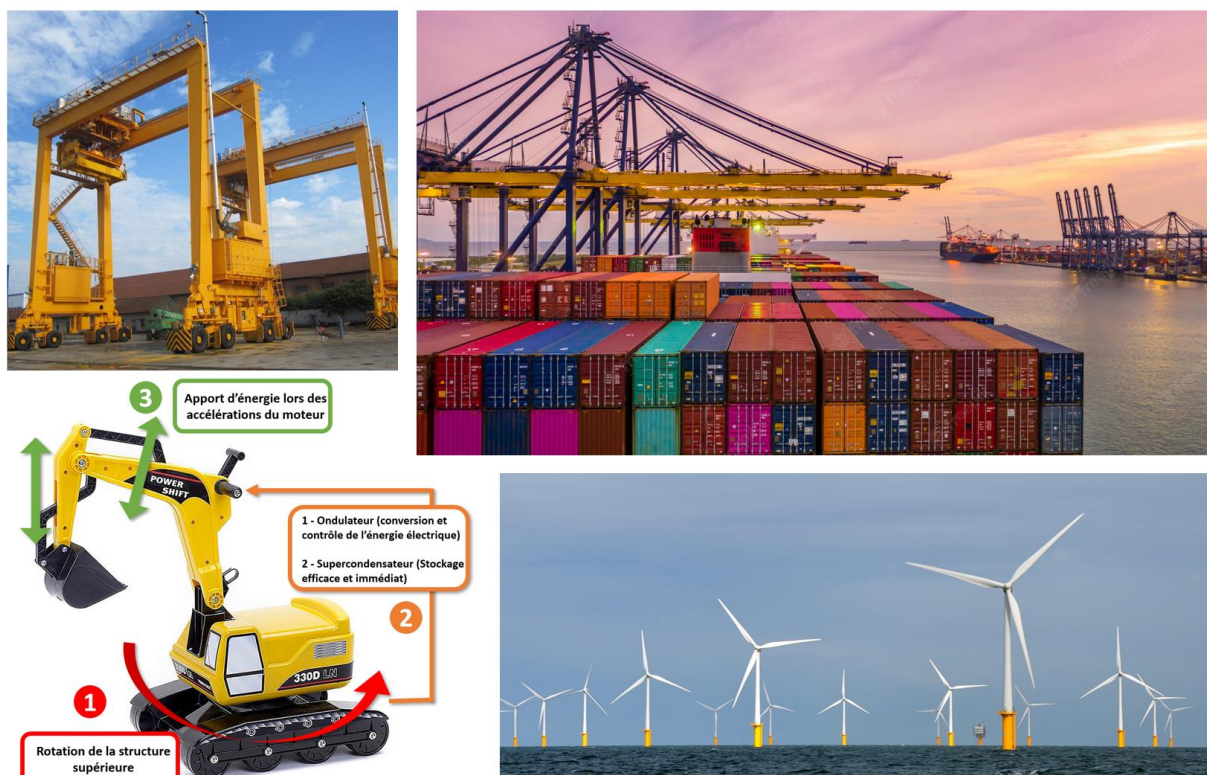
La première façon de mettre en place des SCs consiste à les associer à une source fixe qui a un besoin ponctuel en énergie pour accomplir une tâche spécifique (**Figure I.5**). Ce système permet de surdimensionner la source de stockage de grand volume en n'étant que très rarement limité par les critères de dimension de l'unité de stockage. Ainsi des SCs pourront être utilisés pour la stabilisation de la tension d'un réseau électrique (fixe ou embarqué), que ce soit pour capter le surplus produit par des systèmes de freinage SITRAS® (320 MWh/an), ou encore dans leur association avec des éoliennes pour contrôler et optimiser leur orientation afin de maximiser leur rendement énergétique. On les retrouve également dans les ports de marchandises, intégrés aux grues de levage des containers, souvent associés à un système Diesel, ils récupèrent une partie de l'énergie potentielle lors de la descente des conteneurs déplacés. Ils permettent alors d'économiser jusqu'à 40% de carburant [20]. On retrouve également des ultra-condensateurs dans le domaine des engins polyvalents. En 2008, Komatsu a lancé la toute première pelle hydraulique équipée d'un système hybride entièrement fonctionnel et efficace intégré à des milliers de machines [21]. Le moteur/générateur de rotation électrique capte et régénère l'énergie au fur et à mesure que la structure supérieure ralentit et la convertit en énergie électrique. L'énergie captée est stockée dans l'ultra-condensateur et utilisée par le générateur/moteur pour assister le moteur lorsqu'il doit accélérer.

Les ultra-condensateurs sont également impliqués dans la gestion des énergies renouvelable et leur autonomie, notamment avec les éoliennes et le contrôle de leur système de pivot. Les systèmes de

contrôle de leur pas dépendent essentiellement de l'hydraulique ou de batteries qui sont des sources d'énergie complexes, qui nécessitent une maintenance et un remplacement fréquents des pièces. (On estime que près de 20 à 25 % de tous les temps d'arrêt des éoliennes sont dus à des défaillances du système de pivot). Les ultra-condensateurs Skeleton intégrés offrent une meilleure solution qui peut libérer une valeur significative pour l'industrie de l'énergie éolienne [22]. Ils nécessitent peu ou pas d'entretien et ont une durée de vie allant jusqu'à 15 ans (contre 2 ans pour les batteries), ce qui est un avantage clé pour les exploitants de parcs éoliens qui sont très soucieux de minimiser les coûts d'exploitation pour maintenir leur compétitivité technologique. De plus, les ultra-condensateurs peuvent stocker de l'énergie avec une sortie à haut rendement et avoir des temps de réaction en millisecondes ce qui en fait un bon choix pour les systèmes de contrôle de hauteur qui nécessitent une puissance élevée en courtes rafales venteuses.

Des stockages de larges dimensions sont plus exposés à leur environnement extérieur, ce qui leur demande de répondre à de nouvelles contraintes telles que la dissipation de la chaleur accumulée au cours des charges, mais également d'être capable d'assurer une stabilité électrochimique en température, faisant régulièrement face à des conditions thermiques extérieures allant des  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  jusqu'aux  $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , selon leurs rôles. Les stockages ultra-capacitifs devront également faire face à des normes sécuritaires afin de limiter les dégâts causés en cas de défaillance du système.

N'étant que peu limité par la masse ou le volume final du système de stockage, l'ultra-condensateur va devoir répondre à de nouveaux critères de puissance et d'énergie du système. Leurs performances électrochimiques sont donc directement exprimées en fonction de leurs densités volumiques ou massiques.



**Figure I.5 :** Utilisations de SCs stationnaires pour la récupération d'énergie lors de mouvements de machines. Des grues portuaires et bras de levage de containers, rotation des tourelles d'engins de chantiers mécaniques-hydrauliques et systèmes d'orientation d'éoliennes par alimentation par SCs.



### I.B.3. Objets connectés et micro-sources d'énergie

Avec les récents progrès en  $\mu$ -électronique, la miniaturisation des dispositifs pose aujourd'hui la question du redimensionnement des systèmes de stockage associés. Les systèmes embarqués et les réseaux sans-fils autonomes font leur apparition massive dans notre quotidien grâce aux objets connectés (IoT pour *Internet of Things*) [23]. Ces  $\mu$ -dispositifs mis en forme de réseau sont une source d'applications pour de nombreux domaines civils, militaires, aérospatiaux et environnementaux. Des installations domotiques afin de contrôler un logement à distance, le suivi d'entretien de transports aériens ou encore le contrôle de paramètres environnementaux de régions inaccessibles [24,25]. La  $\mu$ -électronique et les systèmes intégrés ont besoin d'un mode de stockage électrochimique adapté à leurs dimensions « micro ». L'intégration sur puce de  $\mu$ -systèmes de stockage est alors une avancée technologique, mais demande de repenser les modèles classiques [26]. De nouvelles contraintes entrent en jeu et notamment la nécessité de développer des densités d'énergie et de puissance élevées sur une surface limitée. On pourra alors intégrer à nos systèmes sur puces deux types d'unités de stockage :  $\mu$ -batteries et  $\mu$ -SCs.

#### Les $\mu$ -batteries

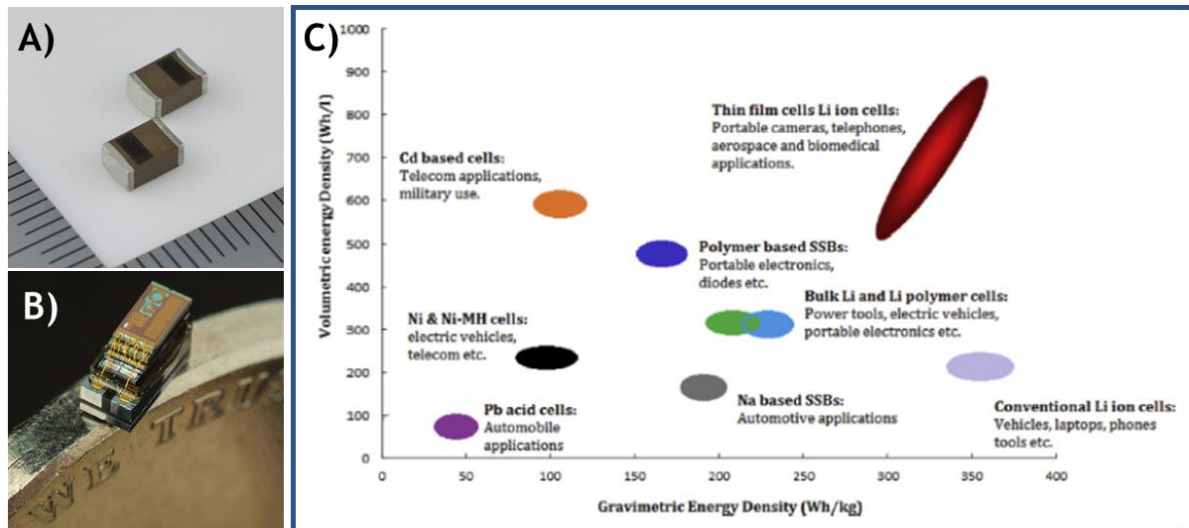
Les  $\mu$ -batteries sont des dispositifs commerciaux déjà intégrés aux systèmes portatifs. C'est l'adaptation à plus petite échelle des batteries li-ion classiques, mises en forme grâce à des techniques d'empilement de matériaux issus de la  $\mu$ -électronique [27,28]. Ces  $\mu$ -batteries sont capables de fournir des densités d'énergie de plusieurs centaines de  $\mu\text{Wh.L}^{-1}$  et de densités de puissances atteignant XXX. Leur dimensionnement leur permet de se miniaturiser pour atteindre des volumes de 5 à une vingtaine de  $\text{cm}^3$  (**Figure I.6.C**). Les modèles commerciaux de  $\mu$ -batteries existants sont déjà intégrés dans certains objets du quotidien en adoptant différents aspects :

VARTA propose une série de  $\mu$ -batteries pour les objets connectés. Ils revendiquent une simplicité d'utilisation et des systèmes à forte densité d'énergie compatibles avec un large panel d'applications. L'*internet of things*, l'intégration à l'automobile, la domotique, le suivi biomédical et les applications portables. Ces applications demandent alors des normes de sécurité bien strictes pour limiter les dysfonctionnements. Ainsi, ces  $\mu$ -batteries n'utilisent ni lithium métal (donc moins de densités d'énergie) ni électrolyte organique (et doivent donc se limiter aux électrolytes polymères qui réduisent la puissance totale), ce qui vient fortement restreindre les performances électrochimiques envisageables pour ces systèmes [26,29]. La sécurité, obligatoire, vient alors au prix de la performance électrochimique [30].

FDK commercialise des  $\mu$ -batteries prismatiques tout-solides de quelques millimètres et s'étant adapté à des dimensions conformes avec les autres composants de la  $\mu$ -électronique. Leur système développe une densité d'énergie de  $65 \text{ Wh.L}^{-1}$  [31]. Bien que les densités d'énergie de ces  $\mu$ -batteries soient importantes, il faudra prendre en compte que les systèmes intégrés sont à la recherche de densités de puissance. En effet, le plus commun des systèmes, le Bluetooth basse énergie (BLE) souffre de son association avec des  $\mu$ -batteries qui commencent à se décharger, dès lors que la batterie chute sous les 1V l'augmentation de la résistance interne limite la transmission, bloquant le module Bluetooth. Avec l'utilisation de SCs dont la résistance interne va rester stable au cours des cycles, les systèmes sont capables d'augmenter leur temps de fonctionnement de plus de 50%[32].

C'est notamment ce que cherche à développer ITEN avec ses  $\mu$ -batteries tout-solides de  $500 \mu\text{A.h}$  capable de fournir des pics de courant de 200 mA [33] (**Figure I.6.A,B**). Pour des applications spécifiques, la  $\mu$ -batterie peut également être réduite à quelques  $330 \mu\text{m}$  d'épaisseur (pour son intégration dans des cartes cryptées par exemple). Par leur petite taille et leur fabrication sur puce, la

quantité de  $\mu$ -batteries produites par wafer peut être envisagée à grande échelle. Toutefois, l'encapsulation de dispositifs micrométriques individuellement représente des coûts élevés pour l'industrie de ces  $\mu$ -batteries [34]. À cela s'ajoute que les  $\mu$ -batteries, comme les batteries, vont souffrir de leur stabilité électrochimique au cyclage. Leur faible durée de vie ( $< 2000$  cycles) nécessite des remplacements fréquents qui viennent ajouter un coût de main d'œuvre conséquent dans l'intégration de ces  $\mu$ -dispositif.

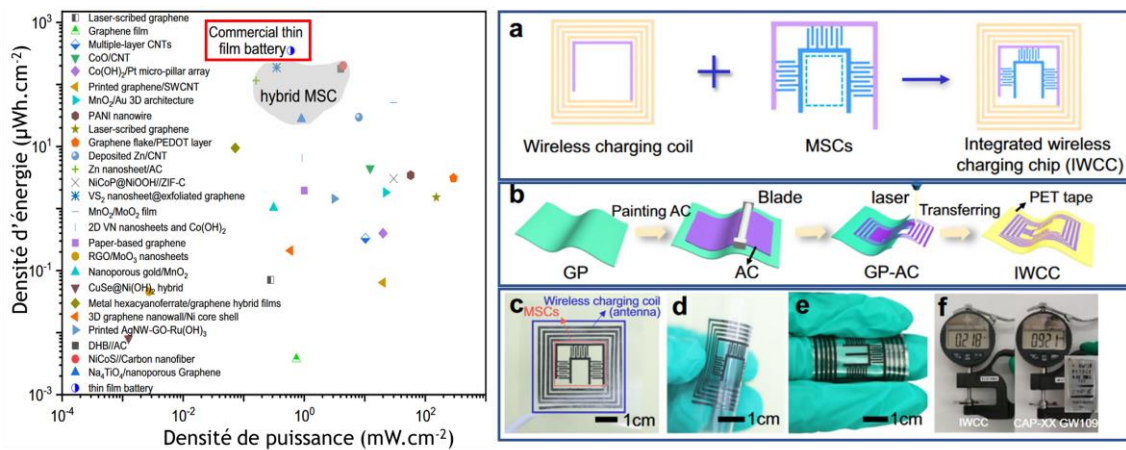


**Figure I.6 :** A) Images de  $\mu$ -batteries prismatiques de quelques mm développées par ITEN (Image issue de [33]). B) Intégration de la  $\mu$ -batterie à son  $\mu$ -dispositif, image issue de [23]. C) Ragone répartissant les différentes technologies intégrables aux  $\mu$ -batteries en fonction de leur densité d'énergie volumique et gravimétrique [33].

Les  $\mu$ -batteries ont fait de remarquables progrès grâce aux technologies de  $\mu$ -fabrication. Cependant leur stabilité laisse à désirer et leur remplacement ou association avec des  $\mu$ -SC est progressive [35,36]. Ces derniers requièrent l'utilisation d'électrodes de quelques  $\text{mm}^2$  au sein de micro-dispositifs de stockage avec leur intégration sur puce grâce à la micro-fabrication d'électrodes planaires interdigitées. Le développement de cette thématique cherche à combler la faible densité d'énergie de ces  $\mu$ SCs en conservant leur stabilité au cyclage et leur stabilité thermique pour des intégrations de systèmes autonomes à leur environnement.

Les  **$\mu$ -supercondensateurs** ne connaissent pas la même effervescence que les  $\mu$ -batteries d'un point de vue commercial. Les applications dédiées à l'IoT bénéficieraient d'accéder à des densités de puissances plus élevées que ce que peuvent fournir les  $\mu$ -batteries actuellement disponibles (**Figure I.7**). L'intégration de  $\mu$ -SC permettrait alors de répondre à cette demande. Grâce aux procédés de la  $\mu$ -fabrication, les  $\mu$ -SCs peuvent atteindre des dimensions allant de quelques centimètres jusqu'à quelques microns. Cette nouvelle échelle permet leur intégration dans les  $\mu$ -dispositifs et offre de nouvelles possibilités. Réduits à l'échelle micrométrique, des mises en forme 1D et 2D des électrodes sont alors possibles. Ces structures des systèmes leurs permettent de mieux répondre aux contraintes mécaniques [37] que pourrait subir un système flexible. La versatilité des formats permet également l'association avec d'autres des  $\mu$ -dispositifs ayant la même empreinte.

Ces dispositifs permettent également des temps de charges/rapide, ce qui permet de les associer à des systèmes de rechargement sans fil pour des systèmes intégrés [38]. On pensera alors à les intégrer dans des zones peu accessibles, l'aérospatial/aéronautique ou encore les applications biomédicales sous-cutanées. (**Figure I.7**).



**Figure I.7 :** Diagramme de Ragone présentant les derniers matériaux intégrés dans des  $\mu$ -supercondensateurs. Exemple de l'association des procédés de  $\mu$ -fabrication et d'intégration de  $\mu$ -supercondensateurs avec un système de bobine pour une recharge sans fil du système. Ce  $\mu$ -dispositif peut alors être transféré vers un substrat flexible pour des applications biomédicales. Images issues de [38].

Les supercondensateurs sont traditionnellement fabriqués de façon à obtenir une couche compacte homogène de matériau à haute surface spécifique (les carbones activés par ex). Ceci demande la mise en place de collecteurs de courant métalliques ainsi que liants pour faire tenir le tout et assurer la continuité électronique du système. Ces ajouts au système viennent cependant limiter les évolutions flexibles des  $\mu$ -SC et leurs performances électrochimiques [39].

La miniaturisation des SC demande alors à repenser l'agencement du système et les matériaux utilisés. Les carbones activés classiques offrent cyclabilité importantes, mais la densité d'énergie développée de ces systèmes EDLC reste loin de celle apportée au sein des  $\mu$ -batteries. Ainsi l'intégration de nouveaux matériaux pseudocapacitifs permettrait de combler ce gap énergétique. L'utilisation de polymères conducteurs électroniques permet l'obtention de systèmes biocompatibles disposant de densités d'énergies élevées mais au détriment de la stabilité électrochimique. Cependant à l'échelle micro, les composants manquent d'inertie thermique et sont directement exposés aux procédés de mise en forme des dispositifs. Ainsi les matériaux sensibles thermiquement doivent résister aux les procédés d'assemblage (la soudure des composants par Solder-Reflow [40]). Il conviendra de mettre en place de nouveaux matériaux et nanomatériaux capacitifs capables d'augmenter cette densité d'énergie tout en offrant une stabilité thermique du composant [41].

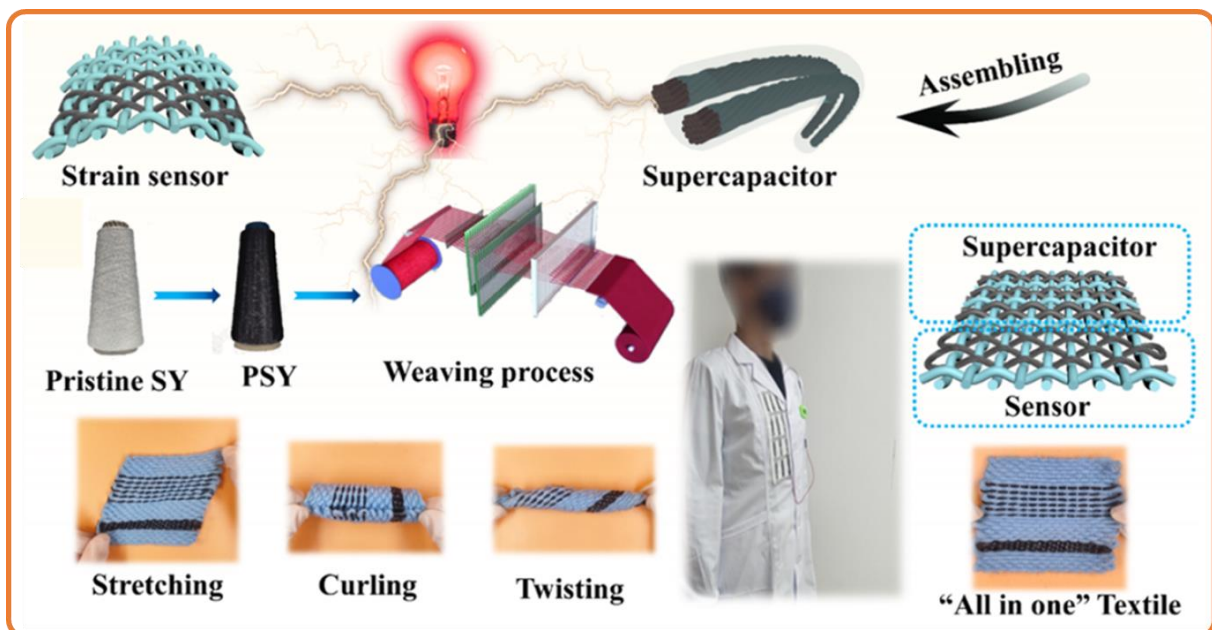
Les SCs ont su évoluer en  $\mu$ SCs grâce à l'adaptabilité de leur taille, flexibilité, biocompatibilité et leur caractère dégradable. Même si l'applications de  $\mu$ SC flexibles intégrés dans la surveillance de la santé et applications industrielles a été démontrée avec succès, plusieurs les défis et les problèmes n'ont pas été surmontés [39] :

- Leur exposition aux facteurs environnementaux : température et pH pour les systèmes biocompatibles se doit d'être améliorée. Leur biocompatibilité avec des petits animaux a été démontrée et l'intégration dans un corps humain reste un cap lointain.
- Le  $\mu$ Sc se doit d'assurer la continuité et la stabilité de l'activité du dispositif. Pour cela ; des densités d'énergies plus importantes, plage de stabilité thermique, et durées de vie sont recherchées.
- Les  $\mu$ SCs doivent également être capable de résister au-delà de leur tension de fonctionnement maximale en cas d'utilisation abusive.

Toutes ces limitations rendent les  $\mu$ SCs peu présents dans le domaine de l'industrie des micro-dispositifs de stockage électrochimique. C'est pour cela que développer de nouveaux matériaux d'électrodes de puissance compatibles avec les contraintes évoquées plus haut reste un enjeu majeur. L'utilisation de nanostructures de silicium transférées sur substrat flexible au sein d'une matrice pseudocapacitive permettrait d'obtenir un dispositif satisfaisant ces critères.

#### I.B.4. Les systèmes de stockage flexibles

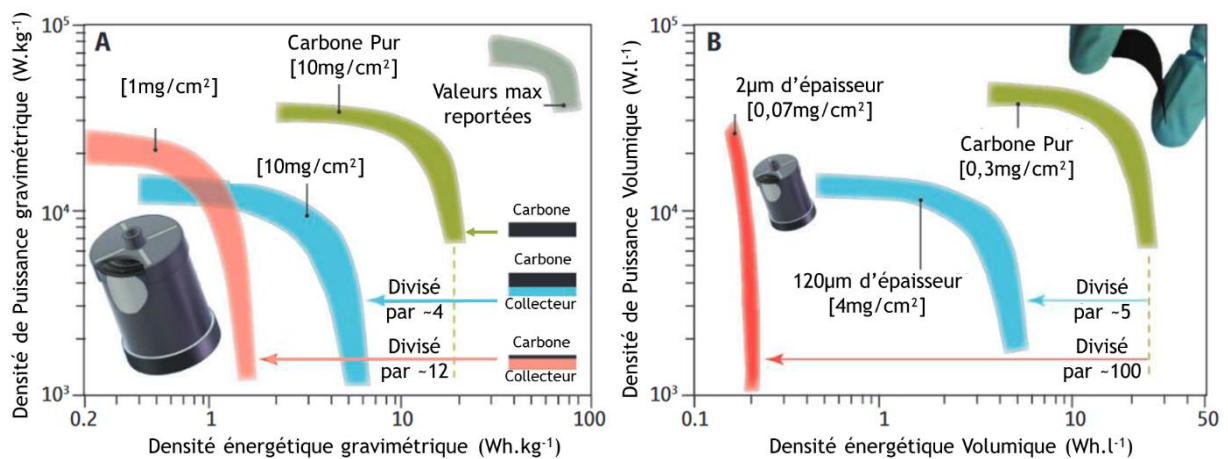
Les techniques de fabrications des SCs utilisant des procédés issus de la micro-électronique sont aujourd'hui majoritairement développés autour de l'intégration du silicium dans les composants électroniques. Cependant, la rigidité mécanique du silicium limite fortement les possibilités d'applications flexibles de ces dispositifs. Pourtant le domaine des dispositifs embarqués flexibles est en pleine effervescence, avec la fabrication de nouveaux textiles intelligents et autres dispositifs biomédicaux intégrés. L'utilisation de la technologie des de semi-conducteurs adaptée à ce type de mise en forme permettrait la fabrication de dispositifs électroluminescents, écrans de smartphones souples... L'alimentation de ces dispositifs pliables demande également d'avoir une source de stockage capable de résister aux mêmes contraintes mécaniques. La préparation de nouveaux matériaux d'électrodes est donc nécessaire pour obtenir des SCs flexibles intégrés à des textiles. Par exemple, l'utilisation de textiles, de fibres ou de tissus confère une stabilité mécanique ainsi qu'une durabilité nécessaire à la mise en place de nouveaux appareils portables intelligents (**Figure I.8**). La facilité de tissage, ainsi que leur poids, permettent aux systèmes à base de fibres de répondre aux exigences de torsion et déformation tridimensionnelles des vêtements lors de leur utilisation. L'intégration de composants au sein de vêtements collé à son utilisateur demande également d'importants critères de sécurité du dispositif, devant éviter au maximum l'utilisation de solutions corrosives ou inflammables.



**Figure I.8** : Elaboration de fibres tissées d'inox par greffage de polymères électrochimiquement actifs pour l'a fabrication d'un dispositif flexible. La fibre est tissée au sein d'un maillage pour former un capteur et un supercondensateur flexible. Le tout possède des propriétés mécaniques compatibles avec son intégration sur un vêtement. Image issue de [42].

### I.B.5. SCs et $\mu$ -SCs, différentes contraintes pour différentes unités d'appréciation

La définition d'une unité de stockage microscopique et de  $\mu$ SC se définit par son empreinte limitée au  $\text{mm}^2$  ou au  $\text{cm}^2$  [43], cette question d'échelle est encore discutée selon les domaines d'applications et types de fabrication des dispositifs impliqués. Peuvent alors pris en compte la modification à l'échelle nanométrique de substrats, jusqu'à l'intégration avec les autres composants électriques qui l'entourent. Alors que la question du poids de l'ensemble de système est un axe de développement de SCs pour les EVs, les problématiques de dimensionnement demeurent les principales limites à l'intégration de  $\mu$ SCs sur puce. Leurs performances doivent donc être rapportées par unité de surface occupée de capacitance surfacique (en  $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et de densité d'énergie surfacique (en  $\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). L'expression de la puissance d'un micro-dispositif en unités surfaciques ou volumiques peut souvent mener à de grandes incompréhensions et la possibilité de comparer les matériaux composant les électrodes des  $\mu$ SCs peut s'en trouver faussée (**Figure I.9**). Cet écart dans la présentation des résultats peut laisser place à des aberrations dans les valeurs atteintes par certains matériaux, comme démontré par Y. Gogotsi et P. Simon avec la comparaison de diagrammes de Ragone d'électrodes de carbones plus ou moins poreux dans chacune de leurs représentations volumiques et gravimétriques [44,45]. Ceux-ci laissent apparaître un écart entre les densités d'énergie de ces mêmes matériaux dans le cas de l'expression gravimétrique ou volumique de leurs énergies.



**Figure I.9 :** Une façon de comparer les performances des supercondensateurs au sein de diagrammes de Ragone selon leurs applications potentielles et les meilleures performances que l'on peut en tirer. D'où la possibilité d'exprimer les densités d'énergie et de puissance selon leur composante **A**) gravimétrique ou **B**) volumique pour un seul et même dispositif. Les carbones activés ne sont pas les meilleurs candidats pour des applications film-mince ou à faibles densités. Schéma adapté de [44].

## II. Supercondensateurs et mécanismes de stockage de charges

### II.A. Principe de fonctionnement d'un supercondensateur

Le SC se présente sous le même type d'assemblage qu'une batterie : une paire d'électrodes symétriques ou asymétriques, isolées électriquement par un séparateur, ainsi qu'un électrolyte qui contiendra des ions nécessaires à la charge et à la décharge. C'est la polarisation de ces électrodes qui va initier le mouvement de ces ions sous l'effet du champ électrique et initier un stockage électrochimique grâce aux matériaux actifs présents aux interfaces.

Contrairement aux batteries basées sur un stockage de type faradique, reposant sur l'insertion d'ions dans des mailles atomiques ou encore des réactions chimiques d'oxydo-réduction, les SCs s'appuient principalement sur le déplacement des ions à la surface de leurs matériaux d'électrodes. Lorsqu'une polarisation est appliquée à chacune des électrodes, le contre-ion correspondant est attiré et maintenu à la surface de l'électrode tant que la tension reste suffisante. On parle alors de stockage capacitif.

C'est grâce à la grande mobilité des ions du système que le stockage capacitif va obéir à des cinétiques bien plus rapides qu'un système faradique se basant sur des réactions électrochimiques. Cela met en place un système de puissance capable de se charger et se décharger en quelques secondes. Le tout en conservant une stabilité des matériaux d'électrodes, étant donné qu'ils ne subissent pas de modification structurale importante dans le procédé. Tandis que les batteries vont être capables de stocker de l'énergie et la délivrer sur de longues durées grâce à leur stockage faradique, les SCs seront limités par la quantité de charges qu'ils sont capables d'adsorber directement à la surface de leurs électrodes.

La longévité des SCs est liée au faible impact qu'ont la charge et la décharge sur le système général. Afin de maintenir une cinétique d'échange ionique rapide, une stabilité des matériaux au cyclage et de fortes puissances, les SCs utilisent des paramètres de fonctionnements restreints : la nature de l'électrolyte, les matériaux d'électrode, la fenêtre de potentiel limitée ainsi que les régimes de charge/décharge. Ces paramètres respectent l'intégrité du matériau lors de son utilisation, mais vont limiter les performances électrochimiques et les densités d'énergie obtenues en comparaison aux batteries.

### II.B. Principe de capacité électrochimique

#### II.B.1. Capacité et principe de double couche électrochimique

A l'état déchargé du SCs, les ions de l'électrolyte forment un désordre brownien uniforme, sans gradient de concentration, sans lacunes, une soupe électrolytique. Cependant, lorsqu'un matériau est plongé dans l'électrolyte, les charges de surface de celui-ci vont créer une redistribution des ions de l'électrolyte afin de conserver l'électroneutralité de l'ensemble et retrouver un état thermodynamiquement stable. Ce réarrangement crée une double couche électrochimique en surface avec les charges opposées à celle du matériau d'électrode immergé. Cette double couche électrochimique peut également être provoquée par la mise en tension des électrodes conductrices électroniques d'un SC. Une fois la tension appliquée aux bornes du SC, les ions vont être attirés vers l'électrode de charge opposée. La quantité d'ions présents en surface est alors proportionnelle au potentiel appliqué, et celle-ci dépend également de leurs tailles respectives, de leur sphère de solvation ainsi que de leur concentration dans l'électrolyte.

$$Q = C * U \quad (1)$$

Avec  $Q$  la quantité de charges stockées (en Coulombs),  $C$  la capacité (en Farads) et  $U$  la tension appliquée aux électrodes (en Volts).

Le stockage électrochimique aux interfaces des électrodes d'un SC s'appuie sur le principe de double couche électrochimique. Depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, différents modèles sont apparus, chacun étoffant de plus en plus ce concept de double couche électrochimique (**Figure I.10**). Dans un premier temps, Helmholtz en 1879 décrit le comportement du système de façon similaire à celle d'un condensateur classique, avec la présence en surface de charges opposées à la polarisation de l'électrode. L'espace entre la surface de l'électrode et le centre des ions adsorbés est appelé couche de Helmholtz, menant à un gradient de probabilité de présence des ions décroissant linéairement au fur et à mesure de la distanciation avec l'électrode [46]. La capacité peut se calculer grâce à l'équation (1) avec  $C_H$  la capacité,  $\epsilon_r$  la permittivité relative de l'électrolyte,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide  $S$  la surface de l'électrode et  $d$  la distance entre l'électrode et l'ion solvaté :

$$C_H = \frac{\epsilon_r * \epsilon_0 * S}{d} \quad (2)$$

En 1910 et 1913, Gouy et Chapman proposent à leur tour un modèle de cette double couche électrochimique, prenant en compte la diffusion des ions dans l'électrolyte ainsi que leur mobilité. La notion de gradient y est toujours présente avec une diminution progressive de la concentration des ions à l'interface selon une distribution de Boltzmann, jusqu'à retrouver la neutralité de l'électrolyte. Ce modèle explique les phénomènes de diffusion lorsque l'électrolyte est peu concentré, mais ne convient pour les milieux électrolytiques plus concentrés [47,48].

Le modèle de Stern proposé en 1924 est énoncé comme l'avait proposé Helmholtz. Lorsque les ions sont attirés vers les électrodes, la première ligne d'ions va fortement interagir avec l'électrode, avec une distance minimale entre l'électrode polarisée et le contre-ion chargé, ne se restreignant qu'à sa sphère de solvation dans l'électrolyte. Cette première ligne va créer un front de concentration d'ions solvatés, formant la couche de Stern, qui va participer à la capacité électrochimique du SC. Et en reprenant les principes décrits par Gouy et Chapman, s'ajoute la couche de diffusion et leur probabilité de présence suivant la distribution de Boltzmann [49]. L'électroneutralité nécessite que la quantité de charges contenues dans la couche de Stern ( $q_{comp}$ ) et la couche de diffusion ( $q_{diff}$ ) évoluent selon la relation suivante :

$$q_S = q_{comp} + q_{diff} \quad (3)$$

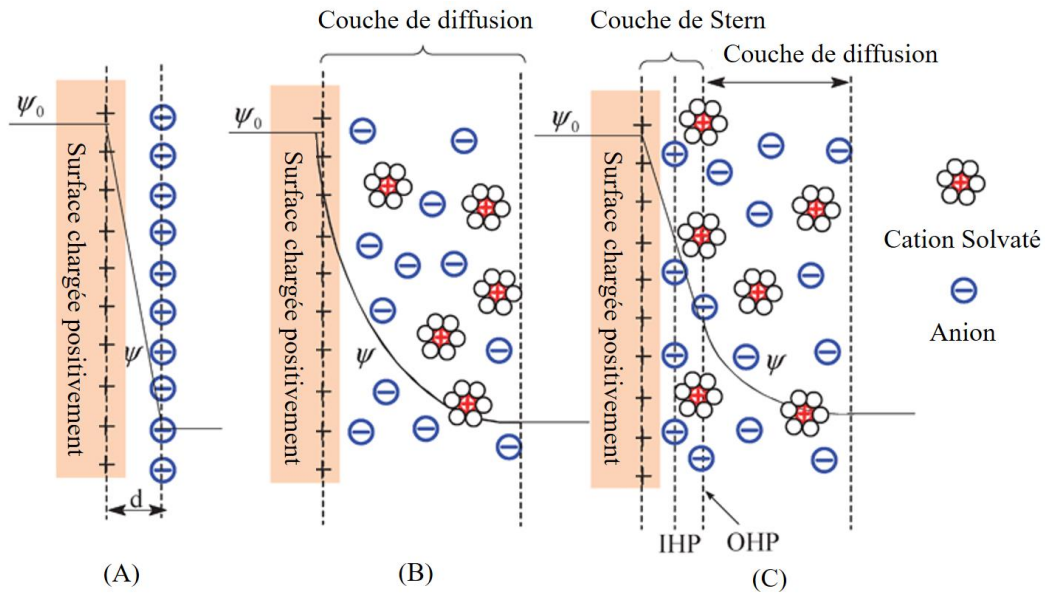
La capacité de la double couche électrochimique  $C_{DC}$  peut être associée aux capacités apportées par la couche de Stern ( $C_{Comp}$ ) ainsi que la couche de diffusion  $C_{Diff}$ . Le modèle de Stern la donne selon l'équation :

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_{Comp}} + \frac{1}{C_{Diff}} \quad (4)$$

Selon les principes développés par Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern (**Figure I.10**), afin de maximiser la capacité disponible dans un SC, le design du système se base sur la conductivité électronique des électrodes, la mobilité des ions de l'électrolyte, la surface développée par l'électrode afin d'adsorber un maximum d'ions ainsi que la tension de cellule à maximiser pour exacerber la mobilité des ions et élargir la double couche électrochimique.

Ces modèles représentent le comportement d'un milieu électrolytique dans le cas d'un système disposant d'électrodes planes. Or dans le cas de SCs, la nanostructuration de l'électrode et sa porosité

apporte de nouvelles contraintes au modèle. Les effets de  $\mu$ -porosités et nano-porosités viennent impacter la diffusion des ions lors de la mise en tension du système. L'accès aux pores peut alors se montrer complexe et les sphères de solvation des ions vont alors devoir se déformer pour former cette double couche électrochimique.[50].



**Figure I.10** : Schémas de la capacité de double couche selon les différents modèles, **(A)** Helmholtz, **(B)** Gouy-Chapman, **(C)** Stern, adapté de [51]. Chacun des modèles associe la modélisation de la probabilité de présence d'ions adsorbés à la surface de l'électrode en fonction de l'éloignement avec cette dernière.

Par analogie avec les condensateurs électrolytiques, l'énergie accumulée ( $E$  en  $W.h^{-1}$ ) par un SC EDLC peut être énoncé selon sa capacité spécifique  $C_{SC}$  ainsi qu'en fonction de la différence de potentiel maximale applicables aux bornes du système  $\Delta U_{max}$  selon la relation [52,53] :

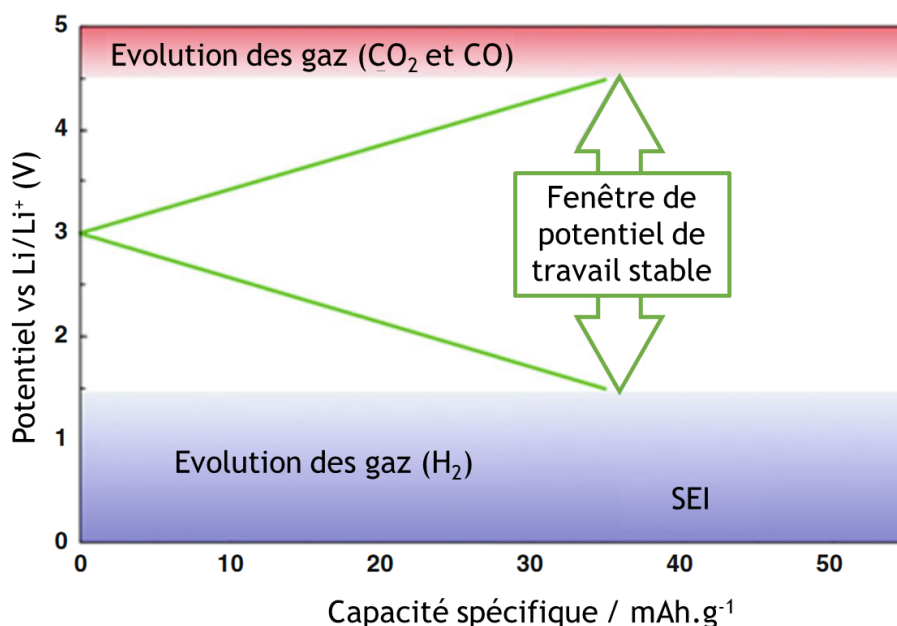
$$E = \frac{1}{2} C_{SC} * \Delta U_{max}^2 \quad (5)$$

La puissance maximale (en Watt) qu'est capable de fournir le dispositif est exprimée en fonction de la résistance interne du système EDLC. D'où l'intérêt d'utiliser des matériaux d'électrodes qui sont de bons conducteurs électroniques pour minimiser cette résistance.

$$P = \frac{1}{4} \frac{V^2}{ESR} \quad (6)$$

La tension  $\Delta U$  applicable aux bornes de la cellule est limitée par la stabilité électrochimique de celle-ci et de ces composants individuels. Cette fenêtre de stabilité dépend du type d'électrodes utilisées et de leur mécanisme de stockage électrochimique, la nature et la pureté de l'électrolyte ainsi que les conditions extérieures de cyclage du dispositif. Outrepasser cette fenêtre électrochimique entraîne des réactions d'oxydation extrêmes et irréversibles qui dégradent ses composants, et conduisent à une chute de la capacité sur les charges et décharges successives [54]. Afin de conserver l'intégrité du système et assurer sa durée de vie, il convient d'utiliser une fenêtre électrochimique adaptée à notre système. Mais pour en tirer la capacité maximum, il faut également être capable de concevoir des électrodes et électrolytes capables d'étendre cette fenêtre de stabilité électrochimique pour atteindre à de plus hautes tensions de cellule (**Figure I.11**).





**Figure I.11** : Limitations de la fenêtre de potentiel d'un système EDLC en milieu organique. Etendre la fenêtre de balayage au-delà des zones rouges ou bleues mène à la dégradation de l'électrolyte et à la formation de sous-produits sous forme gazeuse dans le système. Graphiques issus de [54].

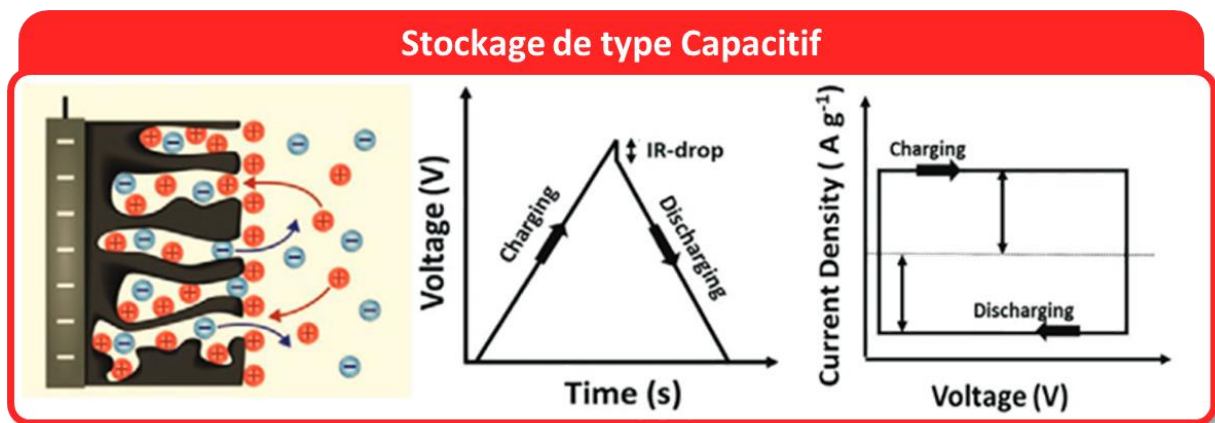
Dans le cas d'un électrolyte aqueux, la tension est rapidement limitée par la stabilité thermodynamique de l'eau, ne pouvant alors pas dépasser les 1,23 V de tension. Excéder cette tension pour un électrolyte aqueux mène à la formation de gaz au sein de l'électrode de travail et va créer des zones isolantes au mieux ou au pire exfolier l'électrode et provoquer des courts-circuits. Cette limitation en tension baisse fortement les densités énergétiques des supercondensateurs utilisant ces électrolytes aqueux. Toutefois, il reste possible d'étendre cette plage grâce à la structuration des électrodes qui font alors intervenir des phénomènes de surtensions électrochimiques.

## II.B.2. Matériaux capacitifs pour le stockage électrochimique

Les matériaux purement capacitifs utilisés dans les électrodes de SC sont aujourd'hui souvent issus des nanomatériaux carbonés, du fait de leur grande surface spécifique, leur faible coût de production, la stabilité électrochimique ainsi que leur conductivité électronique élevée. Les carbones activés possèdent une porosité importante atteignant les 500 à 2500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> qui permet de stocker une quantité importante de charges en surface [55]. Le contrôle de la porosité des nanomatériaux carbonés a fait l'objet de nombreuses publications de la part de P. Simon et al au sujet de la taille des pores formés dans les carbones [6,56–58] et les différents types de capacité en découlant selon les ions et l'électrolyte utilisés. L'importance de la nanostructuration du matériau d'électrode est devenue un point critique de développement pour améliorer ses performances au travers du mécanisme de stockage EDLC. Parmi les architectures nanostructurées, on retrouve les dérivés de carbures [59], les tissus et fibres carbonés, les nanotubes de carbone [60], les structures en oignon et en nanofils [61]. L'intérêt de ces matériaux repose également sur les méthodes de productions de tels carbones nanostructurés : celles-ci sont effectivement peu coûteuses contrairement aux métaux composant une batterie et peuvent également être bio-sourcées grâce à la pyrolyse de matière première organique. On pensera notamment aux carbones activés issus du traitement de la coque de noix de coco (Kuraray [62]), de la sciure de bois (Beyonder NW), ou encore à base de précurseurs polymères [63].

Les progrès dans la fabrication et compréhension des matériaux nanoporeux, permettent d'augmenter la surface des électrodes et de réduire la distance qui les sépare afin d'améliorer leurs densités d'énergie. De tels matériaux disposent d'une stabilité électrochimique suffisante pour atteindre le million de cycles de charges/décharges avec des rétentions de capacité parfaitement tolérables [19]. Les SCs EDLCs à base de matériaux carbonés sont également compatibles avec de nombreux électrolytes, que ce soit en milieu aqueux avec du  $H_2SO_4$  ou du  $KOH$  ou bien dans des milieux organiques tels que l'acétonitrile (ACN), le propylène-carbonate, ou encore divers liquides ioniques (ILs) [64]. La capacité obtenue étant dépendante de la tension de la cellule et les électrolytes étant plus susceptibles de se dégrader que les matériaux d'électrodes, un électrolyte ayant une fenêtre de stabilité électrochimique la plus large possible sera nécessaire. À cela près que la résistance du système dépend également de celle de l'électrolyte afin de conserver une forte mobilité des ions du milieu et accéder aux porosités, limitant les performances électrochimiques des électrolytes trop visqueux.

En caractérisations électrochimiques, les systèmes capacitifs vont exprimer une réponse qui leur est propre. Lors d'une voltampérométrie cyclique (CV), l'ensemble possède une faible résistance totale, une mobilité d'ions élevée et des cinétiques de transport rapides. Sa réponse sera purement capacitive et s'exprimera sous la forme d'un rectangle quasi parfait (**Figure I.12**). Ces paramètres vont également être reconnaissables en cyclage galvanostatique (GCPL) en apparaissant sous une forme triangulaire bien définie. Celle-ci ne laissant apparaître que la chute ohmique étant causée par la résistance interne de l'ensemble. Dans chaque réponse électrochimique, les temps de caractéristiques de charge/décharge pourront s'étendre de la minute à moins d'une seconde pour mettre en avant la réversibilité, la cinétique et l'efficacité du système. Les systèmes capacitifs reposent sur un phénomène d'adsorption d'ions, ceux-ci vont tout de même être soumis à un fort effet d'autodécharge une fois la mise en tension du SC suspendue.



**Figure I.12** : à gauche : Description morphologique d'un matériau purement capacitif basé sur le stockage EDLC avec une grande surface spécifique et des cinétiques de transport rapides. Milieu : Charge-décharge en cyclage galvanostatique (aspect triangulaire) avec la chute ohmique de la résistance interne. Droite : Voltampérométrie cyclique rectangulaire typique des EDLCs. Schéma adapté de [65]

Ce mécanisme de stockage purement capacitif est bien distinctif d'un stockage de charges de type faradique pour des matériaux de batteries. Cependant, il existe un autre type de matériau d'électrode qui se trouve à la frontière entre ces deux familles : les matériaux pseudocapacitifs. Ceux-ci proposent un type de stockage électrochimique des charges et permettent d'augmenter la densité d'énergie du système.

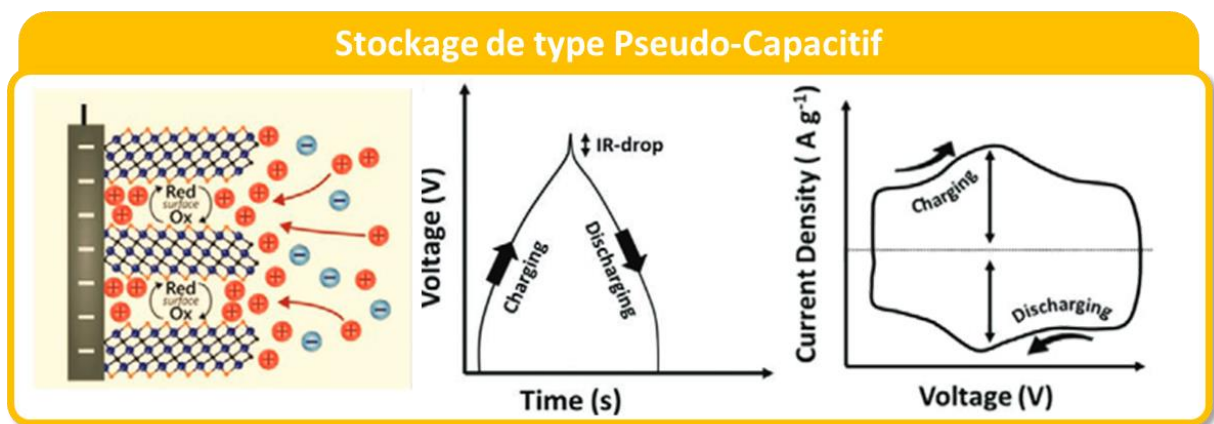
## II.C. Pseudocapacitance pour les supercondensateurs.

### II.C.1. Principe de pseudocapacitance

Etudiée pour la première fois par B. Conway en 1962 [66], la pseudocapacité obéit à un mécanisme de stockage de charges électrostatiques via un procédé faradique, mettant en jeu des réactions d'oxydo-réductions réversibles à la surface de l'électrode. Ces réactions sont suivies d'un transfert de charges électroniques entre l'électrode et l'électrolyte grâce à l'adsorption des ions, s'appuyant sur des réactions redox rapides, l'électrosorption ou des processus d'intercalation/insertion [67–69]. Cette pseudocapacité va mettre en place un mécanisme de stockage de charges additionnel à la capacité apportée par la double couche électrochimique et va également être dépendant de la surface totale développée par l'électrode, mais aussi du type de matériau pseudocapacitif utilisé. La double couche électrochimique et la pseudocapacité vont toutes les deux contribuer au stockage de charges, mais dans des proportions bien différentes, permettant aux pseudo-SCs d'atteindre des densités d'énergie bien plus élevées que les SCs classiques. Tout en conservant la cinétique rapide au sein de ses électrodes, le pseudo-SC va pouvoir se rapprocher des ordres de grandeur énergétiques d'une batterie en conservant les dimensions d'un système de puissance. Cette pseudocapacité est proportionnelle au nombre de charges que le matériau va pouvoir accueillir lors de ses réactions redox, faisant des oxydes de métaux de transition avec plusieurs degrés d'oxydation d'excellents candidats comme matériaux d'électrodes. Le processus de stockage des charges est décrit par Conway comme étant un processus faradique, mais pour des raisons thermodynamiques va se produire lorsque le transfert de charges est proportionnel à la variation de potentiel, avec la réponse en courant  $i$  (en mAh) qui pourra s'exprimer selon l'équation suivante [70] :

$$i = C \times \frac{dV}{dt} \quad (7)$$

Où  $C$  correspond à la capacité (en Farads). Cette pseudocapacité peut s'apparenter à un mécanisme capacitif, mais il correspond en fait à un changement continu du degré d'oxydation du matériau pseudocapacitif sur une plage de potentiel d'électroactivité, donnant à la réponse électrochimique l'aspect rectangulaire caractéristique des systèmes de stockage purement capacitifs mais contenant des séries de réactions faradiques réversibles en surface (**Figure I.13**).

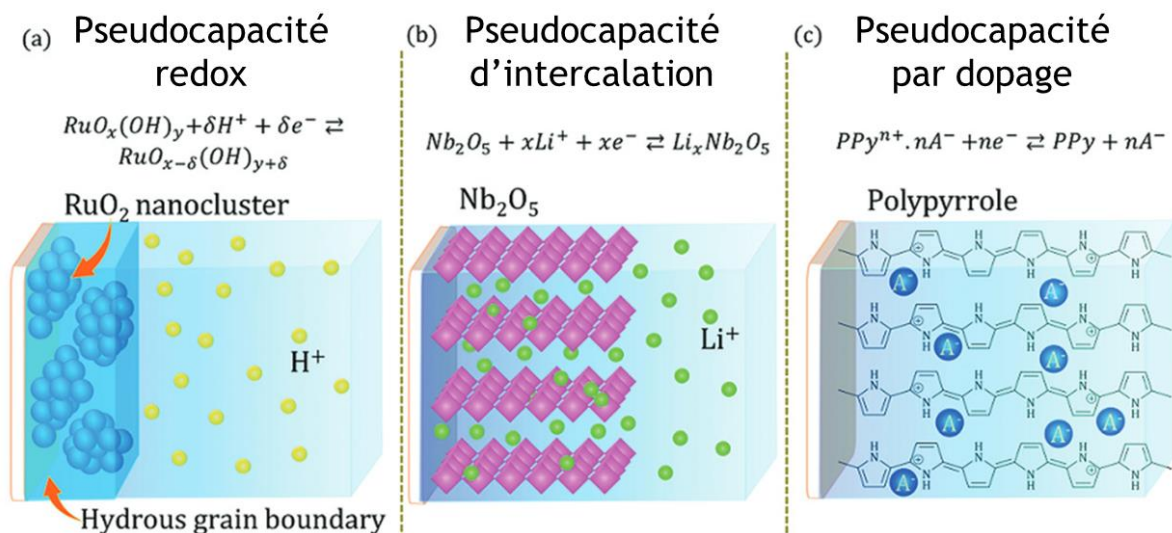


**Figure I.13 :** à gauche : Description morphologique d'un matériau pseudocapacitif basé sur des réactions d'échanges d'électrons avec des cinétiques de réactions rapides. Milieu : Charge-décharge en cyclage galvanostatique (aspect quasi-triangulaire) Droite : Voltampérométrie cyclique avec une composante rectangulaire principale. Schéma adapté de [65].

Ces réactions sont identifiées comme rapides et totalement réversibles grâce à la faible épaisseur à laquelle elles interviennent au travers du matériau pseudocapacitif, allant de quelques nanomètres à quelques angströms et ne sont pas limitées par les phénomènes de diffusion. Il est primordial de nanostructurer l'électrode et d'augmenter sa porosité pour la dimension EDLC du stockage, mais également de contrôler la morphologie et l'épaisseur des matériaux pseudocapacitifs intégrés à ces nanostructures.

## II.C.2. Matériaux pseudocapacitifs et systèmes hybrides

Les matériaux pseudocapacitifs sont capables de développer des capacités ( $> 20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) bien supérieures à celles d'un EDLC classique. Les oxydes de métaux de transitions représentent aujourd'hui les meilleurs candidats en termes de densités énergétiques, avec notamment le dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$ ) [71,72] et le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) [73]. Avec leurs différents états d'oxydation, ces oxydes alimentent continuellement le système en charges électriques au cours du balayage en potentiel du système. Des matériaux alternatifs pour des électrodes de pseudo-SCs ont été étudiés, c'est le cas sur les nitrures de type  $\text{M}_{\text{ox}}\text{N}$  et nitrures de vanadium (VN) [74], ou encore des polymères conducteurs électroniques avec leur dopage électrochimique [75] (**Figure I.14**).

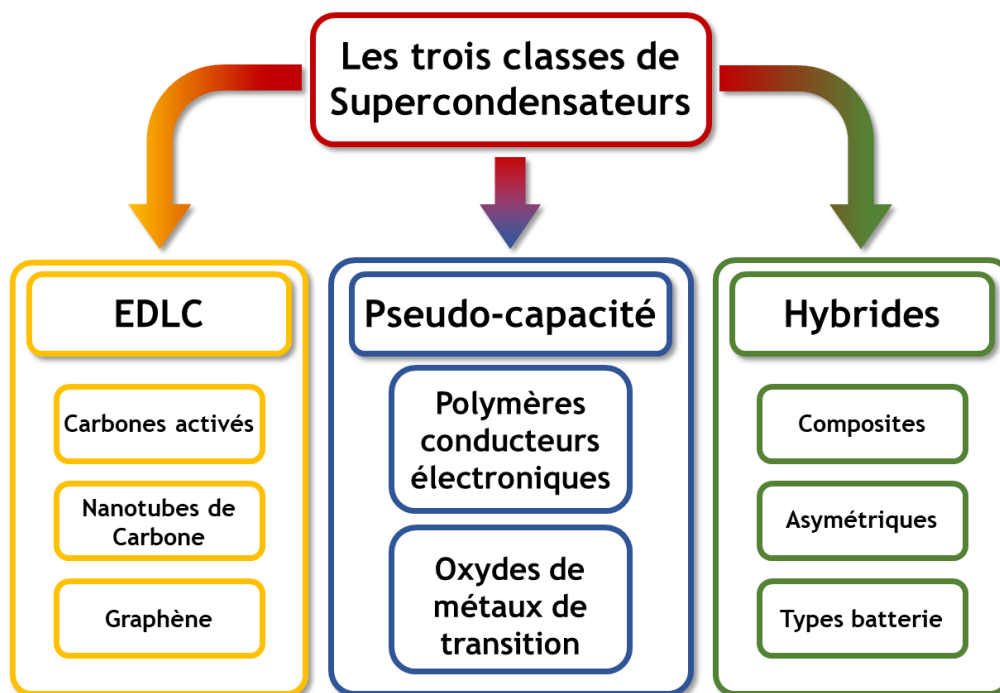


**Figure I.14** : Schéma des différents types de stockage électrochimique pseudocapacitifs **A**) Changement d'état du  $\text{RuO}_2$  grâce à des réactions redox. **B**) Pseudocapacitance par des phénomènes d'intercalation de lithium dans  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . **C**) Dopage électrochimique des polymères conducteurs électroniques. Schéma adapté de [76].

Ces matériaux et leur intégration dans des électrodes nanostructurées permettent d'établir un nouveau type de système de stockage avec les SCs à électrodes hybrides. Ceux-ci associent à la fois les systèmes de stockage EDLCs et pseudocapacitifs afin d'en extraire le meilleur, pour atteindre de nouveaux domaines en puissance et en énergie. On peut les classer en trois catégories :

- Les associations de types **composites** : c'est l'assemblage du stockage physique et chimique au sein des différents matériaux présents dans ses électrodes, notamment avec des matériaux carbonés sur lesquels vont être ajoutés des polymères conducteurs (ex : nanotubes de carbone enrobés de polypyrrole) [77]. Ces composites tirent un avantage de leur structuration permettant la distribution tridimensionnelle des mécanismes de transferts de charges, ainsi que des dépôts uniformes de matériaux pseudocapacitifs pour les échanges électroniques et ioniques.

- Le montage à **électrodes asymétrique** : associant une électrode négative purement EDLC, qui fonctionnera de pair avec une électrode positive qui utilise un stockage pseudocapacitif (type redox ici). Mettant à profit la simplicité d'emploi des carbones activés, ainsi que des matériaux pseudocapacitifs communs et facilement formulables. En traitant chacune de ces électrodes séparément, ils disposent de coûts de fabrication minimales. Cependant ils font face aux limitations de chacun des matériaux du système, que ce soit en performances électrochimiques qu'en stabilité au cyclage [78].
- Le SC type **batterie** : associe une électrode de carbone d'un SC standard et une électrode semblable à celle retrouvée dans les batteries (type  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ...). Les performances de ces systèmes tendent à les rapprocher des batteries complètes en termes de densités d'énergie et vont compléter la gamme d'énergies qui sépare supercondensateurs et batteries.



**Figure I.15 :** Récapitulatif des trois grandes classes de supercondensateurs et des matériaux clés qui les composent. Les EDLCs pour le stockage purement capacitif avec des matériaux carbonés, les pseudo-supercondensateurs pour des densités d'énergie améliorées avec des réactions faradiques rapides et réversibles de surface, les Hybrides qui assemblent deux technologies existantes pour chercher l'amélioration de propriétés spécifiques (Capacité, Tension, Stabilité...). Schéma adapté de [19].

L'association entre réactions faradiques et capacitives est la dimension clé pour le design d'un SC, et celle-ci passe par la compréhension de ses matériaux, mais aussi par la structuration de l'ensemble pour favoriser les cinétiques de réactions. Pour la conception d'un SC de type composite ou nanocomposite, la nanostructuration d'électrodes se définit comme une étape clé dans la recherche de performances et de stabilité électrochimique. Cette modification ouvre les portes à de nouveaux matériaux conducteurs et semi-conducteurs comme supports pour l'ajout de matériaux pseudocapacitifs. L'utilisation du silicium fortement dopé nanostructuré permettrait de créer des électrodes à forte surface spécifique dont les nanostructures permettraient l'électrosorption des ions sans subir les contraintes de déformation de la sphère de solvation des ions de l'électrolyte. Ces nanostructures de silicium sont également de bons réceptacles pour le dépôt de matériaux pseudocapacitifs pour l'augmentation de la densité d'énergie du système.

## II.D. Electrolytes pour systèmes supercondensateurs

Les SCs peuvent utiliser aussi bien des électrolytes organiques (acétonitrile, carbonate de propylène, sulfones linéaires...), que des liquides ioniques (imidazolium, pyrrolidinium...) (**Figure I.16**). Ces derniers permettent de travailler sur de larges fenêtres de stabilité électrochimique et allant jusqu'à deux fois plus loin que des électrolytes acide-base aqueux classiques (jusqu'à 3-3,5 V contre 1,2 V pour l'aqueux). Cependant, les électrolytes aqueux disposent de meilleures propriétés de conductivité ioniques que les liquides ioniques ainsi que des arguments sécuritaires (inflammabilité et toxicité) que les électrolytes organiques n'ont pas.

Electrolytes	Aqueux	Liquides ioniques	Organiques	Solide/Polymère
Stabilité électrochimique	0,5 à 2,2 V	2 à 6 V	1 à 4 V	1,5 à 5 V
Conductivité ionique (à 25 °C)	400 à 800 mS.cm <sup>-1</sup>	0,1 à 50 mS.cm <sup>-1</sup>	3 à 50 mS.cm <sup>-1</sup>	0,1 à 5 mS.cm <sup>-1</sup>
Température de stabilité	-20 à 80 °C	-50 à 300 °C	-50 à 70 °C	-20 à 60 °C
Viscosité (à 25 °C)	~1 mPa.s	50 à 300 mPa.s	0,3 à 2,5 mPa.s	Solide (ou Réticulé)
Coût	Faible	Très élevé	Elevé	Elevé
Toxicité	Faible	A documenter	Elevée	A documenter
Inflammabilité	Inexistante	Quasi-inexistante	Elevée	Faible

**Figure I.16** : Tableau récapitulatif des électrolytes existants pour les SCs et classifications selon leurs avantages et défauts par couleur (Vert : Avantage net, Jaune : Performances mitigées, Rouge : Désavantage prononcé [79]).

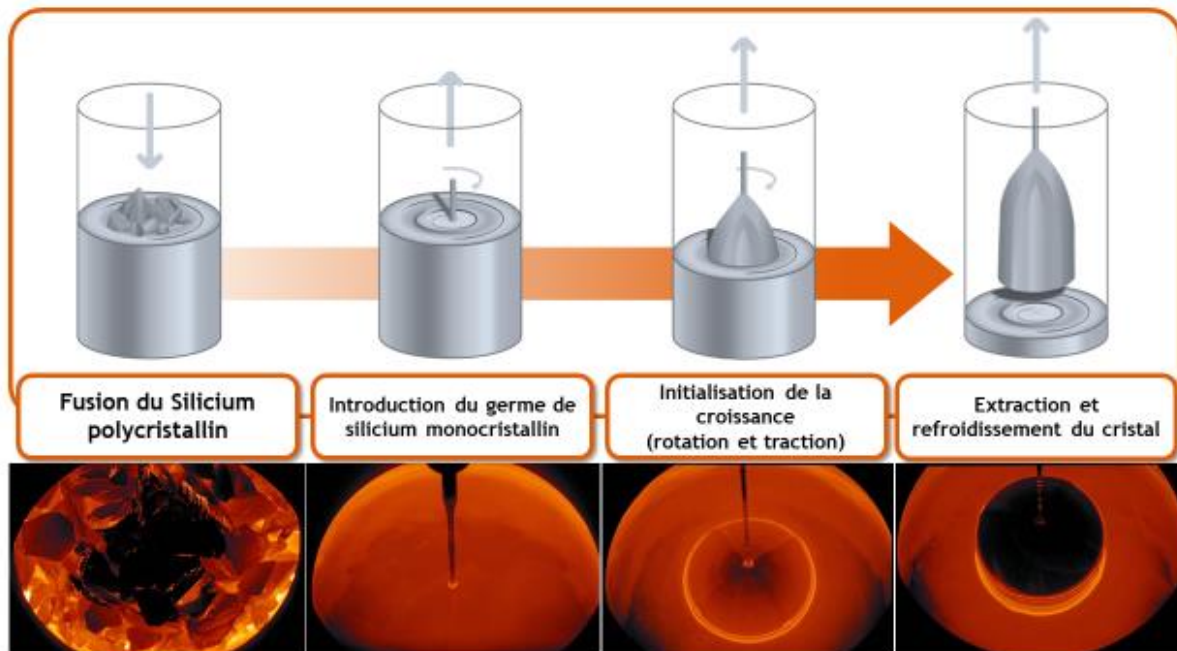
Le point crucial dans la formation d'un composite réside dans la micro et nanostructuration du polymère grâce à ces supports disponibles. En mettant en avant la nano-ingénierie d'électrodes et les connaissances en chimie moléculaire autour des matériaux actifs, il est préférable de se limiter à seulement un ou deux milieux de caractérisation. Dans le cas d'applications pour des SCs flexibles portables, on préférera alors employer des électrolytes tout-solides [80] pour assurer une protection de l'utilisateur au détriment des performances. Les solutions aqueuses utilisées dans les SCs sont convenantes pour les tests en laboratoires, mais sont limités dans les conditions réelles de fabrication. Les électrolytes aqueux disposent de l'aspect ininflammable, mais restent relativement corrosifs en cas de fuite de la capsule. Leur confinement reste également un problème avec les différences de pressions que peut subir un système flexible et la répartition occasionnée sur l'électrolyte liquide.

### III. Silicium et supercondensateurs

#### III.A. Silicium et procédés de mise en forme

##### III.A.1. Silicium : du wafer jusqu'aux objets connectés

En tant que matériau semi-conducteur et avec son gap de 1,13 eV à 25°C, il s'impose comme un élément de choix pour la fabrication de composants de microélectronique (comme les transistors depuis 1954) où les procédés de mise en forme ont fait de gigantesques progrès en miniaturisation, en structuration et en édification de composants sur puces. On le retrouve également dans les panneaux photovoltaïques inorganiques à base de silicium monocristallin et polycristallin, qui sont les dispositifs les plus efficaces dans la récupération d'énergie solaire, mais également les plus coûteux à procéder. Bien que le silicium soit un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre (25,7% de sa masse), sa mise en forme et purification sont des étapes excessivement énergivores. En effet, sa mise en forme passe par un procédé éponyme développé par Czochralski en 1915, pour contrôler la cristallinité du silicium métallique et de proposer sa production à plus grande échelle, avec des températures de croissances dépassant les 1400 °C ainsi qu'une grande pureté dans le silicium fondu. Cette croissance est initiée par des germes trempés dans le silicium fondu tirés progressivement. Le germe se lie par épitaxie aux atomes de silicium fondus et forme des lingots monocristallins pouvant atteindre plus de 30 cm de diamètre (**Figure I.17**). Ces cylindres de silicium pourront ensuite être sciés en disques de 100 à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (wafers) et servent aujourd'hui de base à la plupart des composants issus de la micro-électronique, ce qui a favorisé l'accessibilité du silicium et popularisé son utilisation.

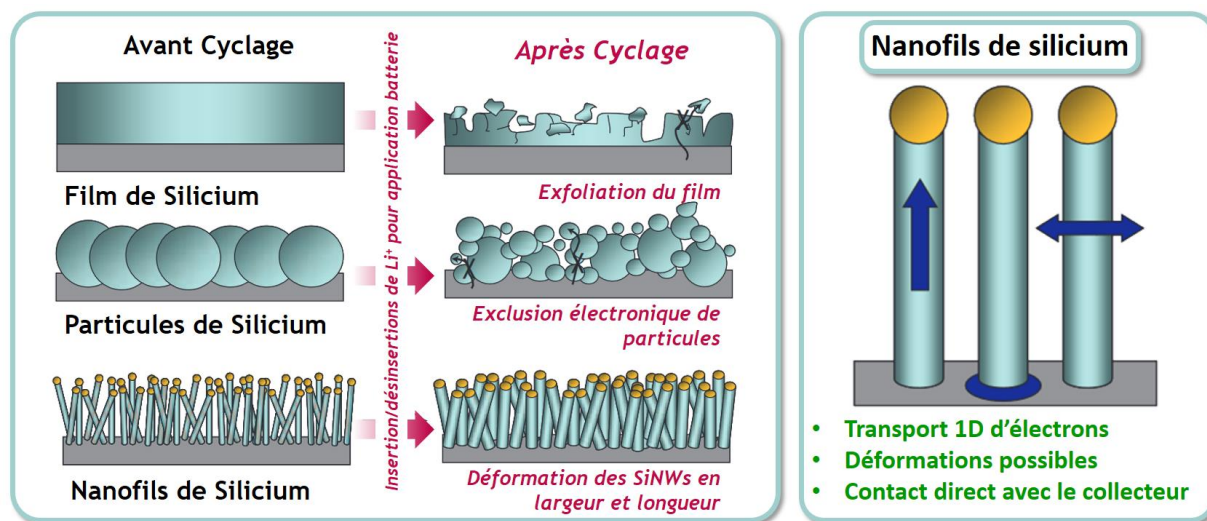


**Figure I.17** : Croissance de monocristaux de silicium à partir de la méthode de Czochralski. Ce procédé permet la croissance de monocristaux de haute pureté, mais également l'injection de « défauts » avec des matériaux donneurs ou accepteurs pour augmenter les propriétés conductrices du silicium.

En plus de son mode de production bien établi, le silicium peut voir sa conductivité électronique améliorée lors de la croissance avec l'ajout de matériaux donneurs ( $n+$ ) ou accepteurs ( $p+$ ) d'électrons avec l'incorporation d'atomes tels que l'arsenic ( $n+$ ) le phosphore ( $n+$ ) ou le bore ( $p+$ ). Les propriétés de conductivité électronique du silicium sont capables d'atteindre quelques  $m\Omega.cm$ , grâce à une bonne mobilité de ses porteurs qui facilite les échanges avec l'électrolyte et des distances d'échanges minimales favorisant l'efficacité de transport de charges. Les autres avantages de ce semi-conducteur sont qu'il va également disposer d'une grande stabilité électronique, thermique ( $> 1000\text{ }^\circ C$ ), stabilité chimique, tout en étant également non-toxique.

### III.A.2. Nanostructuration du silicium pour le stockage énergétique

Depuis quelques années, le silicium est également étudié comme matériau d'électrode pour les systèmes de stockage électrochimique [81–83] et notamment dans les batteries Li-ion. Il y sert d'élément pour l'intercalation des ions  $Li^+$  avec des capacités théoriques atteignant les  $3\ 600\text{ mAh.g}^{-1}$  mais il souffre de contraintes liées à sa forte expansion volumique lors de la lithiation, diminuant drastiquement ses performances au cyclage et sa stabilité électrochimique [84]. En tant que matériau d'électrode ou sous formes d'additifs, la nanostructuration a été envisagée pour résoudre ce problème d'expansion, que ce soit sous formes de nanoparticules [85], nanofils de silicium [86], nanotubes [87] ou de silicium poreux [88] (**Figure I.18**). Malgré les coûts liés à la nanostructuration d'un matériau, ceux-ci ont des répercussions positives sur les performances des matériaux d'électrodes de batteries.

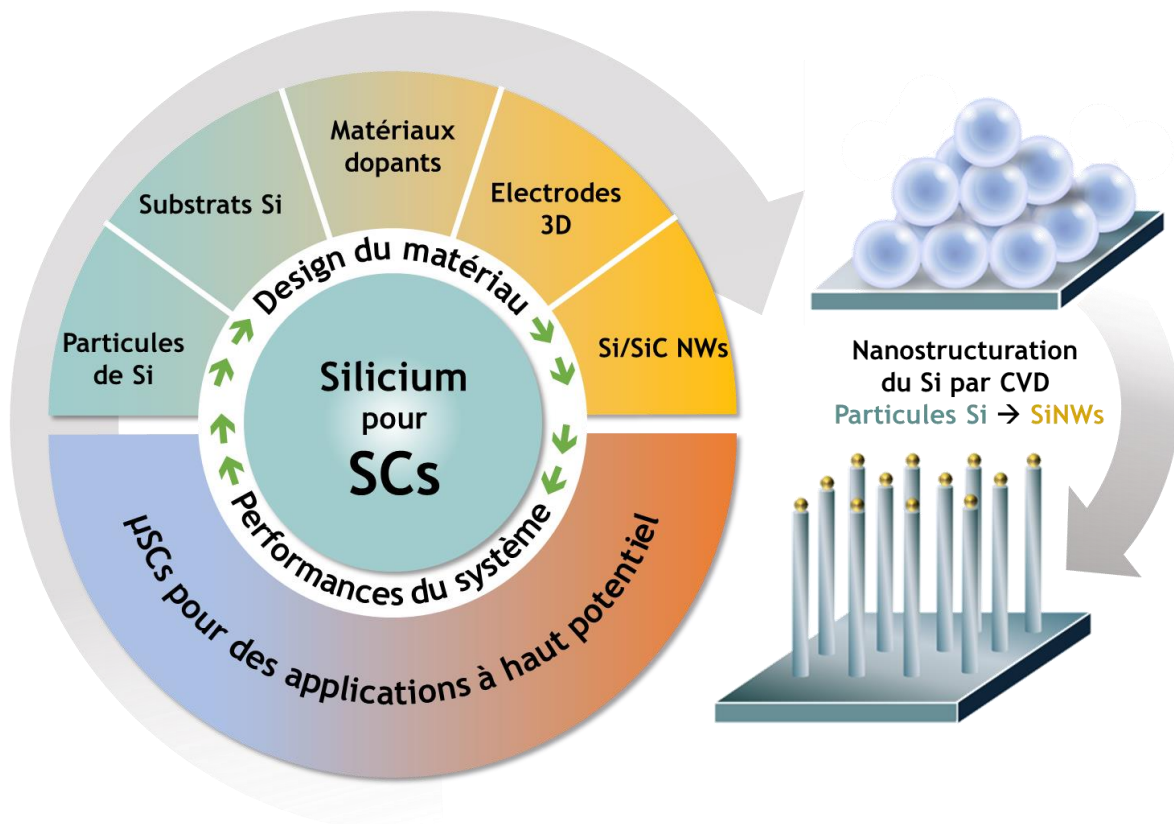


**Figure I.18** : Présentation des avantages de la nanostructuration des matériaux pour des raisons de contraintes morphologiques et de déformations régulières. Dans le cas de silicium utilisé dans un accumulateur Li-ion. Le film de silicium va avoir tendance à s'exfolier rapidement et les particules agglomérées à former des zones d'exclusion électronique. La nanostructuration sous forme d'éléments 1D permet un bon transport d'électrons et des déformations longitudinales et axiales. Figure adaptée de [89].

Du côté des SCs, depuis les années 1990 [90] les électrodes à base de silicium ont également été étudiées aux côtés des matériaux carbonés classiques des EDLCs. L'intérêt du silicium est directement lié à son développement au travers des procédés de la micro-électronique. Même si leur capacité de double couche se limite à  $5\ \mu F.cm^{-2}$  [91] contre  $10\ \text{à}\ 20\ \mu F.cm^{-2}$  pour les matériaux carbonés [64], les techniques de micro-électroniques de mise en forme telles que la lithographie et la gravure plasma, en font des matériaux d'électrodes adaptés pour l'élaboration de micro-dispositifs. Les moyens de fabrication existants cherchent les meilleures stratégies de nanostructuration du silicium. Le contrôle



de la morphologie d'une électrode est vital pour ses performances dans le domaine des SCs, étant donné la forte corrélation entre surface spécifique et capacité électrochimique (**Figure I.19**). L'accessibilité aux nanostructures de silicium pour maximiser l'électrosorption des ions est nécessaire, ainsi qu'une conductivité électronique maximale pour limiter l'impact de la résistance interne du système.



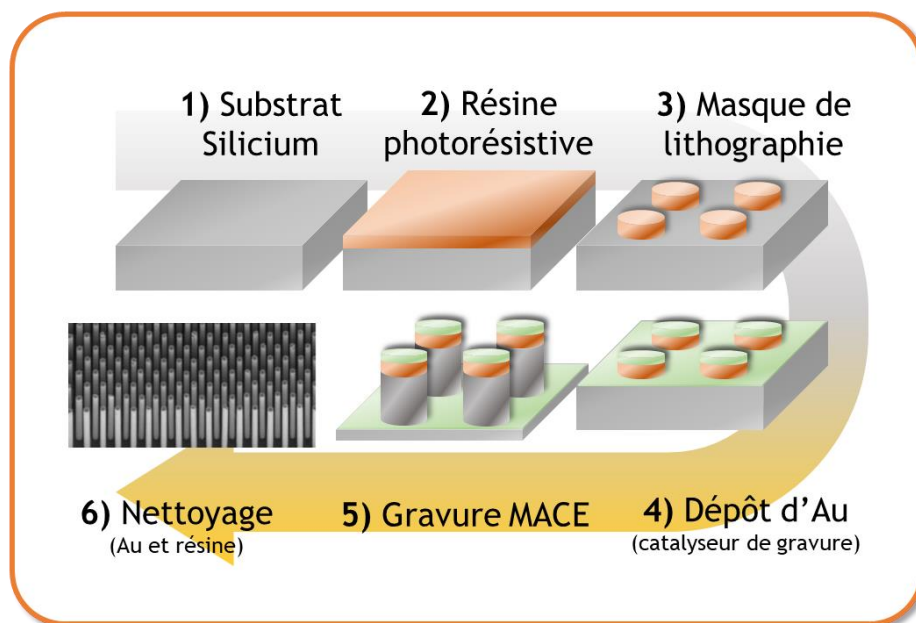
**Figure I.19** : Schéma récapitulatif des axes de progression dans la conception d'électrodes de silicium pour  $\mu$ SC. On y voit l'évolution de la nanostructuration en passant de nanoparticules en bulk à des systèmes 1D nanofils crus sur leur substrat silicium pour de meilleures performances électrochimiques. Aujourd'hui s'ajoute à cette modification morphologique, la protection physico-chimique offerte par l'alumine nanométrique. Schéma adapté de [92].

### III.A.3. Les nanofils de silicium, techniques de nanostructuration du Si

Ce sujet de thèse s'articule autour d'une de ces nanostructures en particulier : Les nanofils de Silicium (SiNWs). Bien qu'ils soient coûteux à mettre en place à l'échelle industrielle, ils sont de bons matériaux modèles pour l'étude de SCs à base de silicium. Avec leur nanostructure à une dimension (1D), ils ont attiré l'attention pour les applications SCs et sont utilisés dans la microélectronique [93] ainsi que dans différents types de biocapteurs intégrés [94] ou encore pour la photocatalyse de l'eau pour la production d'hydrogène décarboné [95]. Selon l'application dédiée et les infrastructures de mise en forme, les SiNWs vont être produits selon deux types de procédés :

Les nanofils de silicium par **synthèse descendante** : aussi appelée « *top-down* ». Ce type de nanostructuration s'effectue soit par gravure sèche ou humide sur un substrat massif de silicium (**Figure I.20**). Dans le cas de la gravure sèche, un flux d'ions grave le silicium de façon isotrope avec la possibilité d'utiliser un masque pour empreindre le wafer initial d'un schéma de gravure prédéfini. Le bombardement d'ions provoque une gravure physique avec l'arrachement de silicium du substrat (gravure par faisceau d'ions (IBE)) ou bien des réactions physico-chimiques entre le plasma et les ions

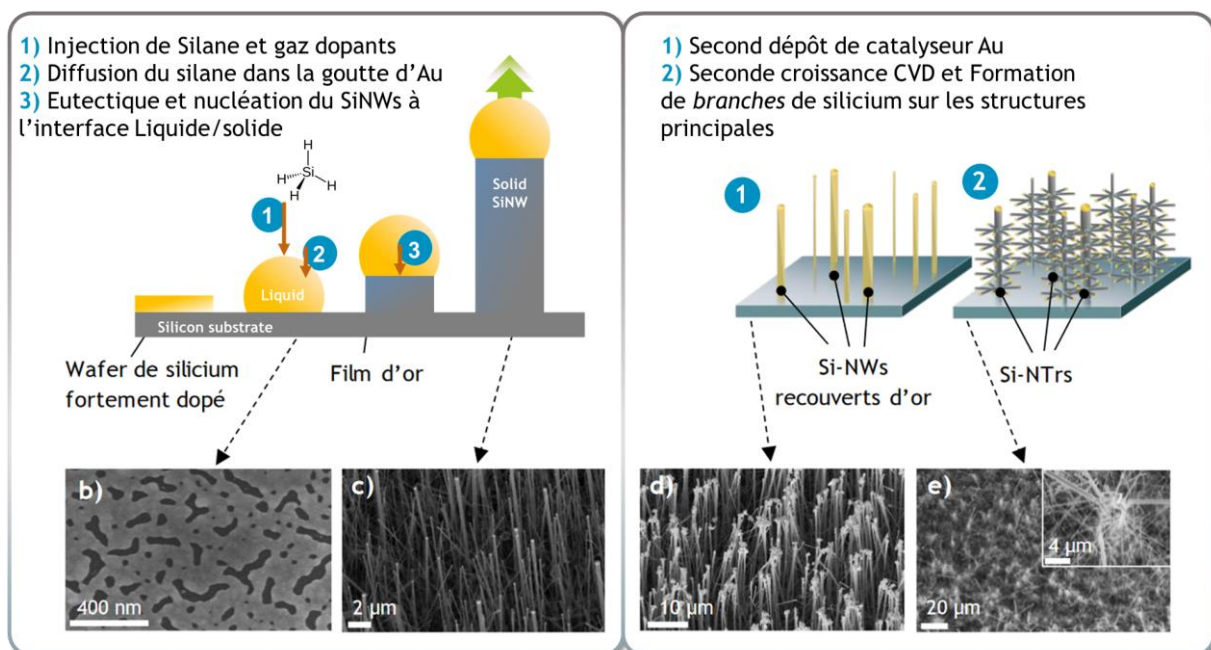
de la surface du substrat (Gravure Ionique Réactive (RIE)). La vitesse de gravure par voie sèche va être limitée à quelques angströms par minute pour l'IBE et quelques dizaines de nanomètres par minute pour la RIE et reste fortement contrainte par les structures ayant des facteurs d'aspect trop importants. D'un autre côté, les gravures humides vont être des techniques qui se basent sur des réactions chimiques, plus rapides et donc bien moins coûteuses, applicables à l'échelle de wafers entiers. Ce type de gravure se procède par attaque d'ions fluorures ou d'acide fluorhydrique et d'un oxydant ( $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) après immersion dans un bain de gravure et peut s'accompagner de catalyseurs métalliques (Metal Assisted Chemical Etching (MACE)) pour focaliser la réaction afin d'obtenir des nanostructures plus complexes telles que des nanofils poreux [96]. La gravure par voie humide peut également être précédée électrochimiquement, supprimant l'ajout de l'oxydant et permet l'anodisation du silicium, capable de former des nanostructures poreuses. Ce type de gravure crée des nanostructures répondant à des formes prédéterminées telles que des plots, des tranchées ou des tubes, mais incompatible avec la fabrication d'éléments tridimensionnels ornés.



**Figure I.20 :** Technique de croissance top-down catalysée par de l'or (MACE). Grâce aux techniques issues de microélectronique ce type de croissance imprime les formes géométriques désirées à l'aide de masques de résine lithographique photorésistive pour ensuite venir couvrir le reste d'un catalyseur de gravure et procéder à l'ablation des parties restées exposées.

Les nanofils de silicium par **synthèse montante** : aussi appelée « *bottom-up* ». La croissance montante est possible via différents procédés de productions physico-chimiques (**Figure I.21**). La croissance par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy (MBE)), par ablation laser ou encore par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition (CVD)) [97,98]. La technique CVD catalysée par métal utilisant la méthode Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est le type le plus répandu pour la croissance de nanofils de silicium. La catalyse passe souvent par le dépôt d'or en surface sous forme de nanoparticules. Avec l'augmentation de la température, le catalyseur va décomposer le précurseur gazeux (souvent du silane ( $\text{SiH}_4$ ) ou chlorosilane) et former un alliage silicium-catalyseur (ici, Si-Au) et se charger en Si jusqu'à atteindre un point eutectique, où l'excès de silicium présent dans l'or va venir se déposer à l'interface liquide-solide pour créer la base du SiNW [99]. Cette technique de croissance permet de contrôler les dimensions des fils : les tailles des colloïdes de catalyseur détermineront le diamètre des nanofils, tandis que les temps d'injection des gaz et leur dilution ajusteront leur longueur pendant la croissance [100,101]. Le procédé offre la possibilité d'injecter des gaz tels que la phosphine ou le diborane qui apportent les atomes dopants au Si, nécessaires pour améliorer les propriétés de

conductivité électronique [102]. La concentration de catalyseur présent à la surface va également impacter la densité des nanofils crûs et augmenter massivement la surface spécifique des électrodes de silicium, sans en altérer les propriétés de conduction électronique. Toutefois, cette technique demande de travailler dans des conditions de vides moyens de 3 à 10 Torr et températures allant jusqu'à 700°C, le tout sous volume contraint, ce qui restreint ce type de croissances pour de la production à plus grande échelle. Développant un grand rapport surface/volume, ils sont limités par leur absence de porosité et n'atteignent pas les surfaces spécifiques proposées par des matériaux « top-down », mais disposent cependant de meilleures stabilités thermiques et mécaniques que leurs équivalents. Il existe également la possibilité d'atteindre des longueurs bien supérieures pour les synthèses montantes que pour les descendantes, ainsi que la possibilité de faire croître des ramifications aux nanostructures initiales avec des étapes secondaires de dépôt de catalyseur. Cette technique de croissance CVD a d'ores et déjà été largement explorée et améliorée au cours des thèses précédentes de F. Thissandier [103], D. Gaboriau [104] et A. Valero [79] traitant également de la croissance de SiNWs par CVD pour applications SCs.



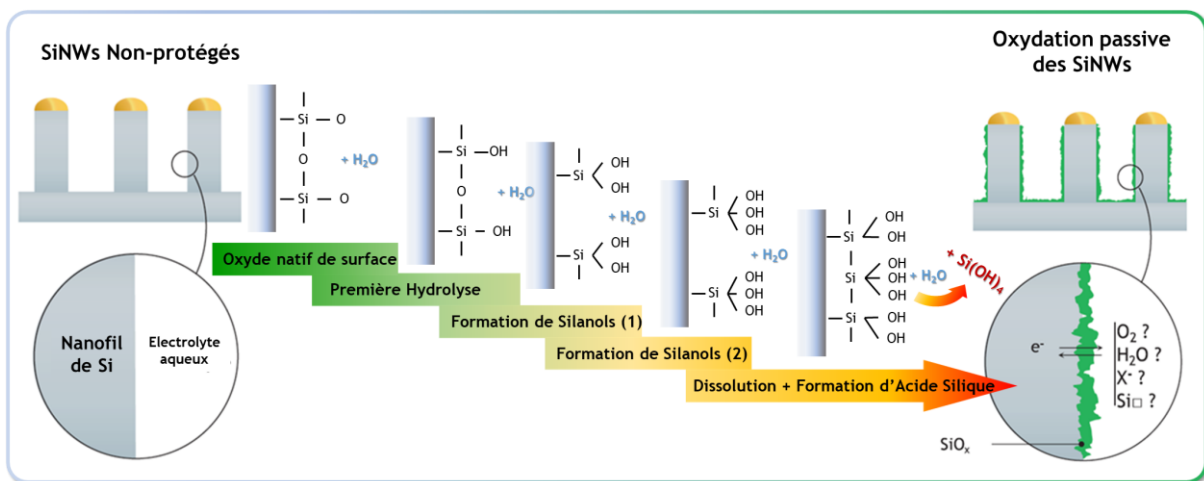
**Figure I.21 :** Technique de croissance CVD avec le dépôt d'un film d'or servant de catalyseur de croissance VLS. Un second dépôt du même catalyseur permet d'effectuer une seconde croissance et obtenir des « branches » de silicium et d'augmenter fortement la surface spécifique des nanofils obtenus.

### III.B. Oxydation naturelle du silicium et substitution par un diélectrique nanométrique

#### III.B.1. Passivation du silicium

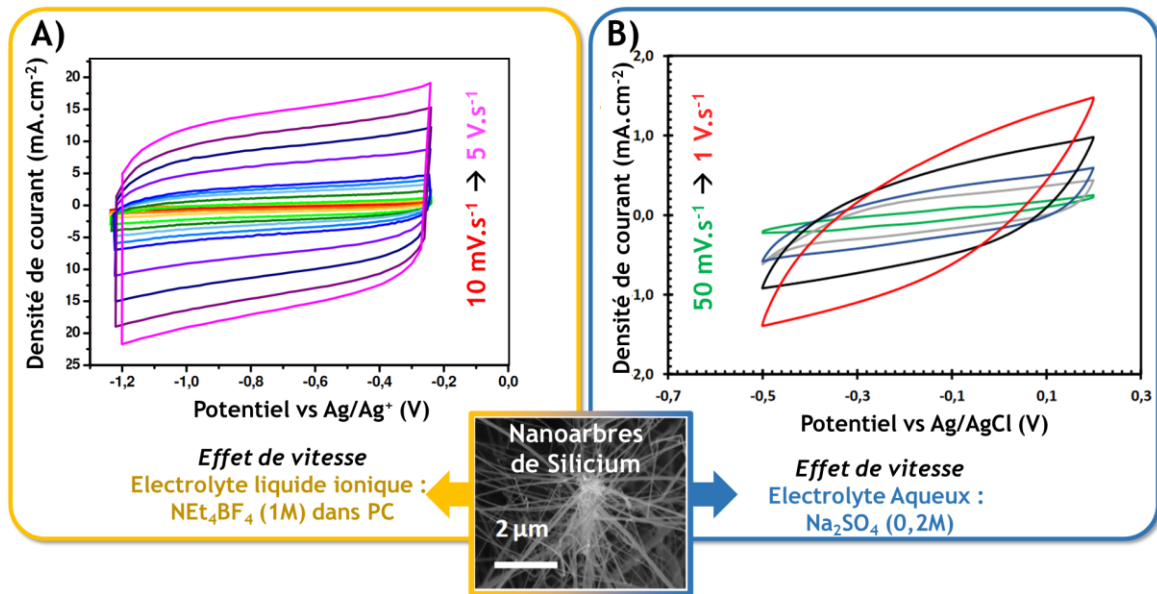
En augmentant la surface des électrodes de silicium par nanostructuration avec les SiNWs, la réactivité chimique des électrodes augmente drastiquement. En effet, en étant exposé à une source oxydante (comme l'atmosphère terrestre), le silicium va créer une couche d'oxyde natif de quelques angströms à sa surface en une dizaine d'heures [105] et ce phénomène de passivation va être accru pour les synthèses de nanostructures par voie humide. Le mécanisme d'apparition de cette couche est fondamentalement différent de celui des couches de  $\text{SiO}_2$  thermique déposées par recuits industriels et sa stabilité électrochimique s'en voit dégradée. En l'état, le  $\text{SiO}_2$  natif est capable de former des

complexes Fe(III)-O avec le fer en solution qui vont créer des impuretés localisées qui seront sources de défauts dans les systèmes produits à plus haute température [106] et vont également perturber les croissances de nanostructures epitaxiées [107]. En plus de créer des défauts localisés, cette accumulation de SiO<sub>2</sub> va passiver la surface de l'électrode et former une couche isolante entre l'électrode et l'électrolyte qui augmente drastiquement la résistance interne du système SC en créant des interfaces limitantes pour l'échange électronique. Bien qu'elle soit capable de se stabiliser au bout d'un certain temps en milieu inerte, ce n'est pas le cas avec un électrolyte aqueux. Celle-ci va au contraire réagir avec l'eau et continuer à se corroder pour finalement se dissoudre peu à peu dans l'électrolyte tout au long du cyclage, ce qui mène à une perte importante de capacité et de stabilité électrochimique (**Figure I.22**). La présence de cette interface de SiO<sub>2</sub> est peu convenable étant donné que les techniques telles que les procédés de croissance [108], la polymérisation de matériaux pseudocapacitifs [109] ou le dépôt de nanoparticules [110,111] se font le plus simplement via transfert par voie aqueuse. Ces procédés ont l'avantage d'être d'une grande commodité et économiques à mettre en place, s'affranchissant de l'usage de boîtes à gants pour l'atmosphère inerte tout en utilisant des produits non-toxiques et sécuritaires.



**Figure I.22** : Oxydation progressive du silicium en électrolyte aqueux, menant peu à peu à la formation de silanols [Si(OH)<sub>2</sub>] en surface qui face à une oxydation prolongée va pouvoir créer des espèces d'acide silique [SiO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>]<sub>n</sub> capable de se libérer dans l'électrolyte et rouvrir un site réactionnel de Si pour la formation de nouveaux silanols. Schéma adapté de [104,112].

Il a été démontré lors de la thèse d'A. Valero [79] que de simples nanofils de silicium qui ont été cyclés dans un électrolyte aqueux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,2 M présentaient une signature électrochimique purement capacitive similaire à celle des EDLCs sur les premiers cycles. Cependant, au fur et à mesure que le cyclage progresse, la résistivité de l'électrode augmente et tend à étirer le voltampérogramme pour une réponse limitée par cette dégénérescence de l'interface de SiO<sub>2</sub> (**Figure I.23**). Afin d'exporter le système vers des électrolytes aqueux, il a fallu trouver une solution pour limiter la propagation de cette couche d'oxyde natif, tout en protégeant les SiNWs de leur milieu environnant. Et quoi de mieux que les procédés gazeux utilisés en microélectronique pour les appliquer à des nanofils de silicium.

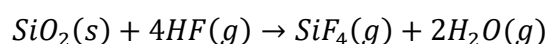


**Figure I.23** : Effet de vitesse de cyclage et compatibilité des nanoarbres de silicium entre différents électrolytes, les liquides ioniques **A**)  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  (1 M) par F. Thissandier [103] et les électrolytes aqueux **B**)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,2 M) par A. Valero [79]. Pour l'électrolyte aqueux on observe l'augmentation de la résistivité due à la formation de l'interface de  $\text{SiO}_2$ .

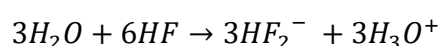
### III.B.2. Désoxydation des nanofils de silicium

Pour supprimer totalement la couche de  $\text{SiO}_2$  passive, les SiNWs passent par un traitement à base d'acide fluorhydrique (HF). Celui-ci peut s'effectuer soit par voie liquide avec du HF peu concentré dans lequel les électrodes sont immergées puis séchées, soit par phase vapeur en maintenant quelques secondes les échantillons au-dessus d'un bain de HF concentré, dont les vapeurs viendront graver le  $\text{SiO}_2$ . La dernière technique consiste également en une gravure par phase vapeur mais en utilisant cette fois-ci des machines de salle blanche, capables de passer des échantillons à l'échelle du wafer (Primaxx monarch3 de SPTS). Celui-ci balaye les échantillons d'un flux d'HF vapeur et pour effectuer des gravures en épaisseur, contrôlées par le temps de balayage et la concentration des gaz. Pour de l'oxyde natif de quelques nanomètres, il suffit d'un seul passage d'une minute au HF vapeur à  $90^\circ\text{C}$  pour supprimer la couche de  $\text{SiO}_2$  native tout en la maintenant dans une atmosphère inerte contrôlée le temps de la procédure.

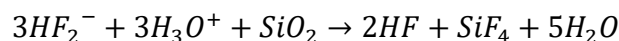
Ce type de gravure HF par phase vapeur est extrêmement sensible à la chimie de surface du silicium ce qui a permis à la technique d'être utilisée pour réaliser des motifs grâce à la distribution de matériaux catalyseurs de réaction en surface. Des matériaux carbonés, tels que des nanotubes de carbone, des matériaux organiques comme de l'ADN ou encore de la résine photo-résistive employée dans le masquage de wafers permettent d'accélérer les cinétiques de gravure de  $\text{SiO}_2$  [113]. Ce type de catalyse va également être favorisée par les traces résiduelles d'eau ou de solvants qui peuvent provenir des étapes de nettoyage des SiNWs, c'est pourquoi il est recommandé avant les étapes de HF vapeur de passer les échantillons une minute à  $270^\circ\text{C}$ , ce qui homogénéise la gravure sur l'ensemble de la surface présentée par les nanofils. La gravure par HF vapeur peut être décrite par la réaction suivante [114] :



Et la catalyse provoquée par les traces d'humidité en surface peut être représentée telle que :



Où les ions  $\text{HF}_2^-$  vont attaquer le  $\text{SiO}_2$  pour produire de la vapeur d'eau et autres sous-produits :

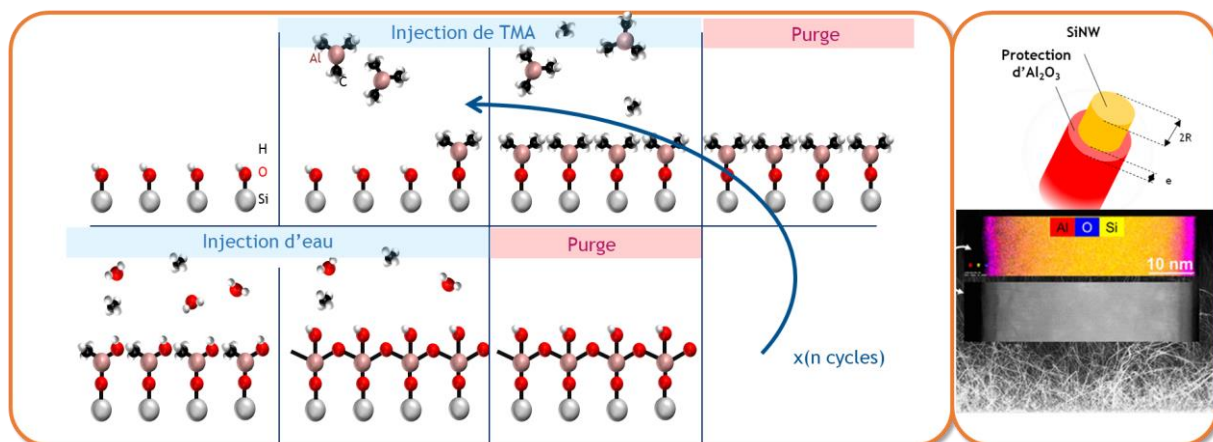


Dans le cas des électrodes à base de SiNWs, l'avantage d'utiliser une machine de salle blanche repose sur le fait qu'une gravure par phase vapeur est compatible avec des électrodes nanostructurées à haute surface spécifique, tout en étant placée dans un périmètre où va se dérouler la seconde étape suivant la désoxydation : la protection des nanofils. Ceci minimise ainsi le temps disponible pour la reformation de l'oxyde natif en surface tout en étant dans des conditions environnementales de faible humidité en restant dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 6) grâce à l'infrastructure de la Plateforme Technologique Amont (PTA).

### III.B.3. Protection par un oxyde contrôlé par ALD

Une fois la couche d'oxyde natif retirée, il a été proposé lors des travaux de thèse de D. Gaboriau [115], de remplacer cet oxyde par une fine couche de diélectrique déposée de façon contrôlée à la surface des nanofils de silicium afin de les protéger chimiquement de leur environnement. Cette substitution a été motivée par les récents progrès faits en micro-électronique sur la compréhension des mécanismes de transports électroniques au travers de couches nanométriques de diélectriques [116], ouvrant la porte à de nouvelles applications et notamment pour le stockage électrochimique [117,118].

Afin de recouvrir de façon homogène une surface d'un diélectrique, il existe une multitude de techniques de dépôt communs à la micro-électronique qui s'effectuent par des pulvérisations ou des plasmas, très pratiques pour des surfaces planes. Cependant, dans le cas de nanofils de silicium crûs par CVD dont l'orientation et l'enchevêtrement sont anarchiques, il n'est pas possible d'utiliser ce genre de technique sous peine de souffrir d'un effet de masque et d'un recouvrement inhomogène des nanostructures. Une technique compatible avec des substrats à fort rapport d'aspect offre la possibilité d'atteindre toute la surface spécifique développée par les SiNWs. Celle-ci pourrait également passer par voie humide mais cela ferait courir le risque d'une re-oxydation du silicium ainsi que la forte capillarité des fils qui tendent à s'agglomérer entre eux une fois humidifiés. Le procédé doit s'orienter vers un dépôt par phase gazeuse, cohérent avec le silicium et les architectures 3D et suffisamment précis pour effectuer du dépôt de couches minces nanométrique, et c'est exactement ce que propose le dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition (ALD)) (Figure I.24).



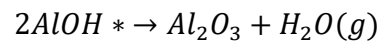
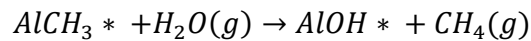
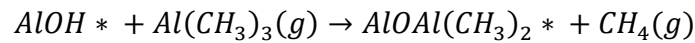
**Figure I.24 :** Technique ALD pour le dépôt de couches atomiques successives d'alumine thermique. Chaque étape d'injection de précurseur se déroule en 0.06s et est séparée par 8 s de purge pour un contrôle maximal de l'épaisseur du dépôt et favoriser les réactions de surface pour la création d'une couche mince. Schéma et observations TEM EDX de la couche d'oxyde sur un nanofil protégé.

L'ALD, comme pour la CVD, utilise un procédé qui se base sur un vide de 3 à 10 Torr et permet de déposer des couches de matériaux par phase gazeuse sur des structures à hauts facteurs d'aspect, tout en conservant un contrôle sur l'épaisseur de la couche mince déposée [119]. Utilisée à plus grande échelle dans la microélectronique, la technique de l'ALD, aussi récente soit-elle, permet d'effectuer des dépôts parmi un large catalogue de diélectriques envisageables, comme de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde d'hafnium (IV) (ou hafnie) ( $\text{HfO}_2$ ) ou le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dont les propriétés de dépôt et leurs caractéristiques physico-chimiques sont déjà bien établies [120–122] (**Figure I.25**). Dans le cas de notre étude et des travaux effectués précédemment, c'est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est déposée sur les SiNWs par ALD. En effet l'alumine possède une grande stabilité électrochimique en milieu aqueux, un mode de croissance étudié et est compatible avec les substrats de silicium [123] ainsi qu'un coût global relativement peu élevé.

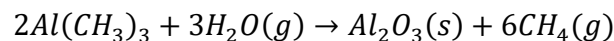
Film	$\kappa$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	TBR ( $\text{m}^2 \text{K GW}^{-1}$ )	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Nominal thickness (nm)	Thickness (XRR) (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.50 \pm 0.09$	$6.92 \pm 0.50$	$3.33 \pm 0.06$	1	<i>NM</i>
				3	<i>NM</i>
				5	4.67
				10	9.39
$\text{HfO}_2$	$1.00 \pm 0.06$	$9.03 \pm 0.66$	$10.33 \pm 0.36$	1	<i>NM</i>
				3	3.11
				5	5.07
				10	9.74
$\text{TiO}_2$	$2.52 \pm 0.07$	$8.01 \pm 0.71$	$4.1 \pm 0.14$	1	<i>NM</i>
				3	<i>NM</i>
				10	10.11

**Figure I.25 :** Exemple de différents matériaux déposables par ALD pour caractériser leurs propriétés de films minces. Ici  $\kappa$  représente la conductivité thermique intrinsèque, TBR la résistance totale entre les interfaces, ainsi que les épaisseurs déposées en fonction de celles prédites par l'équipement. Données issues de [121].

Le procédé ALD repose sur des réactions de surfaces limitées et il est donc limité par la quantité maximale de réactifs chimisorbés irréversiblement à son interface solide/gaz. Ainsi, s'effectuant par successions de cycles d'injections de réactifs à faible pression, entrecoupés de phases de purge du réacteur, le nombre de cycles d'alternances assurent le contrôle de l'épaisseur déposée. Avec une forte affinité pour les groupements -OH en surface du silicium, le triméthylaluminium (TMAI) injecté pourra initier la formation de la couche atomique puis être réactivé par l'injection d'eau. La chimie de surface pour un dépôt d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermique peut s'exprimer ainsi [119] :



Chaque cycle va pouvoir déposer environ 0.94 angströms d'alumine, dont le bilan peut se résumer :



Des études selon l'épaisseur de diélectrique déposée pour des applications  $\mu$ -SC ont ensuite été effectuées afin de comprendre l'impact de cette nouvelle interface à une échelle nanométrique.

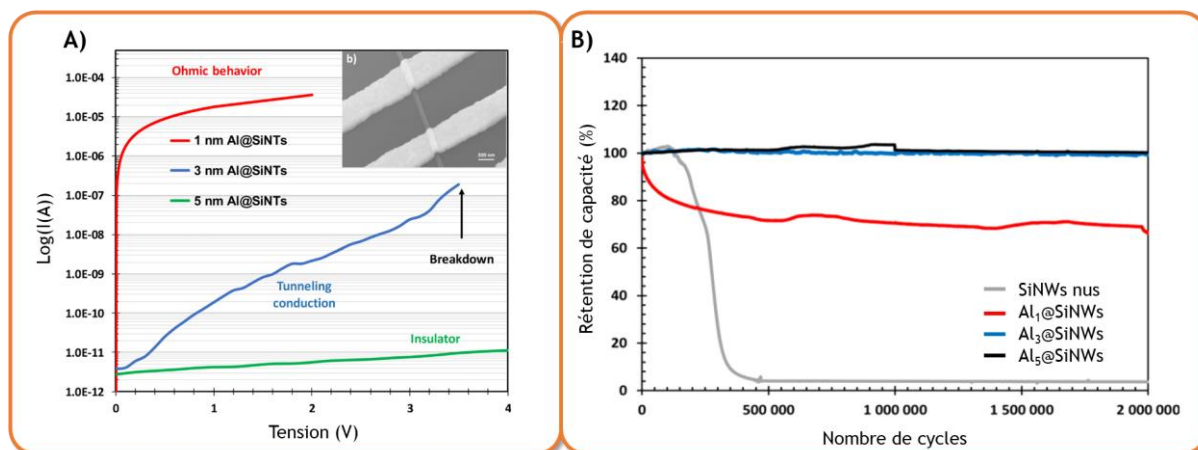
### III.B.4. Alumine comme protection physico-chimique d'électrodes pour supercondensateur

L'intégration d'une couche nanométrique d'alumine pour une application SC est une proposition inspirée de l'élaboration des électrodes de condensateurs électrolytiques à base d'aluminium. Des feuillets d'aluminium servant d'électrodes sont nanostructurées par gravure électrochimique puis le procédé de protection par diélectrique est effectué électrochimiquement pour obtenir un film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La protection diélectrique permet alors au condensateur électrolytique d'atteindre de plus hautes valeurs de capacitance, celle-ci étant directement proportionnelle à la surface spécifique développée ainsi que la constante du diélectrique à l'interface.

Pour comprendre l'importance de cette couche d'alumine et ses propriétés de conduction à l'échelle nanométrique, des épaisseurs de 1, 3, et 5 nm ainsi que des SiNW non protégés ont été comparées lors de mesures de résistivité 4 pointes sur un SiNW isolé. Une partie du fil est désoxydée puis les contacts micro-fabriqués sont déposés à sa surface afin de ne sonder qu'au travers d'une seule couche de diélectrique, comme dans le cas appliqué d'une électrode de  $\mu$ -SC (**Figure I.26,A**). De ces études, on peut distinguer trois cas distincts pour chaque type d'épaisseur d'alumine :

- **1 nm** : ( $\text{Al}_1@$ SiNWs) montre une réponse linéaire entre la tension et le courant obtenu, caractéristique d'un comportement ohmique. Cette réponse est également celle correspondante des nanofils de silicium non-protégés. Ceci est dû à la non-conformité de la couche protectrice d'alumine lors du dépôt ALD et la présence de lacunes dans la protection qui reproduisent les phénomènes liés à la passivation du  $\text{SiO}_2$  et à la dégradation de l'électrolyte. L'alumine thermique dispose effectivement d'un mode de croissance par îlots [124,125], limitant son homogénéité pour des couches de quelques angströms.
- **3 nm** : ( $\text{Al}_3@$ SiNWs) cette épaisseur de diélectrique est décrite comme une relation exponentielle entre courant et tension appliqués, qui est caractéristique d'un comportement que l'on retrouve dans le transport électronique par effet tunnel à travers une barrière électronique [126,127] et dont la stabilité tient jusqu'à 3,5 V. La couche d'alumine est homogène et sans défaut, elle est compatible avec le transport d'électrons par effet tunnel grâce à des phénomènes nanoscopiques. Ce phénomène est déjà étudié dans des applications d'oxydes pour drains pour les transistors en microélectronique.
- **5 nm** : ( $\text{Al}_5@$ SiNWs) la réponse électronique d'une couche de 5 nm se traduit par un comportement similaire à celui d'un matériau diélectrique, isolant tout du long de la plage de potentiel appliquée avec seulement quelques picoampères mesurées au travers de l'interface et une stabilité sur 5,0 V avant claquage. La couche est bien complète et dispose des mêmes propriétés qu'un diélectrique dans un condensateur classique.





**Figure I.26 :** Résultats obtenus par A. Valero pour l'étude de différentes épaisseurs de couche d'alumine. **A)** Mode de conduction électronique et comportement des couches nanométriques selon les modèles existants. Et **B)** comportement de telles électrodes protégées pour applications supercondensateurs symétriques en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,2 M) [128].

De telles propriétés pour une couche de 3 nm d'alumine ont été développées par des branches de la microélectronique et n'ont fait que quelques rares apparitions dans le domaine du stockage électrochimique et principalement pour des applications batteries contenant des additifs à base de silicium. Pour une application  $\mu$ -SC en électrolyte aqueux, la couche de protection a joué son rôle de protection chimique du silicium face un milieu oxydant et a permis des cyclages dans du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,2 M (**Figure I.26,B**). Ces tests en dispositif complet avec des électrodes de SiNWs couverts de 3 nm d'alumine atteignent deux millions de cycles à  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en conservant une rétention de capacité proche des 100% pour une capacité de  $10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  [128].

Une barrière physico-chimique de 3 nm d'alumine ouvre de nouvelles possibilités quant aux traitements par voie aqueuse et notamment pour l'ajout de matériaux pseudocapacitifs sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , et permet de mettre en place des techniques de formulation d'électrodes plus rudimentaires et peu coûteuses. On pensera notamment à l'ajout de polymères conducteurs électroniques pour l'augmentation de la densité d'énergie et les propriétés mécaniques qu'ils peuvent apporter au système.

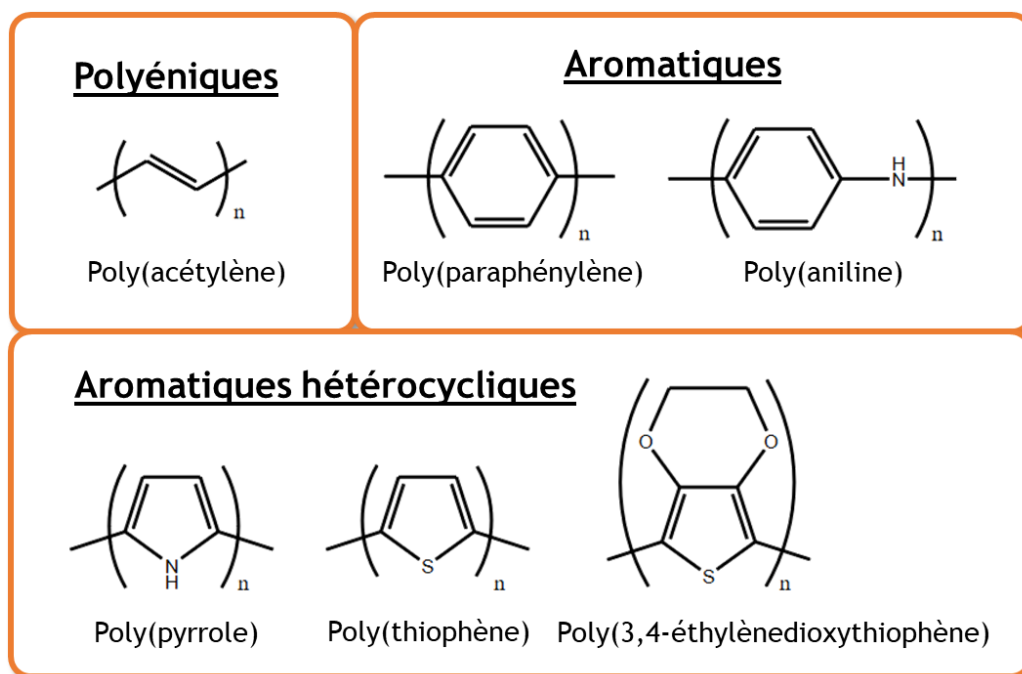
## IV. Polymères conducteurs électroniques pour supercondensateurs.

Depuis les années 2000, les polymères conducteurs électroniques (PCEs) ont attiré l'attention des domaines du stockage énergétique. Ils sont similaires aux matériaux polymères organiques et sont capables de se comporter comme des métaux ou des semi-conducteurs, ce qui leur a valu le surnom de métaux synthétiques. Ils sont utilisés comme matériaux électroactifs d'électrodes pour le stockage électrochimique et tirent leur attrait de leur faible coût et de leur grande densité d'énergie stockable comparée à celle des oxydes de métaux de transition [129].

### IV.A. Polymères et stockage de charges

#### IV.A.1. Généralités et grandes familles de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs intrinsèques ou polymères conducteurs électroniques (PCEs) sont des matériaux macromoléculaires intégrant des chaînes avec des doubles liaisons, qui permet la délocalisation de charges par mésomérie le long de leur chaîne. La délocalisation des électrons  $\pi$ -conjugués est à l'origine du caractère semi-conducteur. Ce phénomène a été décrit pour la première fois par Peierls qui démontre que la forme délocalisée est instable et va tendre vers les formes mésomères limitées, disposant des niveaux d'énergie les plus favorables [130]. La conjugaison entraîne la fusion des niveaux énergétiques et permet d'obtenir une structure de bande similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques lorsqu'ils sont à l'état neutre. En présence d'un oxydant, ils deviennent conducteurs électroniques et qu'ils sont dopés positivement ( $p+$ ) et il en est de même lorsqu'il passe de l'état neutre à l'état réduit après traitement du polymère par un agent réducteur ( $n+$ ). Cet état de conductivité apporté par le dopage a été découvert par Heeger [131], Mac Diarmid [132] et Shirakawa [133], et montre la dépendance entre la conductivité et le taux de dopage du polymère, atteignant dans les meilleurs cas les  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$  pour du polyacétylène [134]. La classification des PCEs peut s'effectuer en grandes familles : polyéniques, aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques (**Figure I.27**).



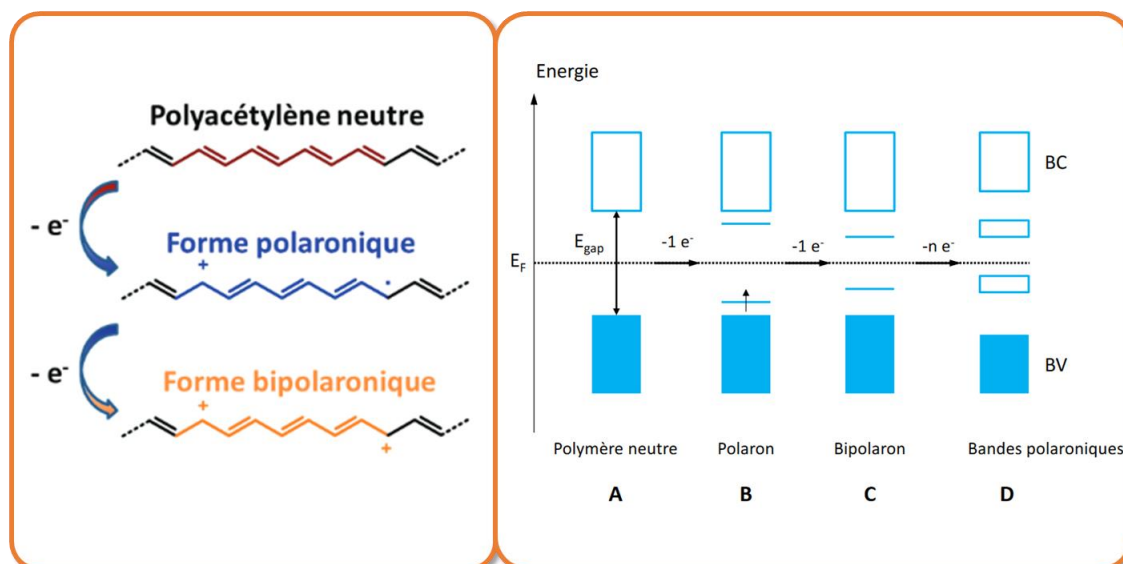
**Figure I.27** : Grandes familles de polymères conducteurs électroniques (PCEs) utilisés dans le milieu du stockage électronique comme matériaux pseudocapacitifs.

C'est par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques que les bandes des polymères  $\pi$ -conjugués peuvent être détaillées en expliquant la fusion des orbitales moléculaires de la bande de valence et celles de la bande de conduction grâce à la répétition du motif conjugué. La bande énergétique interdite (gap) va avoir une valeur initiale pour le système neutre et la multiplicité de la conjugaison va remonter le niveau d'énergie de la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) correspondante et abaisser le niveau de la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces modifications de niveaux d'énergie sont possibles grâce à l'ingénierie moléculaire en affectant l'énergie de résonance du monomère, le type d'alternance entre les simples et doubles liaisons de la chaîne et également sur la nature des substituants donneurs ou accepteurs. La géométrie de la chaîne polymérique et ses angles de torsion affectent également la conductivité ainsi que les interactions interchaînes possibles dans le bulk du polymère. Ces changements de niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO vont réduire le gap énergétique initial et autoriser aux électrons le passage jusqu'à la bande de conduction, nécessaire pour obtenir un matériau conducteur.

## IV.A.2. Polaron et bipolaron des polymères conducteurs électroniques

Bien que le dopage de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium soit limité par l'introduction en faible quantité d'atomes étrangers (As, P, B...) augmentant le nombre de porteurs d'électrons (dopage n) ou le nombre de porteurs de trous (dopage p), le dopage des PCEs par oxydation ou réduction est capable de transformer 10 à 30% des motifs polymères pour les rendre propres à la conduction électronique [135].

Lors du dopage oxydant de la chaîne polymère, la perte d'un électron mène à la formation d'un cation radical appelé polaron et une seconde perte d'électron sur cette même chaîne mène à la formation du dication correspondant, appelé forme bipolaronique (**Figure I.28**). Le polaron est une charge qui peut se stabiliser selon les déformations qu'elle induit dans le réseau polymérique et est donc énergétiquement favorable. Pour l'état bipolaronique, les niveaux énergétiques initialement présents dans la bande interdite se resserrent autour du niveau de Fermi suite à la relaxation centrée autour de deux charges groupées, plutôt que d'une seule charge [136,137]. A plus grande échelle, lorsqu'un grand nombre de charges est injecté dans la chaîne conjuguée du polymère, le recouvrement laisse alors apparaître les bandes bipolaroniques dans la bande interdite.



**Figure I.28** : Passage d'un PCE type poly(acétyle) de la forme neutre à la forme polaronique et la forme bipolaronique suite à son oxydation. Ce changement de forme permet le passage d'électrons de la bande de valence à des niveaux plus hauts en énergie, initiant la conduction électronique. Schéma issu de [135,138].

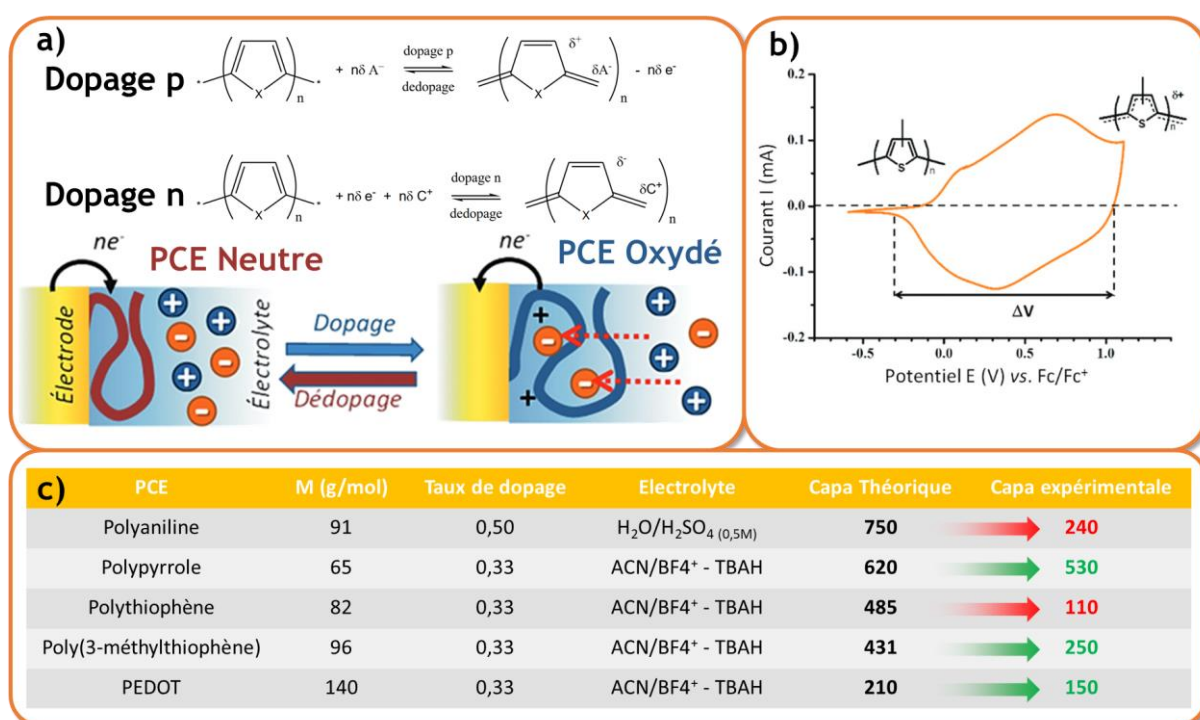
## IV.A.3. Dopage des PCEs pour le stockage électrochimique

Sur le voltampérogramme d'un SC composé de PCEs, les mécanismes d'oxydation et de réduction d'une chaîne de polymère conducteur électronique font apparaître deux composantes caractéristiques du courant : une capacitive et une faradique.

- La composante **capacitive** est liée à un phénomène purement électrostatique avec la formation d'une double couche électrochimique à la surface du polymère dans le cas d'une solution contenant un contre-ion approprié afin de maintenir la neutralité électrostatique de l'ensemble (**Figure I.29,A**). Ce phénomène n'étant qu'une adsorption d'ions en surface, il n'implique aucun transfert d'électrons et sert un stockage de charges rapide et hautement réversible.

- La seconde composante **faradique** est caractérisée par le transfert d'électrons depuis l'électrode vers le polymère qui initie l'oxydation du PCE. Ce dernier phénomène va avoir une signature électrochimique faradique sur la CV, mais va également décupler la partie capacitive du stockage grâce aux phénomènes d'expansion volumique du polymère qui améliorent l'accessibilité des charges dans la porosité et ainsi augmenter la densité de charges stockées en surface.

Une telle dualité entre mécanismes capacitifs et faradiques classe les PCEs dans la catégorie des matériaux pseudocapacitifs. Tout comme les oxydes métalliques qui sont capables de stocker des charges de façon hautement réversible mais selon deux mécanismes bien différents (dopage et réactions redox)



**Figure I.29 :** **A)** Mécanisme de dopage p et n d'un PCEs et conséquences physico-chimiques de cet effet de changement d'état **B)** Réponse en voltampérométrie cyclique d'un PCE (Polythiophène) avec un état neutre peut conducteur (à -0,4V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) à un état dopé fortement conducteur, affichant une réponse en densité de courant bien plus importante **C)** Différence des capacités théoriques et expérimentales pour les PCEs en électrolytes aqueux et organiques, effet du dopage/dédopage du polymère sur la physico-chimie de la chaîne et son affinité avec les ions. Schéma adapté de [135].

Les PCEs peuvent être dopés positivement ou négativement selon la structure de leur chaîne et des ramifications donneuses ou accepteuses d'électrons dont ils disposent. L'intérêt de ces deux familles de polymère est qu'ils peuvent fonctionner sur deux plages d'électroactivité bien différentes, ce qui les rend compatibles pour élargir la plage de potentiel sur laquelle le système de stockage va fonctionner. L'association de PCEs dopés p et n au sein d'un SC asymétrique hybride optimise la plage de travail négative du PCE dopé n et la plage positive du PCE dopé p pour augmenter significativement la densité énergétique du système.

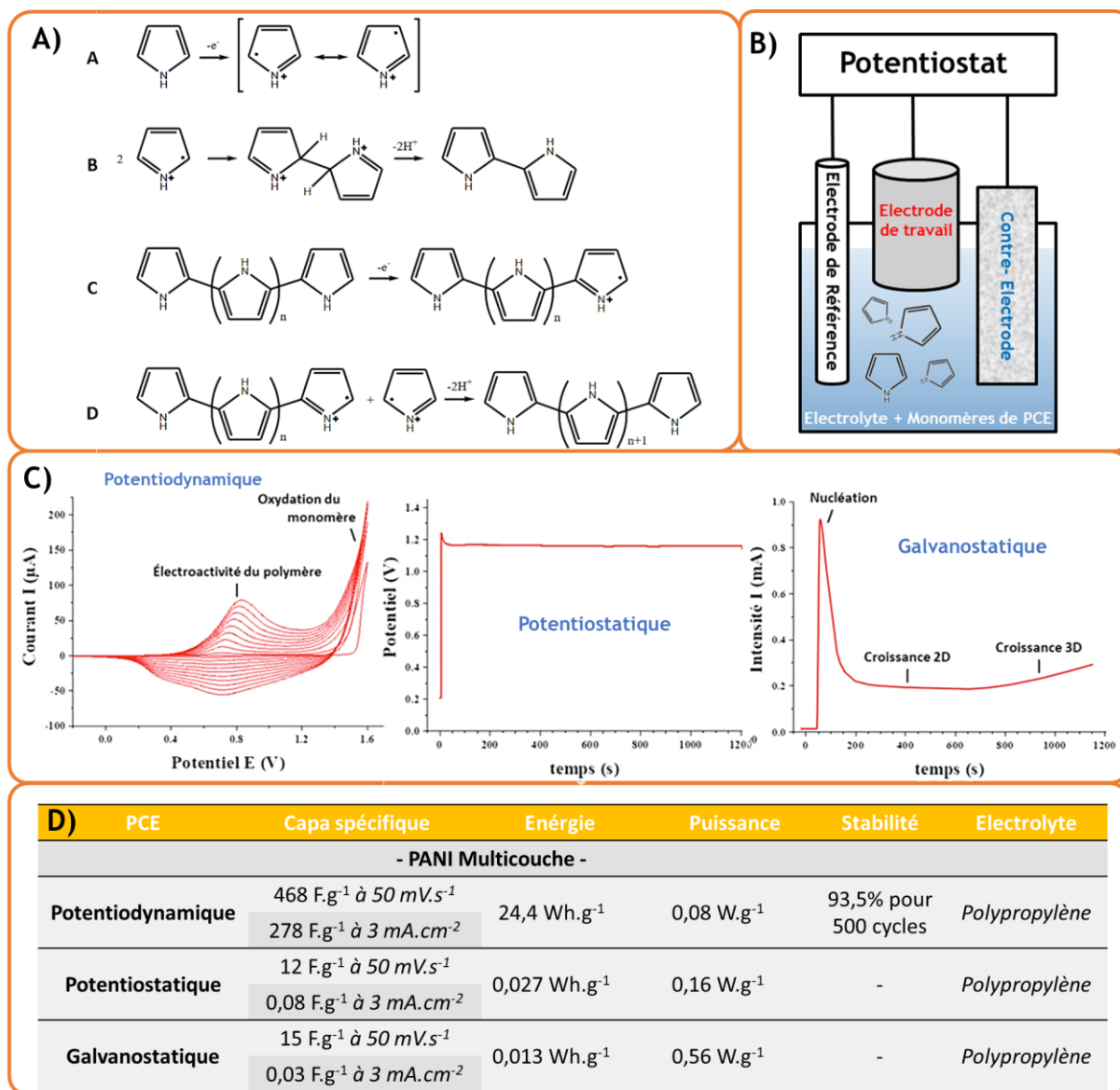
## IV.B. Electrochimie des PCEs et pseudo-supercondensateurs

### IV.B.1. Electropolymérisation des PCEs

Le contrôle de la morphologie des polymères est essentiel dans son mode de dopage/dédopage en solution, ayant besoin d'être mis sous forme de film mince pour obtenir les meilleures performances électrochimiques et des cinétiques de réactions rapides et réversibles. La méthode de synthèse la plus courante repose sur l'oxydation chimique d'un monomère conjugué qui va passer à l'état de cation radicalaire (CR) et effectuer un couplage avec un autre monomère qui est passé à l'état CR pour une dimérisation type CR-CR (**Figure I.30.A**). Cette polymérisation oxydante peut être combinée à de la modification de substrat et passage en phase vapeur du monomère pour favoriser la formation de film mince. Ce genre de dépôt a été démontré dans le cas du polypyrrole (PPy), Polythiophène (PTh) et sa forme disubstituée le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).

La polymérisation oxydante peut aussi s'effectuer par des techniques électrochimiques dans des montages trois électrodes. L'électropolymérisation peut être faite selon trois techniques électrochimiques (**Figure I.30.B,C**) :

- **Galvanostatique** : en imposant de faibles densités de courant et en travaillant à basse température, on limite au maximum la cinétique réactionnelle, ce qui minimise les défauts dans l'enchaînement de la chaîne polymère. Néanmoins, cette technique est celle qui offre le moins d'informations sur le suivi des mécanismes mis en jeu.
- **Potentiodynamique** : faire varier le potentiel de manière cyclique permet d'atteindre le potentiel limite d'oxydation du monomère qui va ensuite pouvoir se redéposer sur l'électrode de travail lors de la réduction. L'avantage repose sur l'élongation progressive de la chaîne polymère va réduire le potentiel limite d'oxydation et ainsi éviter les risques de suroxydation de ce dernier. L'évolution de l'épaisseur est alors dépendante du nombre de cycles de CV et la morphologie du film va être conditionnée par la vitesse de balayage en potentiel.
- **Potentiostatique** : en imposant un potentiel fixe, situé au-dessus du potentiel limite d'oxydation du monomère, on peut suivre la variation du courant en fonction du temps et déterminer de façon plus précise l'épaisseur de polymère déposé. Cette technique permet de déterminer les phases d'élongations des chaînes polymère (croissance 2D), mais également l'épaisseur déposée (croissance 3D) au cours du temps.



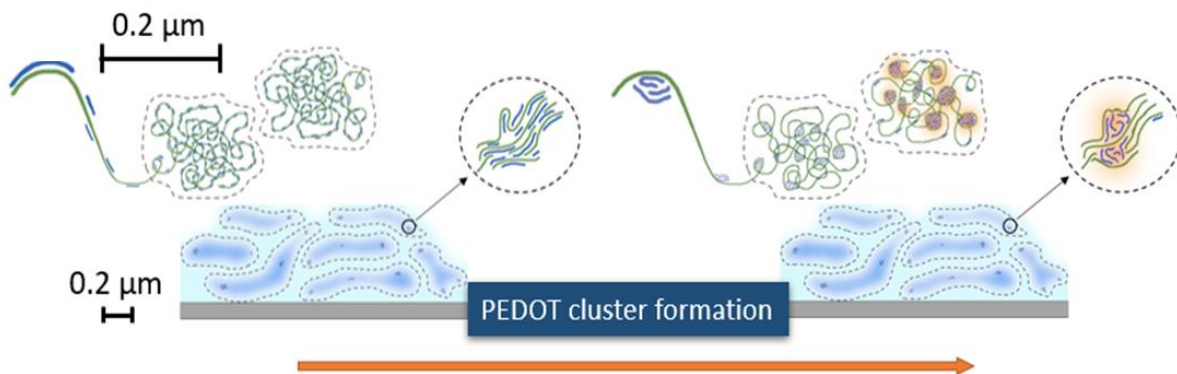
**Figure I.30 :** **A)** mécanisme d'électropolymérisation d'un monomère de PCE (Polypyrrole), formation d'un premier dimère (nucléation) puis polymérisations successives pour l'élongation de la chaîne. **B)** Montage électrochimique pour la caractérisation des PCEs **C)** Différentes techniques d'électropolymérisation des PCEs, Potentiodynamique, Potentiostatique et Galvanostatique dans un montage à 3 électrodes (Schémas tirés de [138]). Le dépôt s'effectue sur l'électrode de travail. **D)** Exemple des performances d'un même matériau (PANI multicouche) électropolymérisé selon les trois techniques différentes, résultats obtenus de [139].

Parmi les différentes techniques de dépôts de matériaux pseudocapacitifs, dont les PCEs (Dip-Coating [140], Spin-Coating [141], impression jet d'encre [142], dépôt par bain de traitement chimique (CBD) [143], adsorption de couches ioniques successives (SILAR) [144], CVD de polymères...), la technique d'électropolymérisation offre une des meilleures compatibilités avec les architectures complexes, améliorant la surface développée du polymère jusqu'à 40%.

## IV.B.2. Performances et limites des polymères conducteurs électroniques

Dans le cas des pseudo-SCs, l'énergie stockée est directement liée à la capacitance massique et à la tension délivrable aux bornes du SC. Cette énergie stockée est couramment exprimée proportionnellement aux unités massiques, et va dépendre de la masse de l'unité de monomère, limitant rapidement les énergies théoriquement obtenues par les chaînes trop ramifiées (ex : le passage du PTh à son homologue disubstitué le PEDOT). Cependant la pratique montre que les valeurs de capacité massique sont beaucoup moins écartées de celles stipulées en théorie. En effet, l'impact de la mise en forme du PCE, sa morphologie et ses interactions interchaînes impactent fortement la stabilité électrochimique et l'efficacité de son dopage. Le PEDOT dispose en effet d'une meilleure stabilisation de ses formes mésomères grâce à ses ramifications, ainsi qu'une structure plane favorisant l'organisation lamellaire des différentes chaînes aidées par l'effet de  $\pi$ -stacking [145]. Ces propriétés physico-chimiques permettent au PEDOT d'égaliser le PTh en termes de densités énergétiques, en ajoutant de meilleures performances en stabilité au cyclage avec une meilleure organisation du polymère.

Cependant, la stabilité au cyclage des PCEs reste particulièrement faible ce qui limite leur application en système pseudo-SC. En comparaison avec d'autres matériaux pseudo-capacitifs pour SCs, les PCEs vont difficilement dépasser les 5000 cycles en électrolyte organique ce qui limite leur compatibilité avec les matériaux de SC classique tels que les carbones activés (> 500 000 cycles) [146]. Les mécanismes de vieillissements sont alors attribués aux réarrangements des chaînes polymère au long du cyclage, menant à l'apparition de clusters isolants, perdant leurs propriétés électrochimiques (**Figure I.31**). La cyclabilité des PCEs peut être améliorée par différents moyens, notamment avec l'ajout de matériau structurants qui permettent le contrôle de leur gonflement lors des mécanismes de poage.



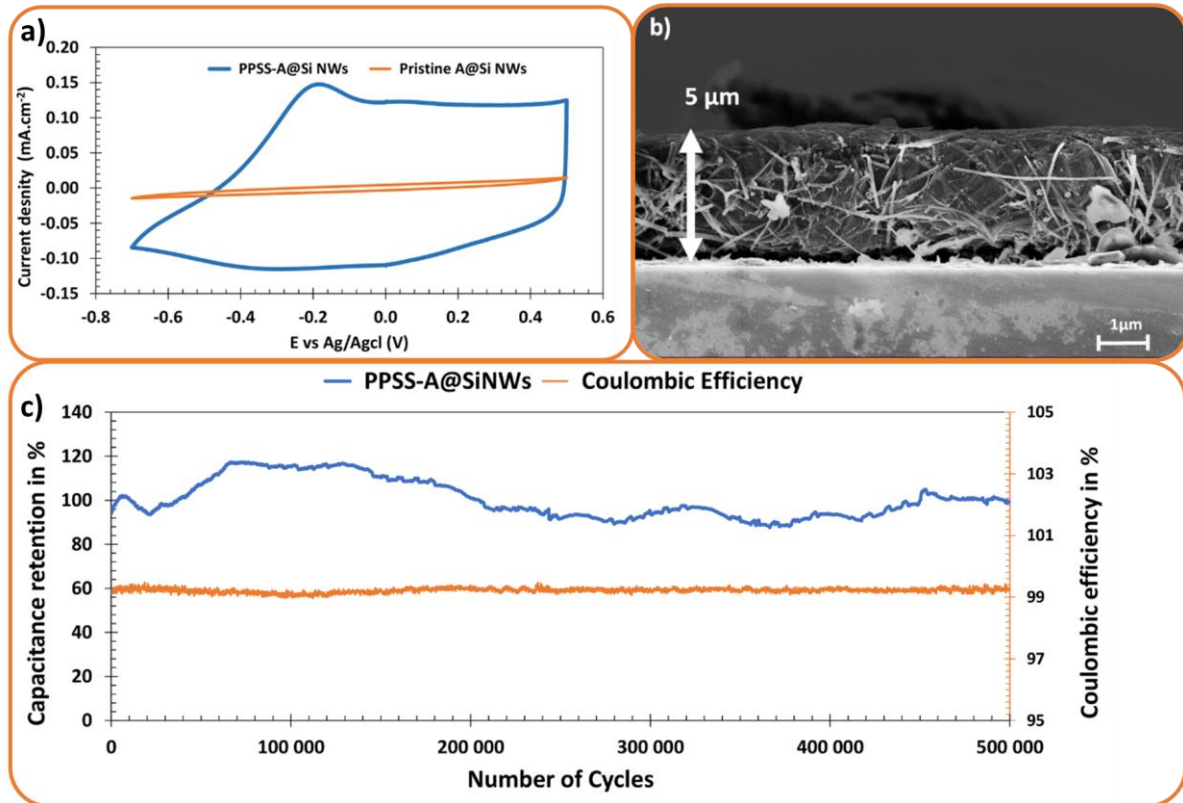
**Figure I.31** : Représentation du mécanisme de vieillissement du PEDOT:PSS. Partant de PEDOT non dégradé et dont la structure est détaillée au-dessus, vers un mécanisme de formation de clusters de PEDOT le long des chaînes PSS. Schéma issu de [147].

## IV.C. Nanocomposites pour pseudo-supercondensateur

### IV.C.1. Nanocomposite pseudocapacitif : PEDOT et $Al_3@SiNWs$

Les  $Al_3@SiNWs$  sont un très bon réceptacle pour un dépôt de PEDOT. Leur compatibilité avec les milieux aqueux facilite leur intégration par drop-cast et le caractère hydrophile de l'alumine favorise les interactions entre les  $Al_3@SiNWs$  et le PEDOT pour la formation d'un composite homogène.

Il a également été démontré par A. Valero que la cyclabilité du PEDOT était améliorée avec la création d'un nanocomposite avec des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  dans un électrolyte aqueux ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M) [148]. L'ajout des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  réduit les effets de gonflements du polymère en charge/décharge tout au long du cyclage, limitant les effets de pertes de capacité suite à la dégradation du polymère (**Figure I.32**). Les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  créent également un réseau de diffusion électronique au travers du bulk du PCE grâce au réseau de nanofils, pour un processus de dopage plus efficace et limitant l'apparition de zones isolées électriquement [149].



**Figure I.32:** **A)** CVs d'électrodes à base de  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (orange) et du nanocomposite PEDOT:PSS+ $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (bleu). On distingue la contribution capacitive du PCE dans la réponse en courant. **B)** Image MEB d'une vue en section du nanocomposite PEDOT:PSS +  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avec une bonne homogénéité entre fils et matrice polymère. **C)** stabilité au cyclage en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5M) du nanocomposite capable d'atteindre les 500 000 cycles. Résultats publiés tirés de [148].

Un système  $\mu\text{SC}$  symétrique composé de deux électrodes nanocomposites PEDOT+ $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  a pu atteindre les 100 000 cycles tout en conservant une rétention de capacité proche des 100%. Grâce aux  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  étant capables de résister au cyclage, le PEDOT est capable de conserver ses performances grâce à l'intégration de ces nanostructures. Ces derniers résultats ont poussé à comprendre les interactions possibles entre la couche d'alumine et les différents types de PCEs afin de savoir si leur stabilisation était possible pour des applications  $\mu\text{SCs}$  en milieu aqueux. Le drop cast de PCE est une technique de dépôt simple à mettre en œuvre mais peu reproductible, qui laisse une quantité de polymère bien supérieure à celle des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , c'est pourquoi la mise en forme de PCEs sur des nanofils est également décrite comme un objectif de la thèse, afin d'améliorer la reproductibilité et les performances des électrodes à l'échelle de systèmes  $\mu\text{SCs}$  intégrés.



## IV.C.2. Nanocomposites PCEs et nanofils

Dans cette même mesure de vouloir élaborer des composites à base de PCEs et de nanostructures préfabriquées, des démarches cherchant à intégrer des PCEs sur des matériaux actifs carbonés ou encore des oxydes métalliques sur des nanofils ont été investiguées [150–152]. Ce sont de bonnes stratégies de développement pour des systèmes à haute performance grâce à l'association des propriétés électrochimiques du polymère tout en tirant à leur avantage les propriétés morphologiques apportées par les nanostructures de base. Une telle association nanocomposite développe une grande interface entre l'électrode et l'électrolyte qui va favoriser le transport électronique, la diffusion des ions sur de plus courtes distances et mitiger les phénomènes d'expansion volumique des matériaux pseudocapacitifs.

Un autre point clé du développement de ces composites réside dans le fait de contrôler les interfaces entre ses composants pour minimiser les effets de résistance interne (ESR) du système, qui va limiter de façon inversement proportionnelle les densités de puissances délivrables par le  $\mu$ SC. En effet, les résistances s'accumulent avec celles inhérentes aux matériaux capacitifs et pseudocapacitifs et celles liées aux contacts et interfaces entre les composants. C'est l'avantage que propose la nanostructuration à base d'architectures liées directement crûes sur leur substrat d'origine (ici les SiNWs sur un Wafer Si <111>) contrairement aux nanocomposites basés sur le mixe de matériaux pulvérisés et agglomérés à l'aide de liants polymères qui sont la plupart du temps isolants électriquement [153].

Aujourd'hui, l'intégration des PCEs dans des SCs renforce les applications flexibles du système grâce à leurs propriétés mécaniques intrinsèques. L'intégration de nanostructures dans la matrice polymère va également jouer le rôle de renfort mécanique et de support électrochimique de l'ensemble. Il ne reste plus qu'à trouver un bon système pour transférer les deux éléments du nanocomposite vers un substrat adapté et flexible qui répond aux critères de conductivité du SC.

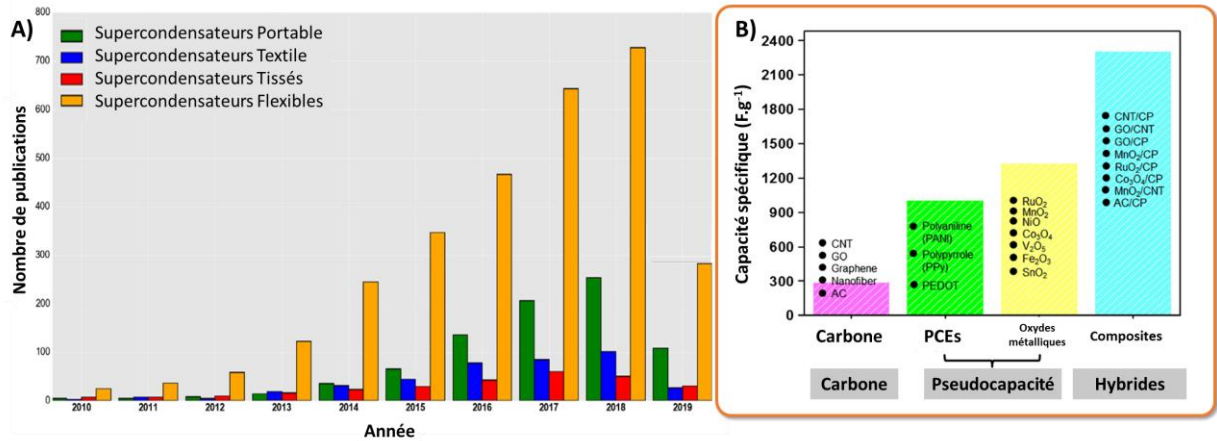
## V. Supercondensateurs flexibles

Le principe de SC et  $\mu$ -SC flexible se doit de respecter les principes fondamentaux d'un SC classique. Le  $\mu$ SC est capable de stocker une grande quantité de charge avec des matériaux électroactifs possédant une faible résistance, le tout en disposant de propriétés mécaniques et de flexibilité qui assurent ses performances malgré les contraintes extérieures. Les PCEs sont les candidats disposant le plus de potentiel pour ces applications flexibles. Grâce à la capacitance liée à leur électroactivité et à leur élasticité inhérente aux matériaux polymères cela leur a permis d'être intégrés rapidement dans des systèmes flexibles tout solides pour de l'électronique embarquée.

### V.A. Intégration et besoins

Avec la consommation exponentielle de composants électroniques et leur présence quasi-constante dans nos quotidiens, il ne manque que peu de progrès à faire pour qu'ils nous collent vraiment à la peau. En effet, l'usage de technologies portables embarquées a stimulé la recherche sur l'électronique flexible avec des systèmes souples à toutes les échelles tels que les écrans déroulants, tactiles, l'IoT, les capteurs intégrés (**Figure I.33**). Qu'ils soient basés sur le stockage EDLC, pseudocapacitif ou sur un système asymétrique, les SC tout-solides flexibles ont considérablement attiré l'attention ces dernières années avec leurs nombreux avantages et facilités d'emploi. Ce qui les rend attractifs repose notamment

sur la possibilité d'avoir des systèmes de petite taille, de faible poids, facilement manipulables et utilisables sur de larges gammes de températures. C'est également dans ce contexte de mobilité que des matériaux comprenant des PCEs intègrent de plus en plus les SCs tout-solides et flexibles [154], de par leurs performances électroniques et électrochimiques citées précédemment, ainsi que leurs propriétés mécaniques.



**Figure I.33 : A)** Graphique reprenant l'engouement pour le développement de supercondensateurs flexibles issu de [155]. **B)** Matériaux les plus en vogue et utilisés actuellement pour la mise en forme de supercondensateurs flexibles, classifiés selon leurs classes et leurs densités d'énergie. Schéma issu de [154].

## V.B. Nanostructures et nanofils intégrés dans des dispositifs flexibles

Actuellement, de tels SCs font face à des limitations pour leur intégration dans de l'électronique portable :

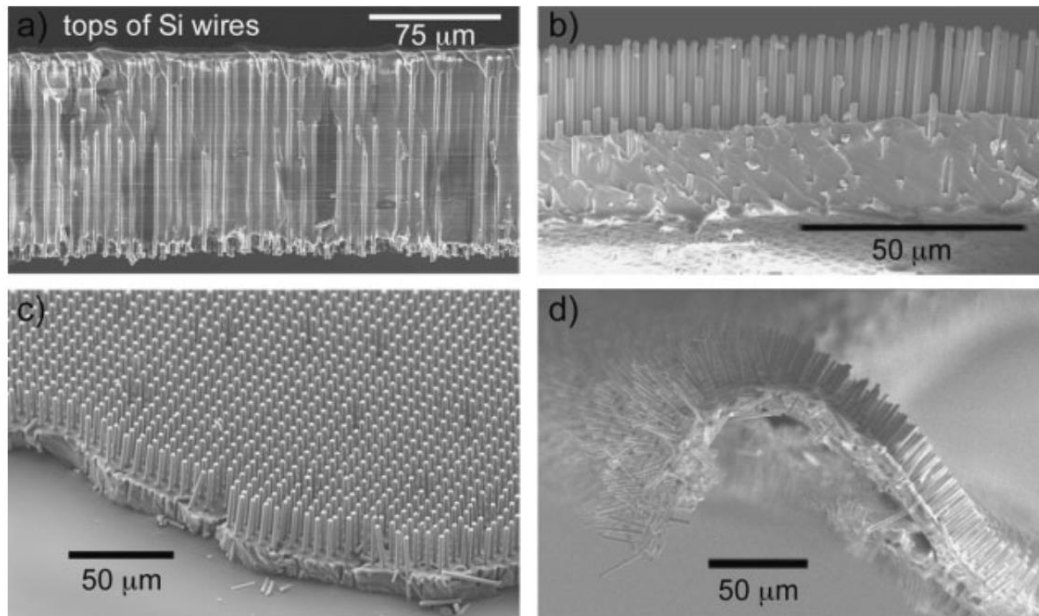
- L'encapsulation nécessaire à la fabrication d'un système flexible qui utilise des matériaux d'emballages capables d'empêcher toute forme de fuite d'électrolyte. En plus d'être coûteuses, les techniques d'encapsulations pour des systèmes flexibles ne peuvent pas être mis en pression au moment du montage en capsule, contrairement aux systèmes rigides qui peuvent alors augmenter leur masse d'électrodes et d'électrolyte embarquée par capsule.
- L'emploi d'électrolyte liquide pour des systèmes flexibles de petite taille pose problème au moment de l'encapsulation d'un point de vue purement technique. Les systèmes tout-solides sont privilégiés pour les dispositifs à petite échelle, mais ceux-ci peinent à égaler les performances des systèmes en électrolyte liquide.

C'est pourquoi la mise en forme des matériaux pour correspondre aux contraintes des packs, ou bien s'en affranchir complètement est une motivation pour la recherche dans le domaine des SCs tout-solides flexibles. L'intégration de nanostructures au sein de nanocomposites flexibles peut alors aborder différents angles d'approches.

### V.B.1. Encapsulation des nanofils dans une matrice inactive

Par transfert des nanostructures vers un substrat flexible adapté ou par son incorporation dans une matrice flexible (**Figure I.34**). On pensera alors aux techniques de pelage de nanofils de silicium à travers des matrices de PDMS ou de PVA pour la fabrication de capteurs de stress [156]. Ceux-ci

cherchent alors à encapsuler les nanostructures dans une matrice biocompatible pour être directement appliquée sur l'utilisateur pour l'obtention de données biométriques [157]. L'encapsulation au sein d'une matrice flexible est alors compatible aussi bien avec les nanostructures crûs par les techniques de gravure top-down (MACE, RIE...) que les techniques de synthèse montantes *bottom-up* [158]. Les matrices ont ici un rôle de substrat flexible mais ne sont pas électroactives dans le cas de ces transferts.

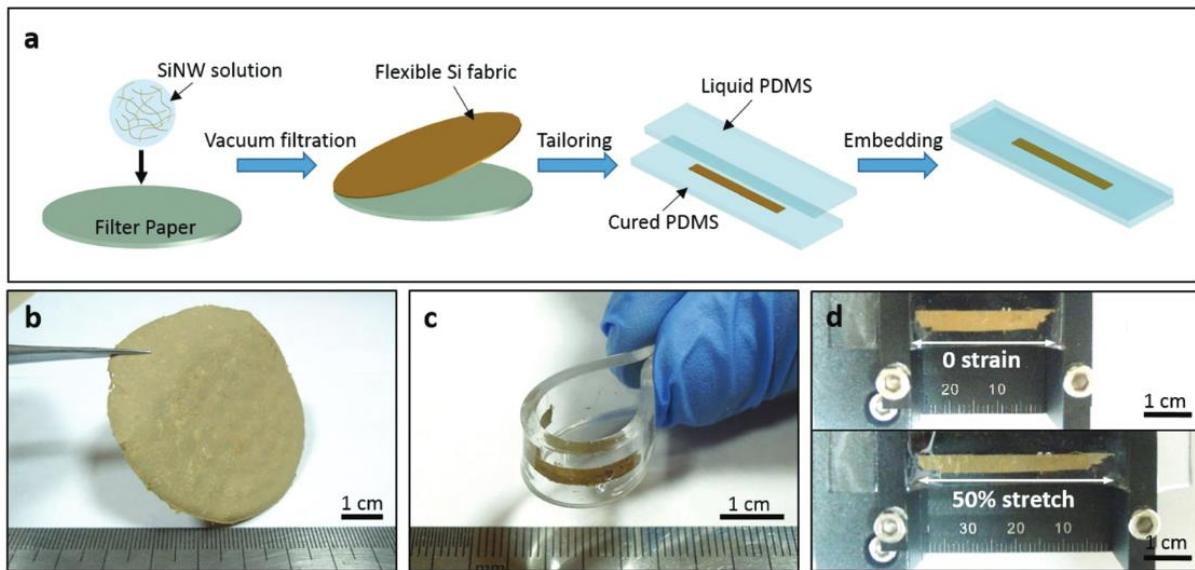


**Figure I.34** : Nanofils crûs par CVD selon un pattern de disposition des fils tous les 7  $\mu\text{m}$ . Peeling des nanofils grâce à l'imprégnation d'une matrice PDMS à différentes épaisseurs pour l'élaboration d'électrodes flexibles nanocomposites. Images issues de [156].

Il est également possible d'adapter ces techniques en utilisant des matrices actives dans le nanocomposite. On pensera alors à l'intégration de polymères conducteurs directement sur les nanofils (SiNWs, AgNWs...) pour la formation d'électrodes autosupportées [159,160]. Cela à l'avantage de créer des électrodes autosupportées intégrant déjà les nanostructures dont la dispersion va être aléatoire au sien de la matrice. C'est un procédé de mise en œuvre simple mais qui est limité par les mêmes contraintes que les formulations des dispersions. Le dépôt effectué se doit d'être le plus homogène possible afin d'éviter les zones de piégeage électronique.

## V.B.2. Electrodes denses en nanofils agglomérés

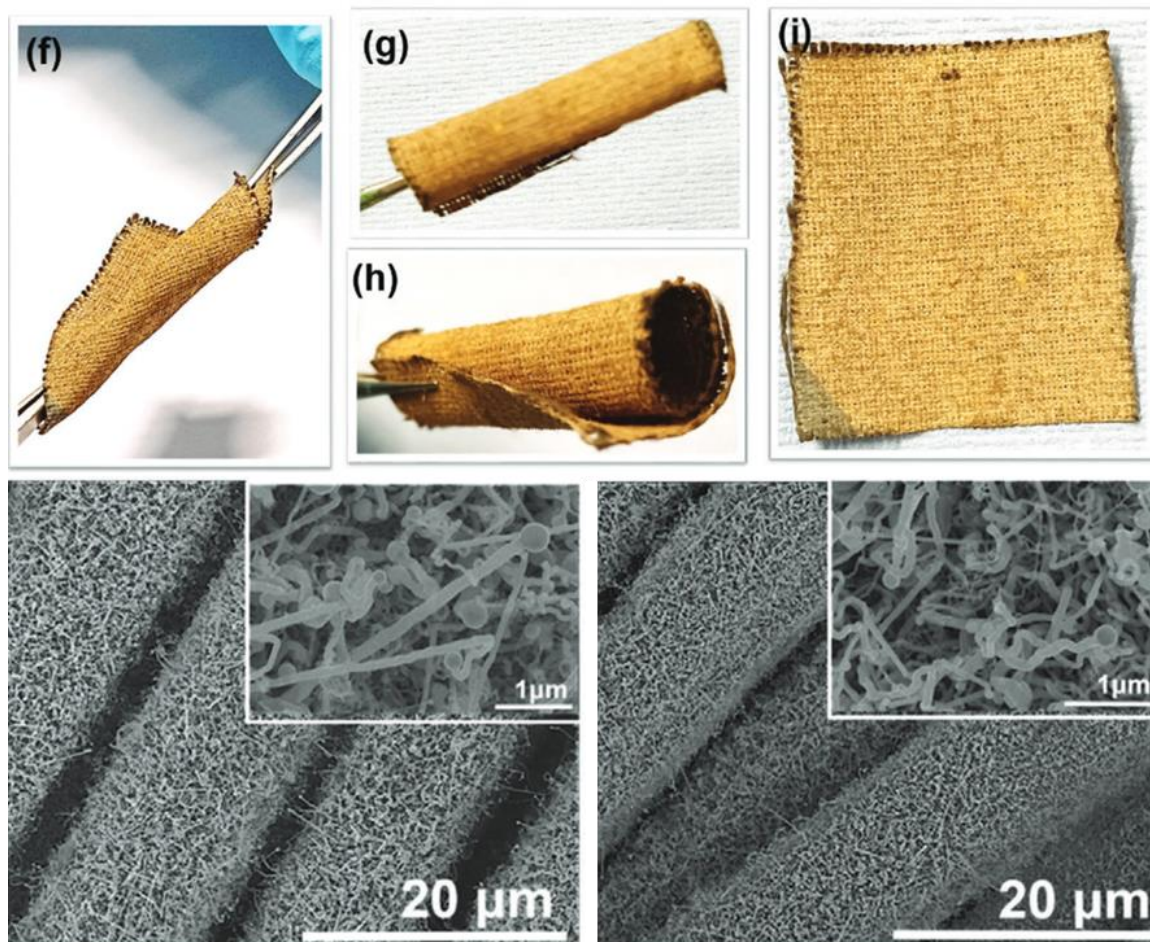
Il existe également des techniques de mise en forme d'agglomération des nanostructures afin de former des mas autosupportés. L'apparition de nouvelles propriétés mécaniques du silicium une fois mis sous forme de nanofils, permet aux nanostructures d'établir une conduction électronique à travers l'ensemble flexible. L'utilisation de nanostructures seules permet également d'obtenir de meilleurs résultats de sensibilité de détection que les nanocomposites intégrant les nanostructures au sein de matrices polymères. Que ce soit pour des capteurs [161] ou bien des électrodes [162] pour le stockage de l'énergie, ces dernières demandent alors de fabriquer des électrodes de forte épaisseur (de l'ordre du mm) relativement rigides [163]. Pour cela il est nécessaire de faire croître des nanofils de l'ordre de la centaine de nanomètres afin d'obtenir un ensemble compact et cohésif. Ces électrodes compactes peuvent être utilisées telles quelles comme électrodes au sein d'un système scellé ou bien encapsulé dans une matrice polymère pour améliorer sa durée de vie et sa fiabilité vis-à-vis de son utilisateur (**Figure I.35**).



**Figure I.35** : Mise en forme de nanofils de silicium sous forme de mas agglomérés pour l'élaboration de capteurs de mouvements. Les nanofils sont filtrés et assemblés ensemble pour ensuite être encapsulés dans une matrice PDMS. L'ensemble est utilisable comme capteur biocompatible. Images issues de [161].

### V.B.3. Croissance de nanofils directe sur substrat flexible compatible

Soit par croissance directe de ces nanostructures sur des substrats déjà flexibles et compatibles avec les procédés. Cela a pour effet d'améliorer la conduction électronique au sein de l'ensemble grâce à une jonction directe entre le collecteur de courant et le matériau d'électrode. L'utilisation de substrats avec de forts aspects de surface permet alors d'augmenter drastiquement la densité massique des nanostructures implantées sur les électrodes [164,165]. Des substrats métalliques à base de cuivre ou de nickel sont alors capables de facilement mettre en place ces nanostructures mais sont cependant limitées par leurs propriétés mécaniques dans des cas pratiques d'applications batteries. Les tissus à base de fibres de carbone proposent alors une alternative flexible à ces substrats métalliques pour obtenir des croissances denses de SiNWs (**Figure I.36**) en utilisant des techniques de dépôt en phase vapeur [166]. Toutefois la conductivité des fibres de carbone n'est pas aussi élevée et elles nécessitent en plus l'utilisation de catalyseurs métalliques pour la croissance des SiNWs, ce qui limite les performances électrochimiques.



**Figure I.36 :** Electrode des fibres de carbone et inox sur lesquels sont déposés des SiNWs par CVD. Le tissu sert de substrat flexible et de support de croissance pour les SiNWs pour l'élaboration d'une anode de batterie Li-ion. Images issues de [165].

## V.C. Multimatériaux déposés sur des fibres 1D

### V.C.1. Mise en forme de fibres et matériaux en 1D

Pour répondre à ces problématiques de mise en forme classique pour des  $\mu$ SCs flexibles, leur élaboration connaît aujourd'hui une multitude d'aspects : aussi bien sous forme d'empilement de gaines [167] et d'union coaxiale [168], de tissage de fibres pour applications textiles [169] ou de tapis de nanotubes de carbone (NTC) [170]. On peut distinguer les mises en forme de systèmes en 1D qui vont employer des fibres comme support et procéder à différentes greffages de matériaux autour par des techniques d'enroulement, de torsion et des designs en parallèle et en coaxial inclus dans des gaines [171] (**Figure I.37**). L'avantage principal de concevoir des systèmes autour de fibres et de systèmes en 1D est qu'ils est possible de leur donner n'importe quelle forme grâce à des méthodes de tissage et d'intégration dans des textiles [171].



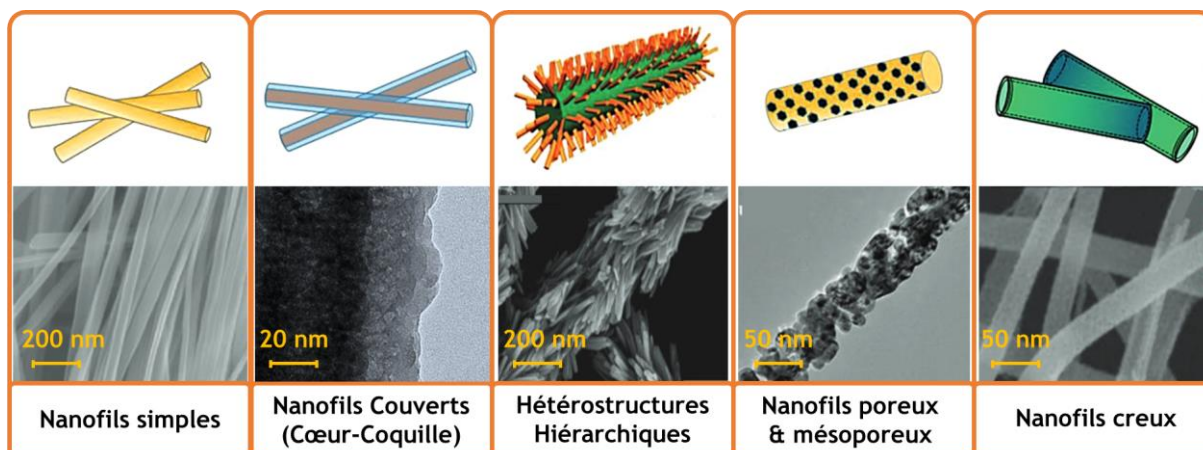
**Figure I.37 : A)** Exemples de mise en forme de matériaux 1D par assemblage d'ensembles coaxiaux à base de matériaux 1D enrobés puis encapsulés pour un système supercondensateur type-câble. **B)** Mise en forme d'un assemblage d'une batterie sous forme coaxiale avec l'anode de lithium métal et la cathode de nanotubes de carbones enroulée installée en parallèle [172].

### V.C.2. Mise en forme des fibres de carbone

Parmi les matériaux d'électrodes carbonés pour  $\mu$ SCs flexibles, les fibres de carbone (FdC) sont habituellement représentées sous formes de longs tissages enchevêtrés de filaments individuels de 5 à 15 nm de diamètre. Chacune de ses FdC est capable de résister à une traction longitudinale de 7 GPa tout en disposant d'une conduction électronique atteignant les 580-1400 S.cm<sup>-1</sup> [173], ce qui en fait de bons candidats pour des applications liées au stockage électrochimique. Cependant, ces dernières font face à des limites en termes de surface spécifique engagée pour de simples systèmes EDLCs, se limitant à des surfaces allant de 1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce qui reste faible en comparaison avec les fibres de nanotubes de carbone ou de fibres de graphène. C'est pour cela qu'aujourd'hui les FdC servent davantage comme collecteurs de courant ou encore d'architectures initiales pour le greffage de différents matériaux électroactifs pour des  $\mu$ SCs flexibles hautes performances (**Figure I.38**) :

- Par nanostructuration par gravure de leur surface et leur modification par activation chimique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, combustion à l'éthanol, ou encore activation électrochimique ou par plasma).
- Par technique de « décoration » en ajoutant de matériaux actifs compatibles avec les FdC et actifs électrochimiquement (oxydes de métaux : MnO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, des polymères : PANI, PPy).
- Par des assemblages composites : MnO<sub>2</sub>/PPy, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PANI, MnO<sub>2</sub>/Graphène, CoNi(OH)<sub>x</sub>/CNT. Associant deux mécanismes de stockage distincts au sein d'un même système.

Pour des applications SCs en électrolyte aqueux, les FdCs restent compatibles et étendent la fenêtre de potentiel disponible grâce aux fortes surtensions existantes. Ceci limite la formation d'H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> suite à l'oxydation de l'eau et permet d'atteindre 1,6 à 2,0 V de tension de cellule [174].



**Figure I.38 :** Représentations des différents types de décorations de fils 1D et l'ajout de matériaux actifs pour l'amélioration de leurs propriétés électrochimiques (cinétique de réaction, stabilité, capacité...). Images issues de [175].

### V.C.3. Assemblage de couches minces

Une autre façon d'obtenir des électrodes flexibles pour  $\mu$ SCs est l'amincissement des matériaux suffisamment pour leur conférer de nouvelles propriétés mécaniques [176]. Ainsi des wafers de silicium réduits à une centaine de nanomètres sont capables de supporter des pliements importants (0,1% pour 1 cm d'angle de courbure [177]) tandis que le silicium cristallin non aminci ne supporte pas d'être contraint même à de très faibles angles sous peine d'éclater selon ses différents plans cristallins. Il existe des composites qui tirent avantage des propriétés flexibles de fibres sur lesquelles sont déposées sous forme des couches minces sur des collecteurs de courant, tels que des films d'or ou de nickel qui pourront être contraintes tout en redistribuant des capacités quasi-inchangées [178,179]. Cette flexibilité grâce à l'amincissement s'applique également aux SiNWs crus par CVD et pourrait être également transposé sur le substrat servant de support à la croissance [180].

La formulation d'électrodes flexibles intégrant des nanostructures crues sur un substrat fixe est également possible en utilisant des techniques de récupération ou de transfert de ces nanostructures vers une matrice flexible ou dans une encre nanocomposite (*slurry*). Ces dernières (*slurry*) restent une façon économique et relativement simple de procéder les différentes nanostructures mais font face à des contraintes de conductivités électronique faibles dû à l'usage d'un liant polymère isolant (PTFE, PVDF...) et de mauvais réarrangements entre les agglomérats de particules, menant à une inhomogénéité de l'ensemble et de la création de zones isolées électriquement. Les *slurries* sont limitées par une forte résistance interne liée au caractère pulvérulent des matériaux assemblés, ce qui laisse une raison d'utiliser et d'assembler des systèmes pré-nanostructurés couche par couche pour des dispositifs de performance plus favorables aux réactions pseudocapacitives [181].

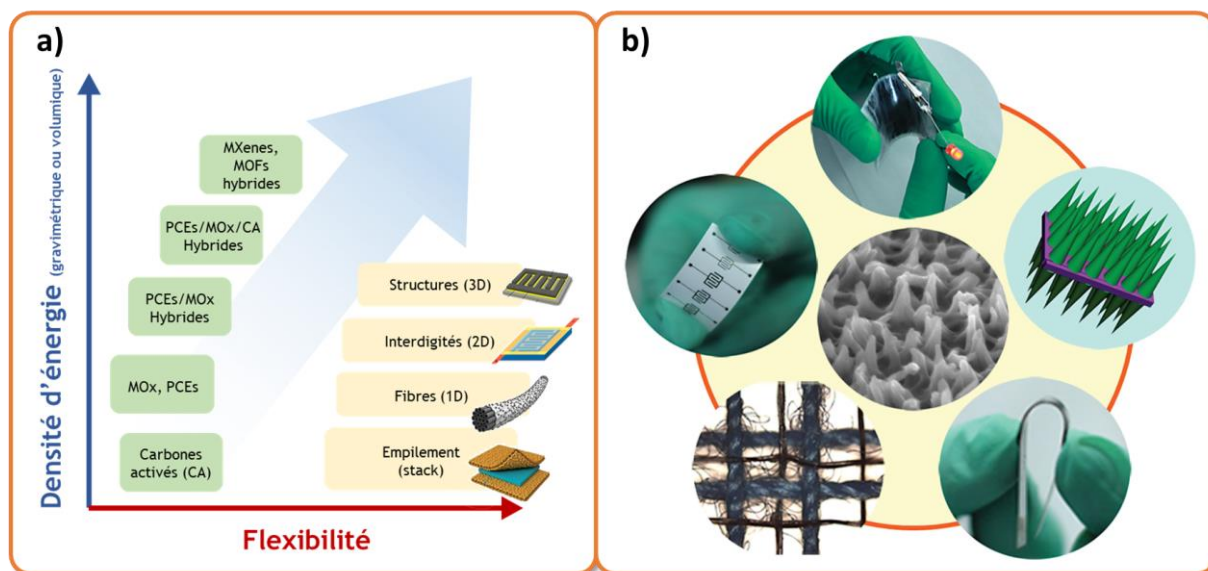
### V.C.4. Electrolyte polymère, $\mu$ SC tout-solide

Afin de concrétiser l'idée de SC flexible et de le faire fonctionner sur une large plage de températures tout en bénéficiant d'une grande fiabilité, les électrolytes classiques vont être limitées dans les extrêmes : l'inflammabilité des électrolytes organiques et la baisse de cinétique des électrolytes aqueux par grand froid jusqu'au gel total freinent leur intégration pour des systèmes embarqués. Les meilleurs candidats

comme électrolytes pour répondre à ces contraintes inédites sont les électrolytes solides types ionogels avec une matrice de silice contenant un IL ou encore les électrolytes polymères contenant une matrice polymérique et également un IL comme conducteur ionique.

Les matrices polymère les plus répandues dans les systèmes, aussi bien batteries Li-ion que SCs sont des dérivés de polyéthers avec des valeurs de conductivités de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> une fois gonflées de leur solvant. Cependant l'utilisation de matrices à base de polyéthylène glycol (PEG) limite l'ensemble par ses faibles performances mécaniques ainsi qu'une faible stabilité dimensionnelle. Une solution est d'utiliser une matrice polymère qu'il serait possible de faire réticuler chimiquement ou thermiquement et ainsi former un réseau tridimensionnel plus stable mécaniquement dans le cas de films minces. Il faut alors ajouter un liquide ionique complémentaire à cette matrice polymère pour augmenter sa conductivité ionique (jusqu'à  $5.10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>), les ILs ont d'autant plus l'avantage d'être non volatils et stables sur une grande plage de température. La réticulation et la formation d'un réseau 3D agit à la fois comme électrolyte et comme séparateur lors de l'assemblage de la cellule, pour une réduction du nombre total d'interfaces à travers le système. Dans notre cas, un tel type de réseau doit également être capable d'être intégré sur des SiNWs, ceci a déjà été expérimentée lors des travaux de thèse de M. Brachet [182,41] qui a démontré la compatibilité entre SiNWs et un ionogel silicique. La nouvelle interrogation qui se pose aujourd'hui reste sur les interactions entre la couche d'alumine et ce type d'électrolyte pour un système tout solide.

Ces différentes techniques de formulation mises bout à bout permettent d'envisager des SCs flexibles basés sur des composites et nanocomposites, favorisant la conductivité électronique qui serait apportée par des nanostructures de silicium, la stabilité apportée par la couche de passivation contrôlée, la capacité ajoutée par l'électropolymérisation d'PCE, la flexibilité apportée par un support collecteur à base de fibres de carbone et le tout dans un électrolyte polymère à base de polysiloxanes fonctionnalisés réticulés.



**Figure I.39:** **A)** Synthèse des différents matériaux existants et leurs impacts en tant que matériaux pseudocapacitifs et dans les propriétés mécaniques pour l'apport de flexibilité au supercondensateur ainsi que les mises en forme des dispositifs. **B)** Exemple pour des nanostructures de PANI intégrées en dispositifs en interdigités, en films flexibles et en associations avec des fibres de carbone. Images issues de [181].



## V.D. Projet ANR-ECOPE et perspective de la thèse

Toutes les démarches accompagnant ce manuscrit de thèse sont fortement en lien avec le projet ANR – ECOPE au sein duquel les expérimentations sont effectuées. Le projet ANR – ECOPE (*Electrodes composites : Nanostructures silicium/diélectrique-nanométrique/polymère pour le stockage électrochimique de l'énergie flexible tout solide*) cherche à développer des sources de stockage de l'énergie flexible et tout solide dans la perspective d'une intégration dans des textiles intelligents. Ce projet s'inclut dans le contexte de défense et d'interventions d'urgence, la nécessité de disposer d'une technologie de l'information en temps réel, performante, alliant sûreté, légèreté et fiabilité tout en renforçant la protection et la capacité des personnels engagés dans des situations dangereuses et des conditions extrêmes.

Le choix des différents matériaux composant le système final tout solide flexible sera motivé par leurs propriétés intrinsèques, leur inter-compatibilité et la capacité à mettre en forme facilement des micro-dispositifs les incluant. Sur les connaissances acquises jusqu'à aujourd'hui, les performances délivrées par les SCs et  $\mu$ SCs à base de SiNWs sont capables de délivrer un comportement EDLC quasi idéal dans différents électrolytes. Ils représentent une solution porteuse de rupture technologique en raison de leur compatibilité avec les technologies de micro-fabrication du silicium. Ils sont notamment distincts pour leur contrôle morphologique grâce au process CVD, leur stabilité au cyclage grâce à l'alumine nanométrique, mais demandent des améliorations quant à la capacité stockée. L'intégration de cette couche d'alumine n'est pas anodine car elle a été prouvée conductrice d'électrons par effet tunnel pour une épaisseur nanométrique et assure ainsi la compatibilité des  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  avec les électrolytes aqueux et les PCEs déposées par voie humide tels que le PEDOT-PSS.

Le savoir-faire à disposition parmi les différents membres du projet oriente la répartition des étapes de fabrications et progression d'élaboration des matériaux :

- La partie **Croissance CVD des SiNWs** se déroule au sein du CEA/IRIG/DEPHY/PHELIQS, où l'activité de croissance est développée depuis 2004 et a su s'améliorer et produire des résultats remarquables quant au contrôle de la morphologie des fils et l'optimisation des catalyseurs et gaz réactifs utilisés. Le contrôle des fils et les croissances successives sur un unique substrat pour créer des nanostructures de silicium 3D de plus en plus complexes, pouvant également réaliser des ramifications de SiNWs et d'obtenir ce qui a été baptisé des nanoarbres de silicium (SiNTrs). Aujourd'hui la CVD apporte au projet un outil de croissance fiable, upscalable et connu du milieu de la microélectronique ainsi qu'une grande versatilité pour le choix des supports de croissance pour les SiNWs.
- La partie **polymères conducteurs électroniques**, mise en place par l'équipe du CEA/IRIG/DIESE/SyMMES ont montré que la couche d'alumine déposée par ALD permet à un dépôt par drop-cast de PEDOT-PSS d'atteindre 500 000 cycles en électrolyte aqueux tout en conservant une grande rétention de capacité. Aujourd'hui les moyens mis en œuvre servent à la conception et la mise en forme de nouveaux nanocomposites entre PCEs et  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  en mettant à profit l'ouverture offerte par la couche protectrice d'alumine et les techniques de dépôt par voie humide.
- **L'électrolyte et séparateur**, deux en un, c'est ce qui est développé dans le laboratoire du LEPMI qui effectue des recherches sur les électrolytes polymères linéaires ou réticulés pour applications batteries Li-ion et batteries LMP. Ces électrolytes garantissent des performances énergétiques et de puissances proches de celles obtenues en milieu liquide ionique ou électrolyte liquide. Ces derniers sont développés afin d'être fonctionnalisés pour une réticulation et création d'un réseau 3D qui stockera un liquide ionique présélectionné.

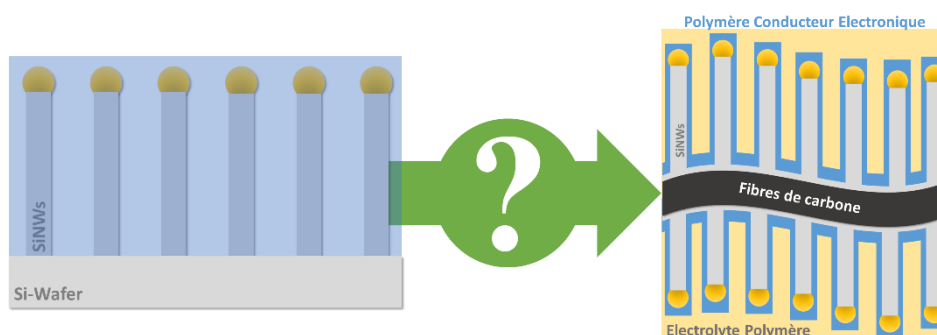
## Conclusion :

Les SCs sont aujourd'hui intégrés dans de nombreux dispositifs de puissance. Ils sont conçus autour d'électrodes conductrices à forte surface spécifiques, qui vont être capable d'attirer les ions de l'électrolyte à la surface de leurs électrodes à l'application d'une tension de cellule. Ce phénomène de diffusion des ions dans l'électrolyte donne des temps de charge/décharge rapide et une forte stabilité au cyclage, étant donné que seuls des mécanismes surfaciques sont impliqués dans le stockage. C'est pour cela que la conception de nouveaux matériaux d'électrodes nanostructurées à forte surface spécifique est un axe majeur du développement des SCs. C'est dans cette logique que de nouvelles électrodes à base de nanofils de silicium sont développées en utilisant les techniques de croissance CVD développées au sein du laboratoire. Ces électrodes à base de SiNWs disposent de bonnes performances pour des systèmes de puissance dans des électrolytes organiques et liquides ioniques, mais font face à une problématique d'oxydation passive du silicium lorsqu'elles sont cyclées en milieu aqueux. Il a été montré qu'il était possible de retirer cette couche de  $\text{SiO}_2$  et la remplacer par une couche d'alumine nanométrique déposée par ALD. Ceci a pour effet de protéger chimiquement la surface des SiNWs, tout en permettant une conduction électronique par effet tunnel.

Bien que les  $\mu$ SCs soient des systèmes de puissance compatibles avec les  $\mu$ -dispositifs, il convient de combler le gap énergétique entre ces derniers et les  $\mu$ -batteries. L'ajout de nouveaux matériaux et de nouveaux mécanismes de stockage viennent augmenter leur densité d'énergie. Des polymères conducteurs électroniques (PCEs), tels que le PEDOT:PSS sont déposés par voie aqueuse sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Les PCEs participent grâce au stockage électrochimique des charges grâce à un mécanisme de stockage pseudocapacitif au travers d'un procédé de dopage/dédopage électrochimique du PCE, permettant des échanges ioniques rapides et réversibles des contre-ions en solution. Ce nanocomposite atteint de nouvelles densités d'énergies grâce à la contribution des PCEs, mais ces derniers bénéficient également d'une importante stabilité au cyclage électrochimique et atteignent les 500 000 cycles en électrolytes aqueux, du jamais vu pour ces types de polymères. C'est pour cette raison que l'association de nouveaux types de PCEs aux  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  est proposée pour confirmer cet apport en stabilité et également de modifier la nanostructuration du nanocomposite pour améliorer les échanges électrochimiques qui y ont lieu.

Avec l'évolution des SCs et leur intégration dans les dispositifs portables, il est d'actualité d'étudier leur version flexible. Le transfert de ce nanocomposite d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et de PCEs vers de nouveaux substrats flexibles pourra être envisagé pour l'élaboration de multimatériaux. La mise en forme des nanostructures est sujette à amélioration en choisissant judicieusement les substrats, afin qu'ils soient compatibles avec les procédés présentés précédemment. Et afin de pousser le nanocomposite vers un dispositif embarqué, l'utilisation d'un électrolyte polymère pour encapsuler les SiNWs sera développée.

Par sa pluridisciplinarité et les nombreux collaborateurs présents dans le projet ANR-ECOPE qui accompagne cette thèse, de nouveaux matériaux pourront être ajoutés aux SiNWs ainsi que de nouvelles techniques de caractérisation pour étudier leur comportement électrochimique.



## Références

1. Etude PEPS4 sur le potentiel national du Stockage d'électricité et du Power to gas Available online: <https://atee.fr/document/etude-peps4-sur-le-potentiel-national-du-stockage-delectricite-et-du-power-gas> (accessed on 3 August 2022).
2. Le stockage de l'énergie – Ademe Available online: <https://expertises.ademe.fr/energies/energies-renouvelables-enr-production-reseaux-stockage/passer-a-l'action/stockage-lenergie> (accessed on 3 August 2022).
3. Goodenough, J.B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176, doi:10.1021/ja3091438.
4. Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652–657, doi:10.1038/451652a.
5. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935, doi:10.1126/science.1212741.
6. Kötz, R.; Carlen, M. Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2483–2498, doi:10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
7. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Mater* **2008**, *7*, 845–854, doi:10.1038/nmat2297.
8. Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science* **2014**, *343*, 1210–1211, doi:10.1126/science.1249625.
9. Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; Mastragostino, M.; Soavi, F. Ionic Liquids for Hybrid Supercapacitors. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 566–570, doi:10.1016/j.elecom.2004.04.005.
10. What Is a Hybrid Supercapacitor? Available online: <https://www.eaton.com/us/en-us/products/electronic-components/faq/what-is-a-hybrid-supercapacitor.html> (accessed on 17 January 2023).
11. Muzaffar, A.; Ahamed, M.B.; Deshmukh, K.; Thirumalai, J. A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *101*, 123–145, doi:10.1016/j.rser.2018.10.026.
12. Wang, H.; Ye, W.; Yang, Y.; Zhong, Y.; Hu, Y. Zn-Ion Hybrid Supercapacitors: Achievements, Challenges and Future Perspectives. *Nano Energy* **2021**, *85*, 105942, doi:10.1016/j.nanoen.2021.105942.
13. Babu, B.; Simon, P.; Balducci, A. Fast Charging Materials for High Power Applications. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 2001128, doi:10.1002/aenm.202001128.
14. Song, Z. Chapter 5 - Battery/Supercapacitor Hybrid Energy Storage System in Vehicle Applications. In *Microsupercapacitors*; Kobashi, K., Laszczyk, K., Eds.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2022; pp. 165–192 ISBN 978-0-08-102888-9.
15. Supercapacitor Energy Storage Cells | Skeleton Available online: <http://www.skeletontech.com/en/skelcap-supercapacitors> (accessed on 18 January 2023).
16. Cells – IOXUS.
17. Cellules – SECH SA.
18. Products - Yunasko Is the Developer and Licensor of High Power Ultracapacitors Available online: <https://yunasko.com/en/products> (accessed on 18 January 2023).
19. Dutta, A.; Mitra, S.; Basak, M.; Banerjee, T. A Comprehensive Review on Batteries and Supercapacitors: Development and Challenges since Their Inception. *Energy Storage n/a*, e339, doi:10.1002/est2.339.
20. Miller, J.R.; Simon, P. Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science* **2008**, *321*, 651–652, doi:10.1126/science.1158736.
21. Komatsu Hybrid Technology Available online: <https://www.komatsu.eu/en/komatsu-hybrid-technology> (accessed on 17 January 2023).
22. admin How Ultra-Capacitors Are Helping Wind Power Generation Realise Its Full Potential. *Energy Storage News* 2020.

23. Zhu, M.; Schmidt, O.G. Tiny Robots and Sensors Need Tiny Batteries — Here's How to Do It. *Nature* **2021**, *589*, 195–197, doi:10.1038/d41586-021-00021-2.
24. Hahn, R.; Hoepfner, K.; Ferch, M.; Marquardt, K.; Lang, K.-D. Integrated Lithium Micro Batteries for Highly Miniaturized Sensors. In Proceedings of the Energy self-sufficient Sensors; 7th GMM-Workshop; February 2014; pp. 1–6.
25. Zhu, Z.; Kan, R.; Hu, S.; He, L.; Hong, X.; Tang, H.; Luo, W. Recent Advances in High-Performance Microbatteries: Construction, Application, and Perspective. *Small* **2020**, *16*, 2003251, doi:10.1002/sml.202003251.
26. Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J.A.; Islam, M.S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1278–1291, doi:10.1038/s41563-019-0431-3.
27. Liu, L.; Weng, Q.; Lu, X.; Sun, X.; Zhang, L.; Schmidt, O.G. Advances on Microsized On-Chip Lithium-Ion Batteries. *Small* **2017**, *13*, 1701847, doi:10.1002/sml.201701847.
28. Laszczyk, K.U.; Kobashi, K. Chapter 6 - Microbatteries. In *Microsupercapacitors*; Kobashi, K., Laszczyk, K., Eds.; Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2022; pp. 193–203 ISBN 978-0-08-102888-9.
29. Nakano, H.; Dokko, K.; Sugaya, J.; Yasukawa, T.; Matsue, T.; Kanamura, K. All-Solid-State Micro Lithium-Ion Batteries Fabricated by Using Dry Polymer Electrolyte with Micro-Phase Separation Structure. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2013–2017, doi:10.1016/j.elecom.2007.05.020.
30. Explore A4 | VARTA AG Available online: <https://www.varta-ag.com/en/industry/explore-a4> (accessed on 17 January 2023).
31. Developed High Capacity Model of Small All-Solid-State SMD Battery in This April, the World's Highest Level (\* 1) - Realized Nominal Voltage 3.0V, Capacity 500 $\mu$ Ah (3.5 Times), Energy Density 2.5 Times Compared with Current One - | FDK Available online: <https://www.fdk.com/whatsnew-e/release20190509-e.html> (accessed on 17 January 2023).
32. Supercapacitors For Wearable & IoT Devices & Technology | CAP-XX. *CAP-XX Designs & Manufactures the Thinnest, Highest Power Density Supercapacitors & Ultracapacitors*.
33. Micro Batteries – I-TEN Available online: <https://www.iten.com/fr/micro-batteries> (accessed on 17 January 2023).
34. Li, Y.; Zhu, M.; Bandari, V.K.; Karnaushenko, D.D.; Karnaushenko, D.; Zhu, F.; Schmidt, O.G. On-Chip Batteries for Dust-Sized Computers. *Advanced Energy Materials* **2022**, *12*, 2103641, doi:10.1002/aenm.202103641.
35. Wang, Y.; Liu, B.; Li, Q.; Cartmell, S.; Ferrara, S.; Deng, Z.D.; Xiao, J. Lithium and Lithium Ion Batteries for Applications in Microelectronic Devices: A Review. *Journal of Power Sources* **2015**, *286*, 330–345, doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.164.
36. Zheng, S.; Shi, X.; Das, P.; Wu, Z.-S.; Bao, X. The Road Towards Planar Microbatteries and Micro-Supercapacitors: From 2D to 3D Device Geometries. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1900583, doi:10.1002/adma.201900583.
37. Zhai, S.; Karahan, H.E.; Wang, C.; Pei, Z.; Wei, L.; Chen, Y. 1D Supercapacitors for Emerging Electronics: Current Status and Future Directions. *Advanced Materials* **2020**, *32*, 1902387, doi:10.1002/adma.201902387.
38. Gao, C.; Huang, J.; Xiao, Y.; Zhang, G.; Dai, C.; Li, Z.; Zhao, Y.; Jiang, L.; Qu, L. A Seamlessly Integrated Device of Micro-Supercapacitor and Wireless Charging with Ultrahigh Energy Density and Capacitance. *Nat Commun* **2021**, *12*, 2647, doi:10.1038/s41467-021-22912-8.
39. Sun, X.; Chen, K.; Liang, F.; Zhi, C.; Xue, D. Perspective on Micro-Supercapacitors. *Frontiers in Chemistry* **2022**, *9*.
40. Kitano, M.; Nishimura, A.; Kawai, S.; Nishi, K. Analysis of Package Cracking during Reflow Soldering Process. In Proceedings of the 26th Annual Proceedings Reliability Physics Symposium 1988; April 1988; pp. 90–95.
41. Brachet, M.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Fantini, S.; Bidan, G.; Sadki, S.; Brousse, T.; Bideau, J.L. Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitors Based on Ionogels. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 11835–11843, doi:10.1039/C6TA03142K.

42. Du, X.; Tian, M.; Sun, G.; Li, Z.; Qi, X.; Zhao, H.; Zhu, S.; Qu, L. Self-Powered and Self-Sensing Energy Textile System for Flexible Wearable Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 55876–55883, doi:10.1021/acscami.0c16305.
43. Beidaghi, M.; Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Micro-Scale Devices: Recent Advances in Design and Fabrication of Micro-Supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 867–884, doi:10.1039/C3EE43526A.
44. Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage. *Science* **2011**, *334*, 917–918, doi:10.1126/science.1213003.
45. Freunberger, S.A. True Performance Metrics in Beyond-Intercalation Batteries. *Nat Energy* **2017**, *2*, 1–4, doi:10.1038/nenergy.2017.91.
46. Helmholtz, H. Studien Über Electriche Grenzsichten. *Annalen der Physik* **1879**, *243*, 337–382, doi:10.1002/andp.18792430702.
47. Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468, doi:10.1051/jphysap:019100090045700.
48. Chapman, D.L. II. A Contribution to the Theory of Electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475–481, doi:10.1080/14786440408634187.
49. Brown, M.A.; Bossa, G.V.; May, S. Emergence of a Stern Layer from the Incorporation of Hydration Interactions into the Gouy–Chapman Model of the Electrical Double Layer. *Langmuir* **2015**, *31*, 11477–11483, doi:10.1021/acs.langmuir.5b02389.
50. Pean, C.; Daffos, B.; Rotenberg, B.; Levitz, P.; Haefele, M.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Salanne, M. Confinement, Desolvation, And Electro sorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12627–12632, doi:10.1021/jacs.5b07416.
51. Zhang, L.L.; Zhao, X.S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2520–2531, doi:10.1039/B813846J.
52. Zhao, J.; Burke, A.F. Review on Supercapacitors: Technologies and Performance Evaluation. *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *59*, 276–291, doi:10.1016/j.jechem.2020.11.013.
53. Zhao, J.; Burke, A.F. Electrochemical Capacitors: Performance Metrics and Evaluation by Testing and Analysis. *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2002192, doi:10.1002/aenm.202002192.
54. Naoi, K. Hybrid Li-Ion Based Supercapacitor Systems in Organic Media. In *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; Kreysa, G., Ota, K., Savinell, R.F., Eds.; Springer: New York, NY, 2014; pp. 1013–1025 ISBN 978-1-4419-6996-5.
55. Pech, D.; Brunet, M.; Taberna, P.-L.; Simon, P.; Fabre, N.; Mesnilgrente, F.; Conédéra, V.; Durou, H. Elaboration of a Microstructured Inkjet-Printed Carbon Electrochemical Capacitor. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, pp.1266-1269, doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.085.
56. Chmiola, J.; Yushin, G.; Gogotsi, Y.; Portet, C.; Simon, P.; Taberna, P.L. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less than 1 Nanometer. *Science* **2006**, *313*, 1760–1763, doi:10.1126/science.1132195.
57. Centeno, T.A.; Hahn, M.; Fernández, J.A.; Kötz, R.; Stoeckli, F. Correlation between Capacitances of Porous Carbons in Acidic and Aprotic EDLC Electrolytes. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 1242–1246, doi:10.1016/j.elecom.2007.01.031.
58. Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2730–2731, doi:10.1021/ja7106178.
59. Chapter Carbide-Derived Carbons and Templated Carbons. In *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*; Beguin, F., Frackowiak, E., Eds.; CRC Press, 2009 ISBN 978-0-429-14125-6.
60. Futaba, D.N.; Hata, K.; Yamada, T.; Hiraoka, T.; Hayamizu, Y.; Kakudate, Y.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S. Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-Capacitor Electrodes. *Nature Mater* **2006**, *5*, 987–994, doi:10.1038/nmat1782.

61. Portet, C.; Chmiola, J.; Gogotsi, Y.; Park, S.; Lian, K. Electrochemical Characterizations of Carbon Nanomaterials by the Cavity Microelectrode Technique. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7675–7680, doi:10.1016/j.electacta.2008.05.019.
62. Landi, G.; La Notte, L.; Palma, A.L.; Sorrentino, A.; Maglione, M.G.; Puglisi, G. A Comparative Evaluation of Sustainable Binders for Environmentally Friendly Carbon-Based Supercapacitors. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 46, doi:10.3390/nano12010046.
63. Hu, Z.; Srinivasan, M.P.; Ni, Y. Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 62–65, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-B.
64. Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2219–2251, doi:10.1002/adma.201304137.
65. Mathis, T.S.; Kurra, N.; Wang, X.; Pinto, D.; Simon, P.; Gogotsi, Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1902007, doi:10.1002/aenm.201902007.
66. Conway, B.E.; Gileadi, E. Kinetic Theory of Pseudo-Capacitance and Electrode Reactions at Appreciable Surface Coverage. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 2493–2509, doi:10.1039/TF9625802493.
67. Conway, B.E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539, doi:10.1149/1.2085829.
68. Conway, B.E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *Journal of Power Sources* **1997**, *66*, 1–14, doi:10.1016/S0378-7753(96)02474-3.
69. Conway, B.E. Electrochemical Capacitors Based on Pseudocapacitance. In *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Conway, B.E., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1999; pp. 221–257 ISBN 978-1-4757-3058-6.
70. Brousse, T.; Taberna, P.-L.; Crosnier, O.; Dugas, R.; Guillemet, P.; Scudeller, Y.; Zhou, Y.; Favier, F.; Bélanger, D.; Simon, P. Long-Term Cycling Behavior of Asymmetric Activated Carbon/MnO<sub>2</sub> Aqueous Electrochemical Supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2007**, *173*, 633–641, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.074.
71. Zheng, J.P.; Cygan, P.J.; Jow, T.R. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699, doi:10.1149/1.2050077.
72. Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y. Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5925–5950, doi:10.1039/C5CS00580A.
73. Bélanger, D.; Brousse, T.; Long, J. Manganese Oxides: Battery Materials Make the Leap to Electrochemical Capacitors. *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, *17*, 49, doi:10.1149/2.F07081F.
74. Choi, D.; Blomgren, G.E.; Kumta, P.N. Fast and Reversible Surface Redox Reaction in Nanocrystalline Vanadium Nitride Supercapacitors. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1178–1182, doi:10.1002/adma.200502471.
75. Rudge, A.; Davey, J.; Raistrick, I.; Gottesfeld, S.; Ferraris, J.P. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors. *Journal of Power Sources* **1994**, *47*, 89–107, doi:10.1016/0378-7753(94)80053-7.
76. Noori, A.; El-Kady, M.F.; Rahmanifar, M.S.; Kaner, R.B.; Mousavi, M.F. Towards Establishing Standard Performance Metrics for Batteries, Supercapacitors and Beyond. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1272–1341, doi:10.1039/C8CS00581H.
77. Laforgue, A.; Simon, P.; Fauvarque, J.F.; Mastragostino, M.; Soavi, F.; Sarrau, J.F.; Lailier, P.; Conte, M.; Rossi, E.; Saguatti, S. Activated Carbon/Conducting Polymer Hybrid Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A645, doi:10.1149/1.1566411.
78. Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, E.; Béguin, F. High-Voltage Asymmetric Supercapacitors Operating in Aqueous Electrolyte. *Appl. Phys. A* **2006**, *82*, 567–573, doi:10.1007/s00339-005-3397-8.

79. Valero, A. Fonctionnalisation d'électrodes de Silicium Nanostructuré Par Couches Nanométriques de Diélectrique Par ALD : Une Protection Active Versatile Pour Des Micro-Supercapacateurs Ultra-Stables En Milieux Aqueux. These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2020.
80. Asbani, B.; Douard, C.; Brousse, T.; Le Bideau, J. High Temperature Solid-State Supercapacitor Designed with Ionogel Electrolyte. *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 439–445, doi:10.1016/j.ensm.2019.06.004.
81. Klankowski, S.A.; Pandey, G.P.; Malek, G.A.; Wu, J.; Rojas, R.A.; Li, J. A Novel High-Power Battery-Pseudocapacitor Hybrid Based on Fast Lithium Reactions in Silicon Anode and Titanium Dioxide Cathode Coated on Vertically Aligned Carbon Nanofibers. *Electrochimica Acta* **2015**, *178*, 797–805, doi:10.1016/j.electacta.2015.08.058.
82. Honarpazhouh, Y.; Astaraei, F.R.; Naderi, H.R.; Tavakoli, O. Electrochemical Hydrogen Storage in Pd-Coated Porous Silicon/Graphene Oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 12175–12182, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.241.
83. Persson, J.; Danielsen, N.; Wallman, L. Porous Silicon as a Neural Electrode Material. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2007**, *18*, 1301–1308, doi:10.1163/156856207782177846.
84. McDowell, M.T.; Lee, S.W.; Nix, W.D.; Cui, Y. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 4966–4985, doi:10.1002/adma.201301795.
85. Favors, Z.; Bay, H.H.; Mutlu, Z.; Ahmed, K.; Ionescu, R.; Ye, R.; Ozkan, M.; Ozkan, C.S. Towards Scalable Binderless Electrodes: Carbon Coated Silicon Nanofiber Paper via Mg Reduction of Electrospun SiO<sub>2</sub> Nanofibers. *Sci Rep* **2015**, *5*, 8246, doi:10.1038/srep08246.
86. Krause, A.; Langklotz, U.; Pohl, D.; Tkacheva, O.; Pohl, D.; Nielsch, K.; Mikolajick, T.; Weber, W.M. Surface Related Differences between Uncoated versus Carbon-Coated Silicon Nanowire Electrodes on Performance in Lithium Ion Batteries. *Journal of Energy Storage* **2020**, *27*, 101052, doi:10.1016/j.est.2019.101052.
87. Song, T.; Xia, J.; Lee, J.-H.; Lee, D.H.; Kwon, M.-S.; Choi, J.-M.; Wu, J.; Doo, S.K.; Chang, H.; Park, W.I.; et al. Arrays of Sealed Silicon Nanotubes As Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1710–1716, doi:10.1021/nl100086e.
88. Li, X.; Gu, M.; Hu, S.; Kennard, R.; Yan, P.; Chen, X.; Wang, C.; Sailor, M.J.; Zhang, J.-G.; Liu, J. Mesoporous Silicon Sponge as an Anti-Pulverization Structure for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4105, doi:10.1038/ncomms5105.
89. Chan, C.K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X.F.; Huggins, R.A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35, doi:10.1038/nnano.2007.411.
90. Rowlands, S.E.; Latham, R.J.; Schlindwein, W.S. Supercapacitor Devices Using Porous Silicon Electrodes. *Ionics* **1999**, *5*, 144–149, doi:10.1007/BF02375918.
91. Thissandier, F.; Gentile, P.; Pauc, N.; Hadji, E.; Comte, A.L.; Crosnier, O.; Bidan, G.; Sadki, S.; Brousse, T. Highly N-Doped Silicon Nanowires as a Possible Alternative to Carbon for On-Chip Electrochemical Capacitors. *Electrochemistry* **2013**, *81*, 777–782, doi:10.5796/electrochemistry.81.777.
92. Wu, Z.; Zhang, X.; Jin, X.; Li, T.; Ge, J.; Li, Z. A Review on Cutting Edge Technologies of Silicon-Based Supercapacitors. *Journal of Nanomaterials* **2021**, *2021*, 1–17, doi:10.1155/2021/6650131.
93. Peng, K.-Q.; Wang, X.; Li, L.; Hu, Y.; Lee, S.-T. Silicon Nanowires for Advanced Energy Conversion and Storage. *Nano Today* **2013**, *8*, 75–97, doi:10.1016/j.nantod.2012.12.009.
94. Zhang, B.-C.; Wang, H.; He, L.; Zheng, C.-J.; Jie, J.-S.; Lifshitz, Y.; Lee, S.-T.; Zhang, X.-H. Centimeter-Long Single-Crystalline Si Nanowires. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7323–7329, doi:10.1021/acs.nanolett.7b02967.
95. Liu, D.; Li, L.; Gao, Y.; Wang, C.; Jiang, J.; Xiong, Y. The Nature of Photocatalytic “Water Splitting” on Silicon Nanowires. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 2980–2985, doi:10.1002/anie.201411200.
96. Razak, N.H.A.; Amin, N.; Kiong, T.S.; Sopian, K.; Akhtaruzzaman, Md. High-Aspect-Ratio Silicon Nanostructures on N-Type Silicon Wafer Using Metal-Assisted Chemical Etching (MACE)

- Technique. In Proceedings of the 2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC); June 2021; pp. 2596–2599.
97. Ahmed, N.; Ramasamy, P.; Bhargav, P.B.; Chandra, B. Morphology Modulation and Structural Study of Indium Assisted Silicon Nanowires by PECVD. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2020**, *121*, 114101, doi:10.1016/j.physe.2020.114101.
  98. Hachem, K.; Ansari, M.J.; Saleh, R.O.; Kzar, H.H.; Al-Gazally, M.E.; Altimari, U.S.; Hussein, S.A.; Mohammed, H.T.; Hammid, A.T.; Kianfar, E. Methods of Chemical Synthesis in the Synthesis of Nanomaterial and Nanoparticles by the Chemical Deposition Method: A Review. *BioNanoSci.* **2022**, doi:10.1007/s12668-022-00996-w.
  99. den Hertog, M.I.; Rouviere, J.-L.; Dhalluin, F.; Desré, P.J.; Gentile, P.; Ferret, P.; Oehler, F.; Baron, T. Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1544–1550, doi:10.1021/nl073356i.
  100. Gentile, P.; Solanki, A.; Pauc, N.; Oehler, F.; Salem, B.; Rosaz, G.; Baron, T.; Hertog, M.D.; Calvo, V. Effect of HCl on the Doping and Shape Control of Silicon Nanowires. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 215702, doi:10.1088/0957-4484/23/21/215702.
  101. Vlassov, S.; Oras, S.; Polyakov, B.; Butanovs, E.; Kyritsakis, A.; Zadin, V. Kinking in Semiconductor Nanowires: A Review. *Crystal Growth & Design* **2022**, *22*, 871–892, doi:10.1021/acs.cgd.1c00802.
  102. Thissandier, F.; Pauc, N.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S. Micro-Ultracapacitors with Highly Doped Silicon Nanowires Electrodes. *Nanoscale Research Letters* **2013**, *8*, 38, doi:10.1186/1556-276X-8-38.
  103. Thissandier, F. Elaboration de Micro-Supercondensateurs à Base d'électrodes En Silicium Nanostructuré : Des Nanomatériaux Aux Dispositifs. These de doctorat, Grenoble, 2013.
  104. Gaboriau, D. Nanostructures de Silicium Par Croissance Chimique Catalysée : Une Plate-Forme Pour Des Applications Micro-Supercondensateurs. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016.
  105. Raider, S.I.; Flitsch, R.; Palmer, M.J. Oxide Growth on Etched Silicon in Air at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 413, doi:10.1149/1.2134225.
  106. Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Ohwada, M. Growth of Native Oxide on a Silicon Surface. *Journal of Applied Physics* **1990**, *68*, 1272–1281, doi:10.1063/1.347181.
  107. Nebolsin, V.A.; Swaikat, N.A.; Vorobiev, A.Yu.; Perepechina, T.A.; Ozhogina, L.V. Formation of an Oxide Surface Layer and Its Influence on the Growth of Epitaxial Silicon Nanowires. *Semiconductors* **2021**, *55*, 771–779, doi:10.1134/S1063782621090153.
  108. Li, Z.; Li, X.; Xiang, L.; Xie, X.; Li, X.; Xiao, D.-R.; Shen, J.; Lu, W.; Lu, L.; Liu, S. Three-Dimensional Hierarchical Nickel–Cobalt–Sulfide Nanostructures for High Performance Electrochemical Energy Storage Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18335–18341, doi:10.1039/C6TA08517B.
  109. Ambade, R.B.; Ambade, S.B.; Salunkhe, R.R.; Malgras, V.; Jin, S.-H.; Yamauchi, Y.; Lee, S.-H. Flexible-Wire Shaped All-Solid-State Supercapacitors Based on Facile Electropolymerization of Polythiophene with Ultra-High Energy Density. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7406–7415, doi:10.1039/C6TA00683C.
  110. Wang, Y.; Zhang, Y.-Z.; Dubbink, D.; ten Elshof, J.E. Inkjet Printing of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Nanosheets for Flexible Solid-State Micro-Supercapacitor. *Nano Energy* **2018**, *49*, 481–488, doi:10.1016/j.nanoen.2018.05.002.
  111. Bencheikh, Y.; Harnois, M.; Jijie, R.; Addad, A.; Roussel, P.; Szunerits, S.; Hadjersi, T.; El Hak Abaidia, S.; Boukherroub, R. High Performance Silicon Nanowires/Ruthenium Nanoparticles Micro-Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2019**, *311*, 150–159, doi:10.1016/j.electacta.2019.04.083.
  112. Adsorption on Silica Surfaces Available online: <https://www.routledge.com/Adsorption-on-Silica-Surfaces/Papirer/p/book/9780824700034> (accessed on 14 September 2022).
  113. Zhao, S.; Liu, H. Bottom-up Nanofabrication through Catalyzed Vapor Phase HF Etching of SiO<sub>2</sub>. *Nanotechnology* **2014**, *26*, 015301, doi:10.1088/0957-4484/26/1/015301.



114. Handbook Of Silicon Wafer Cleaning Technology (Materials Science And Process Technology) [PDF] [3os3cklcfev0] Available online: <https://vdoc.pub/documents/handbook-of-silicon-wafer-cleaning-technology-materials-science-and-process-technology-3os3cklcfev0> (accessed on 1 September 2022).
115. Gaboriau, D.; Boniface, M.; Valero, A.; Aldakov, D.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S. Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13761–13769, doi:10.1021/acsami.7b01574.
116. Jiang, W.; Kim, B.Y.S.; Rutka, J.T.; Chan, W.C.W. Nanoparticle-Mediated Cellular Response Is Size-Dependent. *Nature Nanotech* **2008**, *3*, 145–150, doi:10.1038/nnano.2008.30.
117. He, Y.; Yu, X.; Wang, Y.; Li, H.; Huang, X. Alumina-Coated Patterned Amorphous Silicon as the Anode for a Lithium-Ion Battery with High Coulombic Efficiency. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4938–4941, doi:10.1002/adma.201102568.
118. Lotfabad, E.M.; Kalisvaart, P.; Kohandehghan, A.; Cui, K.; Kupsta, M.; Farbod, B.; Mitlin, D. Si Nanotubes ALD Coated with TiO<sub>2</sub>, TiN or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as High Performance Lithium Ion Battery Anodes. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2504–2516, doi:10.1039/C3TA14302C.
119. Elam, J.W.; Routkevitch, D.; Mardilovich, P.P.; George, S.M. Conformal Coating on Ultrahigh-Aspect-Ratio Nanopores of Anodic Alumina by Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3507–3517, doi:10.1021/cm0303080.
120. George, S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131, doi:10.1021/cr900056b.
121. Scott, E.A.; Gaskins, J.T.; King, S.W.; Hopkins, P.E. Thermal Conductivity and Thermal Boundary Resistance of Atomic Layer Deposited High-k Dielectric Aluminum Oxide, Hafnium Oxide, and Titanium Oxide Thin Films on Silicon. *APL Materials* **2018**, *6*, 058302, doi:10.1063/1.5021044.
122. Ovanesyan, R.A.; Filatova, E.A.; Elliott, S.D.; Hausmann, D.M.; Smith, D.C.; Agarwal, S. Atomic Layer Deposition of Silicon-Based Dielectrics for Semiconductor Manufacturing: Current Status and Future Outlook. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2019**, *37*, 060904, doi:10.1116/1.5113631.
123. Parsons, G.N.; Clark, R.D. Area-Selective Deposition: Fundamentals, Applications, and Future Outlook. *Chem. Mat.* **2020**, *32*, 4920–4953, doi:10.1021/acs.chemmater.0c00722.
124. Puurunen, R.L.; Vandervorst, W. Island Growth as a Growth Mode in Atomic Layer Deposition: A Phenomenological Model. *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 7686–7695, doi:10.1063/1.1810193.
125. Puurunen, R.L. Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 121301, doi:10.1063/1.1940727.
126. Dahlke, W.E.; Sze, S.M. Tunneling in Metal-Oxide-Silicon Structures. *Solid State Electronics* **1967**, *10*, 865–873, doi:10.1016/0038-1101(67)90169-4.
127. Brar, B.; Wilk, G.D.; Seabaugh, A.C. Direct Extraction of the Electron Tunneling Effective Mass in Ultrathin SiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2728–2730, doi:10.1063/1.117692.
128. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Dietrich, M.; Fox, M.; Chretien, J.; Pauc, N.; Jouan, P.Y.; Gentile, P.; Sadki, S. Redefining High-k Dielectric Materials Vision at Nanoscale for Energy Storage: A New Electrochemically Active Protection Barrier. *Electrochimica Acta* **2021**, *389*, 138727, doi:10.1016/j.electacta.2021.138727.
129. Hashmi, S.A.; Latham, R.J.; Linford, R.G.; Schlindwein, W.S. Conducting Polymer-Based Electrochemical Redox Supercapacitors Using Proton and Lithium Ion Conducting Polymer Electrolytes. *Polymer International* **1998**, *47*, 28–33, doi:10.1002/(SICI)1097-0126(199809)47:1<28::AID-PI3>3.0.CO;2-C.
130. Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Gussoni, M. Peierls Distortion in Trans Polyacetylene: Evidence from Infrared Intensities. *Solid State Communications* **1985**, *56*, 863–866, doi:10.1016/0038-1098(85)90421-1.

131. Heeger, A.J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2591–2611, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0.
132. MacDiarmid, A.G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2581–2590, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
133. Shirakawa, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2574–2580, doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2574::AID-ANIE2574>3.0.CO;2-N.
134. Naarmann, H.; Theophilou, N. New Process for the Production of Metal-like, Stable Polyacetylene. *Synthetic Metals* **1987**, *22*, 1–8, doi:10.1016/0379-6779(87)90564-9.
135. Aubert, P.-H.; Plesse, C. Les polymères conducteurs électroniques. 10.
136. Bredas, J.L.; Street, G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309–315.
137. Mizes, H.A.; Conwell, E.M. Stability of Polarons in Conducting Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 1505–1508, doi:10.1103/PhysRevLett.70.1505.
138. Porcher, M. Matériaux Nanostructurés Polymères Conjugués/Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés Pour La Réalisation de Supercondensateurs. These de doctorat, Tours, 2016.
139. Wang, K.; Huang, J.; Wei, Z. Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8062–8067, doi:10.1021/jp9113255.
140. Xiang, Y.; Lu, S.; Jiang, S.P. Layer-by-Layer Self-Assembly in the Development of Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices from Fuel Cells to Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7291–7321, doi:10.1039/C2CS35048C.
141. Pardieu, E.; Pronkin, S.; Dolci, M.; Dintzer, T.; Pichon, B.P.; Begin, D.; Pham-Huu, C.; Schaaf, P.; Begin-Colin, S.; Boulmedais, F. Hybrid Layer-by-Layer Composites Based on a Conducting Polyelectrolyte and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures Grafted onto Graphene for Supercapacitor Application. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22877–22885, doi:10.1039/C5TA05132K.
142. Schlenoff, J.B.; Dubas, S.T.; Farhat, T. Sprayed Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2000**, *16*, 9968–9969, doi:10.1021/la001312i.
143. Dubal, D.P.; Dhawale, D.S.; Salunkhe, R.R.; Jamdade, V.S.; Lokhande, C.D. Fabrication of Copper Oxide Multilayer Nanosheets for Supercapacitor Application. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *492*, 26–30, doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.149.
144. Jana, M.; Saha, S.; Samanta, P.; Murmu, N.C.; Kim, N.H.; Kula, T.; Lee, J.H. A Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method to Fabricate a Layer-by-Layer (LbL) MnO<sub>2</sub>-Reduced Graphene Oxide Assembly for Supercapacitor Application. *Journal of Power Sources* **2017**, *340*, 380–392, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.096.
145. Gueye, M.N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; Demadrille, R.; Simonato, J.-P. Progress in Understanding Structure and Transport Properties of PEDOT-Based Materials: A Critical Review. *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616, doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100616.
146. Basic Guidelines of Conductive Polymer Capacitors | KYOCERA AVX 2013.
147. Dufil, Y.; Dietrich, M.; Zigah, D.; Favier, F.; Sadki, S.; Gentile, P.; Fontaine, O. Local Degradation of PEDOT:PSS on Silicon Nanostructures Using Scanning Electrochemical Microscopy. *Small* **2022**, e2206789, doi:10.1002/smll.202206789.
148. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Sadki, S. One Step Deposition of PEDOT–PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 436–447, doi:10.1021/acsaem.8b01470.
149. Kalyani, V.; Mondal, S.; Saha, J.; Subramaniam, C. Electrochemical, Top-down Nanostructured Pseudocapacitive Electrodes for Enhanced Specific Capacitance and Cycling Efficiency. *Nanoscale* **2018**, *10*, 3663–3672, doi:10.1039/C7NR08164B.
150. François, T.-V.; Pierre-Henri, A.; Costel-Sorin, C.; Catherine, D.-C.; Pascal, B. Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués / NanoTubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs. 344.

151. Guo, Q.; Zhou, X.; Li, X.; Chen, S.; Seema, A.; Greiner, A.; Hou, H. Supercapacitors Based on Hybrid Carbon Nanofibers Containing Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2810–2816, doi:10.1039/B820170F.
152. Zhou, Z.; Wu, X.-F.; Hou, H. Electrospun Carbon Nanofibers Surface-Grown with Carbon Nanotubes and Polyaniline for Use as High-Performance Electrode Materials of Supercapacitors. *RSC Advances* **2014**, *4*, 23622–23629, doi:10.1039/c4ra00964a.
153. Fu, K.; Yildiz, O.; Bhanushali, H.; Wang, Y.; Stano, K.; Xue, L.; Zhang, X.; Bradford, P.D. Aligned Carbon Nanotube-Silicon Sheets: A Novel Nano-Architecture for Flexible Lithium Ion Battery Electrodes. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5109–5114, doi:10.1002/adma.201301920.
154. Shown, I.; Ganguly, A.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitor. *Energy Science & Engineering* **2015**, *3*, 2–26, doi:10.1002/ese3.50.
155. Hillier, N.; Yong, S.; Beeby, S. The Good, the Bad and the Porous: A Review of Carbonaceous Materials for Flexible Supercapacitor Applications. *Energy Reports* **2020**, *6*, 148–156, doi:10.1016/j.egy.2020.03.019.
156. Plass, K.E.; Filler, M.A.; Spurgeon, J.M.; Kayes, B.M.; Maldonado, S.; Brunschwig, B.S.; Atwater, H.A.; Lewis, N.S. Flexible Polymer-Embedded Si Wire Arrays. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 325–328, doi:10.1002/adma.200802006.
157. Li, Y.; Han, D.; Jiang, C.; Xie, E.; Han, W. A Facile Realization Scheme for Tactile Sensing with a Structured Silver Nanowire-PDMS Composite. *Advanced Materials Technologies* **2019**, *4*, 1800504, doi:10.1002/admt.201800504.
158. Yan, X.; Li, B.; Song, K.; Yang, F.; Wang, Y.; Wang, C.; Chi, Y.; Yang, X. Ultra-Thin Foldable Transparent Electrodes Composed of Stacked Silver Nanowires Embedded in Polydimethylsiloxane. *Mater. Res. Express* **2022**, *9*, 015006, doi:10.1088/2053-1591/ac493f.
159. Hu, L.; Song, J.; Yin, X.; Su, Z.; Li, Z. Research Progress on Polymer Solar Cells Based on PEDOT:PSS Electrodes. *Polymers* **2020**, *12*, 145, doi:10.3390/polym12010145.
160. Shen, X.; Liu, C.; Zhang, X.; Li, J.; Zhao, J.; Li, S. High Capacitive PEDOT-Coated SiNWs Electrode for Micro-Supercapacitors with Facile Preparation. *J Inorg Organomet Polym* **2020**, *30*, 3722–3734, doi:10.1007/s10904-020-01493-x.
161. Zhang, B.-C.; Wang, H.; Zhao, Y.; Li, F.; Ou, X.-M.; Sun, B.-Q.; Zhang, X.-H. Large-Scale Assembly of Highly Sensitive Si-Based Flexible Strain Sensors for Human Motion Monitoring. *Nanoscale* **2016**, *8*, 2123–2128, doi:10.1039/C5NR07546G.
162. Sandu, G.; Coulombier, M.; Kumar, V.; Kassa, H.G.; Avram, I.; Ye, R.; Stopin, A.; Bonifazi, D.; Gohy, J.-F.; Leclère, P.; et al. Kinked Silicon Nanowires-Enabled Interweaving Electrode Configuration for Lithium-Ion Batteries. *Sci Rep* **2018**, *8*, 9794, doi:10.1038/s41598-018-28108-3.
163. Rana, M.; Pendashteh, A.; Schäufele, R.S.; Gispert, J.; Vilatela, J.J. Eliminating Solvents and Polymers in High-Performance Si Anodes by Gas-Phase Assembly of Nanowire Fabrics. *Advanced Energy Materials* *n/a*, 2103469, doi:10.1002/aenm.202103469.
164. Jing, S.; Jiang, H.; Hu, Y.; Li, C. Directly Grown Si Nanowire Arrays on Cu Foam with a Coral-like Surface for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale* **2014**, *6*, 14441–14445, doi:10.1039/C4NR05469E.
165. Imtiaz, S.; Amiin, I.S.; Storan, D.; Kapuria, N.; Geaney, H.; Kennedy, T.; Ryan, K.M. Dense Silicon Nanowire Networks Grown on a Stainless-Steel Fiber Cloth: A Flexible and Robust Anode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2105917, doi:10.1002/adma.202105917.
166. Liu, B.; Wang, X.; Chen, H.; Wang, Z.; Chen, D.; Cheng, Y.-B.; Zhou, C.; Shen, G. Hierarchical Silicon Nanowires-Carbon Textiles Matrix as a Binder-Free Anode for High-Performance Advanced Lithium-Ion Batteries. *Sci Rep* **2013**, *3*, 1622, doi:10.1038/srep01622.
167. Lee, J.A.; Shin, M.K.; Kim, S.H.; Cho, H.U.; Spinks, G.M.; Wallace, G.G.; Lima, M.D.; Lepró, X.; Kozlov, M.E.; Baughman, R.H.; et al. Ultrafast Charge and Discharge Biscrolled Yarn Supercapacitors for Textiles and Microdevices. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1970, doi:10.1038/ncomms2970.
168. Le, V.T.; Kim, H.; Ghosh, A.; Kim, J.; Chang, J.; Vu, Q.A.; Pham, D.T.; Lee, J.-H.; Kim, S.-W.; Lee, Y.H. Coaxial Fiber Supercapacitor Using All-Carbon Material Electrodes. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5940–5947, doi:10.1021/nn4016345.

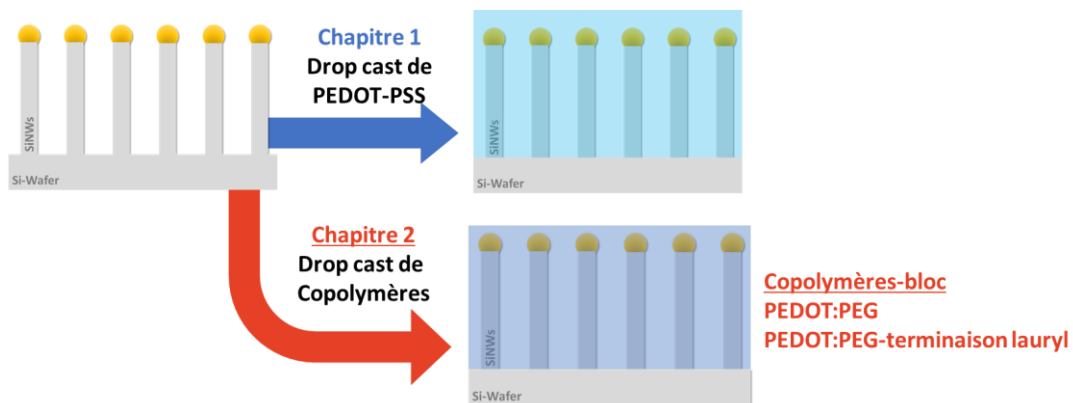
169. Yang, Z.; Deng, J.; Chen, X.; Ren, J.; Peng, H. A Highly Stretchable, Fiber-Shaped Supercapacitor. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13453–13457, doi:10.1002/anie.201307619.
170. Zhao, G.; Tang, Y.; Wan, G.; Xu, X.; Zhou, X.; Zhou, M.; Hao, C.; Deng, S.; Wang, G. High-Performance and Flexible All-Solid-State Hybrid Supercapacitor Constructed by NiCoP/CNT and N-Doped Carbon Coated CNT Nanoarrays. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *572*, 151–159, doi:10.1016/j.jcis.2020.03.084.
171. Meng, F.; Li, Q.; Zheng, L. Flexible Fiber-Shaped Supercapacitors: Design, Fabrication, and Multi-Functionalities. *Energy Storage Materials* **2017**, *8*, 85–109, doi:10.1016/j.ensm.2017.05.002.
172. Qian, G.; Liao, X.; Zhu, Y.; Pan, F.; Chen, X.; Yang, Y. Designing Flexible Lithium-Ion Batteries by Structural Engineering. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 690–701, doi:10.1021/acscenergylett.8b02496.
173. Xu, Z.; Gao, C. Graphene Fiber: A New Trend in Carbon Fibers. *Materials Today* **2015**, *18*, 480–492, doi:10.1016/j.mattod.2015.06.009.
174. Zhu, C.; Yang, P.; Chao, D.; Wang, X.; Zhang, X.; Chen, S.; Tay, B.K.; Huang, H.; Zhang, H.; Mai, W.; et al. All Metal Nitrides Solid-State Asymmetric Supercapacitors. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 4566–4571, doi:10.1002/adma.201501838.
175. Yu, K.; Pan, X.; Zhang, G.; Liao, X.; Zhou, X.; Yan, M.; Xu, L.; Mai, L. Nanowires in Energy Storage Devices: Structures, Synthesis, and Applications. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1802369, doi:10.1002/aenm.201802369.
176. Sun, J.; Huang, Y.; Fu, C.; Wang, Z.; Huang, Y.; Zhu, M.; Zhi, C.; Hu, H. High-Performance Stretchable Yarn Supercapacitor Based on PPy@CNTs@urethane Elastic Fiber Core Spun Yarn. *Nano Energy* **2016**, *27*, 230–237, doi:10.1016/j.nanoen.2016.07.008.
177. Khang, D.-Y.; Jiang, H.; Huang, Y.; Rogers, J.A. A Stretchable Form of Single-Crystal Silicon for High-Performance Electronics on Rubber Substrates. *Science* **2006**, *311*, 208–212, doi:10.1126/science.1121401.
178. Bejide, M.; Contreras, P.; Himm, P.; Duran, B.; García-Merino, J.A.; Rosenkranz, A.; Denardin, J.C.; del Río, R.; Hevia, S.A. Nickel Nanopillar Arrays Electrodeposited on Silicon Substrates Using Porous Alumina Templates. *Molecules* **2020**, *25*, 5377, doi:10.3390/molecules25225377.
179. Ikramova, S.B.; Utegulov, Z.N.; Dikhanbayev, K.K.; Gaipov, A.E.; Nemkayeva, R.R.; Yakunin, V.G.; Savinov, V.P.; Timoshenko, V.Y. Surface-Enhanced Raman Scattering from Dye Molecules in Silicon Nanowire Structures Decorated by Gold Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 2590, doi:10.3390/ijms23052590.
180. Li, S.; Pei, Z.; Zhou, F.; Liu, Y.; Hu, H.; Ji, S.; Ye, C. Flexible Si/PEDOT:PSS Hybrid Solar Cells. *Nano Res.* **2015**, *8*, 3141–3149, doi:10.1007/s12274-015-0814-y.
181. Wang, K.; Wu, H.; Meng, Y.; Wei, Z. Conducting Polymer Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *Small* **2014**, *10*, 14–31, doi:10.1002/smll.201301991.
182. Berton, N.; Brachet, M.; Thissandier, F.; Le Bideau, J.; Gentile, P.; Bidan, G.; Brousse, T.; Sadki, S. Wide-Voltage-Window Silicon Nanowire Electrodes for Micro-Supercapacitors via Electrochemical Surface Oxidation in Ionic Liquid Electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2014**, *41*, 31–34, doi:10.1016/j.elecom.2014.01.010.



## Chapitre 2 :

# Electrodes nanocomposites pseudocapacitives obtenues par dépôt chimique de copolymères conducteurs électroniques

Les polymères conducteurs électroniques sont de bons candidats pour l'élaboration de micro-supercondensateurs grâce à leurs capacités plus élevées. En plus de leur contribution en capacité via un système dopage électrochimique réversible, ils apportent des propriétés mécaniques en jouant le rôle de matrice flexible électroactive dans des électrodes nanocomposites. L'intégration du PEDOT:PSS dans un nanocomposite utilisant des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  a permis d'améliorer la cyclabilité en électrolyte aqueux. Dans cette étude, deux copolymères-bloc dérivés du PEDOT sont déposés sur les électrodes  $\text{Al}_3\text{@SiNWS}$  et leurs stabilités sont étudiées pour comprendre le rôle de la nanostructuration sur les performances précédemment observées. De nouvelles électrodes nanocomposites intégrant des copolymères-bloc (PEDOT:PEG) aux nanofils seront formulées en milieu aqueux. La croissance de nanofils en grande quantité sera adaptée pour permettre leur récupération en masse. Cette augmentation d'échelle de production des SiNWs ouvre de nouvelles possibilités de formulations d'encres nanocomposites à base de PCEs. Cette nouvelle méthode d'élaboration des nanocomposites sera également testée sous forme d'enductions.



# Sommaire

<b>CHAPITRE 2 : ELECTRODES NANOCOMPOSITES PSEUDOCAPACITIFS OBTENUES PAR DEPOT CHIMIQUE DE COPOLYMERES CONDUCTEURS ELECTRONIQUES.....</b>	<b>69</b>
I. NANOSTRUCTURES DE SILICIUM ET MATRICE DE POLYMERES CONDUCTEURS .....	69
I.A. Formulation du nanocomposite à base de SiNWs .....	69
I.B. Formulation du nanocomposite Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT:PSS.....	69
II COPOLYMERES BLOC POUR LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE. ....	71
II.A. Propriétés morphologiques des copolymères-bloc.....	71
II.B. Choix de copolymères dibloc et tribloc .....	72
II.B.1. Formulation du nanocomposite Al <sub>3</sub> @SiNWs+PPEG2 (dibloc).....	73
II.B.2. Electrochimie du PPEG2 déposé par voie chimique .....	74
II.B.3. Comportement électrochimique des nanocomposites. ....	75
II.B.4. Cyclabilité et vieillissement du matériau d'électrode nanocomposite .....	76
II.B.5. Formulation du nanocomposite Al <sub>3</sub> @SiNWs+PPEG3 (tribloc) .....	78
III. NANOCOMPOSITE ET FORMULATIONS D'ENCRES .....	79
III.A. Al <sub>3</sub> @SiNWs & copolymère bloc pour l'enduction d'encres.....	79
III.A.1. Formulation des encres et techniques de dépôts.....	79
III.A.2. Production de SiNWs à plus large échelle, adaptation de la CVD.....	80
III.A.3. Récupération des nanofils par bain à ultrasons.....	82
III.B. Formulations d'encres à base de copolymères-bloc .....	83
III.B.1. Formulation et dispersion d'encres à base de SiNWs.....	83
III.B.2. Morphologie des dépôts d'encres nanocomposites .....	84
III.B.3. Dépôt d'encres nanocomposites sur substrats carbonés .....	86
<b>CONCLUSION :</b> .....	<b>89</b>
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>90</b>

## Chapitre 2 : Electrodes nanocomposites pseudocapacitifs obtenues par dépôt chimique de copolymères conducteurs électroniques.

### I. Nanostructures de silicium et matrice de polymères conducteurs

#### I.A. Formulation du nanocomposite à base de SiNWs

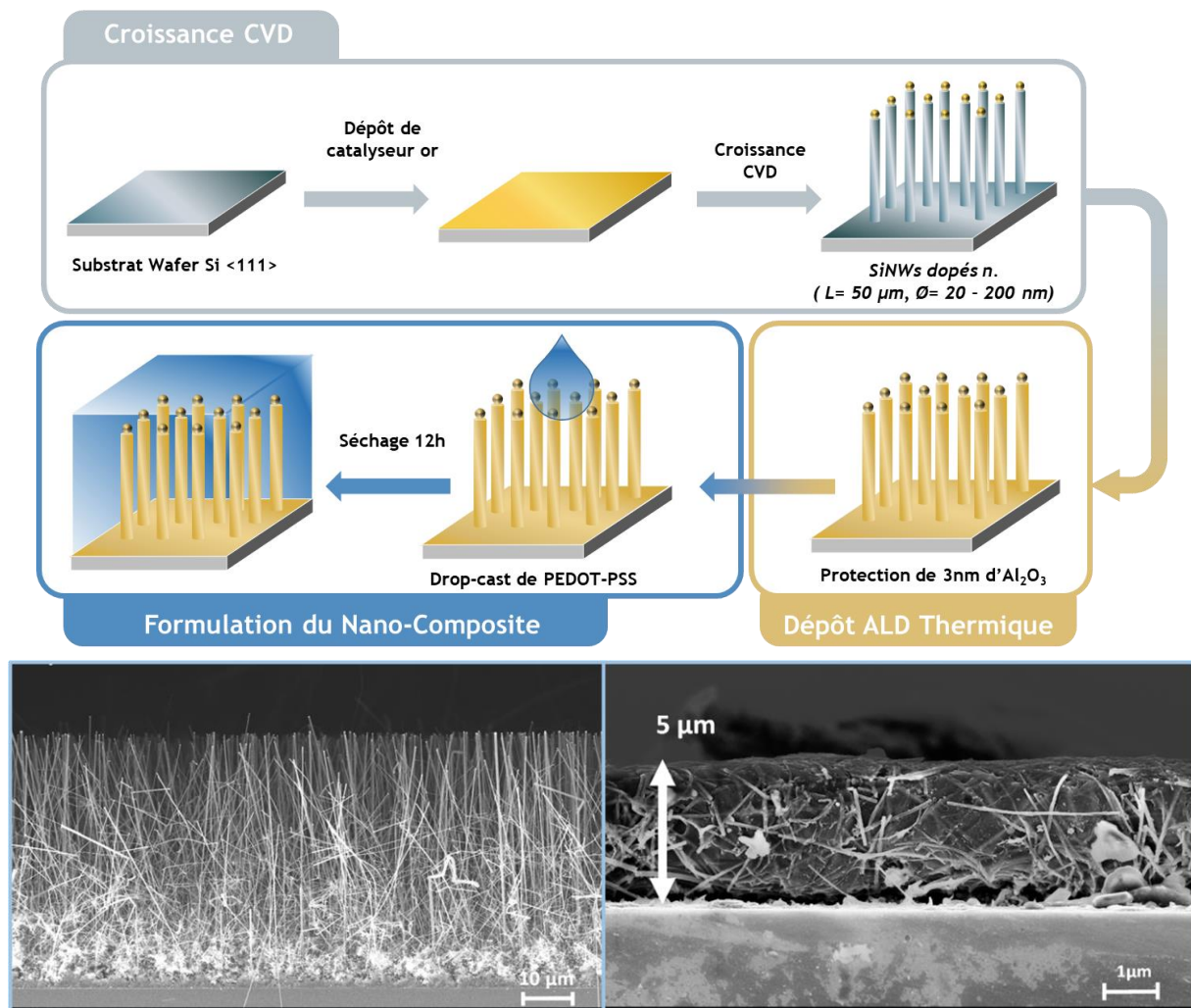
Grâce aux modifications de surface effectuées par ALD, les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  peuvent être intégrés à de nouveaux matériaux pseudocapacitifs au travers des techniques de dépôts en milieu aqueux. La bonne intégration de ces matériaux et une bonne complémentarité mènent à la formation d'un nanocomposite ( $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PCE}$ ) efficace, capable de tirer le meilleur de chacun des éléments qui le composent. Les nanofils fortement dopés fournissent une architecture conductrice 1D à forte surface spécifique et permettent le transfert électronique jusqu'à la matrice PCE du nanocomposite. Le PCE apporte un nouveau mode de mécanisme de transfert de charges avec son dopage/dédopage rapide qui augmente la densité d'énergie du système. Le nanocomposite est renforcé sur ses propriétés électrochimiques, mais il va également bénéficier de propriétés mécaniques supplémentaires. Avec la matrice polymère capable d'encapsuler l'ensemble des nanofils et de les protéger contre les endommagements et les abrasions mécaniques auxquels ils sont sensibles. Les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  qui agissent comme des renforts mécaniques au sein du polymère en limitant son gonflement lors des étapes de dopage/dédopage du cyclage électrochimique. L'ajout de PCEs sur des nanofils de silicium pour des applications en électrolyte aqueux est un challenge dans le domaine de ces pseudo- $\mu\text{SCs}$ . Les techniques de dépôt communément utilisées ciblent davantage les électrolytes organiques pour des raisons d'incompatibilité entre le silicium non-protégé et les milieux aqueux. L'argument principal de l'utilisation d'un électrolyte aqueux repose sur ses aspects sécuritaires et de non-toxicité des électrolytes. Dans cette optique de formuler un nanocomposite fiable, il va être cohérent de choisir un PCE qui rentre dans cette logique.

Par conséquent, l'objectif de cette partie est d'étudier les techniques de dépôt de PCEs sur des nanostructures  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  pour des applications  $\mu\text{SC}$ , en mettant à profit les possibilités d'utiliser des milieux aqueux. Le choix des PCEs et leur comparaison directe avec le PEDOT:PSS dans la qualité du dépôt ainsi que son affinité avec les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  seront recherchées pour la formulation de ce nanocomposite.

#### I.B. Formulation du nanocomposite $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PEDOT:PSS}$

Le nanocomposite à base d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et PEDOT:PSS a été mis en forme lors des travaux de thèse d'A. Valero [1] et reposait sur le principe du drop cast du PEDOT:PSS sur les nanofils. Une technique de formulation simple et reproductible pour élaborer un nanocomposite de quelques microns d'épaisseur, englobant de façon homogène les nanostructures de silicium (**Figure II.1**). L'argument pour la formation d'une couche compacte de polymère se base sur l'idée que, même si les SiNWs augmentent la surface spécifique de l'électrode, il demeure des « vides » importants entre les nanostructures. L'objectif est de combler ces interstices par une matrice polymère active électrochimiquement et mécaniquement.





**Figure II.1 :** Technique de formulation d'électrode nanocomposite par drop-cast de PEDOT:PSS sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Image MEB d'une vue en coupe du wafer silicium et des SiNWs non encapsulés de  $50 \mu\text{m}$  puis une fois encapsulés par la matrice polymère du PCE pour former une couche homogène de  $5 \mu\text{m}$  nanocomposite.

D'autres techniques ont déjà été utilisées pour déposer des dérivés du PEDOT sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  en se basant sur l'électropolymérisation des monomères, telles que la polycondensation électro-oxydante initiée par un agent oxydant [2,3], le couplage de Kumada utilisant les réactifs de Grignard [4]. La technique de polymérisation en phase vapeur (VPP) a été également mise en œuvre pour limiter l'effet de capillarité et la jonction des fils entre eux. Dans tous ces cas, la combinaison des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et des PCEs ont montré des résultats cohérents avec l'adhésion entre le matériau actif et l'additif au sein du composite. Il s'agit donc pour un même système, d'augmenter la quantité de polymère déposée et d'examiner l'impact sur la stabilité électrochimique apportée par les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  au sein d'une matrice de PCE.

L'objectif de cette partie est de comparer l'affinité des différents PCEs dérivés du polythiophène sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et l'effet de cette nouvelle interface d'alumine. Différentes techniques de dépôt seront mises en œuvre en privilégiant la voie humide pour une sélection de dérivés de PCEs pour des applications  $\mu\text{SC}$  en électrolyte aqueux.

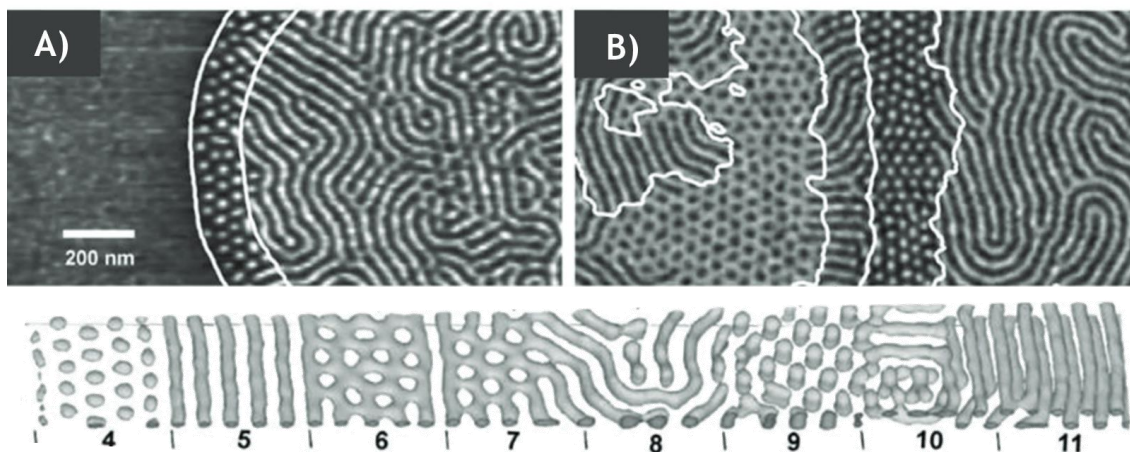
## II Copolymères bloc pour le stockage électrochimique.

### II.A. Propriétés morphologiques des copolymères-bloc

Le premier type de PCE dont il a été question pour formuler un nouveau nanocomposite avec les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  a été les copolymères-bloc. Des copolymères-bloc commerciaux dispersés en solution peuvent facilement être applicables sur les substrats silicium par la même technique de drop-cast que pour le PEDOT:PSS. Ces copolymères-bloc sont réputés pour leurs propriétés de micro-structuration possibles grâce aux chaînes polymères qui s'auto-organisent et de leurs propriétés physico-chimiques. Les blocs aux propriétés similaires tendent à se regrouper et rejeter les autres blocs de la chaîne macromoléculaire, menant à la formation de domaines polymères organisés à l'échelle nanométrique.

Les copolymères-bloc consistent en l'assemblage de deux ou plusieurs éléments de polymères distincts et incompatibles entre eux, liés de façon covalente [5,6]. Dépendamment de la quantité de ces éléments, ils peuvent être catégorisés comme copolymères di-bloc ou multi-bloc (tri, tetra etc...). Le ratio entre les différents blocs de la chaîne permet de contrôler le type de morphologie qui découlera de ces créations de domaines. Cela mène à différents types d'organisations favorisées thermodynamiquement qui seront formées par les blocs similaires. La possibilité de créer de tels domaines de polymère a rapidement été mis en avant pour créer des nanostructures plus complexes à haute surface spécifique (**Figure II.2**) pour des applications supercondensateurs.

L'autre intérêt d'utiliser ces copolymères-blocs se base sur la mise à profit des interactions des chaînes micro-structurantes avec la couche d'alumine polaire afin de réaliser un dépôt organisé en surface des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , et d'avoir comme autre élément du copolymère une fonction conductrice électronique pour la contribution au stockage électrochimique pseudocapacitif.



**Figure II.2 :** Exemple de conformations possibles des copolymères bloc. Images AFM de copolymère tribloc Polystyrène-Polybutadiène-polystyrène dont le traitement à la vapeur de chloroforme favorise de morphologies distinctes selon un gradient de solvant contrôlé. Images issues de [7]

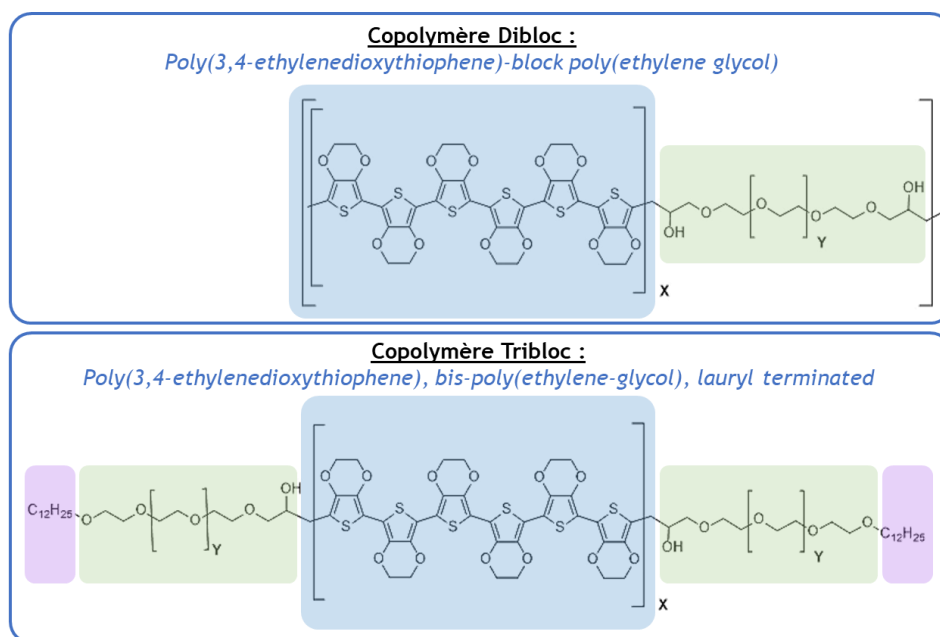
## II.B. Choix de copolymères dibloc et tribloc

Les copolymères-bloc suivants ont été choisis pour être associés avec les  $Al_3@SiNWs$  :

- Présence d'une chaîne poly(3,4-éthylènedioxythiophène) comme PCE actif électrochimiquement dans le nanocomposite, afin d'offrir une bonne comparaison avec le drop-cast de PEDOT:PSS.
- Présence d'une chaîne aux propriétés morphologiques auto-structurantes, basées sur une chaîne poly(éthylène-glycol) avec une température de transition vitreuse à 4°C pour la mobilité des chaînes et leur réorganisation en tant que matrice.
- Présence d'un troisième bloc carboné supplémentaire hydrophobe pour ajuster les propriétés mécaniques et morphologiques du copolymère-bloc et affecter sa conductivité ionique.

Selon les critères énoncés ci-dessus, deux copolymères ont été sélectionnés pour être intégrés sur les  $Al_3@SiNWs$  (**Figure II.3**) :

- Un copolymère dibloc : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-bloc poly(éthylène-glycol) (noté ici **PPEG2**) avec une conductivité allant de 0,1 à 5,0 S.cm<sup>-1</sup>.
- Un copolymère tribloc : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-bloc poly(éthylène-glycol)-lauryl (noté ici **PPEG3**) avec une conductivité allant de 10 à 60 S.cm<sup>-1</sup>.



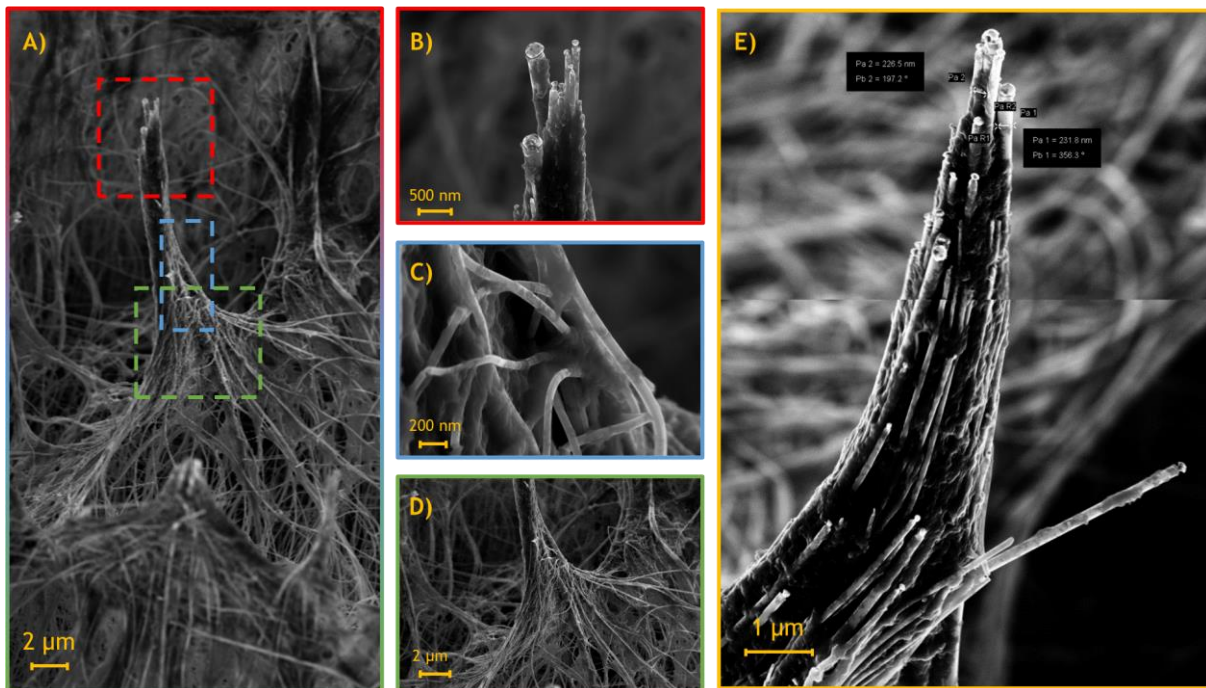
**Figure II.3** : Copolymères commerciaux sélectionnés pour être additionnés aux  $Al_3@SiNWs$  avec leurs chaînes PEDOT (*en bleu*) participant à la pseudocapacité, les chaînes PEG (*en vert*) avec leurs propriétés micro-structurantes pour un auto-assemblage des chaînes, ainsi que la fonction lauryl du tribloc (*en violet*).

Ces deux polymères commerciaux sont disponibles comme suspensions dans du nitrométhane et n'ont jusqu'à aujourd'hui pas été décrits dans la littérature pour leurs applications électrochimiques au sein de supercondensateurs. Leur dépôt est effectué par drop-cast, de façon similaire à celle du PEDOT:PSS afin de pouvoir comparer leur affinité avec les  $Al_3@SiNWs$ . Dans ces dispersions, les chaînes de PEDOT sont dopées par un contre ion perchlorate  $ClO_4^-$  pour garantir l'électronéutralité de l'ensemble. L'ajout de sels tels que  $LiClO_4$  améliorerait la conductivité de la chaîne PEG et améliorer les performances électrochimiques du supercondensateur.

## II.B.1. Formulation du nanocomposite $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ +PPEG2 (dibloc)

Le dépôt par drop cast des copolymères dibloc et tribloc sur les nanofils de silicium protégés a été effectué à faible grammage ( $<5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) possibles sur les électrodes afin de trouver un bon compromis dans l'homogénéité de la couche et l'imprégnation des SiNWs dans la matrice polymère. Ces premiers essais montrent de bons résultats pour le copolymère dibloc mais restent à améliorer pour le tribloc qui tend à former des amas à la surface des SiNWs en ne piégeant que quelques extrémités des nanofils. La mouillabilité des fils a été testée pour chacun des copolymères en ajoutant quelques gouttes d'éthanol en surface ce qui améliore la qualité du dépôt de dibloc, cependant le tribloc continue de s'agréger en surface. Pour cette raison, la suite des expérimentations se concentreront sur la caractérisation du copolymère dibloc et l'amélioration de la qualité des dépôts via différentes techniques de mise en forme, tandis que le tribloc sera testé tel quel avec des morphologies en amas.

Le fait de mouiller les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avec de l'éthanol crée des regroupements de ces derniers sous formes de mèches assemblées par capillarité. Ces groupements sont des zones préférentielles pour la localisation du polymère, formant ainsi un film mince en surface (**Figure II.4**). Cette technique de dépôt par voie humide de ce copolymère va avoir tendance à réduire la surface spécifique développée par les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  en agglomérant leurs extrémités. La partie inférieure des fils au niveau de leur base, contient moins de copolymère, mais celui-ci va être capable de créer un film entre les nanofils de silicium les plus rapprochés. Dans le cas de faible grammage, possibilité de déposer une matrice englobant complètement les fils est perdue, mais va au contraire se déposer quelques microns de polymère en surface des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Ce film mince de polymère permet une caractérisation des interactions entre nanostructures de silicium protégées et polymères conducteurs électroniques.



**Figure II.4** : Dépôts de PPEG2 sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  observés en microscopie électronique à balayage. **A)** Drop cast suivi du traitement thermique et traitement aux ultrasons pour une meilleure répartition du polymère. **B)** Focus sur l'extrémité des fils enrobés de polymère et joints entre eux par capillarité suite au traitement par voie humide. **C)** Focus sur le milieu de la mèche sur laquelle on distingue les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et la fine couche de polymère à leur surface. **D)** Base des fils avec une faible quantité de polymère présente avec peu d'interactions entre nanostructures et matrice. **E)** Comparaison avec un dépôt effectué par moulage pour l'imprégnation du polymère sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ .

D'autres techniques de dépôt similaire au procédé de drop-cast ont été expérimentées, telles que l'imprégnation par moulage, l'optimisation morphologique par traitement thermique (recuit à 120°C pendant 3h) et le traitement par ultrasons. En se plaçant ainsi bien au-dessus de la  $T_g$  du polymère, le réarrangement des chaînes et leur réorganisation autour des  $Al_3@SiNWs$  est favorisé. Les ultrasons sont utilisés avec modération afin de ne pas rompre les chaînes du polymère ni endommager les nanostructures et les désolidariser de leur substrat de croissance. Cependant ces modifications de la technique de dépôt n'améliorent que très peu la qualité du nanocomposite formulé en plus de compromettre l'intégrité des  $Al_3@SiNWs$ .

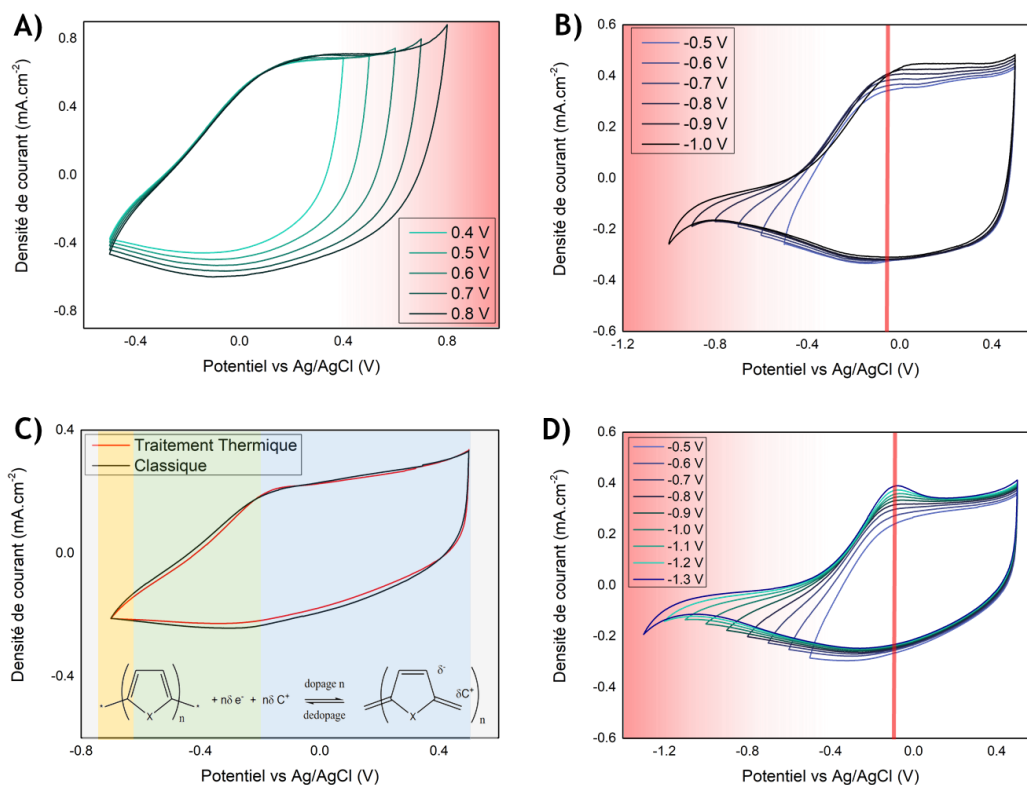
## II.B.2. Electrochimie du PPEG2 déposé par voie chimique

Les échantillons élaborés par drop cast puis traités thermiquement sont ensuite cyclés électrochimiquement afin de comparer leurs performances et l'impact des différents traitements (recuit et sonication). Ce cyclage s'effectue dans un système à trois électrodes, utilisant le wafer de silicium et ses SiNWs comme notre électrode de travail ( $E_w$ ), une contre électrode de platine ( $E_c$ ) et une électrode de référence en Ag/AgCl ( $E_{ref}$ ) dans  $Na_2SO_4$  0,7 M comme électrolyte aqueux. Avant de commencer la caractérisation, il a fallu confirmer la même plage de stabilité électrochimique pour déterminer les potentiels limites de travail pour ces matériaux électrodes. La plage de potentiel de travail est déterminée en procédant à un cyclage vers les potentiels positifs en augmentant progressivement la limite maximale, puis de même vers les potentiels négatifs et ce jusqu'à dégradation de l'électrolyte (ici aqueux donc la stabilité totale devrait être limitée à 1,23 V de tension de cellule). Les plages de potentiel obtenues (**Figure II.5.A,B**) affichent une limite de potentiel positive estimée à 0,8 V vs Ag/AgCl et une limite négative estimée aux alentours de -0,9 V vs Ag/AgCl. Ceci définit une plage allant de -0,8 à 0,8 V vs Ag/AgCl, ce qui est bien supérieur à la tension limite de l'électrolyte aqueux. Ce phénomène peut être expliqué par les surtensions apportées par les  $Al_3@SiNWs$ .

Les différents effets de traitement du polymère sont ensuite comparés selon la réponse électrochimique des échantillons élaborés. L'impact du traitement n'est pas significatif pour ce qui est de la cinétique de la réponse pseudocapacitive du PPEG2 pour cette plage de potentiel. Les deux courbes se superposent pratiquement et on y distingue les états de dopage du PCE (**Figure II.5.C**) :

- L'état neutre (*en jaune*), présent aux potentiels les plus négatifs, où le polymère n'est pas conducteur électronique.
- Le début du dopage (*en vert*), présent dans la pente avec l'apparition des premiers états polaroniques du copolymère avec l'apparition des cations radicaux.
- Le plateau capacitif (*en bleu*), avec le polymère complètement dopé qui participe à la conduction ionique et au stockage de charges.

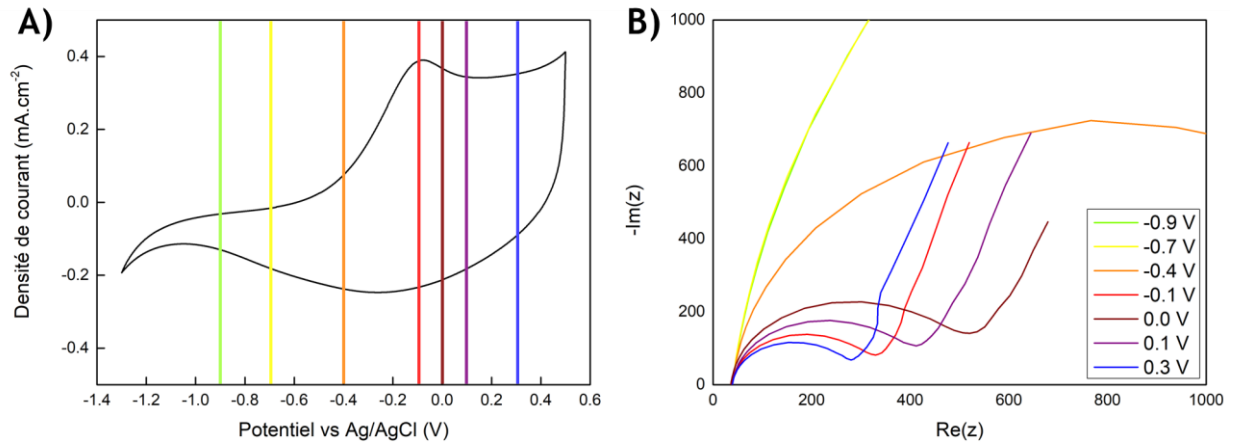
Cependant, ce traitement thermique du copolymère-bloc va s'avérer bénéfique pour les cyclages plus contraignants pour le polymère, favorisant sa structuration morphologique pour résister à des cyclages plus longs et donner une meilleure réponse à des potentiels plus élevés. C'est ce qui est observé en appliquant les mêmes vitesses de balayage vers les potentiels négatifs du PPEG2 recuit (**Figure II.5.D**), avec une meilleure réponse du pic lié au dopage du polymère au fur et à mesure que la limite en potentiel négatif est étendue. L'accroissement de ce pic est attribué à une meilleure cinétique de réaction et de la quantité de polymère capable de se doper dans le processus, améliorant la capacité électrochimique du nanocomposite  $Al_3@SiNWs+PPEG2$ . Ce traitement thermique favorise la cinétique des phénomènes de dopage présents au sein du PPEG2 pour des plages de potentiel plus étendues.



**Figure II.5 :** Mesures de stabilité électrochimique à  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les plages de potentiels **A)** négatifs **B)** et positifs du copolymère dibloc PPEG2 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,7 M. **C)** Comparaison sur une plage de potentiel fixe -0,7 à 0,5 V vs Ag/AgCl de PPEG2 non traité et traité thermiquement par recuit à  $120^\circ\text{C}$  pendant 3h. On retrouve dans les deux cas des courbes de voltampérométrie cyclique quasi-identiques avec le même mécanisme de dopage du PCE. **D)** Plage des potentiels négatifs du PPEG2 recuit avec un accroissement du pic d'oxydation du copolymère à -0,2 V vs Ag/AgCl.

### II.B.3. Comportement électrochimique des nanocomposites.

Les électrodes nanocomposites formées à base de copolymère dibloc traitées thermiquement sont également caractérisées par spectroscopie d'impédance (EIS) (**Figure II.6**). Le balayage est effectué à différents potentiels, de -1,3 V jusqu'à 0,5 V vs Ag/AgCl afin de constater les différents états du copolymère-bloc dopé au cours de son cyclage électrochimique. Au cours de cette mesure, on constate l'activité électrochimique du copolymère, et son passage de l'état neutre peu conducteur avec des résistances internes très élevées (au-delà de  $1500\text{ Ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) de -1,4 à -0,6 V vs Ag/AgCl, à un état en cours de dopage avec des résistances internes moyennes inférieures à 2000 ohms de -0,6 V à 0,0 V vs Ag/AgCl. Une fois que le dopage du polymère est complet et le plateau pseudocapacitif atteint, l'électrode nanocomposite présente une résistance interne bien plus faible (200 à  $600\text{ Ohm}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure II.6 :** Voltampérométrie cyclique à  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  du nanocomposite  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}+\text{PPEG2}$  traité thermiquement puis cyclé dans un électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,7\text{ M}$  avec les différents potentiels fixés pour les mesures EIS. Spectroscopie d'impédance allant des potentiels négatifs vers les positifs pour suivre l'apparition de la forme dopée du PPEG2 déposé.

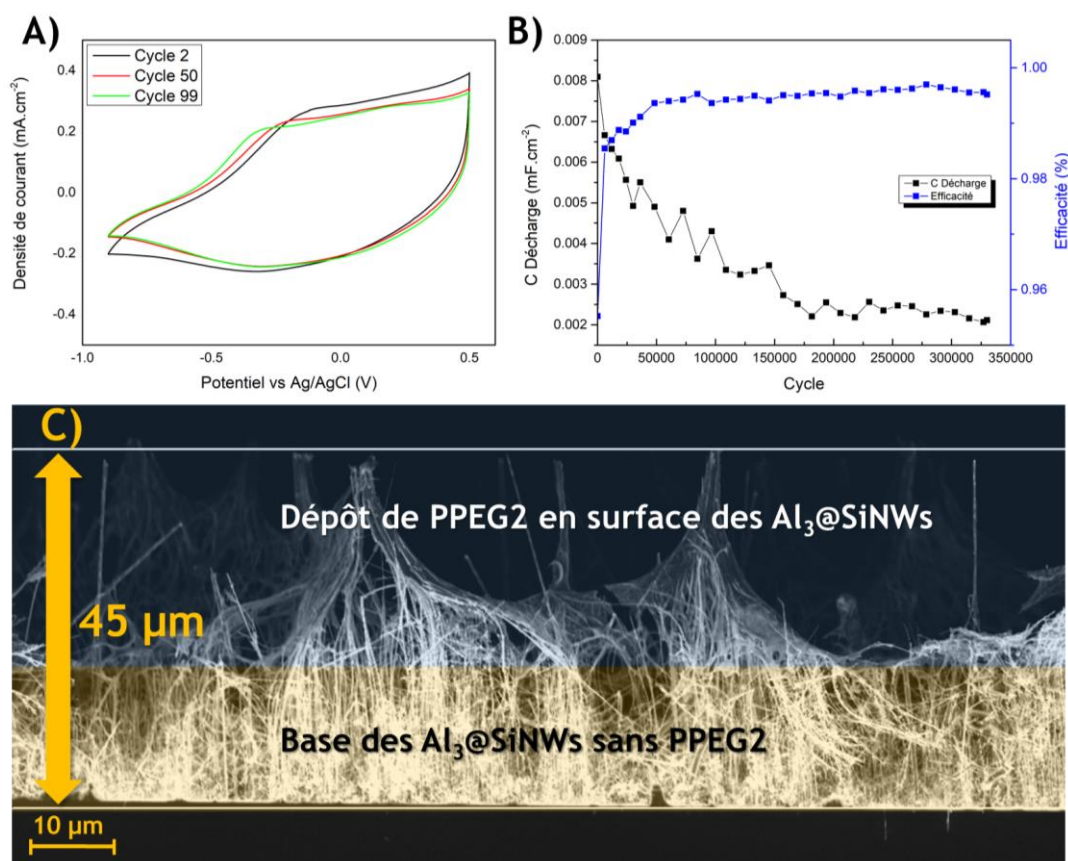
Ceci confirme la présence des différents états de dopage du polymère et la possibilité d'effectuer des réactions de transfert électronique entre les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  et un PCE déposé, malgré la présence d'un diélectrique nanométrique à l'interface. L'homogénéité et la protection partielle ou totale apportée par la couche de  $3\text{ nm}$  d'alumine a été examinée. La question est donc de confirmer si la conduction électronique ne peut avoir lieu qu'à l'endroit où des défauts seraient présents. Or, si des défauts sont présents dans ladite couche nanométrique, et étant donné que les mesures actuelles sont faites en électrolyte aqueux, alors le silicium serait directement oxydé par l'environnement et reformerait sa couche isolante native  $\text{SiO}_2$ , disposant d'une plus faible conductivité électronique et régularité morphologique.

#### II.B.4. Cyclabilité et vieillissement du matériau d'électrode nanocomposite

Les cent premiers cycles sont effectués en voltampérométrie cyclique afin de suivre l'évolution de l'aspect de la courbe et d'identifier rapidement les modifications mises en jeu, ainsi que les éventuels problèmes du stockage pseudocapacitif. Ces cent premiers cycles montrent deux phénomènes électrochimiques liés au plateau pseudocapacitif (**Figure II.7.A**). Dans un premier temps le plateau capacitif s'affaisse et vient également causer une légère baisse de la capacité totale du système. Dans un second temps, un décalage du début de ce plateau vers des potentiels plus négatifs se met en place. Une réorganisation structurale semble apparaître, ce qui initie le dopage à plus faible potentiel (il diminue de  $-0,18\text{ V}$  à  $-0,34\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  pour l'apparition du plateau capacitif), tandis que cette réorganisation s'accompagne d'une diminution de la pseudocapacité totale fournie par le PCE.

$$\text{Rétention de Capacité à } n \text{ cycles} = \frac{Q_{\text{décharge}}[\text{Cycle } n]}{Q_{\text{décharge}}[\text{Cycle } 1]} \quad (1)$$

$$\text{Efficacité Coulombique} = \frac{Q_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}}} \quad (2)$$



**Figure II.7 :** **A)** Voltampérométrie cyclique du nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PPEG2}$  recuit montrant l'évolution des 100 premiers cycles en montage trois électrodes avec une modification du plateau pseudocapacitif. **B)** Cyclage long du nanocomposite montrant la rétention de capacité ( $C_d$ ) et l'efficacité coulombique ( $E_c$ ) au cours de 300 000 cycles en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 M. **C)** Aspect en coupe du nanocomposite montrant la faible encapsulation des SiNWs en profondeur, tandis que le dépôt se concentre sur l'extrémité supérieure des fils.

Le nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PPEG2}$  traité par recuit est ensuite testé en vieillissement électrochimique pour confirmer la capacité des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  à stabiliser un polymère. Ces conditions de cyclage s'effectuent dans un électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 0,2 M pour comparer son efficacité avec celle du PEDOT:PSS. L'échantillon est disposé dans un système symétrique contenant deux électrodes nanocomposites  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PPEG2}$  recuit face à face pour un cyclage galvanostatique de longue durée afin d'estimer l'impact des nanostructures sur la stabilité du polymère. Ce cyclage intensif, ( $0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ayant été poussé jusqu'aux 300 000 cycles, montre une rapide diminution de la rétention de capacité dès les premiers cycles (**Figure II.7.B**), passant des  $950 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  initiaux pour diminuer de 50% aux 100 000<sup>e</sup> cycle avec une capacité de  $395 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Après cette rapide décroissance, la rétention de capacité se stabilise jusqu'à atteindre les  $250 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  au 300 000<sup>e</sup> cycle, soit une perte totale de 74% de la capacité totale du système. Tandis que la rétention de capacité chute drastiquement, on peut noter la quasi-constante et le maintien proche des 100% de l'efficacité coulombique du système.

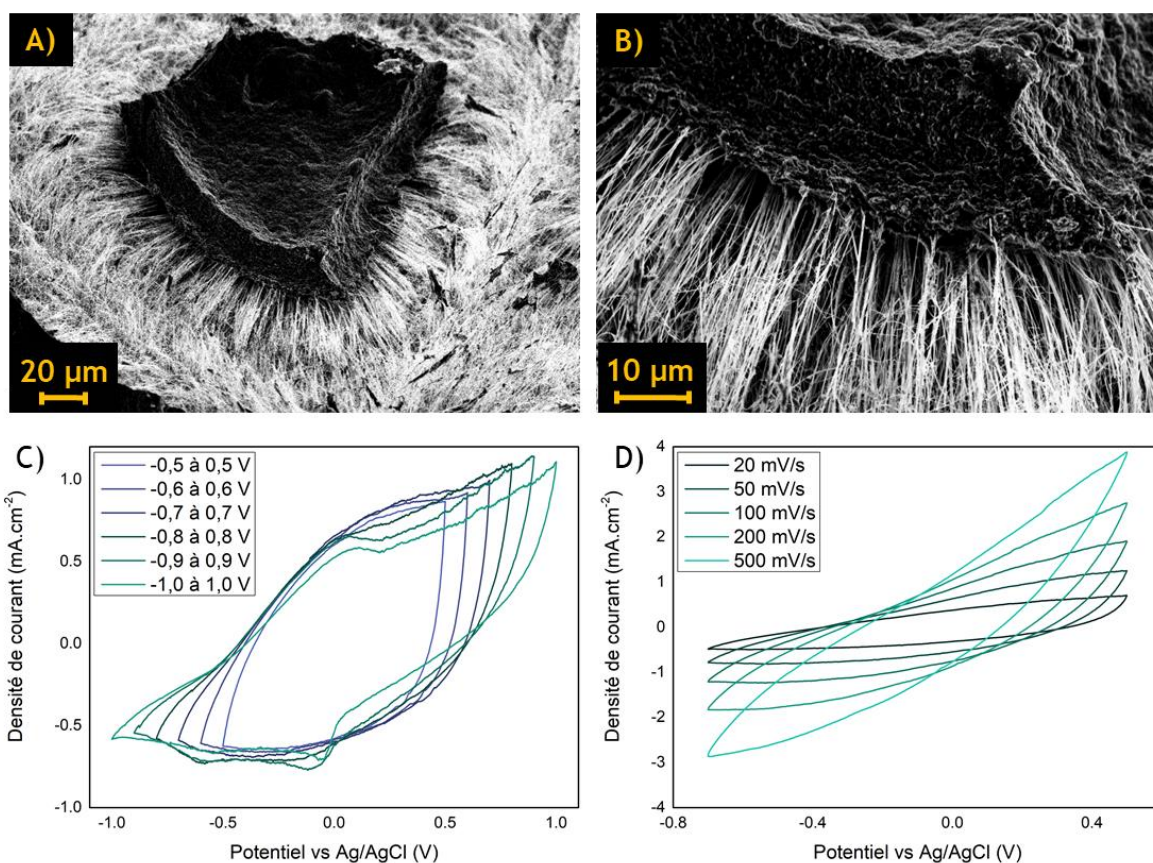
Les images MEB (**Figure II.7.C**) montrent que dans le cas du drop-cast de PPEG2, la disposition du polymère s'effectue bien sur l'extrémité supérieure des fils, mais que la densité de fils et le caractère peu filmogène du polymère limite son imprégnation au travers des nanostructures. Des  $50 \mu\text{m}$  initiaux des SiNWs, seulement les  $20 \mu\text{m}$  supérieurs vont être couverts et créer ces enchevêtrements de SiNWs, mais il reste alors 60% de la longueur des fils immaculée de toute trace de polymère.



## II.B.5. Formulation du nanocomposite $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PPEG3}$ (tribloc)

Le copolymère tribloc a suivi le même procédé de dépôt par drop-cast et le même traitement thermique lors de son addition sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , mais il s'est avéré encore moins compatible avec les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  que le dibloc. Cela se remarque rapidement avec l'assemblage massif du polymère sur lui-même, qui crée de larges agrégats en surface craquelant en surface une fois que le solvant est évaporé (**Figure II.8.A**). Le caractère filmogène n'est pas observé sur les nanofils les plus longs, mais au contraire il y a la formation d'une zone compacte et encapsulant l'extrémité des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sans s'étendre en-deçà.

Le cyclage électrochimique associé (**Figure II.8.B**) montre toutefois la possibilité de doper le polymère avec le pic caractéristique d'apparition de la forme polaronique. Il montre également une forte instabilité avec un signal bruité, témoignant des problèmes morphologiques de la couche de PPEG3 et de son incompatibilité pour un potentiel cyclage de longue durée. Le plateau capacitif possède un aspect toujours irrégulier et crée un voltampérogramme très résistif limitant l'évaluation des performances électrochimiques sur le long terme, avec chaque cycle successif menant à une chute non-négligeable de la capacité du système.



**Figure II.8 :** A-B) Dépôt de copolymère tribloc PPEG3 par drop cast sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  formant de larges agrégats qui englobent uniquement l'extrémité supérieure des fils. C) CV à  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  du nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PPEG3}$  montrant une forte instabilité au cyclage sur son plateau pseudocapacitif. D) Effet de vitesse sur le nanocomposite en CV.

Cette mauvaise homogénéité du dépôt va avoir des conséquences lors du cyclage (**Figure II.8.C,D**), menant à la formation d'un film avec une forte instabilité électrochimique et un signal limité. L'augmentation du grammage en polymère déposé par drop-cast n'améliore pas cette cohésion et de par son fort caractère auto-structurant, les copolymères bloc vont avoir tendance à se regrouper sur

eux-mêmes et former des blocs massifs de polymère de plus en plus épais par-dessus les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ . Il convient donc de trouver une mise en forme plus adaptée :

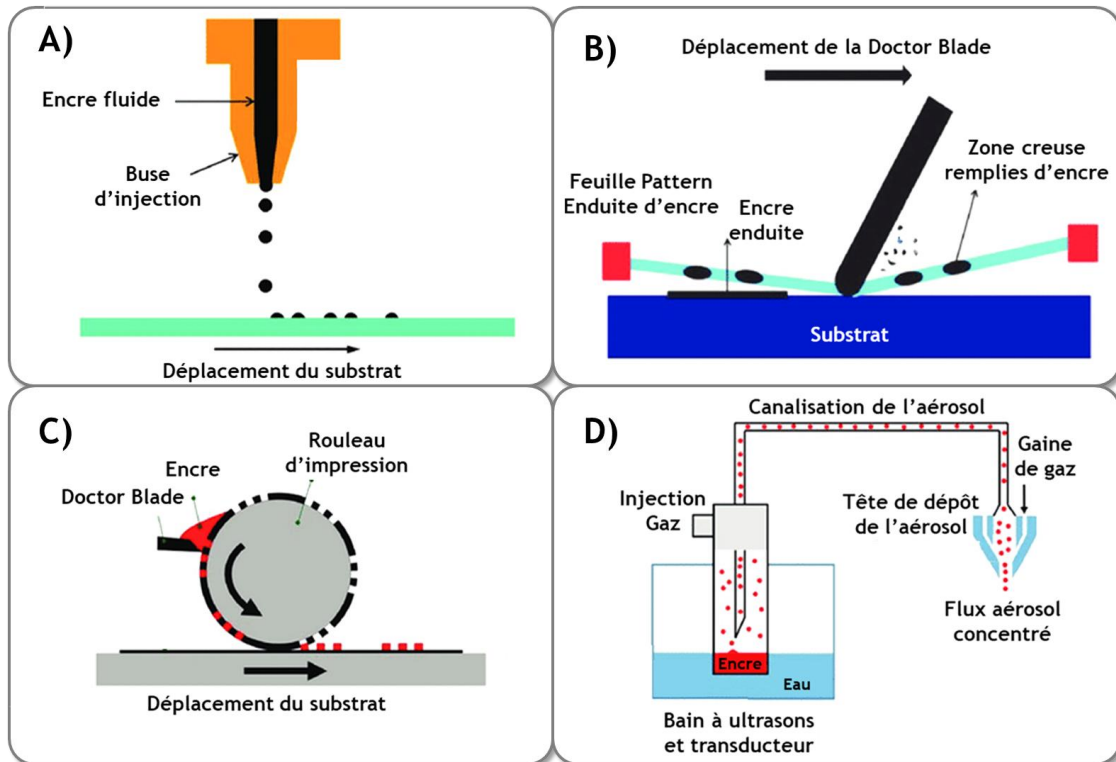
- Par le contrôle de la morphologie des fils et de leur surface pour favoriser le dépôt du polymère.
- Par la modification chimique du polymère pour améliorer sa mouillabilité.
- Par le changement de la technique de mise en forme pour obtenir un nanocomposite homogène avec une bonne dispersion des  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  dans la matrice polymère.

### III. Nanocomposite et formulations d'encres

#### III.A. $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ & copolymère bloc pour l'enduction d'encres

##### III.A.1. Formulation des encres et techniques de dépôts

Afin de maximiser l'affinité entre le copolymère bloc et les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ , il a été envisagé d'aborder une autre technique de mise en forme de ce nanocomposite. Plutôt que de passer dans un assemblage étape par étape, en passant par le drop-cast qui immobilisait le polymère en surface du tapis de SiNWs, il a été envisagé d'isoler les éléments du nanocomposite distinctement et de les assembler en solution dans un second temps. Cela mène à la formulation d'une encre conductrice déposable sur un substrat. La technologie des encres est bien développée (**Figure II.9**) dans le milieu des batteries avec des encres déposées par des techniques roll to roll sur de longues bandes de collecteur de courant au travers des procédés industriels de fabrication d'électrodes [8]. Ces encres pour batteries sont composées d'un matériau actif (matériau carboné), d'un liant polymère (PTFE, PVDF...) et d'un solvant agissant tel un activateur du liant polymère ainsi que de fluidifiant pour obtenir la viscosité de l'encre adéquate aux buses d'injection de l'encre.



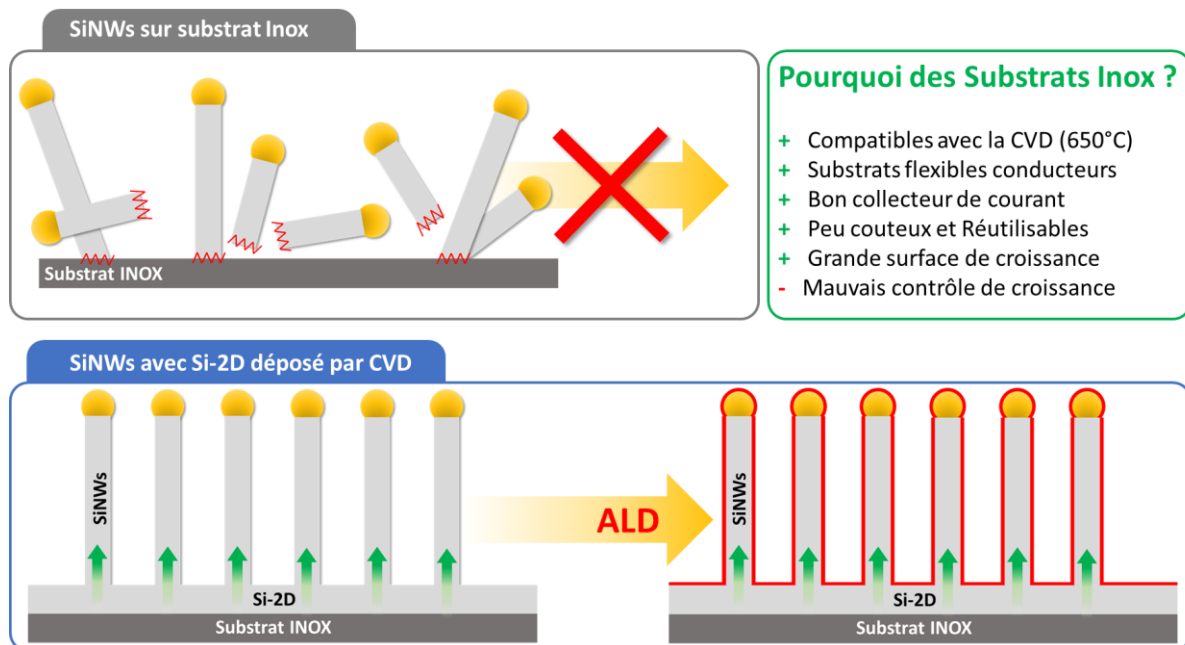
**Figure II.9 :** Différents modèles de mise en forme d'encre utilisés pour les électrodes de batteries. **A)** Impression par jet d'encre avec un contrôle du spray piézoélectrique ou thermoélectrique pour impression de motifs. **B)** Impression par screening avec un film prétraité avec le motif à transposer sur le substrat. **C)** Impression en roll to roll avec les motifs intégrés directement dans la géométrie du rouleau appliquant l'encre. **D)** Impression par jet d'encre aérosol avec un contrôle du dépôt grâce à la pression fournie dans le système. Figure adaptée de [9].

Sur le même principe, la fabrication d'une encre pour pseudo-supercondensateur a été envisagée. Cependant, la proportion entre les différents matériaux (Actif/liant polymère/additif) habituellement optimisée selon le ratio (85/10/5) va différer dans notre cas. Si on considère le matériau actif solide comme étant représenté par les  $Al_3@SiNWs$ , alors son pourcentage massique n'en sera que minime en comparaison avec celui du polymère ajouté. A cela s'ajoute le fait que, ce qui peut être considéré comme liant polymère, participe également à la capacité totale du système en plus de favoriser la cohésion des  $Al_3@SiNWs$ . Si on se réfère à la quantité de polymère PEDOT:PSS déposée par drop cast pour former un nanocomposite avec les nanofils, la proportion entre PCE et  $Al_3@SiNWs$  est estimé à environ 95/5 en masse [10]. L'objectif est d'augmenter légèrement cette proportion pour atteindre les 80/20 afin d'améliorer la cohésion mécanique du film grâce aux  $Al_3@SiNWs$  et assurer son intégrité une fois enduit. Il s'agit également de mettre en avant leur apport dans la stabilité électrochimique au détriment de la capacité apportée par le polymère, mais aussi de favoriser les chemins de conduction à travers la matrice polymère et palier à l'absence de contact électrique direct avec le collecteur de courant. De telles dispersions de nanofils de dimensions similaires ont déjà été mises en œuvre par Liu et al [11] pour la formulation et l'enduction de films par technique d'injection sans risquer la formation de clusters obturant le système.

### III.A.2. Production de SiNWs à plus large échelle, adaptation de la CVD

Malgré leur grande surface spécifique, la masse totale des SiNWs crûs épitaixialement par CVD sur un wafer silicium est faible face à la quantité de polymère déposé. Cette épitaxie Si-Si ajoute un problème

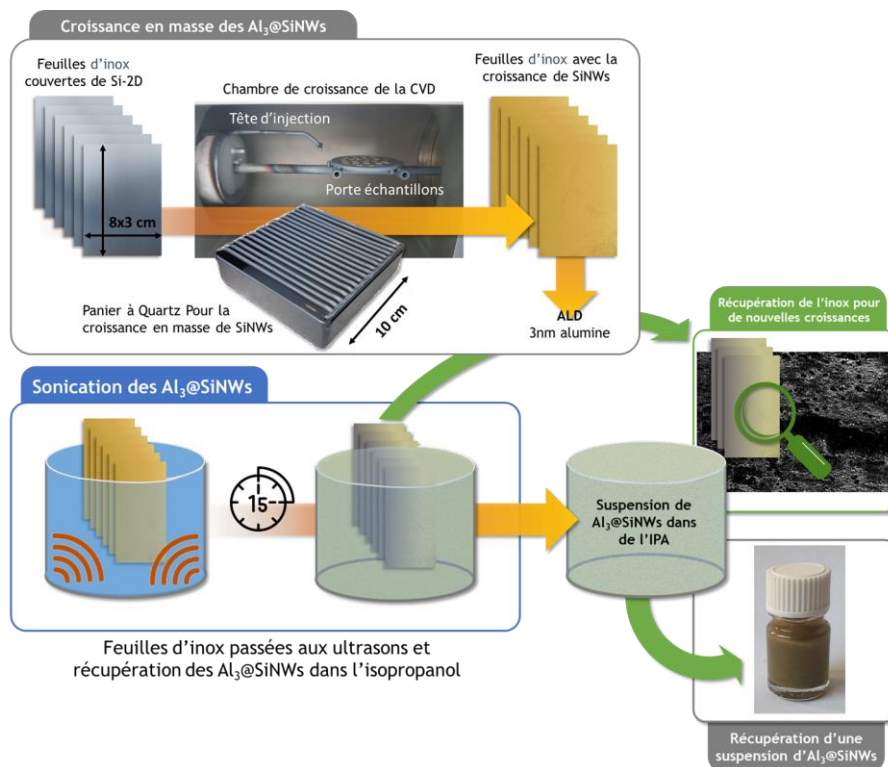
à la collecte des SiNWs qui possèdent une forte cohésion avec le substrat et demandent des contraintes mécaniques importantes pour être détachés, souvent au détriment de leur intégrité. Etant donné la faible masse de SiNWs obtenue par  $\text{cm}^2$  de wafer, il a fallu transposer la technique de croissance CVD vers un mode de croissance de SiNWs en masse et pour obtenir des quantités de fils plus importantes afin de les intégrer aux formulations d'encre. Pour franchir ce cap de production en quantité de SiNWs le réacteur CVD a été équipé d'un nouveau panier de croissance capable d'accueillir une vingtaine de substrats spécifiques pour la croissance de SiNWs en masse. Ces substrats sont une série de feuilles d'acier inoxydable placées verticalement dans le panier adapté. Le choix de l'inox a été favorisé pour sa stabilité thermique, sa faible réactivité de surface et sa compatibilité avec le procédé de croissance CVD. Préalablement à la croissance des SiNWs, le dépôt d'un film de silicium-2D (Si-2D) fortement dopé de 100 nm est déposé par CVD sur les substrats inox. Cette couche de Si-2D simule la surface d'un silicium initial nécessaire pour un début de croissance et une morphologie des SiNWs mieux contrôlée. En l'absence de cette couche de Si-2D, la croissance ne présente que peu d'adhérence au substrat inox, ce qui est un avantage pour sa récolte, mais un énorme problème pour sa manipulation et particulièrement son passage dans les étapes des procédés successifs et notamment la protection par ALD, dont les vides seraient susceptibles d'arracher des SiNWs du substrat (**Figure II.10**). De tels lots de croissance améliorent le rendement en passant jusqu'à 17 échantillons de  $24 \text{ cm}^2$  à la fois sans demander d'étapes successives de croissances, mais sont limités par les capacités des machines de salle blanches à disposition. Pour cette raison, les substrats inox ne seront passés que six par six dans la CVD pour une surface totale de  $144 \text{ cm}^2$  de dépôt de SiNWs. Cette production en masse d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  permet la production d'encre pour supercondensateurs tout en continuant de mettre à profit le savoir-faire établi autour de la croissance des SiNWs. À cela s'ajoute l'intérêt nouveau de pouvoir déposer du Si-2D sur des substrats pour améliorer la croissance des SiNWs, ouvrant la porte à de nouvelles possibilités de croissance sur substrats flexibles qui seront détaillés dans le troisième chapitre.



**Figure II.10** : Croissance de SiNWs sur substrats inox pour produire des nanofils en masse. L'outil CVD permet d'adapter ces substrats grâce à un dépôt préliminaire de Si-2D qui favorise la croissance des SiNWs. Cette adhésion des nanofils les rend compatibles avec les procédés de salle blanche utilisés (ALD).

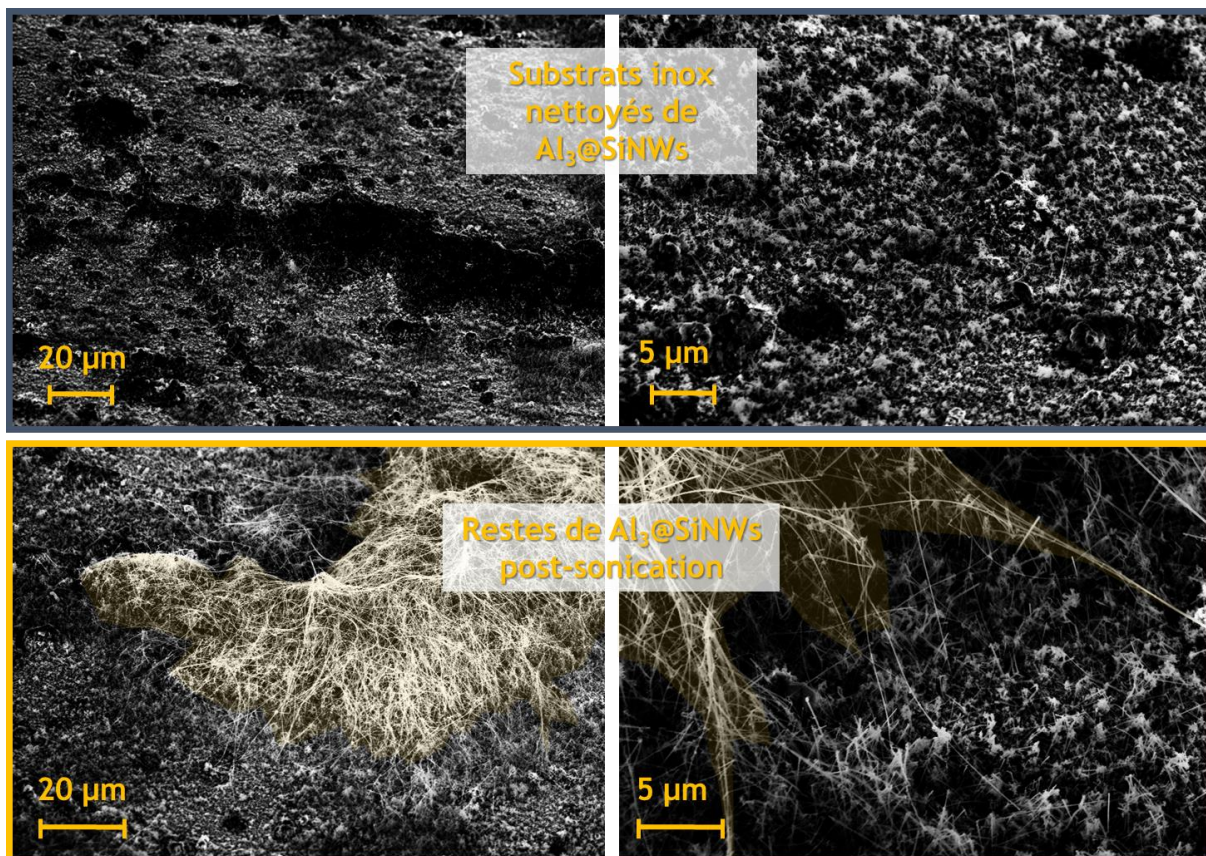
### III.A.3. Récupération des nanofils par bain à ultrasons

Une fois ces nouvelles croissances achevées et les SiNWs protégés par alumine, les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sur substrat inox peuvent être retirés de leur support de croissance afin de les récolter et les disperser dans une solution qui servira de base à notre encre pour les enductions. Le schéma de récolte des fils se base sur leur nouvelle compatibilité avec les milieux aqueux et leur protection face aux milieux oxydants grâce à leur couche d'alumine. Ainsi, les substrats sont tous immergés dans un bain d'alcool isopropylique (IPA) dans lequel ils sont passés dans un bain à ultrason. La sonification intense sur une courte période détache la quasi-totalité des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  des substrats inox (**Figure II.11**). Les fils sont récupérés et le bain de récupération évaporé jusqu'à atteindre un volume de 50 ml dans lequel la suspension sera stockée et maintenue avant de passer à la formulation d'encres.



**Figure II.11 :** Procédé de croissance en masse des nanofils de silicium avec l'intégration du nouveau panier à quartz pour de plus grands échantillons (ici substrats inox, compatibles avec la suite du procédé de protection des SiNWs). Puis procédé de récupération des nanofils crus par sonication des substrats précédents pour l'obtention d'une suspension d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  dans de l'isopropanol. Il est ensuite possible après nettoyage de réutiliser les substrats initialement utilisés pour de nouvelles croissances en y redéposant un catalyseur.

Les observations MEB confirment l'efficacité de la technique de récupération des SiNWs avec une absence quasi-totale de fils restants en surface des substrats inox, ne laissant que quelques aspérités de surfaces liées à la croissance (**Figure II.12**). Une fois débarrassés des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  les substrats inox peuvent alors être nettoyés, séchés et retourner dans la boucle de procédés de croissance des SiNWs. Ceci est possible car la base de Si-2D se maintient accrochée et qu'il ne reste de la croissance, que le silicium massif présent à la base des SiNWs précédemment crus. Bien que les substrats inox soient bien moins coûteux que le wafer de silicium standard, il est intéressant d'envisager la réutilisation des substrats de croissance que ce soit par sonication ou par pelage des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et proposer de nouvelles solutions pour la réinsertion de ses substrats de croissance dans la boucle de production. Cette technique récupère pour chaque lot de six substrats inox jusqu'à une cinquantaine de milligrammes d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ .



**Figure II.12** : Substrats inox en fin de cycle de récupération des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . La couche de silicium Si-2D massive est retrouvée en surface puis les nucléi de silicium massif liés à la croissance des SiNWs. La sonication enlève la grande majorité des fils (images du haut) et ne laisse que quelques zones recluses présentant des nanofils (images du bas).

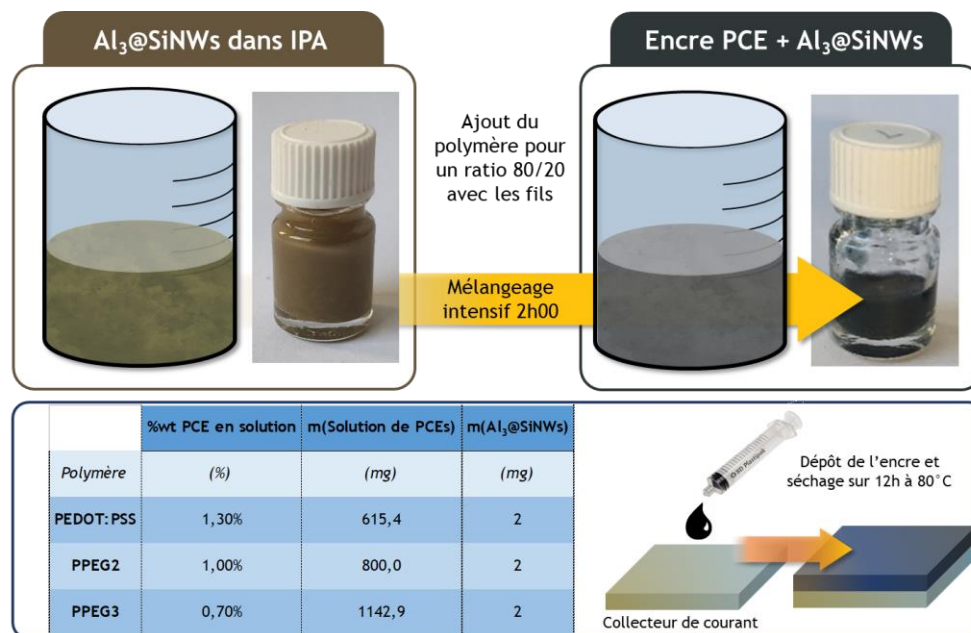
### III.B. Formulations d'encres à base de copolymères-bloc

Cette partie est consacrée à la formulation d'une encre à base des différents polymères étudiés précédemment afin de comparer l'effet de la mise en forme sur la cyclabilité ainsi que sur les interactions possibles entre la matrice polymère et les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Grâce à leur nouveau mode de croissance en quantité, les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  récupérés vont pouvoir être mélangés à une base polymère pour former un nanocomposite qui sera déposé sur un collecteur de courant pour des caractérisations électrochimiques.

#### III.B.1. Formulation et dispersion d'encres à base de SiNWs

La fabrication d'une encre à base de matériaux pré-dispersés en solution doit être soumise à des contrôles en grammage et en proportion de chacun de ses constituants afin de lui conférer une facilité de mise en forme, ainsi qu'une bonne tenue mécanique une fois déposée. L'épaisseur finale du matériau actif est directement liée à la diffusion des ions et donc de la réactivité électrochimique de l'électrode : une électrode qui double d'épaisseur, de par l'augmentation de son grammage, augmentera inévitablement sa durée de charge par un facteur 4 pour une même porosité. Le contrôle du grammage des électrodes nanocomposites à base de PCEs et  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  a été estimé pour ne pas dépasser les  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , le taux maximum recommandé pour l'enduction d'encre pour batterie étant limité à  $30 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  [12]. Avec un ratio PCEs/ $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  à 80/20%, la composition finale des encres formulées

sont décrites ci-dessous (**Figure II.13**). Une fois les composants ajoutés les uns aux autres, le surplus de solvant est évaporé jusqu'à obtenir un mélange contenant entre 50 et 65% de matériaux solides dans l'encre, proportions recommandées pour une encre déposée par enduction [13].



**Figure II.13** : Préparation du mélange pour la base de l'encre Al<sub>3</sub>@SiNWs et des différents polymères (PEDOT:PSS, PPEG2 et PPEG3) à partir des solutions initiales commerciales pour un grammage final de 10 mg.cm<sup>-2</sup>

### III.B.2. Morphologie des dépôts d'encres nanocomposites

De telles préparations à base des polymères sont enduites sur différents types de collecteurs afin de favoriser l'adhésion de l'encre sur son substrat. Sont ainsi utilisés comme substrats les carrés de silicium fortement dopés utilisés pour les croissances. Une fois séchés, les dépôts sont observés par MEB afin de déterminer si l'encre a bien un aspect filmogène lors de son enduction, et également en profondeur pour voir l'organisation du nanocomposite. Les premiers résultats montrent que dans le cas de chacun des substrats, les encres se maintiennent difficilement et se pèlent de leur support, formant ainsi des copeaux de nanocomposite, peu utilisables pour une caractérisation électrochimique et leur immersion dans un électrolyte. Bien que la tenue de l'ensemble du film soit insuffisante, les observations au MEB montrent l'organisation du nanocomposite afin d'évaluer l'affinité entre la matrice PCE et les renforts de Al<sub>3</sub>@SiNWs :

- Les dépôts nanocomposites à base de copolymères dibloc PPEG2 (**Figure II.14 A,B**) forment un film régulier de 7 μm d'épaisseur sur toute la surface du substrat, avec une répartition homogène des Al<sub>3</sub>@SiNWs dans la matrice dans toutes les directions possibles, permettant ainsi une cohésion de l'ensemble en trois dimensions. Le recouvrement des fils par le copolymère n'est pas complet et laisse apparaître le corps des nanofils par endroits. L'ensemble forme une matrice organique fortement poreuse architecturée par les Al<sub>3</sub>@SiNWs. L'état de nanocomposite est atteint grâce à l'association de ce copolymère PPEG2 et des nanofils de silicium grâce à cette technique de mise en forme.
- Les dépôts nanocomposites à base de copolymère tribloc PPEG3 (**Figure II.14.C,D**) ne montrent pas la même consistance finale entre matrice polymère et nanostructures de silicium. La dispersion de ces derniers est beaucoup moins régulière et tend à former des clusters de fils agglomérés exempts de traces de copolymères. La matrice semble beaucoup plus compacte et

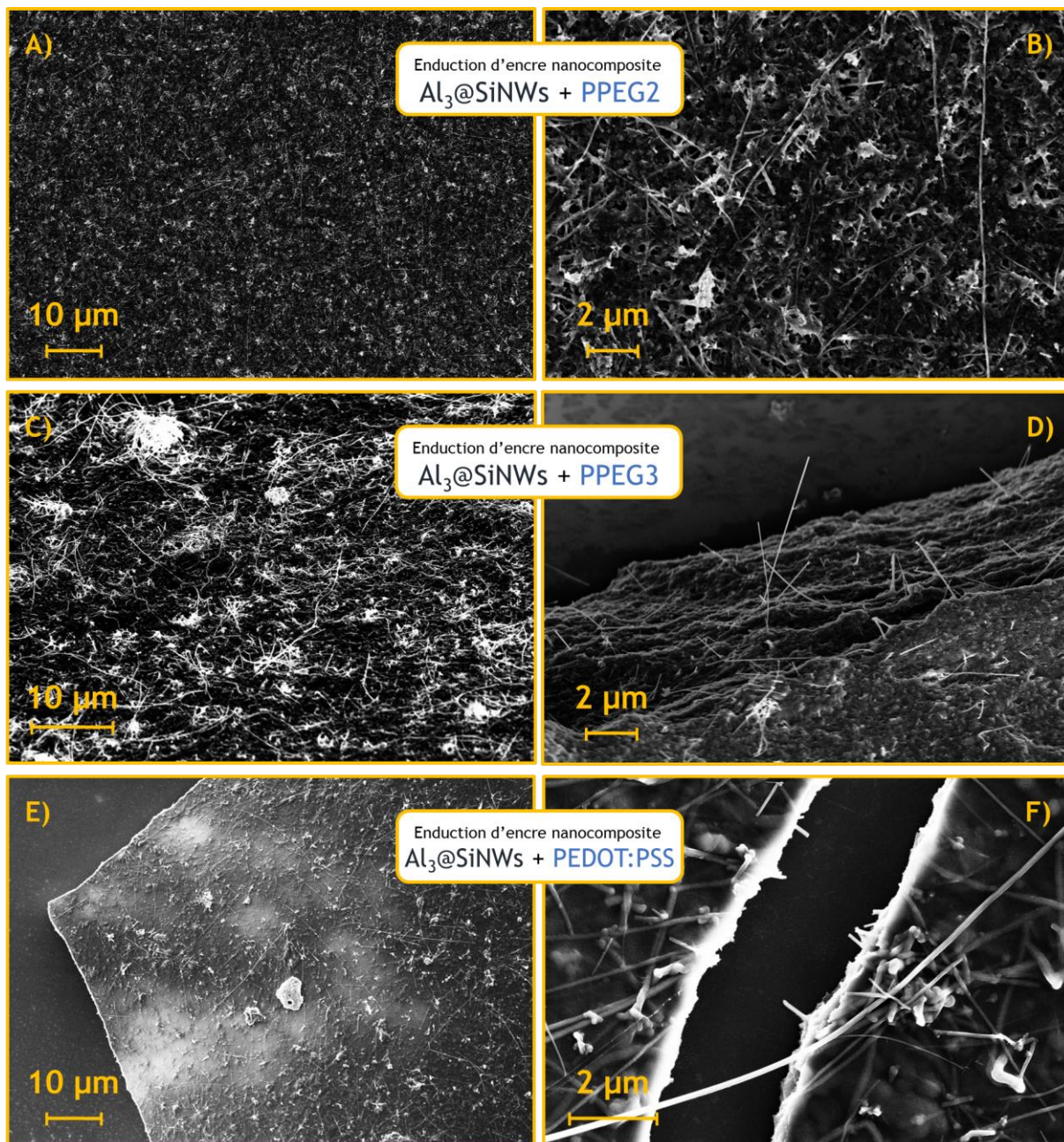
impénétrable par les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ , formant un matériau très hétérogène ayant peu d'affinité pour son substrat.

- Des dépôts nanocomposites à base de PEDOT:PSS (**Figure II.14 E,F**) ont également été effectués par cette technique et les premiers résultats montrent un dépôt très filmogène de  $1\ \mu\text{m}$  d'épaisseur avec une très bonne dispersion dans l'axe du plan du film. Les nanofils ainsi dispersés offrent une bonne cohésion mécanique au film déposé et permettent, après son pelage, d'obtenir des fragments d'électrode autosupportés de quelques mm.

Les dépôts observés montrent une affinités fils-polymère inversement proportionnelle à la longueur de chaînes polymères, permettant au PEDOT:PSS d'obtenir cet aspect filmogène, recherché pour le dépôt d'une encre en film mince. Toutefois, les fonctions PEG des copolymères créent une certaine porosité au sein du composite, qui a son importance dès lors qu'il s'agit de l'utiliser dans un électrolyte pour des applications supercondensateur, dont les performances sont directement liées aux grandes surfaces spécifiques des matériaux d'électrodes. Chacun de ces nanocomposites dispose d'une morphologie qui est propre à sa composition de chaîne et est compatible avec un tel procédé d'intégration des  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ .

Les dépôts contenant chacun un type de polymère ont ensuite été soumis aux caractérisations électrochimiques similaires à celles des dépôts par drop cast. Mais l'adhésion des films sur le substrat wafer silicium étant faible, le film subit une forte délamination dans l'électrolyte de test. L'utilisation de substrats à la surface plus favorable au dépôt a été envisagée, cela pour permettre un meilleur contact avec l'encre et de caractériser l'ensemble électrochimiquement.





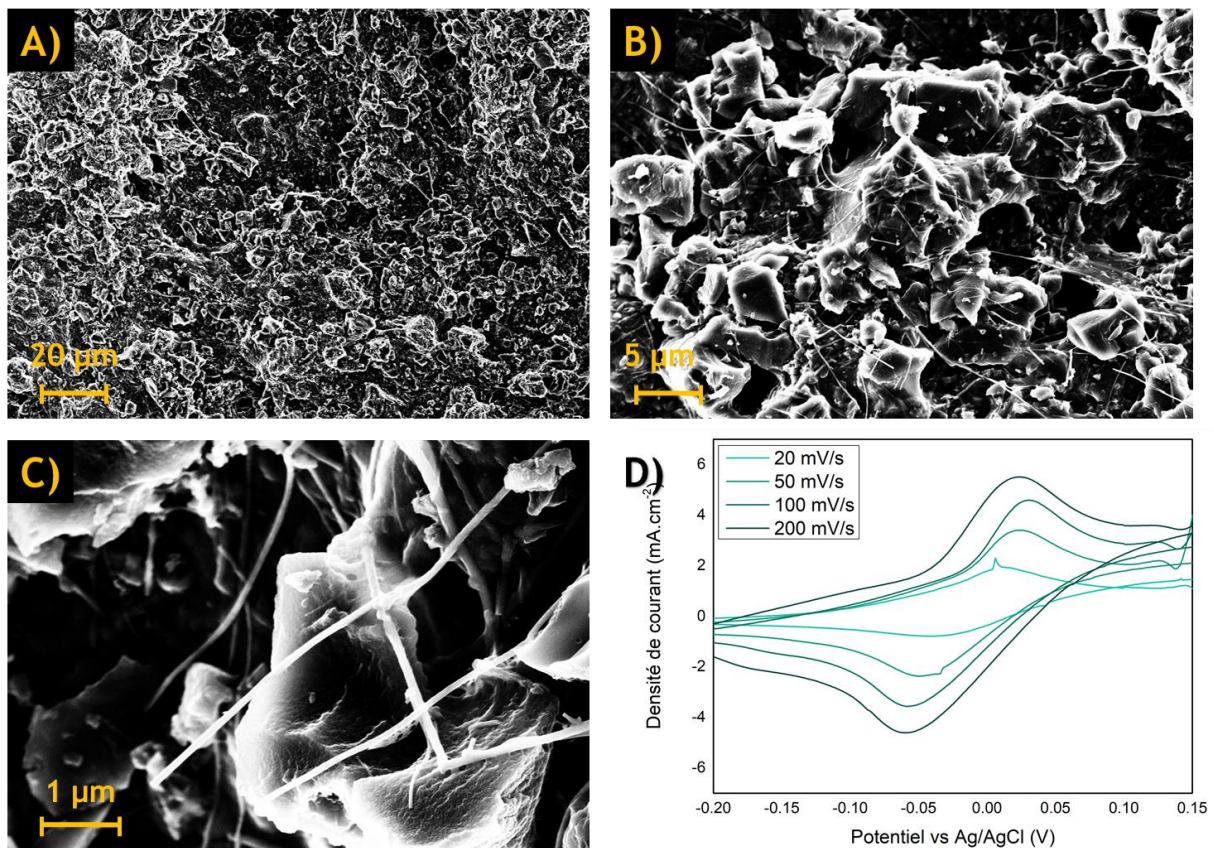
**Figure II.14 :** Images MEB des dépôts d'encres nanocomposites après homogénéisation et séchage. **A)** et **B)** Nanocomposite PPEG2 avec une bonne répartition des  $Al_3@SiNWs$  et une forte porosité. **C)** et **D)** Nanocomposite PPEG3 restant réfractaire à l'incorporation de fils dans la matrice. **E)** et **F)** Nanocomposite PEDOT:PSS avec l'aspect très filmogène apporté par le polymère pour un film mince avec une répartition horizontale aléatoire des  $Al_3@SiNWs$ .

### III.B.3 Dépôt d'encres nanocomposites sur substrats carbonés

Dans le cas d'encres, la nanostructuration et l'organisation de chemins de conduction électronique entre substrat et nanofils ont été sacrifiées au profit de l'interaction entre les fils et la matrice polymère pour disposer d'une solution facilement déposable. Etant donné ce nouveau réarrangement, la composante purement capacitive du système sera donc substituée par le phénomène de stockage pseudocapacitif des charges grâce à la contribution de la matrice polymère. Afin d'utiliser de nouveaux substrats plus adaptés à l'adhésion d'une encre nanocomposite, des électrodes de supercondensateur à

base de matériaux carboné YP50 (avec une porosité développant  $50 \text{ m}^2$  par gramme de produit) ont été mises à disposition. Ces particules d'YP50 offrent une bonne surface d'accroche pour un polymère, mais disposent également d'une grande contribution purement capacitive lors du cyclage électrochimique. Tandis que les wafers silicium utilisés précédemment n'avaient presque pas d'impact sur la réponse électrochimique, les électrodes d'YP50 auront une signature capacitive EDLC au-delà de celle des quelques mg de PEDOT:PSS déposés. Afin de distinguer la composante pseudocapacitif du purement capacitif, des vitesses de balayage lentes sont recommandées si la réponse recherchée provient d'un matériau avec un mécanisme de stockage faradique (ou ici pseudocapacitif).

La cohésion du matériau est plus importante que dans le cas de simples collecteurs de courant lisses (**Figure II.15, A, B et C**). Dans le mélange, le film de PEDOT:PSS enveloppe les particules d'YP50 de façon bien filmogène. Les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  récupérés précédemment sont également bien dispersés au sein du film et forment ainsi un réseau de SiNWs qui vient s'empreindre sur les particules de carbone. La réponse électrochimique de l'ensemble est décuplée par la contribution capacitive du support de carbone fortement conducteur électronique et à grande surface spécifique (**Figure II.15,D**), avec des capacités deux à trois fois supérieures que celles obtenues par simple drop-cast d'encre  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ +PEDOT:PSS. La réponse électrochimique du polymère et son pic d'oxydation entre  $-0,05$  et  $0,05 \text{ V}$  vs Ag/AgCl peuvent être isolées sur les courbes en CVs. Toutefois, la contribution en capacité liée au polymère est relativement faible comparativement à celle issue du support YP50.



**Figure II.15 :** Formulation d'encre  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ +PEDOT:PSS mêlée à des particules de carbone YP50 afin d'obtenir une encre avec une meilleure tenue mécanique de l'ensemble. On retrouve aux différentes échelles **A)** les grains de carbone, **B)** les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  dispersés en grille, **C)** le polymère recouvrant fils et particules pour former un nanocomposite. **D)** La réponse en CV montre un pic correspondant au dopage et dédopage du polymère à un potentiel bien précis.

Le dépôt de l'encre composite affiche la signature électrochimique du PEDOT:PSS. Cependant, elle est amoindrie et peu exploitable sur le long terme car sa stabilité électrochimique reste malgré tout faible et la qualité du signal se dégrade après une vingtaine de cycles dans un électrolyte aqueux. De plus, la problématique initiale et la dissonance de formuler un nanocomposite à partir des SiNWs protégés qui voit sa performance tirée de matériaux classiques, n'apportant au final que peu de nouveauté aux systèmes classiques. Toutefois, l'idée de conserver des supports carbonés comme nouvelle interface flexible restera dans le projet et sera réutilisée plus tard dans le chapitre 4.

## Conclusion :

Ce travail associe nanofils de silicium protégés par 3 nm d'alumine à une matrice polymère conducteur électronique via différents types de formulations. L'obtention d'un nanocomposite utilisant les propriétés électrochimiques et mécaniques des nanofils couplés à l'apport pseudocapacitif du PCE est possible et encouragée par les premiers résultats obtenus, mais la mise en forme du nanocomposite reste à améliorer. Les copolymères conducteurs utilisés disposent d'une bien meilleure conductivité électronique que le PEDOT:PSS et leurs propriétés structurantes montrent leurs possibilités lorsqu'ils sont bien répartis sur les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ . Les capacités obtenues avoisinent celles délivrées par le nanocomposite avec PEDOT:PSS mais leur cyclabilité électrochimique reste fortement limitée, avec une rétention de capacité s'effondrant rapidement. L'homogénéité du dépôt reste finalement à améliorer ainsi que la technique de mise en forme afin d'architecturer efficacement les éléments du nanocomposite.

L'ajout de copolymères-bloc sur des substrats à forte contrainte géométrique et leur dépôt par voie chimique n'est donc pas forcément le procédé le plus adapté au système à base de nanofils. Ainsi l'optimisation du composite et son homogénéisation doivent passer par une nouvelle technique de mise en forme avec la mise en place de croissances de SiNWs en masse qui augmentent drastiquement la quantité de SiNWs obtenus. L'utilisation de substrats inox et la modification de leur surface par CVD avec la croissance d'une couche de Si-2D ouvre également de nouvelles possibilités d'intégrations des SiNWs sur de supports de croissances compatibles avec le procédé CVD.

La formulation d'encres mêlant  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  et PCEs apporte au nanocomposite une nouvelle technique de mise en forme innovante. Celle-ci permet le transfert de la technologie initialement dépendante de son substrat de silicium rigide vers de nouveaux substrats à forte surface spécifique, potentiellement flexibles.

Toutefois, les copolymères-bloc ne présentent pas les propriétés morphologiques adéquates pour la création d'un composite homogène avec les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  produits. Leur complexité et leurs longues chaînes viennent limiter la qualité des dépôts par drop cast. C'est pour cela, qu'un nouveau type de formulation de nanocomposite est envisagé. Celui-ci utilisera des monomères dérivés de l'EDOT pour un meilleur dépôt sur la surface spécifique des  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ , ainsi qu'une technique de mise en forme toujours en voie aqueuse : l'électropolymérisation.

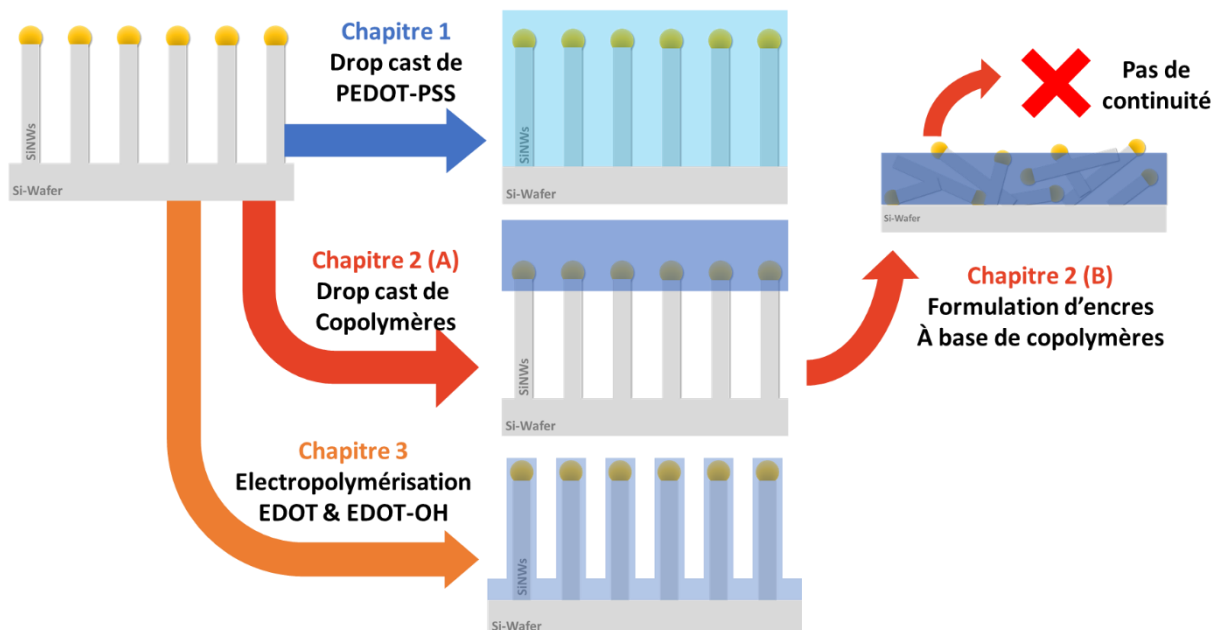
## Références

1. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Sadki, S. One Step Deposition of PEDOT–PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 436–447, doi:10.1021/acsaem.8b01470.
2. Loewe, R.S.; Khersonsky, S.M.; McCullough, R.D. A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-Alkylthiophenes) Using Grignard Metathesis. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 250–253, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:3<250::AID-ADMA250>3.0.CO;2-J.
3. Loewe, R.S.; Ewbank, P.C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R.D. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-Alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324–4333, doi:10.1021/ma001677+.
4. Manolikakes, G.; Knochel, P. Radical Catalysis of Kumada Cross-Coupling Reactions Using Functionalized Grignard Reagents. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 205–209, doi:10.1002/anie.200803730.
5. Bates, F.S.; Fredrickson, G.H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525–557, doi:10.1146/annurev.pc.41.100190.002521.
6. Müller, M.; Sun, D.-W. Process-Directed Self-Assembly of Block Copolymers: A Computer Simulation Study. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 194101, doi:10.1088/0953-8984/27/19/194101.
7. Knoll, A.; Horvat, A.; Lyakhova, K.S.; Krausch, G.; Sevink, G.J.A.; Zvelindovsky, A.V.; Magerle, R. Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 035501, doi:10.1103/PhysRevLett.89.035501.
8. Liang, J.; Jiang, C.; Wu, W. Printed Flexible Supercapacitor: Ink Formulation, Printable Electrode Materials and Applications. *Applied Physics Reviews* **2021**, *8*, 021319, doi:10.1063/5.0048446.
9. Chu, Y.; Qian, C.; Chahal, P.; Cao, C. Printed Diodes: Materials Processing, Fabrication, and Applications. *Advanced Science* **2019**, *6*, 1801653, doi:10.1002/advs.201801653.
10. Landi, G.; La Notte, L.; Palma, A.L.; Sorrentino, A.; Maglione, M.G.; Puglisi, G. A Comparative Evaluation of Sustainable Binders for Environmentally Friendly Carbon-Based Supercapacitors. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 46, doi:10.3390/nano12010046.
11. Liu, C.; Zhang, X.; Shan, J.; Li, Z.; Guo, X.; Zhao, X.; Yang, H. Large-Scale Preparation of Silver Nanowire-Based Flexible Transparent Film Heaters by Slot-Die Coating. *Materials* **2022**, *15*, 2634, doi:10.3390/ma15072634.
12. La formulation des électrodes composites des batteries Li-ion : un enjeu technologique majeur - p36 - N°464 - L'Actualité Chimique, le journal de la SCF Available online: <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/la-formulation-des-electrodes-composites-des-batteries-li-ion-un-enjeu-technologique-majeur-p36-n464/> (accessed on 17 October 2022).
13. Ouyang, L.; Wu, Z.; Wang, J.; Qi, X.; Li, Q.; Wang, J.; Lu, S. The Effect of Solid Content on the Rheological Properties and Microstructures of a Li-Ion Battery Cathode Slurry. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 19360–19370, doi:10.1039/D0RA02651D.

## Chapitre 3 :

# Dépôt de PEDOT-OH par voie électrochimique sur nanostructures de silicium modifiées

Des copolymères blocs ont été déposés par drop-cast pour élaborer de nouveaux nanocomposites. Le drop-cast est une technique simple d'utilisation mais ne permet pas un bon contrôle de la couche de polymère déposée. Les électrodes précédemment élaborées ont présenté des stabilités électrochimiques peu compatibles avec l'application visée. Pour répondre à cette limitation, le dépôt de films minces de polymères par électropolymérisation est étudié. L'électropolymérisation offre un meilleur contrôle sur l'homogénéité du dépôt de polymères élaboré sur les nanostructures. Un second objectif est d'électropolymériser des dérivés d'EDOT en milieu aqueux. Les monomères utilisés pour l'électropolymérisation sont insolubles en électrolyte aqueux. Pour réaliser ces nouveaux dépôts, différents tensioactifs seront considérés pour travailler en milieu micellaire. Le comportement des nanocomposites sera caractérisé morphologiquement et électrochimiquement, afin de cerner les potentielles limites du procédé d'électropolymérisation sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ .



# Sommaire

<b>CHAPITRE 3 : DEPOT DE PEDOT-OH PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE SUR NANOSTRUCTURES SILICIUM MODIFIEES.....</b>	<b>93</b>
I. ELECTROPOLYMERISATION EN MILIEUX MICELLAIRES .....	93
I.A. Définition des milieux micellaires .....	93
I.B. Choix des tensioactifs pour l'électropolymérisation .....	94
II. ELECTROPOLYMERISATION D'EDOT-OH EN MILIEU MICELLAIRE .....	95
II.A) Mode opératoire de l'électropolymérisation.....	95
II.B. Effet du tensioactif sur l'électropolymérisation d'EDOT-OH.....	96
III. MORPHOLOGIE DES FILMS D'EDOT-OH OBTENUS PAR ELECTROPOLYMERISATION EN MILIEU MICELLAIRE	97
III.A. Observations MEB pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH en milieu SDS .....	97
III.B. Etude EDX d'un film de PEDOT-OH déposé en électrolyte SDS sur Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	99
III.C. Electrolyte SDBS pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH .....	101
IV. PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DU NANOCOMPOSITE Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT-OH .....	102
IV.A. Caractérisation électrochimique des électrodes nanocomposites (SDS et SDBS) ..	102
IV.A.1. Fenêtre d'électroactivité des électrodes Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT-OH .....	102
IV.A.2. Effet de la vitesse de balayage sur les films PEDOT-OH électropolymérisés.....	103
IV.A.3. Spectroscopie d'impédance sur le nanocomposite Al <sub>3</sub> @SiNWs+PEDOT-OH .....	107
IV.B. Caractérisation des électrodes nanocomposites au sein d'un système symétrique .....	108
IV.B.1. Mise en place du système et cyclage galvanostatique .....	108
IV.B.2. Etude en vieillissement d'Al <sub>3</sub> @SiNWs + PEDOT-OH (SDS) .....	110
V. PERSPECTIVES POUR L'ELECTROPOLYMERISATION DE DERIVES DE PEDOT SUR SUBSTRATS FLEXIBLES .....	111
<b>CONCLUSION :</b> .....	<b>112</b>
<b>RÉFÉRENCES</b> .....	<b>113</b>

# Chapitre 3 : Dépôt de PEDOT-OH par voie électrochimique sur nanostructures silicium modifiées

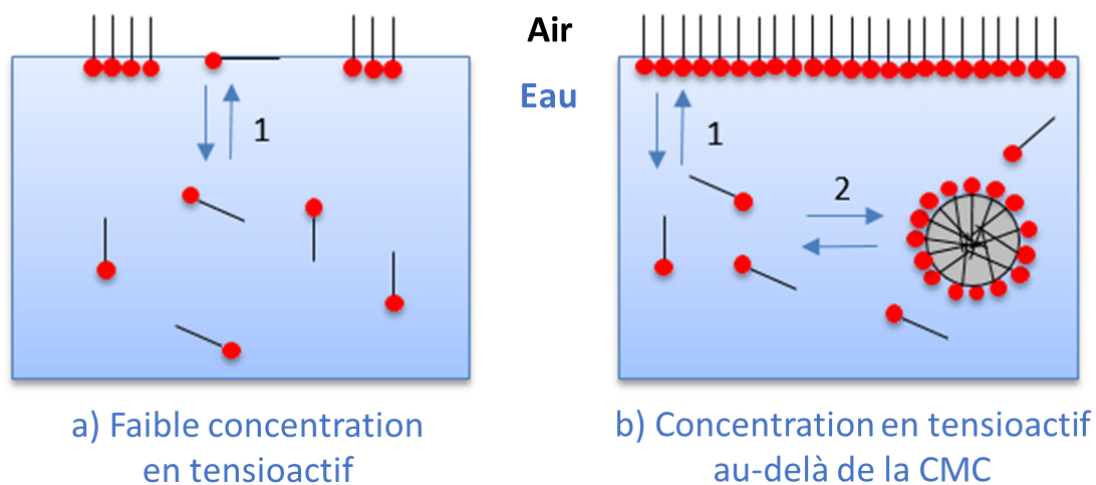
## I. Electropolymérisation en milieux micellaires

### I.A. Définition des milieux micellaires

Tout en restant dans un milieu aqueux, grâce à la couche d'alumine, le dépôt de monomères d'EDOT-OH sur  $Al_3@SiNWs$  fait face à une première difficulté liée à l'insolubilité du monomère dans le milieu aqueux. Cependant, il est possible d'utiliser un électrolyte contenant des tensioactifs afin d'améliorer cette solubilité du monomère et effectuer son électropolymérisation.

Les tensioactifs sont des molécules indispensables pour des élaborations de films polymères. En effet, la spécificité des tensioactifs réside dans leur dualité car ils disposent à la fois d'une longue chaîne carbonée fortement hydrophobe ainsi qu'une tête polaire hydrophile. L'association de ces deux propriétés au sein d'une seule et même chaîne moléculaire, lui confère de nouvelles propriétés amphiphiles. Cela permet à chacune de ses extrémités d'adopter une conformation spécifique favorisée thermodynamiquement selon le milieu dans lesquelles elles sont exposées. Une molécule amphiphile peut avoir des orientations préférentielles lorsqu'elle est additionnée à un milieu biphasique. Ce réarrangement tend à minimiser l'entropie totale du système et à adopter la conformation la plus stable entre les phases présentes. L'interaction physico-chimique entre les milieux organiques et aqueux est faite par les extrémités de la chaîne moléculaire grâce à leur orientation à l'interface des deux milieux non-miscibles.

Cependant, l'augmentation de la concentration en tensioactifs va, à partir d'un certain seuil, changer la disposition des molécules de tensioactifs dans le milieu. À la concentration micellaire critique (**Figure III.1**), se forment de nouveaux éléments moléculaires auto-assemblés en micelles. Ce réarrangement est guidé par les propriétés lipophiles des chaînes carbonées au sein des tensioactifs, associé aux répulsions électrostatiques entre les différentes têtes ioniques polaires [1,2]. Des micelles peuvent se former pour piéger et déplacer une part de la phase organique à travers la phase aqueuse.

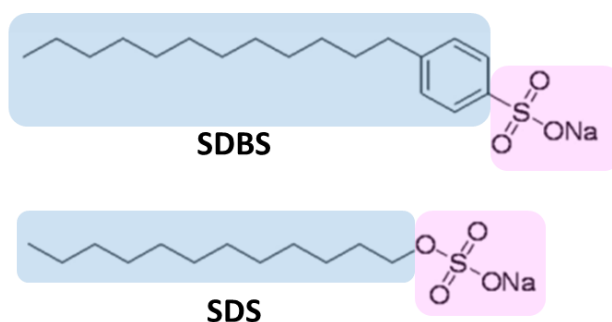


**Figure III.1 :** Effet de la concentration en tensioactif sur la formation des micelles. **A)** la concentration est inférieure à la CMC et les molécules de tensioactif s'orientent de façon aléatoire dans le milieu et sont organisés uniquement à l'interface avec l'air. **B)** la CMC est atteinte et la concentration maximale en tensioactifs est atteinte à l'interface eau/air. Les tensioactifs supplémentaires tendent à se regrouper en micelles



## I.B. Choix des tensioactifs pour l'électropolymérisation

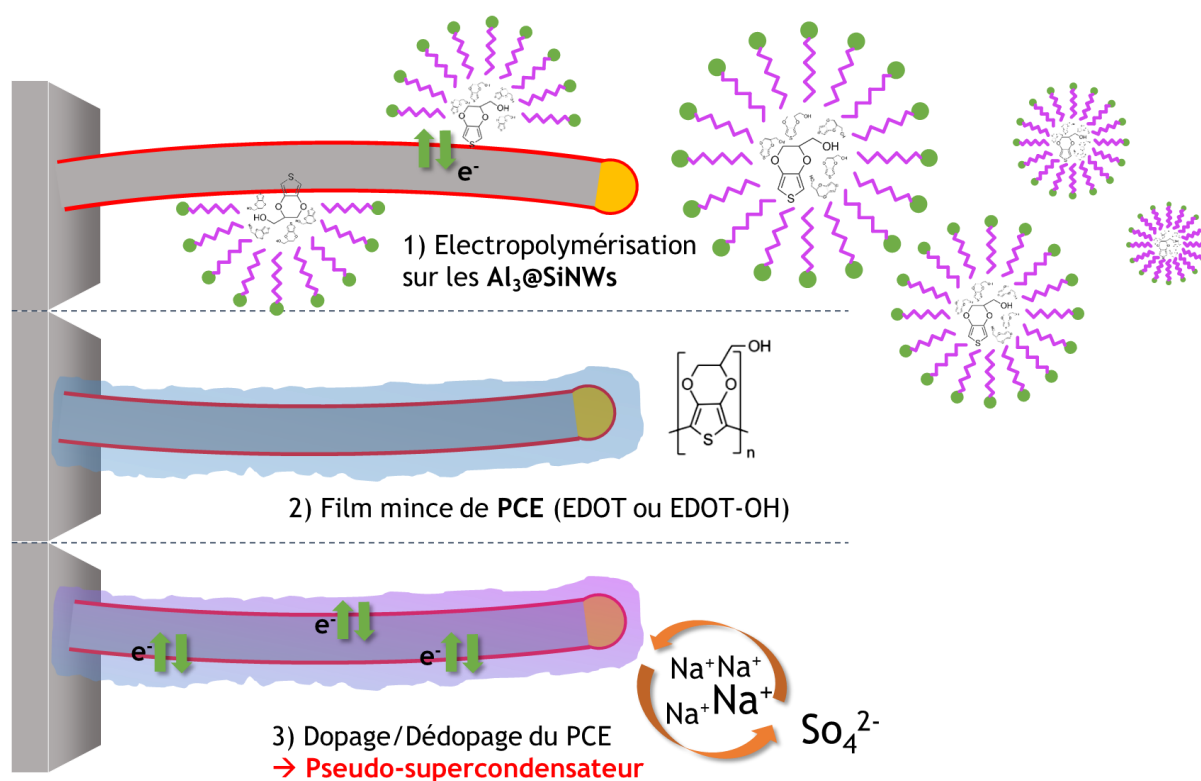
Dans ces travaux, deux tensioactifs anioniques commerciaux sont utilisés (**Figure III.2**) : *i*) le laurylsulfate de sodium (SDS) *ii*) le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). La différence entre ces tensioactifs réside en la présence du cycle benzène au cœur de la chaîne carbonée, menant à un encombrement stérique plus important dans le cas du SDBS et limitant la déformation des micelles formées. La déformation de la micelle au contact du nanofil pour effectuer l'électropolymérisation va donc varier d'un tensioactif à un autre et modifier la morphologie du film polymère obtenu. Le SDS et SDBS ont déjà été utilisés pour des électropolymérisations en milieux aqueux [2–6]. Ce procédé pourrait être utilisé pour électropolymériser les dérivés d'EDOT en présence d'électrodes d' $Al_3@SiNWs$ . Ceci permettrait également d'examiner le transport électronique par effet tunnel au travers de la barrière diélectrique protectrice et la compatibilité des  $Al_3@SiNWs$  avec les dépôts en milieux aqueux.



**Figure III.2** : Tensioactifs utilisés pour effectuer l'électropolymérisation sur d'EDOT-OH sur des électrodes  $Al_3@SiNWs$  en milieu micellaire. Structure du SDBS et du SDS.

L'intérêt de passer par un dépôt électrochimique utilisant une solution micellaire est de contrôler la taille des micelles en jouant sur la concentration du tensioactif [7]. L'utilisation de micelles permet la diffusion des monomères à travers l'enchevêtrement des  $Al_3@SiNWs$  et d'y initier la croissance d'un film de PCE (**Figure III.3**). Les techniques électrochimiques de polymérisation donnent un suivi de la croissance du film polymère dans la longueur de sa chaîne, ainsi que l'évolution de l'épaisseur du film [8,9]. Cette évolution est dépendante des réponses électrochimiques obtenues et des différentes cinétiques de réactions attribuées à chacun de ces mécanismes de croissance et à la diffusion dans l'électrolyte (**Chapitre 1.IV.b**) [10].

L'effet de deux tensioactifs (SDS et SDBS) sera comparé pour la réalisation des électropolymérisations sur les  $Al_3@SiNWs$ . Le film de polymère sera caractérisé morphologiquement par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La réponse électrochimique sera également observée afin d'avoir un aperçu du fonctionnement d'une électrode pseudocapacitive nanocomposite. L'objectif est de conserver la forte surface spécifique conférée par les nanofils de silicium tout en apportant une contribution au stockage pseudocapacitive par l'ajout de PCEs par électropolymérisation. L'obtention d'un film mince de polymère est nécessaire au maintien de la nanostructuration et conserverait la réactivité du système pseudocapacitif. Ce type d'assemblage nanocomposite, faciliterait la compréhension de l'effet de stabilité au cyclage électrochimique apporté par les  $Al_3@SiNWs$  dans un nanocomposite et essayer de reproduire la stabilité apportée au PEDOT:PSS déposé par drop-cast [11].



**Figure III.3 :** Principe de formation d'un nanocomposite par électropolymérisation de PCE (ici EDOT-OH) sur des électrodes  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  en milieu micellaire. L'objectif est de former un film mince de polymère le long des nanostructures pour obtenir un nanocomposite optimisé.

## II. Electropolymérisation d'EDOT-OH en milieu micellaire

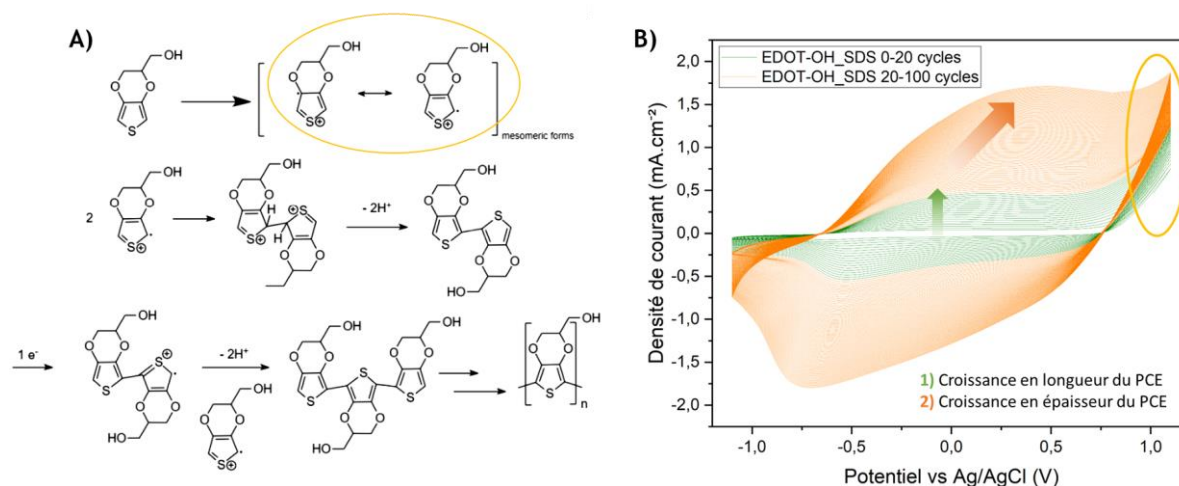
L'électropolymérisation de d'EDOT-OH est effectuée sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  de 50  $\mu\text{m}$  de long, fortement dopés. Tout comme l'oxyde natif de  $\text{SiO}_2$  initialement présent sur les SiNWs, l'alumine déposée possède également un caractère hydrophile et d'une bonne mouillabilité. Elle se prête bien à l'emploi d'un milieu aqueux pour des dépôts électrochimiques. Avec cette possibilité d'utiliser un milieu réactionnel aqueux, deux monomères sont envisagés pour effectuer les dépôts, tout en restant comparables aux travaux précédemment effectués autour des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Les deux monomères utilisés sont le (3,4-éthylènedioxythiophène) (EDOT) et l'hydroxyméthyle (3,4-éthylènedioxythiophène) (EDOT-OH), qui sont des produits commerciaux fournis par la société Sigma Aldrich. Cependant, ces monomères sont hydrophobes, notamment l'EDOT mais l'EDOT-OH est légèrement plus soluble grâce à la présence de cette fonction hydroxyle.

### II.A) Mode opératoire de l'électropolymérisation

L'électropolymérisation s'effectue dans un système à trois électrodes, comportant *i)* une électrode de travail à base du substrat silicium sur lequel sont crûs les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , *ii)* une contre électrode en platine *iii)* une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Le milieu micellaire est composé de 0,01 M de SDS ou 0,01 M de SDBS selon le dépôt effectué, pour une concentration micellaire critique de 8 mM. La solution commerciale de monomère à 0,01 M est ensuite ajoutée. Après agitation vigoureuse sous bullage à l'argon de la solution micellaire et du monomère, 1 mL de solution est injecté dans la cuve

contenant les électrodes. Une voltampérométrie cyclique (CV) est effectuée (**Figure III.4**) de -1,1 V jusqu'à 1,1 V vs Ag/AgCl à 50 mV.s<sup>-1</sup> et le polymère déposé est ensuite observé après 100 cycles d'électropolymérisation. La CV montre le passage du monomère à son état oxydé au-delà de 1,0 V vs Ag/AgCl, ce qui amorce la polymérisation puis sa propagation au fur et à mesure des cycles.

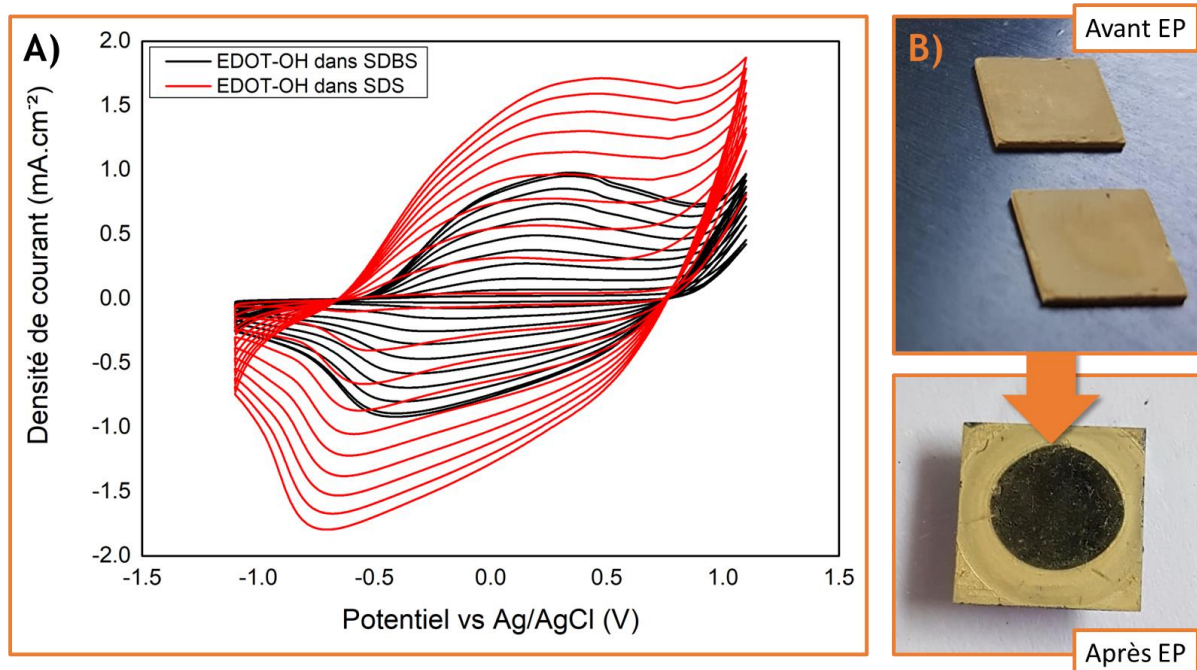
Le pic lié à l'oxydation du monomère (*en jaune*) (**Figure III.4.b**) correspondait à l'initiation de l'électropolymérisation reste présent tout au long du dépôt. On note également l'apparition du dopage du PCE électrodéposé augmentant de cycle en cycle. Le dopage oxydatif du polymère s'effectue autour de 0,2-0,4 V tandis que la réduction apparaît aux alentours de -0,5 V vs Ag/AgCl. Ces pics caractéristiques d'oxydation du monomère indiquent que pour les 20-30 premiers cycles, la diffusion des ions n'est pas limitée à travers l'épaisseur du polymère, avec des potentiels de dopage présents à des potentiels fixes (à 0,05 V vs Ag/AgCl). Mais au-delà des 30 cycles, ces pics caractéristiques vont avoir tendance à se décaler en potentiel (jusqu'à 0,3 V vs Ag/AgCl), traduisant du changement de cinétique de réaction, liée à l'accroissement en épaisseur de la couche de polymère et les limitations dans la diffusion des ions à travers de la couche de polymère.



**Figure III.4 :** **A)** Mécanisme d'électropolymérisation de l'EDOT-OH avec l'étape d'oxydation du monomère à 1,1 V vs Ag/AgCl permettant sa dimérisation puis propagation de la polymérisation aux nouvelles macromolécules formées. **B)** Résultat de l'électropolymérisation d'EDOT-OH sur 100 cycles en milieu SDS. On peut distinguer sur la CV 1) la croissance en longueur des chaînes polymères, 2) L'épaisseur du film augmente et le dopage du polymère est alors limité par la diffusion des ions à travers l'épaisseur du polymère.

## II.B. Effet du tensioactif sur l'électropolymérisation d'EDOT-OH

Dans le cas où le SDS est utilisé comme tensioactif, une légère coloration bleu foncé du dépôt est observée sur l'électrode de nanofils. Pour les dépôts effectués avec SDBS, l'apparition de ces zones de dépôt est beaucoup plus rare, de petite taille et peu homogène sur la surface de l'électrode de wafer silicium. Les CVs correspondantes (**Figure III.5.A,B**) à chacune des électropolymérisations utilisant les tensioactifs de SDS et de SDBS ont été comparées. La quantité de polymère déposée est proportionnelle à la densité de courant transmise lors de l'électropolymérisation. Dans le cas du SDBS, les densités de courant (0,97 mA.cm<sup>-2</sup>) sont inférieures à celles obtenues avec le SDS (1,71 mA.cm<sup>-2</sup>). Les dépôts effectués avec chacun des tensioactifs sont ensuite respectivement observés et caractérisés électrochimiquement afin de comprendre le mode de formation des films polymères sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs.



**Figure III.5 :** **A)** CV de l'électropolymérisation d'EDOT-OH sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en milieu SDS et SDBS pendant 100 cycles continus (1 cycle sur 10 d'affiché). **B)** Exemple d'électrodes d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avant (*haut*) et après électropolymérisation (*bas*), avec la zone circulaire exposée à la solution de dépôt en milieu SDS.

Dans le cas d'un nanocomposite formulé par drop-cast sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avec une matrice de PCE épaisse et compacte, la contribution électrochimique des fils reste négligeable. Cependant, dans le cas de nanocomposites formés par électropolymérisation, la proportion de polymère par rapport à celle des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  est mieux distribuée. Les proportions et la composition d'un tel nanocomposite sont donc difficiles à mesurer avec précision par simple pesée.

### III. Morphologie des films d'EDOT-OH obtenus par électropolymérisation en milieu micellaire

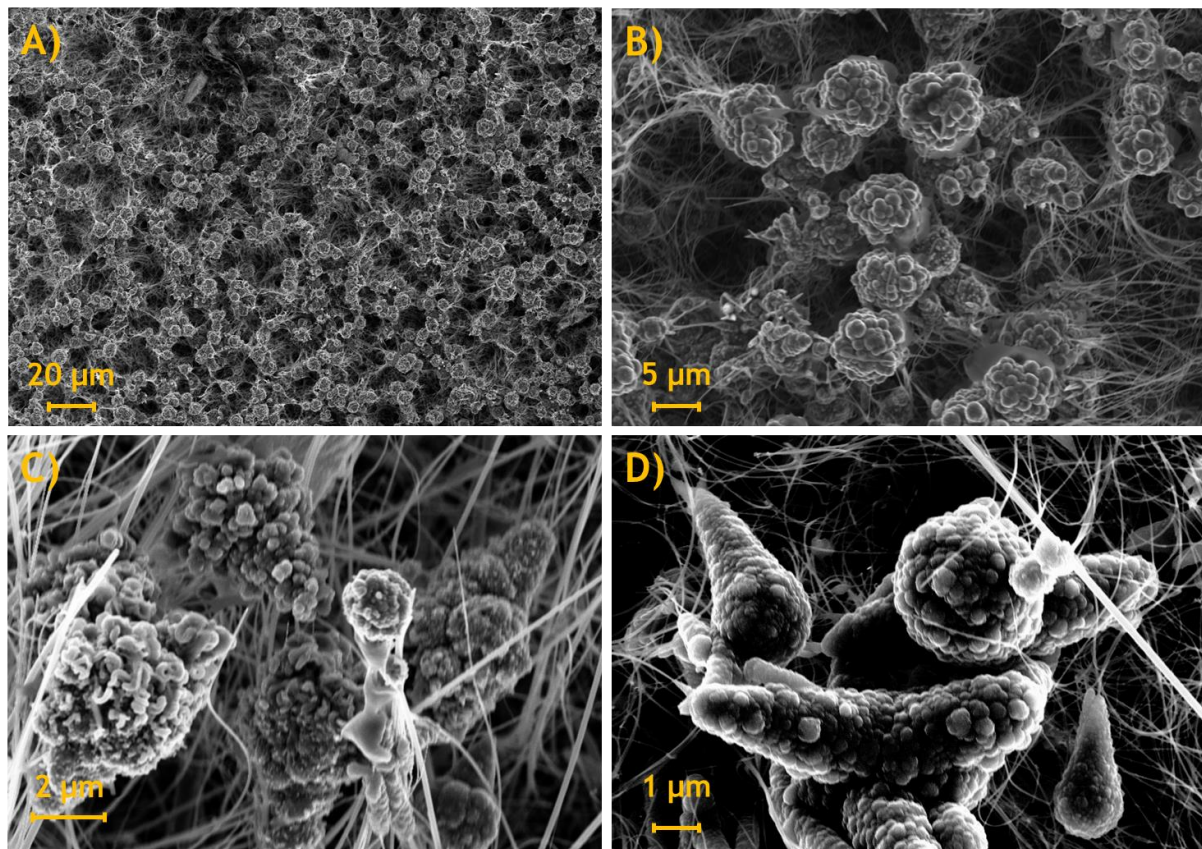
#### III.A. Observations MEB pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH en milieu SDS

Les films de PEDOT-OH déposés par électropolymérisation sont ensuite séchés, rincés puis observés au MEB afin de caractériser la morphologie du dépôt effectué dans un milieu micellaire. Les échantillons observés en premier lieu sont issus d'une croissance ayant été prolongée jusqu'à 100 cycles d'électropolymérisation.

Des amas massifs de polymères sont observés à l'extrémité des nanofils de silicium, atteignant des diamètres de un à plusieurs dizaines de microns (**Figure III.6.a,b**). Les ensembles les plus larges englobent de nombreux  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  mais ne forment plus de nanocomposites proprement nanostructurés. Ces agglomérats de PEDOT-OH ont tendance à apparaître à l'extrémité des nanofils de silicium, à l'emplacement où les fils se regroupent par capillarité une fois plongés dans le milieu de dépôt. L'apparition d'un site de polymérisation à cet emplacement va créer une zone préférentielle de dépôt pour les cycles successifs de l'électropolymérisation. Des zones fortement chargées en polymère

appariassent notamment là où se rejoignent les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , tandis que la base des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , se retrouve exempte de polymère.

Le film de polymère observé à plus fort grossissement (**Figure III.6.c**) présente à la surface de ses amas une morphologie du polymère en « choux-fleurs », caractéristique des dépôts de PEDOT [12]. Des excroissances de PEDOT-OH apparaissent et créent une rugosité irrégulière. À l'échelle du nanofil et du polymère à son extrémité (**Figure III.6.d**), on retrouve des amas de polymère visibles à plus faible grossissement. La croissance continue de se propager le long des nanostructures pour obtenir des formes coniques aux extrémités des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Cette continuité dans la croissance du polymère le long des nanofils laisse penser que la présence d'un film de faible épaisseur est possible le long des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  en plus des amas déjà présents et que ceux-ci ne représentent que la partie de croissance en épaisseur du film, bien visible sur les voltampérométries cycliques.



**Figure III.6 :** Différents grossissements d'un échantillon avec électropolymérisation d'EDOT-OH en milieu SDS pour 100 cycles d'électropolymérisation. **A)** Vue large de l'échantillon avec la présence de multiples agglomérats répartis sur la surface de l'électrode. **B)** Massifs isolés de PEDOT-OH concentrés dans une zone avec une forte densité d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . **C)** Avec une électropolymérisation plus longue, le PEDOT-OH va former ses propres nanostructures en surface de ses amas. **D)** Croissance de PEDOT-OH à l'extrémité d'un fil puis prolongation le long de la nanostructure pour l'obtention d'une excroissance conique englobant l'extrémité du  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ .

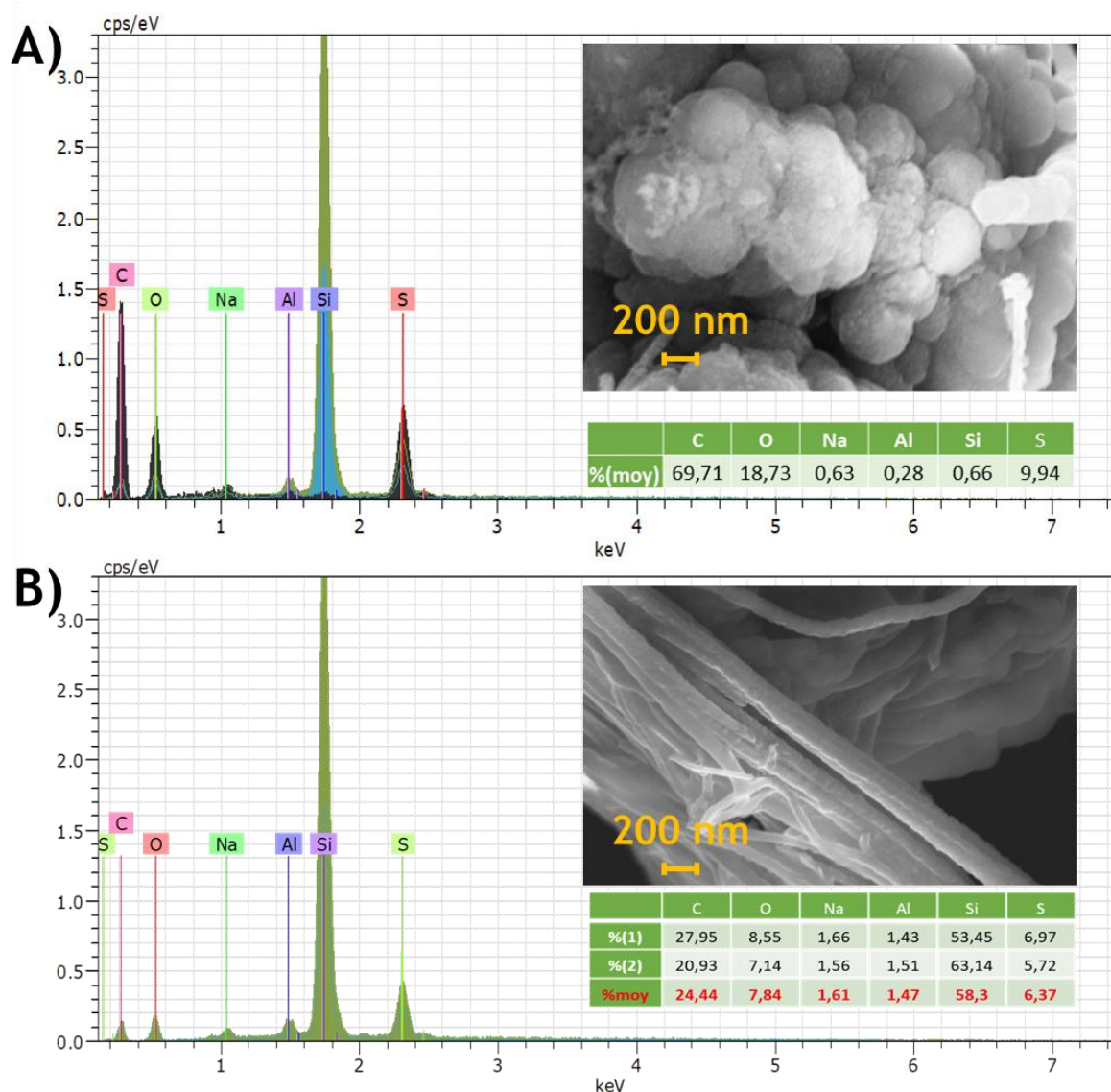
Cependant, l'effet apporté par la bille d'or a été remis en question. Pour ce genre de technique électrochimique sa présence pouvait influencer sur le champ électrique et favoriser la croissance des premiers amas de polymère. Afin de prouver la compatibilité avec la couche d'alumine et la non-influence de la bille d'or, des croissances de SiNWs ont été effectuées avec une étape de terminaison chargée en silane avec arrêt du flux d' $\text{HCl}$ , afin d'encapsuler la nanoparticule d'or dans une gangue de silicium et d'empêcher le potentiel contact du polymère avec le catalyseur [13]. Ces croissances en électropolymérisation montrent le même processus de préférence pour les sommets des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . De plus, dans le cas des fils classiques et des catalyseurs encapsulés par du silicium, la couche d'alumine

nanométrique est déposée de façon homogène et égale sur l'ensemble des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (et confère donc la même barrière de potentiel sur la totalité de l'échantillon). Cette préférence pour l'extrémité a été attribuée à l'effet de pointe liée à la géométrie des nanostructures et cet effet de pointe se voit exacerbé par le regroupement des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  par capillarité lors du mouillage de l'électrode, créant une zone fortement exposée à l'électrolyte. Cet effet préférentiel du dépôt interroge quant à la présence de polymère le long des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et afin de vérifier ce point, des analyses élémentaires sont également effectuées sur les zones dégagées de l'électrode.

### III.B. Etude EDX d'un film de PEDOT-OH déposé en électrolyte SDS sur $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$

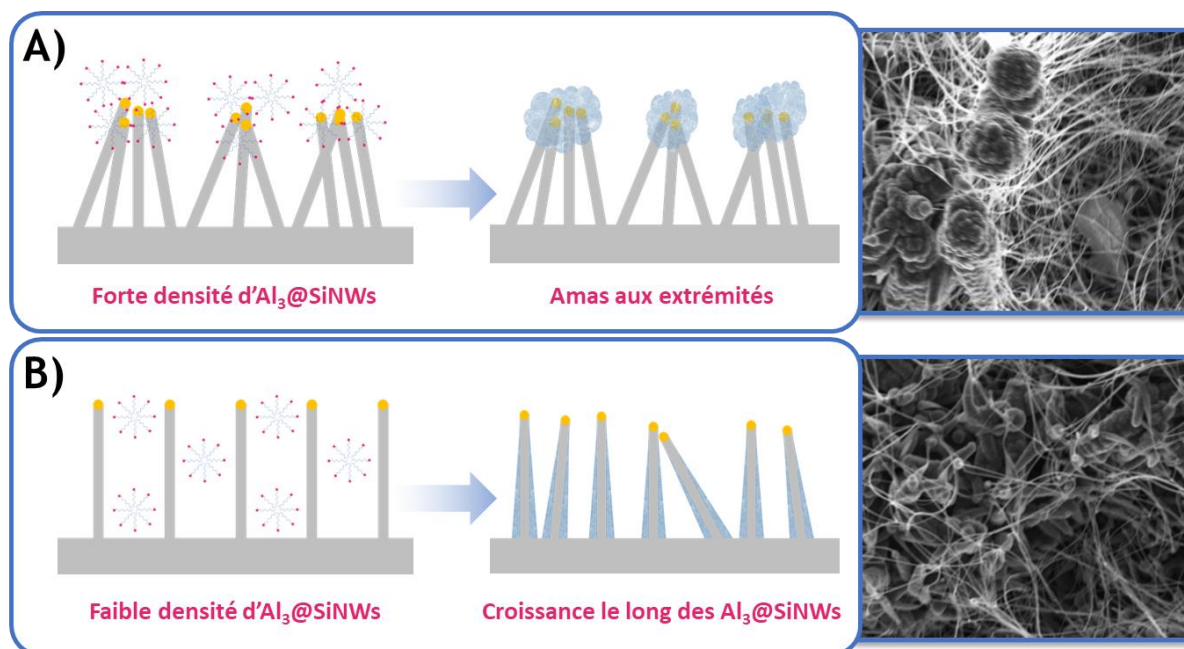
Les nanocomposites  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PEDOT-OH}$  sont observés en spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) afin d'étudier la surface des nanofils de silicium et de constater la présence de polymères électropolymérisés. L'analyse EDX confirme la présence de PEDOT-OH mais pas de quantifier l'épaisseur de film déposée. Deux endroits caractéristiques sont observés au MEB-EDX :

- i) Des amas de polymère situés aux extrémités des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (**Figure III.7.A**), ce qui donne la signature caractéristique du PEDOT-OH seul (étant donné que la poire de diffusion des électrons ne dépasse pas le micron en épaisseur). Les pics des éléments contenus dans la chaîne polymère dont notamment le soufre apparaissent (1/7 par rapport au carbone, ce qui correspond au monomère d'EDOT-OH) qui est l'élément indicateur principal de la présence de PEDOT-OH. Le silicium ainsi que l'aluminium affichent des réponses très minimisées, pouvant être considérées comme bruit ambiant détecté lors de la mesure.
- ii) Des nanofils isolés sont observés sous les mêmes conditions EDX (**Figure III.7.B**). Avec un grossissement plus important, la morphologie caractéristique d'un polymère est observé à la surface des nanostructures. Les résultats EDX confirment la présence de ce polymère avec l'identification de soufre en grande quantité (ici 1/4 par rapport au carbone). Le signal affiche également une grande quantité de silicium à cause de la poire de diffusion de l'EDX et de la faible épaisseur du film observé sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Les nanofils couverts de polymère possèdent un diamètre d'une centaine de nanomètres, étant donné que les SiNWs font une cinquantaine de nm de diamètre, l'épaisseur de polymère déposée sur les fils est estimée à moins d'une cinquantaine de nanomètres.



**Figure III.7 :** Observations EDX du nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}+\text{PEDOT-OH}$ . **A)** Analyse des amas de polymères englobant les extrémités des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , laissant apparaître majoritairement le signal attribué au polymère. **B)** Focus sur un nanofil de silicium recouvert, on retrouve également la réponse des éléments chimiques associés au PEDOT-OH mais dans un ratio légèrement différent.

La technique d'électropolymérisation potentiostatique permet également cet effet de recouvrement de polymère le long des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , avec l'application d'un potentiel de 1,1 V vs Ag/AgCl pendant 300 secondes. Cette morphologie spécifique est retrouvée lors de CVs avec des vitesses de balayage plus lentes ( $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et pour un cyclage électrochimique plus court (20 cycles). Ces formations de polymères semblent également suivre un mécanisme de croissance initié à la base des nanofils et se prolongeant le long des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (**Figure III.8.A,B**). Ces zones très localisées avec ce type de réarrangement conique du PEDOT-OH sont attribuées à la faible densité d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  dans ces zones. Cette faible densité de SiNWs permet la diffusion des micelles jusqu'à la base des nanostructures et permet ainsi ces croissances de polymères le long des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . La présence des amas aux extrémités est majoritairement répertoriée aux espaces où la densité de fils est plus importante avec un effet de regroupement par capillarité. Il conviendra par la suite de limiter cette densité des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et donc d'utiliser d'autres techniques de dépôt d'or, en abandonnant les techniques de dépôt d'or par évaporation métallique seront reléguées au profit des solutions colloïdales disposant d'une meilleure dispersion.



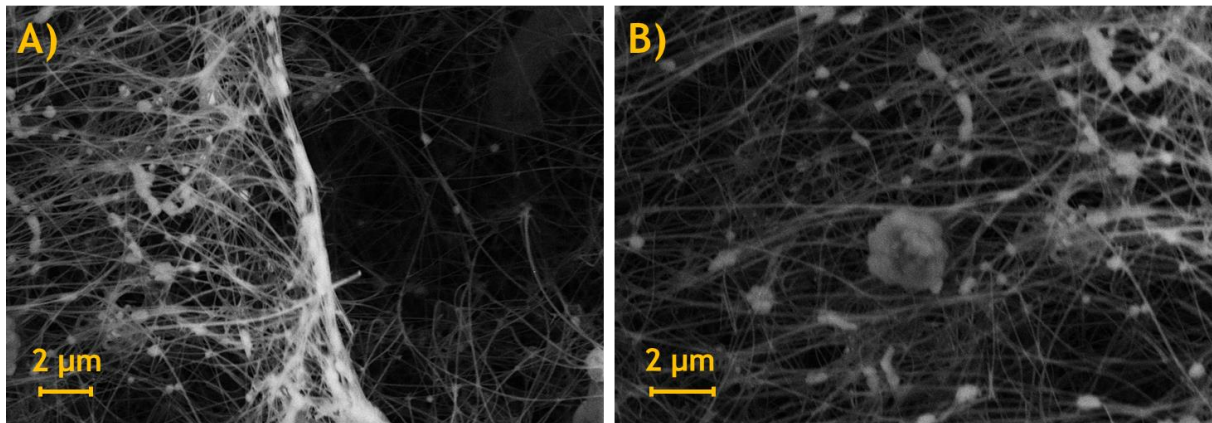
**Figure III.8 :** Effet de la densité des fils sur la morphologie du nanocomposite PEDOT-OH+Al<sub>3</sub>@SiNWs obtenu. Dans le cas de nanofils fortement agglomérés **A)**, les sites préférentiels pour l'électropolymérisation vont se trouver à l'extrémité des nanostructures, tandis que dans le cas où les SiNWs sont plus dispersés, **B)** l'électropolymérisation va pouvoir émerger depuis la base des Al<sub>3</sub>@SiNWs et donner des dépôts de PEDOT-OH coniques qui suivent le prolongement des nanostructures.

### III.C. Electrolyte SDBS pour l'électropolymérisation d'EDOT-OH

Comme observé précédemment sur les courbes d'électropolymérisation de l'EDOT-OH en milieu SDS et SDBS, les densités de courant dans le cas du SDBS sont bien inférieures à celles obtenues avec le SDS. Malgré la répétition des essais d'électropolymérisation, l'écart de rendement entre les deux tensioactifs reste important. La partie aromatique dans la chaîne tensioactive limiterait les propriétés de transport et de déformation de la micelle qui a alors des difficultés à servir de vecteur efficace pour l'électropolymérisation. Cette limitation explique les faibles densités de courant obtenues lors de l'électropolymérisation en milieu SDBS. Des observations MEB sont effectuées sur les échantillons nanocomposites faits avec le SDBS comme tensioactif pour leur étude morphologique.

Sur les images MEB (**Figure III.9.A,B**), on constate que les amas de PEDOT-OH sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs ont des diamètres de quelques dizaines de nanomètres dispersés le long des nanostructures. Peu visibles en observation directe (mode InLens pour de l'observation d'objets nanométriques) avec le MEB, des observations utilisant les électrons secondaires SE2 (détection de surface et topographie) permettent de bien différencier le polymère des Al<sub>3</sub>@SiNWs. Ces amas nanométriques disposent d'un mode de croissance limité qui a tendance à croître localement plutôt que de s'étendre le long des Al<sub>3</sub>@SiNWs et minimise l'avantage de la matrice polymère dans le nanocomposite.





**Figure III.9 :** Observation MEB utilisant les électrons secondaires sur les électropolymérisations d'EDOT-OH en milieu SDBS. **A)** On retrouve des amas nanométriques de polymère dans l'enchevêtrement d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et on **B)** également les amas micrométriques plus larges obtenus avec le SDS.

## IV. Performances électrochimiques du nanocomposite $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT-OH}$

### IV.A. Caractérisation électrochimique des électrodes nanocomposites (SDS et SDBS)

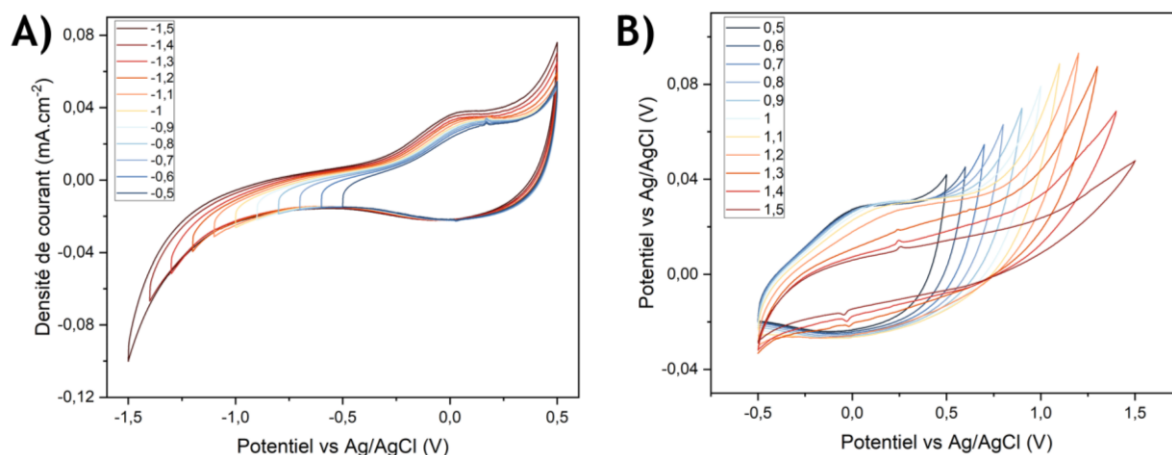
#### IV.A.1. Fenêtre d'électroactivité des électrodes $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT-OH}$

Les électrodes obtenues sont ensuite individuellement testées dans notre système à trois électrodes pour estimer leurs performances électrochimiques. Le cyclage s'effectue dans un électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,7 M après bullage à l'argon de l'électrolyte. Les électrodes à base d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  préparées par les techniques de CVD et ALD ont déjà montré une augmentation de la plage de stabilité dans des électrolytes organiques (6,0 V de tension [14]) ou aqueux (0,9 V de tension [11]). La fenêtre électrochimique du nanocomposite a été étudiée afin de maximiser le dopage du PCE sur une plus large fenêtre électrochimique.

Les dépôts effectués en SDS sont cyclés vers des potentiels d'oxydation puis en de réduction afin d'établir une fenêtre électrochimique de travail. Etant en milieu aqueux, la fenêtre attendue thermodynamiquement ne devrait pas dépasser les 1,23 V de tension afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte (en l'absence de potentielles surtensions).

- En réduction (**Figure III.10.A**), avec des potentiels allant de 0,5 V jusqu'à -1,5 V vs Ag/AgCl. Le plateau de dopage du PEDOT-OH est limité à son minimum dès -0,5 V vs Ag/AgCl et que la densité de courante subséquente ne provient donc qu'en grande partie de la contribution EDLC du système. Cette plage de potentiel négative peut se limiter à -0,9 V vs Ag/AgCl sans craindre une forte dégradation de l'électrolyte ou du polymère déposé.
- Dans un second temps, on observe notre électrode nanocomposite en poussant le maximum de la fenêtre électrochimique en oxydation (**Figure III.10.B**). Un pic d'oxydation apparaît rapidement et est attribué à la dégradation de l'interface nanofil/polymère, forçant la décomposition et la formation de gaz qui vont déstabiliser les interfaces nanofil/polymère. Au maximum de la fenêtre d'oxydation (+1,5 V) les densités de courant sont plus faibles et le pic

de dopage du polymère a complètement disparu pour ne laisser que la forme rectangulaire liée à la réponse système EDLC. Afin d'éviter ce phénomène de dégradation, la plage de potentiel en oxydation sera limitée à son minimum de +0,9 V vs Ag/AgCl.



**Figure III.10 :** Fenêtre de stabilité électrochimique du nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT-OH}$  électropolymérisé en milieu SDS. Caractérisation en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,7 M et vitesse de balayage fixée à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . **A)** Fenêtre de réduction s'étendant de -0,5 V à -1,5 V vs Ag/AgCl. **B)** Fenêtre d'oxydation allant de 0,5 à 1,5 V vs Ag/AgCl.

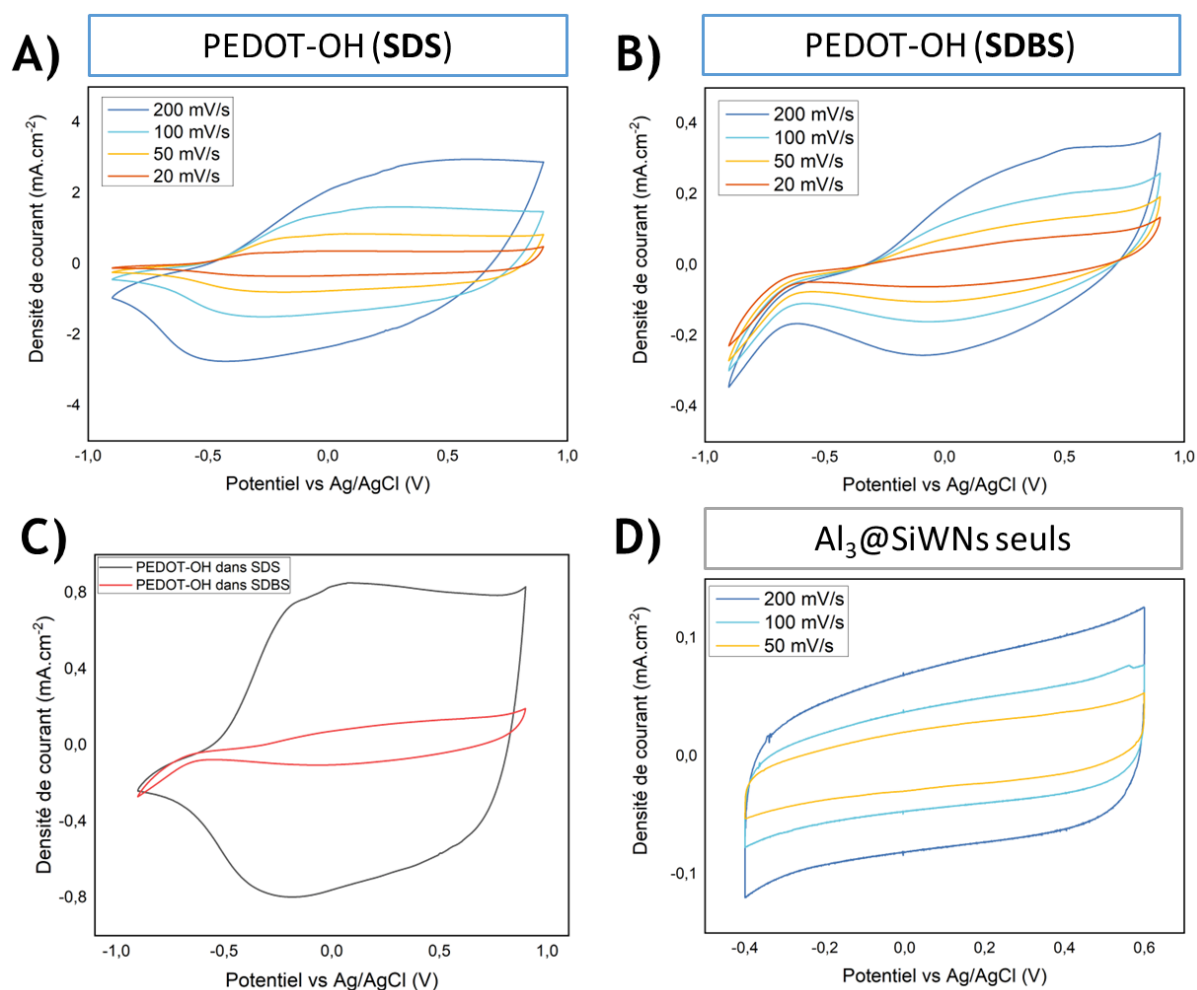
Ces mesures confirment les premiers résultats liés à l'électropolymérisation et montrent bien l'électroactivité du PEDOT-OH sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . La détermination de la plage d'électroactivité du polymère confirme la possibilité d'obtenir une réponse électrochimique du PCE avec les signaux de dopage et dédopage qui lui sont caractéristiques, définissant ainsi sa plage de fonctionnement optimale. Les caractérisations seront effectuées sur une plage de potentiel allant de -0,9 à +0,9 V vs Ag/AgCl afin de limiter la dégradation de notre nanocomposite et pouvoir ainsi le caractériser sur des cyclages de plus longue durée et déterminer l'apport en stabilité électrochimique des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  pour le polymère.

#### IV.A.2. Effet de la vitesse de balayage sur les films PEDOT-OH électropolymérisés

C'est sur la plage de potentiel de -0,9 à +0,9 V vs Ag/AgCl et en électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,7 M que sera caractérisé notre film de PEDOT-OH en fonction de la vitesse de balayage. Le cyclage des électrodes nanocomposites sont effectués à 20, 50, 100 et  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  et la réponse en densité de courant est observée.

Le nanocomposite  $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT-OH}$  électropolymérisé en milieu SDS affiche des densités de courant presque dix fois plus élevées (jusqu'à  $2,95 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) que celles obtenues dans le SDBS ( $0,34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ceci est premièrement attribué au meilleur rendement d'électropolymérisation dans les milieux tensioactifs (**Figure III.11**). Les pics caractéristiques du dopage du PEDOT-OH semblent similaires dans le cas de chacun des dépôts avec une pente de dopage allant de -0,2 à 0,4 V vs Ag/AgCl, puis un plateau capacitif lié aux réactions rapides de dopage/dédopage du polymère pseudocapacitif. Malgré leurs similitudes concernant le dopage du polymère, la réduction de ce dernier s'effectue à potentiel plus élevé dans le cas du PEDOT-OH électropolymérisé en milieu SDBS avec un pic de réduction atteignant son maximum vers 0,0 V vs Ag/AgCl, contre -0,5 V pour le PEDOT-OH électropolymérisé en milieu SDS. Ce décalage peut être attribué à la morphologie du film polymère plus

épais, entraînant une réduction moins favorable, ou bien à un effet de dopage du polymère par l'introduction de molécules de tensioactifs au sein de sa structure lors de son électropolymérisation [15].



**Figure III.11 :** CV à différentes vitesses de balayage de potentiel des nanocomposites  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  + PEDOT-OH **A)** électropolymérisés en milieu SDS, **B)** électropolymérisé en milieu SDBS, **C)** comparaison des CVs à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  des deux électrodes précédentes, **D)** comparaison avec les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sans polymère.

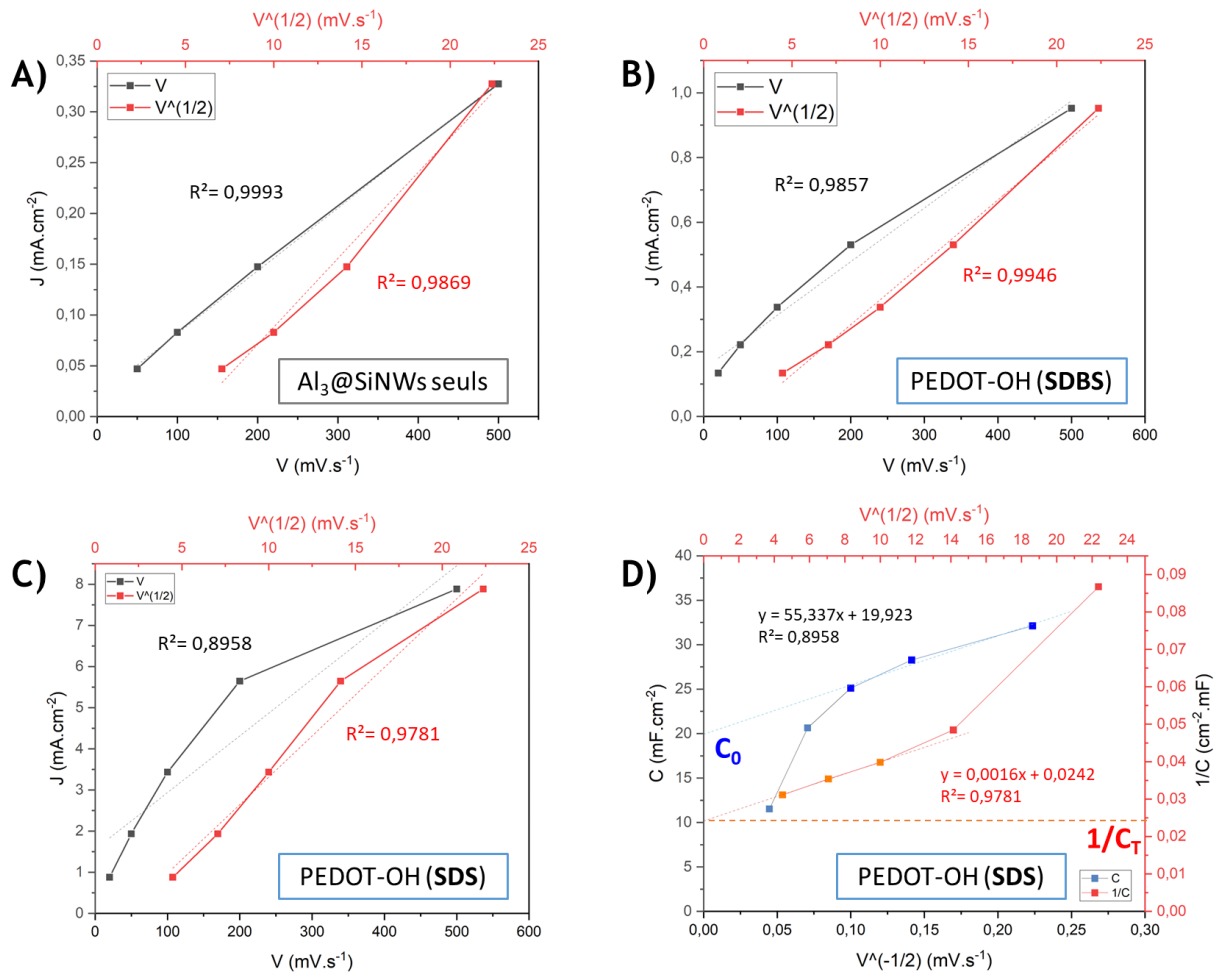
Une étude sur l'effet du tensioactif sur le dépôt par électropolymérisation du PEDOT-OH est menée. L'analyse avec l'augmentation progressive de la vitesse de balayage en potentiel permet de différencier la composante faradique de la composante EDLC au sein d'un nanocomposite pseudocapacitif. Ce phénomène a été décrit par G.Trasatti et B.Dunn [16,17]. À plus haute vitesse balayage en potentiel, une déviation est associée à la résistance intrinsèque des matériaux. Cette résistance intrinsèque est liée à la limite de transfert des électrons pour un mécanisme de stockage faradique comparé à un mécanisme de stockage EDLC et cette déviation permet la détermination de la composante pseudocapacitive et la composante capacitive dans un nanocomposite. La méthode de G.Trasatti décrit que la composante appartenant au stockage capacitif suit un comportement linéaire en fonction de la vitesse de balayage ( $V$ ), tandis que la composante faradique suit un comportement linéaire en fonction de la racine de la vitesse de balayage ( $\sqrt{V}$ ).

Pour les électrodes nanocomposites  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ +PEDOT-OH, les différents comportements capacitifs et faradiques sont retrouvés grâce aux CVs à différentes vitesses de balayage :

- Dans le cas des électrodes simples à base de  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (**Figure III.12.A**), la réponse attendue doit être capacitive étant donné que seuls les phénomènes d'adsorption sur la surface spécifique des électrodes sont mis en jeu. Effectivement, la meilleure corrélation est obtenue pour

l'expression de la densité de courant en fonction de  $(V)$ , ce qui correspond à la prédominance du mécanisme EDLC du supercondensateur.

- Dans le cas d'une électrode avec du PEDOT-OH électropolymérisé dans du SDBS (**Figure III.12.B**), la corrélation la plus adaptée correspond à celle en  $(\sqrt{V})$ , montrant la contribution du PEDOT-OH pour un mécanisme pseudocapacitif. Cependant, la corrélation suivant  $(V)$  est également élevée, ce qui montre qu'avec la plus faible quantité de PCE déposé. Une contribution importante des mécanismes EDLC est également présente.
- Dans le cas d'une électrode avec du PEDOT-OH électropolymérisé dans SDS (**Figure III.12.C**), la corrélation selon  $(\sqrt{V})$  est la meilleure, ce qui indique l'aspect fortement pseudocapacitif de l'électrode nanocomposite. Ici, la proportion de stockage pseudocapacitif des PCEs est bien plus élevée que la proportion capacitive attribuée aux  $Al_3@SiNWs$ .



**Figure III.12 :** Corrélation entre la densité de courant obtenue en CV selon la vitesse de balayage  $(V)$  et  $(\sqrt{V})$  **A)** pour une électrode à base d' $Al_3@SiNWs$ , **B)** une électrode nanocomposite  $Al_3@SiNWs$ +PEDOT-OH réalisée en milieu SDBS, **C)** une électrode nanocomposite  $Al_3@SiNWs$ +PEDOT-OH réalisée en milieu SDS, **D)** Attribution des contributions capacitives et pseudocapacitives du nanocomposite électropolymérisé dans du SDS.

Dans le cas du nanocomposite réalisé en milieu SDS, le pourcentage de la capacité attribuée à la contribution du PEDOT-OH peut être déterminée. En extrapolant les capacités totales obtenues en fonction des différentes vitesses de balayage, la capacité totale ( $C_T$ ) et la capacité ELDC ( $C_0$ ) du nanocomposite peuvent être calculées, déterminant la contribution pseudocapacitive ( $C_i$ ) selon l'équation (1) (**Figure III.12.D**).

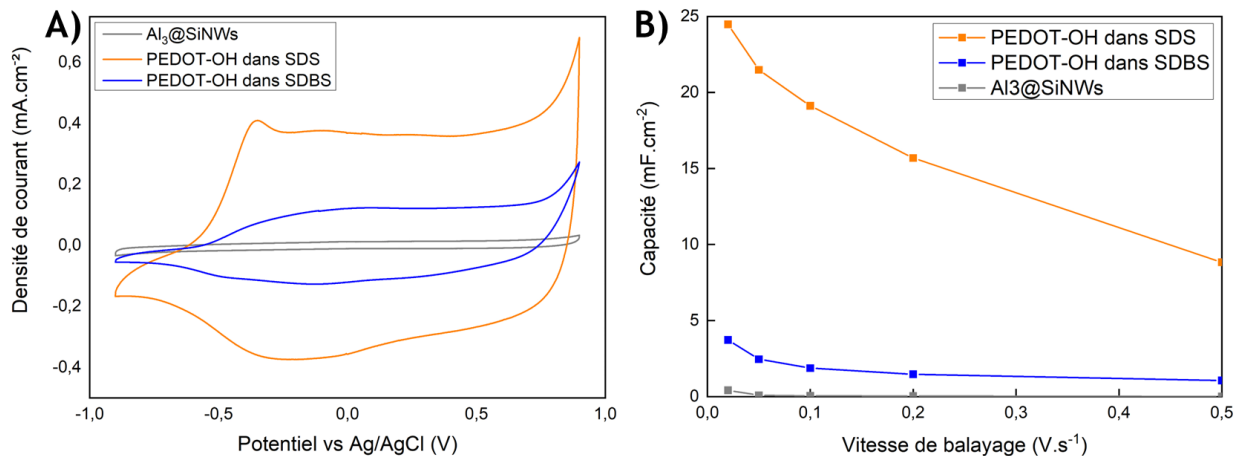
$$C_T = C_0 + C_i \quad (1)$$

	$C_0$ (EDLC)	$C_i$ (Pseudo)	$C_T$
C (mF.cm <sup>-2</sup> )	19,92	21,39	41,32
%C <sub>T</sub>	48,21%	51,79 %	100%

**Tableau 1** : Contribution capacitive et pseudocapacitive du nanocomposite Al<sub>3</sub>@SiNWs+PEDOT-OH réalisé en milieu SDS, calculées selon la méthode de G.Trasatti.

Avec une capacité totale de 41,32 mF.cm<sup>-2</sup> (**Tableau 1**), la contribution pseudocapacitive du PEDOT-OH représente un peu plus de la moitié de celle-ci (51,79 %) dans le nanocomposite. Le nanocomposite fonctionne mais, seule une infime partie du stockage électrochimique à forte vitesse de balayage correspond à celle du PEDOT-OH électrodéposé. Malgré cette limitation dans des conditions de cyclage poussées, les performances obtenues à des vitesses de balayage en potentiel plus raisonnables (< 50 mV.s<sup>-1</sup>), montrent une meilleure efficacité de la capacité obtenue par le PEDOT-OH (**Figure III.13.A**).

Ces proportions quasiment 50/50 entre stockage faradique et capacitif ne correspond toutefois pas au visuel obtenu par les courbes de CV, qui affichent des densités de courant largement supérieures pour les électrodes comprenant des PCEs. Cet écart pourrait provenir du film polymère de fine épaisseur se trouvant le long des Al<sub>3</sub>@SiNWs. En réduisant l'épaisseur du polymère à un film nanométrique, la cinétique de diffusion ionique s'en voit démultipliée. Le mécanisme de dopage du PCE qui est suffisamment rapide pourrait être interprété comme un mécanisme similaire au mécanisme EDLC fonctionnel à forte vitesse de balayage en potentiel. La seconde moitié de la contribution à la capacité, purement faradique, correspondrait à celle des amas micrométriques de polymère déposés aux extrémités des Al<sub>3</sub>@SiNWs dont l'épaisseur limite l'efficacité de la diffusion des ions à hautes vitesses de balayage en potentiel (**Figure III.13.B**).



**Figure III.13** : **A**) Comparaison des électrodes nanocomposites et d'électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs par CV (50 mV.s<sup>-1</sup>) en électrolyte aqueux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,7 M pour apprécier l'apport pseudocapacitif fourni par le PCE. **B**) Calcul de la capacité des différentes électrodes en fonction de la vitesse de balayage.

- A faible vitesse de balayage (20 mV.s<sup>-1</sup>), les films déposés en milieu SDS comme tensioactif montrent une capacité de 24,6 mF.cm<sup>-2</sup>, comparée aux 4,90 mF.cm<sup>-2</sup> du nanocomposite SDBS et des 1,37 mF.cm<sup>-2</sup> des électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs.

- A plus haute vitesse de balayage (200 mV.s<sup>-1</sup>), les films déposés avec SDS comme tensioactif montrent une capacité de 16,1 mF.cm<sup>-2</sup>, comparée aux 1,94 mF.cm<sup>-2</sup> du nanocomposite SDBS et des 0,97 mF.cm<sup>-2</sup> des Al<sub>3</sub>@SiNWs seuls.

Pour l'électrode nanocomposite Al<sub>3</sub>@SiNWs+PEDOT-OH électropolymérisé en milieu SDS, le meilleur rendement de l'électropolymérisation et la couverture des Al<sub>3</sub>@SiNWs par un film mince donne un système fonctionnel à faible vitesses de balayage en potentiel, et partiellement efficace aux vitesses plus élevées.

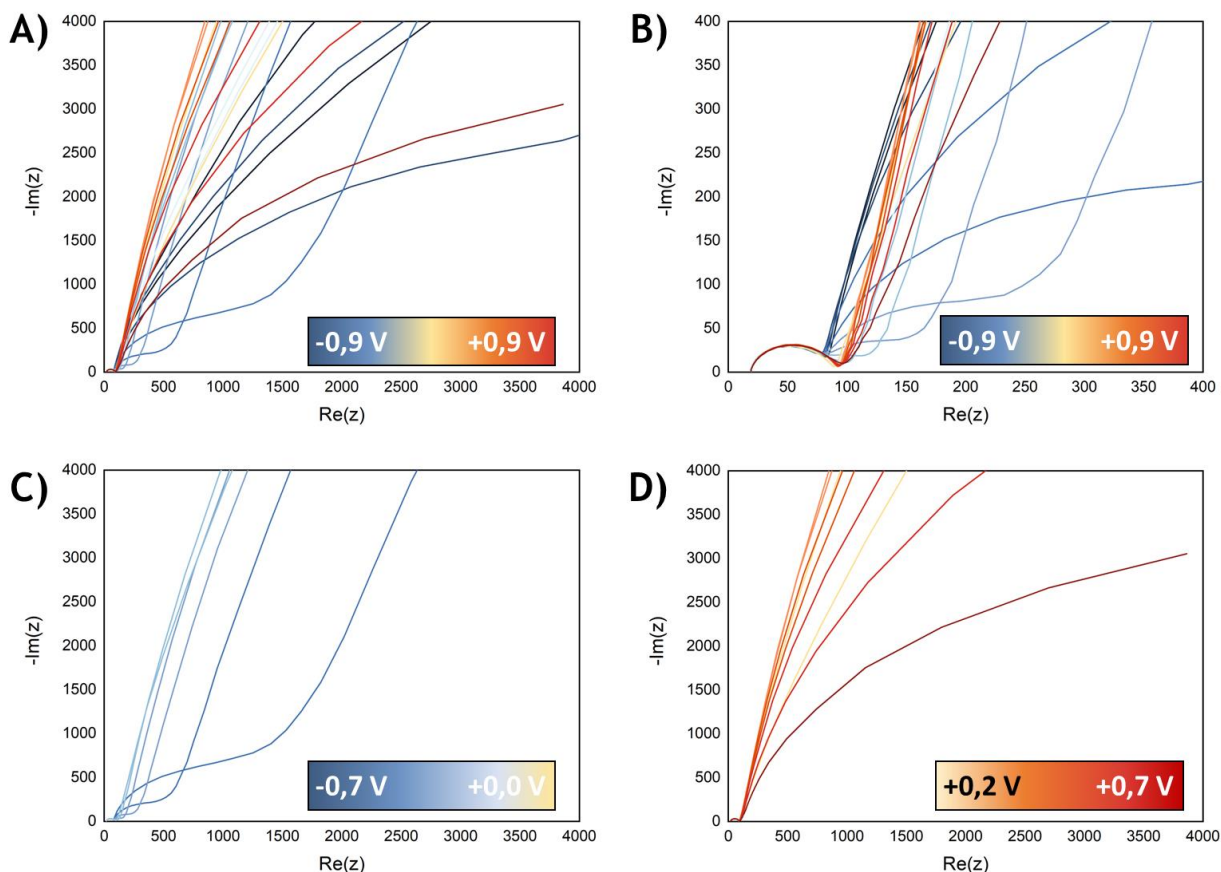
#### IV.A.3. Spectroscopie d'impédance sur le nanocomposite Al<sub>3</sub>@SiNWs+PEDOT-OH

Afin de mieux comprendre le comportement du nanocomposite électropolymérisé en milieu SDS, une série de spectroscopies d'impédance sont effectuées pour suivre le phénomène de dopage/dédopage du PEDOT-OH à différents potentiels. Ceci permet d'estimer la résistance interne des différents éléments du nanocomposite. Ces mesures sont effectuées avec en système trois électrodes et dans l'électrolyte aqueux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,7 M utilisés pour les autres mesures de caractérisation des électrodes nanocomposites.

La résistance totale du système ( $R_t$ ) comprend trois composantes : celle intrinsèque aux contacts électriques du système, les Al<sub>3</sub>@SiNWs fortement dopés et le PEDOT-OH (**Figure III.14.A**). Celles-ci sont donc au sein d'un diagramme de Nyquist où  $R_t$  est donné par le diamètre de la demi-boucle du diagramme. Ces diagrammes de Nyquist présentent trois types de comportements distincts :

- Entre -0,9 et -0,7 V vs Ag/AgCl, le PEDOT-OH n'est pas encore dopé et la résistance totale ( $R_t$ ) est très élevée (> 4000 Ohm) (**Figure III.14.B**). La première petite demi-boucle correspond à la résistance aux interfaces du système et des Al<sub>3</sub>@SiNWs (de 20 à 70 Ohms).
- Entre -0,7 et -0,4 V vs Ag/AgCl, une diminution de la demi-boucle de Nyquist qui indique une ( $R_t$ ) atteignant les 80 Ohms (**Figure III.14.C**). Cela signifie que le processus de dopage fait passer le PEDOT-OH à l'état conducteur ionique, ce qui est retrouvé dans les courbes de CVs présentées dans la (**Figure III.13.A**)
- Au-delà de -0,2 V vs Ag/AgCl, le PEDOT-OH est complètement dopé, réduisant la  $R_t$  du nanocomposite à une centaine d'Ohms (**Figure III.14.D**). L'abaissement progressif de la pente de Warburg indique également une limite dans la diffusion des ions, traduisant qu'un état de dopage maximal a déjà été atteint.

Au-delà de 0,7 V vs Ag/AgCl, la diffusion des ions est limitée avec la partie basses fréquences du diagramme de Nyquist (pente de Warburg) qui décroît fortement.



**Figure III.14 :** Diagrammes de Nyquist des électrodes nanocomposites faites dans SDS, selon les différents potentiels utilisés dans les CVs précédentes (de -0,9 à 0,9 V vs Ag/AgCl). **A)** Vue à grande échelle de l'évolution de  $R_i$ . **B)** Focus sur la partie affichant la demi-boucle de Nyquist. **C)** Potentiels les plus négatifs avec un PEDOT-OH se dopant progressivement. **D)** Potentiels positifs montrant le polymère complètement dopé.

Les électrodes réalisées en milieu SDS ou SDBS ont été caractérisées individuellement. Avec l'électropolymérisation en milieu SDS le rendement est plus élevé et un effet de film sur les  $Al_3@SiNWs$  est obtenu. Dorénavant le milieu tensioactif SDS sera ré-utilisé lors des prochaines électropolymérisation. L'association des nanostructures et des PCEs déposés par cette voie humide permet d'avancer dans la vision du pseudo- $\mu SC$  flexible avec les électrodes  $Al_3@SiNWs+PEDOT-OH$  fabriquées dans du SDS. C'est ce système qui sera retenu pour les tester en système complet afin de constater si le nanocomposite obtient également les mêmes effets de stabilité au cyclage et de dépasser les 50 000 cycles limites des PCEs.

## IV.B. Caractérisation des électrodes nanocomposites au sein d'un système symétrique

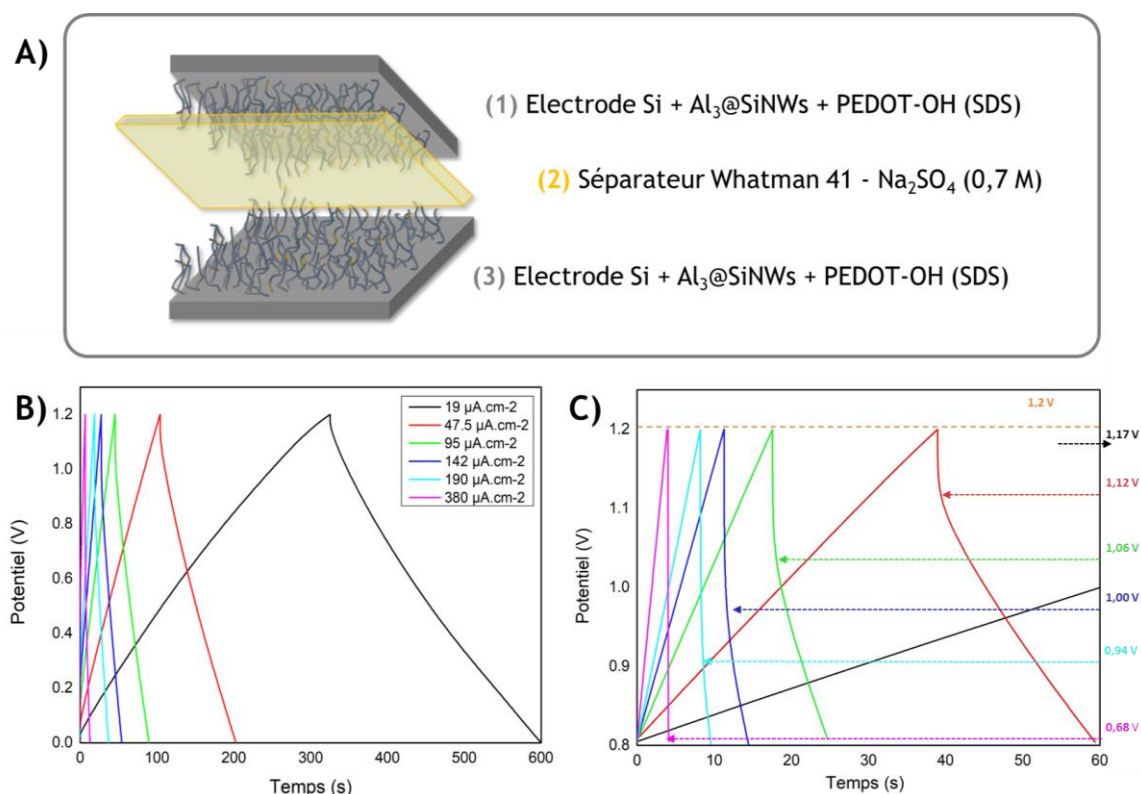
### IV.B.1. Mise en place du système et cyclage galvanostatique

Dans le cas de mise en place d'un système  $\mu SC$  à deux électrodes, il est préférable d'utiliser à l'anode et à la cathode des électrodes asymétriques : des polymères dopés différemment ( $n$  et  $p$ ) afin que ceux-ci soient complémentaires sur l'intégralité de la plage de potentiel [18–20]. Cependant, dans le système présenté, les électrodes  $Al_3@SiNWs+PEDOT-OH$  seront les seules utilisées dans un dispositif symétrique, limitant fortement la capacité finale obtenue délivrée en réduction. Il a été envisagé d'utiliser

des électrodes de d'oxydes de métaux de transition telles que le VN, ou des dérivés de polythiophènes dopés *p* comme contre électrode. Cependant, afin de mettre l'accent sur les électrodes nanocomposites formulées au laboratoire avec les Al<sub>3</sub>@SiNWs, les systèmes symétriques seront les plus simples à mettre en place.

Un système symétrique à base de deux électrodes Al<sub>3</sub>@SiNWs+PEDOT-OH (SDS) est assemblé et caractérisé par cyclage galvanostatique (GCPL) pour avoir une estimation de la capacité du nanocomposite. Les électrodes sont séparées par un papier Whatman 41 imbibé d'électrolyte aqueux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,7 M et cyclés dans une cellule El-Cell inox (**Figure III.15.A**) avec une tension de cellule limitée à 1,2 V pour ne pas dégrader l'électrolyte.

Le cyclage s'effectue en approximant la quantité de polymère déposé par électropolymérisation (ici <2 mg.cm<sup>-2</sup>) et en imposant des courants croissants (de 10 μA.g<sup>-1</sup> à 200 μA.g<sup>-1</sup>) en fonction de cette quantité de PEDOT-OH. Les courbes obtenues (**Figure III.15.B**) affichent un aspect triangulaire caractéristique des mécanismes purement capacitifs pour les densités de courant les plus élevées (> 10 μA/mg). Pour les courbes avec des densités de courant plus faibles, à haut potentiel un léger changement de pente peut être attribué à un stockage pseudocapacitif. Cette participation du stockage pseudocapacitif peut également être interprété par l'évolution de la chute ohmique (**Figure III.15.C**), passant de -2,0 V et plus (I > 50 μA.g<sup>-1</sup>) à -0,03 V pour les faibles densités de courant, qui permettent au stockage pseudocapacitif de se mettre en place.



**Figure III.15 :** **A)** Système symétrique des électrodes Al<sub>3</sub>@SiNWs+PEDOT-OH(SDS) pour un cyclage galvanostatique dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,7 M. **B)** Montrant les différents temps de charge en fonction de la densité de courant imposée, **C)** ainsi que la chute ohmique du système une fois les 1,2 V atteints en fonction de la densité de courant.

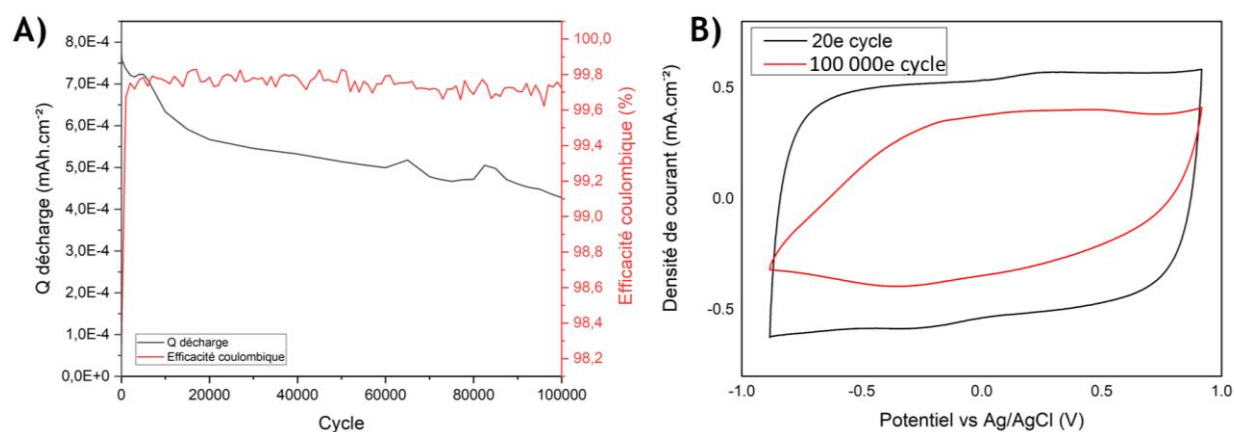
$$C = \frac{I * dt}{dV} \quad (2)$$



La capacité totale obtenue pour ce système symétrique est de  $4,75 \text{ mF.cm}^{-2}$  pour des faibles densités de courant. Ceci confirme la compatibilité entre  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , polymères conducteurs et électrolyte aqueux pour un système pseudo- $\mu\text{SC}$  avec toutefois des performances en dessous de la moyenne des autres systèmes pseudos à base de PEDOT:PSS.

#### IV.B.2. Etude en vieillissement d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ + PEDOT-OH (SDS)

Le système symétrique est ensuite cyclé en vieillissement à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,7 \text{ M}$  pour une durée de  $100\,000$  cycles (**Figure III.16.A**). Le système montre une diminution rapide de la rétention de capacité, passant de  $2,91 \text{ mF.cm}^{-2}$  à  $2,36 \text{ mF.cm}^{-2}$  en  $10\,000$  cycles. Il s'ensuit une diminution continue au long des cycles jusqu'à atteindre les  $1,60 \text{ mF.cm}^{-2}$  à la fin des  $100\,000$  cycles, soit une perte de  $46\%$  de la capacité totale du système. Malgré cette forte diminution en capacité, le système conserve une rétention coulombique stable proche des  $100\%$  pour les  $100\,000$  cycles. Cela laisse penser à un comportement de supercondensateur classique, ne laissant place qu'à des réactions d'adsorption rapides et n'affectant pas la structure chimique du matériau d'électrode.



**Figure III.16 :** **A)** Vieillessement en GCPL des électrodes d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ +PEDOT-OH (en milieu SDS) sur  $100\,000$  cycles affichant la rétention de capacité et la rétention coulombique du système. **B)** Comparaison des CVs à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  entre le  $20^{\text{e}}$  cycle et le  $100\,000^{\text{e}}$  cycle de vieillissement.

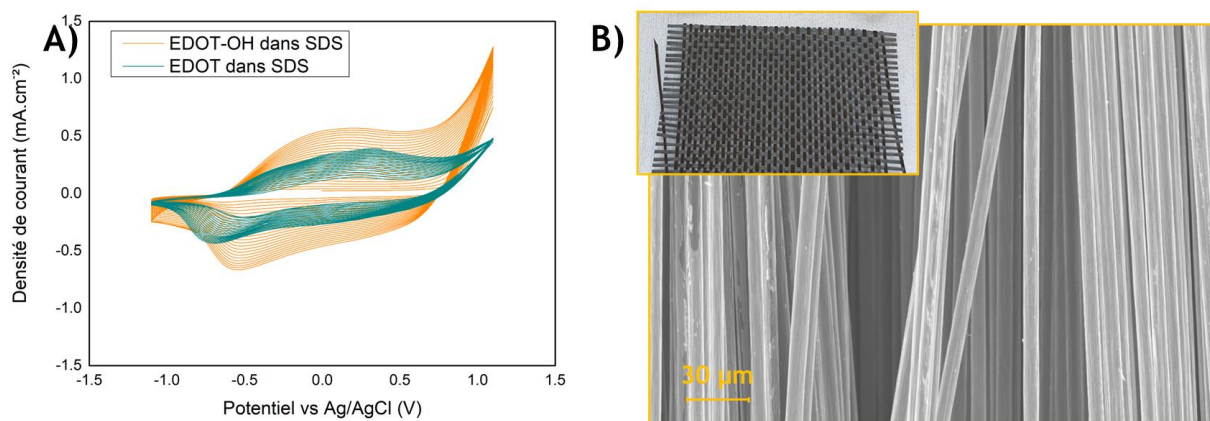
La **Figure III.16.B** montre également la différence entre les premiers cycles en CV effectué avant le test de vieillissement et après avoir effectué les  $100\,000$  cycles. Avant son cyclage, le système affiche une CV bien rectangulaire et capacitive avec de légers pics pouvant être attribués au dopage du PEDOT-OH. Après vieillissement, la résistance du système se voit largement augmentée et l'aire totale de la CV fortement réduite. Ces résultats sont en corrélation avec ceux de la chute de capacité totale au cours du cyclage, mais les causes de cette chute restent aujourd'hui indéterminées et peuvent provenir de différents facteurs expérimentaux :

- La tenue du polymère PEDOT-OH sur les nanofils et sa stabilité reste à améliorer. Cependant, même après les  $100\,000$  cycles, la CV en résultant montre également de légers reliefs qui pourraient être attribués à un dopage du PEDOT-OH.
- La corrosion des fils et l'inhomogénéité de l'alumine sur l'ensemble des fils pourraient également produire cette dégradation. Ceci pourrait être confirmé par la décroissance initiale rapide aperçue lors des cyclages des SiNWs primitifs et ceux couverts de  $1 \text{ nm}$  d'alumine [21].

- La concentration de l'électrolyte à 0,7 M et l'étanchéité de la cellule pourraient également laisser des doutes sur la tenue de l'électrolyte et son séchage/recristallisation pouvant limiter le cyclage. L'apparition de pics plus tardifs dans le vieillissement pourrait également être le signe de l'influence des conditions extérieures sur le système de cyclage.
- La corrosion de l'interface entre le substrat de wafer de silicium et le collecteur de courant en inox de la cellule est fortement marquée à la fin du cyclage. La passivation par ALD étant un procédé gazeux, il peut y avoir des difficultés à atteindre la face arrière des substrats silicium pouvant être exposées à la corrosion.

## V. Perspectives pour l'électropolymérisation de dérivés de PEDOT sur substrats flexibles

Ces baisses dans la rétention de capacité pourraient remettre en question la formulation du nanocomposite et les systèmes utilisés dans le laboratoire pour effectuer des caractérisations en vieillissement. Suite à ces expériences, l'utilisation de Swagelocks en téflon sera proposé pour ce type de caractérisations tout en intégrant de nouveaux substrats de croissance dans un système étanche. Bien que l'EDOT-OH déposé par électropolymérisation en SDS donne des résultats de densité d'énergie intéressants pour des applications SCs, il sera délaissé pour utiliser à la place l'EDOT, plus commun, moins coûteux, et donnant des résultats en électropolymérisation très similaires (**Figure III.17.A**). L'utilisation de ce monomère en plus grandes quantités permettra d'utiliser de nouveaux substrats à forte surface spécifique pour la croissance des SiNWs. Notamment des substrats à base de fibres de carbone qui permettront d'orienter le projet vers la réalisation d'électrodes flexibles pour  $\mu$ SC (**Figure III.17.B**).



**Figure III.17 :** **A)** comparaison entre l'électropolymérisation de l'EDOT-OH et l'EDOT en milieu micellaire SDS sur Al<sub>3</sub>@SiNWs **B)** Utilisation de fibres de carbones comme futur substrat pour les croissances CVD de SiNWs pour SC flexible.

## Conclusion :

La technique de dépôt des PCEs a été revue pour l'adapter aux substrats à fort ratio surface/volume en utilisant des techniques d'électropolymérisation en milieux aqueux. Des électropolymérisations d'EDOT et d'EDOT-OH ont ainsi pu être réalisées sur des électrodes à base d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . La couche d'alumine permettant la protection du silicium, le dépôt peut donc être effectué en milieu aqueux en utilisant un milieu micellaire pour distribuer les monomères sur l'ensemble des nanofils. L'effet du tensioactif a également été étudié, montrant que l'utilisation de SDS donnait des dépôts plus favorables que ceux réalisés dans SDBS avec un meilleur contrôle de la morphologie et du rendement de l'électropolymérisation. Cela permet de couvrir les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avec un film mince de polymère et de créer des agrégats de PCE englobant les nanostructures. Les conditions d'électropolymérisation doivent être optimisées afin de maximiser la formation de films minces de polymère et éviter les macro-dépôts.

Les électrodes nanocomposites  $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT-OH}$  (SDS) ont pu être caractérisées électrochimiquement. Ces mesures indiquent que la contribution capacitive du PCE par rapport au phénomène de stockage EDLC reste peu élevée relativement à l'augmentation de capacité qu'un stockage faradique peut apporter à un pseudo-supercondensateur. Un tel système symétrique est capable de délivrer une capacité de  $4,75 \text{ mF.cm}^{-2}$  mais la stabilité électrochimique reste à améliorer, avec une perte de 46% de la capacité au bout de 100 000 cycles.

Ainsi pour les prochaines étapes du développement d'électrodes pseudocapacitives nanocomposites flexibles, de nouveaux substrats flexibles seront investigués, en s'assurant qu'ils soient compatibles avec les procédés CVD et les techniques de dépôt de PCE précédemment utilisés (électropolymérisation et drop-cast). Ces nouvelles électrodes nanocomposites flexibles seront ensuite caractérisées électrochimiquement afin de déterminer le meilleur mode de formulation pour obtenir un système pseudo-supercondensateur tout-solide flexible.

## Références

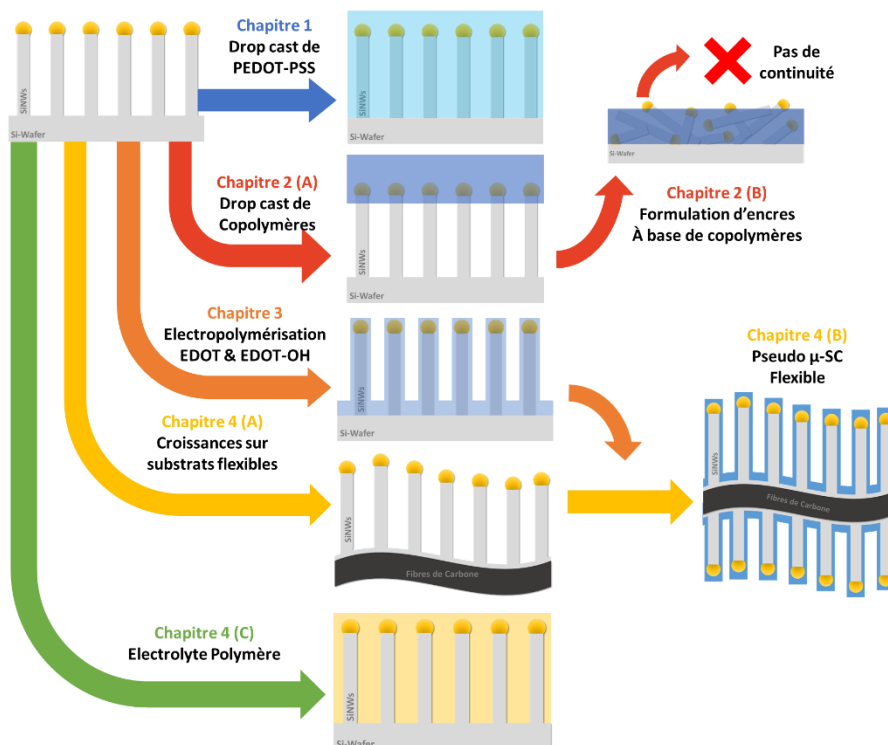
1. Tyowua, A.T.; Yiase, S.; Wuana, R. Manipulation of Concentration-Conductivity Data of Sodium Dodecyl Sulphate and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate in KCl Solution in Relation to Micellization Parameters. *Chem. Sci. J.* **2012**, *79*, 1–9.
2. Zhang, W.; Zhang, W.; Liu, H.; Jian, N.; Qu, K.; Chen, S.; Xu, J. O/W Microemulsion as Electrolyte for Electro-Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *813*, 109–115, doi:10.1016/j.jelechem.2018.02.006.
3. Sudhakar, Y.N.; Selvakumar, M.; Krishna Bhat, D.; Karazhanov, S.; Subash Chandrabose, R. Supercapacitor Studies of Activated Carbon Functionalized with Poly(Ethylene Dioxythiophene): Effects of Surfactants, Electrolyte Concentration on Electrochemical Properties. *Materials Letters* **2020**, *273*, 127978, doi:10.1016/j.matlet.2020.127978.
4. Sun, D.; Liu, Q.; Yi, C.; Chen, J.; Wang, D.; Wang, Y.; Liu, X.; Li, M.; Liu, K.; Zhou, P.; et al. The Construction of Sea Urchin Spines-like Polypyrrole Arrays on Cotton-Based Fabric Electrode via a Facile Electropolymerization for High Performance Flexible Solid-State Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2020**, *354*, 136746, doi:10.1016/j.electacta.2020.136746.
5. Samyn, L.M.; Babu, R.S.; Devendiran, M.; de Barros, A.L.F. Electropolymerization of P-Phenylenediamine Films on Carbon Fiber Fabrics Electrode for Flexible Supercapacitors: Surface and Electrochemical Characterizations. *Ionics* **2020**, *26*, 3041–3050, doi:10.1007/s11581-020-03562-0.
6. Zhang, X.-H.; Wang, S.-M.; Wu, J.; Liu, X.-J. Electropolymerization of PoPD from Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate at Conducting Glass Electrode. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 1928–1932, doi:10.1002/app.25877.
7. Kudoh, Y.; Akami, K.; Matsuya, Y. Chemical Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene Using an Aqueous Medium Containing an Anionic Surfactant. *Synthetic Metals* **1998**, *98*, 65–70, doi:10.1016/S0379-6779(98)00148-9.
8. Sakmeche, N.; Aeiyaeh, S.; Aaron, J.-J.; Jouini, M.; Lacroix, J.C.; Lacaze, P.-C. Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium. *Langmuir* **1999**, *15*, 2566–2574, doi:10.1021/la980909j.
9. Donahue, M.J.; Sanchez-Sanchez, A.; Inal, S.; Qu, J.; Owens, R.M.; Mecerreyes, D.; Malliaras, G.G.; Martin, D.C. Tailoring PEDOT Properties for Applications in Bioelectronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2020**, *140*, 100546, doi:10.1016/j.mser.2020.100546.
10. Stromberg, C.; Tsakova, V.; Schultze, J.W. Composition of the Microemulsion and Its Influence on the Polymerisation and Redox Activation of PEDOT. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *547*, 125–133, doi:10.1016/S0022-0728(03)00184-0.
11. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Sadki, S. One Step Deposition of PEDOT–PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 436–447, doi:10.1021/acsaem.8b01470.
12. Lang, U.; Naujoks, N.; Dual, J. Mechanical Characterization of PEDOT:PSS Thin Films. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 473–479, doi:10.1016/j.synthmet.2008.11.005.
13. Gentile, P.; Solanki, A.; Pauc, N.; Oehler, F.; Salem, B.; Rosaz, G.; Baron, T.; Hertog, M.D.; Calvo, V. Effect of HCl on the Doping and Shape Control of Silicon Nanowires. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 215702, doi:10.1088/0957-4484/23/21/215702.
14. Gaboriau, D.; Boniface, M.; Valero, A.; Aldakov, D.; Brousse, T.; Gentile, P.; Sadki, S. Atomic Layer Deposition Alumina-Passivated Silicon Nanowires: Probing the Transition from Electrochemical Double-Layer Capacitor to Electrolytic Capacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13761–13769, doi:10.1021/acsaami.7b01574.

15. Bayat, M.; Izadan, H.; Molina, B.G.; Sanchez, M.; Santiago, S.; Semnani, D.; Dinari, M.; Guirado, G.; Estrany, F.; Aleman, C. Electrochromic Self-Electro stabilized Polypyrrole Films Doped with Surfactant and Azo Dye. *Polymers* **2019**, *11*, 1757, doi:10.3390/polym11111757.
16. Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S. "Inner" and "Outer" Active Surface of RuO<sub>2</sub> Electrodes. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 263–267, doi:10.1016/0013-4686(90)85068-X.
17. Liu, T. Differentiating Capacitances. 56.
18. Ghenaatian, H.R.; Mousavi, M.F.; Rahmanifar, M.S. High Performance Hybrid Supercapacitor Based on Two Nanostructured Conducting Polymers: Self-Doped Polyaniline and Polypyrrole Nanofibers. *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 212–222, doi:10.1016/j.electacta.2012.05.139.
19. Ding, J.; Hu, W.; Paek, E.; Mitlin, D. Review of Hybrid Ion Capacitors: From Aqueous to Lithium to Sodium. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6457–6498, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00116.
20. Teng, H.; Song, J.; Xu, G.; Gao, F.; Luo, X. Nitrogen-Doped Graphene and Conducting Polymer PEDOT Hybrids for Flexible Supercapacitor and Electrochemical Sensor. *Electrochimica Acta* **2020**, *355*, 136772, doi:10.1016/j.electacta.2020.136772.
21. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Dietrich, M.; Fox, M.; Chretien, J.; Pauc, N.; Jouan, P.Y.; Gentile, P.; Sadki, S. Redefining High-k Dielectric Materials Vision at Nanoscale for Energy Storage: A New Electrochemically Active Protection Barrier. *Electrochimica Acta* **2021**, *389*, 138727, doi:10.1016/j.electacta.2021.138727.

# Chapitre 4 :

## Formulation d'électrodes pseudo-SC flexibles tout solides. Intégration des SiNWs et PCEs sur substrat carboné.

La croissance de nanofils de silicium sur wafer de silicium n'est pas adaptée au développement de systèmes électrochimiques flexibles. De nouveaux substrats flexibles de croissance ont donc été sélectionnés, tout en prenant en compte les contraintes apportées par le procédé de croissance CVD ainsi que leur compatibilité avec les milieux aqueux. Les procédés de croissance des nanofils et les dépôts de polymères conducteurs (PCEs) seront adaptés vers ces nouveaux substrats pour la formulation d'électrodes nanocomposites flexibles. Un nouveau dépôt CVD de Si-2D par CVD sera envisagée avant croissance des SiNWs pour améliorer leur tenue sur le substrat. Cette couche de Si-2D permettrait une meilleure compatibilité des électrodes avec l'électrolyte aqueux utilisé pour l'étape d'électropolymérisation de PCEs. Les électrodes nanocomposites flexibles ainsi développées seront caractérisées morphologiquement, électrochimiquement et également testées en vieillissement. Afin de compléter le système flexible, un électrolyte polymère sera synthétisé à partir de polysiloxanes. Cet électrolyte polymère est ensuite caractérisé en dispositif symétrique tout-solide avec les  $Al_3@SiNWs$  sur substrat silicium.



# Sommaire

<b>CHAPITRE 4 : FORMULATION D'ELECTRODES PSEUDO-SC FLEXIBLES TOUT SOLIDES. INTEGRATION DES SINWS ET PCES SUR SUBSTRAT CARBONE.....</b>	<b>117</b>
I. NOUVEAUX SUBSTRATS FLEXIBLES POUR CROISSANCE DE SINWS .....	117
I.A. Contraintes des procédés utilisés .....	117
I.B. Dépôt d'or par évaporation métallique sur fibres de carbone .....	118
I.C. Feutres de carbone et traitements CVD pour dépôt de Si-2D.....	121
I.D. CVD sur FdC+Si-2D : Choix de la source de catalyseur d'or.....	124
I.E. Conductivité des électrodes nanocomposites et effet des nanostructures de silicium.....	126
I.F. Caractérisation électrochimique des électrodes feutres de carbone et Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	127
I.F.1. Electrodes feutres de carbone et Si-2D.....	128
I.F.2. Electrodes feutres de carbone et Si-2D et Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	128
II. DEPOT DE PCES SUR ELECTRODES FLEXIBLES DE CARBONE NANOSTRUCTUREES PAR Al <sub>3</sub> @SiNWs.....	129
II.A. Caractérisation morphologique des électrodes nanocomposites flexibles .....	129
II.A.1. Electrodes nanocomposites FdC et PEDOT:PSS déposé par drop-cast.....	130
II.A.2. Electrodes nanocomposites FdC et copolymère dibloc PEDOT:PEG déposé par drop-cast .....	131
II.A.3. Electrodes nanocomposites FdC et électropolymérisation de PEDOT en milieu micellaire .....	132
II.B. Caractérisation des électrodes nanocomposites en système à trois électrodes .....	134
II.C. Caractérisation des électrodes flexibles pseudo-supercondensateur en système symétrique .....	136
II.D. Vieillissement des électrodes nanocomposites flexibles à base de FdC.....	138
II.E. Les Al <sub>3</sub> @SiNWs vers un système pseudocapacitif flexible et tout-solide.....	139
III. SYSTEMES $\mu$ SC A L'ETAT QUASI-SOLIDE ET ELECTRODES D'Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	140
III.A. Electrolyte polymère à base de polysiloxanes fonctionnalisés.....	140
III.B. Caractérisation des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte polymère DMA <sub>65</sub> .....	141
III.C. Cyclage galvanostatique et vieillissement du système $\mu$ SC à base de DMA <sub>65</sub> et électrodes d'Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	143
III.C.1. Assemblage de la membrane en système complet .....	143
III.C.2. Caractérisation électrochimique de la membrane en système complet .....	143
III.D. Observations MEB de l'assemblage électrolyte polymère DMA <sub>65</sub> et électrodes d'Al <sub>3</sub> @SiNWs .....	145
III.E. Perspectives pour le DMA <sub>65</sub> dans le développement de systèmes flexibles tout-solides.....	147
<b>CONCLUSION : .....</b>	<b>148</b>
<b>RÉFÉRENCES : .....</b>	<b>149</b>

# Chapitre 4 : Formulation d'électrodes pseudo-SC flexibles tout solides. Intégration des SiNWs et PCEs sur substrat carboné.

## I. Nouveaux substrats flexibles pour croissance de SiNWs

### I.A Contraintes des procédés utilisés

Le passage d'un substrat de croissance classique en wafer silicium monocristallin vers un substrat flexible nécessite une adaptation dans le procédé de formulation des matériaux à base d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Il doit être adapté aux contraintes thermiques, chimiques et compatible avec un système électrochimique. L'objectif de cette partie est d'effectuer des croissances de SiNWs sur substrat flexible, et non de transférer des croissances de SiNWs sur de nouveaux substrats flexibles. L'opération de transfert via l'imprégnation de nanostructures dans une matrice polymère est quelque chose de commun pour la réalisation de capteurs [1–4]. Mais dans notre cas, le souhait est de conserver et d'adapter le procédé mis en place afin obtenir des électrodes flexibles comportant des SiNWs. Ceci confère une base flexible pour un stockage électrochimique capacitif sur laquelle le dépôt de nouveaux matériaux pseudocapacitifs reste envisageable. Afin d'obtenir ces électrodes le substrat doit donc résister aux contraintes suivantes :

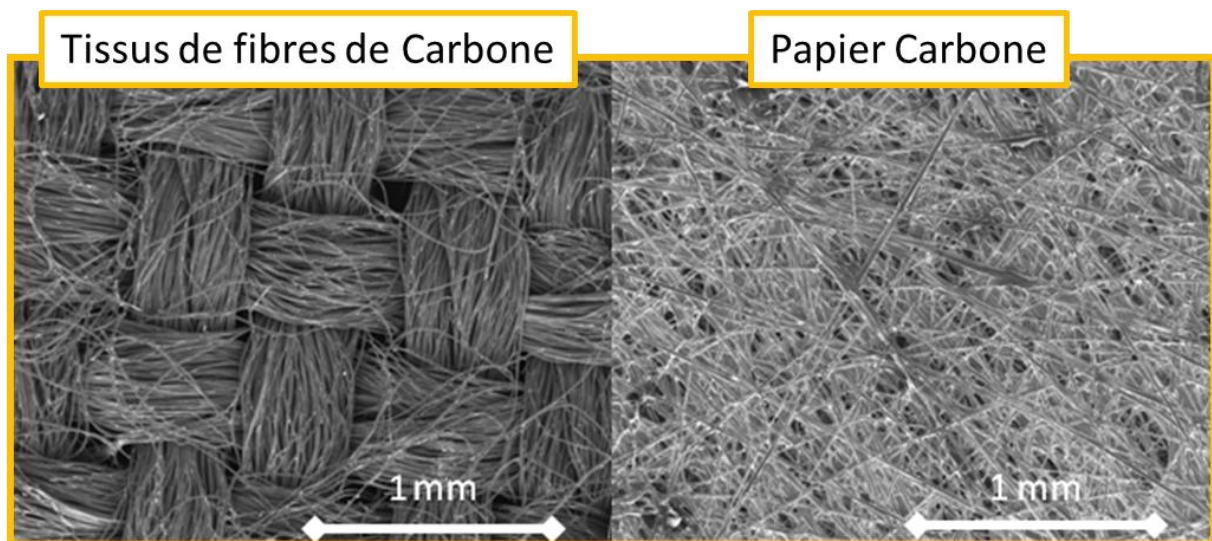
- **Thermique** : La CVD utilise un procédé de croissance pour les SiNWs montant jusqu'à  $650^\circ\text{C}$ . Ainsi l'utilisation de substrats polymères tels que les polyéthylènes-téréphtalates (PET) est compromis, étant donné que ceux-ci ont une température de dégradation inférieure à  $600^\circ\text{C}$ . Les procédés de dépôt d'alumine par ALD ont également des contraintes en température mais celles-ci sont bien moins élevées que pour la CVD ( $250^\circ\text{C}$ ).
- **Chimique** : Le procédé CVD utilise des précurseurs gazeux tels que le silane ( $\text{SiH}_4$ ), la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) et le diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) comme dopants des SiNWs, susceptibles de modifier la surface chimique du substrat. L'utilisation de gaz corrosifs tels que le  $\text{HCl}_{(g)}$  comme contrôle de croissance CVD et d'acides comme le HF pour ôter la couche de  $\text{SiO}_2$  native, limitent également l'utilisation de substrats sensibles.
- **Catalytique** : L'utilisation de mousses métalliques (mousses de nickel) a été envisagée, mais dans la pratique, certains métaux sont capables de catalyser le silicium issu du silane injecté. Contrairement aux catalyseurs d'or qui ont des diamètres contrôlés et une faible mobilité sur un substrat silicium grâce à l'utilisation d' $\text{HCl}$ , la présence d'autres métaux catalyseurs crée des nanostructures non contrôlées qui perdent alors leur intérêt surfacique.
- **Electrochimique** : L'emploi de matériaux disposant d'une bonne conductivité électronique est nécessaire afin de limiter la résistivité du système. Cela contraint à ne pas pouvoir utiliser des matrices polymère telles que les encapsulations dans des alcools polyvinyliques (PVA) ou des matrices polydimethylsiloxane (PDMS). Des substrats tels que des fibres de carbones sont privilégiés, pour leur conductivité électronique mais également pour la grande surface spécifique qu'un réseau de fibres confère.

Les matériaux carbonés sont compatibles avec l'ensemble des contraintes évoquées. Stables thermiquement sur toute la plage de températures des procédés de croissance utilisés (CVD, HF Vapeur, ALD), ces fibres de carbone possèdent également de bonnes propriétés mécaniques pour un système flexible [5]. Leurs fonctions de surface [6] tendent à limiter leurs domaine d'électroactivité mais



celles-ci peuvent être éliminées lors de traitements réducteurs à haute température sous flux  $H_2$  dans la CVD, juste avant la croissance. Cependant, le principal désavantage dans l'utilisation de fibres de carbone à l'état réduit comme substrats flexibles repose sur leur caractère hydrophobe. Cette hydrophobicité. Cette propriété rend délicat l'élaboration d'électrodes en milieu aqueux, que ce soit pour les étapes de dépôt de catalyseurs d'or ou le dépôt de matériaux pseudocapacitifs dérivés de l'EDOT. Pour des questions de manipulation des substrats, les croissances de SiNWs sont effectuées sur les substrats suivants (**Figure IV.1**) :

- Des tissages de fibres de carbone commerciaux issus de chez le fournisseur GoodFellow présentent une épaisseur totale de 0,15 mm au format 10x10 cm et une résistivité de 1,375 m $\Omega$ .cm. Ces fibres sont habituellement utilisées pour la conception de systèmes tissés pour l'intégration dans des textiles. Des croissances ont déjà été effectuées sur ce type de substrat [7] et sont sensibles à la dislocation du tramage lors de leur manipulation ou de leur immersion dans des milieux de dépôt liquides.
- Du papier carbone habituellement utilisé comme membrane de diffusion de gaz (GDL) pour la photocatalyse [8,9]. La surface carbonée peut être modifiée grâce à des traitements chimiques ou l'implantation de nanostructures pour améliorer le rendement catalytique. Ces papiers se présentent comme un mas de fibres aplanies et sont peu flexibles, mais offrent l'avantage d'avoir une grande surface spécifique initiale.

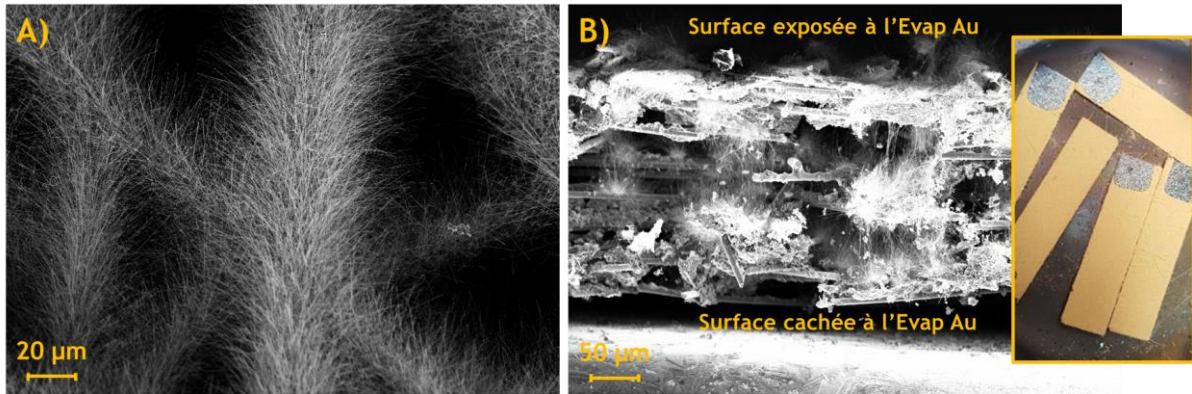


**Figure IV.1** : Observations MEB de types de substrats carbone : à gauche, le tissage de fibres de carbone dans un tissu. À droite, le mas de fibres comprises dans un papier carbone.

### I.B. Dépôt d'or par évaporation métallique sur fibres de carbone

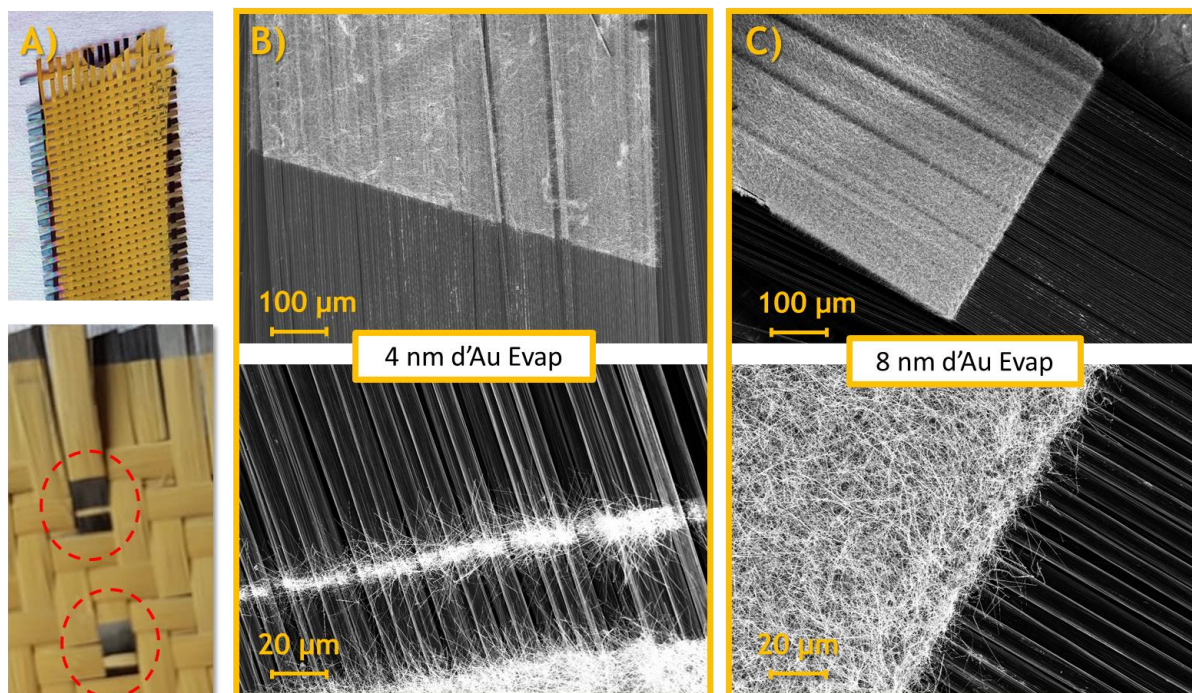
Afin de contourner l'aspect hydrophobe des substrats carbonés, la première solution a été de réaliser les dépôts d'or par évaporation métallique (comme pour les croissances sur wafers de Si classiques). Les fibres sont maintenues dans un cadre d'aluminium pour faciliter la manipulation de l'échantillon et l'évaporation métallique permet un dépôt de 4 nm d'or par voie sèche sur les substrats carbonés. Les échantillons sont ensuite placés dans le panier de croissance du four CVD et le procédé de croissance est initialisé. Les échantillons produits ainsi sont observés au MEB pour constater de l'efficacité de l'évaporation.

Pour les substrats à base de GDL, les SiNWs crûs mesurent entre 40 et 50  $\mu\text{m}$  de long et conservent des diamètres réguliers. Les fibres observées sur la partie supérieure de l'échantillon disposent d'une grande densité de fils présents sur l'intégralité de la paroi de la fibre de carbone. Toutefois, une vue en coupe laisse apparaître l'hétérogénéité de l'échantillon dans son épaisseur. Bien que les fibres se trouvant en surface soient couvertes de SiNWs, les fibres les plus reculées à l'arrière de l'échantillon ne présentent que quelques fils regroupés en amas (**Figure IV.2**).



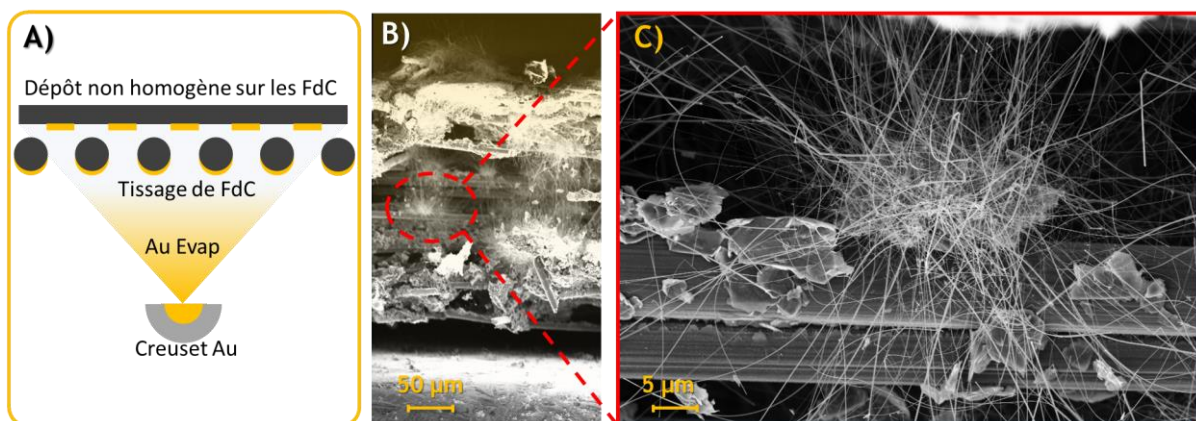
**Figure IV.2 :** Croissance de SiNWs par CVD sur papier carbone GDL observée au MEB. **A)** Vue de haut de l'échantillon montrant les fibres en surfaces couvertes de SiNWs avec une forte densité et des dimensions homogènes et **B)** Vue transversale montrant la disparité dans la présence des SiNWs entre la partie supérieure et la partie inférieure de l'échantillon GDL.

Les croissances effectuées sur les tissages de fibres de carbone présentent également une forte densité de SiNWs là où a été déposé l'or par évaporation métallique. Le diamètre (50-200 nm) et la longueur (40-50  $\mu\text{m}$ ) des fils correspondent également aux paramètres de croissance appliqués. Cependant, on retrouve des zones de masquage attribuées au recouvrement des fibres qui créent des zones complètement dépourvues de SiNWs. La croissance des SiNWs est affectée par la quantité d'or déposée (4 et 8 nm) : la densité en SiNWs augmente et leur recouvrement d'une fibre à l'autre est exacerbé par l'épaississement de la couche d'or déposée (**Figure IV.3**).



**Figure IV.3 :** Croissance sur tissages de fibres de carbone **A)** Observation macroscopique montrant le recouvrement partiel des FdC et le fort effet de masquage lié au tramage des FdC et à la technique de dépôt du catalyseur. **B)** Echantillons de FdC + 4 nm d'or qui affichent distinctement les zones où les fibres ont été masquées et **B)** FdC + 8 nm d'Or présentant une plus grande densité de fils mais peu de migration du catalyseur le long des FdC.

Ces premiers résultats sur électrodes de carbone montrent que le procédé de dépôt physique de catalyseur par effet joule ou pulvérisation (Evaporateur Métallique MEB550, Plassys) métallique n'est pas une solution viable pour des substrats de grande surface spécifique composés d'éléments enchevêtrés. Ce type de dépôt est particulièrement adapté pour l'obtention de couches minces et homogènes sur des substrats plans grâce à la fonction rotative du bâti. En revanche, dans le cas d'un substrat tridimensionnel comme des fibres de carbones, le dépôt de catalyseur est inhomogène. Les fibres non masquées et les plus exposés à l'injecteur de la CVD sont les seules correctement couvertes d'or. Cette déposition hétérogène du catalyseur se retrouve sur les image MEB démontrant d'une croissance disparate des SiNWs. (**Figure IV.4**). Pour pallier à ce problème, il a également été testé de faire diffuser l'or déposé par évaporation en augmentant les temps de chauffe de 30 minutes de la CVD avant l'injection des gaz, ainsi qu'en augmentant la quantité d'or déposé pour favoriser sa migration après démouillage [10]. Cependant, cette procédure ne parvient pas à déplacer les catalyseurs suffisamment loin pour qu'ils recouvrent les fibres non exposées lors du dépôt.



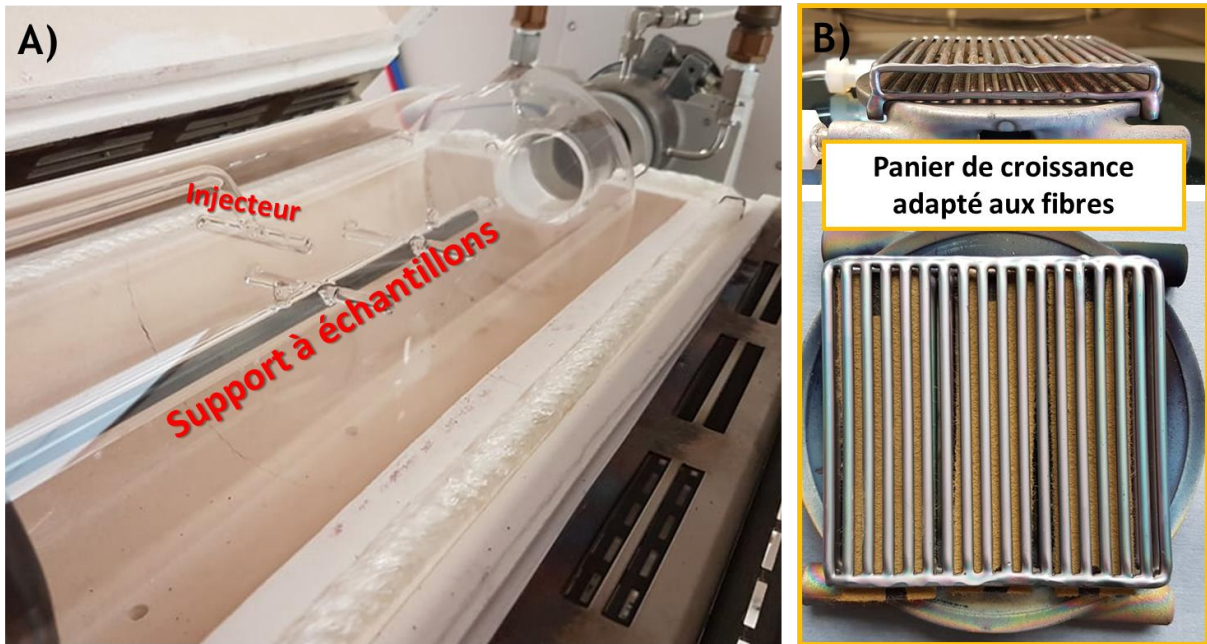
**Figure IV.4 :** A) Schéma du problème lié au dépôt de catalyseur de croissance des SiNWs par évaporation métallique B) Apparition du gradient de densité de fils sur une vue en coupe d'un substrat GDL C) Zone de la face arrière de l'échantillon ne présentant que des points de croissance localisés d'une vingtaine de microns de large.

Ainsi, le mode de dépôt de catalyseur par évaporation métallique ne semble pas convenir à des substrats trop intriqués. Il va donc falloir passer par des étapes de traitements physico-chimiques pour outrepasser l'hydrophobicité des carbones et utiliser des catalyseurs en solutions pour qu'ils soient déposés de façon homogène au sein des enchevêtrements de fibres.

### I.C. Feutres de carbone et traitements CVD pour dépôt de Si-2D

Dans la partie précédente, les limites des substrats utilisés et leur incompatibilité avec les procédés d'élaborations habituels ont été mises en avant. Ainsi, pour poursuivre la conception d'électrodes flexibles sur lesquelles seront crûs des SiNWs par CVD, des supports en feutres de carbone (FdC) sont étudiés comme supports de croissance. Les FdC proviennent de SGL Carbon et font partie de la gamme GFD 4,6. Ils présentent une épaisseur de 4,6 mm, avec une résistivité inférieure à 3  $\Omega$ .mm et une surface spécifique de 0,4  $m^2.g^{-1}$ . Ils disposent d'un arrangement 3D aléatoire en profondeur qui leur permet de conserver leur intégrité mécanique et d'éviter les effets de détramage. Ces électrodes macroporeuses ont des surfaces spécifiques grandement supérieure à celle des substrats silicium et conservent une grande flexibilité contrairement au papier carbone GDL. Ce type de feutre de carbone est habituellement utilisé comme d'électrodes pour batteries redox-flow macroporeuses grâce à leur grande surface spécifique d'échange, et qui sont communément traitées pour améliorer leurs propriétés d'interfaces et de stabilité chimique [11–13].

Les feutres de carbone sont des produits commerciaux disponibles en grands formats, à des à coûts modérés et ils permettent une utilisation à grande échelle. Les nouvelles électrodes à base de feutres de carbone peuvent être surdimensionnées jusqu'à 20  $cm^2$  et le panier de croissance peut contenir jusqu'à trois de ces électrodes horizontalement ou sept intercalées verticalement (**Figure IV.5**). De telles dimensions permettent de concevoir des systèmes testés en pouch-cell afin de caractériser les électrodes électrochimiquement tout en leur appliquant différentes contraintes mécaniques.



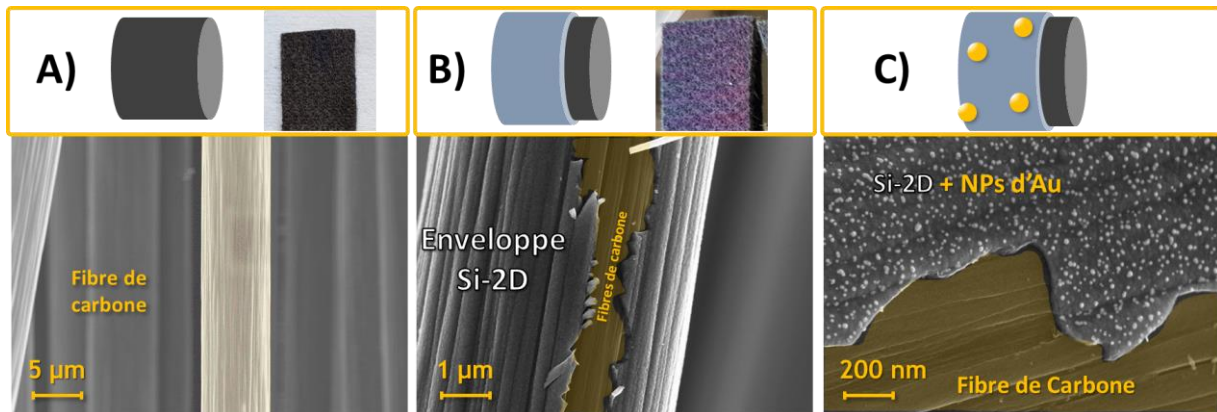
**Figure IV.5 :** **A)** Images du four CVD ouvert et son tube en quartz. On retrouve l'injecteur des gaz ainsi que le tube de maintien des échantillons portant les capteurs en température interne. **B)** Nouveau panier à quartz adapté pour les croissances en masse, permettant d'intercaler des échantillons horizontalement et/ou verticalement.

La technique utilisée pour rendre ces substrats compatibles avec les dépôts de catalyseur en milieu aqueux repose sur le dépôt d'un film de Si-2D par CVD sur les FdC (technique utilisée dans le second chapitre). Cette technique présente les avantages suivants :

- La surface des fibres de carbone couvertes de Si déposé par CVD va pouvoir naturellement être oxydée avec la formation d'une couche de SiO<sub>2</sub> hydrophile. Cette modification de surface rend le substrat compatible avec les techniques de dépôt de catalyseurs et de PCEs en milieu aqueux [14].
- Le procédé CVD est une étape qui passe par une phase gazeuse pour le dépôt des matériaux. L'absence de catalyseur, une croissance d'un film silicium dit 2D (Si-2D) se produit, couvrante et homogène sur toute l'épaisseur des FdCs.
- Le silicium déposé par CVD est le même que celui qui compose les SiNWs, et il est possible de le doper fortement lors de sa croissance. La couche de Si-2D ainsi déposée dispose d'une conductivité électronique élevée et confère une meilleure accroche des SiNWs lors de la croissance.
- A faible épaisseur, le silicium dispose de nouvelles propriétés mécaniques qui lui permettent de servir de substrat flexible capable d'accompagner le support de FdC dans ses mouvements [15].
- L'augmentation des températures de croissance CVD est également évoquée pour modifier l'interface silicium/carbone et former des liaisons Si-C à haute température. Ces liaisons chimiques renforceront la base du nanocomposite et éviteraient la séparation de la couche de Si des fibres [16].

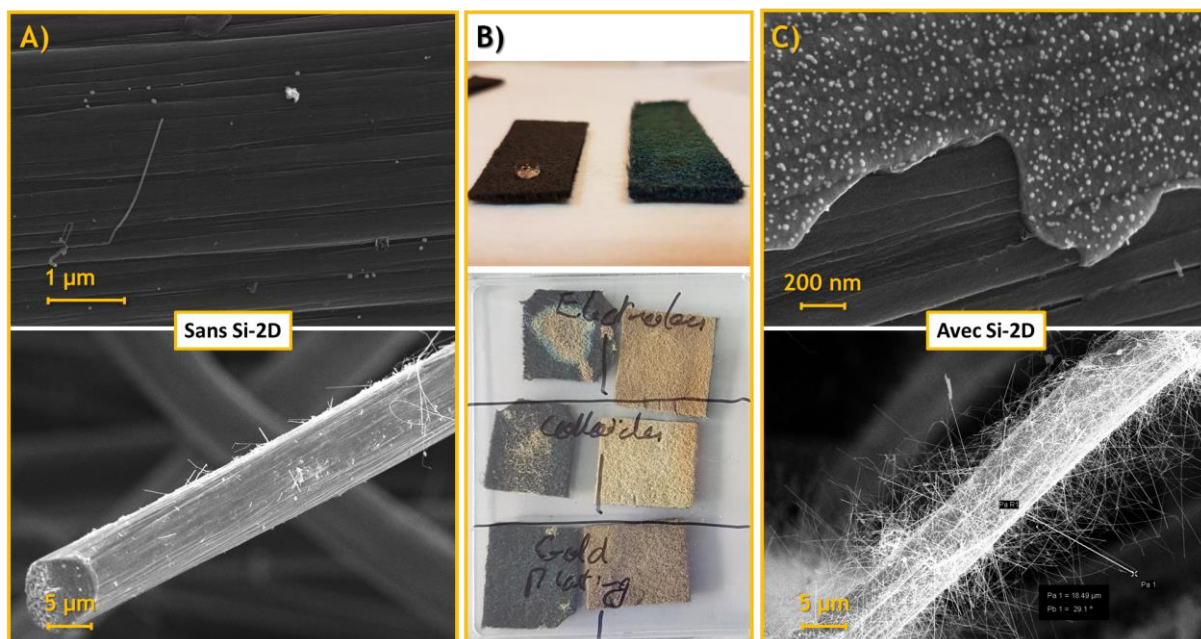
Les feutres de carbone sont initialement rincés dans des bains successifs à l'acétone et isopropanol puis séchés en étuve à 80°C pendant 10h afin d'éliminer les traces de contamination et laver les morceaux de fibres susceptibles de s'arracher trop facilement. Les feutres de carbone (**Figure IV.6.A**) sont ensuite installés dans le panier à échantillons et traités par CVD pour une croissance de Si-2D de 50 nm d'épaisseur (**Figure IV.6.B**). Une fois la croissance achevée, les feutres ont légèrement changé

d'aspect et adoptent des reflets bleutés liés au dépôt et ont presque la même flexibilité que les feutres avant leur traitement par CVD. Les images MEB montrent que quelques fractures apparaissent à la surface des FdC/Si-2D et laissent entrevoir la fibre qui sert de support initial et confirment l'épaisseur finale de la croissance de Si-2D. Les feutres ainsi préparés sont ensuite couverts de quelques gouttes de solution colloïdale d'or de 50 nm de diamètre ainsi qu'une goutte de HF pour casser les ligands de la solution colloïdale et déposer le catalyseur (**Figure IV.6.C**). Les nanoparticules d'or sont observées en grande quantité à la surface des parties disposant de la couche de Si-2D, contre seulement quelques dépôts isolés sur les fibres non-couvertes. Les feutres carbonés sont à nouveau séchés 10h puis passés dans le four de croissance CVD à l'aide du panier à échantillons agrandi prévu à l'effet.



**Figure IV.6 :** Observation MEB des différentes étapes de traitement des fibres de carbone **A)** Substrat en feutre de carbone initial, **B)** dépôt d'une couche de de Si-2D de 50 nm à la surface des fibres, **C)** dépôt de catalyseur par drop-cast d'une solution Gold Plating sur les feutres traités, aperçu de la partie non couverte des fils sans traces de catalyseur de croissance.

Les croissances effectuées sur ces nouveaux échantillons de feutres de carbone + Si-2D montrent l'impact positif de disposer de cette couche de silicium porteuse du catalyseur. Les fibres sans Si-2D ne disposent que de rares traces de catalyseurs et les fils qui y poussent présentent de nombreux « kinks » (déviations) au départ de leur croissance (**Figure IV.7.A**). La longueur des SiNWs obtenus est alors fortement limitée, dépassant rarement la dizaine de microns, contre la cinquantaine attendue. En comparant les électrodes traitées et non-traitées avec le dépôt de Si-2D par CVD, une grande amélioration de la mouillabilité est constatée, ainsi qu'une efficacité de croissance CVD bien supérieure dans le cas des feutres traités (**Figure IV.7.B,C**).



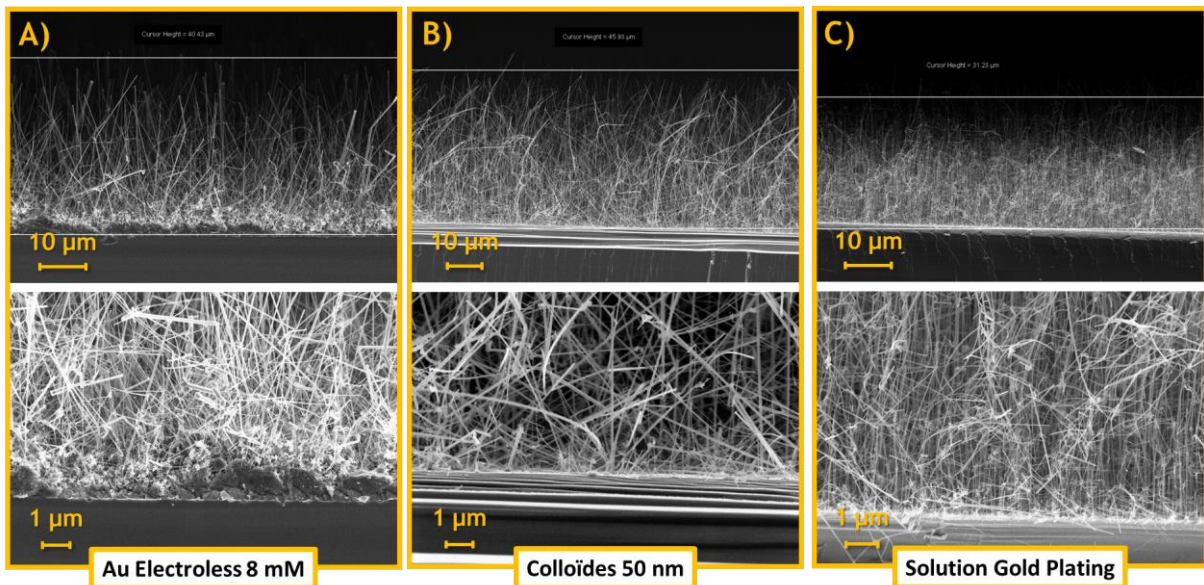
**Figure IV.7 :** Observation MEB des croissances effectuées sur des feutres ayant été exposés à différentes sources de catalyseurs. **A)** Sur des feutres de carbone ne disposant pas de Si-2D, **B)** comparaison des électrodes en feutre de carbone non-traités au Si-2D (gauche) et les feutres traités avec du Si-2D (droite) pour observer leur mouillabilité (haut) et l'affinité du dépôt de catalyseur (bas) sur feutres. **C)** Fibres traitées par Si-2D avant et après croissance CVD.

#### I.D. CVD sur FdC+Si-2D : Choix de la source de catalyseur d'or

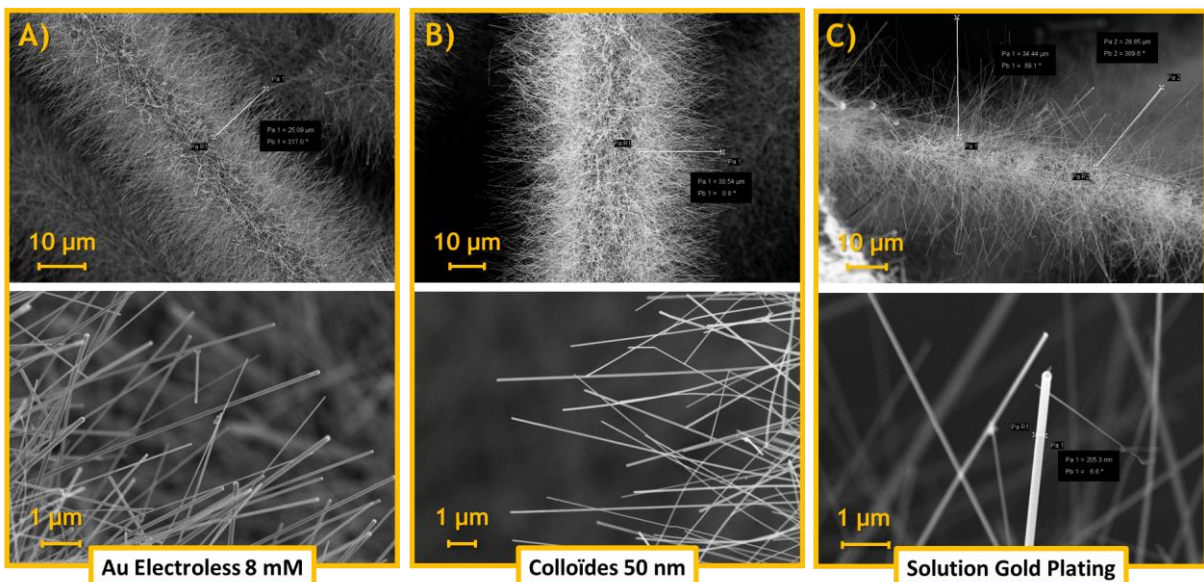
On peut également constater l'efficacité de la couche de Si-2D et l'affinité avec le catalyseur qu'elle apporte. Afin de produire des électrodes flexibles de grandes dimensions, il est nécessaire d'utiliser une source de catalyseur convenable pour des électrodes de cette dimension et compatible avec cette couche de Si-2D. Trois types de sources de catalyseurs envisageables sont déposées à la fois sur des wafers de silicium (**Figure IV.8**) pour étudier l'aspect des fils dans des conditions standards, ainsi que sur les feutres de carbone avec Si-2D (**Figure IV.9**) :

- De l'or electroless ( $\text{AuCl}_4$  à 8 mM dans un mélange d'HF et HCl) [17] produit à partir d'une solution concentrée puis re-diluée à la concentration recherchée. Cette source d'or se réduit spécifiquement sur le silicium et produit des croissances très denses en nanofils. L'or est déposé sous forme de traces, ce qui limite le contrôle du diamètre des SiNWs crûs par CVD. La base très dense des SiNWs est faite d'amas de silicium massif, similaire à celui de la croissance de Si-2D. De par sa forte concentration en or, ces échantillons restent coûteux et les catalyseurs sont déposés en petits volumes. La modération dans le dépôt du catalyseur mène à une disparité dans la répartition de fils crûs par CVD selon le sens de dépôt.
- Des colloïdes de 50 nm avec des complexes stabilisés d'un diamètre précis, ils permettent un dépôt régulier pour une croissance homogène et des diamètres de SiNWs réguliers. Ils créent des croissances de SiNWs de faible densité mais avec une très bonne organisation de l'échantillon avec une bonne verticalité des nanofils. Également déposés par drop cast sur les électrodes en feutres de carbone, ils créent un gradient de concentration en catalyseur dans l'épaisseur du feutre de carbone.

- Une solution de Gold Plating commerciale fournie par Thermo Fisher contenant  $3,7 \text{ g.L}^{-1}$  d'or, disponible en grands volumes qui permet de traiter les électrodes de grandes dimensions pendant une étape de trempage. L'or déposé est de plus petite taille et la croissance CVD met un peu plus de temps à s'initialiser, ce qui conduit à des fils légèrement plus courts d'une trentaine de microns. Les SiNWs crûs par l'intermédiaire du catalyseur Gold Plating disposent d'une bonne densité et homogénéité dans leur répartition sur l'échantillon, avec une majorité de fils verticaux. La présence de déviations aux extrémités des SiNWs est cependant à noter pour les fins de croissance.



**Figure IV.8 :** Observations MEB d'une vue en coupe d'un wafer de silicium avec les fils dans leur intégralité (haut) et la base des nanostructures (bas) des SiNWs crûs avec les catalyseurs suivants : **A)** Au electroless 8 mM, **B)** Colloïdes de 50 nm, **C)** Solution de Gold Plating.



**Figure IV.9 :** Observations MEB des feutres de carbones couverts de Si-2D montrant les fibres complètes (haut) et les extrémités des nanostructures (bas) des SiNWs crûs avec les catalyseurs suivants : **A)** Au electroless 8 mM, **B)** Colloïdes de 50 nm, **C)** Solution de Gold Plating.

Dans leur aspect général, les électrodes à base de feutres de carbone parviennent toutes à disposer de nanostructures régulières déposées tout du long des fibres, sans effet de masquage ou autre effet de



non-départ de croissance. La solution de Gold Plating semble donner des résultats équivalents aux autres sources de catalyseur et son procédé de dépôt est bien plus favorable pour des électrodes de grandes dimensions.

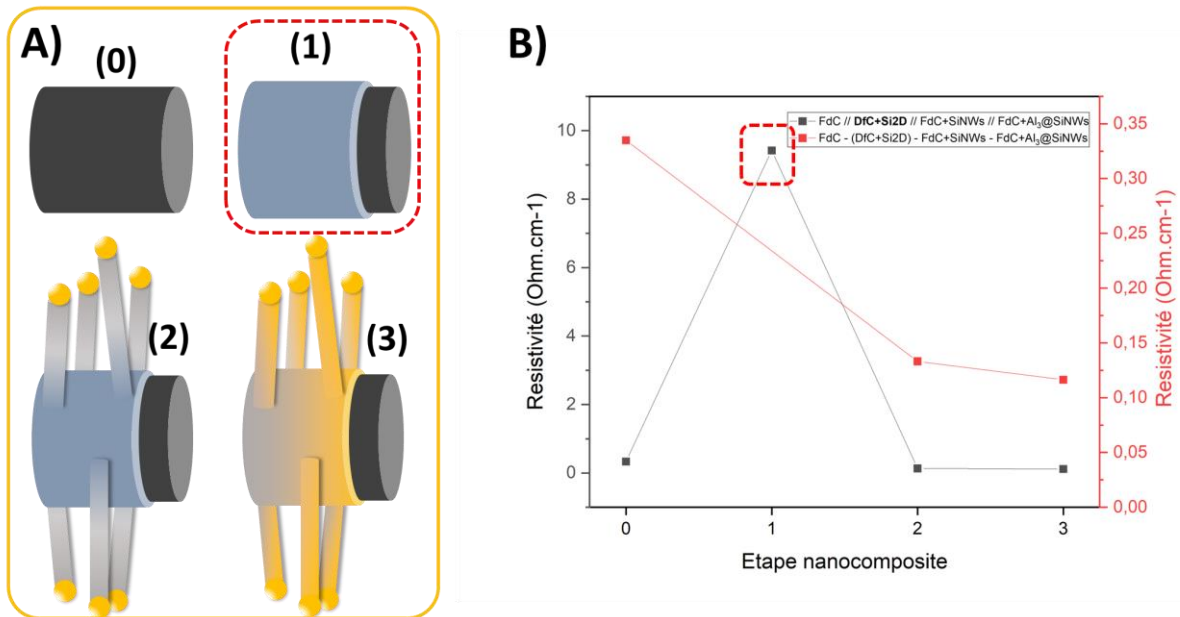
De telles électrodes sont donc produites à l'aide du Si-2D et du Gold Plating pour poursuivre la suite du procédé. Les feutres sont passés quelques secondes au-dessus d'un récipient contenant du HF concentré à 49% dont les vapeurs vont permettre le retrait de la couche de SiO<sub>2</sub> native présente en surface des SiNWs et du Si-2D. Les électrodes sont ensuite passées au procédé ALD pour le dépôt de la couche de 3 nm d'alumine, suivant le même cycle d'injections que décrit dans le premier chapitre. Les électrodes nanostructurées et protégées peuvent être caractérisées électrochimiquement dans un électrolyte aqueux.

Pour la suite des expérimentations, les électrodes qui seront caractérisées seront celles obtenues avec l'utilisation de la solution de Gold Plating comme catalyseur. Sa facilité de dépôt et la similarité entre la morphologie des SiNWs obtenus avec les autres catalyseurs en font une source de catalyseur intéressante pour la formulation d'électrodes de plusieurs cm<sup>2</sup>.

## I.E. Conductivité des électrodes nanocomposites et effet des nanostructures de silicium

Au cours des étapes de la formulation du nanocomposite, la conductivité électronique des feutres de carbone a été suivie. Il est important pour un supercondensateur de conserver des électrodes avec une conductivité maximale pour améliorer le stockage électrochimique. Etant donné la forte porosité des feutres de carbone ainsi que l'irrégularité relativement élevée de l'épaisseur des électrodes, les échantillons sont étudiés par mesures de résistivité quatre pointes Keithley. Ces mesures (**Figure IV.10.A,B**) sont effectuées aux étapes suivantes du procédé de formulation :

- **(0)** Feutres de carbone initiaux, sans traitement de surface spécifique, tels qu'ils sont fournis.
- **(1)** Feutres de carbone et le premier dépôt CVD de Si-2D (FdC+Si2D). Celui-ci est effectué à 650°C et recouvre une grande majorité des fibres du substrat.
- **(2)** Feutres de carbone avec le Si-2D et la première croissance de SiNWs par CVD (FdC+SiNWs)
- **(3)** Feutres de carbone Si-2D avec SiNWs et le traitement de désoxydation par HF vapeur pour un dépôt de 3 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD (FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs)



**Figure IV.10 :** **A)** Schéma des différentes étapes du traitement des feutres de carbone (0) pour la réalisation du nanocomposite, avec les étapes de dépôt de Si-2D (1), croissance des SiNWs (2) et protection d'alumine par ALD (3). **B)** résultat des études en conductivité des feutres pour chacune des étapes (en noir) et zoom uniquement sur les étapes FdC, SiNWs et Al<sub>3</sub>@SiNWs (en rouge) pour une question d'ordre de grandeur des résistivités.

Ces résultats montrent une augmentation importante de la résistivité du nanocomposite pour l'étape où il n'a reçu que le dépôt de Si-2D. Cette augmentation pourrait provenir de la résistivité à l'interface entre le silicium fortement dopé et la fibre de carbone. En effet, la mesure 4 pointes est capable d'accéder à des zones où le Si-2D serait abrasé et forcerait des contacts depuis la fibre carbone vers la surface protégée de Si-2D. Malgré la répétition des mesures, cette valeur reste bien supérieure pour cette étape du procédé, mais une fois la croissance des SiNWs effectuée, la conductivité s'apparente à nouveau à une conductivité silicium-silicium grâce à la densité des SiNWs en contacts entre les fibres. L'étape de dépôt d'alumine nanométrique va également abaisser légèrement la résistivité grâce à l'étape de HF, permettant de retirer la couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> non contrôlée pour la remplacer par une barrière de 3 nm. Ces résultats obtenus par mesure 4 pointes peuvent être questionnés et une mesure de la résistivité des électrodes par spectroscopie d'impédance pourrait convenir à obtenir des valeurs plus précises.

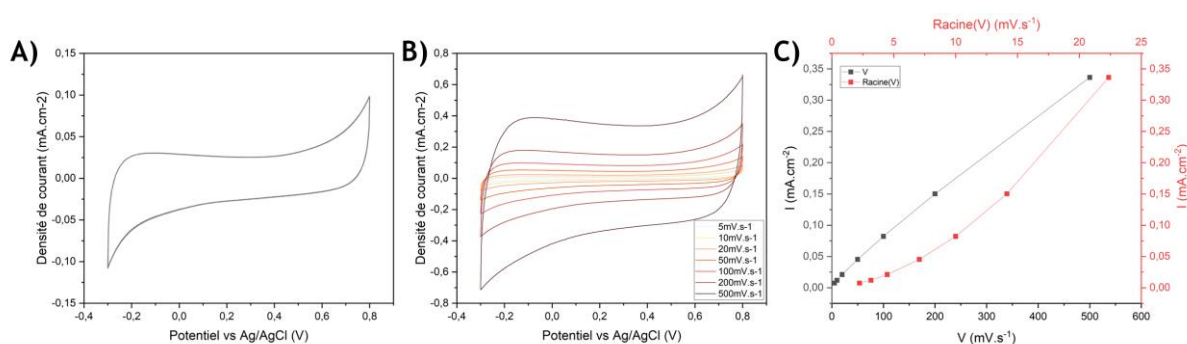
## I.F. Caractérisation électrochimique des électrodes feutres de carbone et Al<sub>3</sub>@SiNWs

Les électrodes à base de feutres de carbone sont ensuite découpées à l'emporte-pièce pour obtenir des disques de 1 cm de diamètre et de 0,3 mm d'épaisseur. Ces électrodes sont ensuite placées dans un système Swagelock trois électrodes avec une référence Ag/AgCl. Les électrodes de travail et contre-électrodes sont placées de façon symétrique et le système est cyclé en électrolyte aqueux Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M de -0,3 à 0,8 V vs Ag/AgCl. Les CVs sont effectuées à vitesses de balayage en potentiel croissantes pour confirmer le caractère capacitif du système à base de nanostructures.

Etant donné les irrégularités dans l'épaisseur et dans la disposition des FdC composant l'électrode, les densités d'énergies mesurées sont ramenées à une masse d'électrode de travail FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs pour éliminer la contribution capacitive qui pourrait provenir des FdC supports en excès d'une électrode à l'autre.

### I.F.1. Electrodes feutres de carbone et Si-2D

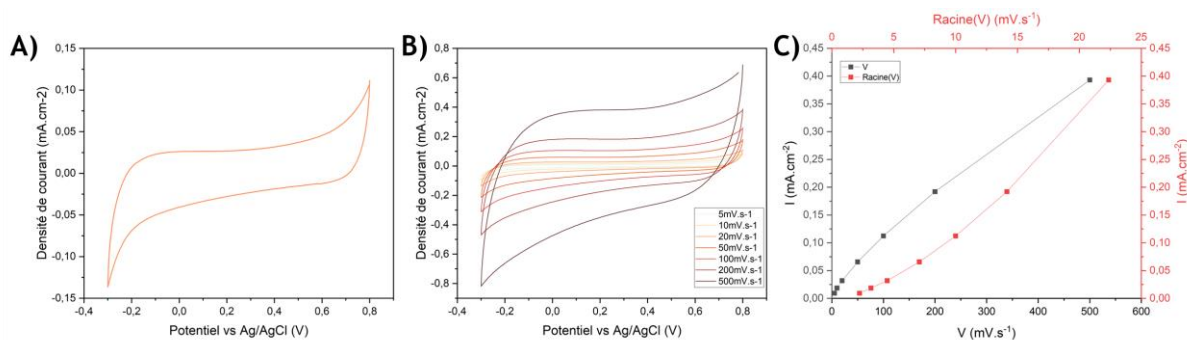
Les mesures en trois électrodes du système à base de FdC+Si-2D (**Figure IV.11**) montrent une réponse capacitive en CV avec une plage de potentiel bien limitée, allant de -0,3 à 0,8 V vs Ag/AgCl, bien différente de celle obtenue normalement avec un wafer de silicium comme substrat (-0,7 à 0,5 V vs Ag/AgCl). Avec l'évolution de la vitesse de balayage, le système conserve son aspect rectangulaire typique d'un système capacitif. La réponse en fonction de la vitesse de balayage  $V$  correspond bien plus que la  $\sqrt{V}$  avec une meilleure corrélation, ce qui confirme le comportement purement capacitif de notre système de stockage. Bien que les échantillons soient les plus résistifs lors des mesures 4 points présentées précédemment, dans le cas d'un milieu électrolytique, la réponse électrochimique ne prend pas un aspect résistif et laisse penser que l'électrolyte permet d'éliminer les défauts locaux à l'interface des fibres.



**Figure IV.11 :** Cyclage CV des FdC+Si-2D en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M **A)** à 20 mV.s<sup>-1</sup>, **B)** en fonction de la vitesse balayage croissante **C)** Représentation de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage ou de sa racine.

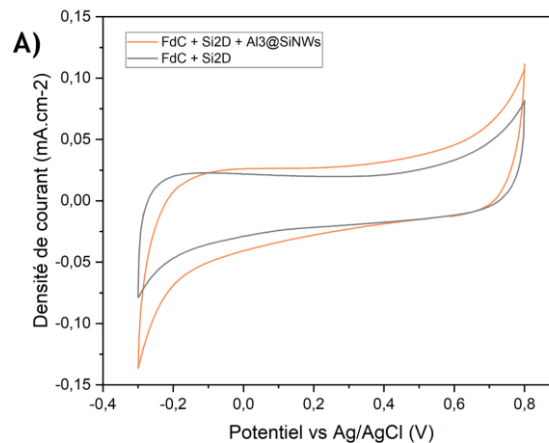
### I.F.2. Electrodes feutres de carbone et Si-2D et Al<sub>3</sub>@SiNWs

Les mesures en système trois électrodes du système FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs (qui possède également sa couche de Si-2D) montre le même aspect rectangulaire capacitif avec sa plage de potentiel bien définie (**Figure IV.12**). Toutefois, la résistivité semble s'accroître dans les cyclages à plus haute vitesse de balayage. La réponse en fonction de la vitesse de balayage  $V$  donne également une meilleure corrélation que celle en fonction de  $\sqrt{V}$  ce qui confirme le caractère capacitif du stockage.



**Figure IV.12 :** Cyclage CV des FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M **A)** à 20 mV.s<sup>-1</sup>, **B)** en fonction de la vitesse balayage croissante **C)** Représentation de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage ou de sa racine.

Les comportements capacitifs attendus sont observés pour les deux électrodes à base de FdC. Toutefois, la comparaison des densités de courant obtenues entre les FdC+Si-2D et les FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs reste inattendue pour une électrode nanostructurée (**Figure IV.13.A**). Etant donné la surface spécifique développée par les Al<sub>3</sub>@SiNWs, on pourrait s'attendre à des densités de courant bien supérieures à celles de fibres non-nanostructurées. La croissance des SiNWs utilisant le Gold plating comme source de catalyseur produit, pour les mêmes conditions CVD, des fils plus courts de qui font environ 30 µm. Par leur petite dimension, et la densité plus faible de ces croissances de SiNWs, la surface globale, et donc le phénomène de stockage EDLC pourrait être minimisé. De plus, ces fils plus courts pourraient ne pas effectuer l'organisation de leur enchevêtrement et la liaison entre deux zones isolées électriquement [18].



**Figure IV.13 : A)** Comparaison des CVs à 20 mV.s<sup>-1</sup> des FdC+Si-2D et FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs. Les densités de courant obtenues sont relativement similaires.

Dans le cas des feutres de carbone, la croissance d'Al<sub>3</sub>@SiNWs ne semble pas contribuer au stockage électrochimique autant que pour des fibres seules. Les perspectives possibles pour ce type d'électrode restent limitées pour un système purement EDLC. Deux perspectives sont envisagées :

- Retourner au modèle de fibres seules et adapter la mise en forme du nanocomposite autour de ces supports flexibles,
- Mettre à profit les Al<sub>3</sub>@SiNWs et les utiliser en tant que points d'ancrage, capables de stabiliser électrochimiquement les composants électroactifs tels que des PCEs.

Cette dernière option permettrait au polymère conducteur de créer une matrice plus large et continue que les fibres et Al<sub>3</sub>@SiNWs et assurerait une continuité électronique à travers le nanocomposite.

## II. Dépôt de PCEs sur électrodes flexibles de carbone nanostructurées par Al<sub>3</sub>@SiNWs

### II.A. Caractérisation morphologique des électrodes nanocomposites flexibles

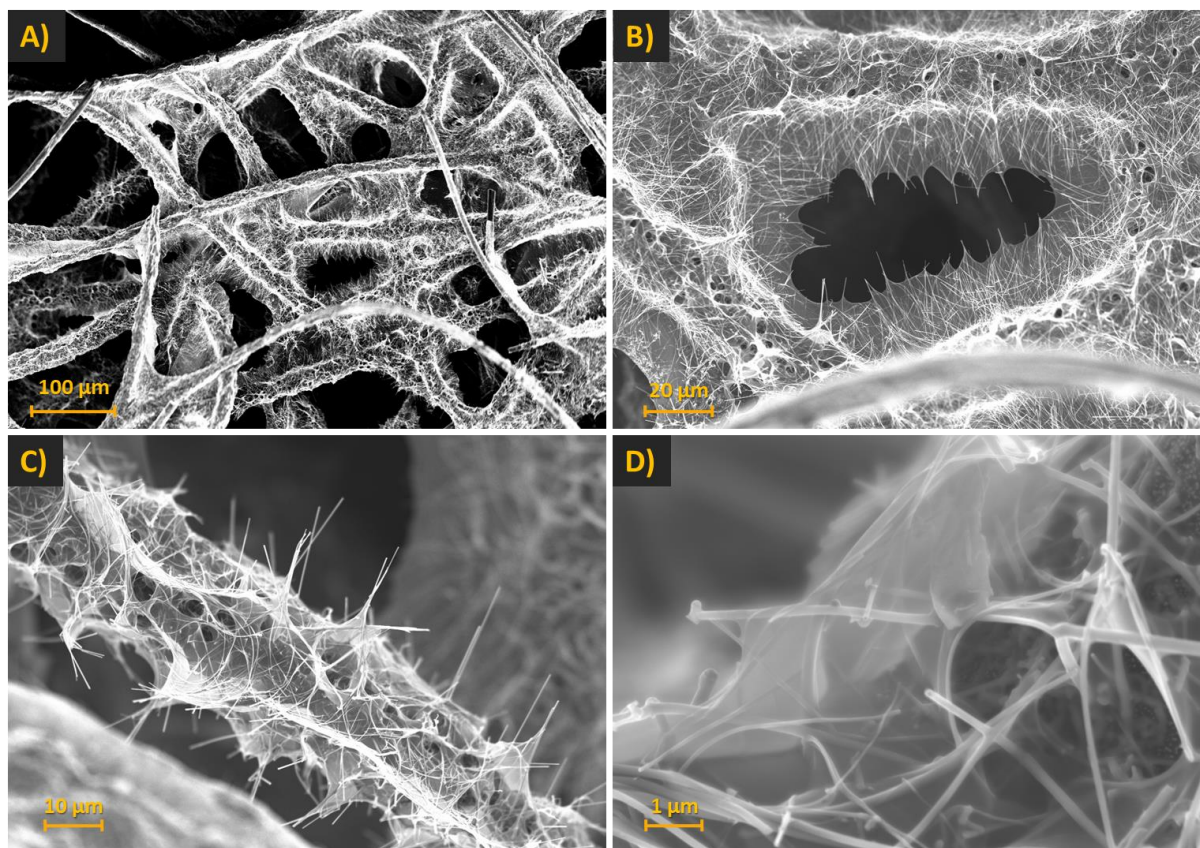
Les électrodes à base de feutres de carbone associés à des Al<sub>3</sub>@SiNWs montrent des avantages d'un point de vue électrochimique, structurel et mécanique. L'objectif est de remettre en pratique les différents PCEs déjà étudiés sur Al<sub>3</sub>@SiNWs et leur technique de dépôt pour constater, ou non, de

leur compatibilité avec les électrodes flexibles. Ainsi seront étudiés le PEDOT:PSS déposé par drop cast, utilisé comme référence, le copolymère-dibloc PEDOT:PEG déposé par drop cast et enfin le PEDOT électropolymérisé en milieu micellaire.

### II.A.1. Electrodes nanocomposites FdC et PEDOT:PSS déposé par drop-cast

Comme première électrode nanocomposite de référence, un dépôt par drop cast de PEDOT:PPSS est effectué sur une électrode FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs. Comme pour le dépôt sur wafer silicium, les électrodes sont préalablement imbibées de quelques gouttes d'éthanol. Le dépôt de trois gouttes de solution à 1 cm de haut est ensuite séché pendant une nuit, puis l'électrode est pesée, permettant d'estimer la masse de PEDOT:PPSS avoisinant les 1 mg par électrode. Les électrodes sont ensuite observées au MEB pour comprendre l'interaction entre le PEDOT:PSS et les Al<sub>3</sub>@SiNWs sur ce nouveau type de substrat flexible.

Un composite homogène est observé à l'échelle macroscopique. Les quelques parties de FdC qui ne sont pas couvertes de Si-2D ou de SiNWs ne semblent également pas être recouvertes de polymère (**Figure IV.14.A**). L'aspect filmogène du PEDOT:PSS lui donne la possibilité de créer des zones de films minces de polymères entre les différentes fibres de la matrice (**Figure IV.14.B**). Les nanofils sont tirés par capillarité pour suivre le prolongement du film polymère. A la rupture (au séchage), l'architecture laisse des structures planes contenant les Al<sub>3</sub>@SiNWs et le film polymère réorganisé pour minimiser sa tension de surface. À l'échelle microscopique, on retrouve le long des FdC des Al<sub>3</sub>@SiNWs qui conservent leur verticalité par rapport au substrat, ainsi que des fils plus fins complètement intégrés dans la matrice de PEDOT:PSS. Quelques pores apparaissent dans la continuité du film, qui peuvent être attribuées à l'effet de la tension de surface du film et de son séchage sur les éléments nanostructurants (**Figure IV.14.C**). A l'échelle nanométrique, on retrouve les Al<sub>3</sub>@SiNWs recouverts totalement ou partiellement de polymère selon leur position dans la matrice, mais pas spécifiquement de formation de film mince de polymère à la surface des Al<sub>3</sub>@SiNWs (**Figure IV.14.D**).



**Figure IV.14 :** Observations MEB des électrodes à base de feutres de carbone avec FdC+Si-2D+Al<sub>3</sub>@SiNWs sur lesquelles sont déposées par drop-cast du PEDOT:PSS.

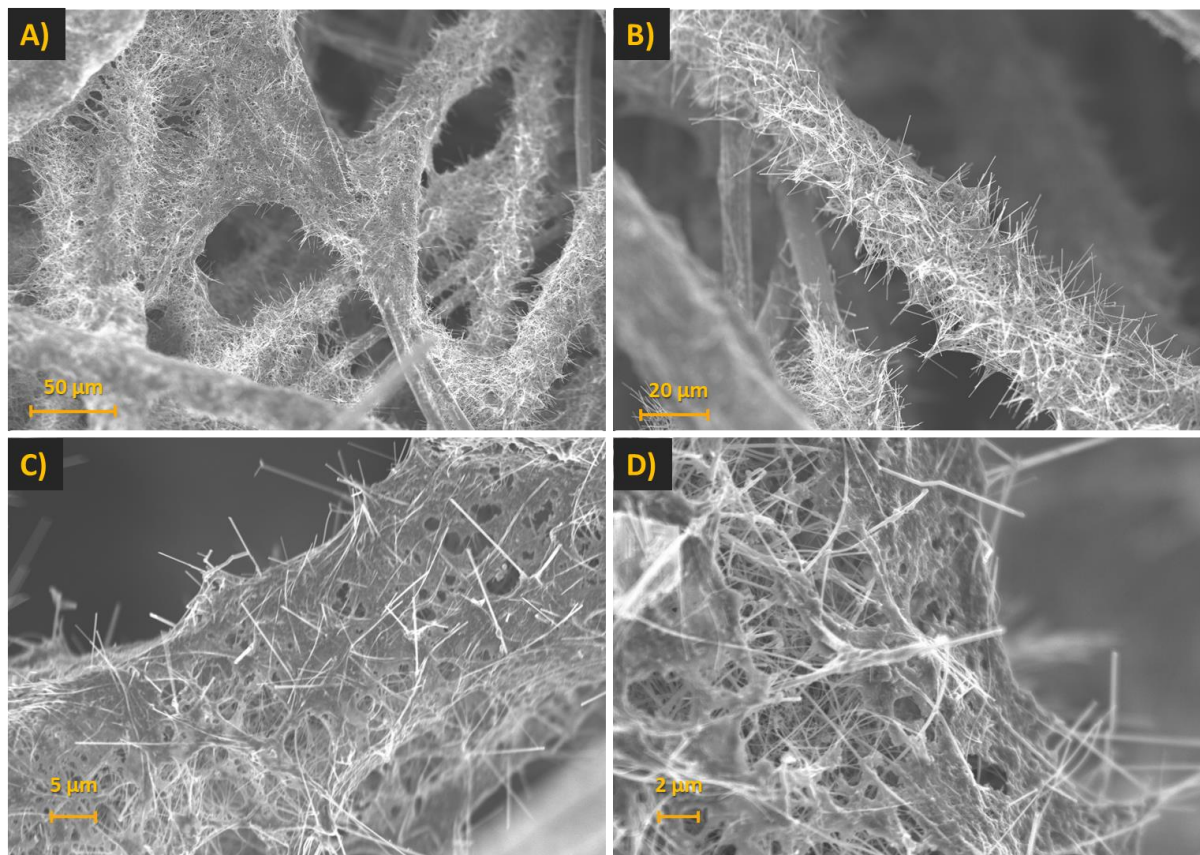
Cette structuration fait perdre une grande partie de la surface spécifique du nanocomposite malgré les quelques Al<sub>3</sub>@SiNWs dépassant, ainsi que la porosité formée par le film polymère. Le comportement de tels films entre les différentes fibres de carbone pose la question de la stabilité mécanique de l'ensemble ainsi que sa tenue au cyclage électrochimique en vieillissement.

## II.A.2. Electrodes nanocomposites FdC et copolymère dibloc PEDOT:PEG déposé par drop-cast

Comme pour le PEDOT:PSS, la formulation d'électrodes nanocomposites à base de FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs utilise la même technique de drop-cast pour déposer le copolymère dibloc PEDOT:PEG sur les nanostructures. Après le séchage, les électrodes sont pesées et la masse de polymère est estimée à 1 mg selon la précision accordée par la balance. Les électrodes ainsi formulées FdC+PEDOT:PEG sont ensuite caractérisées au MEB pour étudier la morphologie du nanocomposite.

Le dépôt recouvre également principalement les parties des fibres couvertes de Si-2D et d'Al<sub>3</sub>@SiNWs, créant ainsi une homogénéisation du composite sur les FdC (**Figure IV.15.A**). Les nanostructures de silicium les plus verticales dépassent également de la gangue de PEDOT:PEG. Toutefois, l'aspect filmogène est beaucoup moins prononcé dans le cas du copolymère, le film est irrégulier et n'épouse pas les formes des nanostructures sous-jacentes (**Figure IV.15.B**). Les mêmes complications d'homogénéisation de la morphologie du PEDOT:PEG sont observées que dans le chapitre 2. Un film de polymère majoritairement présent à l'extrémité supérieure des Al<sub>3</sub>@SiNWs avec très peu de d'interactions avec la base des nanostructures (**Figure IV.15.C,D**). Cela fait qu'il y a très

peu d'espaces ne contenant que du polymère, permettant peut-être d'améliorer la stabilité électrochimique du nanocomposite.



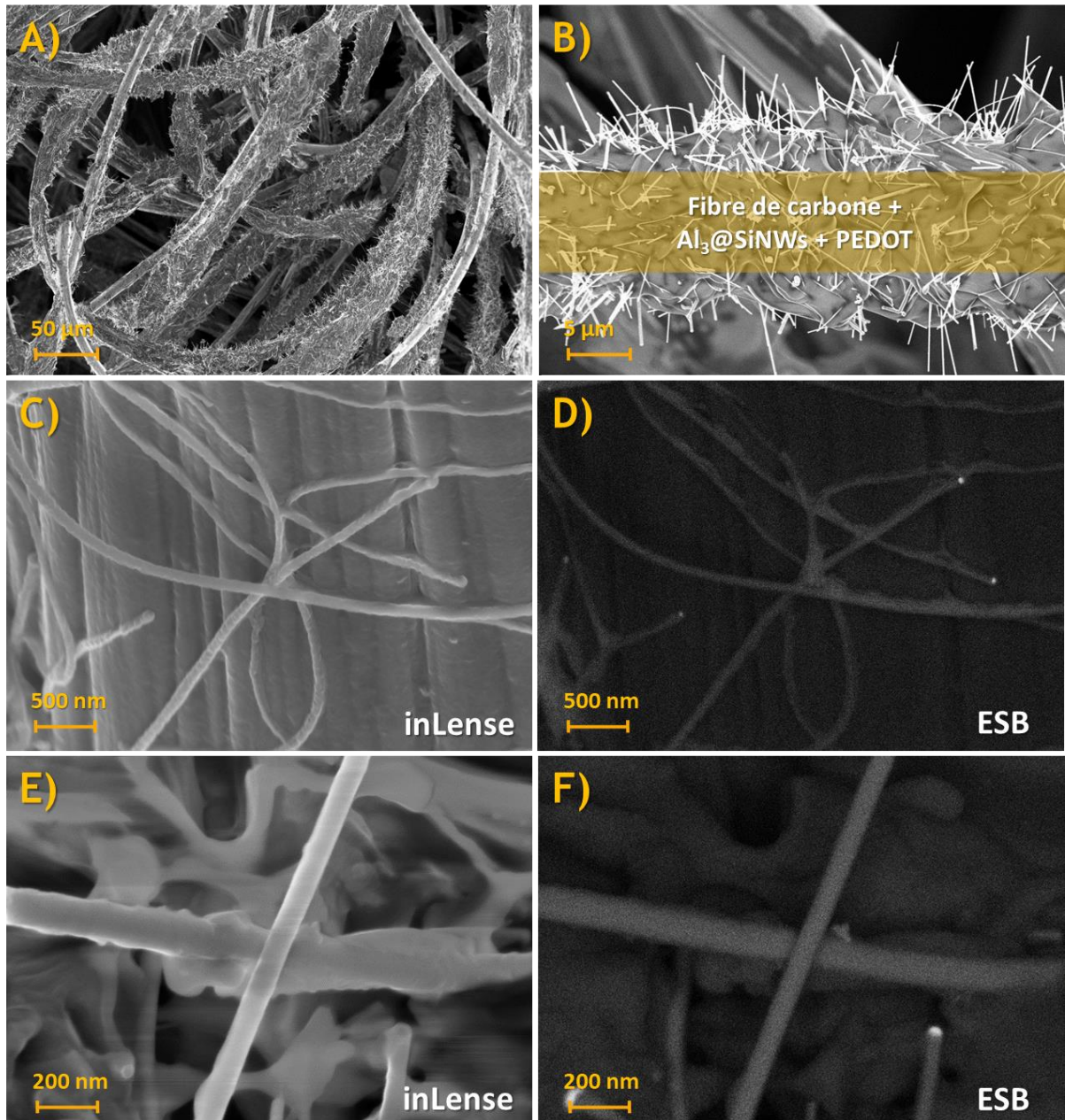
**Figure IV.15 :** Observations MEB des électrodes à base de FdC+Si-2D+Al<sub>3</sub>@SiNWs sur lesquelles sont déposées par drop-cast du copolymère bloc PEDOT:PEG.

### II.A.3. Electrodes nanocomposites FdC et électropolymérisation de PEDOT en milieu micellaire

Le dernier type d'électrode flexible nanocomposite formulée reprend les techniques d'électropolymérisation d'EDOT en milieu micellaire (SDS 0,01 M), adaptées aux substrats FdCs (**Figure IV.16.A,B**). Le SDS est utilisé comme tensioactif et l'électropolymérisation est effectuée sur 20 cycles à 10 mV.s<sup>-1</sup> pour essayer de déposer un film mince couvrant les nanostructures et éviter la formation d'agrégats aux extrémités. Les électrodes sont ainsi maintenues dans le milieu d'électropolymérisation contenant du SDS à 0,01 M et de l'EDOT à 8 mM dans une solution aqueuse. Les électrodes FdC+PEDOT(EP) sont ensuite rincées, séchées puis pesées. Il est complexe d'évaluer avec précision la quantité de polymère déposée sur les électrodes, mais les variations de masses sont de l'ordre du milligramme. Dans nos conditions, cette masse de PEDOT déposée est ce qui correspond le mieux aux autres échantillons préparés précédemment pour un film comparable.

Les échantillons sont ensuite observés au MEB. Le dépôt le long des FdC disposant de nanostructures est homogène, créant un enrobage d'une dizaine de microns autour de la FdC, tout en y intégrant les Al<sub>3</sub>@SiWNs. Comme pour les PEDOT:PSS et le PEDOT:PEG, des nanostructures verticales dépassant du dépôt de polymère sont observées. La quantité de polymère déposé à la base des nanostructures est associée à la densité de Al<sub>3</sub>@SiNWs présents, la partie inférieure contenant une majorité de fils soit plus courts, soit inclinés par rapport au substrat FdC. Il n'y a pas la formation de

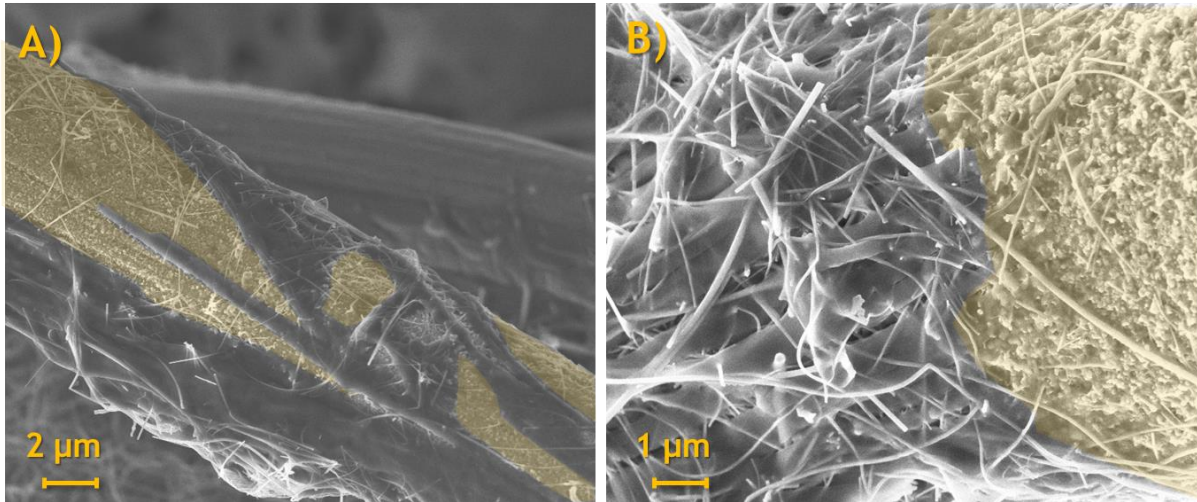
macrostructures sphériques sur les extrémités, mais au contraire à l'échelle nanométrique, les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sont recouvert d'un fin film de polymère. Ce film de PEDOT sur nanofils est également observé au MEB aux électrons rétrodiffusés (ESB) pour appuyer sur la distinction entre la partie SiNWs, la partie PEDOT, la goutte de catalyseur ainsi que le support en FdC (**Figure IV.16.C,D**). Sur ces images on voit les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs+PEDOT}$  couchés sur une FdC, et on constate l'affinité entre le polymère et les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , n'ayant déposé de film mince de PEDOT qu'autour des SiNWs, bien visibles en ESB. Le mode ESB donne également une information sur les billes de catalyseur d'or à l'extrémité des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , qui apparaissent recouverts par une couche de polymère en mode inLense (**Figure IV.16.e,f**).



**Figure IV.16 :** Observations MEB des électrodes à base de FdC+Si-2D+ $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  sur lesquelles ont été effectuée une électropolymérisation d'EDOT en milieu micellaire. Le nanocomposite est observé à l'échelle des FdCs, puis en approche d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  isolés couverts de PEDOT. Chacune des images est obtenue en mode direct inLense (**C,E**) ainsi qu'en électrons rétrodiffusés ESB (**D,F**).



Dans le cas où les FdCs sont couvertes de Si-2D mais en l'absence de nanofils, les dépôts de polymère et notamment l'électropolymérisation n'ont pas ou peu d'affinité avec la couche de Si-2D. Le dépôt de polymère sera toujours favorisé à l'emplacement où se trouvent les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (**Figure IV.17.A,B**). Dans le cas de nos électrodes flexibles nanostructurées, les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  prennent alors toute leur importance dans le dépôt de PCEs pour augmenter la densité d'énergie du système.



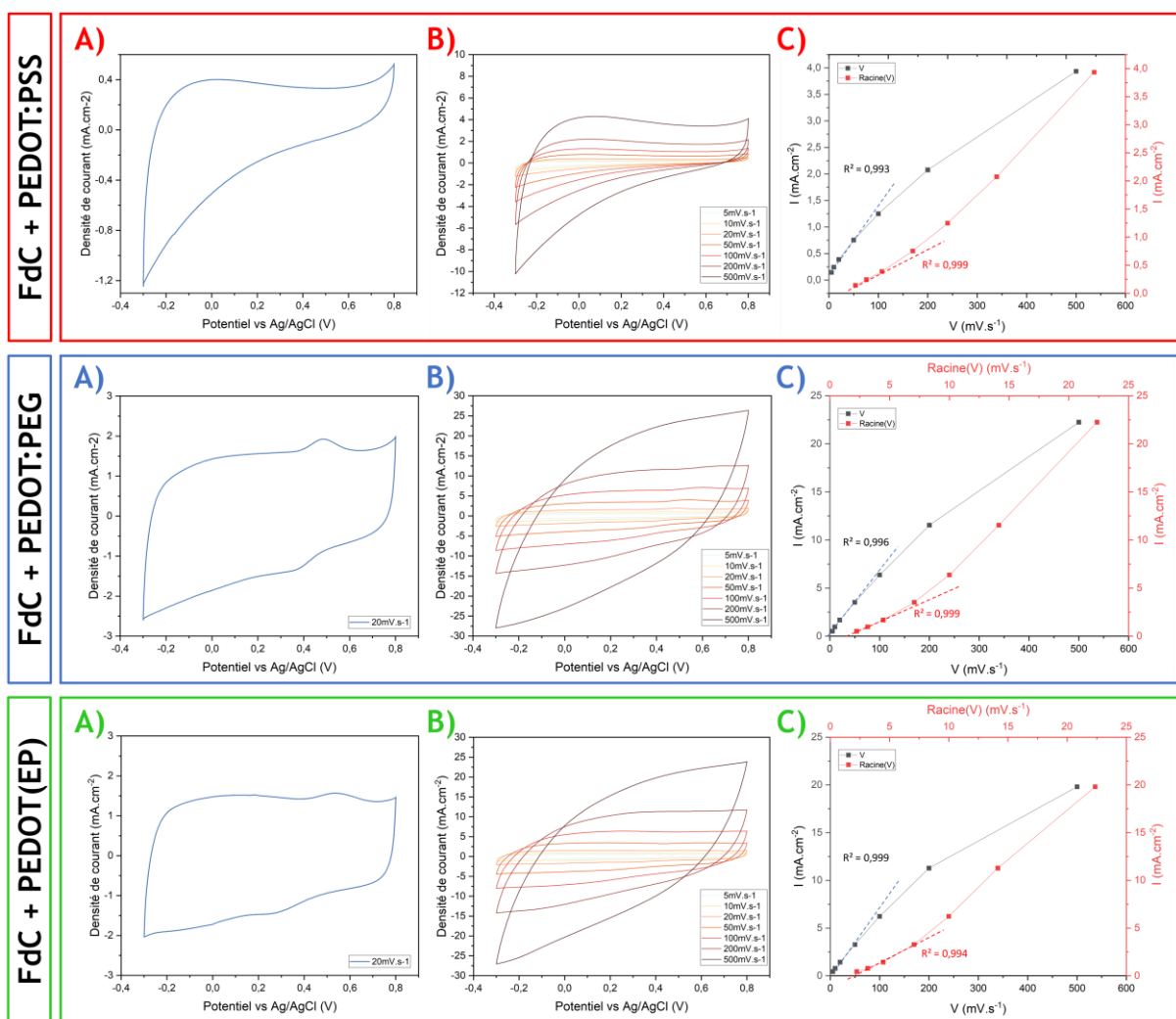
**Figure IV.17 :** Image MEB d'une électrode FdC+PEDOT(EP) avec en jaune, les parties contenant uniquement du Si-2D où les fils n'ont pas ou peu démarré leur croissance. **A)** Echelle de la largeur d'une fibre, **B)** Zoom sur la paroi de la fibre et la surface de Si-2D exempte de nanofils (*en jaune*).

## II.B. Caractérisation des électrodes nanocomposites en système à trois électrodes

Les électrodes nanocomposites (FdC+PEDOT:PSS, FdC+PEDOT:PEG et FdC+PEDOT(EP)) flexibles sont ensuite caractérisées en système swagelock à trois électrodes. L'électrode nanocomposite est étudiée comme électrode de travail, une électrode FdC+ $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  comme contre électrode et une électrode Ag/AgCl comme référence. Les caractérisations électrochimiques sont effectuées en électrolyte aqueux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 M. Les électrodes sont cyclées par CVs à différentes vitesses de balayage pour distinguer le stockage capacitif ou pseudocapacitif au sein du nanocomposite. Les résultats de ces CVs sont présentés pour chacune des électrodes (**Figure IV.18**) :

- Les électrodes FdC+PEDOT:PSS affichent des capacitances légèrement plus élevées que pour les électrodes ne comportant pas de PCEs. Bien que l'aspect général de la CV s'éloigne d'une réponse capacitive idéale, aucun pic caractéristique du dopage du PEDOT n'est distinctement observable. L'effet de la vitesse sur ce type d'électrode semble cependant correspondre à un système de stockage pseudocapacitif, mais en faible proportion comparée à la dimension capacitive.
- Les électrodes FdC+PEDOT:PEG affichent pour leur part des densités de courant environ trente fois supérieures à celles obtenues avec les électrodes de référence sans PCEs. La réponse en CV est relativement proche d'une réponse capacitive idéale. Un pic correspondant au dopage du PEDOT:PEG est observé en oxydation et en réduction autour de 0,4 V vs Ag/AgCl. La méthode de Trasatti semble indiquer une réponse tendant plus vers un comportement pseudocapacitif des électrodes, avec une corrélation plus distincte pour l'évolution de la capacitance en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

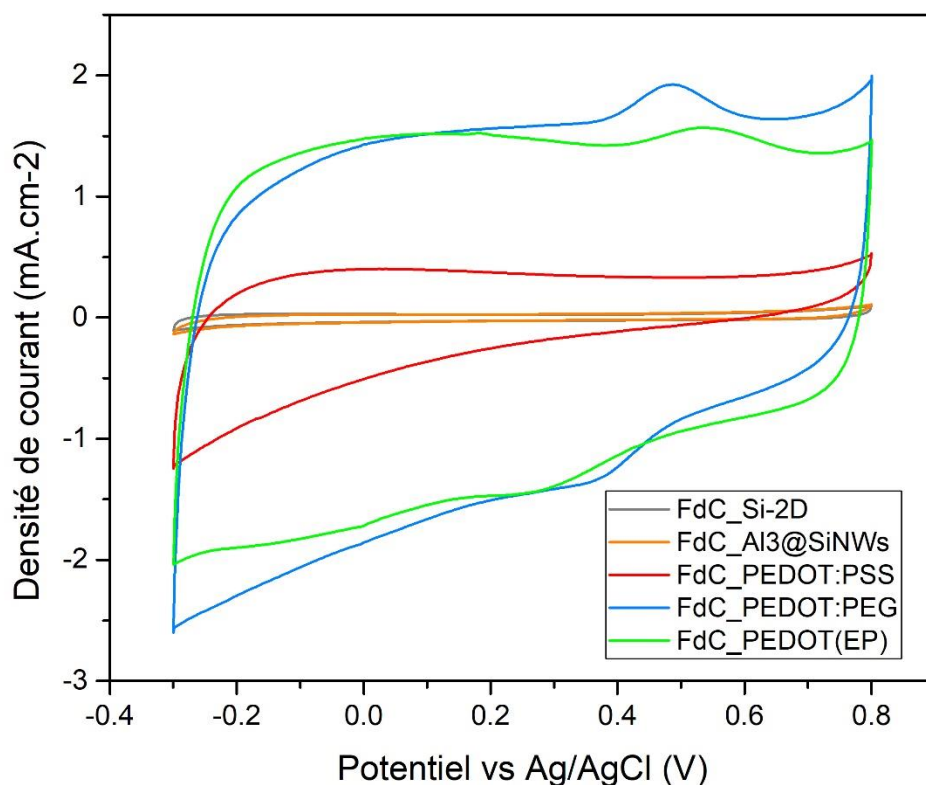
- Les électrodes FdC+PEDOT(EP) montrent également des densités de courant environ trente fois supérieures à celles obtenues avec les électrodes de référence. Cependant, l'aspect résistif de la CV est perdu, au profit pour un format quasi rectangulaire avec des pics décalés d'oxydation du PEDOT à 0,45 V vs Ag/AgCl et un pic de réduction à 0,35 V vs Ag/AgCl. La méthode de Trasatti montre un comportement plutôt capacitif. Ceci pourrait être justifié par la présence du film mince de PEDOT présent à la surface des Al<sub>3</sub>@SiNWs, capable de réactions rapides pouvant être assimilées à un stockage capacitif réversible. La composante faradique du nanocomposite correspondrait alors plus au travail de la partie « bulk » du polymère, dépendante des cinétiques de diffusion des ions à travers la couche de PEDOT.



**Figure IV.18 :** A) Voltampérométries cycliques à trois électrodes à 20 mV.s<sup>-1</sup> des différentes électrodes nanocomposites flexibles FdC+PEDOT:PSS, FdC+PEDOT:PEG et FdC+PEDOT(EP), B) étude de l'impact de la vitesse de balayage sur la réponse électrochimique, C) interprétation selon la méthode de S. Trasatti pour les faibles vitesses de balayage (> 100mV.s<sup>-1</sup>).

La comparaison des CVs des électrodes à base de FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs et celles à base de FdC et PCEs montre une augmentation significative de la densité de courant obtenue (**Figure IV.19**). L'augmentation de cette densité de courant est toutefois limitée pour l'électrode FdC+PEDOT:PSS, tandis que les électrodes FdC+PEDOT:PEG et FdC+PEDOT(EP) présentent des réponses en courant bien supérieures. Ces dernières présentent en plus des pics d'oxydation du PCE déposé, avec une réponse bien plus marquée que pour l'électrode FdC+PEDOT:PSS. L'électroactivité des

copolymères pour les électrodes FdC+PEDOT:PEG et FdC+PEDOT(EP) présentent également des réponses de plus en plus résistives sur les cyclages avec augmentation de la vitesse de balayage (**Figure IV.18.B**). Cette augmentation de la résistivité à plus haute vitesse de balayage est probablement liée à un processus électrochimique limité par la diffusion. L'observation d'un tel procédé avec un matériau pseudocapacitif pourrait s'expliquer par une épaisseur de dépôt de PCE trop importante sur l'électrode. Avec le dépôt d'une grande épaisseur de PCE, les ions de l'électrolyte doivent diffuser au sein de l'électrode pour permettre le dopage du PCE et le stockage électrochimique. A plus forte vitesse de balayage la contribution du PCE devient limitée par la diffusion au sein des amas, mais seule la partie film mince des PCEs maintient sa contribution. Cette résistivité est propre à la limite de diffusion des ions pour le dopage électrochimique dans le « bulk » du polymère, signe de l'électroactivité des PCEs dans le nanocomposite.

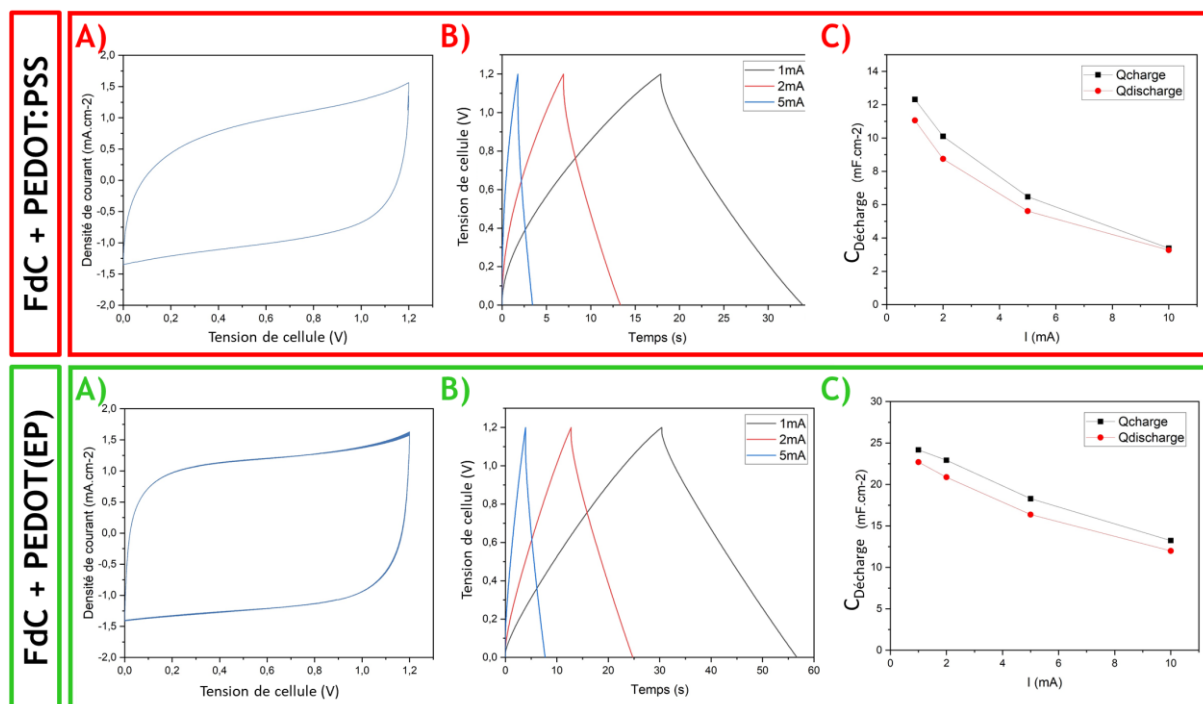


**Figure IV.19 :** Comparaison des différentes CVs à  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  des électrodes nanostructurées et des électrodes nanocomposites avec des dépôts de PCEs présentées dans ce chapitre.

## II.C. Caractérisation des électrodes flexibles pseudo-supercondensateur en système symétrique

Les différentes électrodes à base de FdC+PCEs sont ensuite caractérisées dans un système symétrique à deux électrodes pour étudier les performances d'un tel dispositif. Les CVs sont effectuées à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une tension de 1,2 V et permettent de constater l'aspect capacitif et la résistivité du système ainsi que les potentielles réactions de dégradation aux extrémités de la fenêtre électrochimique (**Figure IV.20.A**). L'électrode FdC+PEDOT:PSS présente une réponse plus résistive que celle de FdC+PEDOT(EP). Bien que les dérivés de PEDOT ne soient pas d'excellentes électrodes négatives, le système arrive à s'équilibrer et la contribution de l'anode parvient à compenser l'activité électrochimique de la cathode. Le système est ensuite étudié par cyclage galvanostatique pour une

tension de cellule maximale de 1,2 V. Le dispositif est étudié pour différentes densités de courant i.e. 1, 2 et 5 mA.cm<sup>-2</sup> (**Figure IV.20.B**). Pour une densité de courant de 1 mA.cm<sup>-2</sup>, la chute ohmique est inférieure à 0,1 V dans les deux cas, mais au-delà de 2 mA.cm<sup>-2</sup> cette chute ohmique va s'accroître. Pour l'électrode nanocomposite à base de FdC+PEDOT(EP), la réponse électrochimique reste proche d'une réponse capacitive quasi-idéale même à faible densité de courant i.e. 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Pour les électrodes FdC+PEDOT:PSS, la réponse en GCPL s'éloigne d'une réponse capacitive quasi-idéale et la chute ohmique augmente grandement avec la densité de courant imposée. Une diminution importante de la capacitance est observable avec l'augmentation de la densité de courant pour les deux électrodes nanocomposites (**Figure IV.20.C**). Les dispositifs à base d'électrodes FdC+PEDOT:PSS subissent également une diminution rapide de leur capacitance, passant de 11,1 à 5,6 mF.cm<sup>-2</sup> avec l'augmentation de la densité de courant imposée. Les électrodes à base de FdC+PEDOT(EP) disposent de la meilleure réponse électrochimique en GCPL avec une faible résistance interne et de meilleures capacitances obtenues aux densités de courant élevées. Ces dernières ne chutent que de 22,7 à 16,4 mF.cm<sup>-2</sup> pour un passage de 1 à 5 mA.cm<sup>-2</sup> et cette diminution est associée à la formation des films minces de polymère à la surface des fils, améliorant les cinétiques de transferts d'ions au travers de la fine couche de polymère. La capacitance finale plus importante des FdC+PEDOT(EP) pourrait toutefois être attribuée à l'écart entre la quantité de polymère électropolymérisé et celui déposé par drop-cast.

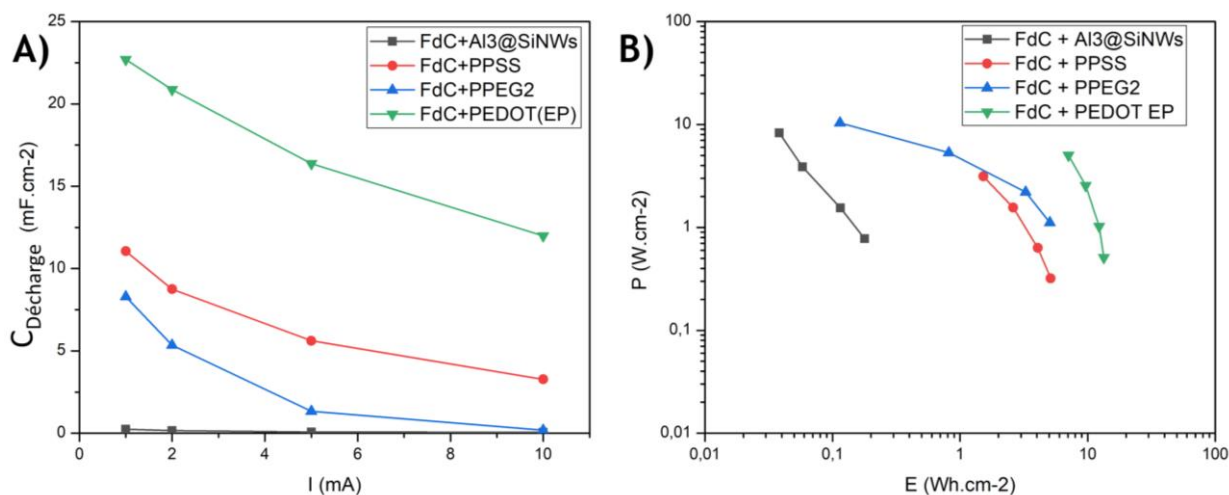


**Figure IV.20 :** Caractérisation des différentes électrodes nanocomposites en système symétrique : FdC+PEDOT:PSS et FdC+PEDOT(EP). Voltampérométrie cyclique sur une tension de 1,2 V dans un électrolyte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M. GCPL avec un courant imposé de 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Capacitances de charge et décharges obtenues aux différents courants de charge.

La meilleure tenue en puissance ainsi que la plus grande capacitance sont observées pour les électrodes FdC+PEDOT(EP). Les résultats des capacitances obtenues des différentes électrodes montrent l'intérêt d'utiliser une technique d'électropolymérisation pour déposer des PCEs sur des électrodes flexibles nanostructurées (**Figure IV.21.A**). Les FdC+Al<sub>3</sub>@SiNWs ne présentent pas d'amélioration particulière dans la réponse électrochimique des électrodes, mais après l'ajout des PCEs, ceux-ci vont homogénéiser le nanocomposite et contribuer au stockage électrochimique. La présence des Al<sub>3</sub>@SiNWs à la surface des fibres, permet l'accroche pour le polymère par drop-cast et en

électropolymérisation. Avec une amélioration de l'affinité entre nanostructures et PCEs, meilleure est la qualité du dépôt et meilleure est la tenue au cyclage électrochimique galvanostatique.

Les résultats obtenus sont ensuite comparés dans un diagramme de Ragone (**Figure IV.21.B**). La densité d'énergie du système augmente, passant d'un système capacitif à un système pseudo-capacitif, tout en conservant des puissances de même ordre de grandeur que pour les systèmes sans matériaux pseudocapacitifs (des puissances toujours comprises entre 1 et 10  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour des densités d'énergie allant de 0,1 jusqu'à 10  $\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les électrodes nanocomposites). L'électrode nanocomposite comprenant le PEDOT électropolymérisé montre les meilleures performances avec des densités énergétiques d'une dizaine de  $\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



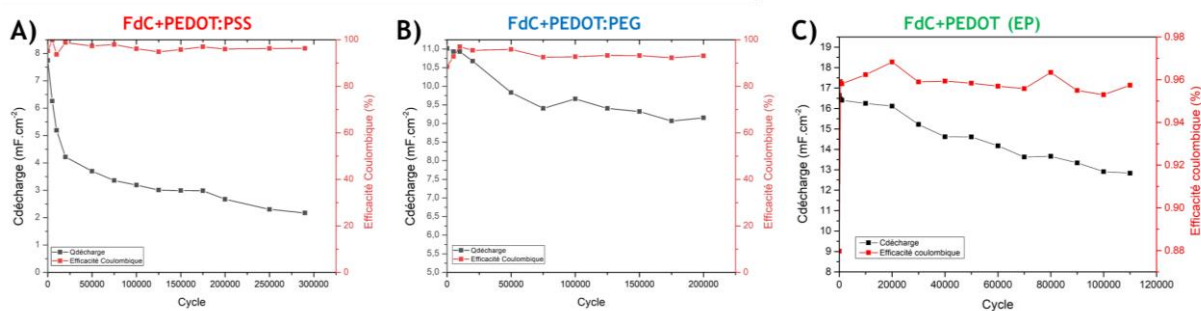
**Figure IV.21 :** **A)** Capacitance en fonction de la densité de courant des différentes électrodes nanocomposites formulées sur feutres de carbone **B)** Diagramme de Ragone comprenant les électrodes nanocomposites présentées dans le chapitre et leurs densités d'énergie et de puissance exprimées en fonction de leur surface.

## II.D. Vieillessement des électrodes nanocomposites flexibles à base de FdC

Pour étudier la stabilité électrochimique des dispositifs développés avec les différentes électrodes composites, des cyclages GCPL sont réalisés sur 200 000 cycles pour une densité de courant de 1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'électrolyte utilisé est  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 M (**Figure IV.22**). Les dispositifs à base d'électrodes FdC+PEDOT:PSS montrent une décroissance rapide dès les 10 000 premiers cycles, perdant près de 50% de leur capacitance maximum, atteignant les 3,8  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  (**Figure IV.22.A**). Cette diminution de la capacitance se poursuit ensuite progressivement le long des 200 000 cycles suivants pour atteindre 2,3  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 250 000 cycles. Dans le cas de ce dispositif, cette perte de capacitance peut être attribuée à la présence de larges zones de films de PEDOT:PSS tendus par capillarité entre les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ , sujets à une rapide dégradation (**Figure IV.14.B**).

Les dispositifs à base d'électrodes FdC+PEDOT:PEG disposent de moins de zones de recouvrement entre les fils et forment des dépôts plus compacts collés aux fils. La diminution de la capacitance est plus lente, pour cette électrode avec une baisse de 10,9  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 9,3  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  au 75 000<sup>e</sup> cycle (**Figure IV.22.B**). La capacitance du dispositif se stabilise sur la suite du cyclage et une capacitance finale de 9,2  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  est observée jusqu'aux 200 000 cycles tout en conservant une efficacité coulombique proche de 95%.

Le vieillissement des électrodes à base de FdC+PEDOT(EP) présente le comportement le plus stable au cyclage (**Figure IV.22.c**), avec une diminution de 17,1 mF.cm<sup>-2</sup> jusqu'à 14 mF.cm<sup>-2</sup> en 100 000 cycles., le processus de charge/décharge prenant le double du temps pour ces électrodes nanocomposites. Toutefois la décroissance en capacitance semble régulière et permettrait d'atteindre les 200 000 cycles tout en conservant une grande majorité de la capacitance initiale, ce qui est une amélioration majeure pour des polymères conducteurs dans des applications  $\mu$ SC.



**Figure IV.22 :** Cyclage étendu des électrodes nanocomposites FdC+PCEs à un cyclage de 1 mA.cm<sup>-2</sup>. Affichage de la rétention de capacitance de décharge du système et de son efficacité coulombique en fonction du cycle. Cyclage étendu sur 200 000 cycles pour FdC+PEDOT:PSS et FdC+PEDOT:PEG et 100 000 cycles pour FdC+PEDOT(EP).

## II.E. Les Al<sub>3</sub>@SiNWs vers un système pseudocapacitif flexible et tout-solide

La croissance de nanofils de silicium, initialement développée sur des wafers de silicium a été adaptée sur un substrat flexible à base de feutres de carbone. L'épaisseur et la surface tridimensionnelle offert par ce substrat offre de nouvelles possibilités mais nécessite d'adapter les procédés de fabrication de nos électrodes. Par l'ajout d'une couche de Si-2D grâce à la CVD, l'utilisation d'un catalyseur en solution rend possible une croissance de SiNWs dans l'intégralité du volume. Cette surface spécifique reste compatible avec les procédés de dépôt ALD pour la protection chimique de nos fils. Toutes ces étapes permettent le dépôt de PCEs tout en travaillant dans des milieux aqueux. Les dépôts effectués par drop-cast se voient limités dans leurs performances électrochimiques mais apportent de vraies solutions de facilité dans la réalisation des électrodes. Le transfert les méthodes d'électropolymérisation sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs crûs sur les FdC permet de nanostructurer le polymère sur les nanofils et d'améliorer les performances au cyclage, avec des capacitances atteignant les 20 mF.cm<sup>-2</sup>.

Toutefois, si les fibres de carbone restent un matériau flexible, les performances du système restent à être évaluées selon différentes contraintes : les performances électrochimiques des électrodes en fonction de la température du système ainsi que celles-ci sous contraintes mécaniques. Ces informations sont nécessaires afin d'assurer que nos électrodes nanocomposites sont capables d'assurer leurs fonctions. Pour effectuer ces tests, des électrodes à plus grande échelle devront être formulées et l'emploi de cellules pouch-cells seront adaptées à ce type de caractérisations.

La conception d'un système flexible devra également passer par le développement d'un nouvel électrolyte capable de s'adapter aux différentes déformations subies par les électrodes. Pour cela, les partenaires du projet ANR-ECOPE ont activement participé à la formulation d'un électrolyte polymère pour intégration sur des nanostructures de silicium.

### III. Systèmes $\mu$ SC à l'état quasi-solide et électrodes d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$

#### III.A. Electrolyte polymère à base de polysiloxanes fonctionnalisés

Les électrodes à base de SiNWs ont par le passé été étudiées comme candidats potentiels pour des applications  $\mu$ SC dans des électrolytes liquides (aqueux et/ou organiques) [19,20]. Cependant l'utilisation d'électrolyte solide est plus adaptée pour le développement de  $\mu$ SC et particulièrement pour des applications en  $\mu$ SC flexible. En effet, pour ce type d'application, l'utilisation d'un électrolyte solide simplifierait grandement la fabrication et le procédé d'assemblage du système avec son packaging. Les électrolytes polymères ont également l'avantage d'améliorer la sécurité des systèmes de stockage électrochimique en s'affranchissant de l'utilisation de solvant volatil et inflammable. Ce type d'électrolyte permet également de limiter les problèmes d'emballages thermiques et les apparitions de court-circuits dans le cas des batteries utilisant du lithium métal par exemple. [21,22]. Des électrolytes quasi-solides (QSS) sur des électrodes à base d' $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  ont déjà été utilisés dans des applications  $\mu$ SCs. Les électrolytes polymères développés utilisent une matrice polymère à base d'alcool polyvinylique (PVA) dans laquelle un électrolyte aqueux est confiné formant un électrolyte polymère gélifié [23–25]. Cependant, de par son état quasi-solide et avec l'utilisation d'un solvant dans la formulation du gel, ce type d'électrolyte QSS fait face à des limites :

- L'utilisation de l'eau comme solvant dans la formulation des électrolytes polymères gélifiés à base de PVA entraîne une faible fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte et donc le développement de dispositif à faible tension de cellule. La tension de cellule observée est comprise entre 0,8 et 2,0 V.
- L'utilisation d'un solvant volatil dans la formulation du gel (ici l'eau) entraîne une problématique au niveau du vieillissement de la cellule. L'évaporation du solvant avec le temps va entraîner une augmentation de la résistivité du dispositif. [26].

Pour contourner les limites d'un électrolyte polymère-gel aqueux, les travaux de J. Le Bideau et al. ont montré la possibilité de confiner un liquide ionique au sein d'une matrice polymère par procédé sol-gel en utilisant des précurseurs siloxanes avec des électrodes à base de SiNWs [22]. Sur ce même principe, des formulations d'électrolytes QSS utilisant un procédé sol-gel ont été mises en place sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Leur composition se base sur des précurseurs siloxanes dans des liquides ioniques propyl,méthyl-imidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide (PMImTFSI). L'utilisation des polysiloxanes comme matrice polymère est particulièrement intéressante pour plusieurs raisons :

- Leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) très basse, permet une manipulation des polysiloxanes sans utilisation de solvant à température ambiante. Ils se présentent à l'état amorphe et possèdent des viscosités relativement faibles. Cette propriété est importante pour la mise en forme du dispositif puisqu'elle permet d'appliquer directement l'électrolyte polymère au sein des électrodes nanostructurés [27]. La température de transition vitreuse est considérée comme un des paramètres affectant le plus la conductivité ionique et la viscosité des électrolytes polymère [28]. La faible  $T_g$  des polysiloxanes permet d'atteindre des conductivités ioniques intéressantes pour l'application visée même à faible température.
- Les polysiloxanes sont considérés comme la classe de polymère la plus flexible [27] et sont donc très intéressants pour différentes applications notamment dans les dispositifs flexibles (stockage, capteurs... [29])

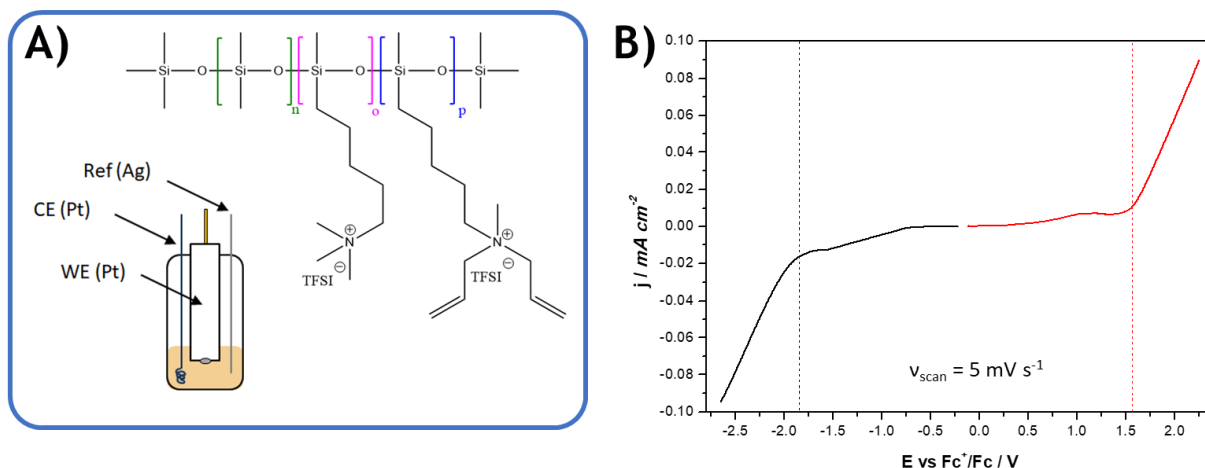
- Leur stabilité chimique et électrochimique ainsi qu'une bonne tenue en température [30–32]. Ces propriétés permettent d'envisager le développement de systèmes de stockage électrochimique travaillant sur une large fenêtre de potentiel et possédant une durée de vie conséquente.

Pour l'intégration de ce type d'électrolyte polymère sur les  $Al_3@SiNWs$ , un polysiloxane bifonctionnel sera utilisé. La synthèse est effectuée par le partenaire LEPMI du projet ECOPE. L'électrolyte polymère développé est composé d'une chaîne polysiloxane fonctionnalisée par deux groupements ammoniums : triméthylammonium (TMA) et diallylméthylammonium (DMA). La bifonctionnalisation est effectuée à partir d'un copolymère commercial (25-35% Methylhydrosiloxane)-Dimethylsiloxane à terminaisons triméthylsiloxane avec un ratio 65/35% entre ses parties Methylhydrosiloxane et Dimethylhydrosiloxane. Le groupement diallyl contenu dans le DMA a la particularité d'être une fonction réticulable. Cette fonction sera par la suite utilisée pour la préparation d'un électrolyte solide. Un liquide ionique, le 1-propyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (PMIm<sup>+</sup>TFSI<sup>-</sup>) est utilisé pour booster la conductivité de l'électrolyte polymère. Celui-ci est mélangé avec l'électrolyte polymère lors du procédé de réticulation puis confiné au sein de la membrane. De tels groupements DMA et TMA sont ajoutés pour favoriser la conductivité ionique et améliorer la compatibilité entre la chaîne principale polysiloxane lipophile et le liquide ionique. Le polymère bi-fonctionnel est ainsi formulé dans le but d'être réticulé sur les  $Al_3@SiNWs$  : avec 65% de DMA,  $(DMA_{65}TMA_{35}(TFSI)PDMS)$  (noté  $DMA_{65}$ ). Les membranes préparées à partir de ce polymère présentent des propriétés mécaniques convenables pour l'application et la caractérisation en dispositif.

### III.B. Caractérisation des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte polymère $DMA_{65}$

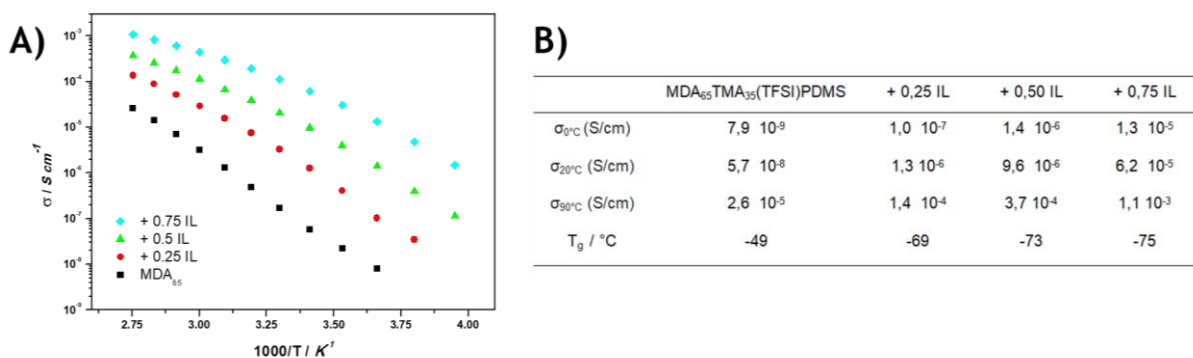
La stabilité électrochimique du  $DMA_{65}$  a été étudiée en système trois électrodes (**Figure IV.23**). Du platine comme  $E_W$  et comme  $E_C$  et un fil d'argent utilisant le couple  $Fc^+/Fc$  comme  $E_{Ref}$ . La technique de voltampérométrie linéaire (LSV) montre une stabilité électrochimique du  $(DMA_{65}TMA_{35}(TFSI)PDMS)$  s'étendant sur une plage de plus de 3,0 V. La réduction est observée à -1,85 V vs  $Fc^+/Fc$ . Cette limite en réduction pourrait être attribuée à la réduction des cations ammoniums ou celle des anions TFSI<sup>-</sup> [33]. En oxydation, la dégradation apparaît après 1,60 V vs  $Fc^+/Fc$  et celle-ci pourrait correspondre à l'oxydation des anions TFSI<sup>-</sup> [34,35].





**Figure IV.23 :** Caractérisation électrochimique du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS **A)** Formule topologique du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS et présentation de la cellule électrochimique utilisée en système à trois électrodes, avec une électrode de travail et une contre électrode en Pt. L'électrode de référence est un fil d'argent. **B)** Plage de stabilité électrochimique : en rouge, l'oxydation et en noir la réduction. ( $v_{scan} = 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

La conductivité de plusieurs membranes à base de DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS a été étudiée. Les membranes sont préparés par réticulation UV d'un mélange contenant le DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS, un amorceur UV le Darocur 1173 et différentes équivalences de liquide ionique (PMImTFSI). Les électrolytes polymère ainsi réticulés sont placés entre deux collecteurs d'inox et leur résistance est mesurée par spectroscopie d'impédance (EIS) à différentes températures (**Figure IV.24.A**). Les conductivités mesurées à 0, 20 et 90°C pour les différentes membranes sont présentées dans le tableau fig. IV 24 B). Les  $T_g$  des membranes déterminées par DSC sont également présentées. L'ajout de PMImTFSI mène à une augmentation de la conductivité, ce qui se traduit par une diminution de la  $T_g$  de la membrane. L'ajout de 0,25 équivalent molaire de PMImTFSI par rapport aux fonctions ammoniums induit une augmentation conséquente de la conductivité particulièrement à basse température. La  $T_g$  de la membrane diminue également passant de -49 °C à -69 °C. Les ajouts successifs de polymère au-delà de 0,25 équivalents en ILs n'ont pas d'impact significatif sur la baisse de la  $T_g$  et vont au contraire défavoriser l'intégrité de la membrane réticulée.



**Figure IV.24 :** **A)** Conductivité ionique de membranes du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS à différentes compositions en équivalents molaires de liquide ionique PMImTFSI. **B)** Tableau des conductivités à 0, 20 et 90°C et  $T_g$  des membranes du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS + du liquide ionique PMImTFSI.

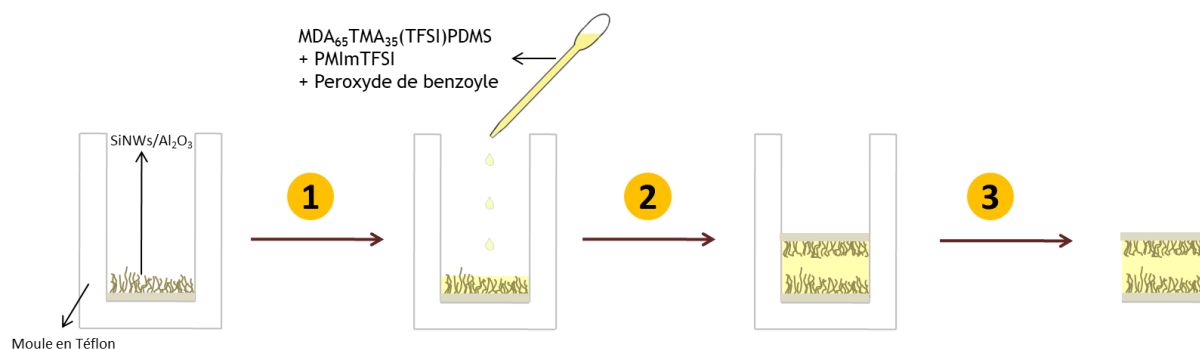
L'ajout de liquide ionique PMImTFSI mène à une augmentation de la conductivité ionique et on retrouve un facteur 42 entre la conductivité du DMA<sub>65</sub>+0,75 IL et DMA<sub>65</sub> à 20°C, qui augmente à 1650

à 0°C. Pour le reste des caractérisations, un mélange DMA<sub>65</sub>+0,5 IL sera utilisé afin d'obtenir le meilleur compromis entre la conductivité ionique et les propriétés mécaniques de la membrane.

### III.C. Cyclage galvanostatique et vieillissement du système $\mu$ SC à base de DMA<sub>65</sub> et électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs

#### III.C.1. Assemblage de la membrane en système complet

Un système à base d'électrodes Al<sub>3</sub>@SiNWs sur wafer de silicium est développé avec l'électrolyte polymère DMA<sub>65</sub>+0,5 PMImTFSI afin de déterminer sa stabilité électrochimique. Les électrodes Al<sub>3</sub>@SiNWs disposent d'une bonne stabilité électrochimique pour des applications supercondensateur en milieu Ils et en font donc de bons candidats pour étudier le vieillissement de la membrane polymère. Le système est mis en place par étapes d'empilements successifs des différents composants dans un moule téflon prévu à cet effet (**Figure IV.25**). La face arrière de chaque électrode d'Al<sub>3</sub>@SiNWs est préalablement frottée au papier de verre afin d'améliorer les contacts électriques de la surface. La première électrode est déposée au fond du moule, puis une solution contenant le DMA<sub>65</sub>+0,5 PMImTFSI et du peroxyde de benzoyle comme initiateur thermique est déposée par drop-cast sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs. La seconde électrode d'Al<sub>3</sub>@SiNWs est ensuite déposée par-dessus puis la réticulation thermique de l'ensemble est effectuée pendant 72h à 80°C. Une fois démoulée, l'excédent de polymère est découpé manuellement et la face arrière de chaque électrode est polie à nouveau.

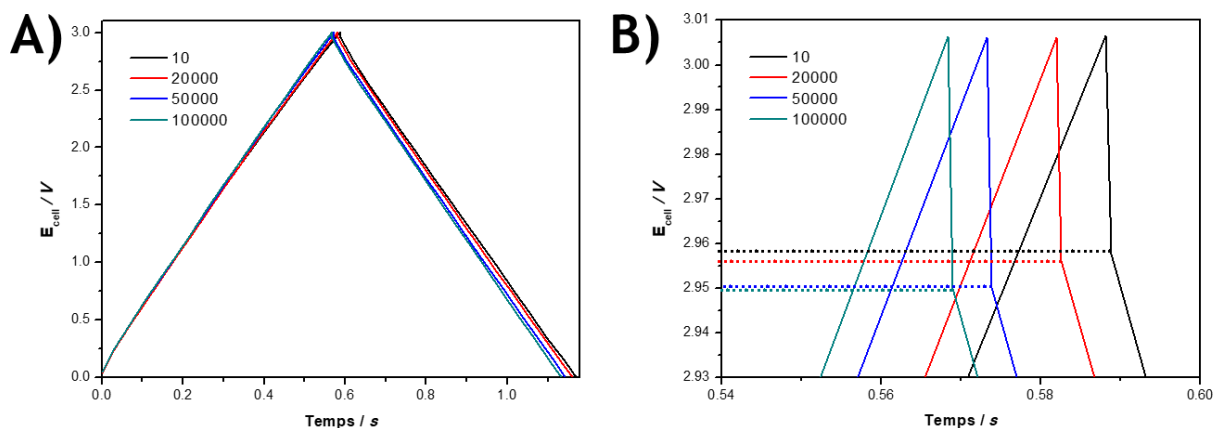


**Figure IV.25** : Procédé de préparation de la cellule complète avec des électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs, **(1)** dépôt de la solution contenant l'électrolyte polymère DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS+0,5 IL, **(2)** Dépôt de la seconde électrode et **(3)** la réticulation thermique in-situ.

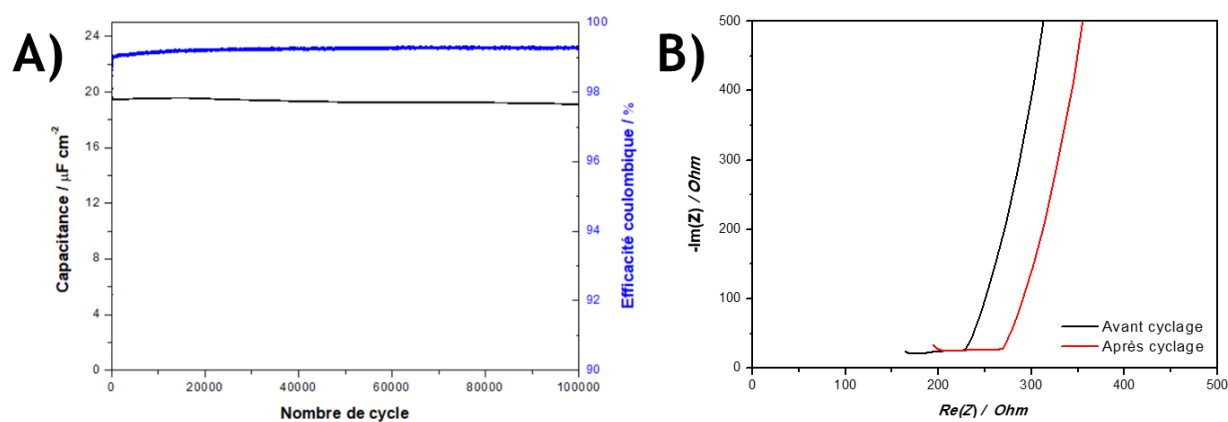
#### III.C.2. Caractérisation électrochimique de la membrane en système complet

Le système symétrique a été étudié en cyclage galvanostatique pendant 100 000 cycles pour une densité de courant de 0,1 mA.cm<sup>-2</sup>, correspondant à des temps de charge de 0,57 secondes et une tension de cellule maximale fixée à 3,0 V (**Figure IV.26**). Le cyclage GCPL montre une réponse triangulaire capacitive caractéristique des systèmes EDLCs. On obtient une capacitance de 19,6  $\mu$ F.cm<sup>-2</sup>, soit légèrement moins que les 30  $\mu$ F.cm<sup>-2</sup> obtenus dans un système ionique liquide pur [36]. La stabilité au cyclage électrochimique permet au système de conserver une capacitance de 19,2  $\mu$ F.cm<sup>-2</sup> après 100 000 cycles, soit une perte de 2.10<sup>-5</sup>% par cycle tout en conservant une efficacité coulombique proche des 99%. L'étude de l'évolution de la chute ohmique des cycles c/dc montre une légère évolution, passant de 40 mV à 50 mV après 100 000 cycles (**Figure IV.27**). Même si l'efficacité

coulombique n'est pas de 100%, les possibles produits de dégradation envisagés ne semblent pas affecter la résistivité totale du système. La résistance interne du système varie de 230 à 270  $\Omega$  après les 100 000 cycles. L'évolution de la capacitance n'évolue que très peu et conserve une bonne stabilité sur une plage de 3,0 V.

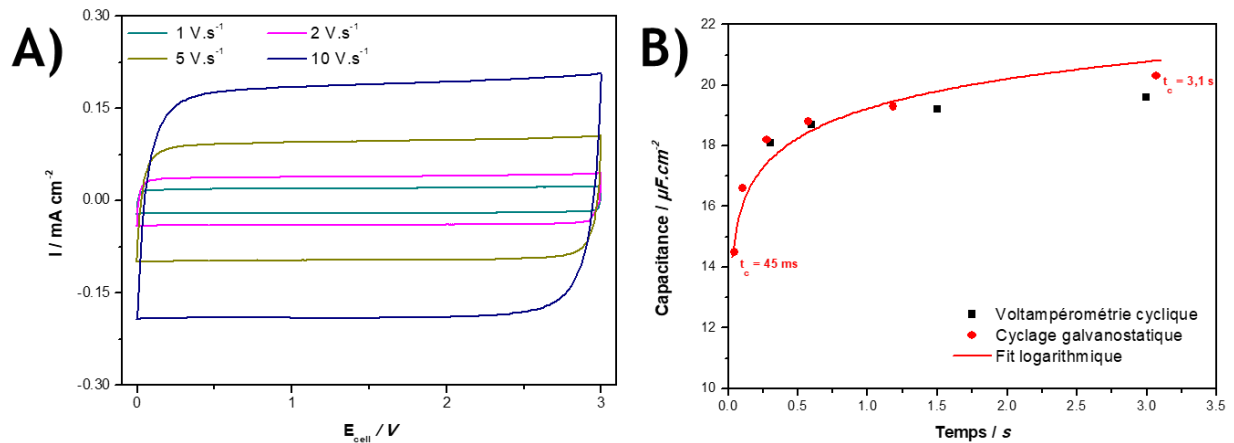


**Figure IV.26 :** Stabilité en cyclage du dispositif symétrique avec les électrodes  $Al_3@SiNWs$  et l'électrolyte réticulé  $DMA_{65}TMA_{35}(TFSD)PDMS + 0,5 IL$  sur 100 000 cycles en charge/décharge galvanostatique. **A)** cyclage galvanostatique aux différents moments. **B)** Evolution de la chute ohmique au cours du cyclage.



**Figure IV.27 :** Stabilité en cyclage du dispositif symétrique avec les électrodes  $Al_3@SiNWs$  et l'électrolyte réticulé  $MDA_{65}TMA_{35}(TFSD)PDMS+0,5 IL$  sur 100 000 cycles **A)** Capacitance et efficacité coulombique du dispositif au cours du cyclage. **B)** Diagramme de Nyquist avant (en noir) et après cyclage (en rouge).

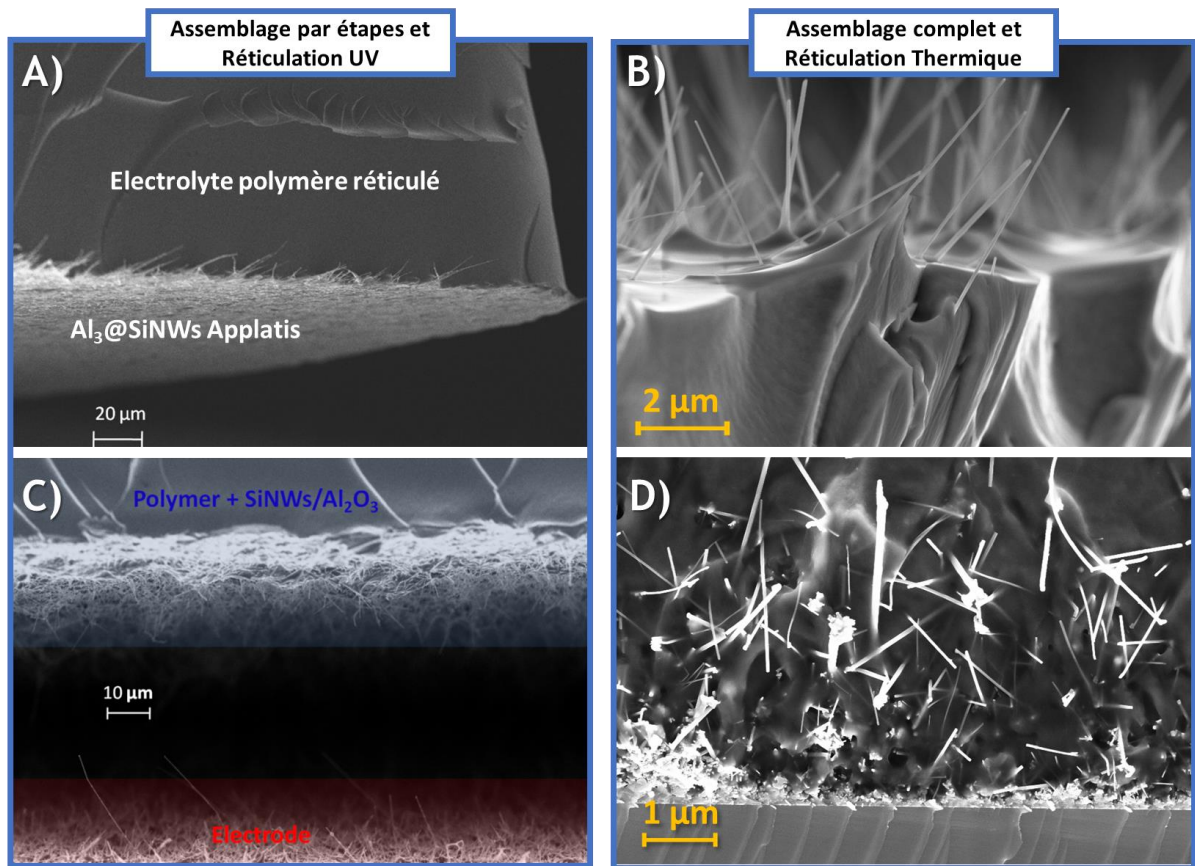
La charge du système à différentes vitesses de balayage a également été étudiée à 1, 2 et 5  $V.s^{-1}$  (**Figure IV.28.A**). La réponse électrochimique observée par CV est caractéristique d'un stockage capacitif. L'augmentation de la vitesse de balayage jusqu'à 10  $V.s^{-1}$  ne semble que très peu affecter la chute ohmique et la capacitance du système (**Figure IV.28.B**). Le cyclage GCPL montre qu'au-delà de 270 ms de temps de charge, la résistance du système devient limitante et les capacitances obtenues diminuent fortement.



**Figure IV.28 :** Effet de la vitesse de charge sur les performances du dispositif. **A)** Voltampérométrie cyclique du dispositif pour différentes vitesses de balayage. **B)** Capacitance du système tirées des cyclages CGPL en fonction du temps de charge du système.

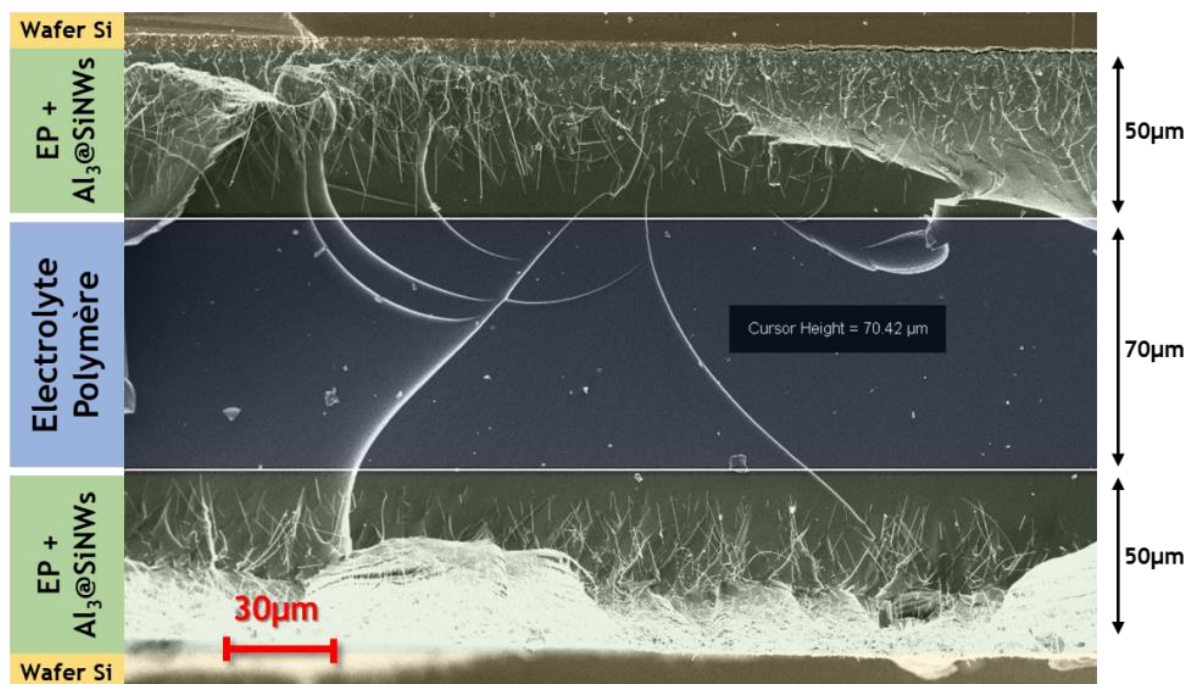
### III.D. Observations MEB de l'assemblage électrolyte polymère DMA<sub>65</sub> et électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs

Avant d'utiliser la technique de montage par étapes successives et réticulation thermique, la réticulation UV était effectuée sur une membrane à part puis pressée sur les électrodes d'Al<sub>3</sub>@SiNWs. Cela se traduisait électrochimiquement par de faibles capacitances car la membrane ainsi déposée appliquait de fortes contraintes mécaniques sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs et réduisait fortement leur surface spécifique en les aplanissant (**Figure IV.29,A,C**). Pour vérifier la compatibilité entre l'électrolyte polymère et les nanostructures de silicium, un premier dépôt de DMA<sub>65</sub> non réticulé est effectué sur les Al<sub>3</sub>@SiNWs puis observé au MEB. L'électrolyte s'imprègne jusqu'à la base des SiNWs sans les contraindre mécaniquement. La grande majorité des Al<sub>3</sub>@SiNWs restent verticaux et visibles par transparence dans l'électrolyte polymère, atteignant presque leur hauteur maximale de 50 µm (**Figure IV.29,B,D**).



**Figure IV.29 :** Observation MEB d'une vue en coupe des électrolytes polymère en fonction de leur mode d'assemblage. **A)** Réticulation par UVs et assemblage par pressage des électrodes. **B)** Réticulation thermique après imprégnation du polymère par drop cast direct sur les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ .

Cette bonne affinité entre le polymère non réticulé et les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  a permis d'effectuer le dépôt de  $\text{DMA}_{65}+\text{IL}$  et son agent réticulant directement sur les fils avant de les assembler et de procéder à une réticulation thermique de l'ensemble. Un tel système symétrique contenant l'électrolyte polymère a été scindé en deux et observé dans l'épaisseur au MEB (**Figure IV.30**). L'affinité du polymère est suffisante pour permettre de fendre deux wafers de silicium ( $500\ \mu\text{m}$  chacun) ainsi que le polymère sans broyer le système. L'image MEB montre que les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  conservent également leur longueur maximale ( $50\ \mu\text{m}$ ) de la croissance CVD et la présence de polymère réticulé se retrouve jusqu'à la base des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  avec une bonne affinité entre les différentes interfaces. L'épaisseur totale du polymère est de  $170\ \mu\text{m}$  et l'espace inter-électrodes ne comprenant aucun  $\text{Al}_3\text{@SiNW}$  est estimé à  $70\ \mu\text{m}$  (en bleu). Cette épaisseur est un point modifiable pour abaisser la résistance de l'ensemble et améliorer les performances du système, mais doit rigoureusement éviter toute forme de court-circuit entre les électrodes. Ces images et mesures électrochimiques confirment l'intérêt d'utiliser un assemblage complet et une technique de réticulation thermique pour la formation de système QSS.



**Figure IV.30 :** Observation MEB recolorée de la vue en coupe du système complet avec les deux électrodes  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  (en jaune) et l'électrolyte polymère  $\text{DMA}_{65}+\text{IL}$  (en vert). La partie bleue représente l'espace sans  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  séparant les deux électrodes.

### III.E. Perspectives pour le $\text{DMA}_{65}$ dans le développement de systèmes flexibles tout-solides

La synthèse et fonctionnalisation d'un polysiloxane offre de nouvelles perspectives et une grande versatilité dans les modifications physico-chimiques de l'électrolyte polymère. Que ce soit par la modification de la température de transition vitreuse, de la conductivité et de la fenêtre de stabilité électrochimique, ces paramètres peuvent être ajustés en jouant le type de ramification, le degré de fonctionnalisation et la nature du contre-anion utilisé. Le polymère ainsi synthétisé  $\text{DMA}_{65}\text{TMA}_{35}(\text{TFSI})\text{PDMS}$  peut ensuite être assemblé rapidement en un système supercondensateur quasi-solide par la technique de réticulation thermique tout en conservant l'intégrité mécanique des nanostructures de type  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  présentes sur les électrodes. Le système ainsi assemblé ne présente pas de défaut significatif tel que des craquelures ou des bulles et est réparti de façon homogène autour des  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$ . Le système  $\mu\text{SC}$  est capable ainsi de tenir un vieillissement de 100 000 cycles pour une tension de 3,0 V. L'électrolyte-polymère QSS présente des performances au cyclage similaires à celles obtenues pour un électrolyte liquide, auquel il ajoute la valeur de sécurité du système par son état QSS. Aujourd'hui, l'épaisseur minimale atteinte pour la distance inter-fils est de 70  $\mu\text{m}$ , mais des perspectives de diminution de cette épaisseur sont en cours pour améliorer les performances électrochimiques du système.

## Conclusion :

Ce chapitre présente l'adaptation des techniques de croissance de SiNWs par CVD vers de nouveaux substrats flexibles. Des substrats à base de fibre de carbone ont été sélectionnés pour répondre à la fois aux contraintes induites par les différents procédés d'élaboration des nanocomposites et aux caractéristiques attendus d'une électrode flexible pour des applications en micro-supercondensateurs. Les feutres de carbone présentent de multiples avantages, notamment de par leur bonne conductivité électronique, leurs propriétés mécaniques ainsi que leur fort ratio surface/volume. Ces feutres de carbone demandent toutefois à adapter légèrement le procédé de préparation des croissances. Afin de couvrir de façon homogène la surface des fibres d'un catalyseur de croissance, le dépôt d'une couche de Si-2D sur les FdCs permet d'augmenter drastiquement la mouillabilité des feutres de carbone en milieu aqueux. Cette couche de Si-2D permet de créer un support fortement dopé, conducteur électronique, capable de reproduire les conditions de croissance sur wafer de silicium pour l'étape de la CVD. L'utilisation d'une nouvelle solution commerciale de Gold Plating pour le dépôt de catalyseur permet également de couvrir de façon homogène le volume des feutres par simple trempage dans la solution. Ceci permet de produire des électrodes flexibles, de larges dimensions ( $24 \text{ cm}^2$ ) et à moindre coût, sans compromettre la régularité dans la croissance des SiNWs. Ces feutres de carbone flexibles sont également compatibles avec le procédé ALD qui permet une élimination de la couche d'oxyde natif de  $\text{SiO}_2$  en la remplaçant par 3 nm d'alumine de façon contrôlée, à travers la porosité de tout l'échantillon. La couche d'alumine déposée améliore l'hydrophilicité du substrat et facilite la mise en place du procédé d'électropolymérisation en électrolyte aqueux, aidé par les milieux micellaires. Les électrodes nanocomposites suivantes ont été formulées : FdC+PEDOT:PSS, FdC+PEDOT:PEG et FdC+PEDOT(EP) puis observés en détail et caractérisés électrochimiquement. Les images montrent une bonne affinité entre les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et les PCEs déposés, que ce soit par drop cast ou électropolymérisation. On observe également la formation de films minces le long des nanofils au cours de l'électropolymérisation en milieu micellaire. Ces dispositifs nanocomposites flexibles présentent des tenues en vitesses de charge limitées aux densités de courant élevées, mais disposent de capacitances atteignant  $22,7 \text{ mF.cm}^{-2}$  pour le FdC+PEDOT(EP). C'est le dispositif symétrique à base d'électrodes nanocomposites élaborées par électropolymérisation qui présente la meilleure tenue au cyclage, avec une perte de 18% de la capacitance totale en 100 000 cycles à  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Le dépôt des PCEs sous forme de couches minces sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  semble donc être une solution pour améliorer la stabilité électrochimique du système et favoriser les échanges ioniques rapides nécessaires au bon fonctionnement du système pseudocapacitif flexible.

Le dépôt de film mince de PCEs pourrait favoriser une bonne affinité électrolyte/électrode et favoriser la pénétration de l'électrolyte polymère au sein du nanocomposite. L'évolution du système flexible vers un système à l'état quasi-solide flexible a été développé avec succès en utilisant les  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et un électrolyte polysiloxane fonctionnalisé. Cet électrolyte polymère permet d'atteindre une stabilité sur 3,0 V pour 100 000 cycles sans perte significative de capacité. La réticulation thermique in-situ de ce polymère a permis la formulation de systèmes symétriques homogènes et compatibles avec l'imprégnation sur des nanostructures de silicium. Les perspectives pour ce type d'électrolyte consistent à ré-utiliser des techniques d'électropolymérisation en milieu organique sur  $\text{Al}_3\text{@SiNWs}$  et d'effectuer ensuite l'encapsulation du système avec l'électrolyte polymère pour un système pseudocapacitif tout-solide.

## Références :

1. Lee, S. Top-down Fabrication of Silicon-Nanowire Arrays for Large-Scale Integration on a Flexible Substrate for Achieving High-Resolution Neural Microelectrodes. *Microsyst Technol* **2017**, *23*, 491–498, doi:10.1007/s00542-017-3271-6.
2. Du, X.; Tian, M.; Sun, G.; Li, Z.; Qi, X.; Zhao, H.; Zhu, S.; Qu, L. Self-Powered and Self-Sensing Energy Textile System for Flexible Wearable Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 55876–55883, doi:10.1021/acsami.0c16305.
3. Song, X.; Zhang, T.; Wu, L.; Hu, R.; Qian, W.; Liu, Z.; Wang, J.; Shi, Y.; Xu, J.; Chen, K.; et al. Highly Stretchable High-Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors Integrated on Elastomer Substrates. *Advanced Science* **2022**, *9*, 2105623, doi:10.1002/adv.202105623.
4. Lu, H.; Jin, M.; Zhang, Z.; Wu, S.; Shui, L. Wafer-Scale Fabrication and Transfer of Porous Silicon Films as Flexible Nanomaterials for Sensing Application. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1191, doi:10.3390/nano12071191.
5. Zhang, B.; Kang, F.; Tarascon, J.-M.; Kim, J.-K. Recent Advances in Electrospun Carbon Nanofibers and Their Application in Electrochemical Energy Storage. *Progress in Materials Science* **2016**, *76*, 319–380, doi:10.1016/j.pmatsci.2015.08.002.
6. Wood, G.A.; Iroh, J.O. Efficiency of Electropolymerization of Pyrrole onto Carbon Fibers. *Synthetic Metals* **1996**, *80*, 73–82, doi:10.1016/0379-6779(96)80205-0.
7. Imtiaz, S.; Amiin, I.S.; Storan, D.; Kapuria, N.; Geaney, H.; Kennedy, T.; Ryan, K.M. Dense Silicon Nanowire Networks Grown on a Stainless-Steel Fiber Cloth: A Flexible and Robust Anode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2105917, doi:10.1002/adma.202105917.
8. Gallo Stampino, P.; Dotelli, G.; Omati, L.; Fracas, P.; Brivio, D.; Grassini, P. Carbon-Based Textiles as Gas Diffusion Layers (GDL) for Polymer Fuel Cells. *Advances in Science and Technology* **2008**, *60*, 128–133, doi:10.4028/www.scientific.net/AST.60.128.
9. Gao, Y.; Jin, T.; Wu, X.; Zhang, T. The Effect of Fiber Orientation on Stochastic Reconstruction and Permeability of a Carbon Paper Gas Diffusion Layer. *Energies* **2019**, *12*, 2808, doi:10.3390/en12142808.
10. den Hertog, M.I.; Rouviere, J.-L.; Dhalluin, F.; Desré, P.J.; Gentile, P.; Ferret, P.; Oehler, F.; Baron, T. Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1544–1550, doi:10.1021/nl073356i.
11. Abbas, S.; Lee, H.; Hwang, J.; Mehmood, A.; Shin, H.-J.; Mehboob, S.; Lee, J.-Y.; Ha, H.Y. A Novel Approach for Forming Carbon Nanorods on the Surface of Carbon Felt Electrode by Catalytic Etching for High-Performance Vanadium Redox Flow Battery. *Carbon* **2018**, *128*, 31–37, doi:10.1016/j.carbon.2017.11.066.
12. Mehboob, S.; Ali, G.; Shin, H.-J.; Hwang, J.; Abbas, S.; Chung, K.Y.; Ha, H.Y. Enhancing the Performance of All-Vanadium Redox Flow Batteries by Decorating Carbon Felt Electrodes with SnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Applied Energy* **2018**, *229*, 910–921, doi:10.1016/j.apenergy.2018.08.047.
13. Faggiano, L.; Lacarbonara, G.; Badenhorst, W.D.; Murtomäki, L.; Sanz, L.; Arbizzani, C. Short Thermal Treatment of Carbon Felts for Copper-Based Redox Flow Batteries. *Journal of Power Sources* **2022**, *520*, 230846, doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230846.
14. Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Sadki, S. One Step Deposition of PEDOT–PSS on ALD Protected Silicon Nanowires: Toward Ultrarobust Aqueous Microsupercapacitors. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 436–447, doi:10.1021/acsaem.8b01470.
15. Navaraj, W.T.; Gupta, S.; Lorenzelli, L.; Dahiya, R. Wafer Scale Transfer of Ultrathin Silicon Chips on Flexible Substrates for High Performance Bendable Systems. *Advanced Electronic Materials* **2018**, *4*, 1700277, doi:10.1002/aelm.201700277.



16. Xu, X.F.; Xiao, P.; Xiong, X. Effects of CVD C or SiC on the Mechanical and Chemical Properties of Carbon Fibers. *Key Engineering Materials* **2008**, *368–372*, 1016–1018, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.1016.
17. Magagnin, L.; Maboudian, R.; Carraro, C. Gold Deposition by Galvanic Displacement on Semiconductor Surfaces: Effect of Substrate on Adhesion. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 401–407, doi:10.1021/jp013396p.
18. Le Borgne, B.; Pichon, L.; Salaun, A.C.; Le Bihan, B.; Jolivet-Gougeon, A.; Martin, S.; Rogel, R.; de Sagazan, O. Bacteria Electrical Detection Using 3D Silicon Nanowires Based Resistor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2018**, *273*, 1794–1799, doi:10.1016/j.snb.2018.07.101.
19. Berton, N.; Brachet, M.; Thissandier, F.; Le Bideau, J.; Gentile, P.; Bidan, G.; Brousse, T.; Sadki, S. Wide-Voltage-Window Silicon Nanowire Electrodes for Micro-Supercapacitors via Electrochemical Surface Oxidation in Ionic Liquid Electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2014**, *41*, 31–34, doi:10.1016/j.elecom.2014.01.010.
20. Gaboriau, D. Nanostructures de Silicium Par Croissance Chimique Catalysée : Une Plate-Forme Pour Des Applications Micro-Supercondensateurs. These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016.
21. Wei, D.; Wakeham, S.J.; Ng, T.W.; Thwaites, M.J.; Brown, H.; Beecher, P. Transparent, Flexible and Solid-State Supercapacitors Based on Room Temperature Ionic Liquid Gel. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 2285–2287, doi:10.1016/j.elecom.2009.10.011.
22. Brachet, M.; Gaboriau, D.; Gentile, P.; Fantini, S.; Bidan, G.; Sadki, S.; Brousse, T.; Bideau, J.L. Solder-Reflow Resistant Solid-State Micro-Supercapacitors Based on Ionogels. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 11835–11843, doi:10.1039/C6TA03142K.
23. Soam, A.; Arya, N.; Singh, A.; Dusane, R. Fabrication of Silicon Nanowires Based On-Chip Micro-Supercapacitor. *Chemical Physics Letters* **2017**, *678*, 46–50, doi:10.1016/j.cplett.2017.04.019.
24. Zheng, W.; Cheng, Q.; Wang, D.; Thompson, C.V. High-Performance Solid-State on-Chip Supercapacitors Based on Si Nanowires Coated with Ruthenium Oxide via Atomic Layer Deposition. *Journal of Power Sources* **2017**, *341*, 1–10, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.093.
25. Bencheikh, Y.; Harnois, M.; Jijie, R.; Addad, A.; Roussel, P.; Szunerits, S.; Hadjersi, T.; El Hak Abaidia, S.; Boukherroub, R. High Performance Silicon Nanowires/Ruthenium Nanoparticles Micro-Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2019**, *311*, 150–159, doi:10.1016/j.electacta.2019.04.083.
26. Asbani, B.; Bounor, B.; Robert, K.; Douard, C.; Athouël, L.; Lethien, C.; Bideau, J.L.; Brousse, T. Reflow Soldering-Resistant Solid-State 3D Micro-Supercapacitors Based on Ionogel Electrolyte for Powering the Internet of Things. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 100551, doi:10.1149/1945-7111/ab9ccc.
27. Bocharova, V.; Wojnarowska, Z.; Cao, P.-F.; Fu, Y.; Kumar, R.; Li, B.; Novikov, V.N.; Zhao, S.; Kisiuk, A.; Saito, T.; et al. Influence of Chain Rigidity and Dielectric Constant on the Glass Transition Temperature in Polymerized Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 11511–11519, doi:10.1021/acs.jpcc.7b09423.
28. Kisiuk, A.; Bocharova, V.; Popov, I.; Gainaru, C.; Sokolov, A.P. Fundamental Parameters Governing Ion Conductivity in Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2019**, *299*, 191–196, doi:10.1016/j.electacta.2018.12.143.
29. Dubal, D.P.; Chodankar, N.R.; Kim, D.-H.; Gomez-Romero, P. Towards Flexible Solid-State Supercapacitors for Smart and Wearable Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2065–2129, doi:10.1039/C7CS00505A.
30. Deka, J.R.; Saikia, D.; Lou, G.-W.; Lin, C.-H.; Fang, J.; Yang, Y.-C.; Kao, H.-M. Design, Synthesis and Characterization of Polysiloxane and Polyetherdiamine Based Comb-Shaped Hybrid Solid Polymer Electrolytes for Applications in Electrochemical Devices. *Materials Research Bulletin* **2019**, *109*, 72–81, doi:10.1016/j.materresbull.2018.09.003.

31. Assary, R.S.; Curtiss, L.A.; Redfern, P.C.; Zhang, Z.; Amine, K. Computational Studies of Polysiloxanes: Oxidation Potentials and Decomposition Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12216–12223, doi:10.1021/jp2019796.
32. Bharwal, A.K.; Nguyen, N.A.; Iojoiu, C.; Henrist, C.; Alloin, F. New Polysiloxane Bearing Imidazolium Iodide Side Chain as Electrolyte for Photoelectrochemical Cell. *Solid State Ionics* **2017**, *307*, 6–13, doi:10.1016/j.ssi.2017.05.004.
33. Howlett, P.C.; Izgorodina, E.I.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R. Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Ionic Liquids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2006**, *220*, 1483–1498, doi:10.1524/zpch.2006.220.10.1483.
34. Koch, V.R.; Dominey, L.A.; Nanjundiah, C.; Ondrechen, M.J. The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions Comprising Solvent-Free Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 798, doi:10.1149/1.1836540.
35. Ue, M.; Murakami, A.; Nakamura, S. Anodic Stability of Several Anions Examined by Ab Initio Molecular Orbital and Density Functional Theories. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1572, doi:10.1149/1.1517579.
36. Aradilla, D.; Gentile, P.; Bidan, G.; Ruiz, V.; Gómez-Romero, P.; Schubert, T.J.S.; Sahin, H.; Frackowiak, E.; Sadki, S. High Performance of Symmetric Micro-Supercapacitors Based on Silicon Nanowires Using N-Methyl-N-Propylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide as Electrolyte. *Nano Energy* **2014**, *9*, 273–281, doi:10.1016/j.nanoen.2014.07.001.



# Conclusion générale

La technique de croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de développer des électrodes à base de nanofils de silicium (SiNWs) fortement dopés pour ces applications micro-supercondensateur ( $\mu$ SCs). Il est également possible de protéger les SiNWs par un dépôt nanométrique d'alumine grâce aux techniques ALD (Atomic Layer Deposition) issue des procédés de la microélectronique. Cette barrière chimique offre aux  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  la possibilité d'être utilisés dans des électrolytes aqueux pour créer des systèmes micro-supercondensateurs stables et sécuritaires. Cette protection de 3 nm d'alumine améliore également la stabilité électrochimique des  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ . La compatibilité avec les milieux aqueux permet le dépôt de nouveaux matériaux pseudocapacitifs pour l'élaboration de nouvelles électrodes nanocomposites. Afin d'augmenter la capacité des  $\mu$ SCs à base d' $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ , l'ajout de polymères conducteurs électroniques (PCEs) a été effectué dans le but d'obtenir de pseudo micro-supercondensateurs. Le nanocomposite alors formé par drop cast PEDOT:PSS sur les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  est capable d'atteindre les 500 000 cycles sans perte significative de rétention de capacité. Cette nouvelle association ouvre des possibilités pour les supercondensateurs en milieu aqueux et l'intégration de nouveaux PCEs sur  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  pour améliorer la capacité électrochimique du système.

Des copolymères bloc PEDOT:PEG sont ajoutés sur les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  par technique de drop-cast. La mise en forme du nanocomposite reste à améliorer et l'ensemble présente des performances électrochimiques faibles. L'affinité entre les nanofils et le polymère déposé par drop-cast ne permet pas une bonne homogénéisation du nanocomposite et demande de revoir la technique de mise en forme. Grâce à la croissance de SiNWs en masse et leur récupération par sonication, de nouvelles possibilités de formulation du nanocomposite sont envisagées. Cette augmentation de l'échelle de production de SiNWs demande une adaptation de la CVD avec l'emploi d'un nouveau panier de quartz pour les croissances, mais également de l'emploi de nouveaux substrats en inox pour permettre le passage de lots capables de fournir jusqu'à une cinquantaine de mg de SiNWs. Les substrats inox sont toutefois préalablement traités en CVD pour déposer à leur surface un film de 100 nm de silicium bidimensionnel (Si-2D). Ce Si-2D fournit une adhésion minimum mais nécessaire des SiNWs sur leur substrat inox pour permettre leur passage dans les différents procédés précédant l'ALD. Les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  ainsi formulés et récupérés sont ensuite associés à des PCEs en solution et déposés par enduction pour former des films nanocomposites avec une dispersion des nanostructures plus ou moins homogènes. Cette mise en forme par enduction reste une piste exploitable pour le transfert du nanocomposite  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}+\text{PCE}$  vers de nouveaux substrats flexibles. Ces enductions permettent également de traiter ce substrat séparément des techniques CVD et ALD, élargissant la gamme des possibilités dans le choix de ce substrat.

La couche d'alumine nanométrique permettant de travailler dans des électrolytes aqueux, des dépôts des PCEs sur les  $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$  grâce à l'utilisation de milieux micellaires ont été envisagés. L'emploi de SDS et SDBS comme tensioactif des milieux micellaires permet de solubiliser de l'PEDOT-OH et de l'PEDOT pour effectuer leur électropolymérisation sur des électrodes d' $\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ . Bien que le dépôt soit hétérogène avec la formation d'amas piégés aux extrémités des nanofils, l'électropolymérisation permet également de déposer un film de polymère régulier sur les nanostructures. Les électrodes nanocomposites développent une capacité de  $4,75 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mais l'irrégularité de leur dépôt mène à une décroissance rapide de la stabilité électrochimique au cyclage sur 100 000 cycles. Il conviendra donc de mieux contrôler la dispersion de la solution micellaire et de

diminuer la densité de SiNWs en surface pour permettre la formation du film mince de polymère, nécessaire au bon fonctionnement d'un  $\mu$ SC pseudocapacitif.

En plus d'augmenter la densité énergétique du SC, les PCEs apportent également une matrice souple pour l'intégration des  $Al_3@SiNWs$  vers un système flexible. Le nanocomposite et son substrat ont donc été adaptés pour les techniques de croissances CVD et protection par ALD. Le substrat flexible de référence se base sur l'utilisation des fibres de carbones tissées, puis sous forme de feutre de carbone. Le feutre de carbone (FdC) dispose de bonnes propriétés mécaniques en plus d'être un bon support conducteur de grande taille pour la formulation d'électrodes nanocomposites. Ces fibres de carbone ont suivi le même traitement que les collecteurs inox, en déposant un film de 50 nm d'épaisseur de Si-2D par CVD, procédé gazeux permet d'accéder à la porosité du matériau pour une croissance homogène au travers du feutre de carbone. Ce Si-2D permet également d'améliorer la mouillabilité du substrat et permet de déposer le catalyseur de croissance par simple trempage des électrodes dans une solution d'or electroless *Gold Plating* commerciale. Cette nouvelle source de catalyseur bien répartie sur les FdC+Si-2D permet également des croissances moins denses tout en conservant l'aspect 1D des fils. L'ajout des  $Al_3@SiNWs$  homogénéise les chemins de conduction électronique à travers les FdC ornées, toutefois, la capacité électrochimique n'est pas améliorée. C'est avec l'ajout des PCEs par drop cast tels que PEDOT:PSS, le copolymère dibloc PEDOT:PEG et l'électropolymérisation en milieu micellaire d'EDOT sur ces électrodes, que l'on parvient à atteindre des performances de supercondensateurs. Avec l'électropolymérisation d'EDOT sur les FdC ornées, on obtient un film mince de polymère le long des  $Al_3@SiNWs$  en plus d'une matrice plus épaisse le long des FdC. Cette matrice polymère permet alors la cohésion mécanique de l'ensemble tandis que les nanofils jouent le rôle de renfort de la matrice, lui permettant d'atteindre les 22,7 mF.cm<sup>-2</sup> pour 100 000 cycles en électrolyte aqueux avec une perte de 18% de sa rétention de capacité.

La conception d'un système flexible intégrant les  $Al_3@SiNWs$  a également demandé la formulation d'un électrolyte polymère pour obtenir un système quasi-solide et s'affranchir des contraintes de sécurité et de packaging liées aux électrolytes liquides. Un électrolyte polymère à base de polysiloxanes a été synthétisé et bifonctionnalisé avec une fonction (TMA) conductrice ionique pour l'intégration d'un liquide ionique, ainsi que d'une fonction réticulante (DMA). Une fois déposé sur les  $Al_3@SiNWs$ , l'électrolyte est réticulé thermiquement pour obtenir un gel homogène dans déformation des nanostructures. Un tel système EDLC est capable de tenir sur une tension de 3,0 V sur 100 000 cycles sans diminution de la rétention de capacité. La versatilité de la synthèse et fonctionnalisation du polysiloxane permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte polymère. En plus de servir de séparateur et d'électrolyte, l'intégration de monomères PCEs dans la matrice polymère permet leur électropolymérisation, sans changement de milieu.

Un système pseudocapacitif flexible a été élaboré avec l'intégration des  $Al_3@SiNWs$  sur des FdC et addition de PEDOT par électropolymérisation en milieu aqueux. Un système quasi-solide est assemblé avec un électrolyte polymère à base de polysiloxane bifonctionnalisé, le tout en milieu anhydre. Bien que toutes ces additions de PCEs soient possibles en milieu aqueux grâce à la couche d'alumine nanométrique, il est également possible d'effectuer un dépôt de film mince de polymère sur les  $Al_3@SiNWs$  en milieu acétonitrile. Grâce aux méthodologies mises en place dans cette thèse, nous avons développé une première version d'un système pseudo-SC flexible, quasi solide, stable électrochimiquement. Toutefois, pour des applications de  $\mu$ SC flexibles intégrés à des textiles, il conviendra de confirmer la compatibilité du système avec les contraintes appropriées. Ainsi des caractérisations en température et sous contrainte mécanique permettront de valider le nanocomposite comme viable pour ce type d'applications.





# Conférences et publications

## Conférences

**240<sup>th</sup> ECS Meeting 2021 – Orlando, FLO (ORAL - Distanciel)**

*New Electrochemically Protective Layer Based on Nanometric Dielectric Coating for Silicon Based Micro Supercapacitors*

M. Dietrich, L. Paillardet, A. Valero, N. Pauc, P. Azaïs, P. Gentile, S. Sadki

**GDR-NAME 2021 – Noisy le Grand, FR (POSTER)**

*New Electrochemically Protective Layer Based on Nanometric Dielectric Coating for Silicon Based Micro Supercapacitors.*

M. Dietrich, L. Paillardet, A. Valero, N. Pauc, P. Azaïs, P. Gentile, S. Sadki

**Journée pole PEM 2021, Grenoble, FR (ORAL - Distanciel)**

*Nanometric Dielectric Coating as a Protective Layer for Silicon-Based Nanostructured Microsupercapacitors*

M. Dietrich, A. Valero, N. Pauc, P. Azaïs, P. Gentile, S. Sadki

**E-MRS Spring 2022, Strasbourg, FR (ORAL - Distanciel)**

*Atomic Layer Deposition of Alumina to Enhance the Stability of Silicon-Based Nanocomposite Micro-supercapacitor Electrodes*

M. Dietrich, A. Valero, N. Pauc, P. Azaïs, P. Gentile, S. Sadki

**Journées de l'électrochimie 2022, Mons, BEL (ORAL)**

*New Flexible and Ultra-Stable Microsupercapacitors Based on Alumina Protected Silicon Nanowires for Nanocomposite Electrodes*

M. Dietrich, A. Valero, G. Mammadova, M. Deschanel, N. Pauc, P. Gentile, S. Sadki

**Journées de l'électrochimie 2022, Mons, BEL (ORAL)**

*Elaboration of new polysiloxane based polymer electrolyte for application in solid state micro-supercapacitors*

M. Deschanel, M. Dietrich, P. Gentile, S. Sadki, C. Iojoiu, F. Alloin



**Journées Nanofils 2022, Nice, FR (ORAL)**

*CVD grown silicon nanowires, and ALD alumina deposition for ultrastable microsupercapacitor electrodes*

M. Dietrich, A. Valero, G. Mammadova, M. Deschanel, N. Pauc, P. Azais, P. Gentile, S. Sadki

**SPRING-MRS 2022 Hawaii (ORAL)**

*Nanocomposite based on silicon nanowires-nanometric alumina-conducting polymer for flexible pseudocapacitors*

M. Dietrich, P. Gentile, A. Valero, P. Azais, S. Sadki

**GDR NAME 2nd plenary (ORAL)**

*Utilisation de diélectrique nanométrique par ALD pour les micro-dispositifs de stockage d'énergie,*

P. Gentile, M. Dietrich, A. Valero, D. Gaboriau, A. Mery and S. Sadki,

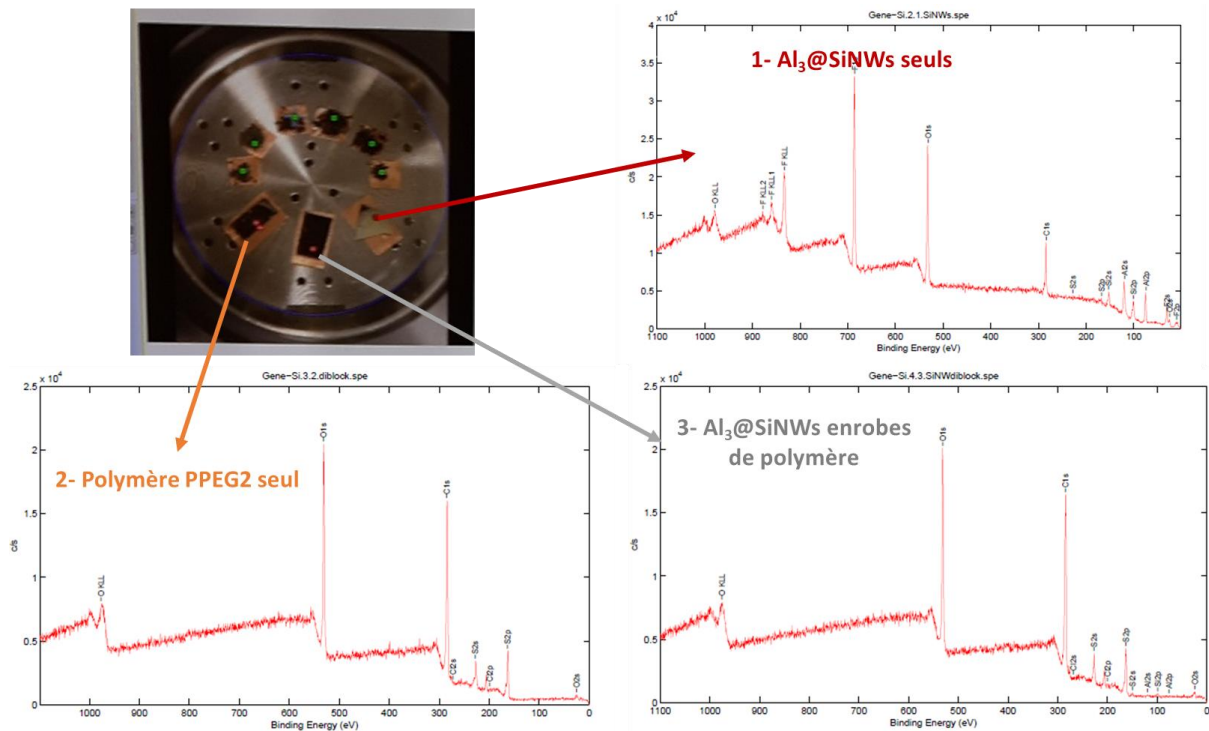
## Publications

- Valero, A.; Mery, A.; Gaboriau, D.; Dietrich, M.; Fox, M.; Chretien, J.; Pauc, N.; Jouan, P.Y.; Gentile, P.; Sadki, S. Redefining High-k Dielectric Materials Vision at Nanoscale for Energy Storage: A New Electrochemically Active Protection Barrier. *Electrochimica Acta* **2021**, 389, 138727, doi:10.1016/j.electacta.2021.138727.  
○
- Dietrich, M.; Paillardet, L.; Valero, A.; Deschanel, M.; Azais, P.; Gentile, P.; Sadki, S. New PEDOT Derivatives Electrocoated on Silicon Nanowires Protected with ALD Nanometric Alumina for Ultrastable Microsupercapacitors. *Materials* **2022**, 15, 5997, doi:10.3390/ma15175997.  
○
- Dufil, Y.; Dietrich, M.; Zigah, D.; Favier, F.; Sadki, S.; Gentile, P.; Fontaine, O. Local Degradation of PEDOT:PSS on Silicon Nanostructures Using Scanning Electrochemical Microscopy. *Small* **2022**, e2206789, doi:10.1002/sml.202206789.

# Annexes

## 1 - XPS sur les nanocomposite copolymères-bloc + Al<sub>3</sub>@SiNWs.

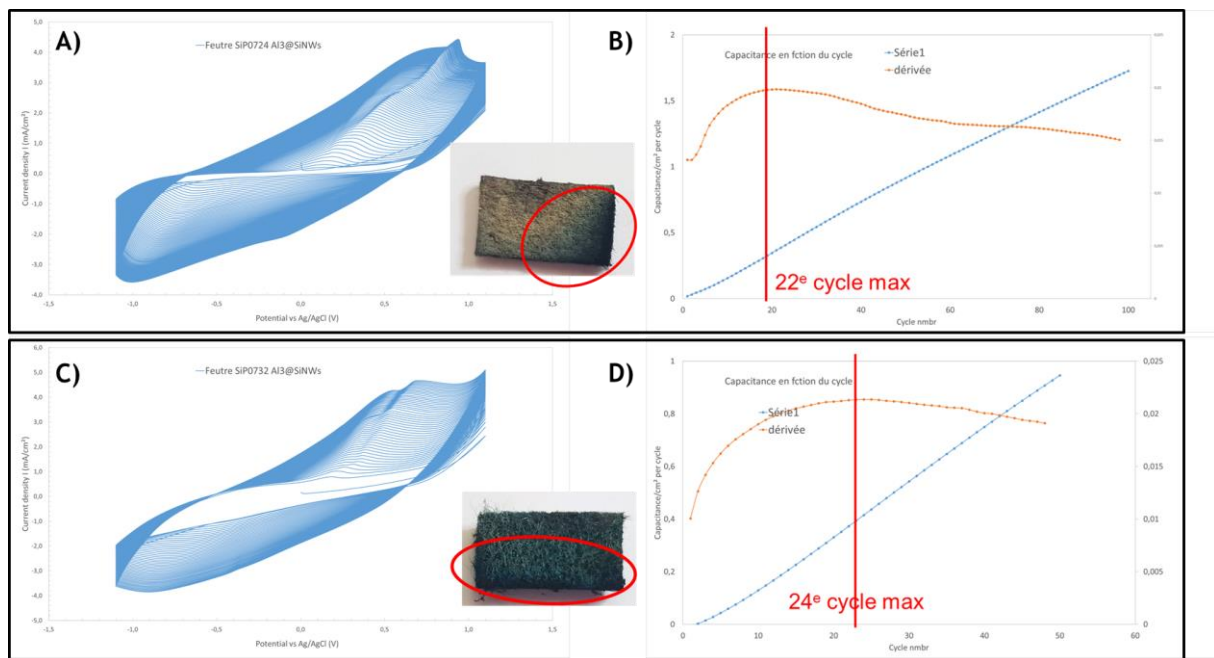
Afin de déterminer la présence de films mince de polymère et de la liaison chimique possible entre le PEDOT :PEG et les Al<sub>3</sub>@SiNWs, des mesures XPS ont été effectuées sur trois échantillons (Al<sub>3</sub>@SiNWs, PPEG2 et Al<sub>3</sub>@SiNWs+PPEG2). Les mesures montrent que le dépôt est bien trop épais pour pouvoir caractériser la jonction entre matrice et nanostructures. Les signaux des nanofils n'apparaissent pas du tout dans la version nanocomposite. Pour élaborer des films minces, il a donc été décidé d'abandonner le drop cast et de procéder à des techniques d'électropolymérisation.



**Figure A.1 :** Mesures XPS sur **1)** Al<sub>3</sub>@SiNWs, **2)** PPEG2, **3)** Al<sub>3</sub>@SiNWs+PPEG2. Seul le signal du polymère est visible pour la version nanocomposite.

## 2 - Electropolymérisation sur substrats feutre de carbone

Les feutres SiP0724 ont été traités avec une technique de dépôt de catalyseur par évaporation métallique. Les feutres SiP0732 ont été traités avec une technique de dépôt de Si-2D par CVD et de dépôt catalyseur par Gold Plating. Les croissances CVD sont les mêmes. L'électropolymérisation est effectuée en milieu micellaire SDS 0.01 M avec de l'EDOT à 0.01M. L'électropolymérisation est poussée sur 100 cycles ici pour voir les limitations du dépôt de polymère. La capacité apportée par le dopage du PEDOT déposé est ici calculée à chaque cycle et permet d'obtenir le profil de croissance du film polymère. Au-delà de 22 et 24 cycles, chaque cycle successif apporte de moins en moins de capacité. Ceci est supposé dû à l'épaisseur maximale efficace de polymère électrodéposé : une croissance trop longue mène à des films plus épais, dont l'électroactivité est limitée par la diffusion des ions (confirmé par le décalage des pics d'oxydation également). Pour cela, les électropolymérisations successives seront limitées à vingt cycles de dépôt. (**Figure A.2**)



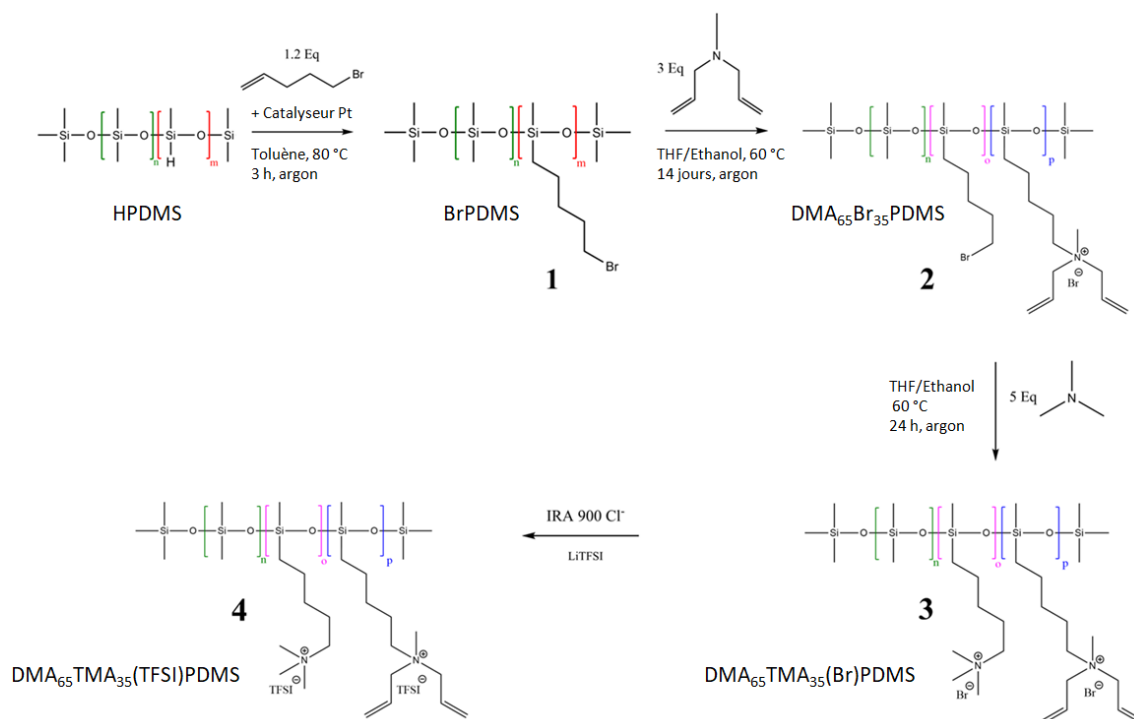
**Figure A.2 :** Electropolymérisation d'EDOT en milieu micellaire sur les électrodes nanostructurées SiP0724 (Au par evap métal) et SiP0732 (Si-2D et Gold Plating). **A) et C)** Electropolymérisation effectuée sur 100 cycles à 20 mV.s<sup>-1</sup>. **B), D)** Suivi de la capacitance du dépôt et sa dérivée pour déterminer le pic d'efficacité.

### 3 - Synthèses de l'électrolyte polymère DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS

Le 5-bromo-1-pentène (pureté >95% de qualité GC), le LiTFSI (pureté > 98%), et la triméthylamine (2 M dans THF) ont été achetés chez TCI. La solution de complexe de platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (2,1-2,4% dans le xylène) a été achetée chez ABCR. Un copolymère (25-35% de méthylhydrosiloxane)-diméthylsiloxane, à terminaison triméthylsiloxane, d'un poids moléculaire de 1900-2000 g/mol a été acheté auprès de Gelest. La diallylméthylamine (pureté 98%) a été achetée chez Thermo Scientific TM. La résine échangeuse d'ions Amberlite 900 Cl<sup>-</sup> a été achetée chez Sigma Aldrich. Le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-Propyl-3-méthylimidazolium a été synthétisé.

#### Synthèse du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS

Un schéma générale du procédé de synthèse est observable (Figure A.3). Brièvement, le copolymère commercial HPDMS est fonctionalisé dans une première étape à partir d'une réaction d'hydrosilylation avec du 1-5-bromopentène. Dans une seconde étape, le BrPDMS (1) est fonctionalisé par une réaction de quaternisation avec la méthyldiallylamine. Cette réaction est longue (environ 2 semaines) et permet d'avoir un contrôle sur le degré de fonctionalisation du polymère. La réaction est arrêtée lorsqu'une fonctionalisation de 65 % des fonctions bromés est obtenue. Le produit obtenu, le DMA<sub>65</sub>Br<sub>35</sub>PDMS est ensuite fonctionalisé par une seconde réaction de quaternisation avec la triméthylamine. L'objectif est de terminer la fonctionalisation du polymère avec des fonctions ammoniums. La dernière étape consiste en un échange d'anion entre les bromures présents sur le DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(Br)PDMS et les anions TFSI<sup>-</sup> d'un sel LiTFSI. Cette échange d'anion est réalisé sur résine échangeuse d'anion et permet l'obtention du produit finale DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS.



**Figure A.3.** Procédé de synthèse de l'électrolyte polymère: **1)** Réaction d'hydrosilylation, **2)** Quaternisation de la méthyldiallylamine. **3)** Quaternisation de la triméthylamine, **4)** Echange d'anion du bromure avec l'anion bis(trifluorosulfonyl)imide

## Synthèse du BrPDMS

Avant la synthèse, la verrerie utilisée a été séchée pendant une nuit à 60 °C. 4g (14,04 mmol de Si-H) de HPDMS sont pesés dans un ballon bicol. Le ballon est ensuite relié à un réfrigérant et un balayage d'argon est effectué pendant environ 15 minutes avant d'être fermé hermétiquement. Environ 50 mL de toluène anhydre sont ajoutés et chauffés à 60°C. 0,67 mL de solution de complexe de Platine(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (2,1-2,4% dans le xylène) sont ajoutés lentement. La température est augmentée à 80 °C, puis 2,24 mL (1,2 équivalents Si-H ou 16,84 mmol) de 1-5-bromopentène sont ajoutés goutte à goutte. La réaction dure environ 3 heures. La RMN <sup>1</sup>H permet de confirmer la fin de la synthèse. Le mélange réactionnel est ensuite séché à l'évaporateur rotatif. Pour éliminer les particules de catalyseur de platine, le polymère est dissous dans de l'acétone et centrifugé à 4000 rpm pendant 20 minutes. La solution contenant le polymère est extraite et séchée à l'évaporateur rotatif. Le polymère est ensuite séché pendant une nuit sous pression réduite à 60 °C afin d'éliminer toute trace de solvant et de réactif. Le rendement de la synthèse est de 96 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, acétone-D<sub>6</sub>, δ) : 3,55-3,45 ppm (-CH<sub>2</sub>-Br), 1,97-1,83 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 1,61-1,40 ppm (Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Br) 0,7-0,55 ppm (-CH<sub>2</sub>-Si), 0,29-0,06 ppm (CH<sub>3</sub>-Si).

## Synthèse du DMA<sub>65</sub>Br<sub>35</sub>PDMS

4 g de BrPDMS (9,2 mmol équivalent de groupement bromé) sont pesés dans un ballon monocol. Le ballon utilisé est capable de supporter la pression avec un bouchon en téflon et un joint torique. Le ballon est recouvert d'aluminium pour éviter la dégradation de l'amine tertiaire à la lumière. Un flux d'argon est introduit dans le ballon pendant environ 15 minutes. Environ 20 ml de THF sont ajoutés pour solubiliser le BrPDMS. Puis 20 mL d'éthanol absolu sont ajoutés pour permettre la solubilisation du produit final. A ce mélange, 3,89 mL de méthylallylamine (3 éq. par rapport aux fonctions bromées ou 27,7 mmol) sont ajoutés. Le ballon est chauffé à 60°C pendant environ 2 semaines. Après la réaction, le mélange est séché à l'évaporateur rotatif pour éliminer la plupart de l'amine et du solvant en prenant soin de ne pas éliminer l'intégralité du solvant pour empêcher la réticulation du polymère. Un procédé de dialyse est utilisé pour purifier le polymère. Le polymère est d'abord dissous dans de l'éthanol absolu puis placé dans une membrane de dialyse. La solution est mise en suspension et changée toutes les deux heures à trois reprises. Le polymère est ensuite séché à nouveau dans un rotateur évaporatoire avant l'étape suivante de la réaction. Le rendement de la synthèse est de 90%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, δ) : 6,20-5,90 ppm (-CH=) 5,75-5,55 ppm (=CH<sub>2</sub>) 4,14-3,86 ppm (=CH-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>) 3,53-3,35 ppm (-CH<sub>2</sub>-Br) 3,28-3,09 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>) 3,08-2,89 ppm (CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>), 1,86-1,61 ppm (Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) + (N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,46-1,18 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si) 0,60-0,37 ppm (-CH<sub>2</sub>-Si), 0,17-0,00 ppm (CH<sub>3</sub>-Si)

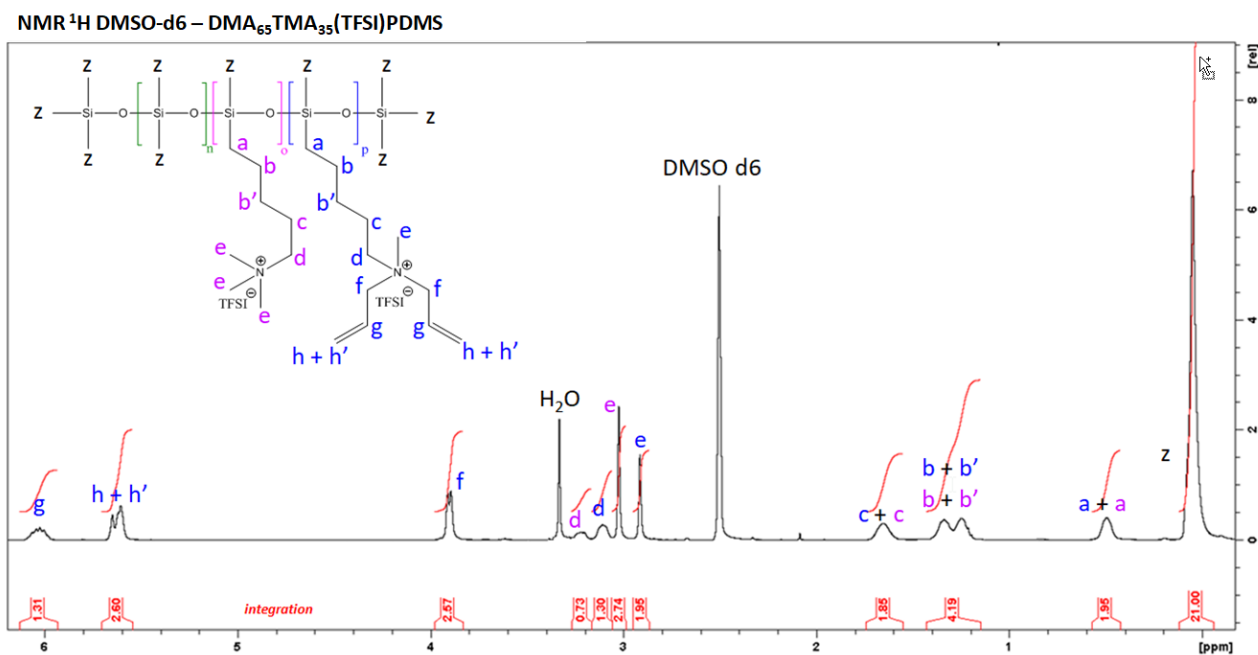
## Synthèse du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(Br)PDMS

Environ 4 g de DMA<sub>65</sub>Br<sub>35</sub>PDMS (7,9 mmol) sont pesés dans un ballon de monocol. Le même ballon est utilisé avec un bouchon en téflon et un joint torique. Le ballon est recouvert d'aluminium pour éviter la dégradation de l'amine tertiaire par la lumière. Un flux d'argon est introduit dans le ballon pendant environ 15 minutes. Ensuite, le polymère est dissous avec 20 mL d'éthanol absolu. 5 équivalents de triméthylamine sont ajoutés à partir de 20 mL d'une solution de triméthylamine à 2 mol.L<sup>-1</sup> dans le THF. Le ballon est chauffé et agité à 60 °C pendant 24 h. Le mélange réactionnel est ensuite séché à l'évaporateur rotatif. Le rendement de cette étape est de 98 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, δ) : 6,2-5,9 ppm (-CH=) 5,75-5,55 ppm (=CH<sub>2</sub>) 4,14-3,86 ppm (=CH-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>) 3,31-3,09 (-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) + (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>) 3,08-2. 89 (CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>) + ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>), 1.86-1.61 ppm ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) + (N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.46-1.18 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si) 0.6-0.37 ppm (-CH<sub>2</sub>-Si), 0.17-0.00 ppm (CH<sub>3</sub>-Si)

## Synthèse du DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS

L'échange d'anion a été réalisé sur une résine d'échange anionique IRA 900 Cl<sup>-</sup>. Avant toute expérience, la résine est lavée plusieurs fois avec de l'acétonitrile et de l'eau jusqu'à ce que la solution de lavage ressorte incolore. La résine a une capacité d'échange de 1 meq mL<sup>-1</sup>. La résine est préparée pour permettre l'échange de 4 g de DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(Br)PDMS qui correspondent à 7.7 mmol de Br<sup>-</sup>. Le rapport entre les anions de la résine et les anions du polymère est de 5, ce qui signifie qu'un volume de 38.5 mL de résine est utilisé. Dans une première étape, les Cl<sup>-</sup> de la résine sont échangées par des anions TFSI<sup>-</sup> en mélangeant la résine avec environ 300 mL d'une solution aqueuse contenant 110 g de LiTFSI (10 fois plus de TFSI<sup>-</sup> par rapport aux Cl<sup>-</sup> sur la résine). La suspension est agitée pendant une nuit. La résine est placée dans une colonne et lavée à l'eau ultrapure jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage atteigne environ 10 μS cm<sup>-1</sup>. La colonne est ensuite lavée une dernière fois avec de l'acétonitrile. 4 g de DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(Br)PDMS sont dissous dans de l'acétonitrile. Le polymère est passé dans la colonne lentement 8 fois. Ensuite, la solution est séchée à l'évaporateur rotatif pour éliminer l'acétonitrile. Le polymère est ensuite purifié par dialyse et séché à nouveau à l'évaporateur rotatif. Le rendement pour cette étape est de 84 %. La RMN <sup>1</sup>H est donnée **Figure A.4**. L'échange d'anion a été confirmé par la présence de TFSI<sup>-</sup> montrée par RMN du fluor couplée à l'absence de Li<sup>+</sup> sur RMN du <sup>7</sup>Li. De plus, aucune précipitation de AgBr n'a été observée après l'ajout de AgNO<sub>3</sub>, prouvant l'absence de Br<sup>-</sup> dans le polymère.



**Figure A.4.** RMN <sup>1</sup>H dans le DMSO-d<sub>6</sub> du produit finale DMA<sub>65</sub>TMA<sub>35</sub>(TFSI)PDMS

g : 6,15-5,93 ppm // h + h' : 5,72-5,54 ppm // f : 3,99-3,83 ppm // d : 3,27-3,18 ppm // e : 3,06-2,99 ppm // e : 2,96-2,88 ppm // c + c' : 1,74-1,56 ppm // b + b' + b + b' : 1,43-1,16 ppm // a + a' : 0,57-0,42 ppm // z : 0,12-(-0,05) ppm

## 4 - Synthèse du liquide ionique PMImTFSI

### Synthèse de l'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium

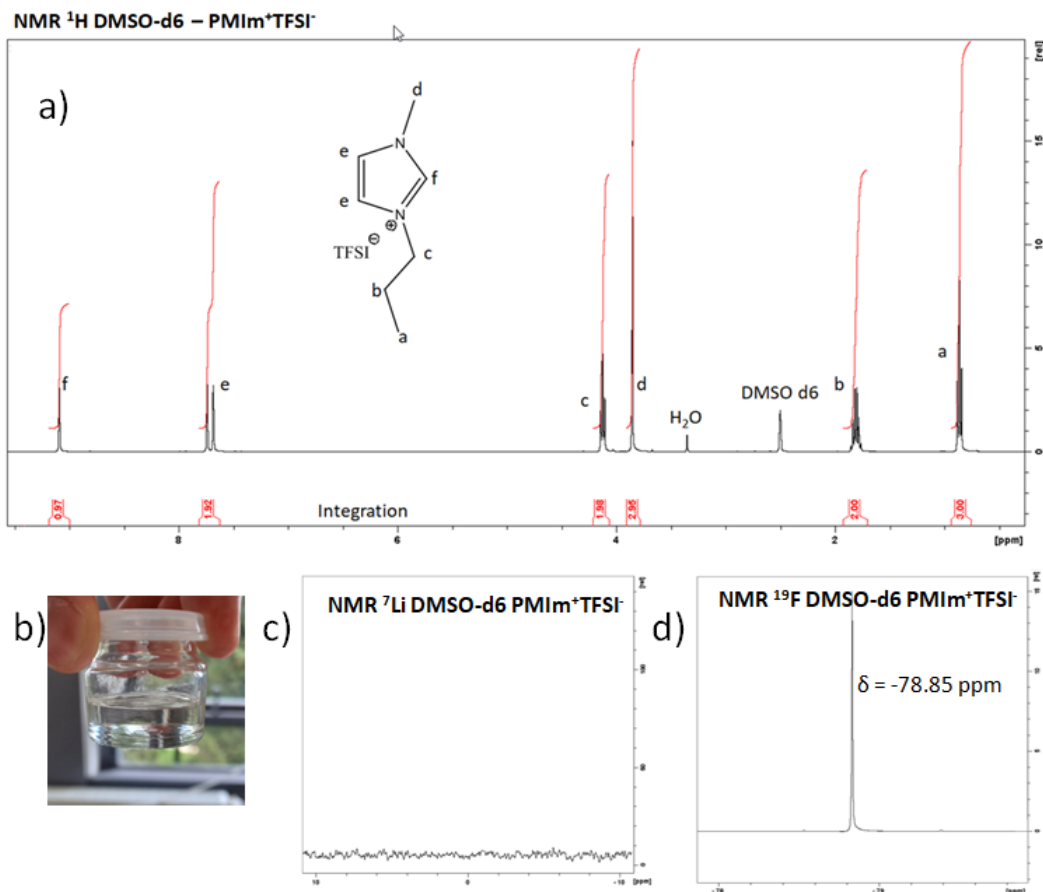
Dans un ballon monocolore, un volume  $V = 3,19$  mL de 1-méthylimidazole (39,7 mmol) et  $V = 3,92$  mL de 1-iodopropane (39,7 mmol) sont ajoutés. La solution est mélangée à température ambiante avec un agitateur mécanique en raison de la viscosité élevée de la solution pendant 24 h. La solution est ensuite lavée 3 fois avec 15 mL d'éther diéthylique. Le liquide ionique est ensuite séché à 60 °C sous vide pendant une nuit pour éliminer les traces de réactifs potentiels. Le rendement est de 64 %.

### Synthèse du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-méthyl-3-propylimidazolium

Pour réaliser l'échange d'anion et obtenir le produit souhaité, une solution de LiTFSI dans l'acétonitrile est préparée. 4 équivalents d'anions TFSI<sup>-</sup> par rapport aux anions I<sup>-</sup> sont utilisés. L'iodure de 1-méthyl-3-propylimidazolium est ajouté à la solution et la solution est agitée à température ambiante pendant 4 h. La solution est ensuite séchée à l'évaporateur rotatif pour éliminer l'acétonitrile. La solution est ensuite solubilisée dans du chloroforme et lavée trois fois avec de l'eau pour éliminer le LiTFSI et le LiI de la solution. La solution de chloroforme est ensuite évaporée et le produit est séché sous vide à 60 °C pendant une nuit pour éliminer tout le solvant. Le rendement de cette étape est de 93 %.

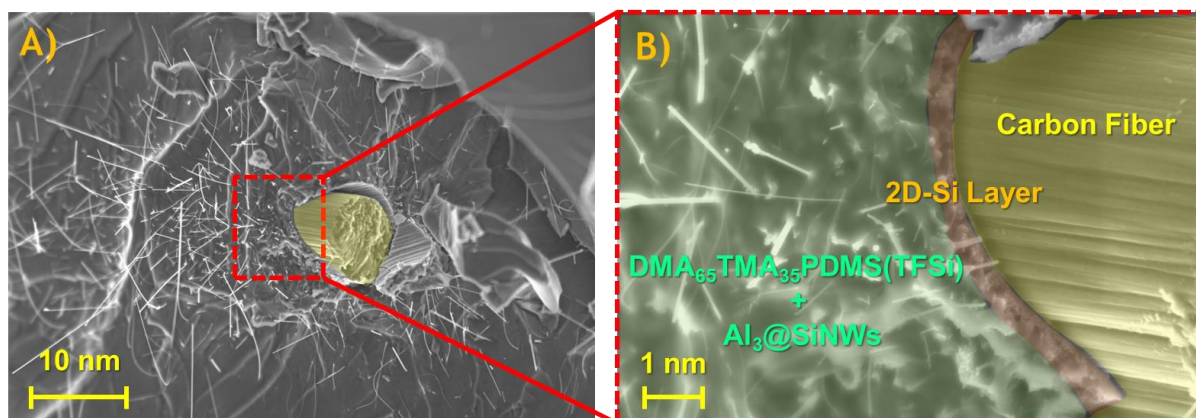
### Purification du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-méthyl-3-propylimidazolium

Le liquide ionique est ensuite purifié sur charbon actif. Pour 8 g de 1-méthyl-3-propylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (PMImTFSI), un volume d'environ 150 mL de charbon actif est utilisé. Un volume de 100 mL d'acétone est utilisé pour solubiliser le PMImTFSI et la solution est passée trois fois sur charbon actif. Le solvant est ensuite évaporé et le produit obtenu est à nouveau séché sous vide avant d'être stocké dans une boîte à gants. Un liquide ionique incolore est obtenu (**Figure A.5.b**). Le rendement du processus de purification est de 86 %. La RMN du proton du produit est donnée dans la (**Figure A.5.a**).



**Figure A.5 :** Caractérisation du  $\text{PMIm}^+\text{TFSI}^-$ . a)  $^1\text{H}$  RMN dans le  $\text{DMSO-d}_6$  b) Photo du liquide ionique c) RMN  $^7\text{Li}$  d) RMN  $^{19}\text{F}$  e) montre la RMN du  $^7\text{Li}$  pour vérifier que le lavage après l'échange d'anions a été suffisamment efficace pour éliminer tout le  $\text{LiTFSI}$  ou  $\text{LiBr}$  qui était initialement présent dans le mélange. Dans la RMN du  $^{19}\text{F}$ , on observe un singulet à  $-78,9$  ppm caractéristique du  $\text{CF}_3$  de l'anion  $\text{TFSI}^-$  démontrant la réussite de l'échange d'anion.

## 5 - Dépôt de l'électrolyte polymère DMA65 sur les $\text{FdC}+\text{Si-2D}+\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ par drop cast



**Figure A.6 :** Dépôt par drop cast du DMA65 sur les électrodes nanostructurées  $\text{FdC}+\text{Si-2D}+\text{Al}_3@\text{SiNWs}$ . Vue en coupe d'une fibre sectionnée (en jaune) et les nanofils qui partent de façon radiale depuis leur support de croissance flexible. B) Zoom et coloration des différentes interfaces et matériaux présents.









# Résumé

Le stockage d'énergie électrochimique embarqué est essentiel pour répondre à la demande croissante des appareils portables de faible puissance tels que les systèmes micro-électromécaniques (MEMS), les réseaux de capteurs autonomes, les étiquettes d'identification par radiofréquence (RFID) ou les dispositifs biomédicaux. La réalisation d'électrodes composites est un levier important pour l'amélioration des performances en terme de densité d'énergie et durabilité des dispositifs. Les SiNWs élaborés par CVD sont compatibles avec un système supercondensateurs purement capacitif, mais leur capacité peut être améliorée avec l'ajout de polymères conducteurs électroniques. Cette thèse présente le développement d'électrodes nanocomposites flexibles pour micro-supercondensateurs à base de nanofils de silicium (SiNWs). Les polymères conducteurs électroniques peuvent être déposés dans un milieu micellaire aqueux, ce qui permet un meilleur contrôle du dépôt sous forme de film mince à la surface des SiNWs. Cette optimisation morphologique se traduit par de meilleures performances au cyclage électrochimique. Ces nouveaux nanocomposites SiNWs et polymères conducteurs sont ensuite transférés vers un substrat flexible à base de feutres de carbones. L'électropolymérisation d'EDOT sur ces électrodes nanostructurées permet à l'électrode nanocomposite de fournir une capacitance de  $22 \text{ mF.cm}^{-2}$  avec une stabilité électrochimique limitant à 18% la perte de capacité au bout de 100 000 cycles en électrolyte aqueux. Pour s'affranchir des contraintes d'un électrolyte liquide, un électrolyte polymère est également développé à base de polysiloxanes fonctionnalisés et déposés sur les SiNWs pour le passage à un système tout-solide. Le système tout-solide présente une stabilité proche des 98% pour 100 000 cycles sur une tension de 3,0 V.

Mots clés : Pseudo-supercondensateurs, CVD, Nanofils de silicium, ALD, polymères conducteurs, copolymères-bloc, électropolymérisation, milieu micellaire, électrodes flexibles, fibres de carbone, nanocomposites, électrolyte polymère, polysiloxanes, tout-solide.

# Abstract

Embedded electrochemical energy storage is essential to meet the growing demand for low-power portable devices such as micro-electromechanical systems (MEMS), autonomous sensor arrays, radio-frequency identification (RFID) tags or biomedical devices. The production of composite electrodes is an important lever for improving performance in terms of energy density and device durability. SiNWs developed by CVD are compatible with a purely capacitive supercapacitor system, but their capacity can be improved with the addition of electronic conductive polymers. This thesis presents the development of flexible nanocomposite electrodes for micro-supercapacitors based on silicon nanowires (SiNWs). Electronically conductive polymers can be deposited in an aqueous micellar medium, which allows better control of the deposition in the form of a thin film on the surface of SiNWs. This morphological optimization results in better performance in electrochemical cycling. These new SiNW nanocomposites and conductive polymers are then transferred to a flexible substrate based on carbon felts. The electropolymerization of EDOT on these nanostructured electrodes allows the nanocomposite electrode to provide a capacitance of  $22 \text{ mF.cm}^{-2}$  with electrochemical stability limiting the loss of capacity to 18% after 100,000 cycles in aqueous electrolyte. To overcome the constraints of a liquid electrolyte, a polymer electrolyte is also developed based on functionalized polysiloxanes and deposited on the SiNWs for the transition to an all-solid system. The all-solid system exhibits near 98% stability for 100,000 cycles at a voltage of 3.0 V.

Keywords: Pseudo-supercapacitors, CVD, silicon nanowires, ALD, conducting polymers, block-copolymers, electropolymerization, micellar media, flexible electrodes, carbon fibers, nanocomposite, polymer electrolyte, polysiloxanes, all-solid-state.

