Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications

STRUCTURATION DE COLLECTEURS DE COURANT D'OR POUR LA RÉALISATION DE MICRO-SUPERCONDENSATEURS À BASE D'OXYDE DE RUTHENIUM

Par

Anaïs Ferris

Mémoire ou thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph. D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice	Marise Bafleur LAAS-CNRS
Examinateur	Andréa Balducci Universitä Jena
Examinateur	Frédéric Favier ICGM
Examinateur	Patrice Simon CIRIMAT
Examinateur	Saïd Sadki CEA/INAC
Examinateur	Christophe Lethien IEMN/IRCICA
Directeur de recherche	David Pech LAAS-CNRS
Co-directeur de recherche	Daniel GUAY INRS-ÉMT

© Droits réservés de *(Anaïs Ferris)*, 2017

Remerciements

Ce mémoire présente mes travaux de recherche effectués en cotutelle entre le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) du CNRS au sein du groupe Intégration de Systèmes de Gestion de l'Energie (ISGE) à Toulouse, France et l'Institut Nationale de la Recherche Scientifique au centre Energie, Matériaux, Télécommunications (EMT) à Varennes, Canada. Je tiens à remercier M. Jean Arlat et M. Liviu Nicu, directeurs successifs du LAAS, et M. Frederico Rosei, directeur de l'INRS-EMT pour m'avoir accueillie au sein des deux laboratoires.

Je souhaiterais sincèrement remercier mes deux directeurs de thèse, et souligner la richesse d'apprendre en cotutelle. À David Pech pour son accueil au LAAS, sa disponibilité sans faille, même pendant les vacances de Noël, et ses nombreux conseils. À Daniel Guay pour m'avoir offert cette opportunité de thèse, sa patience et sa capacité à toujours pousser la réflexion plus loin. Merci à eux deux, leur gentillesse et leurs compétences ont constitué les piliers les plus solides de ce projet.

Je voudrais remercier les membres du jury qui ont acceptés d'être présents pour la soutenance de thèse. M. Frédéric Favier et M. Andréa Balducci en tant que rapporteurs du manuscrit, M. Saïd Sadki, M. Patrice Simon, M. Christophe Lethien, examinateurs et Mme. Marise Bafleur, présidente du jury à l'occasion de la journée de la femme. Merci pour vos retours, pour la pertinence de vos questions et nos échanges en cette journée ou avant pour certains.

Ce projet n'aurait pas été le même sans l'aide précieuse de Sébastien Garbarino, son encadrement et surtout sa bonne humeur. Même s'il n'y a qu'une bonne idée sur cinq, on apprend beaucoup en contact d'un cerveau qui ne s'arrête jamais ! Je suis très reconnaissante envers Jules Galipaud qui était là à mon premier jour au Canada, pour m'accueillir et m'aider à gérer ce projet au début. Ce fut très enrichissant de travailler avec quelqu'un d'aussi passionné. Je te remercie pour ton temps. Enfin, je remercie sincèrement David Bourrier et toutes ses nouvelles idées, pour avoir fait preuve de patience en salle blanche et également pour nos échanges scientifiques et humains. Tu m'as appris qu'il n'y a pas de problèmes, mais que des solutions.

Du côté de l'INRS, mes remerciements s'adressent à Julie Gaudet, Christophe Chabanier, Amine Zitouni pour sa patience, et tout le personnel qui sont d'une aide précieuse à Varennes. Je remercie chaleureusement Nicolas, mon collègue en tête à tête au bureau du café, merci de m'avoir accueillie dans ce nouveau labo, dans ce nouveau pays. Merci également à Régis, pour ces bonnes pâtisseries, à Claudie pour sa bonne humeur, à Victor et nos premiers pas au CQMF, à Erwan pour son

savoir, à Jonathan pour son aide dans le projet ainsi qu'à Ania, Kévin, Bruno, Sébastien, Greg et Pierre.

Du côté du LAAS, je souhaiterais souligner le privilège de travailler dans la salle blanche, avec des équipements technologiques de très haut niveau, encadrée par le personnel TEAM qui est à la fois performant et à l'écoute. Ainsi, je voudrais remercier Adrian Laborde pour sa disponibilité, Laurent Mazenq et Benjamin Reig pour leur écoute et leurs conseils, Arnaud Durlach pour sa polyvalence et son sens artistique, Samuel Charlot, Fabien Mesnilgrente, Rémi Courson, Jean-Baptiste Doucet, David Colin, Ludovic Salvagnac et Franck Carcenac. Merci également à l'équipe ISGE, à Sandrine Souleille et Charline Blatché pour leur gestion de la salle de caractérisation.

Je souhaiterais remercier toutes les belles rencontres que j'ai pu faire pendant ces trois années, ceux qui sont devenus des amis et ceux qui ont égaillé le quotidien. Un grand merci pour l'accueil du bureau G13 à deux reprises, où il y a eu Sylvain avec le « Tu démarres une thèse ici ? Tu peux venir manger avec nous si tu veux » rassurant, Ty-mai, qui m'a montré la voie, Manu, le globe-trotteur, la pétillante Majo, Lya et ses confettis et Asma qui reprend le flambeau.

Merci à l'open-space C115 qui m'a accueillie les bras ouverts, ou plutôt estomac ouvert : je garde de très bons souvenirs de ces petit-déj', goûters et barbecues ! J'ai eu la chance de rencontrer Christophe, que je remercie pour ces discussions enrichissantes de voyages, de vélo, et surtout d'avoir fait de moi le « Benjamin Gates » des temps modernes pour une semaine ! Merci pour ton soutien, effectivement tu avais raison ! Merci à Sylvain qui aura réussi à me faire porter la perruque, merci à Camille qui m'a apporté les discussions féminines essentielles qui me manquaient, merci à Hiba, Tanguy, Veljko, Hugo, Hakim, et j'en oublie certainement.

J'adresse une diligence de mercis à la team Bang : Sylvain le fin stratège, Vincent le ralou, Pascal le ralou 2.0, Fabien et ses dynamites, Damien le hors la loi/adjoint, Arnaud l'allégorie de la bonne humeur et de l'optimisme, David et ses composants torturés, Lya et ses anecdotes, Willou et ses tournesols et la souriante Asma. Merci pour les fous rires, et pour votre soutien au quotidien et le jour J. Enfin je remercie également tous les doctorants, post-doctorants et membres du LAAS pour leurs conseils et leur bonne humeur : Damien, Vikas, Ahmet, Adem, Brieux, Audrey, Napo, Olga, Oana, Albert, Zeina, Boris, Roberto, Audrey, Matthieu, Firdaous, Lotfi, Ayad, Alessandro, Xavier.

Sans oublier la vie en dehors de la thèse : merci à Dasha, Wan-Yu, Léo, Kévin, Efi et Rongying pour les moments partagés. J'ai toujours pu compter sur la team raquette Popo&Dodo, Laeti&Benoît, Rominou&Perrine et Willou&Amandine pour me changer les idées, je vous remercie pour ces moments indispensables ! Un grand merci à Chacha&Nico, Erykah, ma poulette Marie, Hugues, Julien, Alex, Carole, Arthur, Marianne, Raph, Antho, Giava, Fred, Arla, Mani, Margaux,

Sam, et Helmut pour leur soutien sans frontière. J'adresse un merci ému à mon cher Fréderic, à qui j'avais fait promettre de me dissuader de faire une thèse, il y a longtemps.

Je tiens à remercier sincèrement ma famille, pour la bouffée d'air frais qu'ont apporté chacun de nos moments pendant mes études et surtout ces trois dernières années. Merci à ma maman pour son soutien inconditionnel, à ma sœur Fanny et Fred pour leur joie de vivre, aux petits monstres, Mahéry, Hiriana, Alice, Nolann, Henzo & Mylhan, et à Laure qui me fait réviser encore mes identités remarquables. Je remercie particulièrement mon frère David pour son soutien constant et ses nombreux conseils depuis toutes ces années, si je peux écrire ces lignes aujourd'hui, c'est un peu grâce à lui.

Enfin, je remercie de tout mon cœur Emilien, pour s'être lancé dans cette thèse avec moi, m'apportant amour et encouragements dans les moments difficiles. Je n'ai pas eu l'occasion de te le dire, mais merci d'avoir permis de construire ce que nous sommes aujourd'hui. Ma thèse et moi te devons beaucoup.

Merci.

« Tous ceux qui voient les choses différemment, qui ne respectent pas les règles, vous pouvez les admirer ou les désapprouver, les glorifier ou les dénigrer. Mais vous ne pouvez pas les ignorer. Car ils changent les choses. Ils inventent, ils imaginent, ils explorent. Ils créent, ils inspirent. Ils font avancer l'humanité. Là où certains ne voient que folie, nous voyons du génie. Car seuls ceux qui sont assez fous pour penser qu'ils peuvent changer le monde y parviennent. »

Jack Kerouac

Résumé

Depuis une dizaine d'années, on observe un développement de l'électronique embarquée intégrée à la plupart des objets que nous utilisons au quotidien. Il s'agit maintenant de les interconnecter en créant des réseaux embarqués connectés tels que les réseaux de capteurs autonomes sans fils. La miniaturisation des composants permet d'envisager une autonomie énergétique de ces réseaux composés de capteurs, récupérateurs d'énergie et de micro-batteries. Cependant la faible durée de vie des batteries et leur puissance limitée sont problématiques pour de telles applications. Les micro-supercondensateurs représentent une alternative pertinente pour la gestion de l'énergie dans les systèmes embarqués, notamment grâce à leur durée de vie très élevée. L'objectif de cette thèse concerne l'optimisation des performances de ces dispositifs en termes de densité de puissance et d'énergie. La capacité du supercondensateur étant proportionnelle à la surface électrochimiquement active des électrodes, nous nous sommes donc intéressés à la structuration de collecteurs de courant en or pour optimiser les performances des micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium. Nous avons sélectionné deux principales techniques pour fabriquer une structure tridimensionnelle de l'or. Dans un premier temps, le dépôt physique d'or par évaporation à angle oblique (OAD) nous a permis de réaliser un substrat colonnaire suivi d'un dépôt d'oxyde de ruthénium. Dans un deuxième temps, nous avons mis en place un dépôt électrochimique d'or avec un modèle dynamique à bulles d'hydrogène. Cette technique permet la fabrication d'une structure d'or en trois dimensions par le biais d'un dépôt d'or réalisé simultanément avec une évolution d'hydrogène. L'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium sur cette structure poreuse a montré une très bonne compatibilité notamment en terme d'homogénéité du dépôt, une forte capacité à faible vitesse de balayage (> 3 F/cm^2) et une bonne cyclabilité. Pour tester les performances de ces électrodes, nous avons réalisé un dispositif complet en configuration empilée présentant de bonnes caractéristiques. Cette technologie de fabrication a pu par ailleurs être transférée à la micro-échelle pour des dispositifs planaires à l'aide de procédés de photolithographie sur électrodes interdigitées.

Mots - clés : Stockage d'énergie, micro-supercondensateurs, supercondensateurs, pseudo-capacité, oxyde de ruthénium, structuration, dépôt à angle oblique, modèle dynamique à bulles d'hydrogène.

Abstract

The increasing importance of portable and wearable electronics as well as embedded wireless sensor networks has made energy autonomy a critical issue. Micro-energy autonomy solutions based on the combination of energy harvesting and storage may play a decisive role. However, the short lifetime of micro-batteries is problematic. Micro-supercapacitors are a promising solution in terms of energy storage for embedded systems on the account of their important lifetime. In this work we have focused on the optimization of the performances of micro-supercapacitors in terms of energy and power density. As the capacitance is directly related to the accessible surface area of the electrodes, we have investigated the structuration of the current collectors in order to improve the performances of ruthenium oxide-based micro-supercapacitors. Two mains technics have been studied to obtain three dimensional structures. In a first phase, the oblique angle physical vapor deposition (OAD) has been investigated to fabricate a columnar gold structure, subsequently covered by an electrochemical ruthenium oxide. In a second phase, a highly porous gold architecture has been studied using electrodeposition via a hydrogen bubbles dynamic template. The ruthenium oxide electrodeposited on the resulting mesoporous gold structure shows good compatibility, in terms of homogeneous deposition, with a significant capacitance at slow rate ($> 3F.cm^{-2}$) and an important cyclability. As proof of concept, a device has been designed in a stack configuration with good performances. Moreover, the technology finalized for electrodes fabrication has been transferred to the micro-scale on planar interdigitated devices using a suitable photolithography process.

Key - words : Energy storage, micro-supercapacitors, supercapacitors, pseudo-capacitance, ruthenium oxyde, structuration, oblique angle deposition, hydrogen bubbles dynamic template

Table des matières

Introduction générale **17**

Chapitre 1 : Etude bibliographique **21**

I. Le stockage électrochimique de l'énergie **21**

1 Historique 21

2 Le stockage faradique 22

3 Le stockage capacitif 23

II. Les supercondensateurs **24**

1 Pourquoi les supercondensateurs ? 24

2 Historique 26

3 Principe de fonctionnement 27

III. La pseudo-capacité **33**

1 Principe 33

2 Les matériaux pseudo-capacitifs : 37

i. Les polymères conducteurs 37

ii. Les oxydes métalliques : 37

IV. L'oxyde de ruthénium **38**

1 Introduction 38

2 Stockage des charges : 39

i. Le régime cathodique : 41

ii. Le régime anodique : 41

V. Les micro-supercondensateurs **42**

1 Contexte 42

2 Différentes applications 43

3 La photolithographie 44

4 Les micro-dispositifs 45

5 Etat de l'art des micro-supercondensateurs 48

VI. Les méthodes de caractérisations électrochimiques : 49

1 La voltammétrie cyclique 49

2 La spectroscopie d'impédance électrochimique 51

3 Le cyclage galvanostatique 53

VII. Stratégies envisagées pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs 55

1 La fenêtre de potentiel 55

2 La capacité de l'électrode 55

VIII. Conclusions et thématique de la thèse 56

Références 57

Chapitre 2 : Dépôt d'or structuré par Déposition à Angle Oblique 65

I. Le dépôt par angle oblique (OAD) 65

II. Etude paramétrique du dépôt d'or par OAD 69

1 Variation de l'angle du flux incident du dépôt 69

i. Caractérisation morphologique 70

ii. Caractérisation électrochimique 72

2 Influence de la rotation du substrat : 75

III. Dépôt électrochimique RuO_x,*n*H_2O sur substrat d'or GLAD : 76

1 Caractérisation électrochimique : 79

2 Caractérisation morphologique 80

IV. Dépôt de ruthénium métallique par la technique OAD : 81

1 Caractérisation morphologique du dépôt 82

2 Oxydation électrochimique du ruthénium 83

V. Conclusions 87

Références 88

Chapitre 3 : Réalisation de nano-supercondensateurs à base de ruthénium oxydé ... 91

I. Procédés de micro-fabrication 91

1 Etapes de photolithographie 91

2 Protocoles mis en œuvre 92

i. Protocole n°1 : double lift-off 92

ii. Protocole n°2 : lift-off en deux temps 94

iii. Protocole n° 3 : lift-off en deux temps 95

II. Conception du nano-supercondensateur 97

1 Réalisation de l'interespace du supercondensateur 97

2 Passivation des prises de contact 100

3 Oxydation électrochimique du ruthénium métal 101

III. Performances électrochimiques 103

IV. Conclusion 107

Références 108

Chapitre 4 : Structuration dynamique de l'or par bulles d'hydrogène 109

I. Dépôt d'or par modèle dynamique à bulles d'hydrogène 109

II. Electrodéposition d'or avec évolution d'hydrogène 111

1 Paramètres du dépôt : 111

2 Etude morphologique du collecteur de courant d'or poreux 113

3 Caractérisations électrochimiques 115

4 Evolution de la surface électrochimiquement active de l'or 116

III. Optimisation du dépôt d'or poreux 118

1 Variation du temps de dépôt 118

2 Variation du potentiel de dépôt 120

IV. Co-dépôt de l'alliage or-cuivre poreux 121

1 Paramètre de co-dépôt de l'alliage or/cuivre et dissolution du cuivre 122

2 Analyse des collecteurs de courant 124

3 Comparaison de la structure d'or par DHBT direct ou co-dépôt 128

V. Fabrication d'électrode à base d'oxyde de ruthénium sur or poreux 129

1 Paramètres de dépôt d'oxyde de ruthénium 129

2 Etude morphologique du RuO_x,nH_2O 131

i. Electrode AuH / RuO_x avec AuH déposé à -1,5 V *vs.* ECS 131

ii. Electrode AuH / RuO_x avec AuH déposé à -3V *vs.* ECS 133

3 Caractérisation par Tomographie à rayons X 135

4 Caractérisation électrochimiques de l'électrode à base de RuO_x 137

i. Voltammétrie cyclique de l'électrode AuH / RuO_x 137
ii. Etude de l'accessibilité des charges 139
iii. Puissance spécifique 140

VI. Fabrication d'une électrode à base de RuO_x ;nH_2O sur Au-(Cu)H 141

1 Caractérisation morphologique du RuO_x ;nH_2O 142
i. Electrode Au-(Cu)$H_{-1,5\ V}$ / RuO_x 142
ii. Electrode Au-(Cu)$H_{-3\ V}$ / RuO_x 143

2 Caractérisation électrochimiques de l'électrode à base de RuO_x 143

VII. Conception de plots d'or poreux pour l'électrode à base d'oxyde de ruthénium 146

VIII. Conclusion 149

Références 151

Chapitre 5 : Conception de dispositifs à base d'oxyde de ruthénium 155

I Conception d'un dispositif en configuration empilée 155

1 Fabrication des collecteurs de courant d'or 156

2 Electrodéposition de l'oxyde de ruthénium 157

3 Electrolyte solide à base d'alcool polyvinylique (PVA) dopé à l'acide silicotungstique SiWA . 159

4 Performances électrochimiques 159

II Conception d'un micro-dispositif en configuration planaire 164

1 Techniques de micro-fabrication 164

2 Fabrication du collecteur de courant d'or poreux 166

3 Electrodéposition d'oxyde de ruthénium 168

4 Utilisation d'une résine sacrificielle 169
i. La résine LOR + ECI 169
ii. Les murs de résine BPN 172

5 Comportement de la cuve de résine SU8 174

6 Encapsulation au parylène 177
i. Protocole d'encapsulation 177
ii. Dispositif encapsulé 178

7 Performances électrochimiques 179

III Application au projet SMARTER 182

IV Conclusions 184

Références 185

Conclusion générale 187

Perspectives 189

Introduction générale

Depuis ces vingt dernières années, l'électronique portable connait un véritable essor, et envahit notre environnement. Le développement des techniques de micro-fabrication et de la micro-électronique permettent une miniaturisation toujours plus importante de ces systèmes portables. Un nombre croissant de recherches a permis le déploiement de ces systèmes embarqués et plus particulièrement de réseaux de capteurs autonomes sans fils. Les nombreux nœuds miniaturisés de ces réseaux sont communément composés de capteurs capables de récolter et transmettre les données environnementales. Cependant, la question de l'énergie est primordiale dans ces réseaux, car le déploiement et le fonctionnement de ceux-ci est possible seulement dans le cas d'une autonomie énergétique fiable.

Une alternative à ces lacunes énergétiques, visant à l'autonomie totale des réseaux de surveillances autonomes consiste à récupérer l'énergie disponible sous diverses formes (chaleur, vibrations, luminosité, radiations…) dans l'environnement immédiat du micro-système. Néanmoins, même si l'environnement est considéré comme une source d'énergie inépuisable, celle-ci est souvent récupérée de manière intermittente.

Il reste donc indispensable de combiner cette récupération d'énergie ambiante avec un dispositif de stockage d'énergie miniaturisée. Les micro-batteries actuelles possèdent de fortes densités d'énergie mais sont limitées en termes de densité de puissance, de durée de vie, et de performances à basses températures. L'utilisation des micro-supercondensateurs, caractérisés par des puissances élevées et une excellente stabilité au cyclage permettrait de pallier ces limitations. Ces systèmes peuvent être combinés aux micro-batteries pour améliorer leur durée de vie, ou associés à des récupérateurs d'énergie ambiante (cellules photovoltaïques, capteurs piézoélectriques, thermoélectriques…) pour créer des sources d'énergies autonomes. Les défis de l'utilisation des micro-supercondensateurs pour le stockage de l'énergie sont liés à leur intégration sur puce et leur encapsulation.

Ces travaux de recherche, effectués dans le cadre de ma co-tutelle de thèse entre l'INRS-EMT et le LAAS-CNRS, ont pour objectif d'optimiser et de concevoir des micro- supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium, qui est un matériau actif très performant et prometteur à la micro-échelle. Ce travail s'articule autour de deux axes principaux :

1) l'amélioration des performances de l'oxyde de ruthénium par le biais de la structuration tridimensionnelle de collecteurs de courant en or,
2) le développement d'une technologie de micro-fabrication pour réaliser des micro- et nano-supercondensateurs intégrés sur silicium.

Dans cette perspective, il sera considéré différentes façons de structurer les substrats des dispositifs afin d'en accroitre la surface électrochimiquement active.

Le manuscrit est divisé en 5 chapitres : **le premier chapitre** se penche sur les généralités des supercondensateurs, où une étude est faite sur les mécanismes de stockage des charges, les différents types de supercondensateurs, des matériaux d'électrode, et de leur fonctionnement. Une introduction aux méthodes de micro-fabrication est présentée dans ce chapitre, ainsi qu'une étude bibliographique des micro-supercondensateurs et de leurs performances. Les principes des méthodes de caractérisations électrochimiques utilisées au cours de ce projet seront également abordés.

Le deuxième chapitre est consacré à la structuration du collecteur de courant d'or de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium. Un dépôt colonnaire est développé par la méthode de dépôt à angle oblique, OAD (*Oblique Angle Deposition*). Deux voies de structuration sont explorées, la voie directe, structuration du ruthénium métallique suivie d'une oxydation électrochimique, et indirecte, structuration du substrat d'or et dépôt d'oxyde de ruthénium par électrochimie.

Le troisième chapitre décrit la réalisation d'un dispositif à la nano-échelle. L'association des techniques de micro-fabrication et de la gravure ionique nous permettent d'analyser le comportement d'un nano-supercondensateur. L'oxydation électrochimique du ruthénium métallique est exploitée en s'appuyant sur les résultats obtenus dans le chapitre 2. Cette toute première étude à la nano-échelle, décrit les performances innovantes des nano-supercondensateurs.

Les résultats du **chapitre quatre** regroupent un important travail de structuration des collecteurs de courant d'or. Le projet se focalise sur la création de structures tridimensionnelles d'or poreux. La technique de dépôt développée dans ce chapitre est un modèle dynamique, utilisé pour la fabrication de collecteurs de courant d'or poreux, par dépôt direct ou par dépôt d'alliage or / cuivre. Une étude paramétrique de ces structures faisant varier le temps et le potentiel de dépôt est présentée, ainsi que leur compatibilité avec le dépôt électrochimique d'oxyde de ruthénium. Les performances d'électrodes avec ces différents collecteurs de courant sont analysées et comparées. Enfin une perspective de structure tridimensionnelle sera présentée.

Le cinquième chapitre est la réalisation de micro-supercondensateurs symétriques à base d'oxyde de ruthénium. Deux configurations des dispositifs, empilé et planaire, sont testées avec des

électrodes d'or poreux et d'oxyde de ruthénium comme développées dans le chapitre 4. Un travail important de micro-fabrication est détaillé, et les performances des dispositifs sont discutées. Enfin nous présenterons le projet SMARTER, mettant en application directe les micro-dispositifs pour le stockage d'énergie intelligent dans un réseau de capteurs autonomes sans fils.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Le stockage électrochimique de l'énergie

1. Historique

C'est en 1800 qu'Alessandro Volta expose ses travaux sur ce qu'était la première pile électrochimique composée de disques empilés alternant cuivre et zinc, séparés pas des feuillets de tissu imbibés d'une solution concentrée de chlorure de sodium (saumure). C'est suite à ces recherches qu'il prouve que « la différence du pouvoir d'extraction de deux métaux » est à l'origine de la différence de potentiel et donc du passage du courant. Il ouvre ainsi le chemin à de nombreuses découvertes notamment la fabrication de la première pile rechargeable plomb-acide par Gaston Planté en 1859. Volta est ainsi considéré comme le pionnier des générateurs électrochimiques en mettant en évidence la possibilité de générer de l'électricité de façon contrôlée.

Il peut être souligné qu'avant la première pile électrochimique de Volta, d'autres travaux antérieurs à ceux-ci ont été fait au 18ème siècle où il était déjà question de la notion de l'électricité. Stephen Gray distinguait déjà deux types de matériaux suite à de nombreuses expériences sur l'électricité statique : les matériaux conducteurs sensibles à un champ électrique et les isolants. C'est en 1745 que Van Musschenbroek, à Leyde aux Pays-Bas, parvient à stocker de l'énergie en étant le premier à la condenser. La bouteille de Leyde consistait en un fil de laiton chargé et immergé dans une bouteille en verre contenant de l'eau. Elle fut plus tard modifiée par Bevis en ajoutant des feuilles métalliques sur les parois de la bouteille. Il déduit que la force de la décharge électrique dépend de la surface des deux électrodes, et non de la nature de l'isolant qui les sépare. Ces travaux ont été suivis par ceux d'Aepinus, un philosophe connu pour ses recherches en électricité et magnétisme, qui a séparé deux armatures métalliques par de l'air.

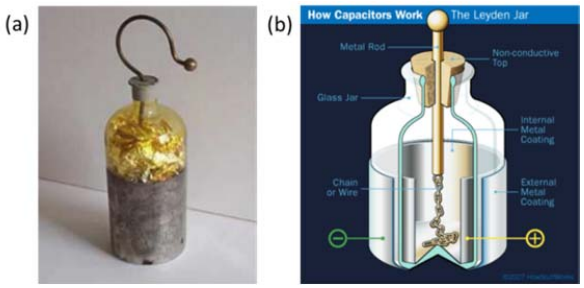


Figure I.1: a) Photographie [1] et b) représentation schématique de la bouteille de Leyde [2].

A la même époque, Benjamin Franklin met en évidence le stockage électrostatique de l'électricité en constatant que l'électrisation d'une armature entraîne l'électrisation de l'autre, du fait de la présence de charges négatives et positives.

Depuis ces découvertes, on distingue aujourd'hui principalement deux mécanismes de stockage de charge : le stockage faradique faisant intervenir des réactions d'oxydo-réduction, et le stockage capacitif qui met en jeu le phénomène d'interactions électrostatiques. Les mécanismes de ces accumulateurs électrochimiques, appelés aussi cellules secondaires car rechargeables, sont présentés dans le paragraphe suivant.

2. Le stockage faradique

Le stockage faradique met en jeu des réactions d'oxydo-réduction des matériaux actifs qui constituent les électrodes. Le stockage est dit électrochimique, il engage un transfert de charges lors de la réaction. Un courant électrique est créé dans le circuit par cet échange d'électrons entre les deux électrodes constituant le dispositif. Les électrons sont générés à l'anode (oxydation) puis consommés à la cathode (réduction) comme montré sur la figure I.2. Le système est constitué d'un électrolyte séparant la cathode de l'anode, contenant des ions (cations et anions) permettant le passage du courant.

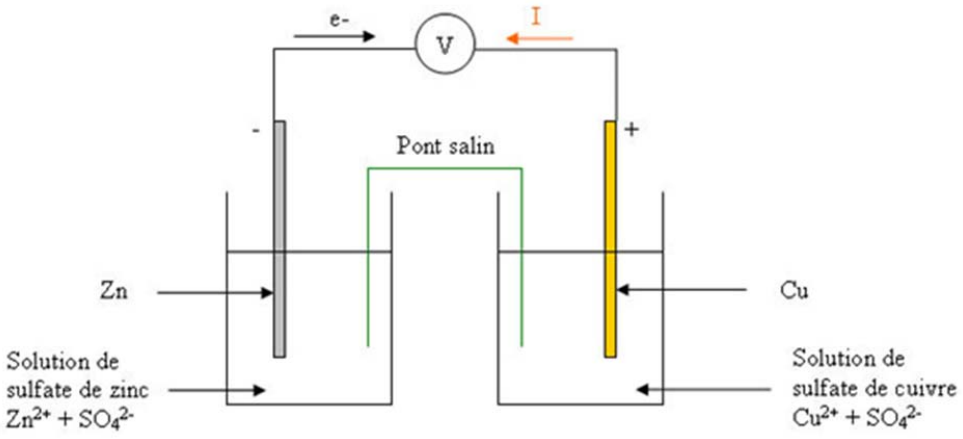


Figure I.2: Représentation schématique de la première pile Daniell à base de zinc et de cuivre.

La densité d'énergie de ces dispositifs dépend directement du nombre d'électrons échangés au sein de la réaction faradique. Ce mécanisme de stockage de charge est principalement celui des batteries, qui sont caractérisées par une forte densité d'énergie aux dépens d'une plus faible densité de puissance et une durée de vie souvent limitée par la détérioration progressive des matériaux suite aux réactions d'oxydo-réduction.

3. Le stockage capacitif

Le stockage capacitif, contrairement au stockage faradique, n'implique pas de réactions chimiques mais une accumulation de charges électrostatiques, à l'interface, suite à une différence de potentiel. Prenons comme exemple le condensateur diélectrique. Lors de la polarisation des deux armatures métalliques, séparées par un isolant (le diélectrique), une accumulation de charges de signes opposés va se produire à la surface de celle-ci comme on peut le voir en figure I.3.

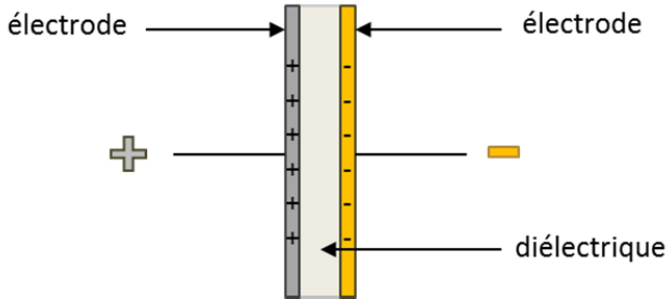


Figure I.3: Représentation schématique d'un condensateur électrostatique classique.

Pour un maintien de la séparation des charges, le matériau diélectrique doit être électriquement isolant. La quantité de charges électriques stockées (Q en Coulomb) est déterminée par la capacité C (en Farads) et proportionnelle à la différence de potentiel ΔE (en Volts) à l'interface tel que :

$$Q = C \times \Delta E \tag{I-1}$$

De la même manière, en tenant compte des constantes diélectriques relatives (ε_R) et absolue (ε_0), la capacité d'un condensateur dépend de la surface géométrique (dite surface active) des armatures, ainsi que de la distance séparant les deux plaques métalliques selon :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_R \times S}{d} \tag{I-2}$$

avec :

- C : capacité (F)
- ε_R : permittivité relative du diélectrique (sans unité)
- ε_0 : constante diélectrique absolue ($8{,}854.10^{-12}$ F/m)
- d : distance entre les deux armatures (m)
- S : surface des armatures (m²)

Suivant l'équation (I-2) il apparait que la capacité, et donc la quantité d'énergie pouvant être stockée par un condensateur classique, dépend directement de l'aire de la surface des armatures ainsi que du degré d'isolation du matériau d'intercalation. Compte tenu de la nature des transferts de charges, les meilleurs condensateurs classiques ne présentent pas une importante énergie. Le processus engagé dans ce mécanisme de stockage d'énergie étant d'ordre physique, le condensateur diélectrique peut se charger et se décharger en quelques microsecondes, de manière totalement réversible et ce sur un nombre quasi-illimité de cycles. Il est utilisé dans les circuits électriques pour diverses applications telles que le stockage de charges mais aussi le découplage pour des filtres de fréquence.

Outre ces condensateurs dits « classiques », il existe d'autres catégories d'accumulateurs électrostatiques, parmi lesquels se démarquent les supercondensateurs, avec le même mécanisme de stockage de charges, mais avec une capacité plus importante apportée par l'ajout d'un électrolyte qui leur confère une capacité dite de double couche électrochimique.

II. Les supercondensateurs

1. Pourquoi les supercondensateurs ?

Les supercondensateurs, aussi appelés condensateurs électrochimiques, stockent l'énergie de façon électrostatique, selon le même mécanisme que les condensateurs classiques introduit précédemment. Ils se distinguent par une tension d'utilisation limitée à peu de volts par cellules, mais sont plus performants en termes d'énergie stockée que les condensateurs classiques. En revanche, contrairement aux accumulateurs électrochimiques (les batteries), les supercondensateurs fournissent une densité de puissance élevée, sous forme de pic de courant sur un temps de décharge allant de 100 ms à 10 min [3].

Le diagramme de Ragone, en figure I.4 [4], est communément utilisé pour présenter et comparer les performances des principaux systèmes de stockage d'énergie, à savoir les batteries, les condensateurs classiques et condensateurs électrochimiques. Chacun de ces systèmes proposant des caractéristiques différentes en termes de densité d'énergie et densité de puissance, le diagramme de Ragone permet de positionner ces systèmes les uns par rapport aux autres [5]. L'énergie spécifique traduit la quantité d'énergie pouvant être stockée dans le système et la puissance spécifique nous donne une notion de la vitesse à laquelle le système est capable de délivrer cette énergie.

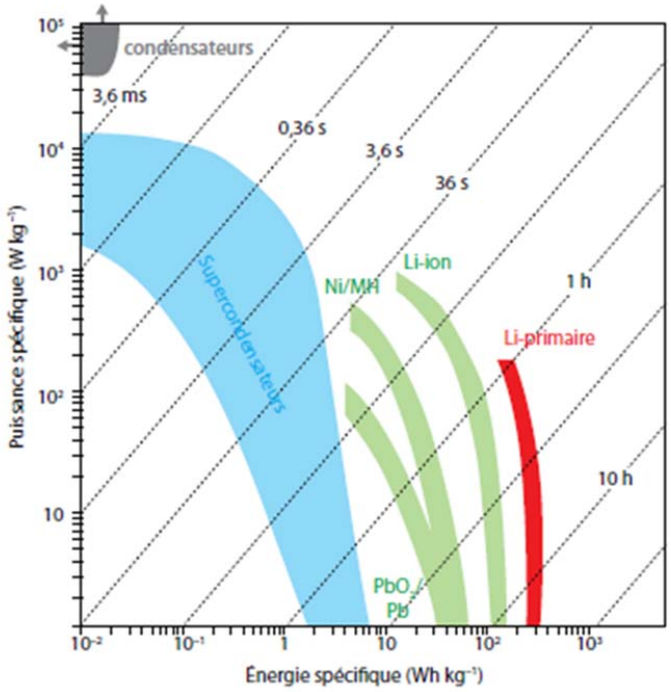


Figure I.4: Le diagramme de Ragone illustre la densité de puissance en fonction de la densité d'énergie de différents systèmes tels que les condensateurs classiques, supercondensateurs et batteries [4].

Même si les batteries ont connues une grande popularité ces dix dernières années associée à de nombreux travaux de recherches menés pour améliorer les performances de ces systèmes, comme par exemple des batteries Li-ion et d'autres batteries secondaires telles que les batteries acide-plomb ou de nickel, elles souffrent toujours d'une faible distribution de puissance dûe à leur mécanisme de stockage. Des puissances plus importantes sont attendues pour de nombreuses applications dans les systèmes de stockage d'énergie.

Comme il peut être vu dans le diagramme de Ragone, les supercondensateurs sont à mi-chemin entre les condensateurs classiques et les batteries. Ils sont capables de délivrer une importante densité de puissance (15 kW/kg) avec une énergie stockée plus faible que dans le cas des batteries (6 Wh/kg). A contrario, les batteries ont généralement une densité d'énergie plus élevée (jusqu'à 200 Wh/kg) mais présentent une faible réponse en puissance (1 kWh/kg) [4].

	Condensateur	Accumulateur électrochimique	Supercondensateur
Principe de fonctionnement	**Electrostatique:** Adsorption des charges diélectrique à la surface des électrodes	**Faradiques:** Réactions redox	**Electrostatique:** Adsorption des ions à la surface des électrodes
Puissance Max (kW/kg)	>> 50	≤ 20	De 1 à 20
Energie Max (Wh/kg)	< 0,1	30 - 250	De 1 à 10
Cyclabilité	infinie	≈ 10 000	1 million
Charge/décharge	µs - ms	15 min – quelques heures	≈ s
Rendement énergétique	≈ 100%	≈ 85 %	> 95 %

Tableau I.1: Tableau comparatif des performances des condensateurs, supercondensateurs et batteries [4, 6, 7, 8].

On peut trouver dans le tableau I.1 les différences de performances entre ces trois systèmes de stockage d'énergie.

Cette différence de performances entre les batteries et les supercondensateurs est une conséquence de leur mécanisme de stockage de charge. Le processus non-faradique des supercondensateurs résultant d'une attraction électrostatique entre les ions de l'électrolyte et les charges à la surface du matériau actif de l'électrode, engage un temps de réponse de charge et de décharge très court. Par opposition, les réactions faradiques du matériau éléctroactif qu'engage le mécanisme de stockage d'énergie des batteries présentent un temps de réponse plus important. Par ailleurs les supercondensateurs sont capables de supporter quelques millions de cycles de charge et de décharge car ces cycles de charge/décharge ne s'accompagnent pas d'une modification chimique des matériaux d'électrodes. De plus, les supercondensateurs sont particulièrement intéressants concernant des applications nécessitant un pic de puissance sur un temps très court, ou pour complémenter les batteries Li-ion dans le cas où une forte puissance et une énergie importante sont requises.

2. Historique

On retiendra plusieurs dates clés dans le développement et la commercialisation des supercondensateurs. C'est en 1957 [9] que fut déposé le premier brevet concernant les supercondensateurs par Becker de la Société General Electric, avec électrodes à base de carbone poreux sur acier inoxydable. La société Sohio Corporation (Standard Oil Company Of Ohio) entre 1965 et 1970 dépose plusieurs brevets utilisant cette fois-ci des électrodes de graphite, et utilisant un électrolyte organique plutôt qu'un électrolyte aqueux, augmentant ainsi la tension d'utilisation [10]. Leur licence fut rachetée peu de temps après en 1975 par la société Japonaise NEC (Nippon Electric Company) qui commercialise les premiers

supercondensateurs [11] avec des performances de quelques farads et de faible densité d'énergie (0,5 Wh/kg). Les applications à ce stade sont tournées vers la mémoire de sauvegarde qui convient pour des faibles puissances, et s'oriente plus tard vers les véhicules électriques hybrides suite à des recherches menées par la société russe ECOND.

Jusqu'ici, les supercondensateurs sont utilisés dans des applications nécessitant une puissance importante. Le marché global des supercondensateurs devrait considérablement augmenter d'ici 2020. Les principaux concurrents sur le marché des supercondensateurs sont la société Maxwell technologies Inc. (USA), la compagnie Nippon electrical (Japon), la compagnie Nesscap (Corée), Cap-XX (Australie), etc… Depuis 1994, le marché est en pleine expansion et propose de manière générale des supercondensateurs à base de charbon actif poreux dans un électrolyte organique. Le tableau 2 résume les performances de quelques systèmes commerciaux.

Compagnies	Tension (V)	Capacité (F)	Puissance spécifique (kW/kg)	Energie spécifique (Wh/kg)
Maxwell	2,85	3400	14	7,4
Nippon Chemi-Con	2,5	3000	4,3	4,0
Nesscap	2,7	3000	9,7	5,7
BatsCap	2,7	2600	20	5,3
Ioxus	2,7	3000	10,1	6,3

Tableau I.2: Exemples de performances des supercondensateurs commercialisés.

3. Principe de fonctionnement

Le stockage de charges d'un supercondensateur a lieu dans la double couche électrochimique. Les électrodes du système, différent des armatures métalliques des condensateurs classiques, sont constituées d'un substrat métallique, le collecteur de courant, recouvert d'un matériau actif, généralement un matériau conducteur non métallique, tel que le charbon actif. Le diélectrique du condensateur classique est remplacé par une membrane séparatrice imbibée d'un électrolyte.

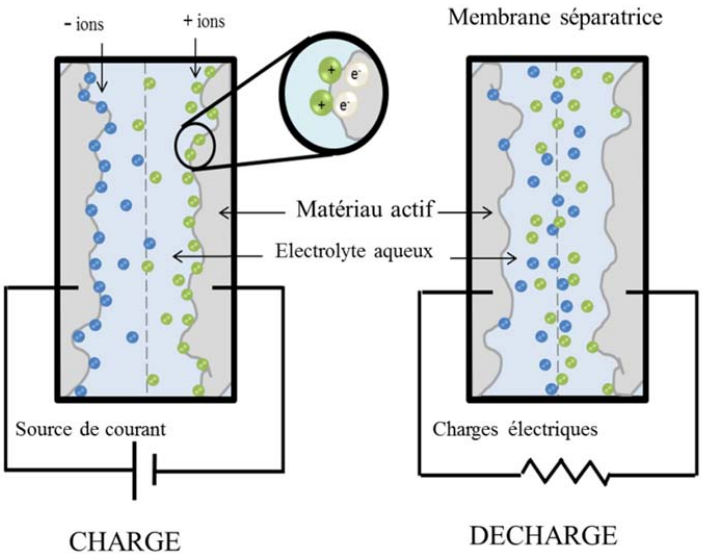


Figure I.5: Représentation schématique du principe du condensateur à double couche électrochimique lors de la charge et de la décharge.

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du système, les charges électroniques circulent dans le circuit de l'électrode positive vers l'électrode négative. Les cations et les anions, présents dans l'électrolyte, sont attirés par leurs charges opposées et se déplacent vers l'électrode négative et l'électrode positive, respectivement, sous l'effet de la force électrostatique. Ces porteurs de charges (ions) se séparent donc, et s'accumulent à l'interface électrolyte / électrode. L'excès de charges superficielles à l'électrode et l'accumulation de charges ioniques à sa surface sont responsables de ce que l'on nomme la double couche électrochimique.

C'est dans les années 1850 que Helmholtz établit pour la première fois l'existence de la double couche [12, 13]. Il stipule alors que lorsqu'une électrode chargée est plongée dans une solution électrolytique, les ions de même charge que la surface de l'électrode sont repoussés tandis que les ions de charge opposée sont attirés. Il en résulte donc deux couches compactes de charges de signe opposé à l'interface électrode/électrolyte séparées par une distance H (figure I.6a). Il existe cependant d'autres modèles théoriques qui décrivent certaines régions de la double couche survenu après la théorie d'Helmholtz. Le modèle de Gouy–Chapman en 1913 [14, 15], précèdera celui de Gouy–Chapman–Stern en 1924 [16] combinant les deux anciens modèles. Gouy et Chapman ont approfondi les considérations théoriques d'Helmholtz en suggérant la présence d'une couche diffuse due à l'accumulation des ions près de la surface de l'électrode, tel qu'on peut le voir dans la figure I.6b). Enfin, Stern fait l'association de ces deux couches, la couche compacte, dite couche d'Helmholtz, et d'une couche diffuse, la couche de Gouy-Chapman. Plus tard, dans les années 1940, une différenciation à l'interface de la couche d'Helmholtz fut apportée par Grahame concernant le plan interne et le plan externe [17]. Cette distinction correspond à la

notion de proximité que peut avoir un anion vis-à-vis d'un cation à la surface de l'électrode. En effet, cette différence de distance de proximité est une conséquence liée au fait que les cations les plus communs sont souvent plus petits que les anions.

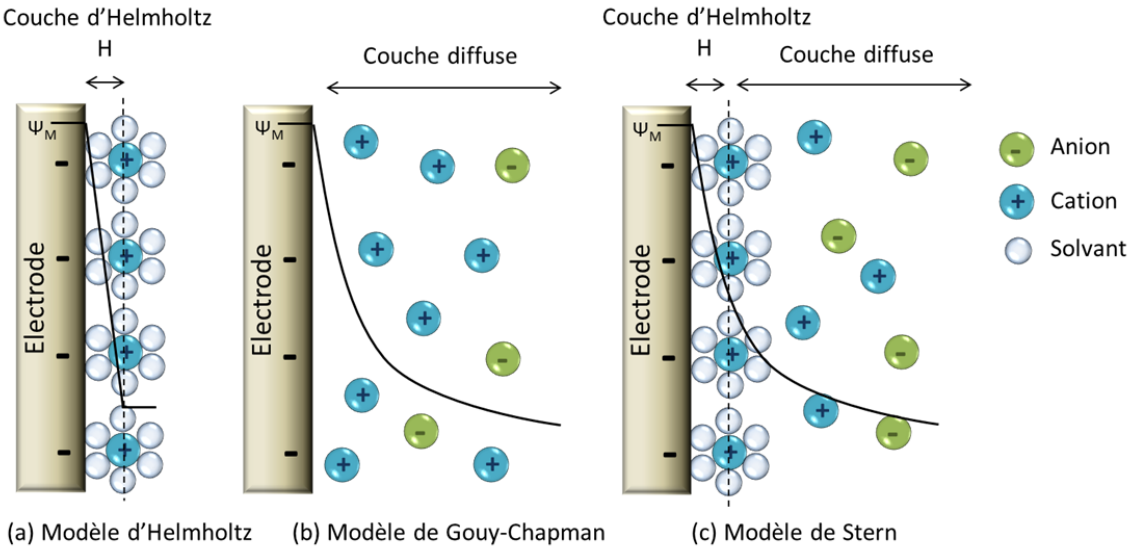
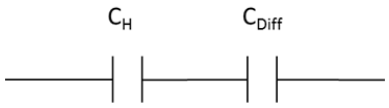


Figure I.6: Représentation schématique de la double couche d'après a) le modèle d'Helmholtz, b) le modèle de Gouy-chapman et c) le modèle de Stern.

D'après ces modèles on peut assumer que la capacité totale résultante, dite de double couche (C_{DC}), peut être assimilée à deux autres capacités couplées, générées par la couche d'Helmholtz (C_H) et la couche diffuse (C_{Diff}), et exprimée telle que :

$$\frac{1}{C_{DC}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{Diff}} \qquad \text{(II-1)}$$

correspondant à une relation en série entre C_H et C_{Diff} tel que représenté par le circuit électrique équivalent :



La capacité de double couche électrochimique par unité de surface (densité d'ions à la surface du matériau actif), est typiquement comprise entre 5 et 20 $\mu F.cm^{-2}$ [7] selon l'électrolyte utilisé. A titre d'illustration, la figure I.7 représente un schéma simple d'un condensateur à double couche électrochimique à base de carbone poreux et le circuit électrique équivalent correspondant à ce dispositif. Dans ce schéma, C_{DC} est la capacité de la double couche. R_E, R_C et R_f sont respectivement, la résistance du

volume de l'électrolyte, la résistance de contact entre le matériau actif et le collecteur de courant, et la résistance de fuite.

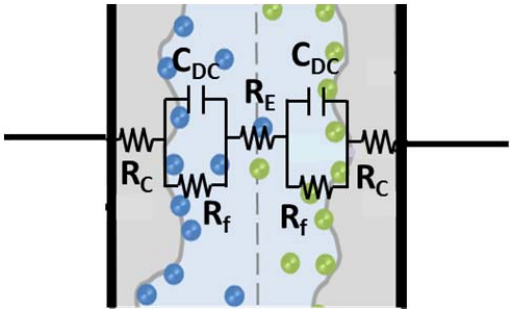


Figure I.7: Représentation schématique d'un condensateur à double couche électrochimique à base de carbone associée à son circuit électrique équivalent.

La capacité globale du supercondensateur est calculée à partir des deux électrodes en série telle que :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_-} + \frac{1}{C_+} \qquad \text{(II-2)}$$

Le caractère C décrit la capacité totale du dispositif tandis que C_+ et C_- se réfèrent respectivement aux capacités de l'électrode positive et négative. Il est important de préciser si la capacité énoncée pour parler d'un dispositif est celle de l'électrode ou la capacité globale. En effet, si on considère deux électrodes symétriques, de même masse, la capacité gravimétrique globale sera réduite d'un facteur 4 en tenant compte de l'équation (II-2), et de la quantité doublée de matériau actif.

Comme décrit dans la première partie de ce chapitre, les principales caractéristiques des condensateurs à double couche électrochimique sont l'énergie et la puissance, qui caractérisent la singularité de ces dispositifs montrée en figure I.4. On peut extraire les valeurs d'énergie maximale (E en Watt/heure) et de puissances maximales (P en Watt) d'un dispositif d'après les équations suivantes :

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \qquad \text{(II-3)}$$

$$P_{max} = \frac{V^2}{4R} \qquad \text{(II-4)}$$

avec C, la capacité (en Farad), V la tension maximale d'utilisation du dispositif (en volts) et R la résistance série équivalente de l'électrode (ESR en anglais pour *Equivalente Series Resistance*, en Ohms). On remarque dans ces deux équations que l'énergie et la puissance spécifiques maximales dépendent toutes deux du carré de la tension maximale. Ce paramètre est donc intéressant à prendre en compte pour augmenter les performances de ces systèmes et sera dépendant de l'électrolyte utilisé. La puissance est

inversement proportionnelle à la résistance du système, qui comprend la résistance électrique des matériaux, celle du contact avec les collecteurs de courant, de l'électrolyte, et la résistivité électrique des matériaux d'électrodes. Cette résistance série équivalente doit donc être diminuée pour optimiser la puissance du supercondensateur. A contrario, la densité d'énergie, qui dépend de la capacité des matériaux d'électrode utilisés, sera développée avec l'emploi de carbones, par exemple, de grandes surfaces électrochimiquement actives ou de nouveaux matériaux de type pseudo-capacitifs dont nous parlerons en détails dans la partie suivante. L'augmentation de cette porosité entraine l'augmentation de la résistance, ainsi il est nécessaire de trouver un compromis où l'enjeu est d'augmenter la densité d'énergie, sans sacrifier la densité de puissance.

Le matériau le plus communément développé dans les condensateurs à double couche électrochimique est le carbone et ses dérivés [4, 8, 18, 19], notamment les carbones dérivés de carbures qui se font particulièrement remarqués pour leurs performances [3, 20, 21]. Les matériaux carbonés sont utilisés dans le domaine du stockage de l'énergie car ils possèdent une surface électrochimiquement active très développée, jusqu'à 3000 m^2/g [22] qui, comme mentionné précédemment, permet d'avoir une capacité plus élevée. Le carbone est également bon conducteur électronique et stable électrochimiquement dans une large gamme de potentiels (~3 V). C'est lors de l'activation de ces carbones que la microstructure ou porosité se crée dans la structure amorphe du carbone. Le réseau aléatoire et interconnecté de porosité développe une surface électrochimiquement active très importante. La figure I.8 est une représentation schématique d'un grain de charbon actif et da sa porosité interne. Il peut être référencé, selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [23, 24], trois catégories principales de pores selon leur diamètre :

- Les macropores : diamètre > 50 nm
- Les mésopores : diamètre entre 2 < d < 50 nm
- Les micropores : diamètre < 2 nm

Mais aussi deux sous catégories :

- Les supramicropores : diamètre de 0,7 à 2 nm
- Les ultramicropores : diamètre < 0,7 nm

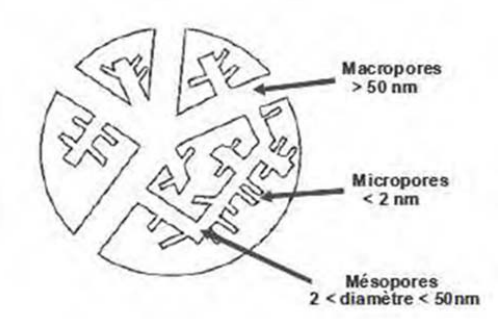


Figure I.8: Représentation schéma d'un grain de charbon actif, montrant les macropores, mésopores et micropores [20].

Des recherches ont également été menées sur les mécanismes de stockage dans les pores. P. Simon *et al.* ont ainsi montré l'importance de l'influence de la relation entre la taille de ces pores et la

taille des ions de l'électrolyte sur le comportement capacitif [1]. En effet, la porosité d'un carbone activé influence beaucoup ses performances. Contrairement aux hypothèses selon lesquelles la taille des pores devait être supérieur à la taille des ions solvatés (environ 1,3 nm pour un électrolyte à base de tétraéthylammonium tétrafluoroborate NEt_4BF_4 dans de l'acétonitrile), des études récentes ont montré des résultats tout à fait différents [25]. Des capacités très élevées sont obtenues lorsque la taille des pores est inferieures à 1 nm, c'est-à-dire de taille proche de celle des ions non solvatés, rendu possible grâce à une distorsion de la sphère de solvatation ou de la désolvatation partielle des ions. De nombreux travaux ont confirmé ces résultats [26, 27, 28], et encore actuellement des recherches explorent cette voie pour l'amélioration des performances des supercondensateurs à base de carbones [29, 30].

Si nous avons vu jusqu'ici que les supercondensateurs étaient directement reliés aux condensateurs classiques, il existe différents types de supercondensateurs [29]. Ceux-ci peuvent être eux-mêmes subdivisés en trois groupes (figure I.9). Le premier regroupe ceux à double couche électrochimique, constitués d'électrodes de charbon actif possédant des surfaces actives très élevées. Le deuxième est formé par les supercondensateurs hybrides, faisant interagir une électrode capacitive (ou pseudo-capacitive) et une électrode faradique. Le troisième rassemble les pseudo-condensateurs électrochimiques, dont les signatures électrochimiques s'apparentent à celles d'un condensateur mais dont le mécanisme de stockage de charge implique des réactions d'oxydo-réduction. Les matériaux qui exhibent un tel comportement sont qualifiés de pseudo-capacitifs.

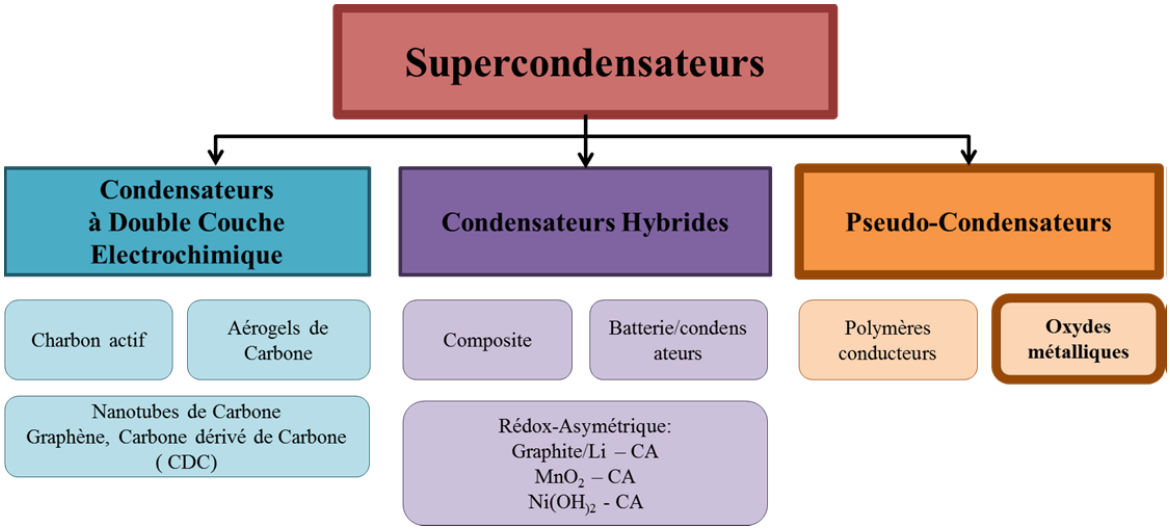


Figure I.9: Les différentes catégories de supercondensateurs et exemples de matériaux utilisés.

Dans ce projet de thèse nous nous intéresserons seulement aux pseudo-condensateurs électrochimiques. Ceux-ci seront traités en profondeur dans la 3ème partie de ce chapitre.

Comme nous l'avons vu dans cette partie, les condensateurs électrochimiques à double couche sont basés sur la force électrostatique, c'est-à-dire l'attraction des ions à l'interface électrode/électrolyte. Les matériaux dérivés du carbone, matériau de prédilection pour le stockage électrostatique, présentant une surface développée et une porosité optimisée, sont de très bons candidats en termes de coût, stabilité chimique et de conductivité. Malgré tous ces critères, les performances du charbon actif sont caractérisées par une capacité gravimétrique comprise entre 150 - 200 F/g avec un électrolyte aqueux et 80 - 120 F/g dans un électrolyte organique. [22, 31]. Par conséquent, bien que de nombreux travaux de recherche s'appliquent à optimiser ces performances (électrolytes, rugosité, structuration) seulement cette capacité limite pourra être atteinte avec du charbon actif.

Afin d'augmenter la capacité des supercondensateurs en conservant à la fois leur puissance et leur incroyable cyclabilité, d'autres matériaux attractifs autres que le carbone ont été développés. Comme discuté précédemment, ces matériaux, à base de polymères ou d'oxydes métalliques, font intervenir des réactions d'oxydo-réductions, dites redox, rapides et réversibles. Ces matériaux sont connus sous le nom de matériaux pseudo-capacitifs.

III. La pseudo-capacité

Le travail de cette thèse sera focalisé en grande partie sur le développement de systèmes à base d'un matériau de type pseudo-capacitif. Pour comprendre ces résultats, les mécanismes des pseudo-supercondensateurs sont décrits dans cette partie.

1. Principe

Conway fut le premier à introduire la notion de pseudo-capacité pour décrire l'électrosorption d'atomes d'hydrogène sur une électrode de métal [32]. Les matériaux de type pseudo-capacitifs sont caractérisés par deux mécanismes de stockage de charges ayant lieu simultanément. De manière générale, environ 5 à 10 % de l'énergie emmagasinée provient de la double couche électrochimique, tandis que 85 % résulte des réactions faradiques [33]. Les matériaux concernés, à base de polymères ou d'oxydes métalliques, sont à l'origine de réactions d'oxydo-réduction rapides et réversibles à la surface de l'électrode. Que ce soit lors de la charge ou de la décharge, des transferts de charges ont lieu entre le matériau pseudo-capacitif et les espèces présentes en solution. Ce phénomène est ainsi responsable d'un changement de l'état d'oxydation du matériau. La capacité et l'énergie du système sont alors augmentées.

D'un point de vue thermodynamique, on définit cette notion de pseudo-capacité lorsque l'on peut établir une relation entre la quantité de charges assimilables par le matériau (ΔQ) et la variation du potentiel (ΔV). La capacité stockée est dépendante de la quantité de charges transférées, ainsi, plus les

réactions redox à la surface du matériau actif mettent en jeu un nombre important de degrés d'oxydation dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé, plus la capacité stockée sera importante. C'est-à-dire que l'étendue des charges faradiques délivrées est proportionnelle au potentiel et non à un passage de courant continu en fonction du temps. Si on prend en compte une variable γ, proportionnelle à la charge qui traverse le système, on parle alors de pseudo-capacité si γ est reliée à la différence de potentiel V par l'équation suivante [33]:

$$\frac{\gamma}{(1-\gamma)} = K \exp(\frac{VF}{RT}) \quad \text{(III-1)}$$

avec K une constante, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. Cette variable γ peut être attribuée à trois types de fonctionnements différents : 1) le recouvrement de surface du matériau d'électrode par les ions qui s'y adsorbent, 2) l'adsorption au sein des lacunes présentes dans le matériau pseudo-capacitif amorphe (ex : l'arrangement de Li dans TiS_2 ou CoO_2), 3) la conversion d'une espèce oxydée vers sa forme réduite (ou inversement) que l'on trouverait au sein d'un système redox en solution ou dans un métal de transition sous forme oxydée et hydratée. Dans les trois cas, les fonctionnements sont assimilables à une réaction impliquant un transfert électronique de *z* électrons d'une espèce oxydée (*Ox*), tel que H^+ ou Li^+, vers une espèce réduite (*Red*), donnant ainsi :

$$Ox + z.e^- \leftrightarrow Red \quad \text{(III-2)}$$

Même si le mécanisme est d'origine faradique, la dérivée dQ / dV correspond à un comportement capacitif. On observera ainsi une réponse du courant I à une variation linéaire du potentiel V en fonction de la capacité C en Farad telle que

$$I = C \times \frac{dV}{dt} \quad \text{(III-3)}$$

Les réactions faradiques sont finalement présentes dans tous les systèmes électrochimiques, ainsi que dans les supercondensateurs électrochimiques à double couche, notamment dues aux fonctions de surfaces. On peut alors comparer les charges stockées dans les différents systèmes suivants, un condensateur à double couche électrochimiques, un pseudo-condensateur et une batterie. Le condensateur à double couche électrochimique stocke jusqu'à 0,17 - 0,20 électrons par atome de surface accessible, tandis que dans le cas des matériaux pseudo-capacitifs, environ 2,5 électrons sont stockés par atome de surface accessible du matériau éléctroactif. Concernant les batteries, c'est 1 à 3 électrons par atomes ou molécules de la solution, selon l'état d'oxydation des réactifs et produits [33].

Un circuit électrique équivalent permet de distinguer les supercondensateurs et les pseudo-condensateurs. Comme indiqué sur la figure I.10a), la capacité de double couche C_{DC} est représentée en

parallèle avec une résistance de fuite R_f. Tandis que la pseudo-capacité, représentée en figure I.10b), est caractérisée par C_Φ en parallèle avec une résistance de fuite, le tout en série avec une résistance de transfert de charge, R_{TC}. Dans ce cas, la réaction faradique à lieu au travers du circuit $C_\Phi R_f$ de manière réversible [34].

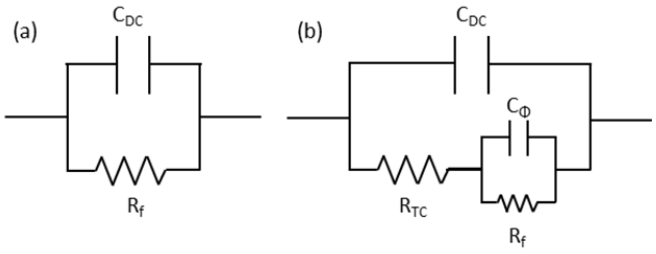


Figure I.10: Circuits électriques équivalents a) d'une simple capacité, b) d'une pseudo-capacité.

D'un point de vue des signaux électrochimiques, les trois systèmes, supercondensateurs, accumulateurs électrochimiques et matériaux pseudo-capacitifs possèdent des signatures caractéristiques bien différentes. En effet, concernant les matériaux des accumulateurs électrochimiques, les réactions redox engendrent une transformation structurale impliquant un réarrangement cristallographique subi par le matériau d'électrode. Ce phénomène a pour conséquence une hystérésis ΔE entre les potentiels d'oxydo-réduction lors de la charge et de la décharge ainsi qu'une irréversibilité de ces systèmes. Ces hystérésis peuvent être facilement caractérisées en appliquant une variation linéaire du potentiel, grâce aux travaux de Conway, qui établit des comparaisons entre les comportements électrochimiques des systèmes faradiques et pseudo-capacitifs ainsi qu'au niveau de leur réversibilité [34]. On peut voir en figure I.11 la signature électrochimique de ces trois systèmes. L'hystérésis est caractéristique d'un système faradique, comme il est montré avec $Pb/PbCl_2$ en figure I.11a). La capacité de charges électrostatiques décrit une signature quasi rectangulaire dans le cas d'un condensateur électrochimique à double couche figure I.11b), et le matériau pseudo capacitif est défini par une réversibilité totale du signal électrochimique (figure I.11c). La signature électrochimique du matériau pseudo-capacitif génère un voltammogramme cyclique réversible en oxydation et en réduction, décrit comme une « image miroir », de façon similaire à une capacité.

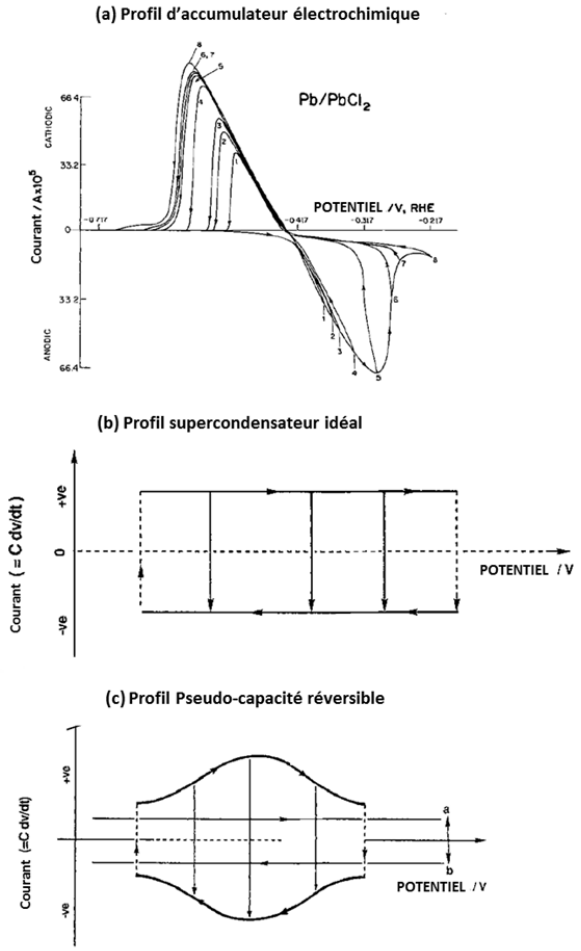


Figure I.11: Signatures électrochimiques a) d'un matériau d'accumulateur Pb/$PbCl_2$, b) d'un matériau capacitif idéal et c) d'une pseudo-capacité [34].

Dans cette partie nous avons cherché à accentuer le fait que la pseudo-capacité est d'origine faradique avec une faible contribution d'accumulation électrostatique de charges, contrairement au mécanisme des condensateurs à double couche électrochimique. Par conséquent, l'ordre de grandeur des capacités obtenues excède celles mesurées avec les carbones. L'intérêt de ces systèmes pseudo-capacitifs est ainsi justifié, par ce processus faradique qui implique un nombre d'électrons plus important. En contrepartie, ces dispositifs souffrent d'une densité de puissance plus faible que les condensateurs à double couche électrochimique notamment due à une conductivité électronique généralement plus pauvre du matériau éléctroactif.

Aussi, la cyclabilité est plus faible que celle des supercondensateurs à base de charbon, engendré par les réactions redox endommageant le matériau d'électrodes lors des procédés de charges et décharges. Il convient donc d'évaluer l'application visée et le matériau ayant un comportement pseudo-capacitif à utiliser.

2. Les matériaux pseudo-capacitifs :

De manière générale, les procédés faradiques mis en jeux à la surface des matériaux pseudo-capacitifs impliquent les phénomènes suivants : l'adsorption réversible, la réaction redox des oxydes de métaux de transition et le dopage électrochimique réversible des polymères conducteurs électroniques. De ce fait, les matériaux éléctroactifs utilisés communément dans les systèmes sont les oxydes/ hydroxydes métalliques de transition ainsi que les polymères conducteurs.

i. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques (PCEs) présentent une importante conductivité électrique (de 1 à 100 $S.cm^{-1}$) [35], une capacité assez élevée (de l'ordre de 200 F/g) [36] ainsi qu'une résistance série équivalente généralement plus faible que celle des matériaux carbonés [37]. Un polymère est dit conducteur électronique à la suite d'un ajout ou d'un retrait d'électron (dopage) dans sa chaîne principale. Ces polymères sont généralement « conjugués », c'est-à-dire constitués d'une succession de liaisons saturées et non saturées entre des atomes de carbones hybridés sp_2. Cette alternance de liaisons simples et doubles est une configuration nécessaire permettant à l'excès de charges présent sur la chaine polymère de se délocaliser, le recouvrement de l'orbitale *Pz* du carbone est favorisé, l'hybridation est ainsi de type π. C'est cette hybridation qui est responsable de la conductivité électronique. Le polymère peut soit recevoir un excès d'électrons par réduction (dopage négatif appelé « dopage *n* »), soit donner des électrons par oxydation (dopage positif appelé « dopage *p* »). C'est lors de cette introduction réversible de charges dans le polymère que des réactions faradiques sont provoquées, responsables d'une variation continue du potentiel. C'est pour cette raison que les polymères conducteurs électriques ont ce comportement pseudo-capacitif. Lorsque le polymère est dopé, les charges sont contrebalancées par les ions de l'électrolyte, insérés dans la chaine polymérique afin de conserver localement l'électro-neutralité.

Cependant l'instabilité du cyclage de ces matériaux organiques freine leur utilisation [34, 38], [39]. En effet, ce problème est la conséquence d'un phénomène appelé « charge-trapping » où les ions de l'électrolyte se retrouvent partiellement piégés dans les chaines polymériques, empêchant leur extraction au dé-dopage. Ainsi, les systèmes pseudo-capacitifs à base de PCEs perdent typiquement 10% de leur capacité au bout de 1000 cycles.

ii. Les oxydes métalliques :

La deuxième classe de matériaux pseudo-capacitifs concerne les oxydes métalliques. Ces matériaux ont été largement étudiés dans le domaine des pseudo-condensateurs, car un grand nombre de ces composés présentent des capacités importantes (allant de 50 à 1300 $F.g^{-1}$) [40] et une densité de puissance élevée [4, 34, 43, 44]. Les oxydes métalliques possèdent généralement un grand nombre d'états

d'oxydation. La charge étant directement proportionnelle au degré d'oxydation, plus celui-ci est important, plus le nombre de réactions redox possible est élevé, augmentant ainsi la quantité de charges stockée. On notera plusieurs voies de synthèse de ces oxydes telles que : l'oxydation d'un dépôt [44], la décomposition thermique [45], la co-précipitation [46, 47], la réduction ou l'oxydation de précurseurs en solution [48, 49], la voie sol-gel [50, 51] et l'électrodéposition [52]. Le type de synthèse sélectionné influence les propriétés physico-chimiques, et par extension les propriétés électrochimiques, de l'oxyde métallique.

Les oxydes généralement utilisés avec un comportement pseudo-capacitifs sont les oxydes de ruthénium (RuO_2), de manganèse (MnO_2) [50, 51, 53] et d'iridium (IrO_2) [54]. Parmi ces matériaux, l'oxyde de ruthénium et l'oxyde de manganèse ont été les plus étudiés car ils peuvent délivrer une importante capacité à des vitesses de balayage élevées sur une large fenêtre de potentiel.

C'est néanmoins l'oxyde de ruthénium sous sa forme amorphe hydratée (RuO_x,nH_2O) qui reste le matériau pseudo-capacitif par excellence. L'intérêt qui lui est porté depuis une cinquantaine d'année est lié, entre autre, à sa capacité théorique supérieure à 1300 $F.g^{-1}$ [55]. C'est aussi pour cette raison que ce matériau a été choisi et développé dans ce projet de thèse.

IV. L'oxyde de ruthénium

Comme il a été mentionné dans la partie précédente, l'oxyde de ruthénium est le matériau de prédilection pour le stockage pseudo-capacitif. Dans cette partie, ce matériau sera présenté ainsi que son mécanisme de stockage de charges.

1. Introduction

Le ruthénium est un métal en faible abondance, qui représente environ 10^{-8} % de la composition de l'écorce terrestre [56]. Sa production annuelle est aux alentours de 20 tonnes, pour des ressources estimées à 5000 tonnes [57]. C'est un métal dit de transition qui appartient au groupe VIII portant le numéro atomique 44. La configuration électronique du ruthénium est $[Kr]\ 4d^7\ 5s^1$ et fait exception à la règle de Klechkowski. En effet, il ne possède qu'un seul électron dans son orbitale *s* externe. Les métaux de transition peuvent notamment former des ions avec une grande variété d'état d'oxydation de -III à +VIII. L'énergie d'ionisation requise pour enlever un électron augmente linéairement entre les orbitales s et d, ce qui est dû à une très faible différence énergétique entre les sous-couches *4d* et *5s*. Ainsi, le ruthénium peut atteindre couramment l'état d'oxydation +VIII. De manière générale, un élément dans un faible état d'oxydation peut se trouver sous forme d'ion simple, mais pour les états d'oxydation plus élevés, ils sont sous forme d'un composé covalent d'oxygène.

L'oxyde de ruthénium est le composé le plus utilisé. Sa forme cristalline est de type rutile mais il se présente généralement sous sa forme amorphe, qui permet une plus importante délocalisation des charges électroniques et protoniques pour le stockage de l'énergie. On distingue également une forme anhydre et une autre hydratée. L'hydratation du composé influence de nombreuses propriétés du matériau, telles que la conductivité électrique, la densité énergétique, la résistance mécanique mais également son caractère pseudo-capacitif. La forme anhydre du RuO_x,nH_2O peut être obtenue après traitement thermique par oxydation sous flux d'oxygène du métal. L'oxyde de ruthénium anhydre est aussi étudié pour son excellente conductivité électrique, proche de celles des métaux, de l'ordre de $1{,}25.10^5$ S/cm, tandis que la forme hydratée atteint 3.10^2 S/cm. Des recherches menées par Goodenough se sont concentrées sur ses propriétés définissant une distance critique entre deux centres métalliques en dessous de laquelle des propriétés métalliques sont observables, mettant en jeu le recouvrement direct d'orbitales *d* [58]. C'est plus tard que ce modèle fut modifié et que la conductivité électronique des métaux de transition peut être d'une part le résultat d'un recouvrement direct d'orbitales *d*, et d'autre part un mélange covalent d'orbitales *d* cationiques des atomes métalliques et d'orbitales *s* et *p* anioniques des atomes d'oxygènes [59].

2. Stockage des charges :

La forme privilégiée de l'oxyde de ruthénium pour des applications de stockage énergétique est la forme amorphe hydratée (RuO_x,nH_2O). Malgré une résistivité plus importante, l'hydratation du composé participe au caractère pseudo-capacitif du RuO_2. En effet, le mécanisme de stockage de charge implique des liaisons O-H à la surface et proche de la surface du matériau. On observe donc un processus de charge et de décharge attribué à des transferts d'électrons associés à l'électro-adsorption de protons à sa surface, qui obéit à l'équation suivante [60]:

$$Ru^{IV}O_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow Ru^{IV-x}O_{x-\delta}(OH)_{y+\delta} \quad 0<x<2 \qquad \text{(IV-1)}$$

De par ce mécanisme, l'oxyde de ruthénium hydraté peut être parfois appelé condensateur à protons [61]. La nature des réactifs, protons et électrons, permet leur diffusion rapide vers les sites réactionnels, notamment dans le RuO_2 hydraté, apportant une bonne stabilité au cyclage. Le comportement pseudo-capacitif est observable sur une fenêtre de potentiel d'environ 1,2 V [33], comme on peut le voir dans la figure I.12 dans l'acide sulfurique. La nature unique des valences du ruthénium, dont les trois états oxydés sont enchevêtrés les uns sur les autres, donne lieu à des voltammogrammes sans pics redox définis. Cette forme rectangulaire avec une réversibilité étonnante [62], caractéristique d'un comportement capacitif, est attribuée à un changement continu de l'état d'oxydation de RuO_x,nH_2O de +II à +IV dont le signal électrochimique des parties anodiques et cathodiques sont des images quasi miroir l'une de l'autre.

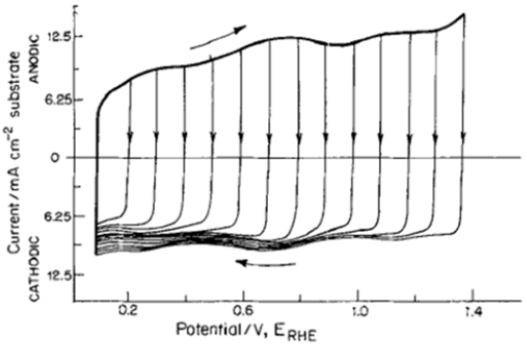


Figure I.12: Voltammogramme cyclique d'une électrode de RuO_2 dans une solution d'acide sulfurique à 50 mV/s [33].

Pour que le matériau soit performant, les transferts électroniques doivent être rapides, ainsi que la diffusion des protons au travers des particules d'oxyde de ruthénium hydraté. C'est à ce stade que le taux d'hydratation prend toute son importance. L'eau contenue dans la structure du RuO_x,nH_2O génère des stress mécaniques importants, dérangeant l'ordre cristallin. Ainsi, la conductivité électronique est diminuée, mais la nouvelle structure amorphe rend les sites réactionnels beaucoup plus accessibles, augmente leur nombre et facilite la diffusion protonique. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre conductivité protonique et électronique en ayant une quantité de molécules d'eau présentes dans la structure RuO_x,nH_2O adéquate. Suite à une étude par microbalance électrochimique à cristal de Quartz (EQCM),Vukovic et Cukman ont identifié un rapport optimal entre molécules d'eau et RuO_x de un et demi [63].

Une revue très complète rédigée par Rard en 1985 traite du ruthénium et notamment des complexes ruthéniques en solution [64]. Ces informations ne seront pas développées dans ce chapitre, mais nous en discuterons dans les chapitres à venir. De la même manière, un projet mené à l'INRS, par Kévin Armstrong et son équipe, sur l'électrodéposition d'oxyde de ruthénium sur des substrats interdigités pour le micro-stockage d'énergie, a permis d'étudier en détails les différentes conditions influençant le dépôt, tels que les paramètres du bain de dépôt de ruthénium (la température, l'agitation, le pH, le temps de vieillissement, ainsi que la concentration des espèces en solution) [65]. Ces paramètres optimisés dans cette étude seront admis comme conditions de départ pour les dépôts électrochimiques de l'oxyde de ruthénium hydraté. Les techniques de dépôt de ce matériau d'électrode sont très variées. On peut citer la voie sol-gel [59, 60], la pulvérisation cathodique [39], les dépôts électrolytiques anodiques [61, 62, 63], cathodiques [71, 72, 73, 74] ou la voltammétrie cyclique [75, 76]. Dans ce projet de recherche, nous nous focaliserons sur l'électrodéposition par voltammétrie cyclique.

Dans le cas d'un dépôt par voltammétrie cyclique, nous nous intéressons aux phénomènes mis en jeu au sein du bain de dépôt d'oxyde de ruthénium. Dans cette technique, deux régimes permettant le

dépôt de l'oxyde de ruthénium hydraté à partir d'une solution $RuCl_3$,nH_2O, le régime cathodique et le régime anodique, sont successivement mis à contribution.

i. Le régime cathodique :

L'oxydation des espèces ruthéniques en solution s'effectue sur une large gamme de potentiel (> 1 V), car les sites ruthéniques à la surface du matériau, bien que d'états d'oxydation mixtes, s'influencent les uns les autres. Le régime cathodique de déposition est celui impliquant le moins d'étapes réactionnels. Dans la littérature [77], on peut lire que le RuO_x,nH_20 se trouvant déjà déposé sur l'électrode, en se chargeant à partir de -0,15 V *vs.* ECS, consomme des protons dans ses environs selon la réaction :

$$RuO_2, 2H_2O + H^+ + e^- \rightarrow Ru(OH)_3, H_2O \quad \text{(IV-2)}$$

De la même manière, à partir de -0,3 V *vs*. ECS sur RuO_x,nH_2O en milieu acide, [76], les protons commencent à être réduits à l'électrode de travail selon la réaction suivante :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \quad \text{(IV-3)}$$

Ces deux dernières réactions sont suffisamment actives pour changer localement le pH à plus de 4, causant ainsi la coagulation des précurseurs ruthéniques en solution. Ce précipité non décanté contient des hydroxydes, mais aussi des oxydes et possiblement des peroxydes de ruthénium, très susceptibles de réagir à nouveau car peu stables. Ceci mène à la formation à la surface de l'électrode de travail des particules colloïdales qui s'y adsorbent [78]. De ce fait, nous pouvons parler d'un dépôt chimique initié électrochimiquement.

ii. Le régime anodique :

Les mécanismes impliqués dans le régime anodique, même à ce jour, ne sont pas clairement décrits dans la littérature. Des hypothèses sont émises par Hu et al. [75] et par Conway [79] exprimant qu'à des potentiels anodiques (E > + 0,35 V *vs.* ECS), des espèces oxy-chloro-ruthéniques d'état d'oxydation inférieur à IV et déjà adsorbées sur le substrat sont rapidement oxydées vers des oxydes hydratés ou des hydroxydes de ruthénium d'état d'oxydation IV. Si on étend les bornes à E > + 0,9 V *vs.* ECS, des espèces Ru(IV) adsorbées seront converties en espèces Ru(VI) solubles. Celles-ci peuvent être à leurs tour réduites et retourner spontanément à l'état Ru(IV) [76]. En régime anodique, il s'agit d'une combinaison d'adsorption et d'oxydation de précurseurs ruthéniques vers des oxydes / hydroxydes [80].

Selon des études menées par C.C. Hu [81], la capacité théorique de ce matériau peut atteindre une valeur de 2200 F/g, et des capacités aussi élevées que 720 F/g ont été mesurées pour le RuO_2 ;*0,5*H_2O dans l'acide sulfurique [82].

V. Les micro-supercondensateurs

Les supercondensateurs présentés précédemment, à base de carbone ou de matériaux pseudo-capacitifs, suscitent de plus en plus d'intérêt non seulement à l'échelle macroscopique mais également à l'échelle microscopique.

1. Contexte

C'est avec la miniaturisation des composants électroniques que le développement des systèmes embarqués et des réseaux de capteurs sans fils autonomes connait un essor important. Il est important de noter que les systèmes électroniques embarqués et les technologies sans fil [83] doivent être autonomes en énergie dans le but d'effectuer les mesures, traiter et communiquer les données de manière efficace. C'est en miniaturisant les dispositifs de stockage d'énergie qu'une telle autonomie sera possible. Les micro-batteries, développés et commercialisées depuis plusieurs années maintenant, se voient peu à peu associées ou remplacées par les supercondensateurs. Les batteries présentent des lacunes en termes de durée de vie, de puissance et de stabilité thermique. Ces paramètres sont insuffisants pour satisfaire les exigences requises par certaines applications. Dans le cas d'un réseau de capteurs autonomes par exemple, les capteurs, intégrés avec un système de stockage d'énergie, sont dispersés dans un environnement d'étude (aéronautique, bâtiment, vêtement…). Si la durée de vie du composant stockant l'énergie restreint l'utilisation d'un capteur, il influence directement tout le fonctionnement du réseau entier. Par ailleurs, leur petit domaine de stabilité en température ne leur permet pas de fonctionner dans des conditions extrêmes comme les basses températures requises dans certaines applications spécifiques comme l'aéronautique ou le spatial. Enfin, certains capteurs ont besoin de pics de courant pour une alimentation rapide, ne pouvant être fourni par la faible densité de puissance des batteries.

C'est à ce stade qu'il est pertinent de mettre en avant les supercondensateurs miniaturisés pour l'utilisation des capteurs autonomes sans fils. Ces dispositifs présentent des densités de puissance bien plus élevées que les micro-batteries, une densité d'énergie grandissante au fil des travaux de recherches [84], une stabilité thermique, et une durée de vie quasiment illimitée. Les micro-supercondensateurs occupent une place de choix dans ces recherches car ils présentent des caractéristiques différentes et souvent complémentaires aux micro-batteries.

Aujourd'hui, la réalisation des micro-supercondensateurs sur puce (de l'ordre du millimètre d'épaisseur pour des capacités de la dizaine à la centaine de mF), qui n'en est encore qu'au stade de recherche, permettrait des progrès majeurs dans le développement des équipements électroniques portables autonomes en énergie. On constate, en figure I.13, que depuis les années 2000, la recherche connait une augmentation considérable dans le domaine des différents systèmes de stockage d'énergie à la micro-échelle.

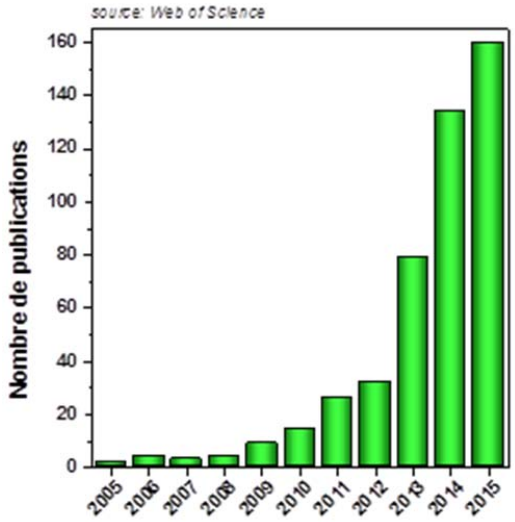


Figure I.13: Le nombre de publications scientifiques sur les micro-supercondensateurs en fonction des années.

Les défis à résoudre sont essentiellement d'ordre technologique, concernant l'encapsulation de l'électrolyte, mais aussi rendre les procédés de fabrication des supercondensateurs miniaturisés aussi accessibles que ceux à la macro échelle.

2. Différentes applications

Les micro-supercondensateurs pourraient correspondre à l'utilisation pour de nombreuses applications ayant un fort impact sociétal, allant de l'électronique nomade aux réseaux de capteurs autonomes sans fil (application biomédicale, domotique, transport, environnement...) [83], selon différents modèles.

Utilisation couplée à des micro-batteries : Tout comme les supercondensateurs, les micro-supercondensateurs pourraient être couplés à des micro-batteries pour augmenter leur durée de vie et leur stabilité au cyclage. Le micro-supercondensateur est un excellent candidat pour fournir des pics de puissance et permettrait de soulager la batterie et d'augmenter de cette manière sa durée de vie.

Utilisation associée à des récupérateurs d'énergie ambiante : Il est également envisageable d'associer des micro-supercondensateurs à des récupérateurs d'énergie ambiante, tels que des cellules

photovoltaïques, thermoélectriques ou piézoélectrique, créant ainsi des sources d'énergies autonomes. De nombreuses études sont menées sur ce sujet [85, 86, 87, 88], cette technologie avec un dispositif alimenté par les capteurs tout en stockant l'énergie récupérée lors de l'activité de celui-ci, permet la mise en place de réseaux basés sur des « capteurs abandonnés ». Ces réseaux autorisent une défaillance individuelle du capteur et sont dits abandonnés car entièrement autonomes. Ainsi on peut envisager d'intégrer diverses fonctions de mesures, de traitement du signal, de communication, de gestion d'énergie et/ou de géolocalisation au sein d'un même et unique objet de l'ordre du centimètre cube, voire du millimètre cube. Ces dispositifs pourraient trouver leur place dans différents domaines, tels que la domotique, le médical, les transports, l'étude de migrations animales, l'écologie, l'investigation des sites de catastrophes naturelles et industrielles et de l'aéronautique. Le domaine de l'aéronautique est particulièrement concerné car le déploiement des capteurs est limité par les connexions filaires qui sont peu efficaces en termes de consommation, installation et de poids. Même si un déploiement de ces capteurs sans fils miniaturisés, autonomes et intelligents serait une amélioration dans ce domaine, ceux-ci impliquent un cahier des charges contraignant : durée de vie du dispositif complet égale à celle de l'avion (40 ans) ainsi qu'une bonne stabilité en température (de -50 à 80°C) [88].

3. La photolithographie

Pour la réalisation de ces micro-dispositifs et de toute la micro-électronique en générale, il faut définir des zones particulières (dépôt métallique de contact, gravure, dépôt électrochimiques, etc…) pour les traiter de manière isolée, on fait appel aux techniques de photolithographie. C'est une technique de fabrication largement employée dans le secteur de l'électronique qui a pour principe la reproduction d'image à partir d'un masque (le plus souvent en chrome) sur un substrat recouvert d'une couche de résine photosensible.

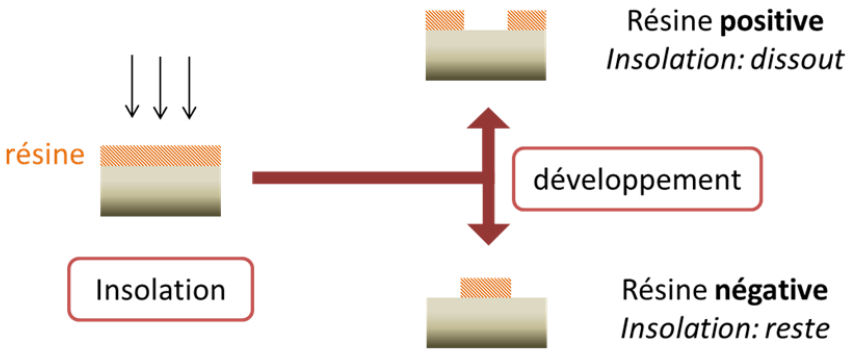


Figure I.14: Représentation schématique d'une insolation suivie d'un développement d'une résine, si elle est positive ou négative.

Il existe deux types de résines photosensibles, les résines positives et les résines négatives. Comme indiqué en figure I.14, les résines positives sont solubilisées sous rayonnement ultra-violet (suite à une rupture des macromolécules) tandis que les résines négatives sont polymérisées sous rayonnement ultra-violet, conférant aux zones exposées une tenue particulière au solvant de révélation, contrairement aux zones non insolées qui disparaitront sélectivement.

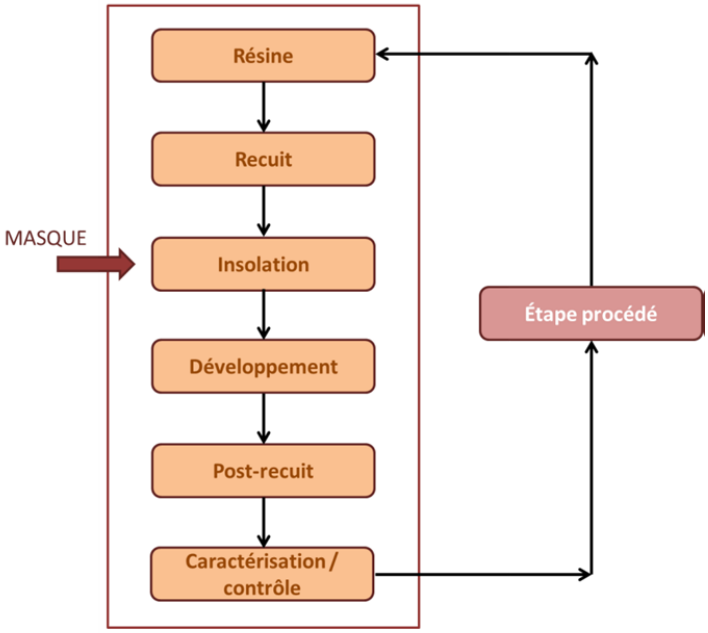


Figure I.15: Chronologie des étapes de photolithographie d'un procédé typique de micro-fabrication.

La figure I.15 montre un schéma chronologique typique des différentes étapes élémentaires du procédé de photolithographie. Lorsque la résine est insolée et révélée, le substrat est prêt pour les opérations de gravure (humides ou plasma), l'implantation ionique, le lift-off ou autres procédés. Plusieurs étapes de photolithographie sont réalisables, permettant une étendue de possibilités en termes de dispositifs, de motifs, de domaines d'utilisation, avec de très bonnes résolutions de l'ordre de quelques micromètres.

4. Les micro-dispositifs

Les micro-dispositifs peuvent être classés selon deux configurations géométriques différentes, la configuration empilée ou la configuration interdigitée comme montrée sur la figure I.16.

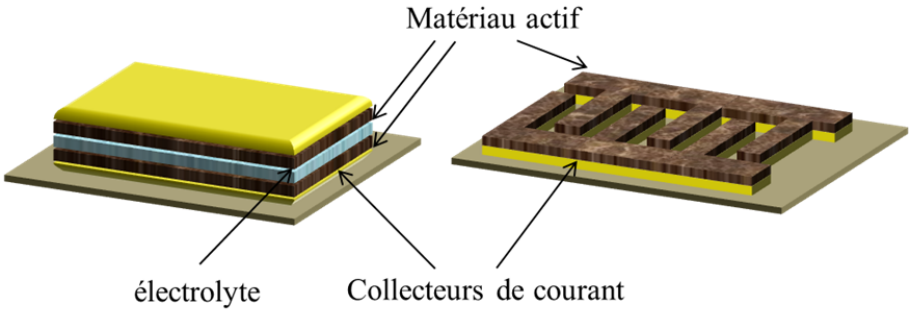


Figure I.16: Représentation schématique des deux configurations possibles des micro-supercondensateurs (empilé ou planaire)

La configuration empilée : Dans cette configuration, comme son nom l'indique, les couches minces se retrouvent empilées. Ces couches comprennent le collecteur de courant métallique, le matériau d'électrode et l'électrolyte solide. De manière symétrique, les deux électrodes sont en vis-à-vis, comme dans un supercondensateur classique, séparées par le séparateur ou par l'électrolyte lui-même. S'inspirant des techniques courantes de fabrication des micro-batteries, cette configuration, dite aussi de type « sandwich », fut la première mise en œuvre pour des micro-supercondensateurs à base de matériaux pseudo capacitifs.

La configuration planaire interdigitée : En ce qui concerne la configuration planaire interdigitée, l'anode et la cathode sont réalisées sur un même plan et sont électroniquement isolées par une séparation physique. L'électrolyte, qui peut être liquide ou solide, est simplement déposé par-dessus les électrodes et dans l'interespace. Parmi les avantages de cette configuration, on notera qu'elle permet de réaliser simultanément les deux électrodes, et de s'affranchir d'un séparateur. Aussi, il est important de mentionner que la notion de « résolution » est définie par cet espace entre deux doigts interdigités. La diffusion des espèces ioniques est également augmentée lorsque l'espace entre les deux électrodes (inter-distance ou interespace) est réduit, diminuant ainsi l'impédance interne du système [89]. Néanmoins, l'étape qui limite le développement de cette configuration est la finalisation du composant, particulièrement l'encapsulation de l'électrolyte liquide.

Par opposition avec les supercondensateurs classiques, la capacité massique en F/g pour comparer des performances n'est pas adaptée pour les micro-supercondensateurs. En effet, la faible masse de matériaux actifs de l'électrode est quasiment négligeable comparée au poids total du micro-dispositif. A contrario, dans le circuit électronique d'un système embarqué, la limitation est surfacique, c'est-à-dire on se restreint à l'empreinte que prend le composant sur le substrat. C'est pourquoi, à cette échelle il est

impératif de prendre en compte les performances surfaciques (F/cm^2, W/cm^2, J/cm^2…) pour caractériser un micro-supercondensateur.

Dès lors que cette donnée est prise en compte, quel que soit le matériau utilisé, l'épaisseur de l'électrode, plus précisément de la matière active joue un rôle essentiel sur les caractéristiques électrochimique du micro-supercondensateur. En effet la capacité surfacique augmentera de manière linéaire avec l'épaisseur comme indiqué dans les travaux de J. Chmiola *et al*. en figure I.17 [3]. Cependant, concernant la capacité volumique (F/cm^3), une augmentation de l'épaisseur du matériau actif nous ramène à une diminution de cette grandeur. La capacité volumique étant un indicateur sur les performances du matériau d'électrode, celle-ci devrait théoriquement rester constante quelle que soit l'épaisseur déposée dans le cas d'un matériau homogène avec une surface électrochimiquement active exploitée, totalement accessible à l'électrolyte. Ainsi, une épaisseur de matériau ne permet pas une utilisation optimale de la matière active et donc du dispositif de stockage d'énergie.

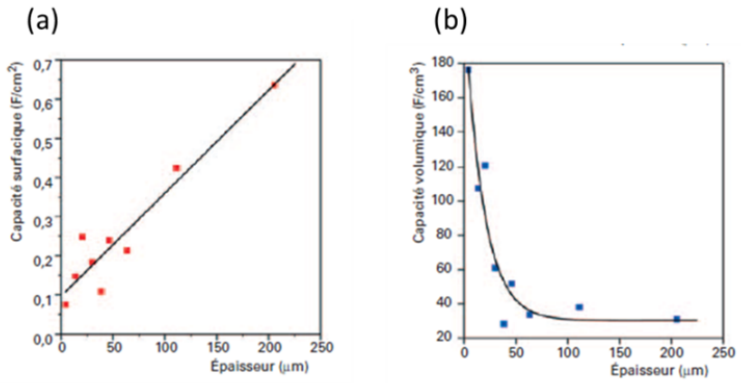


Figure I.17: Evolution de la capacité surfacique et volumique en fonction de l'épaisseur d'une couche de carbone dérivé de carbure (d'après [3]).

Concernant les électrolytes de ce type de système, qu'ils soient organiques ou aqueux, ils constituent le principal verrou technologique à la réalisation de composants fonctionnels. La recherche se tourne vers des électrolytes solides tels que le LiPON qui est un verre conducteur ionique [90, 91], des électrolytes solides à conduction protonique (oxyde de tantale, Ta_2O_5 [92], la membrane Nafion [93], ou des gels polymères (alcool polyvinylique, $PVA/H_2O/H_3PO_4$) [94, 95]. Malgré le fait que ce ne soit pas un électrolyte de prédilection pour les supercondensateurs, le LiPON peut être utilisé à 2 V, les autres électrolytes ont une plage de potentiel qui ne dépassera pas les 1 V.

Enfin, l'encapsulation hermétique et stable du dispositif à l'échelle de la plaquette de silicium constitue un défi majeur et est très peu abordé dans la littérature. Il existe trois voies envisageables pour l'encapsulation selon l'électrolyte utilisé :

- L'utilisation d'un capot au-dessus du système, représente une technique non collective, aboutissant à un composant rigide avec une épaisseur dominée par l'encapsulation.
- Le laminage d'un film polymère/ métal à basse température en conservant la flexibilité du dispositif.
- L'utilisation des procédés couches minces directement à la suite de l'empilement du micro-composant : la pulvérisation cathodique ou l'évaporation de couches métalliques, les dépôts en phase gazeuse d'oxydes (SiOx, SiNx…) ou polymères comme le parylène. On obtient un composant final avec une encapsulation fine de l'ordre de 3 µm, possible uniquement avec un électrolyte solide.

Dernièrement, en 2012, un micro-supercondensateur carbone/électrolyte organique sur silicium a été encapsulé à basse température (<150°C) sous capot en verre scellé avec un polymère photosensible et thermo-réticulable [96]. Cette technologie est efficace mécaniquement et chimiquement mais complexe à mettre en œuvre. De nombreuses voies d'encapsulation doivent être évaluées et validées afin de rendre fonctionnels les micro-supercondensateurs et de permettre un transfert industriel des procédés.

5. Etat de l'art des micro-supercondensateurs

Comme mentionné précédemment, le premier micro-supercondensateur sortant des laboratoires de recherches date de l'année 2001. Réalisé à base de l'oxyde de ruthénium avec un électrolyte solide - le LIPON - par l'équipe coréenne du *KIST* [90, 91, 97], il était en configuration empilée . C'est seulement aux alentours de 2005 que les condensateurs à double couches électrochimique ont connus une miniaturisation. Cette intégration avec les technologies de micro-fabrication n'a été envisagée que tardivement notamment à cause de la matière active présente sous forme de poudre de carbone (difficulté de dépôt d'une poudre cohérente et adhérente au collecteur de courant) [98]. Dès lors, de nombreux travaux ont cherché à optimiser les micro-supercondensateurs à base de carbone, explorant diverses techniques telles que le jet d'encre [99], l'écriture directe par laser [100,101], la sérigraphie [96] et l'électrophorèse [102]. Au fil des années, les matériaux à base de carbone ont également été développés [96, 103], le charbon actif (AC) [99], le graphène [104], les oignons de carbones (OLC) [105], les carbones dérivés de carbure (CDC) [21, 105], l'oxyde de graphène réduit (rGO) [106, 107], et les nanotubes de carbone (CNT) [108] font partis de la littérature avec des capacités allant de 0,4 à 2,1 mF/cm².

Bien que les premiers micro-supercondensateurs aient été réalisés à base d'oxyde métallique, l'étude des micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs reste à ce jour très limitée. On trouve cependant de bons résultats en termes de performances au sein des micro-dispositifs au comportement pseudo-capacitif. Les principaux matériaux développés sont l'oxyde de ruthénium (RuO_x) [109, 110, 111], le plus

populaire parmi les matériaux pseudo-capacitifs, l'oxyde de manganèse (MnO_2) [112], le MoS_2 [113] présentant des capacités comprises entre 1,2 et 56,3 mF/cm².

C'est toutefois en travaillant sur des substrats nanostructurés que des performances jusque-là jamais atteintes ont été rapportées [103, 104]. En effet, comme il a été mentionné plus haut, la capacité du dispositif augmentant avec l'épaisseur du dépôt de matière active, les chercheurs se sont vite penchés sur des substrats structurés. C'est en 2009 que James R. McDonough *et al* [116] développe une croissance de nano-fibres de carbone fonctionnalisées dans une mousse 3D de nickel. Cette structure du substrat tridimensionnel a permis de remplir l'électrode avec une quantité de matière active plus importante, atteignant ainsi 60 mg/cm² et 1,2 F/cm². En 2010, la recherche dans les micro-supercondensateurs s'oriente vers des substrats structurés de toutes sorte, telles que les fibres de graphène, le ruthénium oxydé tubulaire, et les associations rGO/CNT, RuO_2/nanotubes de platine, RuO_2/CNT+graphène, RuO_2/ nano-murs de carbone et récemment TiC/CDC qui atteint des capacités proches de 200 mF/cm^2.

Il est important de noter que le coût prohibitif de l'oxyde de ruthénium rend son utilisation à grande échelle impossible, et les applications commerciales très limitées. C'est dans ce contexte bien précis des micro-supercondensateurs qu'il redevient envisageable de travailler avec ce matériau de prédilection. En effet, à cette échelle le volume du matériau actif ne représente qu'une infime partie du dispositif, l'utilisation de métaux nobles ayant de fortes capacités spécifiques devient pertinent et prometteur.

C'est par rapport à l'état de l'art des micro-supercondensateurs que les stratégies pour augmenter les performances des micro-supercondensateurs vont être développées après une partie expliquant en détails les méthodes de caractérisations électrochimiques.

VI. Les méthodes de caractérisations électrochimiques :

1. La voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique des plus utilisées. Elle permet d'étudier le comportement de surface d'un matériau. La voltammétrie cyclique consiste à appliquer un balayage linéaire en potentiel au cours du temps et d'examiner la réponse en densité de courant. En deux temps, on effectue un balayage aller de E_i à E_f, tel que $E(t) = E_i + \upsilon t$, avec υ la vitesse de balayage en mV/s et t le temps en s, et un balayage retour de E_f à E_i tel que $E(t) = E_f - \upsilon t$. Cette technique permet de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique, c'est-à-dire un comportement inerte de l'électrode avec l'électrolyte sur une plage de potentiels donnée. On obtient également des informations

sur le comportement capacitif des électrodes et sur la présence de réactions d'oxydo-réduction. Enfin, nous pouvons vérifier la réversibilité du matériau.

Le voltammogramme idéal d'un supercondensateur est caractérisé par un signal rectangulaire en l'absence de résistance (figure I.18a). En réalité, l'existence de résistances en série ou en parallèle (résistances du matériau d'électrode, de contact, de l'électrolyte dans les pores…) implique des écarts sur le signal rectangulaire comme on peut le voir en figure I.18d.

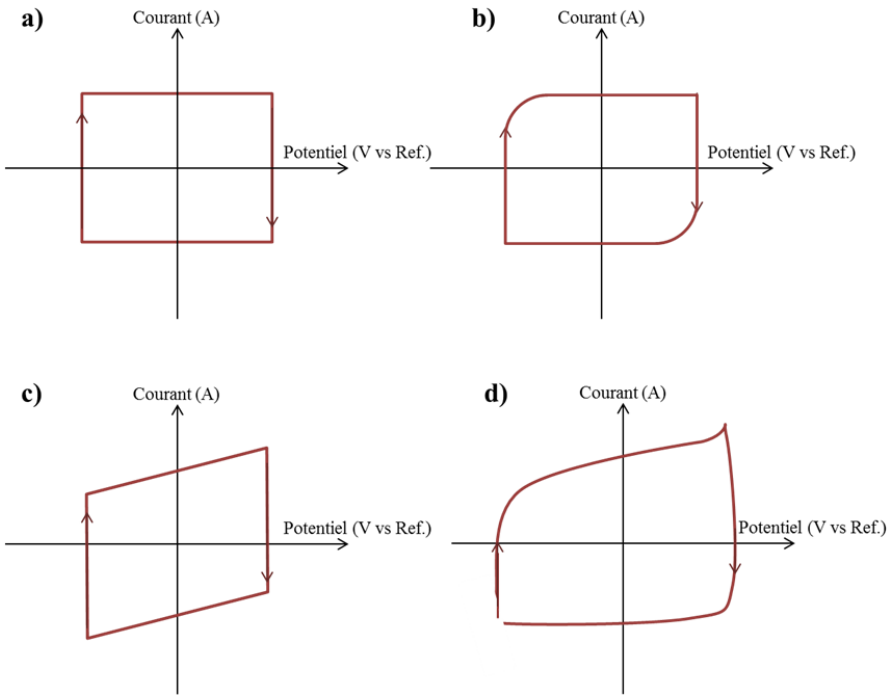


Figure I.18: Voltammogrammes a) d'un supercondensateur idéal, b) d'une capacité et d'une résistance montées en série, c) montées en parallèle et d) d'un supercondensateur réel.

Lorsqu'on applique un potentiel à une électrode de surface géométrique $S_{géo}$ (cm^2), le système répond en courant I (mA) sur un temps t (s). Le potentiel varie de manière linéaire en fonction du temps ΔE (V), et une capacité spécifique C_{sp} (mF/cm^2) est calculée suivant :

$$C_{sp} = \frac{\int I dt}{\Delta U \times S_{géo}} \qquad \text{(VI-1)}$$

La capacité spécifique d'un supercondensateur est théoriquement égale à la capacité spécifique de l'électrode divisée par quatre dans le cas d'un système empilé et symétrique. Le facteur 4 est apporté par les deux électrodes montées en série, ainsi que le rapport de masse (ou de surface) d'une électrode comparé à la cellule entière.

2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour *Electrochemical impedance spectroscopy*) est une technique de caractérisation électrochimique en régime stationnaire qui permet d'obtenir des informations qualitatives sur le système étudié (comportement capacitif, résistif, diffusif, modifications ou réactions de surface…), on calcule également l'ESR et la capacité des micro-supercondensateurs. Cette technique consiste à appliquer aux bornes de la cellule une tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence *f* (typiquement entre 100 kHz et 10 mHz) autour d'une tension stationnaire pendant toute la mesure :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{(VI-2)}$$

avec E_0 la tension stationnaire de la cellule (V), ω la pulsation en rad/s (=2πf) et ΔE l'amplitude de la variation de la tension (V). L'intensité du système généré varie donc de manière sinusoïdale avec le temps et présente un déphasage φ par rapport à la variation de tension imposée :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{(VI-3)}$$

avec I_0 le courant initial (A), ΔI l'amplitude du signal, ω la pulsation (Hz) et φ la phase. La tension appliquée et la réponse en courant peuvent être mises sous forme complexe pour faciliter les traitements mathématiques :

$$E(\omega) = E_m . e^{j\omega t} \quad \text{(VI-4)}$$

$$I(\omega) = I_m . e^{j(\omega t + \varphi)} \quad \text{(VI-5)}$$

avec E_m et I_m respectivement la tension et l'intensité maximales. L'impédance complexe à chaque fréquence, est définie par le rapport entre la tension appliquée et le courant de réponse :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_m}{I_m} . e^{-j\varphi} \quad \text{(VI-6)}$$

L'impédance complexe s'écrit alors : $Z(\omega) = Z'(\omega) + j.Z''(\omega)$ (VI-7)

avec Z' la partie réelle et Z'' la partie imaginaire. La variation d'impédance électrochimique est représentée par le diagramme de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance (-Z'') est tracée en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences.

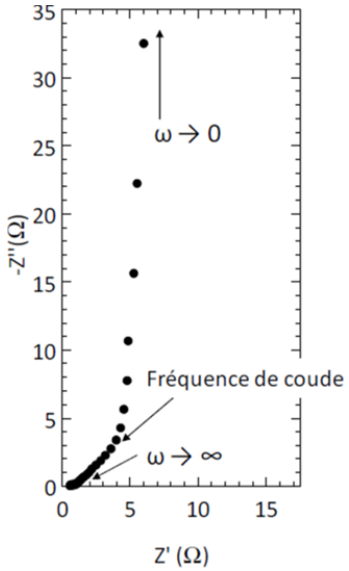


Figure I.19: Diagramme de Nyquist d'un supercondensateur carbone / carbone par EIS [117].

Un supercondensateur qui peut être modélisé par un circuit électrique équivalent RC, est caractérisé par l'impédance d'une résistance, qui est un réel R et l'impédance d'une capacité, qui est un imaginaire 1/jCω, représenté en figure I.19. L'impédance complexe est donc exprimée selon :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \qquad \text{(VI-8)}$$

Calcul de l'ESR

La partie à hautes fréquences, qui correspond au comportement résistif du supercondensateur, prend en compte la cinétique de conduction ionique, la résistance de l'électrolyte, les résistances de contact et résistances électroniques des matériaux d'électrodes. L'ESR peut être calculée selon

$$\text{ESR} = Z'(\omega).S \qquad \text{(VI-9)}$$

avec Z' la partie réelle de l'impédance complexe (Ω) et S l'aire de surface de l'électrode (cm^2).

Calcul de la capacité

La partie à basses fréquences correspond au comportement capacitif du supercondensateur et est caractérisée par une droite quasiment verticale. Elle peut être calculée telle que :

$$C(\omega) = \frac{2}{\omega.Z''(\omega).S} \qquad \text{(VI-10)}$$

avec C(ω), la capacité surfacique (F/cm^2), ω la pulsation (rad/s), Z''(ω) la partie imaginaire de l'impédance complexe (Ω) et S la surface des électrodes (cm^2). Ou encore selon :

$$C(\omega) = C'(\omega) - C''(\omega) \quad \text{(VI-11)}$$

En diminuant la fréquence, le supercondensateur bascule d'un comportement résistif vers un comportement capacitif à une certaine fréquence, appelée fréquence de coude f_0. Cette fréquence correspond à la constante de temps de relaxation τ_0 (=1/f_0) qui définit le temps limite pour lequel la moitié de la capacité à basse fréquence du supercondensateur est atteinte. Lorsque la fréquence est inférieure à f_0, la capacité maximale du supercondensateur est atteinte. Pour les fréquences supérieures à f_0, la capacité est fortement dépendante de la fréquence car en partie dissipée par la résistance croissante du système. Enfin, la zone de fréquence intermédiaire est caractérisée par une pente à 45° appelée région de Warburg. Cette région est associée à la résistance des ions dans l'électrolyte et dans les pores du matériau actif.

3. Le cyclage galvanostatique

Cette technique consiste à réaliser des cycles de charge / décharge. Un courant constant est imposé aux bornes du supercondensateur et on mesure la réponse en potentiel en fonction du temps. Lorsque la tension de fonctionnement atteint une valeur limite fixée par l'utilisateur (généralement les bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique), le sens du courant est inversé. Typiquement, on applique alternativement un courant positif puis négatif. Un cycle correspond à une charge et une décharge complète, l'opération peut être répétée un nombre de fois important pour caractériser la tenue en cyclage de la cellule (figure I.20). Il permet également d'étudier l'évolution de ses performances en termes d'énergie, de puissances et de résistance dans le temps. Ainsi, l'état de charge d'un matériau capacitif est proportionnel à la différence de potentiel ΔE appliquée à l'électrode. Si un courant (A/cm^2) est appliqué aux bornes d'un supercondensateur, la tension ΔE(t) suit la relation donnée par :

$$\Delta E(t) = I\left(ESR + \frac{t}{C_{sp}}\right) \quad \text{(VI-12)}$$

avec ESR la résistance série équivalente (Ω.cm^2), t le temps (s) et C_{sp} la capacité spécifique du supercondensateur (F/cm^2). La tension évolue de manière linéaire en fonction du temps.

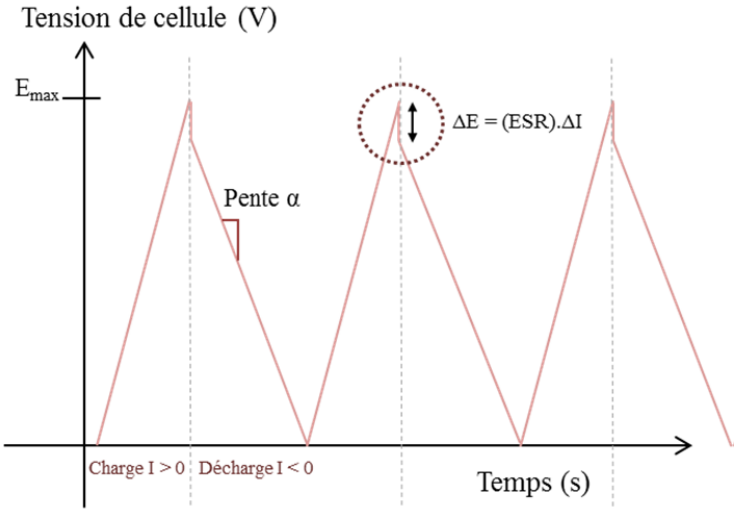


Figure I.20: Courbes de charge / décharge galvanostatique d'un supercondensateur, montrant la tension de cellule, et la zone d'inversion de courant où la résistance série équivalente est mesurée.

Le cyclage galvanostatique nous permet de calculer la capacité spécifique, la résistance série (ESR) et la cyclabilité d'un supercondensateur. La capacité dépend de la pente de la décharge et est calculée telle que :

$$C_{sp} = \frac{I}{|\alpha|} \qquad \text{(VI-13)}$$

avec C_{sp} la capacité du supercondensateur (F), α la pente de la décharge (V/s) et I l'intensité du courant appliqué (A).

C'est au moment de l'inversion de courant que l'on calcule l'ESR. La résistance série équivalente est responsable de la chute de potentiel (ΔE) observée lors de l'inversion de courant qui s'effectue en un temps très court selon :

$$ESR = \frac{\Delta E}{\Delta I} \times S \qquad \text{(VI-14)}$$

L'ESR (Ω/cm^2) est généralement normalisée par unité de surface S (cm^2) de la section d'électrolyte entre les deux électrodes. La durée de vie d'un supercondensateur est étudiée par le cyclage galvanostatique dans ces conditions. On observe au cours du cyclage une augmentation de la résistance, due aux dégradations des matériaux actifs (décomposition de l'électrolyte, réactions d'oxydo-réduction parasites, corrosion des collecteurs de courants…) et une diminution de la capacité pour un cyclage de plusieurs milliers de cycles.

VII. Stratégies envisagées pour augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs

C'est en structurant les substrats d'électrodes que les capacités des micro-supercondensateurs ont été améliorées et les énergies doublées ces dernières années. Pour mener à bien ce projet d'amélioration des performances de nos systèmes, il est important d'insister sur les points clés et les objectifs.

Pour augmenter les performances d'un supercondensateur, il y plusieurs stratégies. Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie est directement proportionnelle à la capacité et au potentiel de travail (équation II-3). Ainsi, nous avons deux options, augmenter la fenêtre de potentiel et/ou augmenter la capacité de l'électrode.

1. La fenêtre de potentiel

Celle-ci étant propre au matériau électrochimiquement actif et dépend ant du couple matériau / électrolyte envisagé, pour la faire varier, on ne peut agir que sur le type d'électrolyte utilisé. Les électrolytes aqueux possèdent des conductivités ioniques élevées mais sont limités par les réactions redox de décomposition de l'eau, impliquant un potentiel de cellule généralement inférieur à 1,2 V. Ce paramètre est responsable d'une faible énergie. Il existe ainsi des électrolytes organiques, composés de sels dissouts dans un solvant organique. La fenêtre électrochimique de ce type d'électrolyte peut aller jusqu'à 2,7 V. C'est suite à leur plus faible conductivité ionique que la puissance du dispositif est diminuée. Enfin les liquides ioniques ont suscités beaucoup d'intérêt dans le domaine du stockage de l'énergie, ce sont des sels ayant un point de fusion bas qui leur permet d'être à l'état liquide à température ambiante. Leur fenêtre de potentiel peut s'étendre sur 4 V.

Ce projet de thèse sera focalisé sur l'utilisation d'électrolyte aqueux dans une première phase d'optimisation des matériaux (de type H_2SO_4) et sur un électrolyte organique (alcool polyvinylique réticulé par $SiWa/H_3PO_4$) pour l'élaboration de micro-dispositifs.

2. La capacité de l'électrode

Elle est dans un premier temps propre au matériau actif employé à l'électrode. En effet le choix du matériau est important pour accroitre la capacité, chaque matériau possède une capacité maximale théorique différente. Ainsi, pour avoir une capacité importante, il sera, par exemple, plus avantageux de travailler avec de l'oxyde de ruthénium (C_{th} = 2200 F/g) qu'avec du charbon actif (C_{th} = 600 F/g). Certains matériaux possèdent une surface électrochimiquement active plus importante que d'autre. Par exemple, les charbons actifs ont une surface électrochimiquement active pouvant atteindre 2700 m^2/g tandis que les

oignons de carbone ont une surface d'environ 500 m^2/g. De ce fait, avec la capacité qui est directement reliée à la surface des électrodes, il devient très attractif d'accroître cette surface. Les stratégies envisagées peuvent être multiples telles que, la rugosification, la structuration directe du matériau actif, la structuration du collecteur de courant ou la structuration 3D par association de matériaux.

Plusieurs pistes pour accroitre la surface électrochimiquement active de l'électrode seront développées pour ce projet et discutées dans les différents chapitres.

VIII. Conclusions et thématique de la thèse

Ce premier chapitre a mis en avant l'intérêt grandissant pour les supercondensateurs et micro-supercondensateurs. L'élaboration de micro-dispositifs performants, facilement intégrables dans les circuits de micro-électronique et présentant une durée de vie quasi infinie est un enjeu majeur pour les décennies à venir. Comme il a été mentionné précédemment, l'oxyde de ruthénium est un matériau de prédilection pour le stockage d'énergie. Son caractère pseudo-capacitif, lui confère une capacité théorique importante (2200 F/g), une excellente réversibilité, une bonne conductivité électrique ainsi qu'une énergie plus élevée de par les réactions redox rapides impliquées dans le mécanisme. Malgré son coût élevé, utilisé dans ce contexte bien précis des micro-supercondensateurs, il redevient prometteur de travailler avec de petites quantité de ce matériau.

Cette thèse a pour but de structurer le collecteur de courant de micro-dispositifs à base d'oxyde de ruthénium hydraté pour en optimiser les performances. Dans un premier temps les densités d'énergie d'électrodes seront augmentées en développant la capacité des matériaux actifs sur des substrats structurés macroscopiques de 1 cm^2. C'est en fin de projet que la technologie élaborée sera transférée sur les dispositifs à l'échelle micrométrique et nanométrique.

IX. Références

[1] J. Segalini, "Étude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux: application aux supercondensateurs," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.

[2] R. Donway, "Benjamin Franklin Explains the Leyden Jar," *The Atlas Society*. [Online]. Available: http://atlassociety.org/commentary/commentary-blog/4935-benjamin-franklin-explains-the-leyden-jar. [Accessed: 31-Oct-2016].

[3] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors," *Science*, vol. 328, no. 5977, pp. 480–483, Apr. 2010.

[4] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 845–854, 2008.

[5] T. Christen and M. W. Carlen, "Theory of Ragone plots," *J. Power Sources*, vol. 91, no. 2, pp. 210–216, Dec. 2000.

[6] J. R. Miller and P. Simon, "MATERIALS SCIENCE: Electrochemical Capacitors for Energy Management," *Science*, vol. 321, no. 5889, pp. 651–652, Aug. 2008.

[7] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, 2000.

[8] A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 1, pp. 11–27, Jun. 2006.

[9] H. I. Becker, *Low voltage electrolytic capacitor*. Google Patents, 1957.

[10] R. A. Rightmire, *Electrical energy storage apparatus*. Google Patents, 1966.

[11] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, "High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons," *Carbon Sci.*, vol. 1, no. 3&4, pp. 117–128, 2001.

[12] H. von Helmholtz, "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche," *Ann. Phys.*, vol. 165, no. 6, pp. 211–233, 1853.

[13] H. V. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzschichten," *Ann. Phys.*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, 1879.

[14] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.

[15] D. L. Chapman, "LI. *A contribution to the theory of electrocapillarity*," *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, Apr. 1913.

[16] O. Stern, "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht," *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 30, no. 21–22, pp. 508–516, 1924.

[17] D. C. Grahame, "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.," *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.

[18] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, 2001.

[19] M. Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike, "Carbon materials for electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7880–7903, Dec. 2010.

[20] P. Simon and A. F. Burke, "Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 17, no. 1, p. 38, 2008.

[21] P. Huang, M. Heon, D.Pech,M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J. Hettinger and P. Simon "Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 240–244, Mar. 2013.

[22] K. Naoi and P. Simon, "New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc. JES*, vol. 17, no. 1, pp. 34–37, 2008.

[23] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

[24] K. S. W. Sing, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

[25] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, Mar. 2008.

[26] D. Aurbach, M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, and J. Muthu, "Cation Trapping in Highly Porous Carbon Electrodes for EDLC Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 10, p. A745, 2008.

[27] J. Chmiola, "Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer," *Science*, vol. 313, no. 5794, pp. 1760–1763, Sep. 2006.

[28] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Microelectrode Study of Pore Size, Ion Size, and Solvent Effects on the Charge/Discharge Behavior of Microporous Carbons for Electrical Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 1, p. A7, 2009.

[29] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn and P. Simon, "Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 6, p. 16070, May 2016.

[30] N. Jäckel, P. Simon, Y. Gogotsi, and V. Presser, "Increase in Capacitance by Subnanometer Pores in Carbon," *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 6, pp. 1262–1265, Dec. 2016.

[31] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, "Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 1300816, Mar. 2014.

[32] B. E. Conway and E. Gileadi, "Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 58, pp. 2493–2509, 1962.

[33] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.

[34] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 6, p. 1539, 1991.

[35] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, and J. P. Ferraris, "A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 2, pp. 273–287, février 1994.

[36] K. Naoi and M. Morita, "Advanced polymers as active materials and electrolytes for electrochemical capacitors and hybrid capacitor systems," *Electrochem. Soc. Interface*, p. 45, 2008.

[37] C. Arbizzani, M. Mastragostino, and L. Meneghello, "Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study," *Electrochimica Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 21–26, 1996.

[38] C. Arbizzani, M. Mastragostino, and F. Soavi, "New trends in electrochemical supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 164–170, Nov. 2001.

[39] I.-H. Kim and K.-B. Kim, "Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 5, p. A62, 2001.

[40] C. D. Lokhande, D. P. Dubal, and O.-S. Joo, "Metal oxide thin film based supercapacitors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 255–270, May 2011.

[41] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li and L. Zhang, "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899, Jun. 2009.

[42] M. Wu, Y. Huang, C. Yang, and J. Jow, "Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4153–4159, Dec. 2007.

[43] B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, J. Kauffmann, and G. Coquery, "Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 967–980, Jan. 2009.

[44] H. Li, R. Wang, and R. Cao, "Physical and electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide/ordered mesoporous carbon composites as supercapacitor," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 32–38, Apr. 2008.

[45] J.-M. Luo, B. Gao, and X.-G. Zhang, "High capacitive performance of nanostructured Mn–Ni–Co oxide composites for supercapacitor," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 5, pp. 1119–1125, May 2008.

[46] H. Y. Lee, S. W. Kim, and H. Y. Lee, "Expansion of Active Site Area and Improvement of Kinetic Reversibility in Electrochemical Pseudocapacitor Electrode," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, no. 3, p. A19, 2001.

[47] T. Brousse, P.L. Taberna, O. crosnier, R. Dugas, P. Guillemet, Y. Scudeller, Y. Zhou, F. Favier, D. Bélanger and P. Simon, "Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO_2 aqueous electrochemical supercapacitor," *J. Power Sources*, vol. 173, no. 1, pp. 633–641, Nov. 2007.

[48] Y. U. Jeong and A. Manthiram, "Nanocrystalline Manganese Oxides for Electrochemical Capacitors with Neutral Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 11, p. A1419, 2002.

[49] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger, and T. Brousse, "Variation of the MnO_2 Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na_2SO_4 Electrolyte," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 18, pp. 7270–7277, May 2008.

[50] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, "Crystalline MnO_2 as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, pp. A2171–A2180, 2006.

[51] R. N. Reddy and R. G. Reddy, "Sol–gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 124, no. 1, pp. 330–337, Oct. 2003.

[52] F.-J. Liu, "Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene sulfonic acid)–polyaniline for supercapacitor," *J. Power Sources*, vol. 182, no. 1, pp. 383–388, Jul. 2008.

[53] Q. Li, K. Li, J. Gu, and H. Fan, "Preparation and electrochemical characterization of cobalt-manganese oxide as electrode materials for electrochemical capacitors," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 7, pp. 1733–1739, Jul. 2008.

[54] M. Sathiya, A. S. Prakash, K. Ramesha, J. Tarascon, and A. K. Shukla, "V_2O_5 -Anchored Carbon Nanotubes for Enhanced Electrochemical Energy Storage," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 40, pp. 16291–16299, Oct. 2011.

[55] C.-C. Hu, W.-C. Chen, and K.-H. Chang, "How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, p. A281, 2004.

[56] W. Griffith and W. Griffith, *The chemistry of the rarer platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh)*. London [etc.: Interscience, 1967.

[57] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. OUP Oxford, 2011.

[58] Goodenough, "Magnetism and the Chemical Bond."

[59] Goodenough, "Transition-metal oxides with metallic conductivity."

[60] T.-C. Wen and C.-C. Hu, "Hydrogen and Oxygen Evolutions on Ru-Ir Binary Oxides," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 8, pp. 2158–2163, 1992.

[61] J. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher, and D. R. Rolison, "Voltammetric Characterization of Ruthenium Oxide-Based Aerogels and Other RuO_2 Solids: The Nature of Capacitance in Nanostructured Materials," *Langmuir*, vol. 15, no. 3, pp. 780–785, Feb. 1999.

[62] I.-H. Kim and K.-B. Kim, "Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 2, p. A383, 2006.

[63] M. Vuković and D. Čukman, "Electrochemical quartz crystal microbalance study of electrodeposited ruthenium," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 474, no. 2, pp. 167–173, Sep. 1999.

[64] J. A. Rard, "Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species," *Chem. Rev.*, vol. 85, no. 1, pp. 1–39, 1985.

[65] K. Armstrong, "L'électrodéposition d'oxyde de ruthénium sur des substrats interdigités pour le microstockage d'énergie." masters, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, 2014.

[66] J. P. Zheng and T. R. Jow, "High energy and high power density electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 62, no. 2, pp. 155–159, 1996.

[67] X. Liu and P. G. Pickup, "Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 410–416, Jan. 2008.

[68] C.-C. Hu, M.-J. Liu, and K.-H. Chang, "Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 1126–1131, Jan. 2007.

[69] C.-C. Liu, D.-S. Tsai, D. Susanti, W.-C. Yeh, Y.-S. Huang, and F.-J. Liu, "Planar ultracapacitors of miniature interdigital electrode loaded with hydrous RuO_2 and RuO_2 nanorods," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 20, pp. 5768–5774, Aug. 2010.

[70] V. D. Patake, S. M. Pawar, V. R. Shinde, T. P. Gujar, and C. D. Lokhande, "The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 99–103, Jan. 2010.

[71] B.-O. Park, C. D. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, and O.-S. Joo, "Cathodic electrodeposition of RuO_2 thin films from Ru(III)Cl3 solution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 59–66, Sep. 2004.

[72] V. D. Patake, C. D. Lokhande, and O. S. Joo, "Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4192–4196, Jan. 2009.

[73] A. Ponrouch, M. P. Bichat, S. Garbarino, C. Maunders, G. Botton, P. L. Taberna, P. Simon and D. Guay, "Synthesis and Characterization of Well Aligned Ru Nanowires and Nanotubes," 2010, pp. 3–11.

[74] Y. Xie and D. Fu, "Supercapacitance of ruthenium oxide deposited on titania and titanium substrates," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 1, pp. 23–29, Jul. 2010.

[75] C.-C. Hu and Y.-H. Huang, "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, pp. 2465–2471, 1999.

[76] J.-J. Jow, H.-J. Lee, H.-R. Chen, M.-S. Wu, and T.-Y. Wei, "Anodic, cathodic and cyclic voltammetric deposition of ruthenium oxides from aqueous RuCl3 solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 2625–2633, Feb. 2007.

[77] C.-C. Hu and K.-H. Chang, "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation," *J. Power Sources*, vol. 112, no. 2, pp. 401–409, Nov. 2002.

[78] I. Zhitomirsky and L. Gal-Or, "Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis," *Mater. Lett.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 155–159, May 1997.

[79] T. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, "Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO_2 supercapacitor electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 23–24, pp. 3541–3552, Jan. 1997.

[80] C.-C. Hu, M.-J. Liu, and K.-H. Chang, "Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapaciors: Effects of the AcO− concentration, plating temperature, and oxide loading," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 2679–2687, Feb. 2008.

[81] C.-C. Hu, K.-H. Chang, M.-C. Lin, and Y.-T. Wu, "Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO_2 for Next Generation Supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2690–2695, Dec. 2006.

[82] J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, "Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 8, pp. 2699–2703, 1995.

[83] N. Srivastava, "Challenges of next-generation wireless sensor networks and its impact on society," *ArXiv Prepr. ArXiv10024680*, 2010.

[84] M. Brunet and D. Pech, "Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications | Techniques de l'Ingénieur," 10-Oct-2012.

[85] S. Boisseau, A. Sylvestre, and G. Despesse, "Récupération d'énergie vibratoire à électrets," 2011.

[86] S. Roundy, P. K. Wright, and J. M. Rabaey, *Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks*. Boston, MA: Springer US, 2004.

[87] S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, "Energy harvesting vibration sources for microsystems applications," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 12, pp. R175–R195, Dec. 2006.

[88] H. Durou, "Vers l'autonomie énergétique des réseaux de capteurs embarqués: conception et intégration d'un générateur piézoélectrique et d'un micro dispositif de stockage capacitif en technologie silicium," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2010.

[89] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 66, no. 1, pp. 1–14, mai 1997.

[90] Y. S. Yoon, W. I. Cho, J. H. Lim, and D. J. Choi, "Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films," *J. Power Sources*, vol. 101, no. 1, pp. 126–129, Oct. 2001.

[91] J. H. Lim, D. J. Choi, H.-K. Kim, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, "Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO_2 Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 3, p. A275, 2001.

[92] M.-J. Lee, J. S. Kim, S. H. Choi, J. J. Lee, S. H. Kim, S. H. Jee and Y. S. Yoon, "Characteristics of thin film supercapacitor with ruthenium oxide electrode and Ta_2O_5+x solid oxide thin film electrolyte," *J. Electroceramics*, vol. 17, no. 2–4, pp. 639–643, Dec. 2006.

[93] M. Kaempgen, J. Ma, G. Gruner, G. Wee, and S. G. Mhaisalkar, "Bifunctional carbon nanotube networks for supercapacitors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 26, p. 264104, Jun. 2007.

[94] M. Xue, Z. Xie, L., Zhang, X. Ma, X. Wu, Y. Guo, W. Song, Z. Li and T. Cao, "Microfluidic etching for fabrication of flexible and all-solid-state micro supercapacitor based on MnO_2 nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 3, no. 7, p. 2703, 2011.

[95] F. Meng and Y. Ding, "Sub-Micrometer-Thick All-Solid-State Supercapacitors with High Power and Energy Densities," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 35, pp. 4098–4102, Sep. 2011.

[96] H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P.-L. Taberna, and M. Brunet, "Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy," *Microsyst. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 467–473, Apr. 2012.

[97] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, J.-H. Lim, W. Ii Cho, and Y. Soo Yoon, "Electrochemical and structural properties of radio frequency sputtered cobalt oxide electrodes for thin-film supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1–2, pp. 167–171, décembre 2001.

[98] C. C. Ho, D. A. Steingart, J. P. Salminen, W. H. Sin, T. M. K. Rantala, J. W. Evans and P.K. Wight, "Dispenser printed electrochemical capacitors for power management of millimeter scale lithium ion polymer microbatteries for wireless sensors."

[99] D. Pech, M. Brunet, P. L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrent, V. Conédéra and H. Durou, "Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1266–1269, Feb. 2010.

[100] T. E. Sutto, M. Ollinger, H. Kim, C. B. Arnold, and A. Pique, "Laser Transferable Polymer-Ionic Liquid Separator/Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Microbatteries," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. A69–A71, Feb. 2006.

[101] W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. Reddy, L. ci, R. Vajtai, Q. zhang, B. Wei and P. Ajayan, "Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 8, pp. 496–500, Jul. 2011.

[102] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna and P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, Sep. 2010.

[103] C. Shen, X. Wang, W. Zhang, and F. Kang, "Direct Prototyping of Patterned Nanoporous Carbon: A Route from Materials to On-chip Devices," *Sci. Rep.*, vol. 3, Jul. 2013.

[104] W.-W. Liu, Y.-Q. Feng, X.-B. Yan, J.-T. Chen, and Q.-J. Xue, "Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 33, pp. 4111–4122, Sep. 2013.

[105] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon "On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range," *Electrochem. Commun.*, vol. 36, pp. 53–56, Nov. 2013.

[106] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai and P. M. Ajayan, "Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 1423–1427, Apr. 2011.

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

[108] T. M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, and A. Achour, "High resolution electrochemical micro-capacitors based on oxidized multi-walled carbon nanotubes," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 476, p. 012106, Dec. 2013.

[109] T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech, "High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, p. 7170, 2014.

[110] H.-K. Kim, S.-H. Cho, Y.-W. Ok, T.-Y. Seong, and Y. S. Yoon, "All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, no. 3, pp. 949–952, May 2003.

[111] S. Makino, Y. Yamauchi, and W. Sugimoto, "Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuOx using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 227, pp. 153–160, Apr. 2013.

[112] X. Wang, B. D. Myers, J. Yan, G. Shekhawat, V. Dravid, and P. S. Lee, "Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance," *Nanoscale*, vol. 5, no. 10, p. 4119, 2013.

[113] L. Cao, S. Yang, W. Gao, Z. Liu, Y. Gong, L. Ma, G. Shi, S. Lei, Y. Zhang, S. Zhang, R. Vajtai and P. M. Ajayan, "Direct Laser-Patterned Micro-Supercapacitors from Paintable MoS_2 Films," *Small*, vol. 9, no. 17, pp. 2905–2910, Sep. 2013.

[114] M. Beidaghi, W. Chen, and C. Wang, "Electrochemically activated carbon micro-electrode arrays for electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2403–2409, Feb. 2011.

[115] M. Beidaghi and C. Wang, "Micro-Supercapacitors Based on Interdigital Electrodes of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotube Composites with Ultrahigh Power Handling Performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 21, pp. 4501–4510, Nov. 2012.

[116] J. R. McDonough, J. W. Choi, Y. Yang, F. La Mantia, Y. Zhang, and Y. Cui, "Carbon nanofiber supercapacitors with large areal capacitances," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 24, p. 243109, 2009.

[117] P. L. Taberna, P. Simon, and J. F. Fauvarque, "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. A292, 2003.

Chapitre 2 : Dépôt d'or structuré par Déposition à Angle Oblique

Dans ce chapitre, nous avons investigué une technique de dépôt en vue de structurer les surfaces des collecteurs de courant d'or des électrodes des supercondensateurs : le dépôt par angle oblique (OAD pour *Oblique Angle Deposition*). Comme il a été expliqué dans le chapitre précédent, ce projet de thèse concerne l'optimisation des performances des supercondensateurs à base de l'oxyde de ruthénium, notamment à l'échelle micrométrique. Les interactions d'adsorptions ioniques et les accumulations électrostatiques à l'interface électrode/électrolyte jouent un rôle principal dans le stockage de l'énergie. L'amélioration des performances implique des surfaces électrochimiquement actives plus importantes, augmentant ainsi les interactions de surface de ces mécanismes.

Afin de comprendre la démarche de structuration du substrat, nous avons également travaillé avec un dépôt d'oxyde de ruthénium sur substrat d'or plan non rugosifié. Les performances obtenues dans cette étude concernant la structuration par OAD seront comparées à celles obtenues sur substrat plan.

I. Le dépôt par angle oblique (OAD)

Depuis plus de vingt ans, le développement des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) a conduit à leur utilisation dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique ou la mécanique. La technique de dépôt GLAD, pour *GLancing Angle Deposition* en anglais, est une technique de dépôt par évaporation physique à angle oblique. La trajectoire du flux de vapeur incidente n'est pas parallèle à la normale du substrat mais se trouve inclinée comme nous pouvons le voir en figure II.1a), ce qui induit, à angle élevé, une croissance de microstructures à la surface du substrat dans des couches minces. Le GLAD est la combinaison d'un dépôt traditionnel de film mince sous vide, avec un mouvement de substrat parfaitement contrôlé [1]. Le principe de cette technique est l'évaporation physique, et repose sur le phénomène d'ombrage [2], comme présenté en figure II.1b).

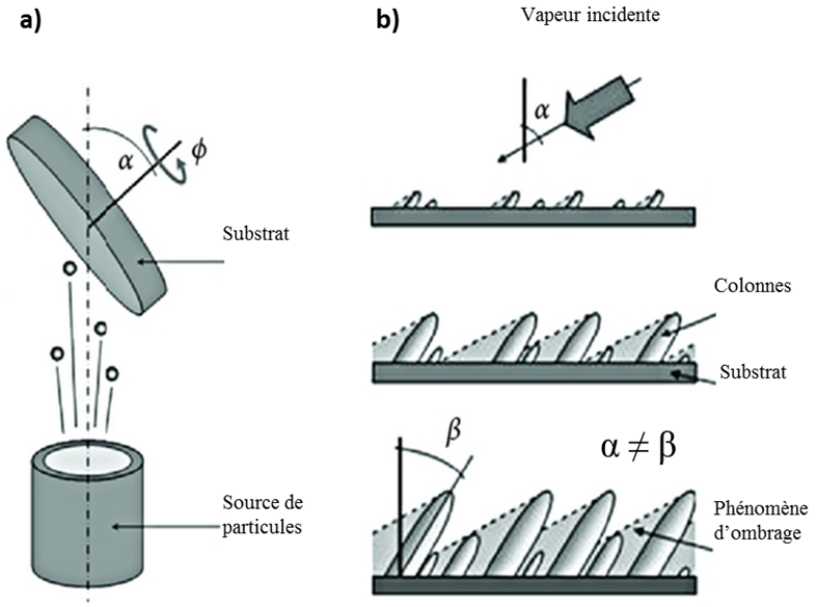


Figure II.1: a) Représentation schématique d'un dépôt GLAD et de l'inclinaison du flux de vapeur incidente. b) Le mécanisme du dépôt GLAD forme des colonnes par phénomène d'ombrage [3].

C'est au moment où les premiers atomes évaporés ou pulvérisés arrivent et se condensent sur le substrat que plusieurs processus physiques et chimiques influencent les premiers stades de croissance du film. Dès que la croissance est initiée, c'est le phénomène d'ombrage et la diffusion de surface qui sont prépondérants sur la croissance des structures colonnaires. Dans notre cas, la température du substrat est faible et la diffusion de surface des atomes incidents est réduite. Lorsque le substrat est incliné, le flux arrive avec une incidence différente de la normale et les sites de nucléation interceptent le flux de particules. Les atomes se condensent alors sur le site le plus proche de nucléation pour former une structure colonnaire créant ainsi un effet d'ombrage [4].

Comme indiqué en figure II.1b), l'angle d'incidence des particules évaporées α, distinct de l'angle d'orientation de la structure colonnaire des dépôts β, suit la règle empirique des tangentes établie par Nieuwenhuizen et Haanstra [5] selon l'équation :

$$\tan\alpha = 2\ \tan\beta \qquad \text{(I-1)}$$

Cependant, cette règle des tangentes n'est plus expérimentalement vérifiée pour des angles d'inclinaison α élevés. C'est Tait et al. qui décrivent une relation adéquate (équation I-2) dans le cas d'une inclinaison élevée en utilisant un modèle balistique pour la croissance colonnaire :

$$\beta = \alpha - arcsin\left(\frac{1-\cos\alpha}{2}\right) \qquad \text{(I-2)}$$

Il y a quelques années, les chercheurs se sont penchés sur cette technique de dépôt qui représente un outil important pour la fabrication de nanostructures. Cette technique est notamment connue pour sa facilité de contrôle sur les films obtenus en jouant sur plusieurs paramètres tels que, la rotation, le taux de dépôt ou encore l'angle d'incidence. Des structures de type colonnaire, en zig zag, chevrons ou encore dites en hélice peuvent être obtenues en alliant rotation et inclinaison [2]. Un exemple de structure complexe de TiO_2 est présenté en figure II.2, en combinant différentes structures (hélice, chevron, dépôt vertical et autre dépôt en hélice) [6].

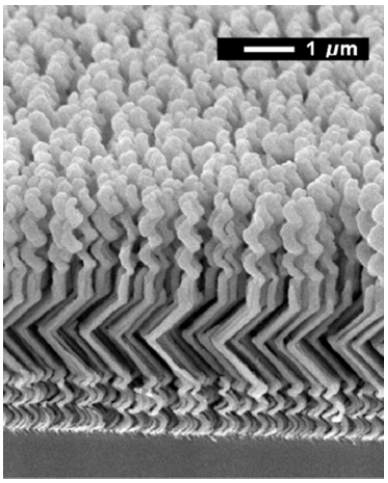


Figure II.2: Image MEB d'une structure TiO_2 déposée par GLAD en combinant différents mouvements [6].

La technique GLAD se distingue de la technique OAD. Bien que les deux méthodes de dépôts reposent sur une inclinaison du substrat par rapport à la normale, le GLAD utilise la rotation pour une structuration plus complexe, tandis que l'OAD doit uniquement ses microstructures à l'angle incident α [7].

Tous ces travaux sur les couches préparées sous incidence oblique convergent donc vers le même constat : un élargissement du panel des propriétés physico-chimiques des matériaux déposés. On parle notamment de leur contrainte, leur densité, leur anisotropie optique, électrique, magnétique etc. L'originalité de ces propriétés engendre un engouement croissant dans certains domaines tels que la photonique, la mécanique, la catalyse, les capteurs de pression, de résonance optique, d'humidité et également dans les dispositifs d'énergie. Ce dernier domaine englobe les micro-batteries, les piles à combustibles, les convertisseurs d'énergie solaire et également les supercondensateurs.

Nous nous sommes penchés vers cette technologie OAD pour déposer de l'or métallique structuré comme substrat pour réaliser un supercondensateur à base d'oxyde de ruthénium. L'or a été choisi comme matériau pour plusieurs raisons : son excellente conductivité électronique ($45{,}2.10^6$ S/m), sa stabilité

chimique dans la fenêtre de potentiel de l'oxyde de ruthénium, et également sa compatibilité avec les procédés de photolithographie.

Un substrat de type Si / SiO_2 / Ti (100nm) / Au (300nm) est installé dans la chambre de l'évaporateur à faisceau d'électron (figure II.3), nécessitant un vide poussé de l'ordre de 3.10^{-6} Torr. Un potentiel de 6,49 V est appliqué pour chauffer un filament de tungstène et évaporer l'or présent dans le creuset. Dans le cas de l'or, le dépôt se fait en moyenne avec un taux de 0,50 Å/s, cette vitesse dépendant du courant du dépôt. L'épaisseur du film est contrôlée par des microbalances à quartz, placées près de l'échantillon dans la chambre de dépôt incliné à 0°. Les variations enregistrées par le cristal de quartz au long du dépôt sont converties en épaisseurs de dépôt assumant un dépôt perpendiculaire à la normale du flux d'incidence. Nous avons décidé de déposer environ 300 nm lu sur la microbalance, afin d'obtenir, en tenant compte de l'angle incident du dépôt, une structure ayant une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

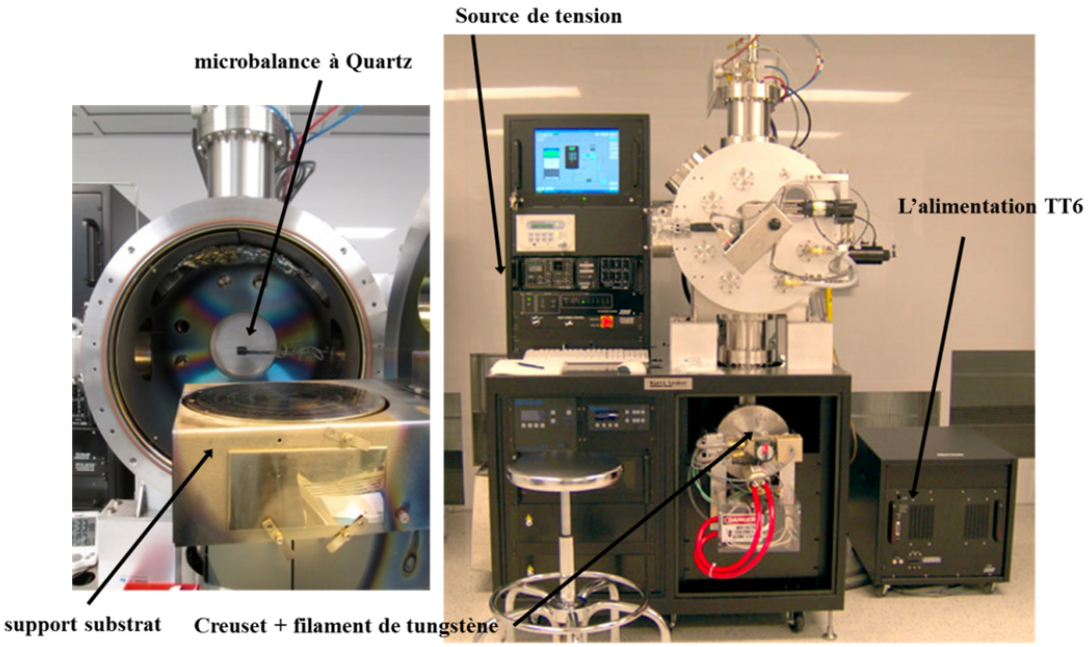


Figure II.3: Photographie de l'évaporateur PVD : a) la chambre de dépôt et b) le système complet.

Avant d'exploiter les dépôts d'or par OAD en tant que collecteurs de courant pour les supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium hydraté, et afin de choisir les meilleures conditions de dépôt, nous avons mené une étude en faisant varier certains paramètres pour obtenir un dépôt d'or optimisé.

II. Etude paramétrique du dépôt d'or par OAD

Cette étude représente un travail d'optimisation de la structuration du substrat d'or. Il est nécessaire de savoir quels sont les facteurs de dépôt qui influencent la structure des colonnes d'or, et ainsi permettent d'avoir les surfaces spécifiques les plus élevées. Nous nous sommes focalisés dans ce projet sur deux paramètres de dépôt, l'inclinaison du substrat par rapport à la normale du flux incident et la rotation du substrat. Comme il a été mentionné ci-dessus, c'est l'angle incident du dépôt d'or qui aura la plus grande influence sur la structuration, et donc sur la rugosité du substrat. La rotation du système lors du dépôt sera responsable de l'inclinaison des colonnes créées à la surface du substrat. Il pourra être mentionné également que le taux de dépôt entrainera un temps de dépôt plus ou moins élevé et donc une différence d'épaisseur et de morphologie de structure. Il sera fixé à 0,5 Å/s par un souci de coût car à 0,25 Å/s la quantité d'or nécessaire pour une même épaisseur de film est plus importante et la surface n'en est pas plus grande.

1. Variation de l'angle du flux incident du dépôt

Des dépôts ont été effectués en variant l'angle d'incidence α, de 65° jusqu'à 85° par incrémentation de 5° tels que présenté dans la représentation schématique figure II.4, avec un taux de dépôt fixé à 0,50 Å/s et sans rotation.

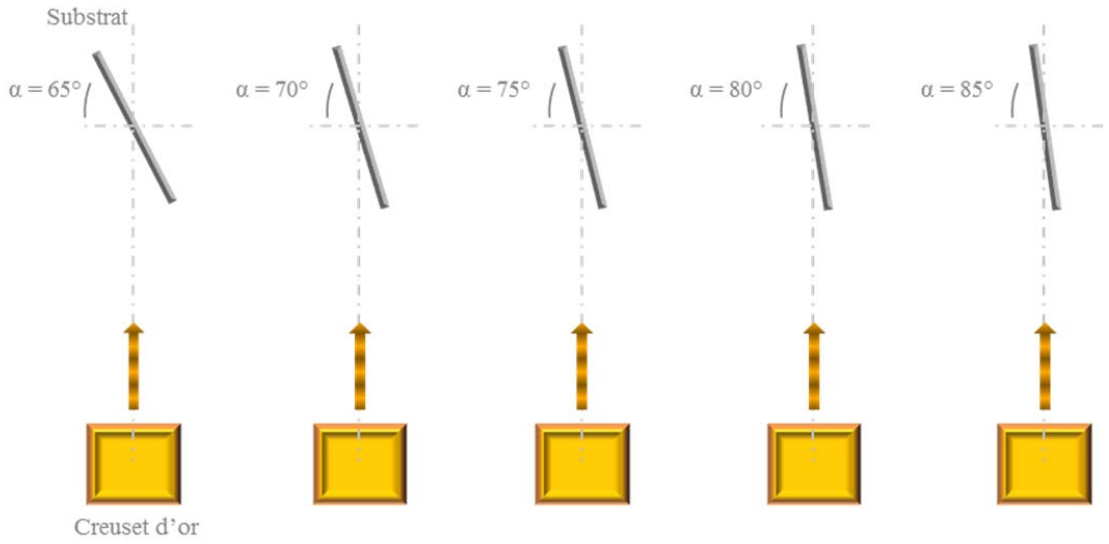


Figure II.4: Schéma de l'évolution de l'inclinaison du substrat lors des dépôts d'or de l'étude paramétrique.

A l'issu de chaque test, on peut visuellement distinguer les différents échantillons par leur assombrissement dû à la baisse de leur réflectance (proportion de lumière réfléchie à la surface du

matériau) avec l'augmentation de l'angle α (Figure II.5). On peut émettre d'ores et déjà l'hypothèse que la diminution du facteur de réflexion est proportionnelle à l'augmentation de la rugosité de l'or.

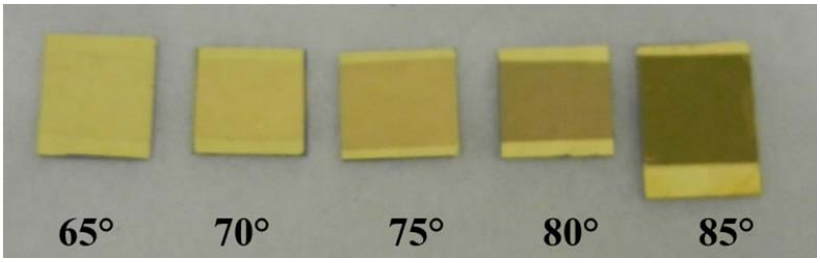


Figure II.5: Photographies des différents échantillons après dépôt d'or par OAD à différents angles d'incidence.

Il convient de caractériser les échantillons d'une part, par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer et de comparer la morphologie de chaque dépôt, et d'autre part de mesurer la surface électrochimiquement active de l'or par caractérisation électrochimique.

i. Caractérisation morphologique

Le microscope électronique à balayage est une analyse topographique de surface. Basé sur le principe d'interaction électron-matière, un faisceau d'électron balaie la surface de l'échantillon, des électrons secondaires sont reçus par le détecteur, et on obtient une image de haute résolution (une dizaine de nanomètres) de la surface de l'échantillon.

Les échantillons d'or déposé par OAD à différents angles d'incidence α ont été analysés au MEB et les images, en coupes et vues de dessus, rassemblées dans la figure II.6. Celles-ci permettent d'observer l'évolution des structures d'or avec la variation de l'angle α.

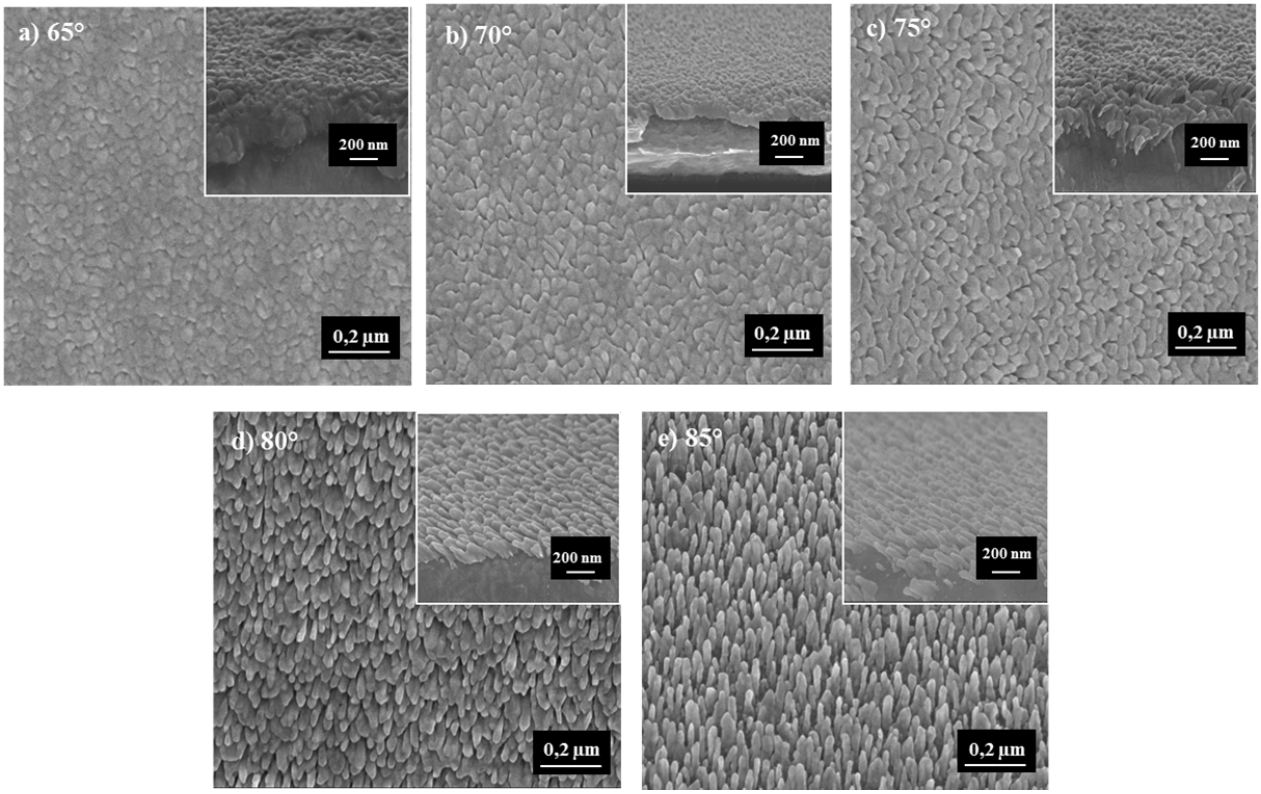


Figure II.6 : Images par microscopie électronique à balayage avec l'évolution de la morphologie de la structure d'or en fonction de l'angle du flux incident α.

Une analyse de ces images par microscopie électronique à balayage nous révèle un net changement de la structure du dépôt d'or en fonction de l'augmentation de l'angle α. On remarque en effet l'apparition de structures colonnaires d'or lorsque le dépôt est effectué avec un angle incident supérieur à 75°. Ces colonnes deviennent parfaitement distinctes après un angle de dépôt de 80°. On peut alors analyser ces images et caractériser les dépôts d'or obtenus suivant le schéma de structure colonnaire présenté en figure II.7. Lors d'un dépôt à faible angle d'incidence, la structure résultante semble plutôt tassée avec une épaisseur de l'ordre de 170 nm et les colonnes ne se distinguent pas les unes des autres. Pour un dépôt d'or à 80° par rapport à la normale du flux de vapeur incidente, on observe des colonnes métalliques d'une longueur approximative de 170 nm pour une épaisseur de structure de 100 nm. Ces paramètres expriment bien une inclinaison des colonnes plus importante à 85° qu'à 70°.

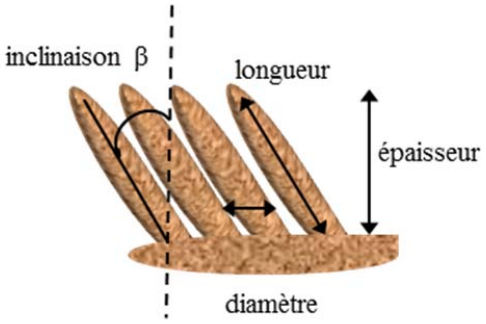


Figure II.7: Représentation schématique du dépôt colonnaire par OAD.

Les résultats obtenus par images MEB concernant les paramètres tels que la longueur *l*, le diamètre *d* et l'épaisseur des colonnes *e*, ainsi que l'inclinaison des colonnes *β* et leur densité en fonction de la variation de l'angle de dépôt, ont été résumées dans le tableau II.1.

	Angle α ↗
Diamètre (nm)	↘
Epaisseur (nm)	↘
Longueur (nm)	↗
Inclinaison des colonnes (°)	↗
Densité (colonnes/cm²)	≈

Tableau II.1: Paramètres des structures d'or par dépôt à angle oblique avec variations de l'angle α.

Les images permettent d'obtenir des informations sur la morphologie des structures d'or. On note qu'avec l'augmentation de l'angle incident, le diamètre des colonnes et l'épaisseur totale du dépôt diminuent. Ces paramètres sont en corrélations avec l'évolution des longueurs de ces colonnes et leur inclinaison. Lorsque l'angle α augmente, les colonnes s'affinent et se distinguent de surcroît.

Les structures adaptées à nos besoins, en tant que substrats, correspondent à des angles de dépôt incidents proches de 80° ou 85° de par leur structuration et leur rugosification plus importante par la présence de colonnes.

ii. Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique nous permet d'obtenir des informations précises sur la surface électrochimiquement active des échantillons d'or par le biais d'échange d'électrons à l'interface substrat/électrolyte. Dans une cellule à 3 électrodes composées d'une électrode de travail, d'une contre électrode (fil de Pt) et d'une Électrode de référence au Calomel Saturé (ECS ; E_{ECS} = +260 mV vs RHE),

le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du potentiel qui est balayé dans une fenêtre de potentiel fixe. Cette technique est appelée voltammétrie cyclique, ou cyclic voltammetry CV en anglais. Les voltammogrammes cycliques, (nous utiliserons CV pour la suite du manuscrit) obtenus en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M) pour les échantillons d'or déposés à différents angles d'incidence α sont rassemblés figure II.8.

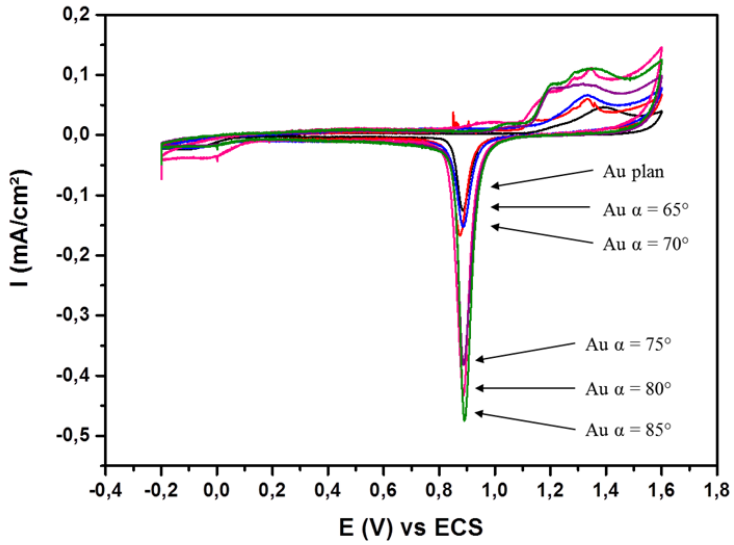


Figure II.821: Courbes de voltammétrie cyclique de l'or pour les échantillons déposés avec différents angles de dépôt incident.

Ces signaux électrochimiques sont typiquement ceux de substrats d'or dans l'acide sulfurique, avec un pic caractéristique de l'oxydation de l'or située entre 1,1 et 1,6 V *vs.* ECS ainsi qu'un pic de réduction correspondant, centré à 0,90 V *vs.* ECS en balayage cathodique selon l'équation :

$$Au_2O_3 + 6H^+ + 6\ e^- \leftrightarrow 2Au + 3H_2O \qquad \text{(II-1)}$$

La zone comprise entre -0,2 et 0,7 V *vs.* ECS est la zone de double couche, où les charges ioniques et électroniques sont accumulées à l'interface. Cette zone souligne la stabilité électrochimique de l'or dans cette fenêtre, nécessaire pour le dépôt de l'oxyde de ruthénium hydraté compris dans la fenêtre de potentiel [0,1 ; 0,95 V] *vs.* ECS. D'après ces voltammogrammes cycliques expérimentaux, on peut calculer la surface électrochimique active propre à chaque échantillon d'or, et obtenir un facteur d'élargissement par rapport au dépôt d'or plan, support du dépôt d'or colonnaire par OAD.

Si l'on considère le paramètre de maille de l'or dans une structure cristalline cubique face centrée CFC parfaite (a = 4,08 Å), on peut calculer la densité surfacique de l'or. Nous obtenons 10^{15} atomes par cm^2. Lors de la réduction de l'oxyde d'or, ce métal passe, dans la majorité des cas, de l'état Au^{3+} à l'état

Au^0 [8], il échange donc 3 électrons. En tenant compte de la charge négative de l'électron $Q_e = |-1{,}6.10^{-19}|$ C, on peut déterminer une charge théorique du pic de réduction de l'or ($Q_{théo}$) égale à 400 µC/cm^2. L'intégration de la charge, Q_{exp}, de la réduction de la monocouche d'oxyde d'or dans 0,5 M d'acide sulfurique est exploitée pour obtenir la valeur de la surface électrochimique active réelle des substrats d'or tel que l'équation :

$$EASA = \frac{Q_{exp}}{Q_{théo}} \quad \text{(II-2)}$$

où l'EASA (pour Electrochemical Active Surface Area) est la surface électrochimique active réelle (cm²), Q_{exp} la charge expérimentale (µC) et $Q_{théo}$ la charge théorique de l'or (µC/cm²).

En considérant un échantillon d'or plan de 300 nm déposé par évaporation physique, la caractérisation électrochimique de ce substrat nous permet de calculer une charge de réduction de la monocouche d'oxyde d'or de 180,8 µC. Le rapport de cette charge expérimentale sur la charge théorique de la réduction de la monocouche d'oxyde d'or nous donne une surface électrochimiquement active réelle de 0,45 cm^2 pour un échantillon de surface géométrique de 0,1964 cm^2. Ainsi, normalisé par sa surface géométrique, nous obtenons un facteur d'élargissement, noté FE. Pour chaque échantillon de l'étude paramétrique du dépôt d'or par OAD, les résultats de facteurs d'élargissement sont rassemblés dans le tableau II.2 d'après :

$$FE = \frac{EASA}{S_{géo}} \quad \text{(II-3)}$$

avec $S_{géo}$ la surface géométrique de l'échantillon d'or (cm²).

	Facteur d'élargissement (FE) (sans unité)
Au plan	1,4
Au α = 65°	2,6
Au α = 70°	2,9
Au α = 75°	6,8
Au α = 80°	8,1
Au α = 85°	8,6

Tableau II.2: Données de Facteurs d'Elargissement des dépôts OAD fait à différents angles *α*.

Comme on le voit sur les CVs obtenus, le pic de réduction de la monocouche d'oxyde d'or est de plus en plus important suivant l'angle de dépôt. Ces caractérisations électrochimiques indiquent un accroissement du facteur d'élargissement, par rapport à la surface géométrique des substrats d'or, avec

l'augmentation de l'angle α de dépôt d'or par OAD. La surface électrochimiquement active du substrat d'or par centimètre carré est de 1,3 cm² dans le cas d'un dépôt d'or plan et une surface d'or déposé par la technique OAD avec un angle de 85° atteint un facteur d'élargissement de 8,6. Pour la suite du manuscrit, nous considèrerons le facteur d'élargissement en fonction de la surface géométrique de l'échantillon, même si les caractérisations de l'or plan ne donnent pas un FE de 1 cm^2 par cm^2.

Les images MEB nous informent sur la morphologie de l'or, et l'on remarque bien l'apparition de colonnes plus distinctes après un angle de dépôt de 75°. L'évolution de la surface électrochimiquement active calculée par électrochimie des substrats d'or est directement liée à l'apparition de ces colonnes à angle α supérieur à 75°. Ce dépôt colonnaire est responsable d'une surface presque quatre fois plus élevée qu'un substrat d'or plan.

Nous avons décidé de choisir pour la suite du projet la structure d'or déposée à 80°. Cet échantillon est optimal en termes de longueur de colonnes (170 nm) par rapport à l'épaisseur du dépôt, ainsi qu'en termes de surface électrochimiquement active et de facteur d'élargissement.

2. Influence de la rotation du substrat :

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la rotation du substrat différencie le dépôt GLAD du dépôt OAD. Elle joue un rôle dans l'inclinaison des colonnes fabriquées et permet des structures plus complexes telles que celles en zig-zag. Nous avons testé ici deux états différents : à l'arrêt (0 rpm pour round per minute), et en rotation à 10 rpm tel que schématisé sur la figure II.9.

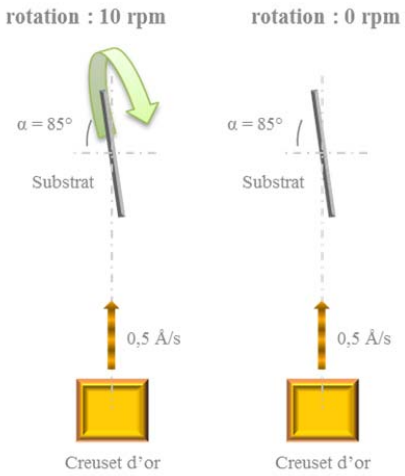


Figure II.9: Représentation schématique de la variation de la rotation du substrat.

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été menée sur ces deux échantillons afin d'évaluer leurs caractéristiques morphologiques. Comme nous pouvons le voir sur la figure II.10, les

images MEB indiquent l'influence marquée de la rotation sur la morphologie des colonnes déposées avec un angle incident de 85°.

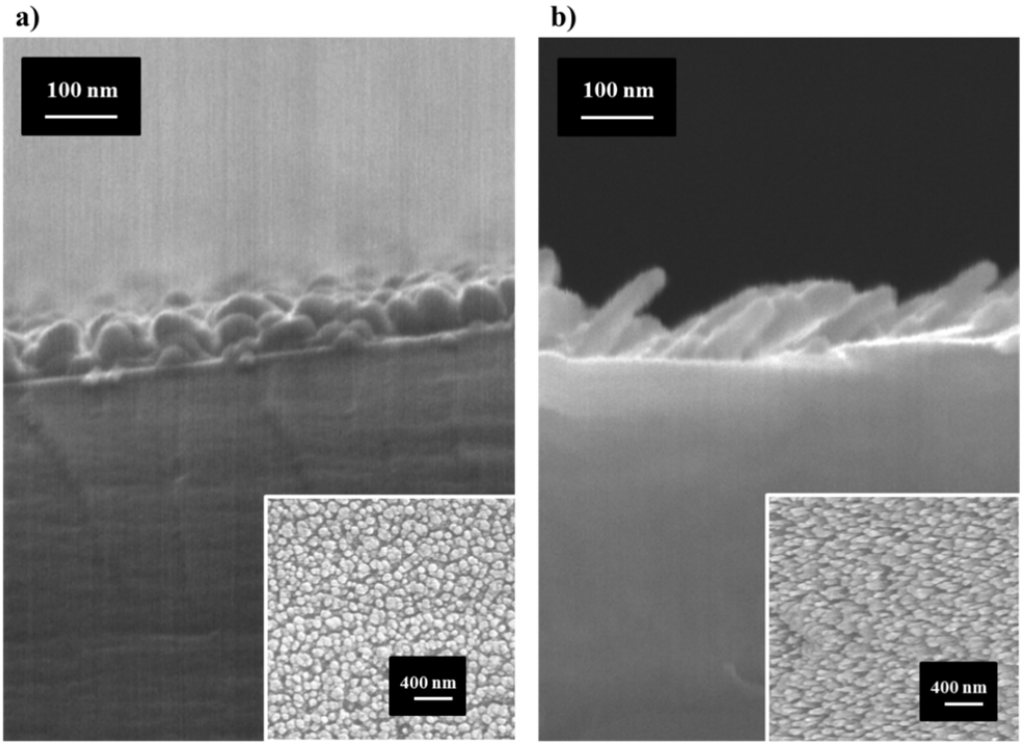


Figure II.10: Images MEB des morphologies des dépôts d'or déposés a) avec une rotation de 10 rpm et b) sans rotation.

La rotation en continu d'un échantillon de dépôt d'or par OAD induit la croissance de colonnes droites, et de plus courte dimension. A contrario, l'immobilité du substrat induit la croissance de colonnes suivant l'angle incident de dépôt, et donc une forte inclinaison des colonnes. Etant donné que le but de cette étude est d'obtenir la surface électrochimiquement active la plus importante, la rotation influençant une diminution de l'épaisseur du film, la suite des dépôts a été effectuée sans rotation.

L'étape suivante est le dépôt du matériau actif sur les collecteurs de courant d'or structurés.

III. Dépôt électrochimique RuO_x,nH_2O sur substrat d'or GLAD :

Le matériau actif, l'oxyde de ruthénium hydraté (RuO_x ;nH_20), a été électrochimiquement déposé sur le substrat d'or structuré par voltammétrie cyclique tel que décrit dans les travaux de Hu et al. [9] avec certains paramètres optimisés par la suite [10, 11]. Tel que schématisé figure II.11, l'oxyde ruthénium se dépose théoriquement sur la surface active du substrat d'or. Dans le cas d'un dépôt par voltammétrie cyclique, un régime cathodique et un régime anodique sont successivement mis à contribution lors du dépôt comme discuté dans le premier chapitre.

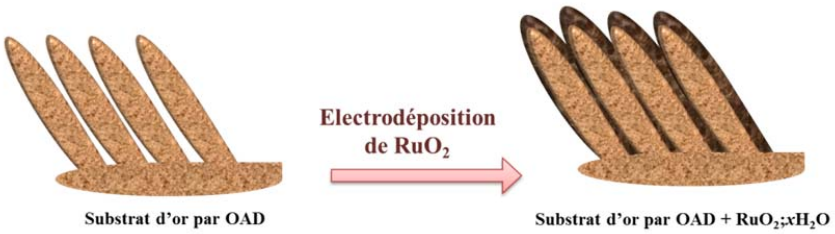


Figure II.11: Représentation schématique du dépôt électrochimique d'oxyde de ruthénium.

L'échantillon est immergé dans 250 mL de solution de chlorure de ruthénium hydraté $RuCl_3.xH_2O$ (5 mM), 10^{-1} M de chlorure de potassium KCl et 10^{-2} M d'acide chlorhydrique HCl. Le potentiel est balayé de manière cyclique de -0,3 à 0,95 V *vs.* ECS à une vitesse de 50 mV/s en configuration 3 électrodes. La vitesse de balayage influence le dépôt, et soumet plus ou moins longtemps l'électrode de travail à une tension donnée. Ainsi le temps réactionnel est écourté et la quantité de matière pouvant être déposé à chaque cycle est diminué dans le cas d'une forte vitesse de balayage. Le bain de $RuCl_3.xH_2O$ est ajusté à pH = 2,5 à l'aide d'une solution de KOH (1 M) afin d'obtenir un bon compromis entre dépôt chimique et dépôt électrochimique. Ce paramètre est considéré le plus influent quant aux propriétés finales des dépôts de RuO_x;nH_2O obtenus [12]. Ceci est dû au fait qu'il dirige les équilibres des espèces oxy-chloro-ruthéniques de manière importante, et change ainsi les mécanismes de dépôt. En effet, à pH très acide (pH < 2), le dépôt de l'oxyde de ruthénium se fait de manière prédominante par électrochimie. Pour des pH supérieurs à 2,5 la solution de $RuCl_3$,xH_2O précipite localement, et des dépôts chimiques se forment en simultanément au dépôt électrochimique. Un compromis entre dépôt chimique et dépôt électrochimique est important, car même si le dépôt chimique apporte une plus grande capacité due à sa densité, le dépôt électrochimique est contrôlable sur l'entière surface du substrat d'or contrairement au dépôt chimique qui sera principalement localisé à la surface proche de l'échantillon. Le bain de dépôt est sous légère agitation afin de veiller à l'homogénéité de la solution et à l'apport de nouvelles espèces électroactives à la surface de l'électrode de travail. La température du bain est maintenue constante à 50°C. Ce paramètre influence les équilibres électrochimiques, conformément à la loi de Nernst : plus la température est élevée, plus la cinétique de conversion des espèces ruthéniques en solution est rapide. Les concentrations des espèces en solution jouent également un rôle important dans la cinétique de la réaction.

Au cours du dépôt, sur la branche anodique, un pic d'oxydation est observé à environ +400 mV *vs.* ECS tandis que sur la branche cathodique un pic de réduction est observé aux alentours de +100 mV *vs.* ECS. La formation d'espèces Ru^{IV} étant dominante, un dépôt $RuO_x.nH_2O$ est observé après un certain nombre de cycles (Figure II.12).

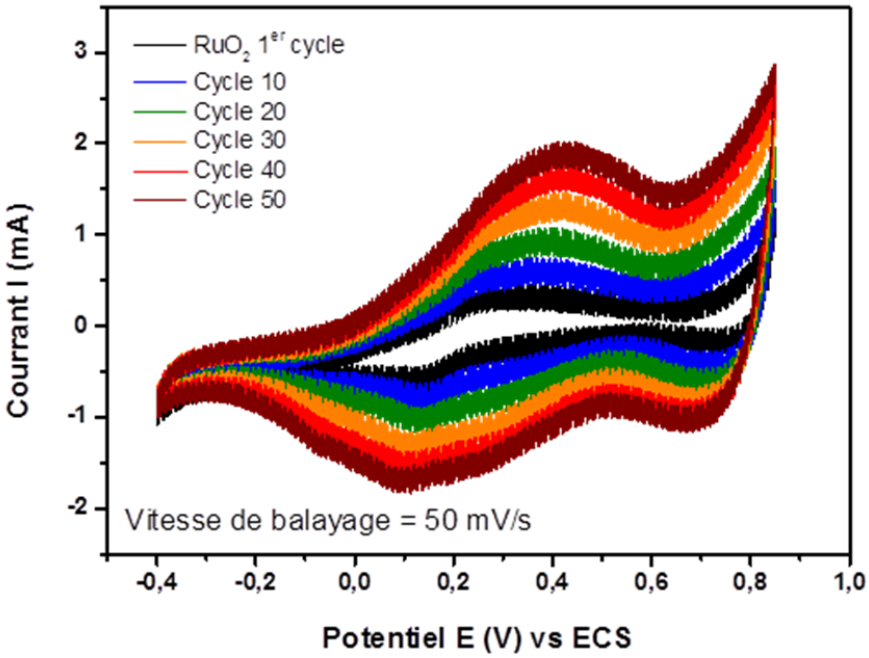


Figure II.12: Caractérisation par voltammétrie cyclique du dépôt d'oxyde de ruthénium à une vitesse de balayage de 50 mV/s, à plusieurs cycles de dépôts (1, 10, 20, 30, 40 et 50 cycles).

Le nombre de cycles de dépôt de RuO_x est variable selon la morphologie du substrat en présence. Un nombre de cycles croissant amplifie de manière non linéaire [13] les phénomènes qui se déroulent lors d'un cycle. Ceux-ci sont souvent associés à une masse de matière déposée. L'oxyde de ruthénium se dépose en couche et arrive à saturation rapidement sur film mince, ce qui entraine un arrachement du dépôt à terme. Après dépôt électrochimique de RuO_x, l'électrode est recuite sous air à 150°C pendant une heure, afin d'assurer le rapport optimal d'hydratation du dépôt d'oxyde de ruthénium ainsi qu'une meilleure stabilité mécanique.

Comme il a été expliqué en début de chapitre, les électrodes à base de RuO_x,nH_2O déposées sur or plan sont très vite limitées en épaisseur. En effet, la stabilité mécanique de l'oxyde de ruthénium est fragile, et le nombre de cycles de dépôt atteint très vite un plateau. L'augmentation des cycles de dépôt entraine l'absence de stabilité mécanique. Par conséquent, la capacité résultante de ces systèmes est appauvrie et les performances plafonnent. A des fins de comparaison, des dépôts électrochimiques de RuO_x,nH_2O de 50 cycles ont été effectués à 50 mV/s sur des substrats d'or plan et des substrats d'or structurés par OAD.

Les deux échantillons ont été caractérisés par électrochimie et par microscopie électronique à balayage afin d'en savoir plus sur le comportement capacitif de l'électrode ainsi que la morphologie résultante. Les caractérisations se font toujours dans l'esprit de débuter par les techniques altérant le moins possible les dépôts et de terminer avec celles qui pourraient les endommager.

1. Caractérisation électrochimique :

Les deux échantillons, substrat d'or par OAD et substrat d'or plan, avec dépôt de ruthénium, ont été respectivement caractérisés électrochimiquement par voltammétrie cyclique dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M. A vitesse de balayage égale à 50 mV/s et dans une fenêtre de potentiel allant de 0,1 à 0,95 V *vs.* ECS, deux tracés quasiment rectangulaires ont été obtenus (figure II.13). Ces signaux indiquent deux couples électrochimiques, l'un centré autour d'environ 300 mV et l'autre à 900 mV *vs.* ECS. Les deux moitiés de chacun des voltammogrammes ont des réflexions par rapport à l'axe des abscisses très proches l'une de l'autre.

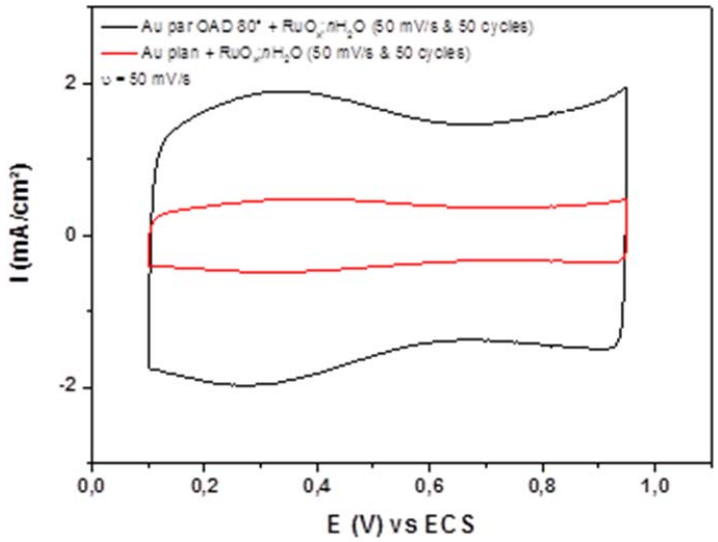


Figure II.13 : Caractérisation par voltammétrie cyclique des deux électrodes à base d'oxyde de ruthénium dans le cas d'un substrat d'or plan (tracé rouge) et d'un substrat d'or structuré par OAD (tracé noir).

La capacité d'une électrode peut être calculée en intégrant la décharge, lors du balayage cathodique selon l'équation :

$$C = \frac{Q}{(v \times \Delta V \times S)} \qquad \text{(III-1)}$$

avec C la capacité de l'électrode en F/cm^2, Q l'intégrale de la décharge en A.V, υ la vitesse de balayage en V/s, ΔV la fenêtre de potentiel (0,85 V) et S la surface géométrique (cm^2).

Des voltammogrammes de caractérisation de formes rectangulaires, symétriques et présentant des réponses en courant stables en fonction du potentiel tels que ceux-ci (figure II.13) nous indiquent la présence de $RuO_x;nH_2O$. Dans les mêmes conditions de dépôt pour les deux échantillons, après caractérisation électrochimique, nous constatons une capacité globalement plus importante pour les électrodes avec substrat d'or déposé par OAD (courbe noir en figure II.13), plutôt que les électrodes de

film d'or en couche mince (courbe rouge en figure II.13). Cependant nous avons seulement pu estimer un ordre de grandeur pour la capacité des électrodes. Nous obtenons aux alentours de 100 mF/cm^2 pour l'électrode de RuO_x,nH_2O sur or déposé par OAD et une moyenne de 50 mF/cm^2 pour l'électrode de RuO_x,nH_2O sur film d'or. En effet, il a été observé au cours des expérimentations qu'il était difficile d'obtenir une reproductibilité des valeurs de capacité pour les électrodes fabriquées. Afin de comprendre cette non-reproductibilité, la morphologie a été caractérisée par MEB.

2. Caractérisation morphologique

La caractérisation des échantillons par images MEB nous a permis d'approfondir cette étude sur les électrodes à base d'oxyde de ruthénium sur substrat d'or déposé par OAD. Dans le cas de l'échantillon de RuO_x déposé sur or plan, on observe bien la présence de particules de matériau actif déposées de manière non homogène sur le substrat (Figure II.14a). Les images MEB de l'échantillon de RuO_x déposé sur or structuré présentent dans tous les cas un décrochement de la couche de matériau actif comme on peut le voir figure II.14b). La morphologie rugueuse de l'or structuré est visible sous la couche de ruthénium et on note bien une différence d'épaisseur de ces deux couches.

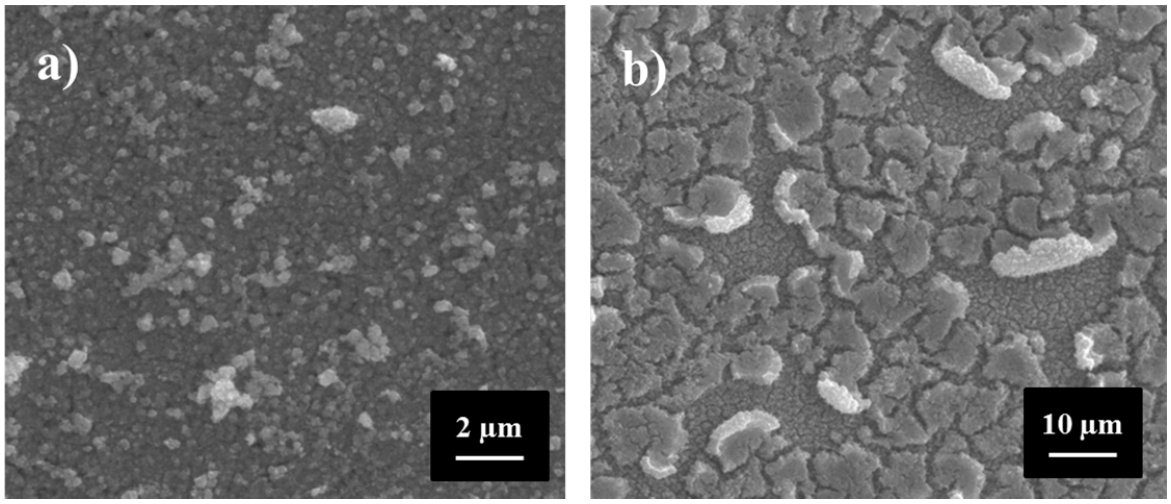


Figure II.14: Images MEB des dépôts de ruthénium sur a) les substrats d'or plan b) et d'or structuré par OAD.

Ainsi vu les morphologies de ces électrodes, les caractérisations électrochimiques prennent une autre dimension. La difficulté de reproductibilité des résultats peut être expliquée par le fait que le dépôt de RuO_x;nH_2O, d'une épaisseur d'environ 0,5 µm (pour 50 cycles) n'adhère pas au substrat, épais de quelques nanomètres (150 nm environ). Cette épaisseur importante d'oxyde de ruthénium par rapport au substrat, que ce soit sur substrat d'or ou substrat d'or déposé par OAD, provoque une perte de tenue mécanique et ainsi le décrochement du dépôt. Avec cette technique, nous sommes donc ainsi limités en nombre de cycles et en capacité.

Dans le but de s'affranchir de ces problèmes de tenue mécanique et de la fabrication en deux étapes de dépôts, un autre volet intéressant de la technique OAD sur film mince d'or sera abordé dans la partie suivante. Cela consiste en un dépôt direct de ruthénium métallique par OAD, suivi d'une oxydation électrochimique.

IV. Dépôt de ruthénium métallique par la technique OAD :

Suite à l'étude paramétrique effectuée sur les échantillons d'or, nous avons pu voir que l'oxyde de ruthénium électrodéposé n'est pas compatible avec cette morphologie. L'alternative qui a pu être proposée dans le cadre de ce projet a été de déposer le ruthénium métallique directement par OAD dans le but d'obtenir une structure colonnaire de ruthénium. Comme montré en figure II.15, l'étape cruciale de ce volet consiste en l'oxydation électrochimique du ruthénium afin de concéder à l'électrode un comportement capacitif.



Figure II.15 : Représentation schématique de l'oxydation du ruthénium métallique après dépôt par OAD.

On trouve dans la littérature quelques études de dépôt direct de ruthénium par OAD, mais pas dans le domaine des supercondensateurs. Certains travaux rapportent des structures colonnaires du ruthénium dans l'étude de l'hydrophilie des métaux [14, 15].

Dans les mêmes conditions que le dépôt d'or par OAD précédemment étudié (Figure II.16), le ruthénium métallique a été placé dans un creuset, puis évaporé à un angle incident de 80° sur un substrat de film mince d'or, sans rugosification préalable, mais après une fine couche de dépôt de chrome comme couche d'accroche.

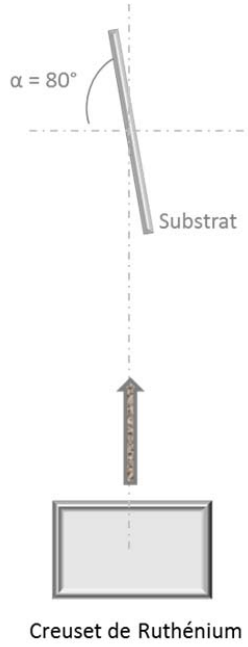


Figure II.16: Représentation schématique du montage de dépôt de ruthénium métallique par OAD avec un angle d'incidence de 80°.

A un taux de 0,5 Å/s, un dépôt de 300 nm de ruthénium a été effectué, il a ensuite été caractérisé uniquement par microscope électronique à balayage, car la caractérisation électrochimique du ruthénium dans l'acide sulfurique amorce un début d'oxydation du métal.

1. Caractérisation morphologique du dépôt

Les images obtenues au MEB en coupe et en surface ont été rassemblées figure II.17. La structure colonnaire de ruthénium est nettement identifiable comme dans le cas du dépôt d'or. Nous pouvons conclure que les paramètres de dépôt optimisés pour l'or sont valables et reproductifs pour le ruthénium.

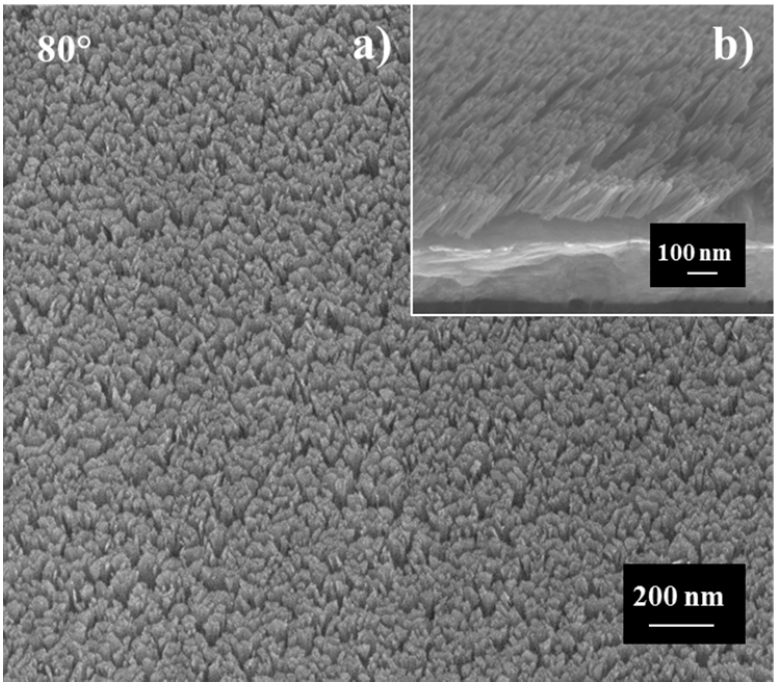


Figure II.17: Image par microscopie électronique à balayage de la structure de ruthénium déposé par OAD a) en surface, et b) en coupe.

Cependant, nous obtenons des colonnes distinctes de densité plus importantes, augmentant ainsi la surface électrochimiquement active de l'électrode, et de dimensions sensiblement différentes. Les colonnes de ruthénium apparaissent plus fine que celles d'or (d_{Ru} = 10 nm et d_{Au} = 54 nm) pour des longueurs et inclinaisons quasiment similaires.

2. Oxydation électrochimique du ruthénium

De par la densité de colonnes plus importante, la surface électrochimiquement active l'est également et par extension la surface électrochimiquement active de l'oxyde de ruthénium après oxydation. Ce dernier volet de la technique OAD constitue une nouveauté dans ce domaine, car le ruthénium n'est pas communément déposé par évaporation dans le domaine du stockage de l'énergie. Aussi, on rencontre de manière récurrente dans la littérature, des dépôts de ruthénium métal, suivi d'une étape d'oxydation thermiquement, mais plus rarement électrochimiquement [16, 17].

La recette de l'oxydation électrochimique du ruthénium a été établie par Conway [18] et consiste en un balayage lent en potentiel sur une plage de [-0,3 ;1,1 V] *vs*. ECS au-delà du potentiel réversible de l'hydrogène dans une solution d'acide sulfurique concentrée à 1 M. Comme on peut le voir en figure II.18 dans les premiers cycles, la formation d'une monocouche d'oxyde et sa réduction ont lieu, mais à 10 mV/s et en cyclage continu, la couche d'oxyde croît progressivement étant donné qu'elle n'est pas réduie en Ru métal à -0,3 V *vs.* ECS comme c'était le cas de la monocouche.

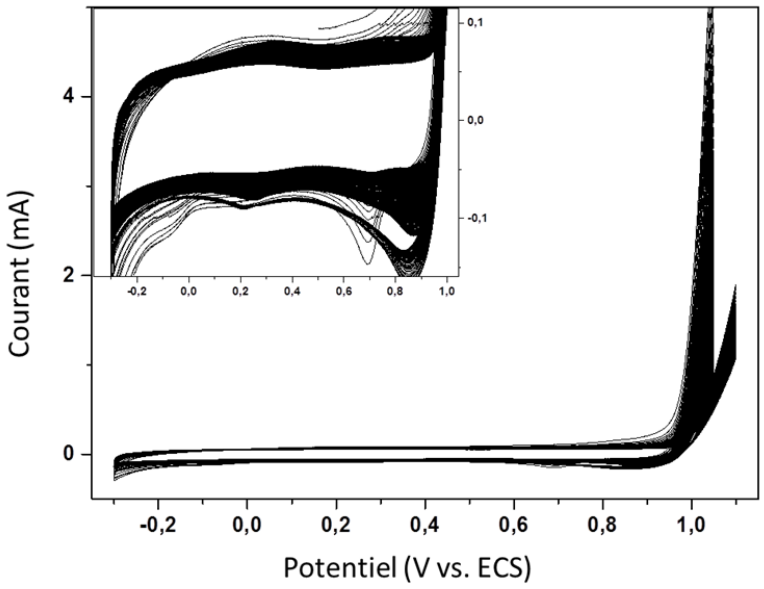


Figure II.18: Voltammétrie cyclique a) de l'oxydation de ruthénium métallique et b) caractérisation électrochimique de l'oxyde de ruthénium.

Au-delà de 300 cycles, à faible vitesse de balayage, le substrat est caractérisé par voltammétrie cyclique dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M. En figure II.19, on compare les CV du ruthénium métallique déposé par OAD avec ce même dépôt après oxydation électrochimique de 300 cycles à 10 mV/s. A une vitesse de balayage de 50 mV/s, les deux signaux ont une signature électrochimique différente, bien que résistif, le ruthénium oxydé présente un comportement capacitif.

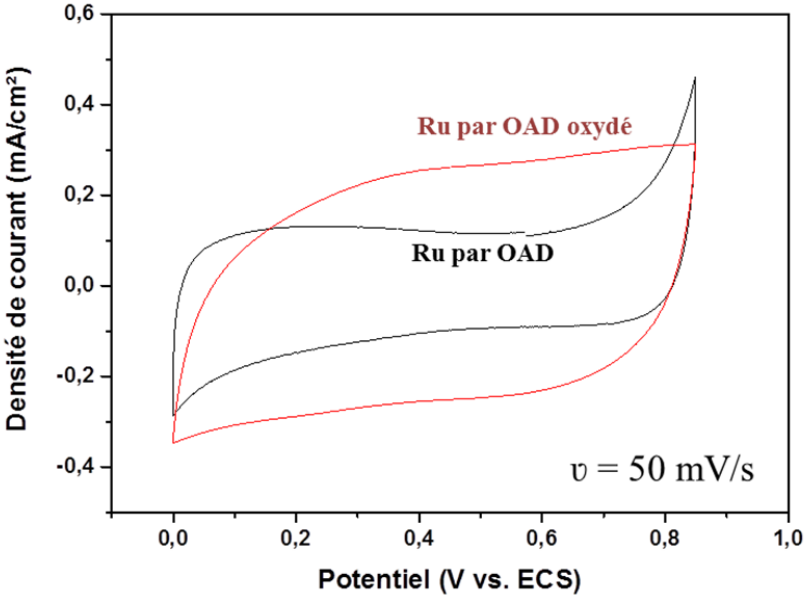


Figure II.19: Voltammogrammes cycliques du ruthénium métal déposé par OAD avant (courbe noir) et après oxydation électrochimique (courbe rouge).

Un voltammogramme cyclique du même échantillon de ruthénium oxydé est tracé à 5 mV/s en figure II.20, où l'on observe un comportement pseudo-capacitif. Le signal est rectangulaire, marqué par les ondulations caractéristiques du changement d'état d'oxydation réversible du ruthénium. Cette caractérisation électrochimique nous permet de calculer une capacité d'électrode de 6 mF/cm^2.

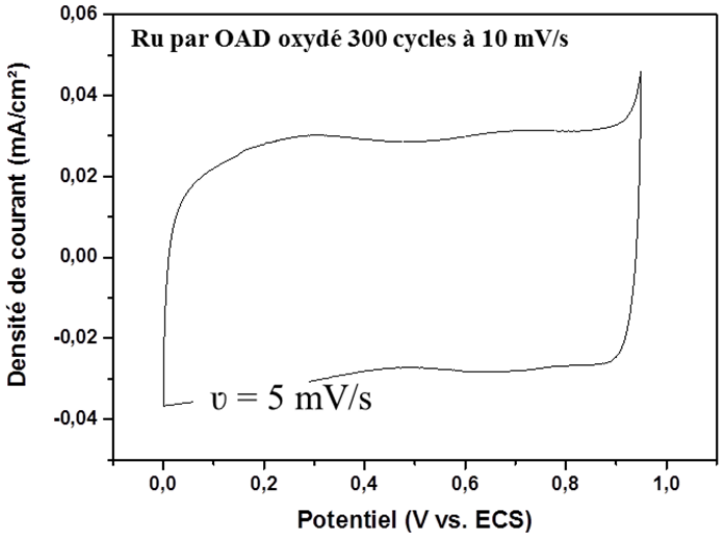
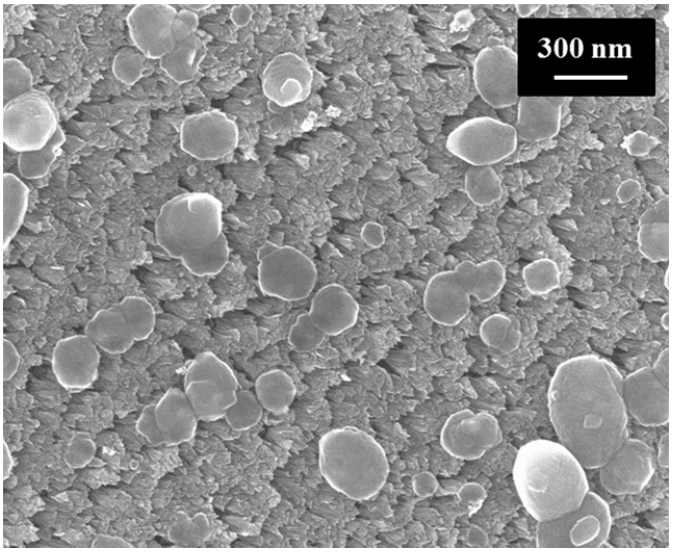


Figure II.20 : Voltammogramme cyclique à 5 mV/s du ruthénium oxydé déposé par OAD.

Nous avons caractérisé l'électrode par microscope électronique à balayage et observé une morphologie non homogène. A fort grossissement la structure colonnaire du ruthénium est encore observable et partiellement recouverte par des particules qui semblent être de l'oxyde de ruthénium (figure II.21).



FigureII.21: Image MEB de la structure oxydée du ruthénium.

En figure II.22 a), quand on regarde la surface dans son ensemble, on remarque bien des zones plus claires et d'autres plus sombres. L'oxydation du ruthénium s'est faite de manière hétérogène sur l'électrode. Trois zones différentes sont observées sur l'électrode : la zone bleue correspond aux zones les plus sombres, qui sont en fait la structure colonnaire de ruthénium encore visible avec la présence quelques particules d'oxyde de ruthénium (figure II.22b). La zone verte est la zone la plus claire du substrat et correspond à l'image visible en figure II.22c), à savoir une surface entièrement couverte de particules d'oxyde ruthénium. Enfin, la zone orange, en figure II.22d) est la transition entre les deux zones, remplie d'amas de particules d'oxyde de ruthénium.

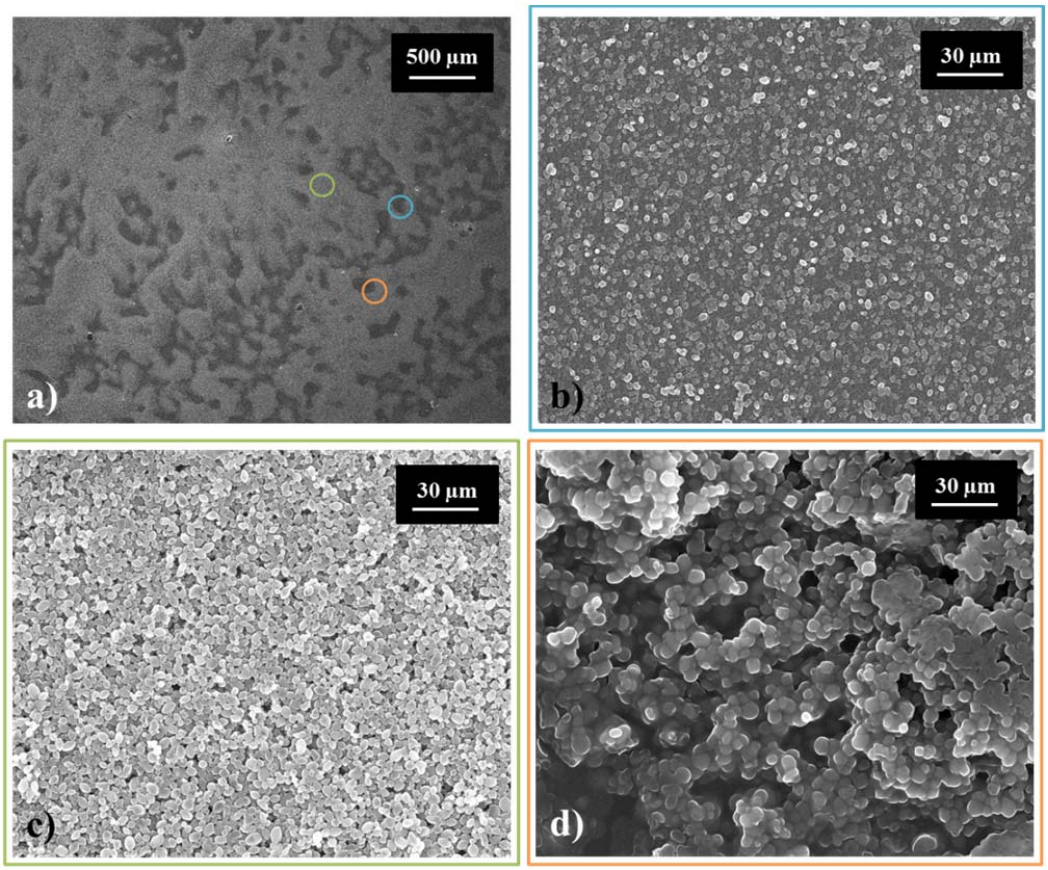


Figure II.22: a) image de la surface de l'électrode avec 3 zones différentes: b) les zones sombres, c) les zones claires et d) les zones de transition entre les deux.

Vu ces résultats il semblerait que l'oxydation nous permette d'obtenir un comportement pseudo capacitif de notre électrode à base de ruthénium structuré. Cependant, l'oxydation ne se fait pas de manière homogène et n'augmente pas considérablement la capacité du matériau actif. Cette voie d'oxydation de ruthénium métallique est encourageante mais demande encore des optimisations et un nouveau développement du protocole.

V. Conclusions

Ce second chapitre nous a ouvert deux voies à exploiter dans l'optimisation des dispositifs à base d'oxyde de ruthénium.

En effet, suite à ces résultats concernant les dépôts d'or par OAD, nous constatons une augmentation de la capacité de l'électrode de RuO_x associé à un substrat structuré. Cependant cette faible épaisseur de structure d'or permet un dépôt d'oxyde de ruthénium limité à 50 cycles avant le décrochement de celui-ci. Nous avons donc focalisé notre intérêt sur la structuration de substrat d'or en trois dimensions qui serait compatible avec l'oxyde de ruthénium, en termes de pénétration et d'augmentation de cycles de dépôt en conservant la stabilité mécanique de la structure. En utilisant la même technique de dépôt, une autre étude a été menée sur l'accroissement de la surface active du substrat d'électrode en utilisant le co-dépôt d'un alliage or / cuivre. La méthode d'électrodéposition d'or utilisant la texturation dynamique par bulles d'hydrogène est présentée dans le chapitre quatre.

Le dernier volet considéré dans cette partie concerne l'oxydation du ruthénium préalablement structuré à l'état métallique Ru^0. Afin de valider dans un premier temps les performances exploitables d'une oxydation électrochimique du ruthénium pour son utilisation dans des micro-dispositifs, nous avons mis en place un protocole de fabrication faisant intervenir la photolithographie. Ces dispositifs de type nanométrique à base de ruthénium oxydé seront présentés dans la partie suivante.

VI. Références

[1] M. M. Hawkeye, R. Joseph, J. C. Sit, and M. J. Brett, "Coupled defects in one-dimensional photonic crystal films fabricated with glancing angle deposition," *Opt. Express*, vol. 18, no. 12, pp. 13220–13226, 2010.

[2] M. T. Taschuk, M. M. Hawkeye, and M. J. Brett, "Chapter 13 - Glancing Angle Deposition A2 - Martin, Peter M.," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 621–678.

[3] J. Takadoum, N. Martin, K. Robbie, and L. Carpentier, "Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces (Traité MIM, série Physique et mécanique des surfaces)."

[4] M. M. Hawkeye and M. J. Brett, "Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 25, no. 5, pp. 1317–1335, Sep. 2007.

[5] J. Nieuwenhuizen and H. Haanstra, "Microfractography of thin films," 1966.

[6] A. C. van Popta, J. C. Sit, and M. J. Brett, "Optical properties of porous helical thin films and the effects of post-deposition annealing," 2004, p. 198.

[7] N. O. Young and J. Kowal, "Optically Active Fluorite Films," *Nature*, vol. 183, no. 4654, pp. 104–105, Jan. 1959.

[8] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, A. Hamelin, and L. Stoicoviciu, "Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces," *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 8, pp. 1051–1061, août 1986.

[9] C.-C. Hu and Y.-H. Huang, "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 7, pp. 2465–2471, 1999.

[10] T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, and D. Pech, "High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 20, p. 7170, 2014.

[11] K. Armstrong, "L'électrodéposition d'oxyde de ruthénium sur des substrats interdigités pour le microstockage d'énergie.," masters, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, 2014.

[12] C.-C. Hu and K.-H. Chang, "Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursor transformation," *J. Power Sources*, vol. 112, no. 2, pp. 401–409, Nov. 2002.

[13] C.-C. Hu and Y.-H. Huang, "Effects of preparation variables on the deposition rate and physicochemical properties of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors," *ResearchGate*, vol. 46, no. 22, pp. 3431–3444, Aug. 2001.

[14] D.-X. Ye, T.-M. Lu, and T. Karabacak, "Influence of Nanotips on the Hydrophilicity of Metallic Nanorod Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 25, Jun. 2008.

[15] P. Morrow, F. Tang, T. Karabacak, P. I. Wang, D. X. Ye, G. C. Wang and T. M. Lu, "Texture of Ru columns grown by oblique angle sputter deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 24, no. 2, pp. 235–245, Mar. 2006.

[16] R. Coloma Ribera, R. W. E. van de Kruijs, S. Kokke, E. Zoethout, A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, "Surface and sub-surface thermal oxidation of thin ruthenium films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 131601, Sep. 2014.

[17] R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa, and L. Lin, "Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 30, pp. 15568–15575, 2015.

[18] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.

Chapitre 3 : Réalisation de nano-supercondensateurs à base de ruthénium oxydé

Dans ce projet de thèse nous nous focalisons sur la structuration des collecteurs de courant d'or, mais également sur la réalisation de micro-supercondensateurs à base de RuO_x,nH_2O. Dans le but de miniaturiser l'empreinte surfacique du dispositif, ce chapitre est dédié à la fabrication de nano-supercondensateurs, c'est-à-dire de condensateurs électrochimiques à l'échelle nanométrique, en configuration planaire. Nous avons utilisé les procédés de fabrication et l'oxydation électrochimique du ruthénium pour la conception d'un dispositif d'une dimension de 25 μm^2 avec un espacement inter-électrodes sub-micrométrique. Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, nous avons mis en place un protocole pour oxyder le ruthénium métallique en oxyde de ruthénium par voie électrochimique. Nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un dispositif miniaturisé utilisant cette technologie sur un dépôt de ruthénium métallique.

I. Procédés de micro-fabrication

La réalisation du dispositif s'effectue en plusieurs étapes à partir d'une plaquette de silicium, appelé wafer. Les premières étapes de la conception du nano-supercondensateur mettent en jeu la micro-fabrication par le biais de la photolithographie.

1. Etapes de photolithographie

Un masque en verre et chrome a été conçu pour la réalisation de quatre dispositifs par wafer. Comme expliqué dans le chapitre 1, partie V, la photolithographie est basée sur le principe de masquage sélectif de résines photosensibles. La figure III.1 représente le dessin du micro-dispositif édité sur CléWin (logiciel pour la conception de masque servant à la lithographie). On peut voir la taille totale du dispositif et les zooms indiquant la zone active du nano-supercondensateur, d'une surface géométrique de 25 μm^2.

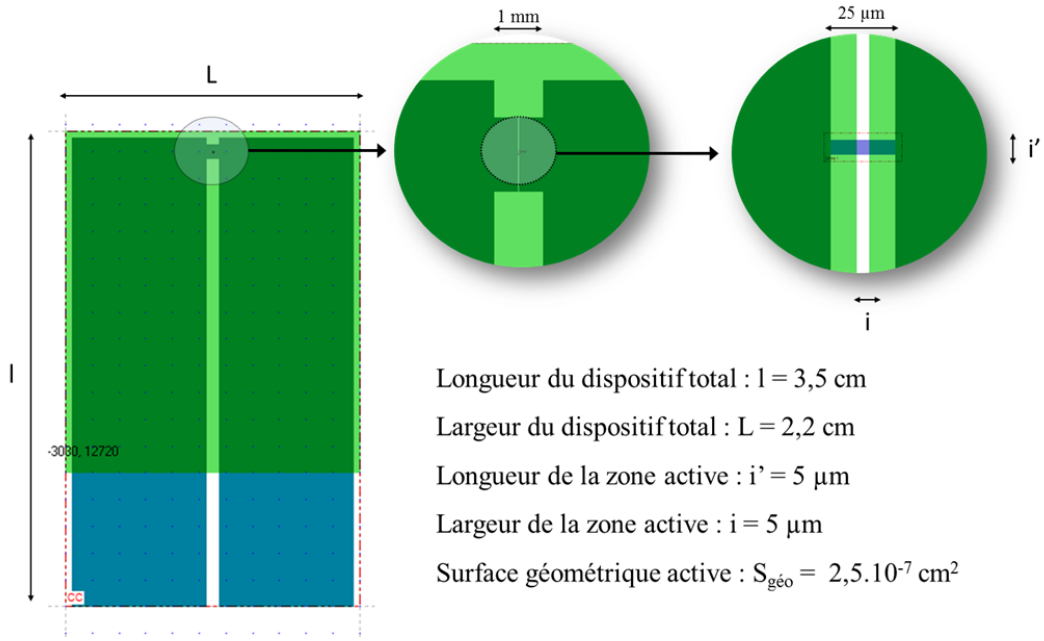


Figure III.1: Représentation schématique et spécification du dispositif nanométrique.

Concernant la conception des dessins du nano-supercondensateur, il est constitué de deux motifs métalliques macroscopiques pour la prise de contact, reliés à une zone active de 25 µm^2. La couche verte qui apparait sur le dispositif est une fine couche de résine photosensible SU8 de 10 µm d'épaisseur, permettant la passivation des prises de contact métalliques et la définition de la zone active en contact avec l'électrolyte.

Nous avons testé pour ce dispositif trois protocoles de fabrication différents afin d'optimiser les procédés et opter pour le dépôt le plus fiable.

2. Protocoles mis en œuvre

Les substrats utilisés ont été élaborés par les techniques conventionnelles de photolithographie sur des wafers 4 pouces Si/SiO_2 préalablement traitées par un plasma O_2, une déshydratation à 150 °C, et un dépôt d'héxaméthyldisilazane (HMDS) qui est un promoteur d'adhérence avant le dépôt de résine.

i. Protocole n°1 : double lift-off

Ce premier protocole s'appuie sur le procédé du "double lift-off". Une couche de résine photosensible négative (nLOF), épaisse de 2,5 µm, est déposée sur le wafer par enduction centrifuge. A la suite d'un recuit, la résine est insolée suivant un premier niveau de photolithographie à l'aide d'un masque dénommé L1 :

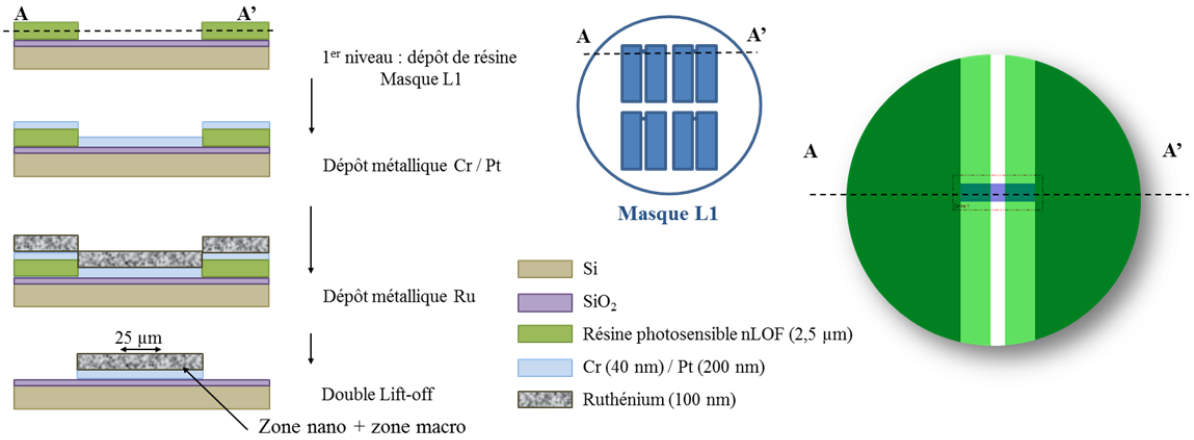


Figure III.2: Etapes de photolithographie nécessaires à la réalisation du dispositif selon le double lift-off.

A l'étape de la révélation de la résine dans un bain chimique, les zones non exposées aux rayonnements ultraviolets sont sélectivement dissoutes. On effectue ensuite une métallisation de Cr (40 nm) / Pt (200 nm) par dépôt physique en phase vapeur sur le wafer entier. Le métal se dépose alors sur le Si/SiO_2 selon le dessin du dispositif, avec une couche de chrome servant comme couche d'accroche entre le platine et le SiO_2.

Le wafer est ensuite envoyé à l'institut Jean Lamour à l'Université de Lorraine pour effectuer un dépôt de ruthénium métallique de 100 nm sur le wafer complet. Le dépôt physique en phase vapeur est effectué à une pression de 1 Pa, sans chauffage intentionnel, mais peut atteindre une température de 50 °C lors du dépôt.

L'étape du double lift-off est ensuite effectuée sur le wafer. Celle-ci consiste en un retrait de la résine nLOF par immersion du wafer dans un bain d'acétone. On parle ici de double lift-off car il permet le retrait de la résine après deux dépôts métalliques successifs. Celui-ci peut-être plus compliqué que le lift-off classique du fait de l'épaisseur métallique recouvrant la résine, plus importante que dans le cas d'un seul dépôt. Ainsi, l'accès à la résine par le solvant est plus long et parfois plus difficile, voire impossible. Dans notre cas, on observe des zones métalliques bien définies et un retrait impeccable de la résine nLOF. A l'issue des procédés, le dispositif sur le wafer est entièrement recouvert de Pt (200 nm) / Ru (100 nm).

ii. Protocole n°2 : lift-off en deux temps

Le deuxième protocole que nous avons effectué est similaire au premier, à la différence que celui-ci s'effectue sur deux niveaux de photolithographie. Un premier dépôt de résine nLOF est effectué dans les mêmes conditions suivant le masque L1, permettant la sélectivité de tout le dispositif à l'insolation ultraviolet. Une fois la résine révélée, une métallisation Cr (40 nm) / Pt (200 nm) est effectuée, suivie du premier lift-off de la résine nLOF.

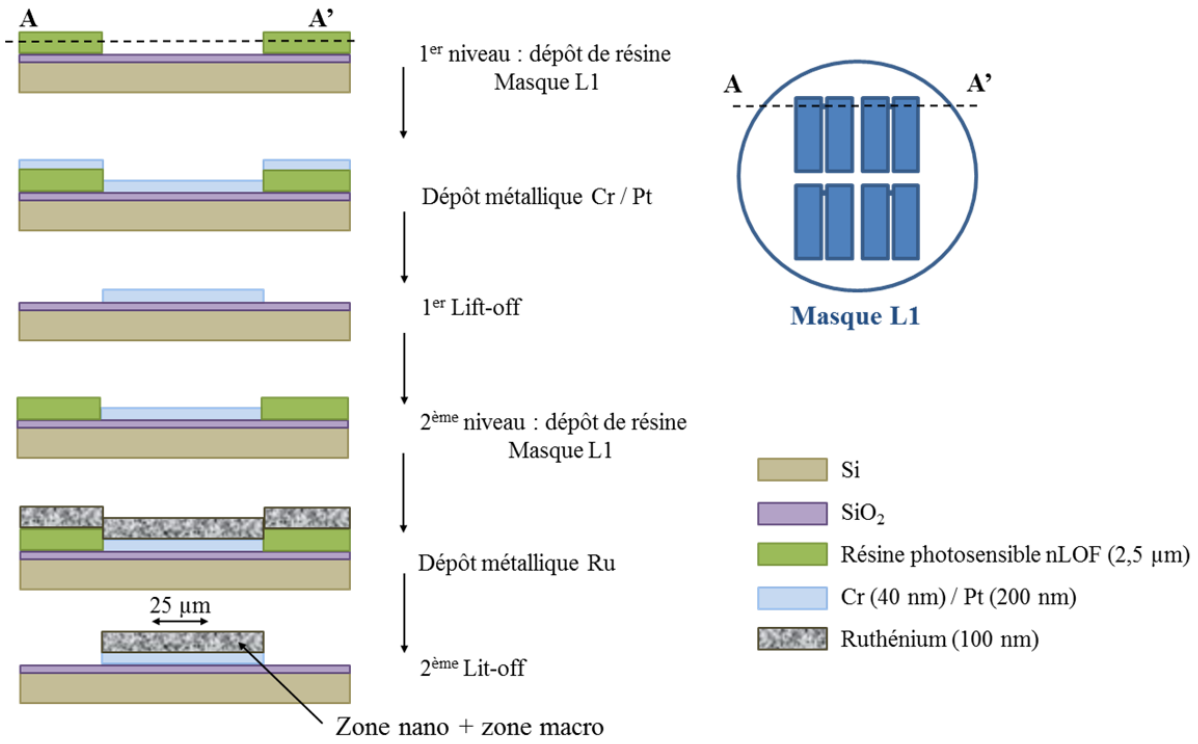


Figure III.3: Etapes de photolithographies nécessaires à la réalisation du dispositif utilisant un lift-off en deux temps.

L'immersion dans un bain d'acétone permet le retrait de la résine recouverte du métal conservant uniquement les zones métalliques du dispositif. Comme schématisé sur la figure III.3, un deuxième niveau de photolithographie est effectué, consistant en un autre dépôt de résine photosensible nLOF à l'aide du même masque L1. On peut voir ce dépôt de résine après métallisation en figure III.4 sur une image réalisée au microscope électronique.

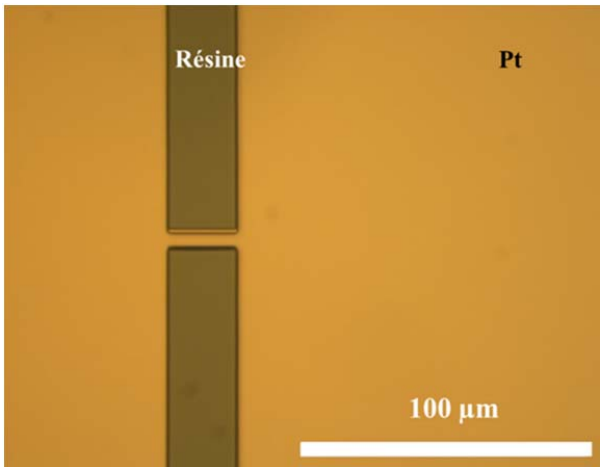


Figure III.4: Image au microscope de la résine du deuxième niveau de photolithographie

Cette deuxième protection sélective permet à l'équipe de l'Institut Jean Lamour de procéder au dépôt métallique de ruthénium (100 nm) sur la couche de platine dans les mêmes conditions. Le dispositif résultant de ce protocole est identique à celui fabriqué selon le premier protocole, et nous permet de valider deux protocoles différents. Le lift-off direct effectué en deux niveaux de photolithographie est effectivement contraignant car il nécessite un alignement précis du motif déjà réalisé sur le wafer avec le motif du masque pour le second lift-off. A cette résolution (motif de 5 µm x 25 µm), l'alignement du masque est une étape très délicate. Le dispositif résultant sur le wafer est entièrement recouvert de Pt (200 nm) / Ru (100 nm).

iii. Protocole n° 3 : lift-off en deux temps

Pour le dernier protocole, nous avons voulu tester l'absence d'une couche de platine sous la couche de ruthénium métal. Nous avons pour cela procédé à deux lift-off comme lors du second protocole, mais selon deux masques différents. Lors du premier niveau de photolithographie, le dépôt de résine nLOF se fait selon le masque L2, qui présente une absence de chrome dans la zone active du dispositif comme indiqué en figure III.5, afin d'avoir une couche de platine seulement sur les prises de contact et pas dans la zone active de 5 µm x 25 µm. Comme dans les deux protocoles précédents, on effectue un dépôt métallique Cr (40 nm) / Pt (200 nm) après révélation de la résine photosensible nLOF.

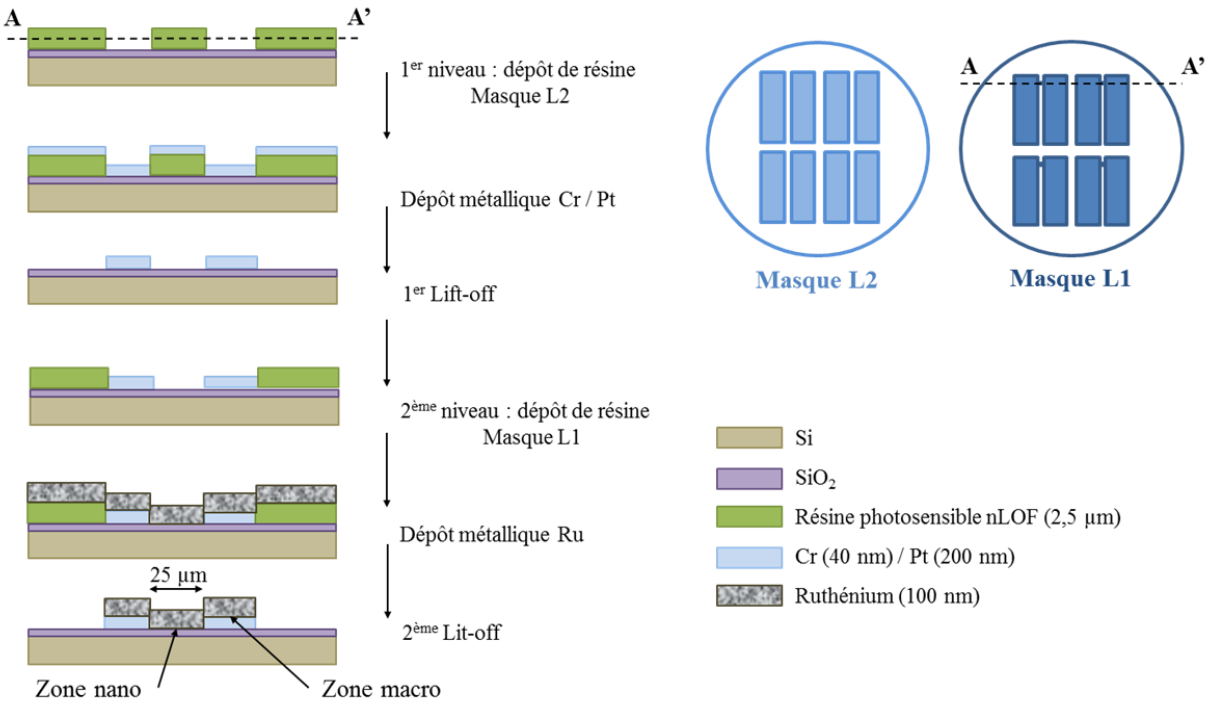


Figure III.5: Etapes de photolithographies nécessaires à la réalisation du dispositif avec un lift-off en deux temps utilisant deux masques différents.

Ainsi, à l'issue de la métallisation, on effectue le lift-off dans un bain d'acétone de la résine recouverte de platine. La réalisation du deuxième niveau de photolithographie se fait selon le masque L1 où la zone active est accessible au dépôt de ruthénium après révélation de la résine nLOF. Comme on le voit en figure III.6, la zone active n'est pas recouverte de platine, et l'image au microscope électronique montre bien l'alignement effectué avec le masque L1 lors du deuxième niveau de photolithographie. Le dépôt de ruthénium métallique est effectué dans les mêmes conditions que précédemment pour une épaisseur de 100 nm. Le dispositif résultant est donc uniquement recouvert d'une bicouche Pt (200 nm) /Ru (100 nm) sur les prises de contact macroscopiques.

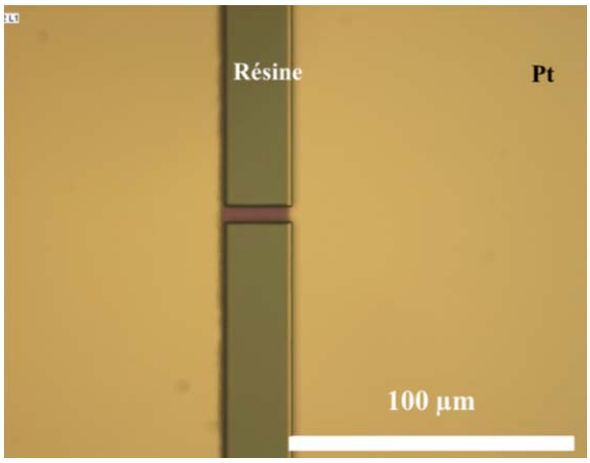


Figure III.6 : Image au microscope électronique du deuxième niveau de photolithographie

Une fois la micro-fabrication des dispositifs achevée sur les wafers, nous avons effectué les dernières étapes nécessaires à la conception des nano-supercondensateurs. Dans la partie suivante, nous nous sommes focalisés 1) sur la gravure du Ru afin de définir deux électrodes dans la zone active, 2) sur le dépôt d'une couche fine de passivation des zones non actives et 3) sur la transformation du ruthénium métallique en matériau pseudo-capacitif.

II. Conception du nano-supercondensateur

1. Réalisation de l'interespace du supercondensateur

Présentement, la zone active du dispositif est représentée par un rectangle de 5 µm x 25 µm, et l'étape suivante nécessite la séparation de deux électrodes et ainsi la création de l'interespace jouant le rôle d'isolant électronique physique au sein d'un supercondensateur en configuration planaire. La première option à laquelle nous avons pensé pour réaliser cette séparation physique était la photolithographie, mais d'importantes difficultés concernant le patterning à la nano-échelle ont été rencontrées dans les travaux précédents effectués au LAAS [1]. Nous avons donc décidé pour ce projet de privilégier une seconde voie, la gravure ionique par FIB (en anglais pour *Focused Ion Beam*) comme schématisé en figure III.7.

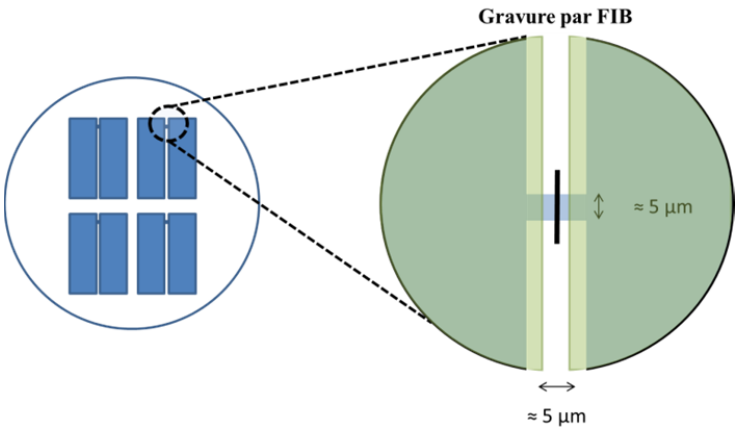


Figure III.7: Représentation schématique de la gravure ionique effectuée par FIB au centre du dispositif pour la séparation physique des deux électrodes.

Le FIB est souvent couplé à un microscope électronique à balayage, et comme son nom l'indique, focalise un faisceau d'ion, généralement du gallium, pour pulvériser les atomes présents à la surface des échantillons. Des gravures très précises sont ainsi effectuées à l'échelle micrométrique ou nanométrique. En collaboration avec l'équipe TEAM du LAAS, nous avons effectué des essais préliminaires de gravure ionique sur une surface de ruthénium, comme on peut le voir en figure III.8 et III.9, où les paramètres tels que la taille, la profondeur et l'épaisseur de la gravure ont été optimisées.

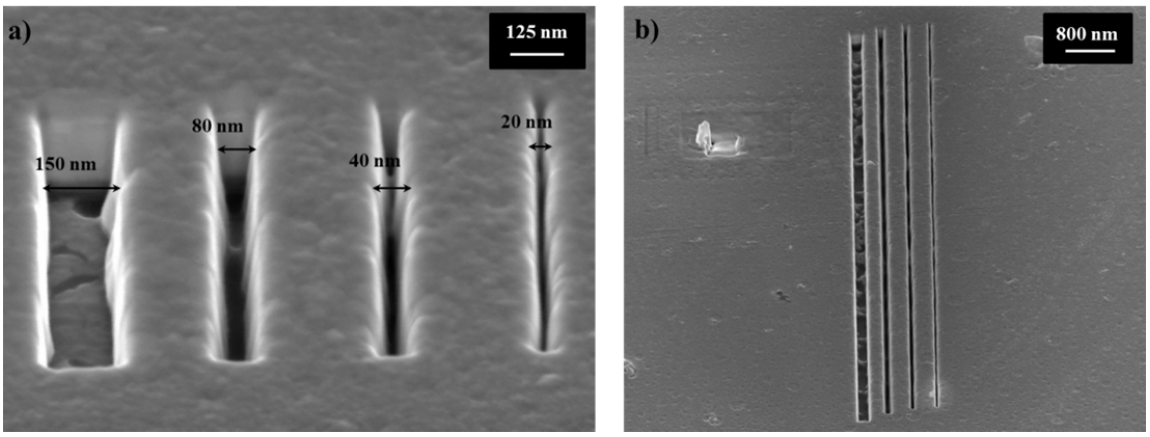


Figure III.8: Image au microscope des essais de gravure ionique à différentes épaisseurs pour des longueurs de a) 500 nm et b) 10 µm.

Sur les premiers essais, lors des gravures de lignes de 500 nm, on remarque des résidus de matière pour des épaisseurs gravées dépassant les 150 nm (Figure III.8a). Ces résidus sont également observés pour des lignes de 10 µm (Figure III.8b). La gravure FIB est enfin effectuée sur une largeur de 50 nm et une profondeur de plus de 300 nm pour être sûr d'avoir une séparation physique de toutes les couches métalliques (Ru / Pt / Cr / SiO_2) déposées sur le dispositif (figure III.9).

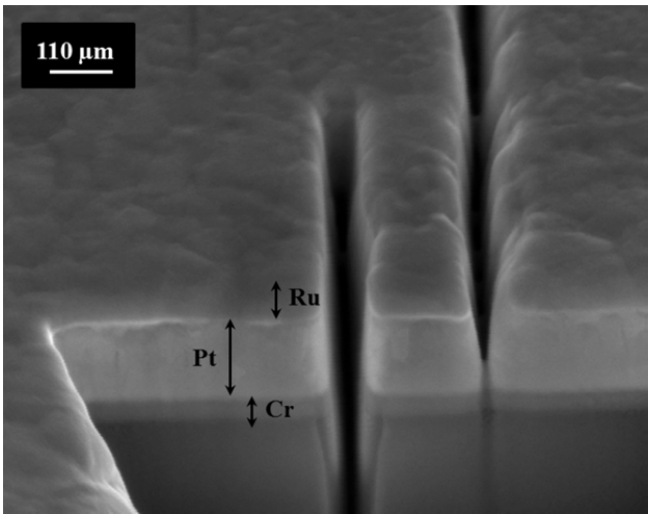


Figure III.9: Image au microscope des essais de gravures ionique en profondeur

Une fois le procédé de gravure par FIB validé et optimisé sur un échantillon de Si/SiO_2 recouvert de Cr (40 nm) / Pt (200 nm) / Ru (100 nm), nous avons individuellement effectué la gravure sur chaque dispositif fabriqué selon les protocoles décrits précédemment.

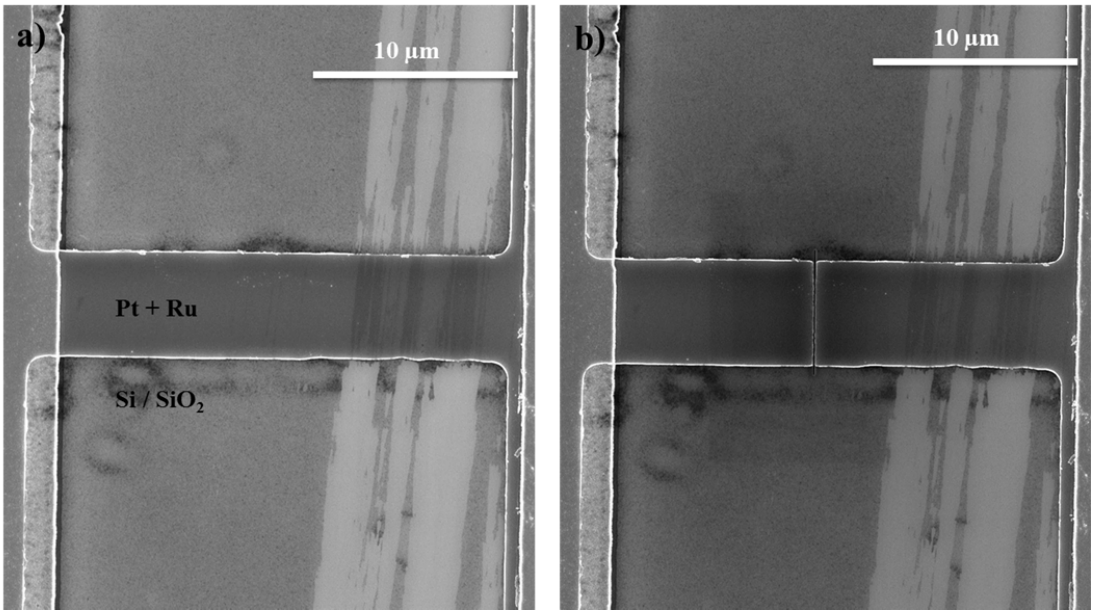


Figure III.10 : Image au microscope électronique des nano-supercondensateurs a) avant et b) après la gravure ionique de l'interespace.

La réalisation de cette séparation par gravure ionique semble adéquate et fonctionne parfaitement pour la création de l'interespace des nano-supercondensateurs (Figure III.10).

2. Passivation des prises de contact

L'étape ultime avant l'oxydation du ruthénium métallique est la passivation des zones ne faisant pas partie du nano-supercondensateur. En effet, les prises de courant étant recouvertes de platine et de ruthénium ne seront pas inertes lors de l'étape d'oxydation de l'échantillon. En tenant compte de la taille nanométrique du supercondensateur, il est primordial de masquer le reste des zones métalliques pour délimiter une zone active de travail et pouvoir normaliser les performances par rapport à une surface géométrique active. Le dépôt de la résine photosensible SU8 (10 µm) est effectué sur le wafer comme couche passive, et est choisie pour son caractère inerte à l'électrolyte une fois recuite. Celui-ci s'effectue par enduction centrifuge suivi d'un recuit et d'une insolation aux rayonnements ultraviolets à travers un masque L3 laissant apparaitre seulement la zone active comme défini plus haut en vert sur la figure III.1.

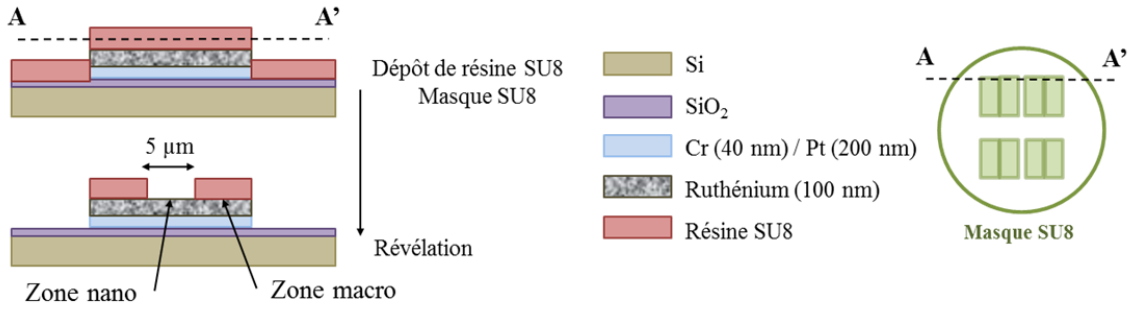


Figure III.11: Etapes photolithographiques de dépôt de résine de passivation SU8 (10 µm).

Le schéma des étapes de dépôt de résine est présenté en figure III.11. Suite à la révélation de la résine SU8, on distingue visuellement sa présence sur une moitié des prises de contact. Au microscope électronique, on discerne le masquage dans la zone du nano-supercondensateur imposé par la résine passive SU8 (Figure III.12).

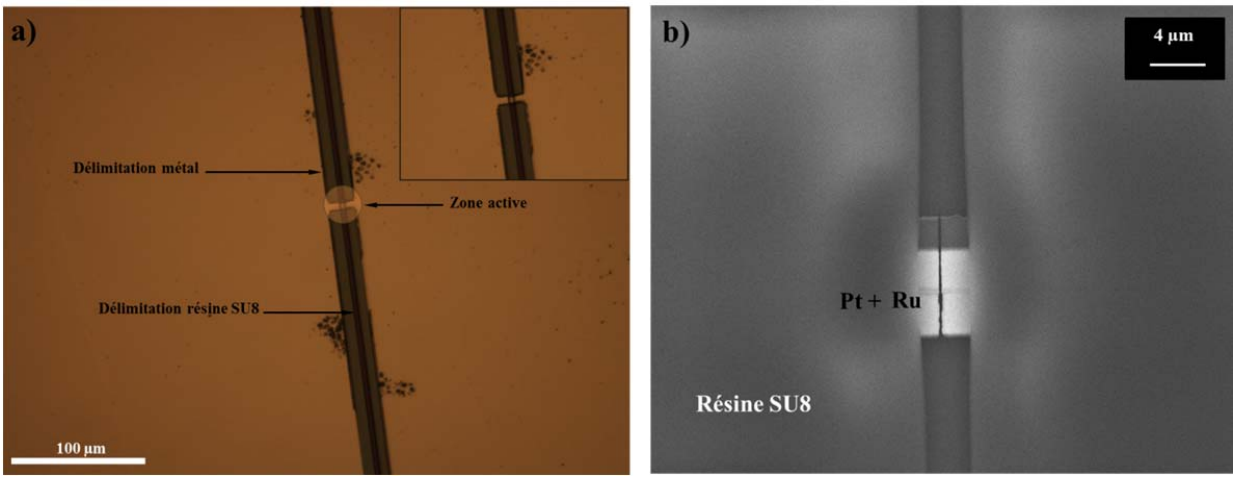


Figure III.12: a) Image au microscope électronique et b) image MEB du dispositif avec la couche de résine photosensible SU8.

La résine de passivation SU8 déposée suivant un alignement délicat, les zones métalliques sont protégées et seule la zone active est accessible. Nous déposons enfin une résine de protection avant d'effectuer la découpe au laser des wafers en dispositifs individuels pour l'étape d'oxydation électrochimique du ruthénium métallique.

3. Oxydation électrochimique du ruthénium métal

Les étapes précédentes de micro-fabrication, combinées à la technique FIB pour la gravure de l'interespace séparant les deux électrodes, ont permis la conception des micro-dispositifs. Afin d'obtenir un comportement pseudo-capacitif des électrodes il est nécessaire de transformer le Ru^0 en RuO_x,nH_2O. C'est par la voie électrochimique que le ruthénium métallique des nano-supercondensateurs a été oxydé. L'oxydation électrochimique du ruthénium, développée par Conway [2], est plus rare dans la littérature que l'oxydation thermique [3, 4] pourtant celle-ci apporte un rapport d'hydratation plus adapté pour un comportement pseudo-capacitif que l'oxydation thermique.

Pour les premiers essais d'oxydation, nous avons sélectionné un dispositif du wafer issu du deuxième protocole de fabrication. Comme développé dans le chapitre précédent, cette oxydation s'effectue en solution d'acide sulfurique utilisant la technique de voltammétrie cyclique sur une plage de potentiel de 1,4 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Comme dans le cas du ruthénium déposé par OAD, la monocouche d'oxyde se forme, mais ne se réduit pas en Ru métallique à -0,3 V *vs*. ECS (figure III.13).

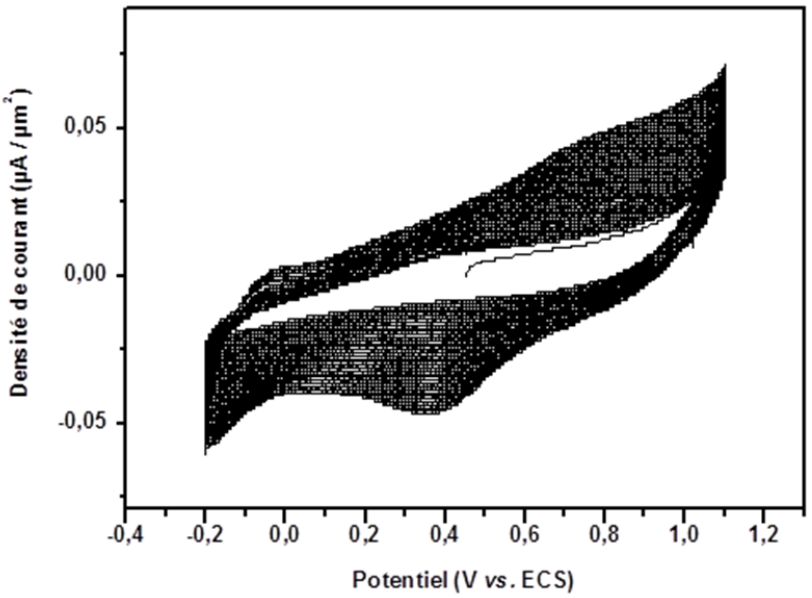


Figure III.13: Voltammétrie cyclique d'oxydation du ruthénium métallique à 50 mV/s pour 500 cycles dans H_2SO_4.

Après environ 500 cycles, les voltammogrammes cycliques d'oxydation du ruthénium semblent se stabiliser et le dispositif est observé au microscope électronique à balayage. On observe nettement en figure III.14 la présence de particules caractéristiques de l'oxyde de ruthénium. La couche de ruthénium a bien été oxydée lors de cette étape. L'oxydation paraît homogène en surface du nano-supercondensateur.

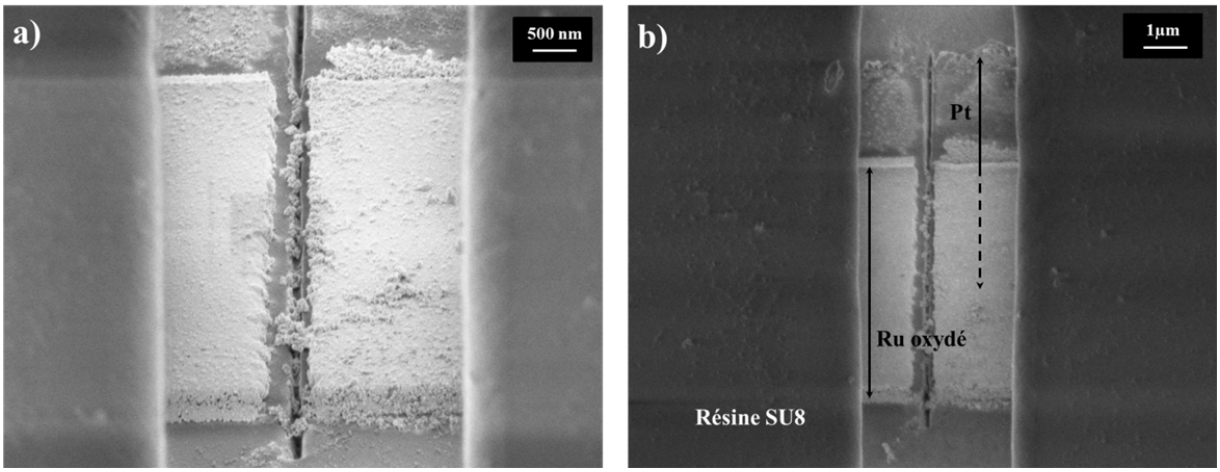


Figure III.14: Image de la morphologie du nano-supercondensateur.
a) Présence de particules d'oxyde de ruthénium et b) alignement des deux niveaux de photolithographie.

Les particules recouvrent la surface des électrodes et semblent même s'être désolidarisées par endroit pour se déposer dans l'interespace. On peut estimer une épaisseur de la couche d'environ 250 µm. Par ces images on peut également constater la non symétrie des électrodes, en effet la séparation n'est pas

centrée et les électrodes ne sont pas de surfaces égales. Ceci est dû à l'alignement du masque pour le dépôt de la résine SU8. De la même manière, les deux couches de métal ne sont pas alignées, on note un décalage en y de 2,5 µm entre la couche de Pt et celle de Ru, dû à l'alignement des deux lift-off successifs lors de la micro-fabrication. On peut en conclure que l'oxydation du ruthénium engendre une expansion volumique de la couche métallique d'un facteur 5.

III. Performances électrochimiques

Une fois l'oxydation électrochimique terminée, le dispositif est caractérisé électrochimiquement dans les mêmes conditions de caractérisation établies dans le chapitre précédent. De par la taille nanométrique du supercondensateur et des courants très faibles mis en jeu, les mesures sont très sensibles, on utilise une voie bas-courant du potentiostat VMP3, et celles-ci s'effectuent dans une cage de Faraday. Une goutte d'électrolyte H_2SO_4 à 0,5 M est déposée sur la zone active et le potentiel est balayé sur une fenêtre de 1 V. Il s'avère que lors de mesures complémentaires de capacités effectuées sans électrolyte, nous avons pu également observer un comportement diélectrique apporté par le Si/SiO_2 présent sous les électrodes. La capacité totale mesurée est donc la contribution de deux capacités en parallèle :

$$C_{To} = C_d + C_{SC} \qquad \text{(III-1)}$$

avec C_{To} la capacité totale mesurée, C_d la capacité diélectrique et C_{SC} la capacité du nano-supercondensateur. Des mesures électriques sur l'analyseur d'impédance sous pointe ont permis d'estimer C_d = 0,848 nF.

Dans l'électrolyte, le nano-supercondensateur est cyclé à faible vitesse de balayage de 5 à 50 mV/s et donne un signal électrochimique rectangulaire, proche d'un comportement idéal de supercondensateur (Figure III.15a). A forte vitesse de balayage, jusqu'à 20 V/s, son comportement capacitif est maintenu tout comme la réversibilité, avec une forme presque rectangulaire (Figure III.15b). D'après ces mesures, et en tenant compte de la contribution de la capacité diélectrique, nous avons pu accéder à une valeur de capacité du nano-supercondensateur mesurée à 5 mV/s égale à C_{SC} = 242 pF/µm^2 (soit 24 mF/cm^2).

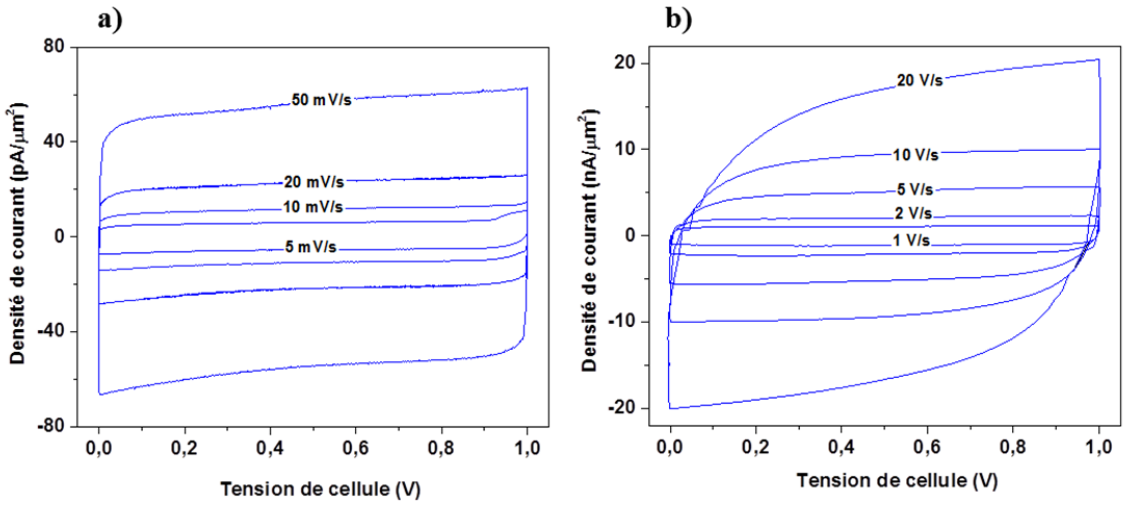


Figure III.15: Caractérisations électrochimique du nano-supercondensateur a) à faibles vitesses de balayage et b) à vitesses de balayage élevées.

La figure III.16, représente le diagramme de Nyquist du nano-supercondensateur. La zone des hautes fréquences montre une résistance interne remarquablement faible, voire quasiment négligeable du système égale à 821 Ω.µm^2 (soit 8,2 µΩ.cm^2). Les principales contributions à l'ESR du système étant la résistance des collecteurs de courant et celle de l'électrolyte, cette valeur de résistance s'explique par un interespace inférieur au micron, ainsi que par une faible épaisseur du film de ruthénium oxydé [5]. Une puissance spécifique extrêmement élevée, encore jamais atteinte, égale à 30,4 kW/cm^2 pour une tension de cellule de 1 V, a pu être estimée en tenant compte de la valeur d'ESR. Ce résultat correspond à la valeur la plus importante rapportée dans la littérature pour un supercondensateur miniaturisé sur puce [6, 7, 8, 9].

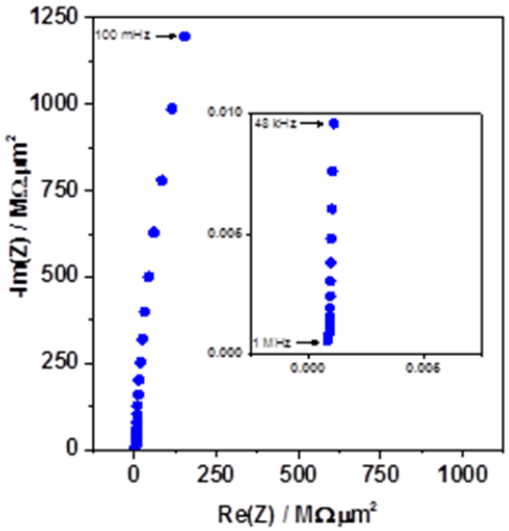


Figure III.16: Diagramme de Nyquist du nano-supercondensateur

Dans les zones de faibles fréquences, le diagramme tend vers une ligne verticale, ce qui est révélateur d'un comportement purement capacitif. A 100 mHz, toujours en tenant compte de la capacité diélectrique, nous pouvons estimer une capacité du nano-supercondensateur égale à 43 mF/cm^2.

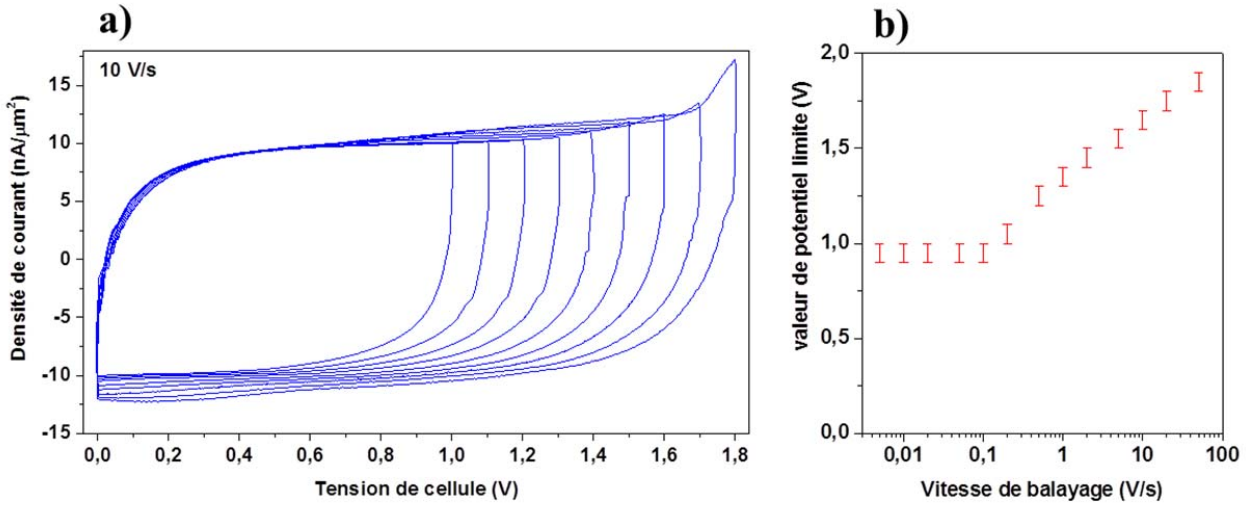


Figure III.17: Evolution de la valeur haute du potentiel de la fenêtre de la tension de cellule a) à 10 mV/s et b) en fonction de la vitesse de balayage.

Une autre conséquence du nano-patterning du supercondensateur a pu être observée, tel qu'une tension de cellule anormalement étendue. De manière surprenante, pour une vitesse de balayage de 10 V/s, nous avons pu cycler notre dispositif jusqu'à une tension de 1,7 V dans l'acide sulfurique, sans apparition de pics d'oxydation / réduction de l'électrolyse de l'eau (Figure III.17a). La fenêtre de potentiel d'un électrolyte aqueux est pourtant thermodynamiquement limitée à environ 1 V sous peine d'une décomposition électrochimique de l'eau [10, 11]. Par ailleurs, la fenêtre de potentiel s'accroit avec la vitesse de balayage (Figure III.17b), allant de 1 V pour des balayages à 10 mV/s à 1.9 V pour des balayages à 100 V/s. Le comportement du dispositif ainsi que la cinétique d'électrolyse de l'eau qui ne s'effectue pas à des vitesses de balayage très élevées, nous indique une contribution capacitive plus importante que faradique.

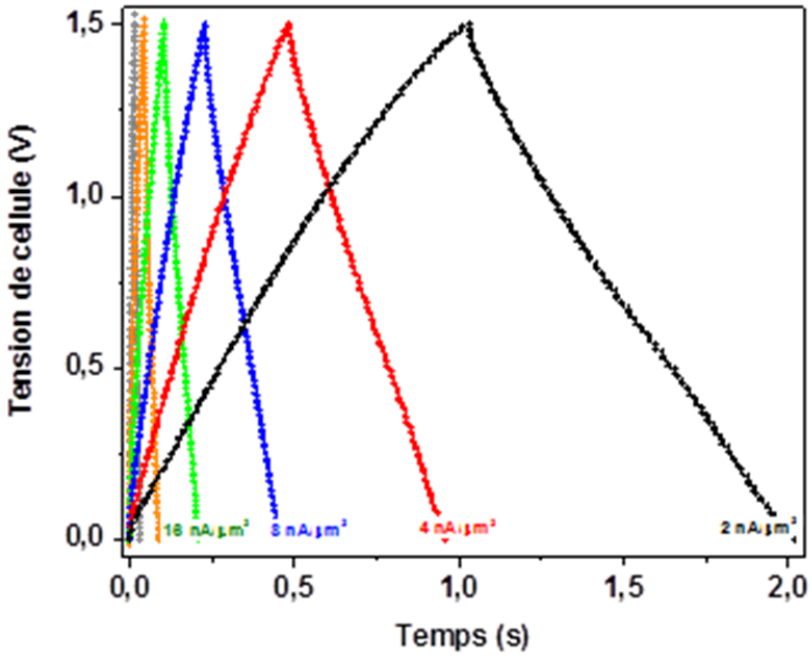


Figure III.18 : Cyclage galvanostatique du nano-condensateur à différentes valeurs de densités de courant.

Le cyclage galvanostatique du nano-supercondensateur présente des courbes symétriques de forme triangulaire avec une variation quasiment linéaire du potentiel en fonction du temps à très forte densités de courant. De 2 à 64 nA/µm^2 (Soit 0,2 à 6,4 A/cm^2) avec une excellente énergie spécifique qui atteint 1,33 nJ/µm^2 (soit 133 mJ/cm^2) pour la cellule (Figure III.18).

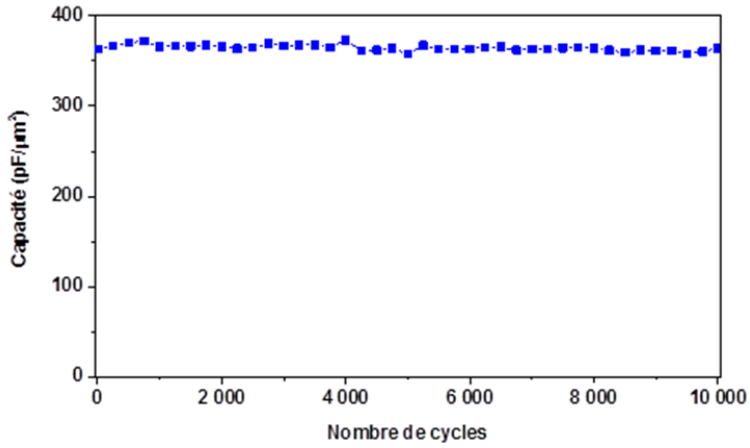


Figure III.19: Rétention de capacité en fonction du nombre de cycles de charges / décharge

Associé à cette importante densité d'énergie spécifique, la rétention de capacité présentée en figure III.19, au long des cycles galvanostatiques de charge / décharge à 8 nA/µm^2 (soit 0,8 A/cm^2) sur une fenêtre de 1,5 V, est idéale. La valeur de capacité est maintenue, même après 10 000 cycles.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré la possibilité de fabriquer un dispositif miniaturisé sur puce à la nano-échelle. Grâce aux techniques de micro-fabrication associées à la gravure ionique pour la création de l'interespace, nous avons obtenu des performances électrochimiques très intéressantes et surprenantes. Malgré le comportement diélectrique dont il est difficile de s'affranchir à cette échelle, une pseudo-capacité quasiment parfaite du ruthénium oxydé électrochimiquement a pu être obtenue, d'une valeur de 24 mF/cm^2. Un phénomène d'extension de la valeur haute de la fenêtre de potentiel a également été observé en électrolyte aqueux, au-delà du potentiel de décomposition de l'eau, rendu possible d'un point de vu cinetique par l'emploi d'une très forte vitesse de balayage. A cette échelle, la puissance spécifique et l'énergie sont améliorées. D'une part, la réduction à l'extrême de l'espacement des électrodes est responsable d'une résistance interne quasiment négligeable. D'autre part, comme l'énergie dépend du carré de la tension maximale, la possibilité d'augmenter de manière importante la fenêtre de potentiel aux fortes vitesses de balayage permet d'augmenter considérablement l'énergie, jusqu'à près de 260 %.

Contrairement aux supercondensateurs et micro-supercondensateurs classiques, le nano-supercondensateur présente donc une énergie plus importante lorsqu'une puissance élevée est demandée en un temps très court.

V. Références

[1] T. T. M. Dinh, "Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium," Université Toulouse III Paul Sabatier, 2014.

[2] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.

[3] R. Coloma Ribera, R. W. E. van de Kruijs, S. Kokke, E. Zoethout, A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, "Surface and sub-surface thermal oxidation of thin ruthenium films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 13, p. 131601, Sep. 2014.

[4] R. Warren, F. Sammoura, F. Tounsi, M. Sanghadasa, and L. Lin, "Highly active ruthenium oxide coating via ALD and electrochemical activation in supercapacitor applications," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 30, pp. 15568–15575, 2015.

[5] D. Pech, M. Brunet, T. M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, and D. Guay, "Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 230–235, May 2013.

[6] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna and P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 651–654, Sep. 2010.

[7] W.-W. Liu, Y.-Q. Feng, X.-B. Yan, J.-T. Chen, and Q.-J. Xue, "Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 33, pp. 4111–4122, Sep. 2013.

[8] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, and S. Sadki, "Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?," *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, Dec. 2014.

[9] B. Shen, J. Lang, R. Guo, X. Zhang, and X. Yan, "Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Microsupercapacitors Based on Graphene Quantum Dots/MnO_2 Using Ionic Liquid Gel Electrolytes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 45, pp. 25378–25389, Nov. 2015.

[10] J. P. Zheng and C. K. Huang, "Electrochemical Behavior of Amorphous and Crystalline Ruthenium Oxide Electrodes," *J. New Mater. Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 5, pp. 41–46, 2002.

[11] Z. Dai, C. Peng, J. H. Chae, K. C. Ng, and G. Z. Chen, "Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9854, Apr. 2015.

Chapitre 4 : Structuration dynamique de l'or par bulles d'hydrogène

Dans cette troisième partie, nous nous sommes focalisés sur la fabrication d'électrodes à base de RuO_x par le biais d'une procédure en deux étapes. L'oxyde de ruthénium est déposé sur un substrat d'or synthétisé et structuré par électrodéposition avec évolution d'hydrogène.

En effet, comme décrit dans le premier chapitre bibliographique, une approche intéressante pour augmenter la capacité d'un supercondensateur est de déposer le matériau pseudo-capacitif sur un support structuré possédant une importante surface électrochimiquement active [1, 2, 3]. Des capacités par unité de surface excédant 100 mF/cm² ont été mesurées pour des micro-supercondensateurs utilisant un matériau tridimensionnel comme support [4, 5, 6, 7]. Notre objectif dans ce chapitre a été d'accroitre la surface électrochimiquement active des collecteurs de courant d'or d'électrode à base d'oxyde de ruthénium.

Dans le but de structurer le substrat d'or nous nous sommes intéressés à une technique d'électrodéposition associée à l'évolution de bulles d'hydrogène [8, 9]. Cette technique de dépôt suit un modèle de texturation dynamique de bulles d'hydrogène, appelé *Dynamic Hydrogen Bubbles Template* en anglais et abrégé par DHBT dans la suite de ce manuscrit. Elle permet la préparation d'un matériau avec à la fois une importante surface électrochimiquement active et une reproductibilité de la morphologie. La technique DHBT a été utilisée pour diverses applications, particulièrement pour les catalyseurs [10], les capteurs [11], l'hydrophobicité [12] et l'énergie [13].

I. Dépôt d'or par modèle dynamique à bulles d'hydrogène

Le modèle dynamique à bulles d'hydrogène fut tout d'abord étudié pour le dépôt de cuivre et de nickel [14] avant d'être étendu à d'autres matériaux métalliques ou alliages métalliques.

Son principe repose sur la création de bulles d'hydrogène, par l'application d'une surtension cathodique suffisante (réduction de l'hydrogène H^+ en dihydrogène H_2), structurant la croissance du dépôt

électrolytique du matériau souhaité. Les mécanismes de croissance du matériau métallique sont perturbés selon les réactions :

$$2H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad \text{(I-1)}$$

$$H^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow H_{(ads)} \quad \text{(I-1a)}$$

$$H^{+}_{(aq)} + H_{(ads)} + e^{-} \rightarrow H_2 \quad \text{(I-1b)}$$

$$2H_{(ads)} \rightarrow H_2 \quad \text{(I-1c)}$$

$$Mn^{+}_{(aq)} + ne^{-} \rightarrow M_{(s)} \quad \text{(I-2)}$$

Les réactions (I-1a), (I-1b), et (I-1c) expliquent le mécanisme de génération du dihydrogène sur les sites de nucléation de l'électrode, souvent observés comme des irrégularités de surface [15] ou des défauts [16], créant ainsi des sites actifs. Ces bulles de dihydrogène peuvent en fait être utilisées comme modèle dynamique durant le processus d'électrodéposition comme représenté en figure IV.1. Ainsi, une structure métallique en nid d'abeille est obtenue.

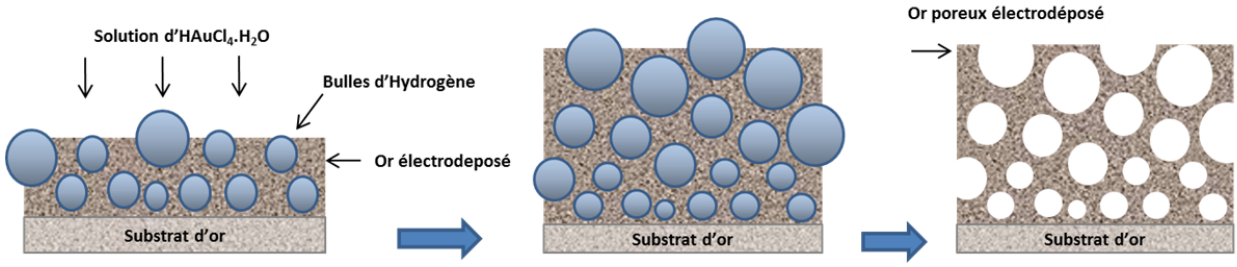


Figure IV.1: Représentation schématique du dépôt par le modèle de structuration dynamique par bulles d'hydrogène

Des macropores de quelques microns sont causés par la croissance métallique autour des bulles générées à la surface, maximisant la surface électrochimiquement active. Cette technique de dépôt permet la fabrication de structures ayant des surfaces spécifiques très élevées selon le matériau [14].

Le taux d'évolution de H_2 varie avec le substrat métallique et l'échange de densité de courant des métaux communément électrodéposés. Les cinétiques d'évolution d'hydrogène, des plus rapides aux plus lentes sont (log i_0/A/cm²) : Pt (-3,1) > Pd (-3,0) > Ni (-5,21) > Cu (-5,37) > Au (-5,4) > Ag (-7,85) [17, 18]. Cela signifie qu'à une surtension donnée, des métaux tels que le Pt ou le Pd vont générer un volume plus important d'hydrogène que l'Au ou l'Ag.

Il existe un intérêt grandissant dans la littérature pour ces surfaces présentant de telles morphologies. Dans le domaine des batteries, notamment au lithium, la structure de cuivre en nid d'abeilles a été employée comme collecteur de courant comme une alternative à l'anode de graphite [19, 20, 21]. Egalement dans le cas des condensateurs et des supercondensateurs, dont le but est de développer une grande surface électrochimiquement active, les collecteurs de courant structurés par DHBT sont une alternative aux dépôts anodiques ou solution sol-gel. Récemment, une mousse Ni-Cu a été préparée par cette méthode [22] ainsi qu'une structure nano-poreuse de nickel en échafaudage pour fixer du $Co(OH)_2$ [23]. Cherevko et son équipe ont développé le co-dépôt Ru-Cu suivie d'une dissolution du cuivre et du recuit thermique de la structure poreuse résultante de ruthénium [24]. L'électrode d'oxyde de ruthénium obtenue possède une capacité gravimétrique de 800 F/g.

Notre objectif est de fabriquer une électrode en deux étapes comprenant 1) la préparation d'un collecteur de courant d'or utilisant la méthode de texturation dynamique par bulles d'hydrogène, suivi de 2) l'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium. Une description des optimisations effectuées sur le collecteurs de courant d'or sera suivie des caractérisations de l'électrode résultante Au poreux / RuO_x.

II. Electrodéposition d'or avec évolution d'hydrogène

1. Paramètres du dépôt :

Dans le cas de l'étude d'une structuration du substrat d'or, nos procédés de fabrication s'effectuent toujours à partir d'un wafer Si/SiO_2 avec une bicouche métallique Ti (100 nm) / Au (300 nm) déposée par évaporation physique et découpé au laser en échantillons individuels ayant une surface active d'environ 1 cm^2.

Le substrat d'or plan utilisé comme électrode de travail est immergé dans une solution de 60 mL d'acide de sel d'or (2mM de $HAuCl_4.3H_2O$ dans 2 M de H_2SO_4). En configuration trois électrodes, le montage se compose respectivement d'une grille de platine et d'une électrode au calomel saturée en tant que contre électrode et électrode de référence.

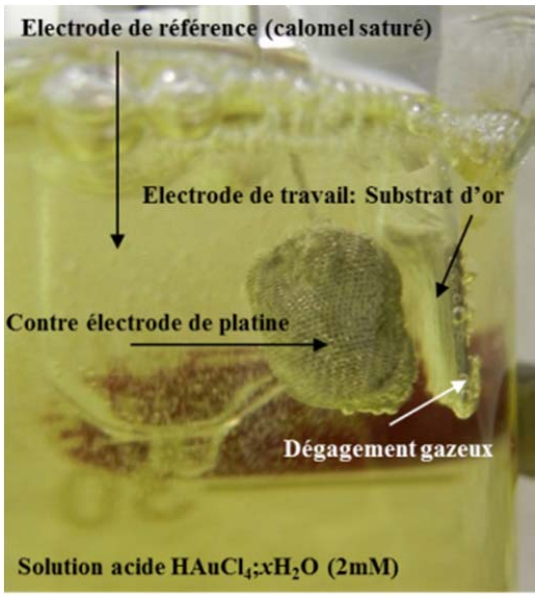


Figure IV.2: Photographie du bain de dépôt d'or poreux par DHBT.

Le potentiel de dépôt de la chronoampérométrie (CA) est fixé à -1,5 V *vs.* ECS tandis que le courant est enregistré en fonction du temps. Nous avons procédé à un dépôt de 20 minutes. A une surtension aussi élevée, nous observons bien un dégagement gazeux continu d'hydrogène (Figure IV.2) ainsi qu'une diminution du courant avec le temps de dépôt (Figure IV.3a).

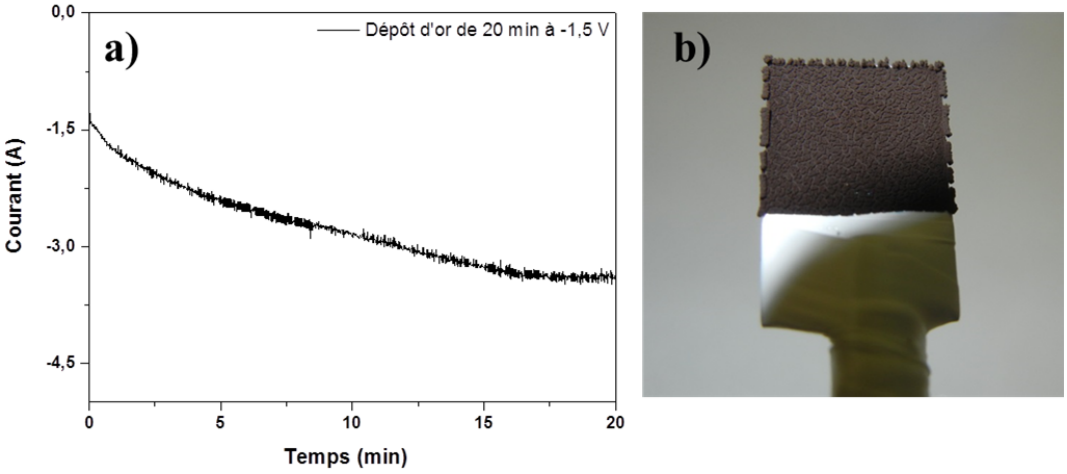


Figure IV.3: a) Chronoampérogramme du dépôt de l'or poreux et b) photographie du dépôt d'or par DHBT.

A l'issu du temps de dépôt, l'échantillon est précautieusement et abondamment rincé et on remarque nettement la présence d'un dépôt rugueux en or (Figure IV.3b).

Avant de faire varier les paramètres du dépôt électrolytique, une optimisation a été effectuée sur le montage du dépôt, ainsi que sur le sel d'or utilisé. Le facteur d'élargissement de la surface de l'or poreux double lorsque la distance entre la contre électrode et l'électrode de travail est minimisée à environ 2 mm comparé à 1 cm environ. Aussi, le sel d'or utilisé ($HAuCl_4$; $3H_2O$ de chez Sigma Aldrich® stocké sous argon) semble mieux convenir à notre utilisation que le composé $HAuCl_4$; xH_2O. Enfin, la surface de la contre électrode de platine a été augmentée par une grille supplémentaire afin de ne pas être limité en courant lors du dépôt d'or.

Le dépôt d'or effectué par modèle dynamique à bulles d'hydrogène à -1,5 V *vs.* ECS pendant 20 minutes a ensuite été étudié avant de procéder à l'étape d'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium. Les caractérisations effectuées sont présentées ci-dessous.

2. Etude morphologique du collecteur de courant d'or poreux

Les images MEB en coupe et en surface (Figure IV.4) indiquent une morphologie tridimensionnelle du dépôt d'or avec évolution d'hydrogène.

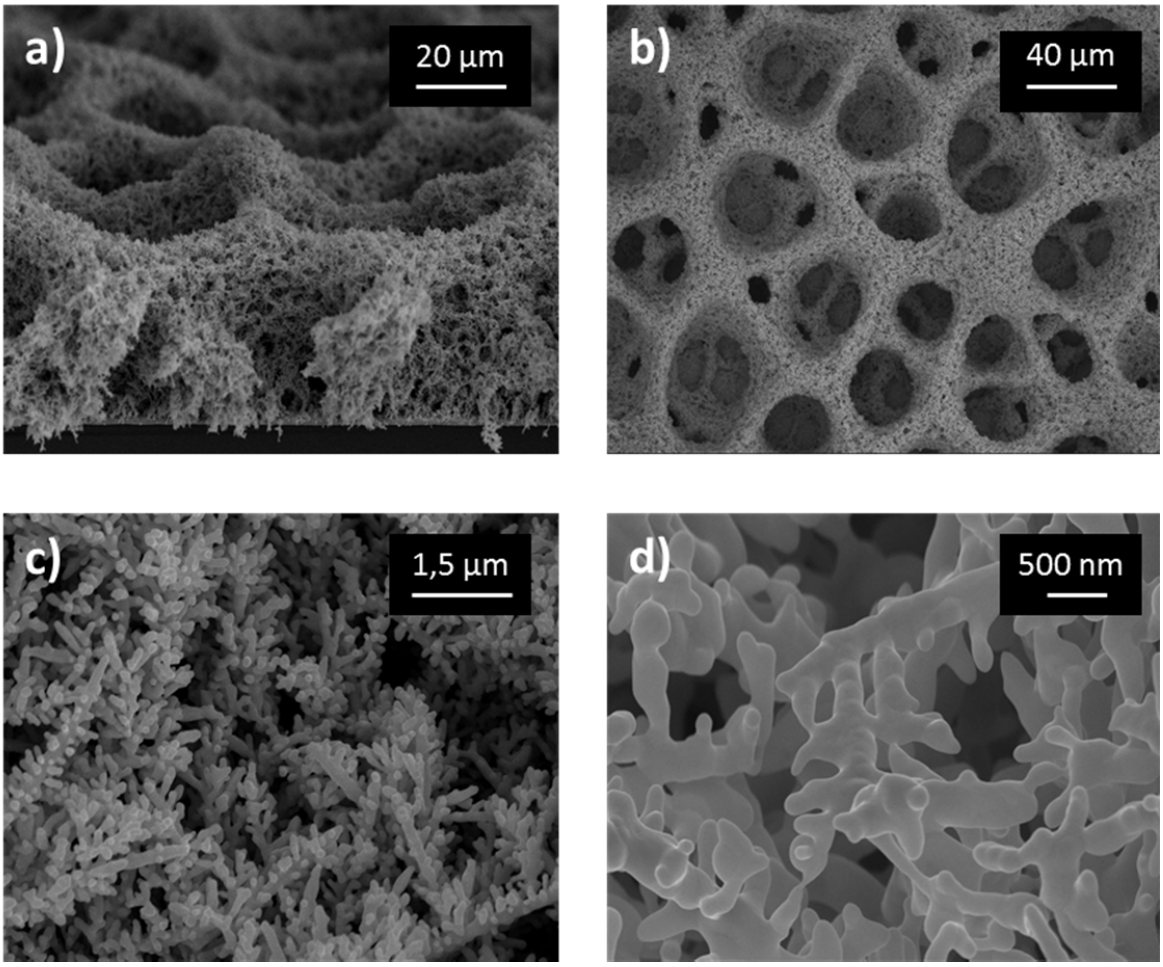


Figure IV.4: Images MEB du substrat d'or poreux déposé à -1,5 V *vs.* ECS pendant 20 minutes, a) en coupe et b), c), d) en surface à différents grossissements.

La structure complexe du substrat peut être expliquée par la présence, lors du dépôt, des bulles structurant une porosité ouverte (Figure IV.4b). Celle-ci est interconnectée par des murs de nodules d'or (Figure IV.4 c & d). Ces nodules, d'une dimension d'une centaine de nanomètres, constituent ce qu'on appellera la fine porosité du substrat. L'image MEB en coupe (Figure IV.4a) nous permet d'évaluer l'épaisseur du dépôt poreux d'or à une cinquantaine de micromètres pour 20 minutes de dépôt.

Le diamètre de la macro-porosité, variant de 10 à 50 µm à la surface du dépôt, augmente de la base du substrat jusqu'au sommet. Ce modèle en forme de nid d'abeille laisse entrevoir une grande surface électrochimiquement active accessible. Afin de calculer le facteur d'élargissement de cette méthode de structuration du substrat d'or, l'échantillon a été caractérisé par électrochimie.

3. Caractérisations électrochimiques

La caractérisation électrochimique du substrat d'or poreux, effectuée dans les mêmes conditions que celle du chapitre 2, a pour but de calculer la surface électrochimiquement active et de confirmer les éléments morphologiques apportés par l'analyse MEB.

L'électrode de travail (~0,8 cm^2) est plongée dans l'acide sulfurique (0,5 M) et le courant est enregistré en fonction du potentiel, balayé dans la fenêtre [-0,2 ; 1,6 V] *vs.* ECS à une vitesse de 50 mV/s. Le signal obtenu, présenté en figure IV.5, représente le signal électrochimique caractéristique de l'or en milieu acide.

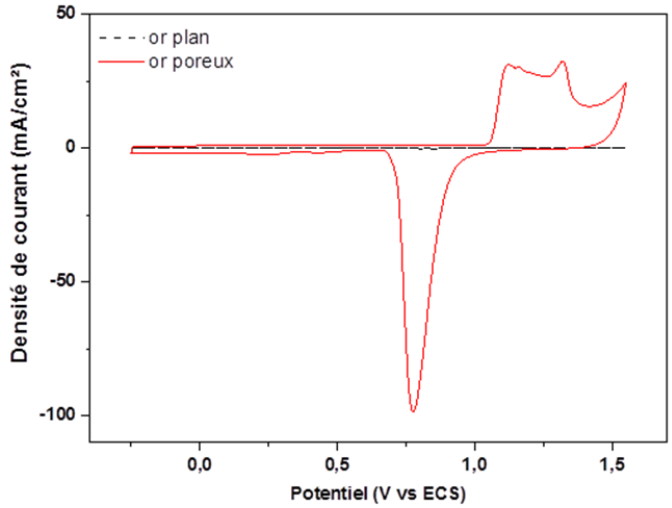


Figure IV.5: Signature électrochimique de l'or en milieu acide de l'or plan (noir) et de l'or poreux (rouge).

Comparé au signal du film mince du substrat d'or que l'on distingue à peine (Figure IV.5, courbe noire), le substrat poreux (Figure IV.5, courbe rouge) présente des pics d'oxydation et de réduction nettement plus importants, traduisant une surface active considérable avec, pour une surface de 0,8 cm^2, un facteur d'élargissement atteignant 560.

Ces résultats sont cohérents avec les images MEB. Les substrats d'or déposés par DHBT développent une surface tridimensionnelle très importante. On observe une nette structuration et une épaisseur suffisamment élevée pour un dépôt électrochimique de l'oxyde de ruthénium. Par ailleurs, la morphologie en nid d'abeille et la macro-porosité semble idéale pour un dépôt en profondeur de l'oxyde de ruthénium, facilitant le transport des charges lors des mécanismes réactionnels du matériau actif.

4. Evolution de la surface électrochimiquement active de l'or

Nous avons rencontré un problème lors des différentes caractérisations électrochimiques des substrats d'or. En effet, la surface électrochimiquement active réelle de l'or calculée après chaque dépôt évolue avec le temps. Les mesures de caractérisation des dépôts d'or poreux sont faites directement après le dépôt métallique. Le facteur d'élargissement FE est ainsi calculé à t = 0. Cependant, nous avons remarqué que lorsqu'on mesure de nouveau la surface électrochimiquement active à t = 1 h, nous avons une perte considérable de surface.

Dans le but d'analyser cette évolution, nous avons mesuré la surface électrochimiquement active de l'or sur une journée (Figure IV.6). On remarque une nette diminution de la surface lors de la première heure (environ de 40 % de perte) suivie d'une diminution linéaire pour atteindre 65 % de perte 24 h après le dépôt.

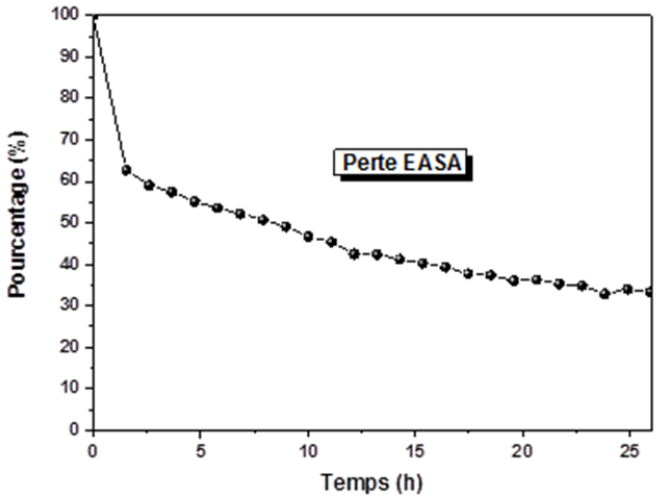


Figure IV.6: Evolution de la surface électrochimiquement active (en %) en fonction du temps sur 24 h.

Nous avons dans un premier temps essayé de recuire le dépôt d'or juste après la caractérisation (t = 0). Le recuit de la surface d'or s'effectue à 150 °C sous air pendant 1 h. Nous avons pu tracer une évolution de la surface électrochimiquement active de l'or toutes les heures après le recuit jusqu'à 24 h (Figure IV.7). Contrairement à l'échantillon sans recuit de la structure, la surface diminue de près de 55% lors de la première heure pour atteindre un plateau relativement stable. Le recuit de l'or permet donc de fixer la surface tridimensionnelle de l'or poreux sur une valeur de surface électrochimiquement active n'évoluant sur pas plus de 10%.

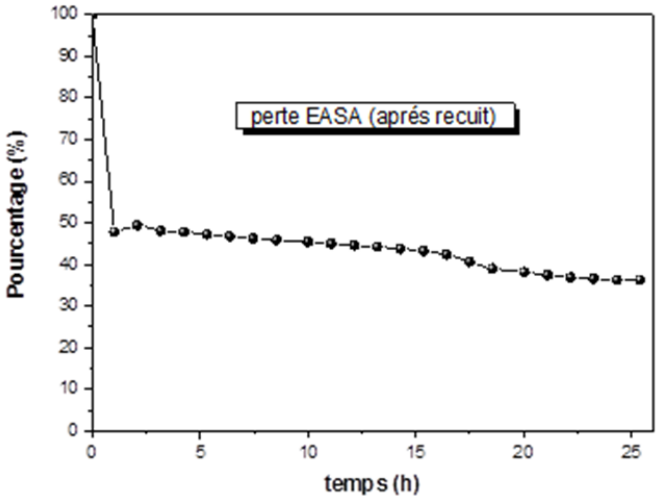


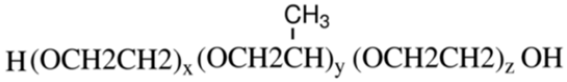
Figure IV.7: Evolution de la surface électrochimiquement active (en %) en fonction du temps sur 24 h après recuit à 150 °C pendant 1 h.

Cette perte de surface électrochimiquement active, déjà été observée dans le cas d'une structure tridimensionnelle, est assimilée à un réarrangement de la structure de l'or par diffusion de surface. En effet, en solution acide, la surface d'or s'effondre en épaisseur pour tendre vers une structure plane [25, 26]. On peut imaginer que dans le cas d'une surface d'or extrêmement poreuse, la caractérisation en milieu acide induit un effondrement très rapide, puis de manière continue dans le temps quand le substrat est mis en contact avec une solution acide.

Outre la perte de surface, il est avant tout important de connaitre la surface réelle du substrat d'or lors du dépôt d'oxyde de ruthénium. En effet, il est difficile de se référer à une possible corrélation entre capacité et surface électrochimiquement active de l'or si celle-ci n'est pas stable. Cette difficulté remet en cause les résultats obtenus pour l'électrode d'oxyde de ruthénium. A savoir, est ce que la surface de l'or poreux diminue en continu lors du dépôt de RuO_x ? Et également, quelles sont les conséquences en termes de capacités si un dépôt d'oxyde de ruthénium est effectué sur l'or poreux à t = 0 (surface électrochimiquement active maximale) ou effectué à t = 24 h (surface avec 60 % de perte) ?

Pour s'affranchir de la problématique de cette diminution de surface électrochimiquement active, nous nous sommes intéressés à une solution pour stopper l'évolution de la surface à t = 0 jusqu'au moment du dépôt de l'oxyde de ruthénium. D'après des travaux de Vericat *et al.* visant à figer une structure d'or poreuse en utilisant des thiolates et solutions biocompatibles [27], la présence de thiolate réduisant de manière significative la diffusion du transport de masse en surface des adatomes d'or, une étude préliminaire a été menée à l'INRS. Cette étude a été menée sur plusieurs produits pour tester leur

capacité d'adsorption à la surface de l'or. Le Pluronic® F-127 s'est avéré prometteur pour fixer la surface de l'or poreux. Ce produit est un polymère, appelé poloxamère de formule :



La structure d'or est immergée pendant 24 h dans une solution de pluronic 10% avant caractérisation dans l'acide sulfurique. Après désorption du pluronic, le pourcentage de perte de surface d'or est de seulement de 4,6%. Ces premiers résultats concluant vont nous permettre, dans la perspective de ce projet, de travailler avec des surfaces d'or des collecteurs de courant stables, où l'électrodéposition sera entreprise après désorption du pluronic.

Après avoir effectué les optimisations sur le montage expérimental, nous avons étudié l'influence de la variation du temps de dépôt et du potentiel appliqué sur la morphologie des substrats d'or.

III. Optimisation du dépôt d'or poreux

Dans le but d'augmenter la surface électrochimiquement active des substrats d'or, nous avons fait varier deux paramètres influençant directement les structures d'or. Cette étude nous a permis dans un premier temps d'optimiser ces dépôts, en termes de surface accessible et stabilité mécanique. Le comportement de l'oxyde de ruthénium en fonction de la morphologie du substrat d'or a été par la suite étudié.

1. Variation du temps de dépôt

Afin de maximiser le facteur d'élargissement FE, nous avons évalué l'influence du temps de dépôt sur la morphologie du substrat d'or. Pour un potentiel fixé à -1,5 V *vs.* ECS, nous avons effectué quatre dépôts pour des temps de 10, 20, 30 et 40 minutes.

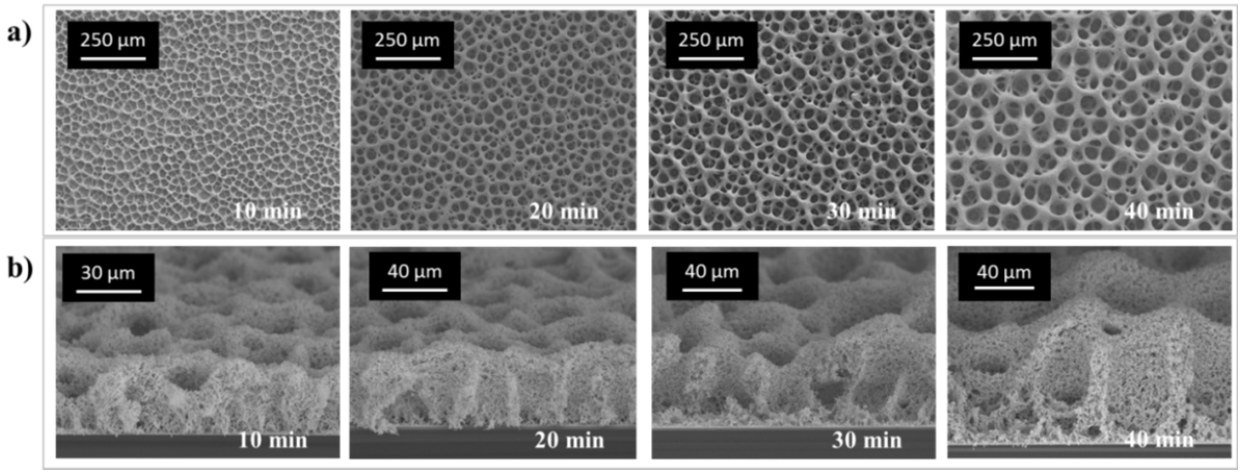


Figure IV.8: Images MEB a) des surfaces d'or et b) des tranches du substrat à 10, 20, 30 et 40 minutes de dépôt.

L'épaisseur des structures et le facteur d'élargissement FE du collecteur de courant sont rassemblés dans le tableau IV.1. Nous observons une influence notable du temps de dépôt sur la morphologie de l'or. Comme prévu, plus le temps de dépôt est important, plus l'épaisseur du dépôt d'or est élevée (Figure IV.8b) avec un diamètre de macropores de la structure s'élargissant (Figure IV.8a). D'un point de vue électrochimique, de manière cohérente, la surface électrochimiquement active s'accroit avec le temps de dépôt. Ce résultat est en accord avec les images MEB obtenues et s'explique par le fait qu'un dépôt plus long entraine un dépôt de matière plus important qui, tri-dimensionnellement, accroit la surface électrochimiquement active du substrat.

Temps de dépôt	10	20	30	40
FE	310	540	830	1050
Épaisseur (µm)	28	45	60	80

Tableau IV.1: Epaisseur et facteur d'élargissement du substrat d'or poreux à différents temps de dépôt.

Suite à cette étude, nous avons établi le temps maximal de dépôt à 40 minutes. Pour des temps supérieurs à 40 min, les dépôts présentent en effet des fissures au niveau des interconnexions de pores fragilisant sa tenue mécanique. Dans le cadre de notre projet sur la réalisation de micro-supercondensateurs, nous ne souhaitions pas réaliser des structures trop épaisses. Nous avons donc sélectionné pour nos micro-dispositifs un temps de dépôt de 20 minutes. Cette valeur représente un compromis raisonnable entre temps de fabrication, élargissement de surface (FE = 540) et épaisseur du dépôt (environ 40 µm).

Un autre paramètre qui nous a paru intéressant d'étudier est la variation du potentiel de dépôt.

2. Variation du potentiel de dépôt

Quatre dépôts avec un temps fixé à 20 minutes ont été effectués en variant le potentiel de -1,5 à -3,5 V *vs.* ECS. Visuellement, l'évolution des bulles d'hydrogène est plus vigoureuse en augmentant la surtension cathodique. Il en est de même pour le courant de dépôt d'or qui augmente avec l'augmentation du potentiel. Ainsi on passe d'un courant de dépôt d'environ -4,4 A / cm^2 pour un potentiel fixé à -1,5 V *vs.* ECS, à -10 A / cm^2 pour un potentiel fixé à E = -3,5 V *vs.* ECS.

Nous avons rassemblé en figure IV.9, les images obtenues par microscope électronique à balayage sur deux structures d'or poreux synthétisés à -1,5 et -3 V *vs.* ECS.

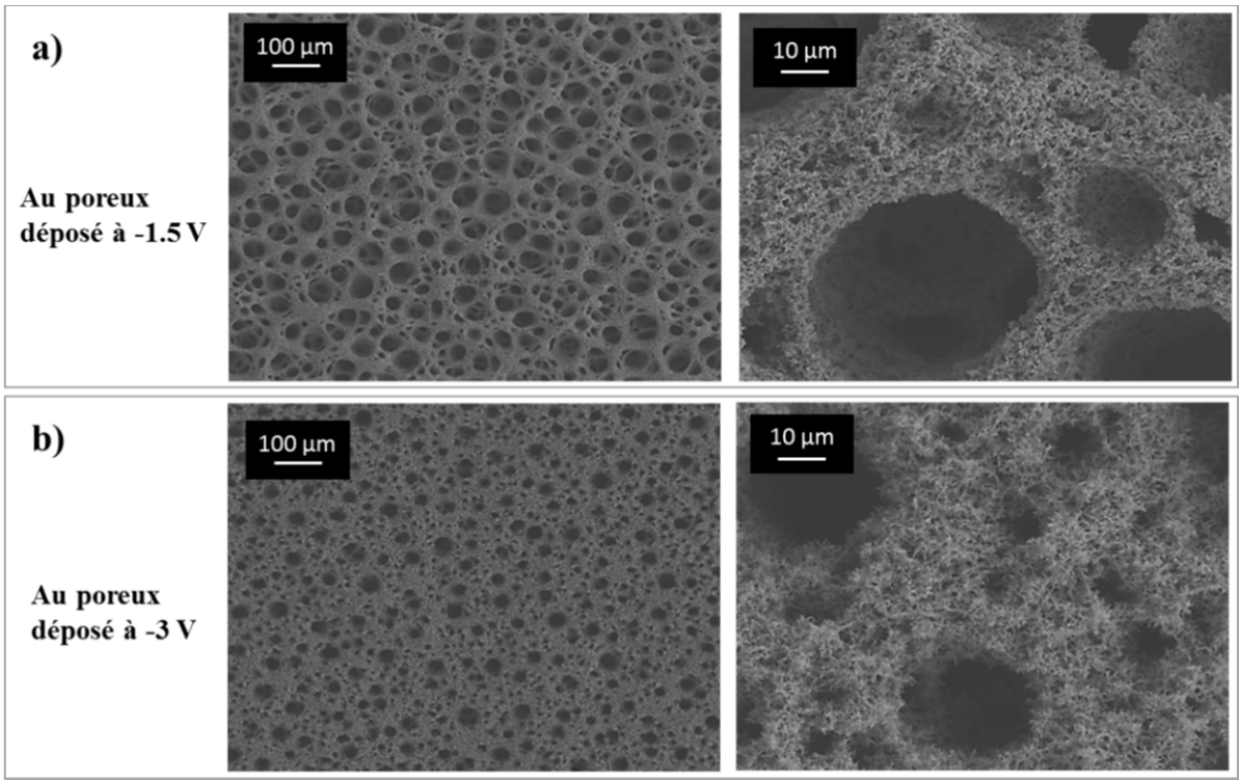


Figure IV.9 : Images MEB de la structure d'or poreuse déposée à a) -1,5 V et b) à -3 V *vs.* ECS.

La structure varie avec le potentiel de dépôt. En effet l'évolution des bulles d'hydrogène étant plus intense et vigoureuse à -3 V *vs.* ECS, elles n'ont pas le temps de grossir lorsqu'elles s'échappent du substrat d'or. Par ailleurs la structure d'or croissant autour des bulles plus fines, la morphologie est toujours en nid d'abeilles mais la porosité est plus fine. Le dépôt d'or est plus dense, et le nombre de

nodules d'or est plus important. Les caractérisations électrochimiques confirment les observations MEB, à savoir une surface électrochimiquement active plus importante à plus haut potentiel.

Potentiel de dépôt	-1,5 V	-2,5 V	-3 V	-3,5 V
Facteur d'Elargissement	600	990	900	1100

Tableau IV.2: Facteur d'élargissement des structures d'or en fonction du potentiel de dépôt.

Dans le tableau IV.2, on peut observer une nette augmentation du facteur d'élargissement avec le potentiel de dépôt, avec respectivement des valeurs de 600 et 990 pour des potentiels de -1,5 et -2,5 V *vs.* ECS. L'élargissement de surface semble ensuite stagner aux alentours de 1000 pour des potentiels plus élevés.

Nous avons décidé d'évaluer l'accessibilité de ces structures par le chlorure de ruthénium en étudiant les dépôts effectués à -1,5 V *vs.* ECS (noté pour la suite $AuH_{-1,5V}$) et -3 V *vs.* ECS (noté AuH_{-3V}). L'échantillon $AuH_{-1,5V}$ présente en effet un facteur d'élargissement de surface moins élevé et une macro-porosité facilitant l'accessibilité du bain de dépôt, tandis que l'échantillon AuH_{-3V} présente un facteur d'élargissement de surface beaucoup plus élevé avec une morphologie très dense et seulement de petites porosités (10 – 20 µm).

IV. Co-dépôt de l'alliage or-cuivre poreux

De la même manière que le dépôt métallique par DHBT, le co-dépôt par DHBT utilise le modèle de croissance métallique autour des bulles d'hydrogène, mais dans ce cas le substrat est immergé dans un bain contenant deux sels métalliques dissouts. Lors de la croissance, un alliage poreux se crée sur le substrat, et une structure bimétallique en nid d'abeille est obtenue à l'issue du dépôt. La structure résultante peut être conservée à l'état bimétallique [28] ou peut être utilisée après dissolution d'un des deux métaux [14, 24].

Certains alliages métalliques de types CuAu, CuPd, CuAg ont été électrodéposés suivant ce modèle pour évaluer leur comportement morphologique [29, 30, 31]. Ces alliages ont montré une réduction de la taille des pores, comparée avec les surfaces de dépôt de cuivre seul, et ainsi une augmentation de surface. Ceci est expliqué par l'amélioration de l'évolution d'hydrogène en termes de cinétique, dans le cas d'un co-dépôt.

Dans ce projet, nous avons étudié un dépôt d'or poreux résultant d'un co-dépôt or / cuivre (noté Au-CuH) fabriqué suivant le modèle de structuration dynamique par bulles d'hydrogène. L'étape de dissolution du cuivre permet d'obtenir un collecteur de courant composé uniquement d'or, bénéficiant d'une double porosité. D'une part, l'évolution des bulles d'hydrogène crée une structure poreuse et dendritique, et d'autre part, la dissolution du cuivre dans l'alliage apporte une seconde porosité. L'objectif de ce volet faisant intervenir le co-dépôt est d'accroitre la surface électrochimiquement active du substrat d'or en deux étapes, dépôt dynamique et dissolution du cuivre.

1. Paramètre de co-dépôt de l'alliage or/cuivre et dissolution du cuivre

Pour cette étude d'optimisation du dépôt poreux d'or, nous avons procédé de la même manière que précédemment. Nos procédés de fabrication se font toujours au départ d'un wafer Si/SiO_2 avec une bicouche métallique Ti (100 nm) / Au (300 nm) déposée par évaporation physique et découpé au laser en échantillons individuels de surface active d'environ 1 cm^2.

Le substrat d'or plan utilisé comme électrode de travail est immergé dans environ 60 mL de solution acide de sel d'or, $HAuCl_4.3H_2O$ et de sel de cuivre $CuSO_4$ dans des concentrations équimolaires $HAuCl_4$ (2 mM), $CuSO_4$ (2 mM) dans H_2SO_4 (2 M). La fabrication du substrat d'or poreux se fait en deux étapes dans le cas d'un co-dépôt Au-Cu. Dans un premier temps, le potentiel de la chronoampéromètrie (CA) de dépôt est fixé à -1,5 V *vs.* ECS, tandis que le courant est enregistré pendant 20 minutes. A ce potentiel nous observons, comme dans le cas précédent, un dégagement gazeux d'hydrogène constant, entrainant une diminution du courant sur la durée du dépôt (Figure IV.10).

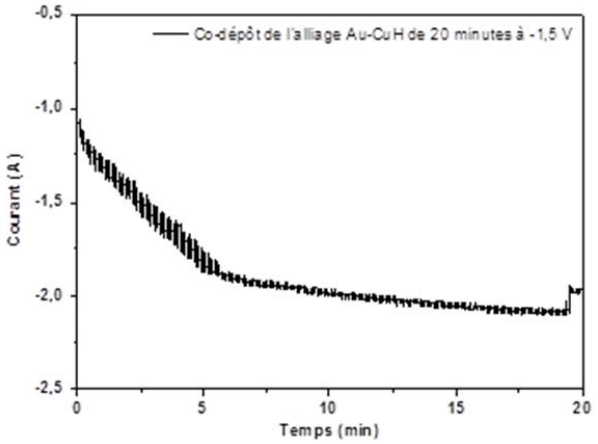


Figure IV.10: Chronoampérogramme de dépôt de l'alliage or-cuivre pendant 20 minutes.

Une fois les 20 minutes révolues, on obtient un alliage que l'on notera Au-CuH. L'échantillon est sorti du bain de dépôt et rincé abondamment afin d'éviter un début de dissolution du cuivre en solution acide, ainsi que la formation rapide de cristaux de $CuSO_4$ resté en surface de l'échantillon. La deuxième étape de la fabrication de collecteurs de courant d'or poreux consiste en la dissolution du cuivre préalablement déposé lors du co-dépôt. Cette dissolution permet d'apporter une double porosité au substrat d'or.

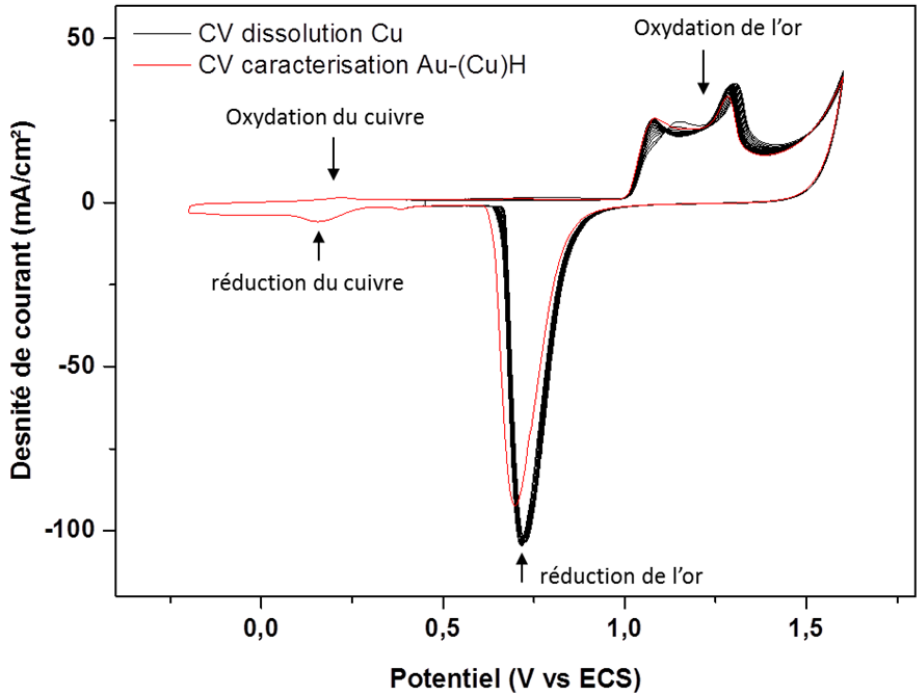


Figure IV.11: Voltammétrie cyclique de dissolution du cuivre (courbe noire) et de caractérisation de Au-(Cu)H (courbe rouge).

Le cuivre présent dans le substrat est dissout en deux temps. En montage trois électrodes dans une solution d'acide sulfurique (0,5 M), on applique une chronoampérométrie à 0,5 V *vs.* ECS où, pendant 15 min, le cuivre est dissout. Pour la dernière étape, on cycle le substrat à 50 mV/s dans la fenêtre [0,5 ; 1,6 V *vs.* ECS] pour s'assurer d'avoir ôté la totalité du cuivre (Figure IV.11). On obtient à la fin du protocole un échantillon que l'on notera pour la suite Au-(Cu)H.

Afin de comparer cette structure d'or poreuse obtenue par co-dépôt avec la structure d'or poreuse déposé de manière directe, nous avons effectué ce dépôt à quatre potentiels différents : -1,5, -2,5, -3 et -3,5 V *vs.* ECS. Comme dans le cas de l'or poreux, un dégagement plus vigoureux de bulles d'hydrogène est observé à fort potentiel.

2. Analyse des collecteurs de courant

Les collecteurs de courant d'or poreux réalisé par co-dépôt ont été caractérisés par diffraction de rayons X, avant et après la dissolution du cuivre. La structure cristallographique est analysée dans un diffractomètre Brücker D8 utilisant la longueur d'onde Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å) fonctionnant à 40 kV et 40 mA.

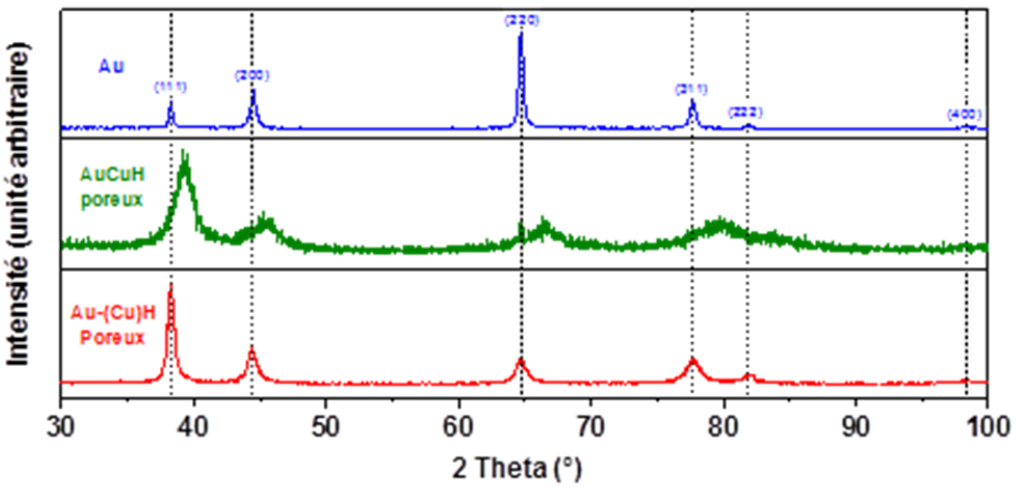


Figure IV.12: Diffractogramme de a) l'or plan, b) l'alliage or/cuivre, c) l'or poreux après dissolution du cuivre.

La figure IV.12 montre les diffractogrammes de rayons X des substrats d'or plan, de l'alliage or/cuivre et de l'or poreux obtenu après dissolution du cuivre, obtenus à angle incident rasant égale à 2° (θ). Les diffractogrammes sont enregistrés de 2θ = 30° jusqu'à 100° avec un temps de 5 s par pas de 0,05°. Dans le but d'estimer la position et la largeur à moitié des pics (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), le paramètre de maille a_{hkl} est calculé d'après la position de l'angle du pic en utilisant la loi de Braggs :

$$a_{hkl} = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\,sin\theta_{hkl}} \qquad \text{(IV-1)}$$

Le diffractogramme de l'or montre clairement les pics de diffraction correspondant aux faces (111), (200), (220), (211), (222) et (400) de l'or. La contribution du cuivre est bien prononcée dans le diffractogramme de l'alliage, où les pics caractéristiques de l'or sont décalés. Une fois la dissolution du cuivre effectuée, la caractérisation par diffractométrie des rayons X ne présente que les pics de l'or. D'après le paramètre de maille calculé, on remarque qu'après dissolution du cuivre, on retrouve le paramètre de maille de l'or (a_{Au} = 4,08 Å) tandis que dans le cas de l'alliage, celui-ci se rapprochait de la

valeur de celui du cuivre (a_{Cu} = 3,63 Å), comme on peut le voir en fonction du potentiel en figure IV.13. On accède également au pourcentage de composition du substrat égal à 99% d'or après dissolution du cuivre.

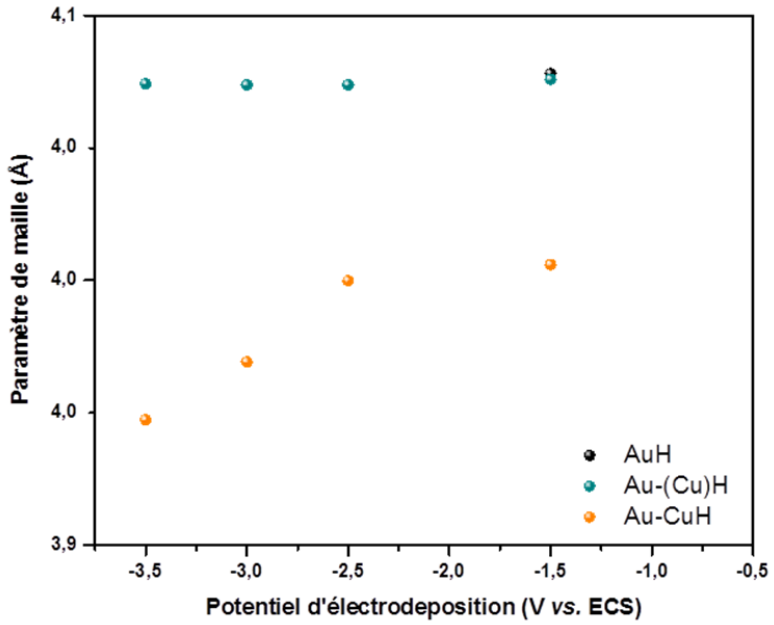


Figure IV.13: Paramètre de maille de la structure en fonction du potentiel d'électrodéposition pour l'alliage et l'or poreux après dissolution du cuivre.

La figure IV.14 montre les images MEB en coupe et en surface des échantillons Au-CuH et Au-(Cu)H. Nous pouvons voir une nette différence entre ces deux échantillons. La surface de l'alliage or/cuivre présente des reliefs comme des canaux intégrés dans la porosité du dépôt.

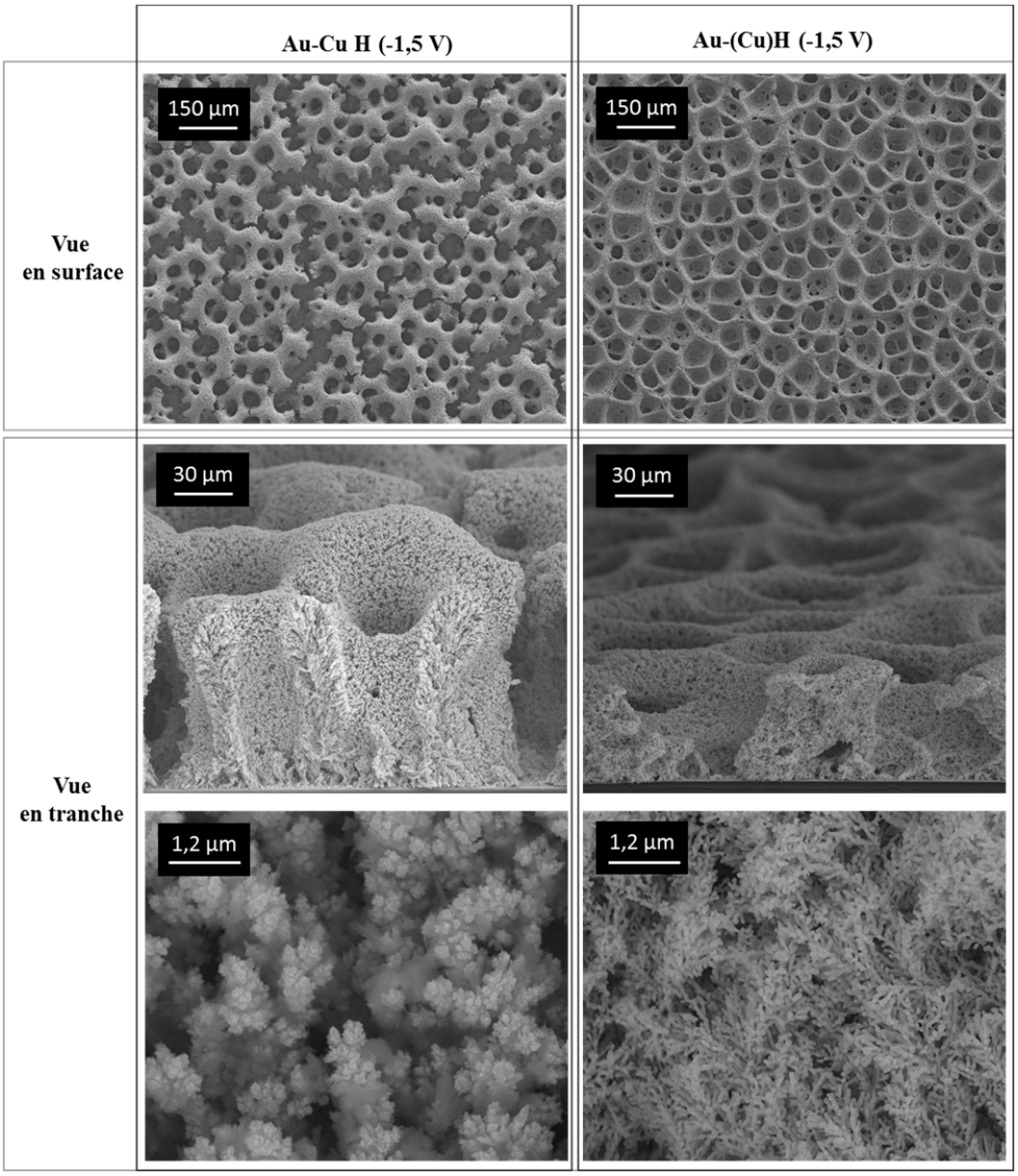


Figure IV.14 : Images MEB de la structure du substrat d'or poreux avant et après dissolution du cuivre (en coupe et en surface).

Cet échantillon présente la même morphologie que les dépôts métalliques d'or par DHBT, à savoir une macro-porosité ouverte interconnectée par des nodules. Ces nodules cristallisés semblent plus carrés que les nodules d'or par dépôt direct et la structure plus dense. Après la dissolution du cuivre, nous pouvons observer une surface similaire à celle obtenue par dépôt direct d'or poreux décrit dans la première partie, à savoir une morphologie en nid d'abeille avec la présence de porosité ouverte et de nodules d'or. L'échantillon Au-CuH présente une tranche bien plus épaisse (76 µm) que l'échantillon

Au-(Cu)H (épaisseur de 40µm). Les canaux présents dans Au-CuH sont certainement dus à une excroissance du cuivre créant une différence de relief. La cinétique de diffusion des ions cuivre étant légèrement plus rapide que celle de l'or (Cu -5,37 contre Au -5,4 log i_0/A/cm²), on admet que le dépôt de cuivre se fait plus rapidement que celui de l'or. Une fois celui-ci dissout, ces canaux se résorbent et la structure se réarrange avec une double porosité. Celle-ci est due à un processus intrinsèque de formation de motif dynamique. Les atomes d'or qui se dissolvent à l'interface alliage /électrolyte sont chimiquement conduits à l'état d'agrégats dans des amas et ilots par un processus de séparation de phases. Celui-ci ouvre en continu des régions de l'alliage et permet une dissolution de la façade pour une pénétration au travers du volume de l'alliage. Le cuivre présent dans l'alliage est dissout, et laisse place à la structure caractéristique du dépôt d'or par DHBT.

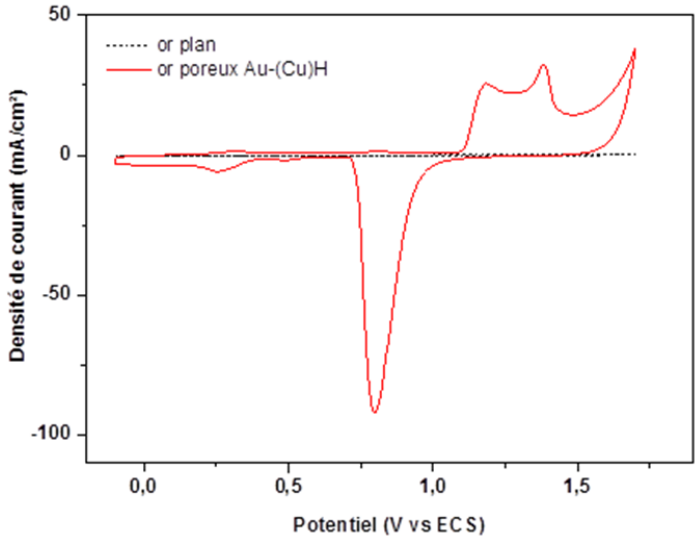


Figure IV.15: Voltammétrie cyclique de l'or plan (courbe noire) et de l'or poreux Au-(Cu)H (courbe rouge) après dissolution du cuivre, à 50 mV/s en solution acide.

La signature électrochimique de l'or en solution d'acide sulfurique de l'échantillon Au-(Cu) est présentée figure IV.15, avec un léger pic d'oxydation et de réduction quasi similaire autour de 0,2 V *vs.* ECS correspondant aux traces de cuivre après dissolution. A 50 mV/s, on reconnait le pic d'oxydation caractéristique de l'or à partir de 1,4 V *vs.* ECS et le pic de réduction correspondant centré à 0,8 V *vs.* ECS. L'EASA est de 460 cm^2 et le facteur d'élargissement FE de 580.

Dans le cas du co-dépôt d'alliage or/cuivre effectué à différents potentiels de dépôt (de -1,5 à -3,5 V *vs.* ECS), on observe le même comportement morphologique que les dépôts directs d'or. La surface est de plus en plus dense avec le potentiel qui augmente, c'est-à-dire qu'on observe des grosses cavités

présentes à bas potentiel, et une porosité plus fine à potentiel plus important. Les résultats des caractérisations électrochimiques à différents potentiels de dépôt sont rassemblés dans le tableau VI.3.

Potentiel de dépôt	-1,5 V	-2,5 V	-3 V	-3,5 V
Facteur d'Elargissement	580	1000	1400	1250

Tableau IV.3: résultats de facteurs d'élargissement en fonction du potentiel de dépôt de l'alliage or/cuivre

De manière cohérente, le facteur d'élargissement de surface augmente avec une forte surtension de dépôt, créant des structures plus épaisses, avec une morphologie plus dense et des pores plus fins. Enfin le facteur d'élargissement de 580 indique une surface accessible élevée dans le cas d'un dépôt à -1,5 V *vs.* ECS et extrêmement élevé à 1400 lorsqu'il est effectué à -3 V *vs.* ECS.

3. Comparaison de la structure d'or par DHBT direct ou co-dépôt

Si l'on compare ces résultats dans le cas d'un substrat poreux fabriqué par co-dépôt avec un substrat d'or poreux par dépôt DHBT direct, on peut évaluer la contribution du cuivre en figure IV.16.

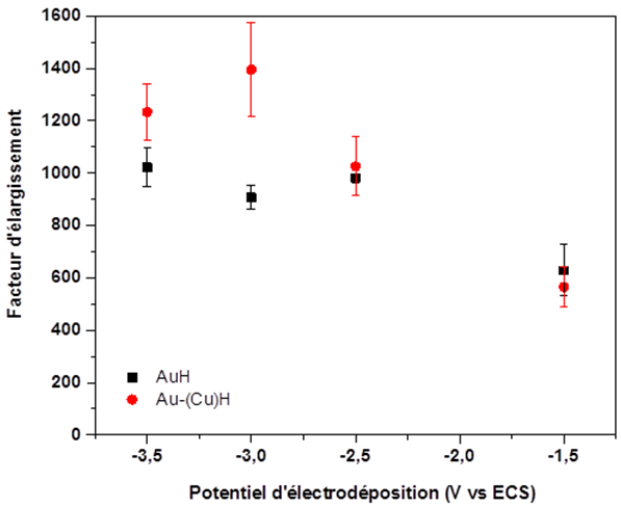


Figure IV.16: Comparaison des échantillons AuH et Au-(Cu)H en termes de facteur d'élargissement en fonction du potentiel de dépôt.

D'un point de vue morphologique, la contribution du cuivre dans l'alliage n'ajoute visuellement pas une double porosité. Après dissolution, les deux structures sont plutôt semblables, exposant une macro-porosité ouverte et une porosité dendritique aux interconnexions de pores. On obtient alors un substrat quasi similaire à un potentiel de dépôt de -1, 5 V *vs.* ECS dans le cas de Au-(Cu)H et AuH. Par contre le co-dépôt de l'alliage or-cuivre s'avère très intéressant quand le potentiel est supérieur à -2,5 V

vs. ECS. A ce potentiel, la morphologie du substrat d'or résultant est plus dense avec la contribution du cuivre. Il en est de même en termes de surface électrochimiquement active des deux substrats. Cette double porosité apportée par le cuivre donne accès à une surface nettement plus importante au-delà d'un potentiel de dépôt de -2,5 V *vs.* ECS, le facteur d'élargissement du substrat Au-(Cu)H (valeur FE ≈ 1400) est 64% plus élevé que celui de l'or poreux AuH (valeur FE ≈ 900).

Suite à cette étude d'optimisation des substrats d'or poreux, déposés par DHBT par le biais du co-dépôt ou de manière directe, nous avons obtenu des résultats très concluant sur la structuration et l'élargissement des surfaces spécifiques. Notre objectif à présent est de tester la compatibilité de ces collecteurs de courant avec le dépôt d'oxyde de ruthénium. Afin de mieux comprendre le fonctionnement du dépôt d'oxyde de ruthénium et évaluer les performances de ce matériau actif, nous nous sommes focalisés sur la fabrication d'électrodes à base d'oxyde de ruthénium sur quatre collecteurs de courant ayant des caractéristiques différentes. Nous avons pour cela sélectionné les substrats AuH en dépôt direct à -1,5 et -3 V *vs.* ECS, ainsi que les substrats Au-(Cu)H en co-dépôt à -1,5 et -3 V *vs.* ECS. Le choix de valeurs extrêmes nous permettra d'analyser le comportement de l'oxyde de ruthénium sur de telles structures avec des surfaces spécifiques et morphologies éloignées.

V. Fabrication d'électrode à base d'oxyde de ruthénium sur or poreux

Suite aux résultats obtenus sur la structuration des collecteurs de courant d'or par DHBT présentant une structure fortement poreuse et des surfaces spécifiques extrêmement élevées, l'électrode d'oxyde de ruthénium est synthétisée par électrodéposition. Nous nous intéressons dans cette partie à la compatibilité de la structure d'or poreuse AuH, à deux potentiels de dépôt différents, avec le dépôt d'oxyde de ruthénium ainsi qu'aux performances de l'électrode.

1. Paramètres de dépôt d'oxyde de ruthénium

Pour la réalisation de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium hydraté (RuO_x ;nH_20) sur or poreux, nous appliquons le même protocole d'électrodéposition cyclique que celui présenté dans le chapitre 2.

L'échantillon est immergé dans 250 mL de solution de $RuCl_3.xH_2O$ (5 mM), 10^{-1} M de chlorure de potassium et 10^{-2} M d'acide chlorhydrique. Le potentiel est balayé de manière cyclique entre -0,3 et 0,95 V *vs.* ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le bain de $RuCl_3$;xH_2O est ajusté à pH = 2,5 à l'aide d'une solution de KOH (1 M) toujours dans le but d'obtenir un bon compromis entre dépôt chimique et dépôt électrochimique. Le bain de dépôt est sous légère agitation afin de veiller à

l'homogénéité de la solution et à l'apport de nouvelles espèces électroactives à la surface de l'électrode de travail. Enfin, la température du bain est maintenue constante à 50°C.

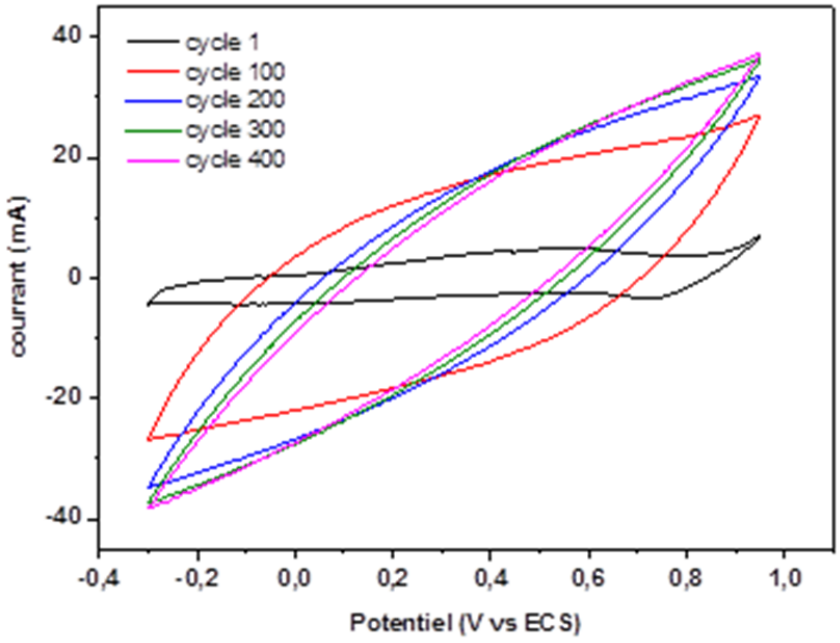


Figure IV.17: Voltammétrie cyclique du dépôt d'oxyde de ruthénium à 50 mV/s pour 400 cycles.

Au cours du dépôt, sur la branche anodique, un pic d'oxydation est observé à environ +400 mV *vs.* ECS tandis que sur la branche cathodique un pic de réduction est observé aux alentours de +100 mV *vs.* ECS. La formation d'espèces Ru^{IV} étant dominante, un dépôt $RuO_x.nH_2O$ est observé après un certain nombre de cycles (Figure IV.17). Comme mentionné dans le chapitre 2, le nombre de cycles de dépôt de RuO_x est variable selon la morphologie du substrat utilisé. L'oxyde de ruthénium se dépose en couche et arrive à saturation rapidement sur film mince, ce qui entraine un arrachement du dépôt à terme. Ceci peut être expliqué par le fait que l'oxyde de ruthénium est fragile, et que l'augmentation des cycles de dépôt entraine l'absence de stabilité mécanique. Sur le substrat d'or colonnaire déposé par OAD présenté en chapitre deux, nous avions un dépôt d'oxyde de ruthénium optimisé à 50 cycles. Dans le cas du substrat d'or poreux déposé par DHBT, nous avons effectué un dépôt de 400 cycles d'oxyde de ruthénium, rendu possible par le substrat d'or poreux qui présente une surface électrochimiquement active extrêmement élevée. Apres dépôt électrochimique de RuO_x,nH_2O, l'électrode est recuite sous air à 150°C pendant une heure.

Une étude a également été menée pour évaluer l'influence de la capacité en fonction du nombre de cycles de ruthénium déposé sur les substrats d'or poreux. Ainsi des essais ont été effectués à 50, 100, 200,

300, 400, 500 et 600 cycles de dépôt d'oxyde de ruthénium dans les mêmes conditions de dépôts dans le cas du substrat d'or poreux $AuH_{-1,5V}$ et AuH_{-3V}.

L'électrode d'oxyde de ruthénium électrodéposé sur substrat d'or poreux, a été étudiée par MEB et par tomographie à rayons X. Les performances de cette électrode (capacité, résistance, densité d'énergie et de puissance, cyclabilité) ont finalement été testées.

2. Etude morphologique du RuO_x,nH_2O

Afin d'étudier l'influence des deux morphologies des deux substrats d'or poreux déposé à -1,5 et -3 V *vs.* ECS pendant 20 minutes, un dépôt d'oxyde de ruthénium est effectué de 400 cycles sur les deux substrats d'or. Dans la partie précédente, nous avons évalué la surface électrochimiquement active et la morphologie des deux échantillons $AuH_{-1,5V}$ et AuH_{-3V}. Le substrat $AuH_{-1,5V}$ présentait un facteur d'élargissement de surface plus faible (540) que l'échantillon AuH_{-3V} (900), tandis que celui-ci avait une structure plus dense avec une porosité de diamètres plus fins.

i. Electrode AuH / RuO_x avec AuH déposé à -1,5 V *vs.* ECS

En figure IV.18 ont été rassemblés les images de surface et en coupe de l'électrode $AuH_{-1,5V}$ / RuO_x (400 cycles). Nous constatons nettement la présence d'oxyde de ruthénium sur le substrat d'or en surface (Figure IV.18 a & b). Une couche épaisse recouvre la surface de l'échantillon et a visiblement pénétré dans la structure poreuse de l'or (Figure IV.18 c & d). En coupe on distingue l'oxyde de ruthénium sur la quasi-totalité de l'épaisseur du substrat d'or.

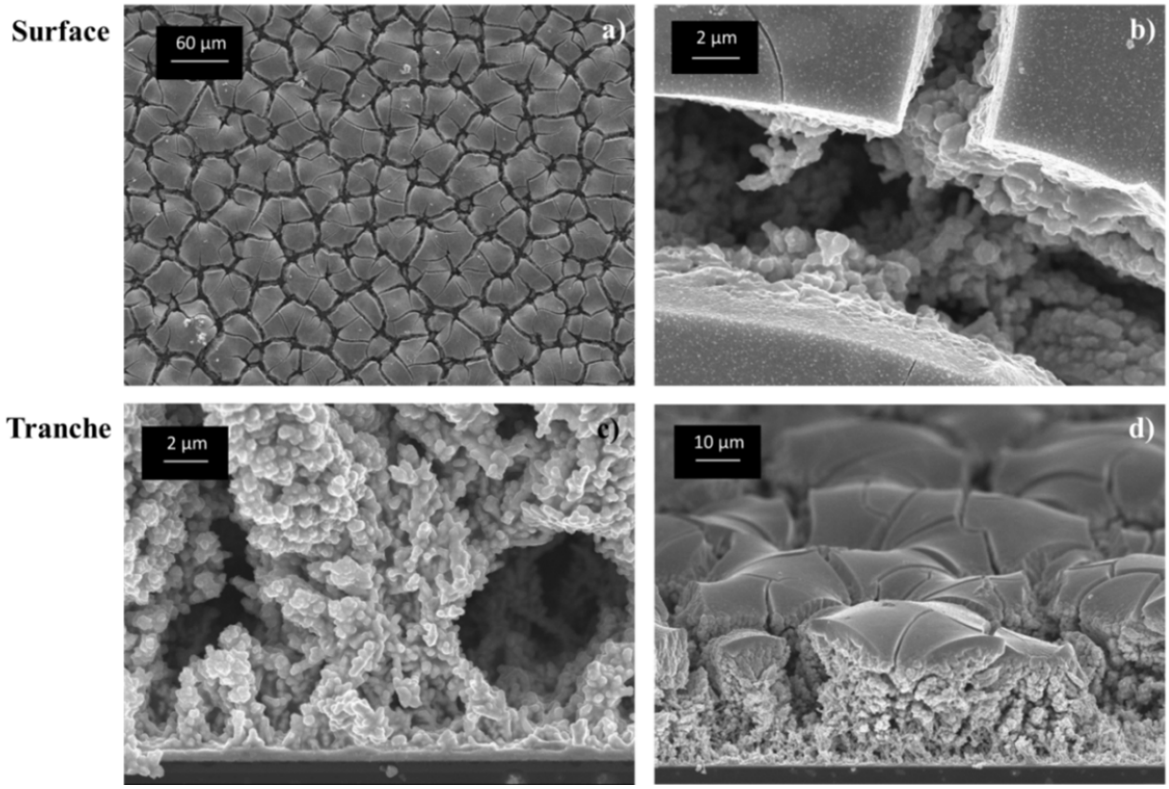


Figure IV.18: Images MEB du dépôt d'oxyde de ruthénium sur le collecteur de courant d'or poreux AuH (déposé à -1,5 V *vs.* ECS) a) & b) en surface et c) & d) en tranche.

On peut constater que le dépôt se fait le long de chaque nodule d'or jusqu'à la base du substrat. Ainsi, l'électrode est plus dense et la surface électrochimiquement active est potentiellement accessible sur tout le substrat. On peut émettre l'hypothèse que la structure macroporeuse de l'or permet une bonne pénétration de l'oxyde de ruthénium lors du dépôt. La quasi-totalité de l'or est enrobée de particules d'oxyde de ruthénium. L'épaisseur totale du substrat est plus importante : après 400 cycles de dépôts, l'épaisseur est aux alentours de 85 µm. A l'observation de ces images MEB, on peut expliquer comment il nous est possible de déposer 400 cycles d'oxyde de ruthénium dans le cas d'une structure tri-dimensionnelle telle que AuH, là où nous étions limités en cycles pour un substrat colonnaire d'or déposé par OAD. L'augmentation du nombre de cycles de dépôt d'oxyde de ruthénium est bien reliée directement avec l'augmentation de la surface électrochimiquement active du substrat d'or et avec une augmentation de la quantité de matériau actif déposé.

A 50 cycles de dépôt, la présence d'oxyde de ruthénium sur la surface d'or poreuse est à peine discernable par MEB. On voit, en comparaison, la quantité d'oxyde de ruthénium croitre en fonction du nombre de cycles déposés. Cependant, au-delà de 500 cycles de dépôts, d'importantes fissures,

craquellement et décollements de la couche de ruthénium emportant une partie de la structure d'or est observée (Figure IV.19).

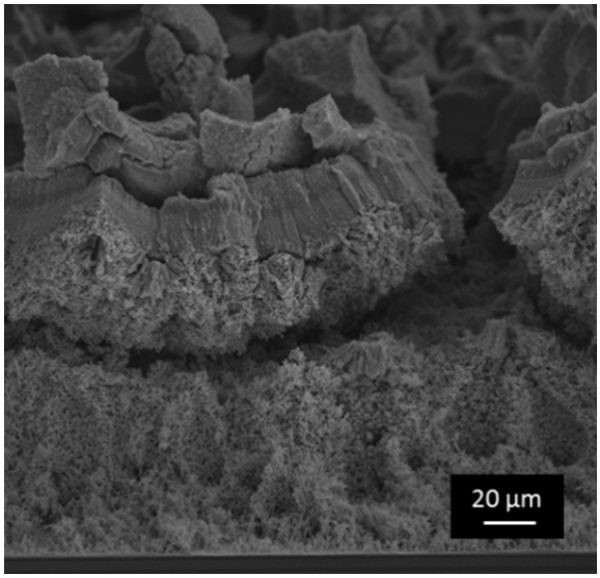


Figure IV.19: Image MEB du substrat d'or poreux déposé à -1,5 V *vs.* ECS après 600 cycles de RuO_x,nH_2O.

De plus, en fonction du nombre de cycles d'oxyde de ruthénium déposé, on note une augmentation considérable de l'épaisseur de l'électrode. On passe de 50 µm pour 50 cycles, à 120 µm d'épaisseur pour 600 cycles de RuO_x, nH_2O déposés.

ii. Electrode AuH / RuO_x avec AuH déposé à -3V *vs.* ECS

Sur la figure IV.20 ont été rassemblées les images de surface et en coupe de l'électrode AuH_{-3} / RuO_x pour comparer la contribution de la morphologie du substrat sur la capacité de l'oxyde de ruthénium. Ici, la présence d'oxyde de ruthénium est nette. On note bien un dépôt épais sur la surface du substrat d'or poreux.

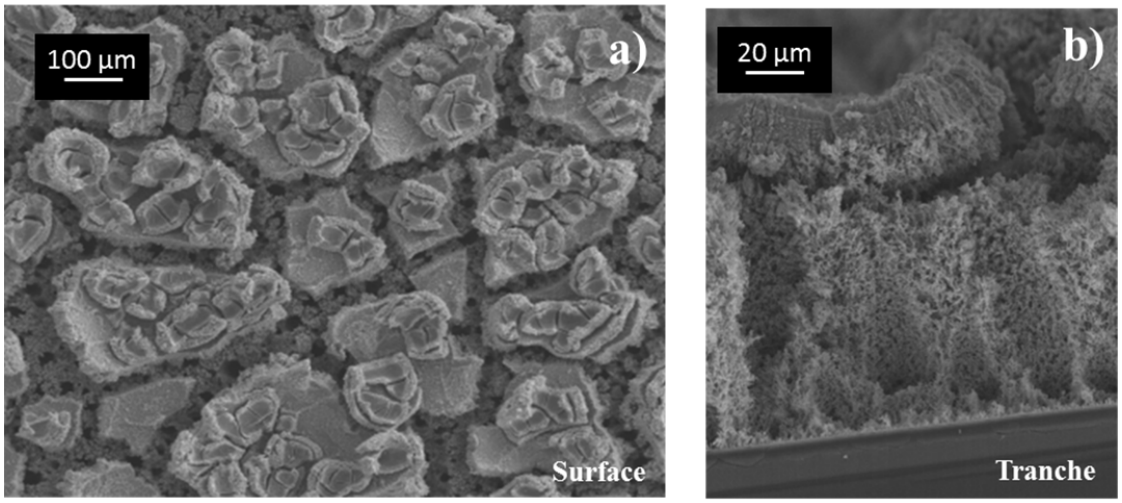


Figure IV.20: Images MEB du dépôt d'oxyde de ruthénium sur le collecteurs de courant d'or poreux AuH (déposé à -3 V *vs.* ECS) a) en surface et b) en tranche.

En surface, on discerne la petite porosité de l'or poreux sous la couche de ruthénium. Cependant, le film épais de ruthénium à la surface de l'électrode est fissuré et ne semble pas avoir pénétré sur toute l'épaisseur du substrat d'or poreux. Les images en coupe confirment que seulement un tiers du substrat d'or est recouvert de ruthénium.

Pour ce qui est de la morphologie de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium sur substrat d'or poreux déposé à -3 V *vs.* ECS en fonction du nombre de cycles déposés de RuO_x,nH_2O, on note un comportement similaire à celui observé sur le substrat d'or poreux déposé à -1,5 V *vs.* ECS. C'est-à-dire que plus le nombre de cycles de dépôt de RuO_x,nH_2O est important, et plus on perd en stabilité mécanique. Des fissures à 600 cycles de dépôts sont observées et on note que l'épaisseur totale de l'électrode augmente considérablement. Dans ce cas, on passe d'une cinquantaine de microns d'épaisseur pour 50 cycles de RuO_x,nH_2O, à près de 170 µm pour 600 cycles. On peut expliquer cette augmentation d'épaisseur par rapport au substrat d'$AuH_{-1,5V}$ par le fait que la fine porosité empêche l'oxyde de ruthénium de pénétrer jusqu'à la base du substrat et que la saturation entraine un accroissement de la couche qui se forme en surface.

Ainsi on peut conclure que la méthode de structuration de l'or par évolution d'hydrogène apporte une structure favorisant l'optimisation des performances des électrodes de micro-supercondensateurs à base de RuO_x, nH_2O. Cependant, il semble que l'accessibilité du dépôt du ruthénium soit favorisée dans le cas d'une porosité ouverte plutôt que dans le cas d'une structure dense et plus importante, même si la surface électrochimiquement active est presque deux fois plus importante.

3. Caractérisation par Tomographie à rayons X

La tomographie numérisée par rayons X de haute résolution a été effectuée sur l'or poreux et sur l'électrode AuH/RuO_x par une équipe du laboratoire à l'INSA de Lyon (Aurélien Etiemble) suivant la même procédure décrite dans de précédents travaux [32]. Pour cette analyse, la taille des voxels dans les images reconstruites est égale à 0,4 µm, l'accélération courant/potentiel et intensité sont respectivement de 100 kV et de 100 µA. L'utilisation de la tomographie à rayons X permet un accès sans précédent aux informations de microstructures [33].

La tomographie à rayons X a été réalisée sur les deux échantillons pour comparer et évaluer le comportement du RuO_x électrodéposé sur un substrat poreux. Le coefficient d'atténuation de la loi de Beer Lambert, utilisé en physique de radiographie à rayons X, est proportionnelle au nombre atomique à la puissance 4 (Z^4) et à la densité (ρ) du matériau étudié [34]. Les tomogrammes à rayons X donnent généralement une cartographie du coefficient d'atténuation, mais le contraste de phase associé à la diffraction de Fresnel des rayons X [35] améliore les contrastes de bords et la comparaison quantitative du gris des échantillons (c'est à dire le coefficient d'atténuation) ne peut être effectué dans notre cas.

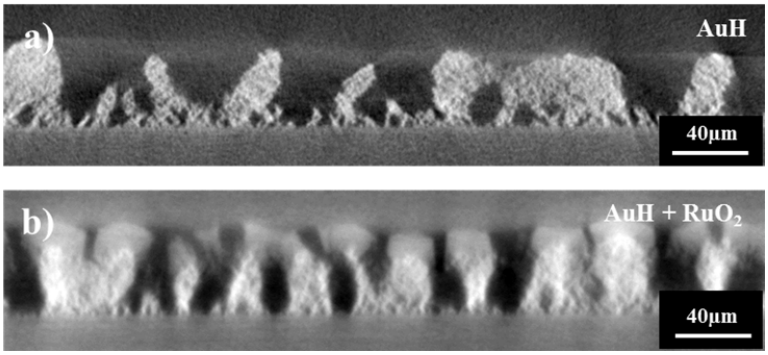


Figure IV.21: Tomogrammes d'épaisseur des échantillons AuH et AuH + RuO_x.

La figure IV.21, montre un tomogramme de l'épaisseur en tranche de l'or poreux sans et avec dépôt de RuO_x, nH_2O, (a & b), tandis que la figure IV.22 présente un tomogramme de surface à 8 µm (a & b) et 32 µm d'épaisseur du substrat de Si/SiO_2 (c & d). Pour les deux échantillons, la porosité (en sombre) peut être facilement distinguable du matériau (en clair). Même à cette résolution (0,4 µm), la mésoporosité et microporosité n'est pas facilement perceptible dans la matrice du matériau. Le seuil des valeurs de gris est effectué pour quantifier la macro-porosité tel que décrit dans la référence [32]. Le profil de porosité de la tranche est montré en figure IV.23.

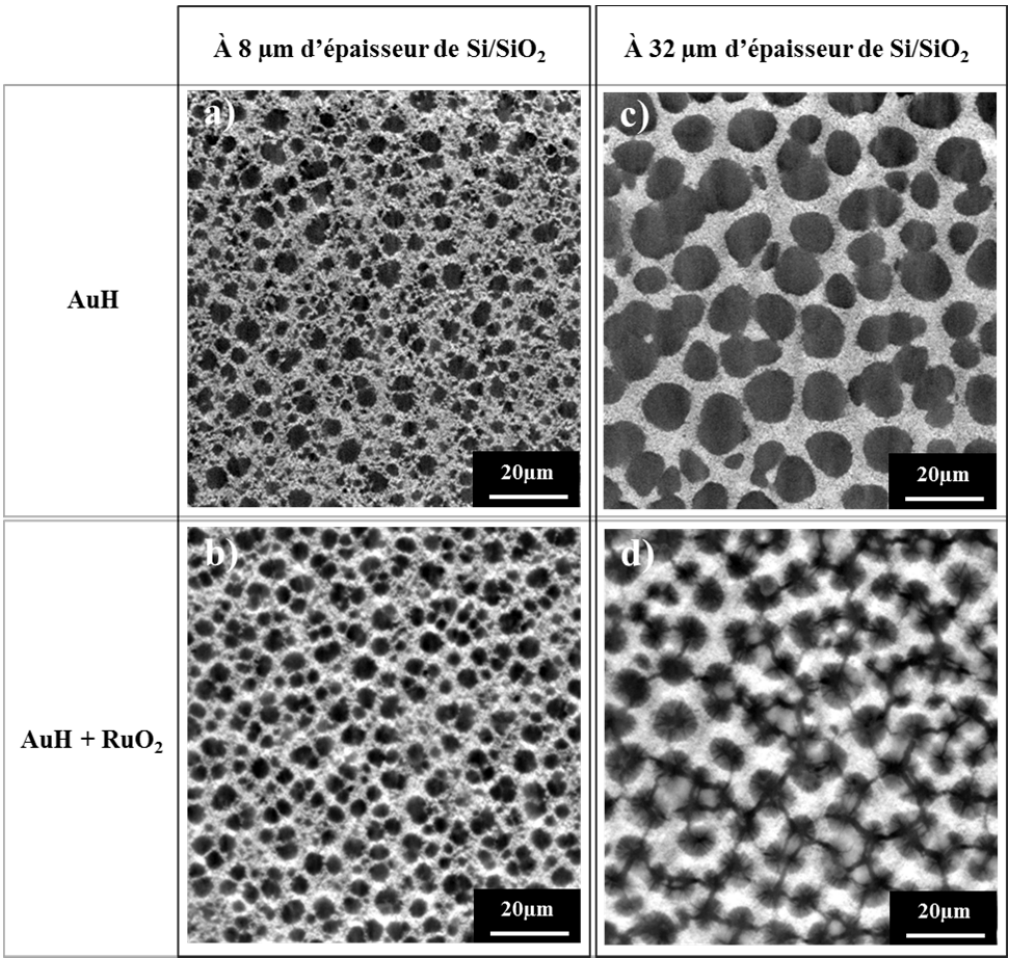


Figure IV.22: Tomogrammes à c) & d) 8 µm et e) & f) 32 µm d'épaisseur à partir du substrat Si pour les échantillons AuH et AuH + RuO_x.

L'image en tranche (Figure IV.22 a & b) et le profil de porosité (Figure IV.23), nous permettent d'identifier plusieurs morphologies, suivant l'épaisseur. Jusqu'à environ 5 µm, la porosité augmente progressivement et pleins de petits nodules sont observés à la surface du substrat de Si (Figure IV.21 a & b). La porosité semble stable pour les deux échantillons à environ 35 % jusqu'à une épaisseur d'environ 27 µm. A cette épaisseur, la morphologie ne change visiblement pas dans le cas de l'échantillon d'or poreux avec ou sans ruthénium tel qu'observé sur le tomogramme à 8 µm (Figure IV.22 a & b). Pour l'or poreux, la porosité augmente jusqu'à la surface. Le nombre de nodules à cette dimension décroit progressivement. De larges pores quasiment cylindriques sont observés (Figure IV.22 c), et une épaisseur moyenne est estimée entre 40 et 50 µm.

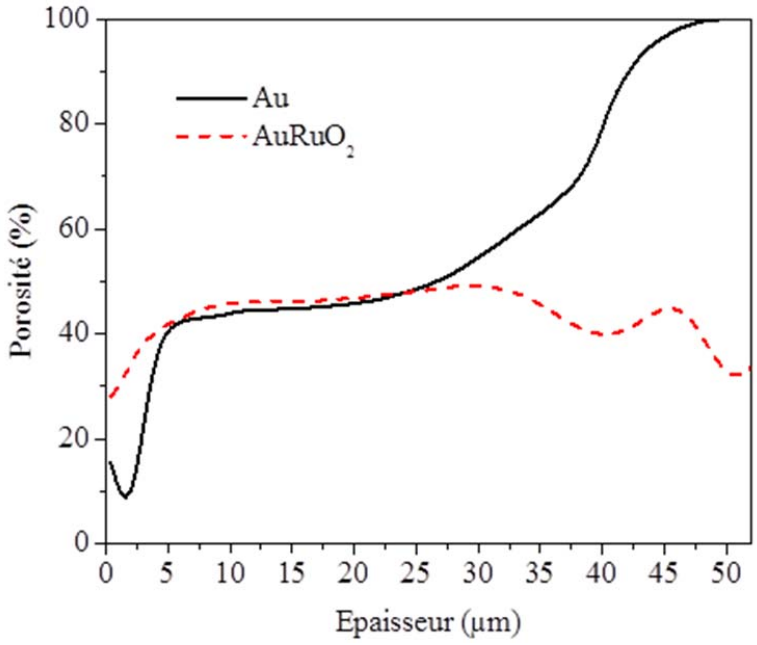


Figure IV.23 : Profil de porosité des deux échantillons AuH et AuH/RuO_x.

Avec le dépôt électrochimique d'oxyde de ruthénium RuO_x,nH_2O, l'épaisseur moyenne est plus importante (environ 60 µm) et la porosité diminue légèrement. Entre 27 et 42 µm, la couche de RuO_x,nH_2O sur la surface d'or poreux se distingue à la place des pores (Figure IV.22 d). Cependant, le stress mécanique associé avec la croissance des couches de RuO_x,nH_2O semble entrainer des fissures dans la matrice de nodules.

4. Caractérisation électrochimique de l'électrode à base de RuO_x

i. Voltammétrie cyclique de l'électrode AuH / RuO_x

Une caractérisation électrochimique de l'électrode AuH/RuO_x a été effectuée par le biais de la voltammétrie cyclique présenté en figure IV.24 dans le cas où le substrat d'or poreux est déposé à -1,5 V *vs.* ECS. L'électrode AuH/ RuO_x est cyclée dans une fenêtre de [-0,05 ; 0,8 V *vs.* ECS] à différentes vitesses de balayage dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M.

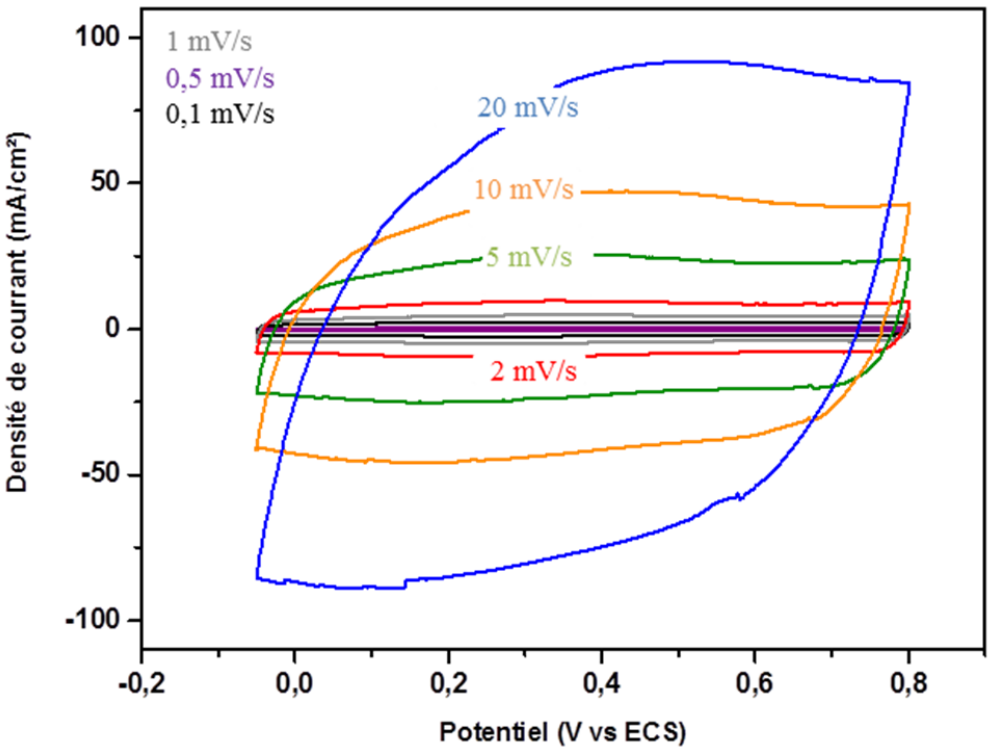


Figure IV.24: Voltammogrammes cyclique de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium à différentes vitesses de balayage.

Ces signaux électrochimiques présentent des voltammogrammes caractéristiques de l'oxyde de ruthénium de forme rectangulaire, indiquant des transitions entre différents états d'oxydation du ruthénium. A partir de ces caractérisations nous pouvons accéder aux performances de l'électrode. Ces voltammogrammes de formes rectangulaire tels que ceux présentés figure IV.24, nous indiquent la présence de $RuO_x;nH_2O$. Nous pouvons également en déduire une valeur de capacité de l'électrode en intégrant la décharge, lors du balayage cathodique à 5 mV/s selon l'équation (IV-1) :

$$C = \frac{Q}{(v \times \Delta V \times S)} \qquad \text{(IV-1)}$$

avec C la capacité de l'électrode (en F/cm^2), Q l'intégrale de la décharge (en A.V), υ la vitesse de balayage en (V/s), ΔV la fenêtre de potentiel (0,85 V) et S la surface géométrique (en cm^2).

Nous avons pu balayer en potentiel la surface de l'électrode et obtenir un signal capacitif jusqu'à 100 mV/s. Une valeur remarquable de capacité calculée à 5 mV/s, égale à 4,03 F/cm^2, est associée à la limite de vitesse de balayage de 100 mV/, pour accéder à cette forte capacité, nous ne pouvons pas aller au-delà, contrairement aux supercondensateurs conventionnels [36]. La densité d'énergie spécifique est

ainsi égale à 728 mJ/cm^2. A faible vitesse de balayage, les charges sont plus facilement accessibles, et une capacité extrêmement élevée de l'électrode peut être obtenue.

L'étude a été complétée en variant le nombre de cycles de dépôts d'oxyde de ruthénium de 50 à 600 cycles sur les échantillons $AuH_{-1,5V}$ et AuH_{-3V} (Figure IV.25).

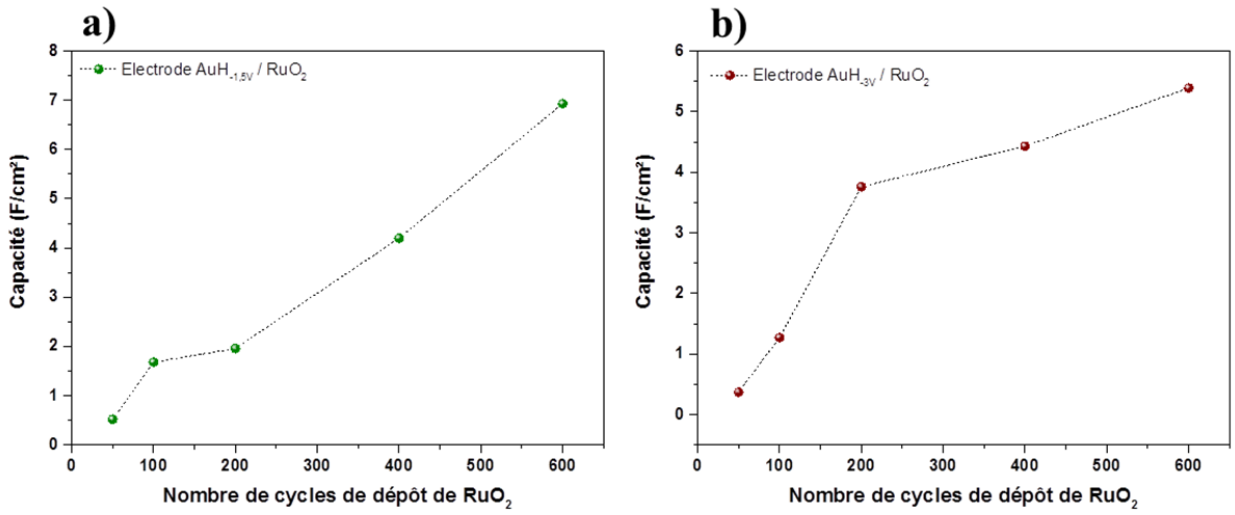


Figure IV.25: Evolution de la capacité de l'électrode en fonction du nombre de cycles de dépôt de RuO_x pour a) le substrat d'or à -1,5 V *vs.* ECS et b) à -3 V *vs.* ECS.

Dans les deux cas, nous avons une augmentation de la capacité en fonction du nombre de cycles de dépôt RuO_x,$n$$H_2O$. Pour le substrat d'or déposé à -1,5 V *vs.* ECS, on obtient une augmentation quasiment linéaire entre la capacité et le nombre de cycles. Pour ce qui est du substrat déposé à -3 V *vs.* ECS, l'augmentation de la capacité est marquée par une cassure à 200 cycles de dépôts de RuO_x,$n$$H_2O$. Cela indique une forte augmentation de la capacité pour une faible quantité de cycle certainement favorisée par la grande surface électrochimiquement active accessible. Après 200 cycles, la surface étant très dense à -3 V *vs.* ECS, le ruthénium ne peut plus accéder au cœur du substrat, il s'accumule en couche à la surface du substrat d'or. On a ainsi une augmentation de l'épaisseur de l'électrode et une capacité qui croît avec la couche de ruthénium en surface.

ii. Etude de l'accessibilité des charges

Pour compléter les caractérisations électrochimiques de l'électrode, l'accessibilité des charges a été analysée en calculant la charge voltammétrique (q*) en fonction de la vitesse de balayage (υ), tel que décrit dans les travaux de Trasatti [37, 38]. Cette étude permet d'identifier la charge externe, q_{ext}, directement reliée aux sites actifs les plus accessibles. La valeur de q_{ext}, est obtenue d'après l'extrapolation de la charge associée à une vitesse de balayage qui tend vers l'infinie de la courbe $q^*=f(v^{-1/2})$ tracée en

figure IV.26 a). La charge totale est estimée en extrapolant la charge associée à une vitesse de balayage qui tend vers zéro de la courbe $1/q^* = f(v^{1/2})$ (Figure IV.26 b).

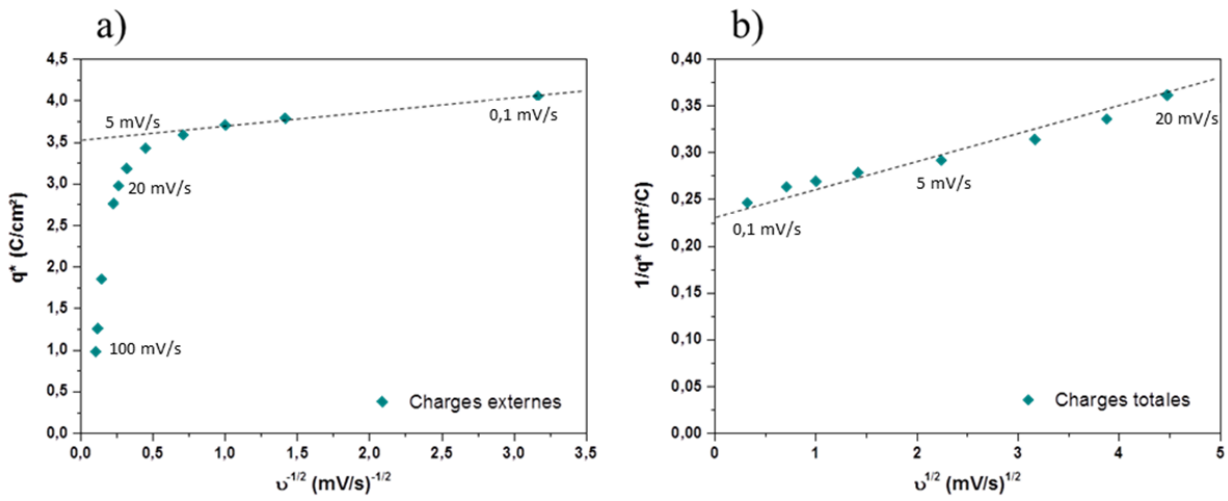


Figure IV.26: Graphiques d'évaluation de l'accessibilité des charges.

D'après ces figures IV.26 a) & b), on obtient une charge externe q_{ext}, de 3,5 C/cm² (C = 4,1 F/cm²) et une charge totale de 4,4 C/cm², ce qui représente une « capacité » totale de 5,2 F/cm² disponible pour l'électrode

$AuH_{-1,5V}$ / RuO_x (400 cycles). Ainsi on peut dire que q_{ext}, représente 79,6 % de la charge totale de l'électrode. On peut en déduire qu'une grande partie des charges stockées dans notre système est rapidement accessible, ce qui répond à un impératif pour un supercondensateur.

iii. Puissance spécifique

Des mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées entre les fréquences 1 MHz et 100 mHz pour accéder à la résistance en série de l'électrode fabriquée.

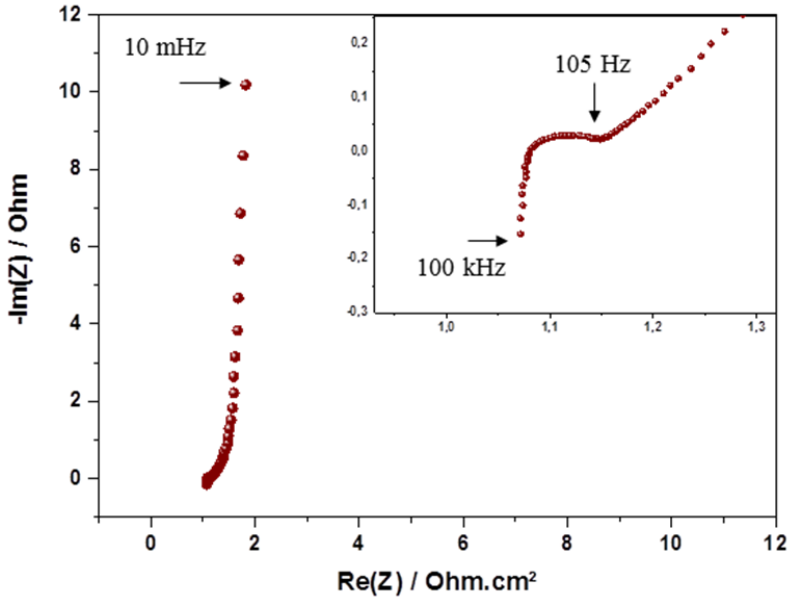


Figure IV.27: Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode AuH / RuO_x.

La résistance série équivalente (ESR pour *Equivalent Serie Resistance*) est égale à 1,15 Ω.cm². Dans la zone des hautes fréquences, un léger demi-cercle est présent dans le diagramme de Nyquist (Figure IV.27) tandis que pour les basses fréquences, une augmentation abrupte de la portion imaginaire de l'impédance est observée, formant une ligne presque verticale. Cette droite indique un comportement capacitif, comme attendu dans un supercondensateur sans courant de fuite. Avec ce résultat de résistance interne, nous pouvons accéder à une puissance spécifique maximale de l'électrode égale à 78,5 mW/cm^2, qui se place dans les valeurs moyennes de puissance des supercondensateurs de l'état de l'art.

VI. Fabrication d'une électrode à base de RuO_x ;nH_2O sur Au-(Cu)H

Dans cette partie, nous étudions la compatibilité des collecteurs de courant d'or structurés par modèle dynamique à bulles d'hydrogène par co-dépôt d'un alliage or/cuivre avec l'oxyde de ruthénium. Des facteurs d'élargissement de surface extrêmement élevés (FE = 1400) ont été obtenus notamment dans le cas d'un dépôt à -3 V *vs.* ECS. L'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium a été effectué sur les substrats Au-(Cu)$H_{-1,5V}$ et Au-(Cu)H_{-3V}.

La réalisation de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium hydraté (RuO_x ;nH_20) sur or poreux Au-(Cu)H se fait selon le même protocole d'électrodéposition cyclique présenté dans le chapitre 2 et ci-dessus dans le cas du substrat AuH/RuO_x. Tout comme dans le cas de l'électrode sur substrat d'or AuH, une étude est menée pour évaluer l'influence de la capacité en fonction du nombre de cycles de ruthénium

déposé. En vue de comparaison, des essais ont été effectués à 50, 100, 200, 300, 400, 500 et 600 cycles de dépôt d'oxyde de ruthénium dans les mêmes conditions de dépôts sur les substrats d'or poreux Au-(Cu)H$_{-1,5V}$ et Au-(Cu)H$_{-3V}$.

1. Caractérisation morphologique du RuO_x ;nH_2O

Une analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer le comportement de l'oxyde de ruthénium sur les substrats d'or fabriqués par co-dépôt.

i. Electrode Au-(Cu)H$_{-1,5\ V}$ / RuO_x

L'observation des échantillons au MEB nous donne des informations concernant la compatibilité de l'oxyde de ruthénium avec le substrat Au-(Cu)H. On constate une morphologie similaire au dépôt de RuO_x sur AuH$_{-1,5V}$. L'oxyde de ruthénium se dépose en profondeur et s'accumule ensuite en couche sur la surface de l'électrode. Dans ce cas de substrat, la pénétration de l'oxyde de ruthénium n'est pas totale, il occupe environ les deux tiers de l'épaisseur du substrat d'or.

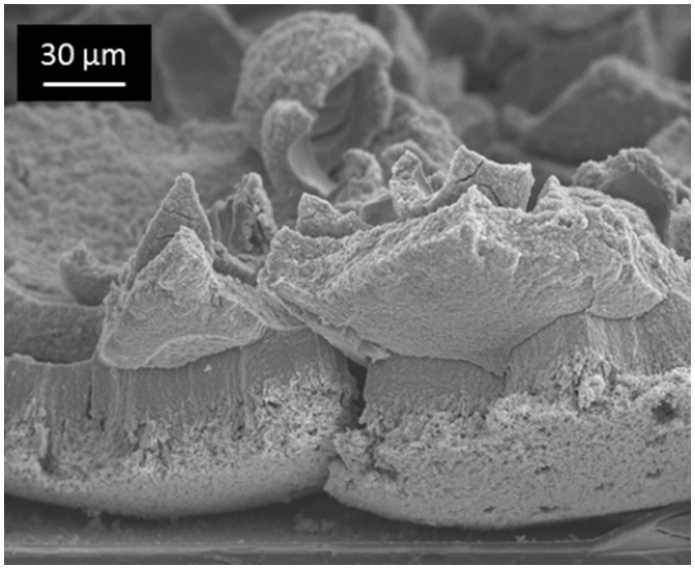


Figure IV.28: Image MEB de l'électrode Au-(Cu)H à -1,5 V *vs.* ECS avec 600 cycles de dépôt de RuO_x.

En faisant varier le nombre de cycles de dépôt de RuO_x, on augmente la quantité de matière sur le substrat d'or. De 50 cycles à 600 cycles, l'épaisseur totale de l'électrode augmente considérablement. A 50 cycles de dépôt, l'épaisseur atteint 57 µm, tandis qu'à 600 cycles, la tranche de l'électrode mesure approximativement 100 µm. On observe comme précédemment un important arrachement de la structure pour un dépôt de 600 cycles d'oxyde de ruthénium (Figure IV.28).

ii. Electrode Au-(Cu)H$_{-3\ V}$ / RuO$_x$

A l'observation des images MEB de l'électrode Au-(Cu)H / RuO$_x$ avec Au-(Cu)H déposé à -3 V *vs.* ECS, nous observons une morphologie quasiment similaire à l'électrode avec un substrat Au-(Cu)H déposé à -1,5 V *vs.* ECS. La pénétration de l'oxyde de ruthénium ne se fait pas sur l'entière épaisseur de l'électrode, mais jusqu'au 2/3 du substrat d'or. L'oxyde de ruthénium, lorsqu'il arrive à saturation et ne peut plus accéder à la structure d'or, se dépose en couche épaisse à la surface du substrat. Enfin, lorsqu'on augmente le nombre de cycles de dépôt de RuO$_x$, on observe le même comportement de fragilité mécanique au-delà de 500 cycles, et une augmentation de l'épaisseur de l'électrode jusqu'à 100 µm. Ainsi, dans ce cas, la fine porosité induite par une vitesse de dépôt du substrat d'or plus importante, ne semble visuellement pas changer le comportement de l'oxyde de ruthénium.

2. Caractérisation électrochimique de l'électrode à base de RuO$_x$

D'un point de vue caractérisations électrochimiques, dans les mêmes conditions que l'électrode AuH/RuO$_x$, nous accédons à un signal typique d'un comportement capacitif (Figure IV.29).

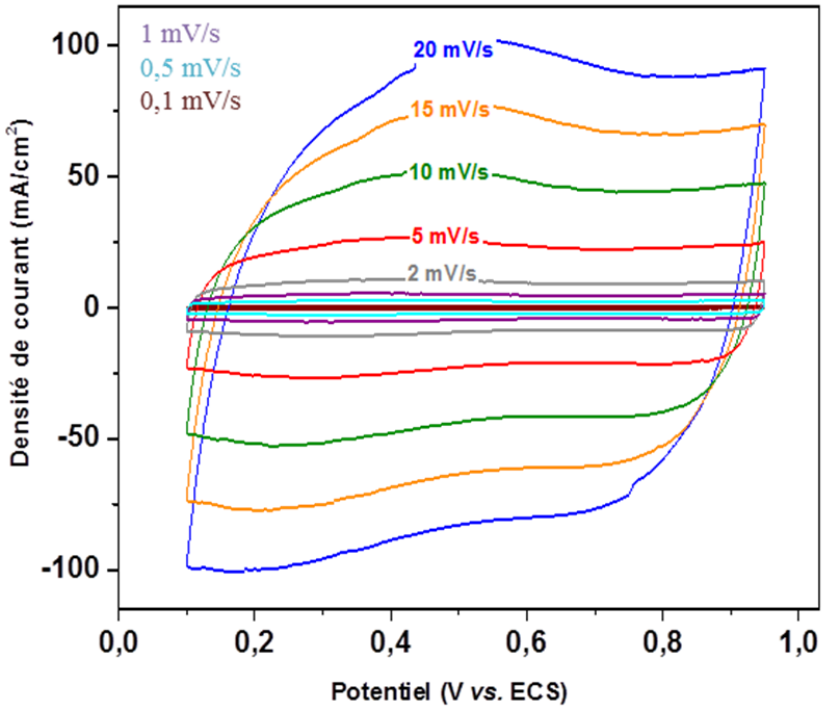


Figure IV.29: Voltammétrie cyclique de l'électrode Au-Cu)H / RuO$_x$ 400 cycles à différentes vitesses de balayage.

Les voltammogrammes de formes rectangulaires tels que présentés figure IV.29 nous indiquent la présence de RuO$_x$;*n*H$_2$O et d'un comportement pseudo-capacitif. Nous pouvons également en déduire une

valeur de capacité de l'électrode en intégrant la décharge, lors du balayage cathodique à 5 mV/s selon l'équation (IV-1). Encore ici, nous avons pu balayer en potentiel la surface de l'électrode et obtenir un signal capacitif jusqu'à 100 mV/s. A faible vitesse de balayage, les charges sont plus facilement accessibles, et une capacité extrêmement élevée par rapport à ce que nous avons obtenu dans le chapitre 2 a été calculée à 4,6 F/cm^2, et nous permet d'évaluer l'énergie spécifique de l'électrode à 830 mJ/cm^2.

Dans ce cas de l'électrode avec substrat d'or obtenu par co-dépôt, nous avons également étudié le comportement de ce système lorsque l'on augmente le nombre de cycles de dépôt de RuO_x ;nH_2O. Les données ont été rassemblées en figure IV.30 exprimant la capacité pour des dépôts de 50 à 600 cycles. Afin de comparer l'influence de la morphologie sur l'électrode finale, nous avons tracé l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles d'oxyde de ruthénium pour les deux substrats, fabriqués à -1,5 V et - 3 V *vs.* ECS.

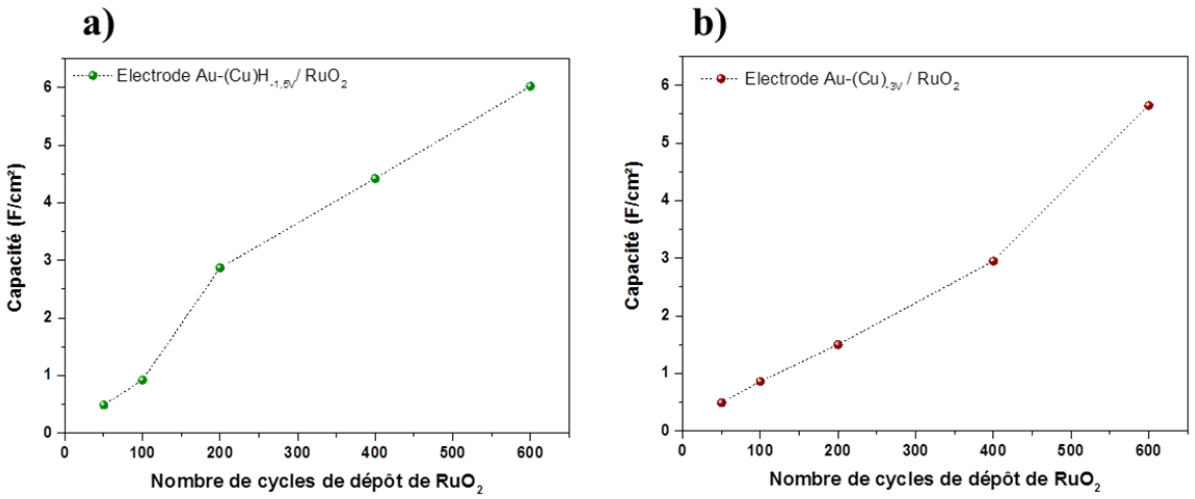


Figure IV.30: Evolution de la capacité de l'électrode Au-(Cu)H / RuO_x a) à -1,5 V et b) - 3 V *vs.* ECS en fonction du nombre de cycles de dépôt d'oxyde de ruthénium.

Dans les deux cas, nous avons une augmentation globalement linéaire de la capacité en fonction du nombre de cycles de RuO_x déposés. Une capacité extrêmement élevée, obtenue après 600 cycles de dépôt, de 6 F/cm² est obtenue pour les deux électrodes - une capacité jamais atteinte pour un micro-supercondensateur. Pour le substrat d'or déposé à -1,5 V *vs.* ECS, on note qu'au-delà de 200 cycles la capacité est plus importante. Pour ce qui est du substrat déposé à -3 V *vs.* ECS, l'augmentation de la capacité est constante jusqu'à 400 cycles, au-delà la pente est plus abrupte. Cela indique une forte augmentation de la capacité liée à un dépôt d'oxyde de ruthénium en couche à la surface du substrat. On

peut également émettre l'hypothèse qu'à partir d'un certain nombre de cycles d'oxyde de ruthénium, celui-ci ne pénètre plus dans le volume du substrat d'or.

Pour compléter les caractérisations électrochimiques de l'électrode, l'accessibilité des charges a été analysée en calculant la charge voltammétrique (q*) en fonction de la vitesse de balayage (υ) (Figure IV.31).

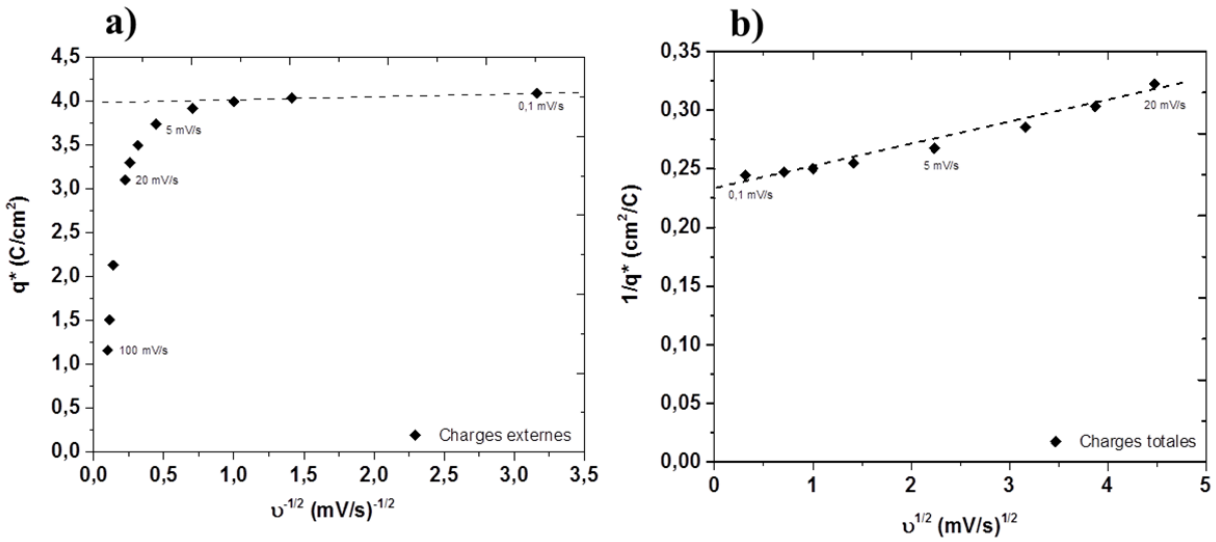


Figure IV.31: Graphiques d'évaluation de l'accessibilité des charges.

D'après ces figures, on obtient une charge externe q_{ext}, de 4 C/cm² (C = 4,7 F/cm²) et une charge totale de 4,2 C/cm², ce qui représente une « capacité » totale de 5,0 F/cm² disponible pour l'électrode Au-(Cu)$H_{-1,5V}$ / RuO_x (400 cycles). Ainsi on peut dire que q_{ext}, représente 94,4 % de la charge totale de l'électrode. On peut en déduire qu'une plus grande partie des charges stockées dans notre système Au-(Cu)H / RuO_x est accessible rapidement, comparé au système AuH / RuO_x.

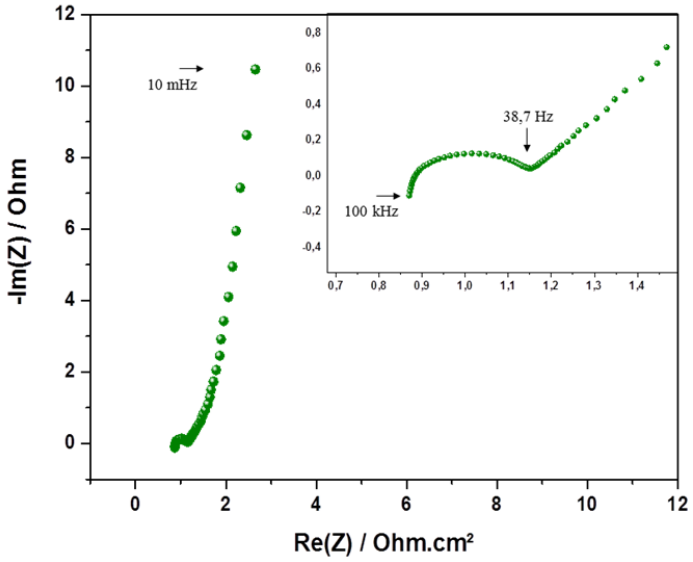


Figure IV.32: Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode Au-(Cu)H / RuO_x

Concernant la résistance équivalente en série du système, les mesures de spectroscopie d'impédance nous ont permis de calculer une ESR égale à 1,15 Ω.cm². La résistance interne de l'électrode est faible et la puissance maximale spécifique associée est égale à 78,5 mW/cm^2. En figure IV.32, le diagramme de Nyquist présente un comportement caractéristique pour un supercondensateur, un demi-cercle quasiment négligeable aux hautes fréquences, ainsi qu'une nette croissance de la portion imaginaire aux basses fréquences.

VII. Conception de plots d'or poreux pour l'électrode à base d'oxyde de ruthénium

Nous avons réussi dans les parties précédentes à mettre au point un collecteur de courant d'or très poreux et compatible avec l'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium. Cependant, nous avons vu que dans le cas d'un dépôt à surtension élevée, l'oxyde de ruthénium ne pénétrait pas dans la totalité du volume d'or poreux, et que de ce fait nous perdions de la surface exploitable pour augmenter la capacité des micro-supercondensateurs.

Nous nous sommes intéressés au développement de structures tridimensionnelles couvertes d'or pour l'initiation du dépôt dynamique d'or poreux par DHBT. A l'état de test, nous avons fabriqué en collaboration avec l'équipe NEO du LAAS, des plots de résine BPN, qui est une résine photosensible, d'une hauteur de 500 µm avec des épaisseurs et espacements variables pour étudier quels paramètres

conviendraient le mieux à notre utilisation. Ces plots sont recouverts d'une couche métallique d'or pour l'électrodéposition des collecteurs de courant d'or (Figure IV.33).

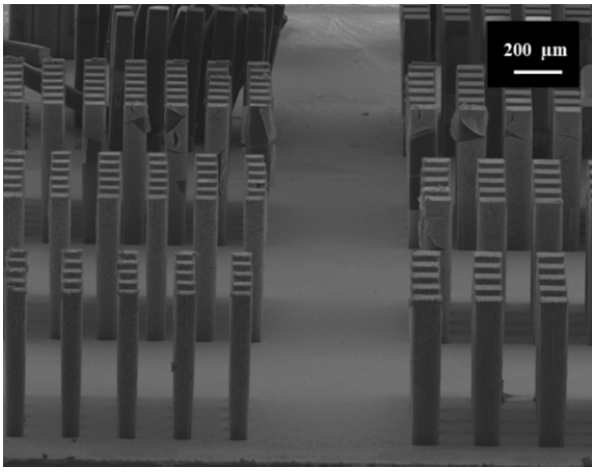


Figure IV.33: structure de plots de résine recouverts d'or.

Toujours dans les mêmes conditions de dépôt dynamique d'or, les premiers essais de 20 minutes de dépôt sont très concluants quant à la morphologie des plots obtenus. Comme on peut le voir en figure IV.34, le dépôt d'or poreux s'est effectué sur toute la hauteur des plots mais de manière plus intense sur le haut des plots qu'à la base de ceux-ci. On observe une croissance « en champignon » de l'or poreux, et ce premier essai nous permet d'évaluer un espacement idéal de 300 µm, environ 3/5 de la hauteur pour un dépôt de 20 minutes sans que la structure d'or de deux plots ne se regroupe, comme dans le cas de plots rapprochés en haut à gauche de la figure IV.34.

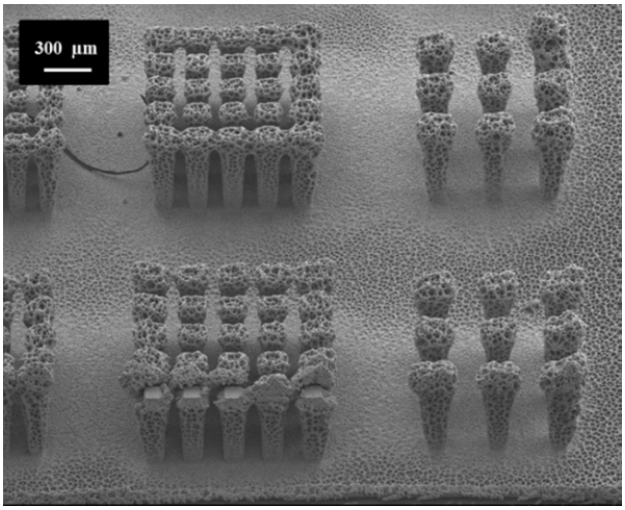


Figure IV.34: Structures d'or poreux sur les plots de résine recouverts d'or.

Enfin nous avons effectué l'électrodéposition de 400 cycles d'oxyde de ruthénium à 50 mV/s sur les structures poreuses en plots d'or. En figure IV.35, nous pouvons observer la présence d'oxyde de ruthénium en dépôt homogène sur les plots. Dans le cas d'un faible espacement des plots, l'oxyde de ruthénium qui s'est déposé en couche épaisse sur la surface de la structure, s'est regroupé pour former un bloc (Figure IV.35 en haut en gauche), et des plots individuels lorsque l'espacement est plus important.

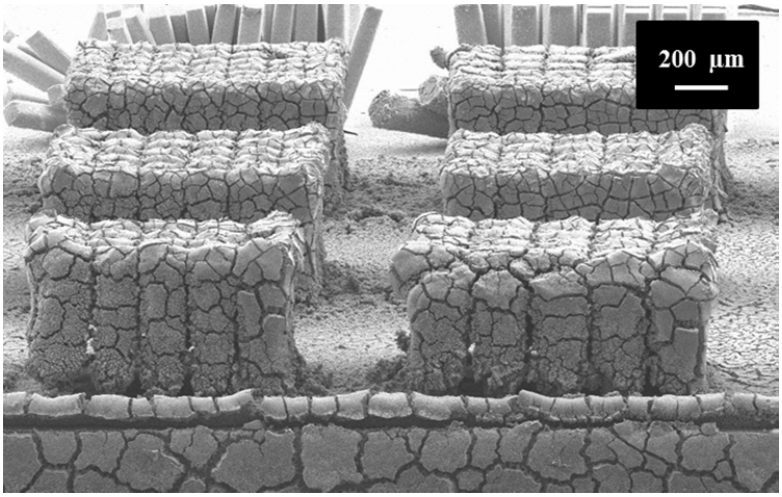


Figure IV.35: Dépôt d'oxyde de ruthénium sur les plots d'or poreux.

Lors de l'électrodéposition, l'oxyde de ruthénium se dépose sur l'ensemble des nodules d'or, et en couche épaisse à la surface de ces plots. Contrairement à l'électrode développée sans plots, seulement la surface du dessus de la structure d'or était recouverte par une couche épaisse du ruthénium qui apporte la forte capacité. Dans le cas des plots, en plus de la surface du dessus, les quatre flancs des plots sont recouverts d'une couche épaisse. Ces structures où les plots se distinguent après l'électrodéposition d'oxyde de ruthénium sont donc prometteuses pour la fabrication d'électrode à base de RuO_x,nH_2O apportant une densité d'énergie élevée.

Après avoir développé une technique de dépôt compatible avec le dépôt de ruthénium et permettant la fabrication d'un substrat extrêmement poreux, des capacités extrêmement élevées ont été obtenues, dépassant les performances présentées jusqu'ici dans la littérature. La suite du projet s'est penchée sur la conception d'un dispositif entier, utilisant cette électrode dans un premier temps en configuration empilée, puis dans un deuxième temps en configuration planaire avec des électrodes interdigitées. Les procédés de conception et de photolithographie seront décrits en détails dans le chapitre suivant.

VIII. Conclusion

Nous avons mis en place un protocole pour structurer les collecteurs de courant en utilisant le modèle dynamique par bulles d'hydrogène afin de déposer de l'or poreux ou un alliage or/cuivre poreux. La densité de la structure d'or augmente avec le potentiel du dépôt. En utilisant cette technique, une surface développée atteignant près de 1400 fois celle de la surface géométrique du substrat a pu être obtenue.

Le dépôt électrochimique d'oxyde de ruthénium effectué sur ces collecteurs de courant nous a permis d'atteindre des capacités extrêmement élevées, de l'ordre de 4,3 F/cm². Ces capacités augmentent en fonction du nombre de cycle de dépôt pour plafonner à 500 cycles avant un décrochement de la surface. L'oxyde de ruthénium se dépose en couche et semble pénétrer dans le volume poreux du substrat d'or jusqu'à la base dans le cas du dépôt d'or direct et aux deux tiers pour le co-dépôt or/cuivre. Pour les substrats d'or déposés à des potentiels élevés de -3 V, le diamètre des pores est plus petit que lors de dépôts à -1,5 V, malgré les surfaces spécifiques nettement plus élevées, cette morphologie empêche la pénétration de l'oxyde de ruthénium dans la couche de l'or. L'oxyde de ruthénium se dépose alors en couche mince en surface du substrat d'or et augmente l'épaisseur de l'électrode. Il parait évident alors qu'un compromis entre surface électrochimiquement active importante et macro-porosité ouverte est nécessaire.

Cependant la différence entre le dépôt d'or direct ou par co-dépôt or/cuivre suivi d'une dissolution n'est pas visible. En terme d'élargissement de surface, l'ordre de grandeur est le même à potentiel de dépôt égale à -1,5 V vs. ECS, et il en est de même des capacités de l'oxyde de ruthénium sur ces collecteurs de courant. C'est seulement à une surtension élevée que les deux techniques se démarquent. Là où nous nous attendions d'obtenir une double porosité, nous avons en fait une structure similaire. Ceci est expliqué par le fait que l'or est plus actif pour l'évolution de l'hydrogène, car il se dépose sous forme de dendrites. La structure du cuivre en l'absence d'or est plutôt de forme cubique, voire même en bloc et est moins favorable à l'évolution de l'hydrogène.

Enfin, lorsque nous balayons en potentiel l'électrode Au poreux / RuO_x, nous accédons à de très fortes capacités à très faibles vitesses de balayages. Ces résultats nous permettent de constater qu'une importante capacité (4,03 F/cm^2) est disponible dans notre système et qu'une majeur partie est accessible rapidement.

Cette expérience reportée sur différents substrats, montre un contrôle régulier des nano-structuration des substrats d'or par évolution d'hydrogène ainsi qu'une assez bonne reproductibilité des dépôts de RuO_x, atteignant le même ordre de grandeur de capacités. La capacité gravimétrique de l'oxyde de ruthénium déposé sur le collecteur de courant d'or poreux est estimée très proche de la valeur théorique de l'oxyde de ruthénium hydraté [39]. L'utilisation d'un substrat en trois dimensions améliore considérablement le rendement de l'utilisation de l'oxyde de ruthénium.

IX. Références

[1] B. L. Ellis, P. Knauth, and T. Djenizian, "Three-Dimensional Self-Supported Metal Oxides for Advanced Energy Storage," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 21, pp. 3368–3397, Jun. 2014.

[2] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, and M. Chen, "Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 4, pp. 232–236, Apr. 2011.

[3] J. Han, Y. C. Lin, L. Chen, Y. C. Tsai, Y. Ito, X. Guo, A. Hirata, T. Fujita, M. Esashi, T. Gessner and M. Chen , "On-Chip Micro-Pseudocapacitors for Ultrahigh Energy and Power Delivery," *Adv. Sci.*, vol. 2, no. 5, p. 1500067, May 2015.

[4] X. Wang, Y. Yin, X. Li, and Z. You, "Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures," *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 64–72, Apr. 2014.

[5] A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, and D. Guay, "Ultra high capacitance values of Pt@RuO_2 core–shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications," *J. Power Sources*, vol. 221, pp. 228–231, Jan. 2013.

[6] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan and C. S. Ozkan, "Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Foam for Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 4, Mar. 2014.

[7] T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay and D. Pech , "Hydrous RuO_2/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 288–294, Nov. 2014.

[8] B. J. Plowman, A. P. O'Mullane, P. Selvakannan, and S. K. Bhargava, "Honeycomb nanogold networks with highly active sites," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 48, p. 9182, 2010.

[9] S. Cherevko and C.-H. Chung, "Direct electrodeposition of nanoporous gold with controlled multimodal pore size distribution," *Electrochem. Commun.*, vol. 13, no. 1, pp. 16–19, Jan. 2011.

[10] C. M. A. Parlett, K. Wilson, and A. F. Lee, "Hierarchical porous materials: catalytic applications," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 9, pp. 3876–3893, 2013.

[11] A. Walcarius, "Template-directed porous electrodes in electroanalysis," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 1, pp. 261–272, Jan. 2010.

[12] X.-M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, "What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, p. 1350, 2007.

[13] Y. Li, Z.-Y. Fu, and B.-L. Su, "Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 4634–4667, Nov. 2012.

[14] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition," *Chem Commun*, vol. 51, no. 21, pp. 4331–4346, 2015.

[15] H. Vogt, Ö. Aras, and R. J. Balzer, "The limits of the analogy between boiling and gas evolution at electrodes," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 47, no. 4, pp. 787–795, février 2004.

[16] N. D. Nikolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, and M. G. Pavlović, "Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 5, pp. 667–675, Feb. 2007.

[17] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. R. Chen, S. Pandelov and U. Stimming, "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, p. J23, 2005.

[18] S. Trasatti, "Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 39, no. 1, pp. 163–184, Sep. 1972.

[19] L. Huang, H.-B. Wei, F.-S. Ke, X.-Y. Fan, J.-T. Li, and S.-G. Sun, "Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn–Ni alloy electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 10, pp. 2693–2698, avril 2009.

[20] D. H. Nam, R. H. Kim, D. W. Han, and H. S. Kwon, "Electrochemical performances of Sn anode electrodeposited on porous Cu foam for Li-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 66, pp. 126–132, avril 2012.

[21] R. Kim, D. Han, D. Nam, J. Kim, and H. Kwon, "Effects of Substrate Morphology and Postelectrodeposition on Structure of Cu Foam and Their Application for Li-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 5, p. D269, 2010.

[22] S. Eugénio, T. M. Silva, M. J. Carmezim, R. G. Duarte, and M. F. Montemor, "Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 4, pp. 455–465, Apr. 2014.

[23] X. H. Xia, J. P. Tu, Y. J. Zhang, Y. J. Mai, X. L. Wang, C. D. Gu and X. B. Zhao, "Three-Dimentional Porous Nano-Ni/Co(OH) $_2$ Nanoflake Composite Film: A Pseudocapacitive Material with Superior Performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 45, pp. 22662–22668, Nov. 2011.

[24] M.-G. Jeong, K. Zhuo, S. Cherevko, W.-J. Kim, and C.-H. Chung, "Facile preparation of three-dimensional porous hydrous ruthenium oxide electrode for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 244, pp. 806–811, Dec. 2013.

[25] H. Dong and X. Cao, "Nanoporous Gold Thin Film: Fabrication, Structure Evolution, and Electrocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 2, pp. 603–609, Jan. 2009.

[26] A. Sharma, J. K. Bhattarai, A. J. Alla, A. V. Demchenko, and K. J. Stine, "Electrochemical annealing of nanoporous gold by application of cyclic potential sweeps," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 8, p. 085602, Feb. 2015.

[27] C. Vericat, G. A. Benitez, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, N. G. Tognalli, and A. Fainstein, "Restricted Surface Mobility of Thiolate-Covered Metal Surfaces: A Simple Strategy to Produce High-Area Functionalized Surfaces," *Langmuir*, vol. 23, no. 3, pp. 1152–1159, Jan. 2007.

[28] J. Liu, L. Cao, W. Huang, and Z. Li, "Preparation of AuPt Alloy Foam Films and Their Superior Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 9, pp. 3552–3558, Sep. 2011.

[29] I. Najdovski, P. Selvakannan, S. K. Bhargava, and A. P. O'Mullane, "Formation of nanostructured porous Cu–Au surfaces: the influence of cationic sites on (electro)-catalysis," *Nanoscale*, vol. 4, no. 20, p. 6298, 2012.

[30] I. Najdovski, P. Selvakannan, A. P. O'Mullane, and S. K. Bhargava, "Rapid Synthesis of Porous Honeycomb Cu/Pd through a Hydrogen-Bubble Templating Method," *Chem. - Eur. J.*, vol. 17, no. 36, pp. 10058–10063, Aug. 2011.

[31] I. Najdovski, P. Selvakannan, and A. P. O'Mullane, "Electrochemical formation of Cu/Ag surfaces and their applicability as heterogeneous catalysts," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 14, p. 7207, 2014.

[32] A. Etiemble, J. Adrien, E. Maire, H. Idrissi, D. Reyter, and L. Roué, "3D morphological analysis of copper foams as current collectors for Li-ion batteries by means of X-ray tomography," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 187, pp. 1–8, Sep. 2014.

[33] J. R. Izzo, A. S. Joshi, K. N. Grew, W. K. S. Chiu, A. Tkachuk, S. H. Wang and W. Yun, "Nondestructive Reconstruction and Analysis of SOFC Anodes Using X-ray Computed Tomography at Sub-50 nm Resolution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 5, p. B504, 2008.

[34] E. Maire, J.-Y. Buffiere, L. Salvo, J. J. Blandin, W. Ludwig, and J. M. Letang, "On the application of X-ray microtomography in the field of materials science," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 3, no. 8, pp. 539–546, 2001.

[35] E. Maire and P. J. Withers, "Quantitative X-ray tomography," *Int. Mater. Rev.*, vol. 59, no. 1, pp. 1–43, Jan. 2014.

[36] W. G. Pell and B. E. Conway, "Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge," *J. Power Sources*, vol. 96, no. 1, pp. 57–67, Jun. 2001.

[37] S. Ardizzone, G. Fregonara, and S. Trasatti, "'Inner' and 'outer' active surface of RuO_2 electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 1, pp. 263–267, Jan. 1990.

[38] J. Gaudet, A. C. Tavares, S. Trasatti, and D. Guay, "Physicochemical Characterization of Mixed RuO_2 −SnO_2 Solid Solutions," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1570–1579, Mar. 2005.

[39] C.-C. Hu, W.-C. Chen, and K.-H. Chang, "How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, p. A281, 2004.

Chapitre 5 : Conception de dispositifs à base d'oxyde de ruthénium

Le défi majeur de ce projet de thèse consiste en la réalisation de micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium. Lors des chapitres précédents, nous avons fabriqué une électrode composée d'un collecteur de courant d'or poreux et du matériau actif $RuO_x;nH_2O$ qui présente des capacités extrêmement élevées. Pour accéder aux performances des matériaux d'électrodes développées précédemment à l'échelle micrométrique, nous avons fabriqué dans cette partie, un micro-supercondensateur en configuration empilée intégré à un wafer de silicium ainsi qu'un micro-supercondensateur en configuration planaire avec des électrodes interdigitées. La dernière partie traite de la problématique de la dépendance entre tension et état de charge des micro-supercondensateurs grâce à l'utilisation d'une architecture auto-adaptative innovante.

I. Conception d'un dispositif en configuration empilée

Comme dans le cas de l'étude de la structuration du substrat d'or, les procédés de fabrication du dispositif s'effectuent à partir d'un wafer Si/SiO_2 avec une bicouche métallique Ti (100 nm) / Au (300 nm) déposée par évaporation physique et découpé au laser en échantillons individuels ayant une surface active d'environ 1 cm^2. Ce support de Si / SiO_2 avec une couche d'or est notre base pour la conception des deux électrodes de 0,8 cm^2 géométrique.

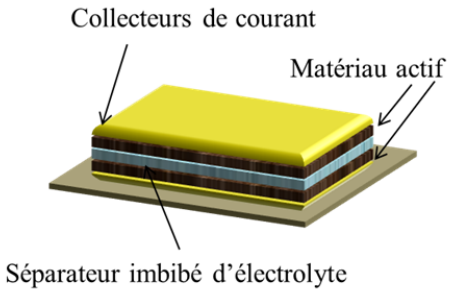


Figure V.1: Représentation schématique du micro-supercondensateur en configuration empilée.

Celles-ci vont être recouvertes d'un collecteur de courant d'or poreux, puis du matériau actif, $RuO_x;nH_2O$ avant d'être testées en configuration empilée tel que présenté en figure V.1.

1. Fabrication des collecteurs de courant d'or

Les collecteurs de courant d'or sont fabriqués selon le même protocole de dépôt développé dans le chapitre 4. Les conditions du dépôt dynamiques par bulles d'hydrogène ont été réalisées avec un potentiel de dépôt de –1,5 V *vs.* ECS dans un bain de sel d'or. Lors de ce premier essai de micro-supercondensateur, nous avions défini un temps de dépôt en deux étapes, constitué d'un temps d'amorçage de 3 minutes suivi d'un temps de croissance de 40 minutes. Sans sortir le substrat du bain entre les deux dépôts, la période d'initiation permettait aux premiers nodules d'or de se développer sur le substrat d'or et d'avoir une surface déjà poreuse pour faire croitre une épaisseur d'or poreux.

A l'issue de ce dépôt, le collecteur de courant d'or des deux électrodes présente des caractéristiques fortement similaires aux dépôts d'or poreux optimisés décrits dans le chapitre 4. On obtient une morphologie typique en nid d'abeille avec une épaisseur d'environ 80 µm pour un dépôt de 40 minutes (Figure V.2 a. & b.).

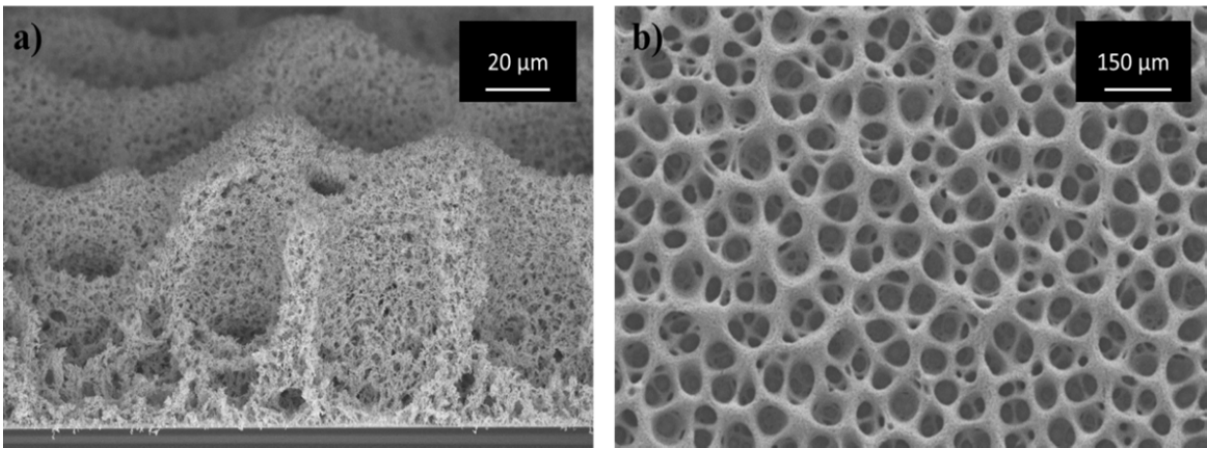


Figure V.2: Morphologie du collecteur de courant d'or déposé par DHBT : image a) en coupe et b) en surface.

La caractérisation électrochimique des deux collecteurs de courant d'or poreux des deux électrodes est quasiment similaire, et l'on retrouve bien la signature électrochimique de l'or en milieu acide en figure V.3, nous permettant de mesurer un facteur d'élargissement de surface de 226 pour l'électrode N°1 et 231 pour l'électrode N°2.

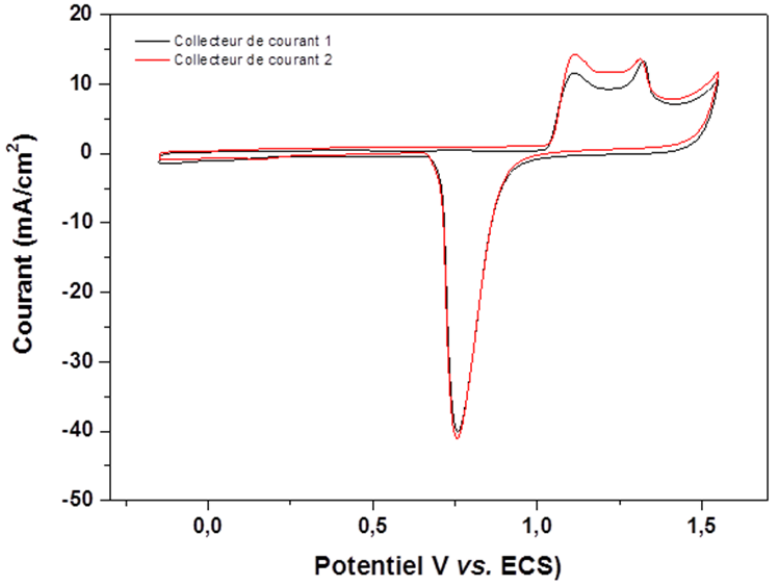


Figure V.3: Voltammogrammes cycliques à 50 mV/s des collecteurs de courant des deux électrodes du dispositif.

Le dépôt d'oxyde de ruthénium est effectué en suivant le protocole décrit au chapitre 2, en respectant chaque paramètre lors des deux dépôts, pour obtenir une reproductibilité des deux électrodes, et que celles-ci soient le plus symétriques possible.

2. Electrodéposition de l'oxyde de ruthénium

Comme énoncé précédemment, le dépôt électrochimique effectué sur les collecteurs de courant d'or est scrupuleusement reproduit à l'identique dans le but d'obtenir des performances très proches pour chaque électrode. Dans les mêmes conditions, les dépôts se font par voltammétrie cyclique à 50°C, dans un bain de $RuCl_3$,xH_2O à pH contrôlé à 2,5. Un dépôt de 300 cycles est effectué à une vitesse de balayage de 50 mV/s, suivi d'un recuit sous air à 150 °C pendant une heure.

La morphologie du dépôt de RuO_x,nH_2O obtenue est décrite en figure V.4, où les deux électrodes sont recouvertes d'une couche épaisse d'oxyde de ruthénium en surface du collecteur de courant. On observe en tranche (figure V.4c) une pénétration du matériau actif sur les deux tiers de l'épaisseur de l'or.

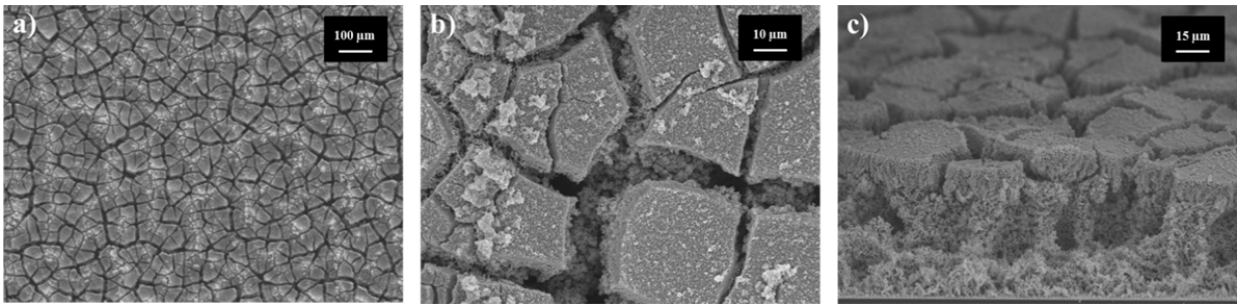


Figure V.4: Morphologie de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium a) et b) en surface et c) en coupe.

Les caractérisations électrochimiques de chaque électrode nous permettent d'évaluer leur capacité individuelle avant de les assembler en configuration empilée pour la conception finale du dispositif. En figure V.5a), la voltammétrie cyclique d'une électrode effectuée dans l'acide sulfurique, très proche de la seconde électrode, nous indique une bonne reproductibilité avec une disparité de seulement 3,7 % de la capacité entre les deux électrodes. Des capacités extrêmement élevées d'environ 3,18 F/cm^2 ont été calculées à une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Ces capacités très élevées sont caractérisées par une plus faible vitesse de balayage comparée aux supercondensateurs conventionnels [1]. De plus, à différentes vitesse de balayage nous avons pu en déduire une accessibilité des charges externes de 90 %.

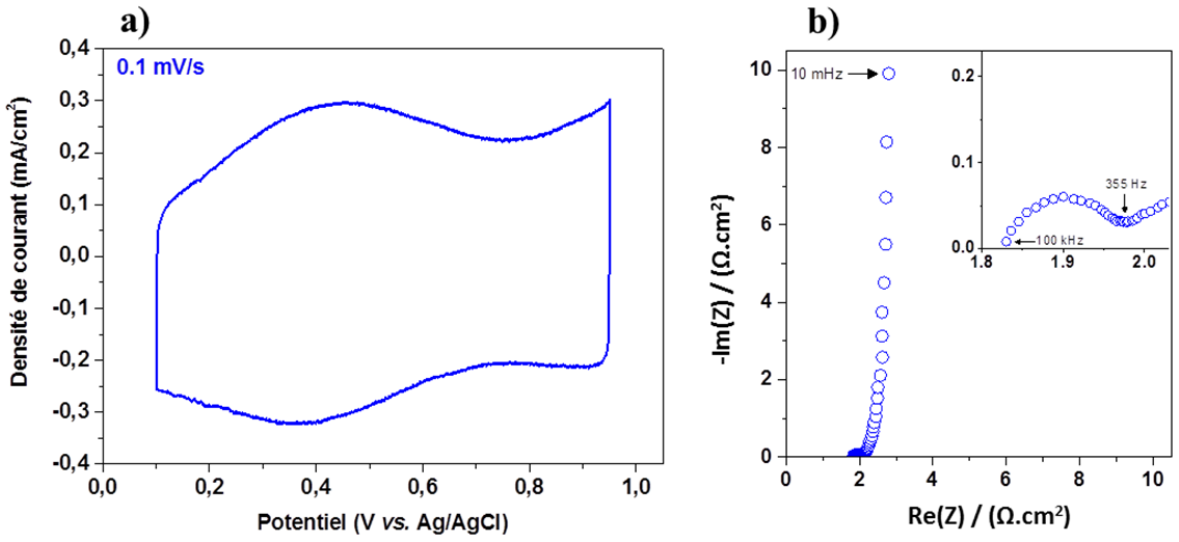


Figure V.5: a) Voltammogramme cyclique à 0,1 mV/s et b) spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium.

A partir des mesures d'impédance électrochimiques (Figure V.5b), nous avons pu estimer une résistance série équivalente de seulement 1,8 Ω.cm^2, avec un demi-cercle quasiment négligeable dans les hautes fréquences. Une nette croissance de la partie imaginaire de l'impédance dans la région des basses fréquences est observée avec une droite quasiment verticale, caractéristique d'un comportement capacitif.

Les caractéristiques structurales du collecteur de courant d'or poreux, synthétisé par le modèle dynamique par bulles d'hydrogène, indiquent une matrice mécaniquement stable et conductrice favorable à l'obtention d'un dépôt durable d'oxyde de ruthénium tridimensionnel.

3. Electrolyte solide à base d'alcool polyvinylique (PVA) dopé à l'acide silicotungstique SiWA

Bien que des électrolytes liquides, tel que l'acide sulfurique H_2SO_4, permettent d'obtenir de très bonnes performances, leur utilisation dans la conception de dispositifs empilés ou nécessitant une encapsulation stable et hermétique représente un défi majeur. Pour pouvoir empiler les électrodes AuH / RuO_x ;nH_2O, l'emploi d'un électrolyte solide est nécessaire. Nous avons cherché ici à résoudre ce problème en utilisant de nouveaux électrolytes sous forme d'un gel possédant une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité chimique. Nous avons opté pour l'alcool polyvinylique (PVA) dopé à l'acide silicotungstique (SiWA). Cet électrolyte présente en effet de très bonnes propriétés largement décrites dans la littérature [2]. Le PVA / SiWA est composée de 14,4% de SiWA qui donne le caractère réticulant à l'électrolyte, 1,9% d'acide phosphorique H_3PO_4, 1,7% de PVA et 82% d'eau désionisée (pourcentages en masse). Afin d'étudier la performance des électrodes AuH / RuO_x;nH_2O, en dispositif empilé en termes de charge / décharge, nous avons effectué des caractérisations électrochimiques dans l'électrolyte polymère PVA / SiWA.

4. Performances électrochimiques

Le dispositif empilé a été préparé par l'empilement des deux électrodes symétriques de AuH / RuO_x;nH_2O en utilisant l'électrolyte polymère solide à base de PVA / SiWA selon la représentation schématique de la figure V.6. Une membrane de nitrate de cellulose imbibée d'électrolyte est utilisée comme séparateur.

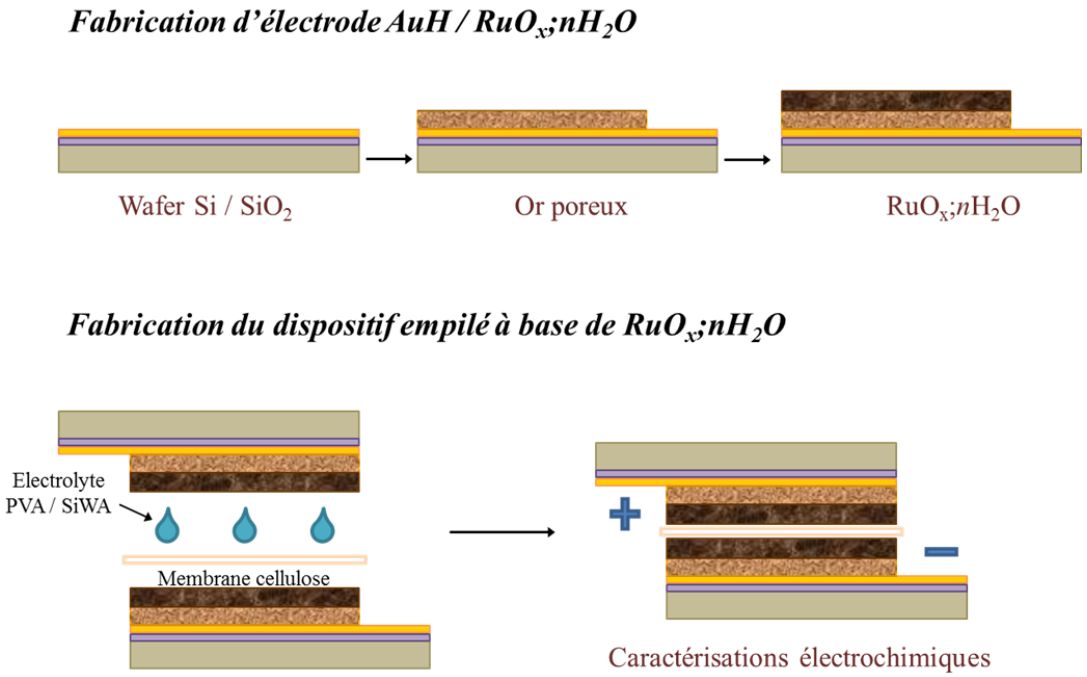


Figure V.6: Représentation schématique de la fabrication des électrodes du dispositif, puis de l'empilement de celles-ci séparées par une membrane de nitrate.

Le séparateur a pour rôle d'effectuer la séparation entre les deux collecteurs de courant afin d'éviter les courts circuits, tout en permettant le passage des ions. Le dispositif est laissé au repos 10 h avant caractérisation afin de laisser le temps à l'électrolyte de se solidifier.

Des premières mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont effectuées sur le dispositif directement après assemblage des électrodes, à t = 0, puis à t = 1h30 et t = 5h30. L'absence de court-circuit est constatée à faible fréquence sur le diagramme de Nyquist (Figure V.7), il nous permet d'accéder à une résistance série équivalente de 1,7 $\Omega.cm^2$ du dispositif dans les hautes fréquences après stabilisation de l'électrolyte.

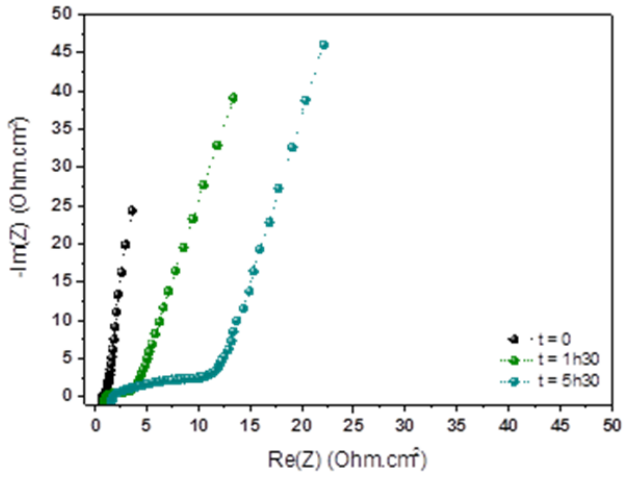


Figure V.7: Diagramme de Nyquist de l'évolution de l'impédance en fonction du temps de repos de l'électrolyte polymère.

On remarque que le signal d'impédance du dispositif évolue en fonction du temps après assemblage. La résistance série équivalente augmente légèrement, tandis que dans les basses fréquences la capacité augmente nettement après stabilisation de l'électrolyte. Le diagramme de Nyquist indique également la présence d'une résistance distribuée équivalente (EDR) importante avec l'électrolyte PVA / SiWA [3].

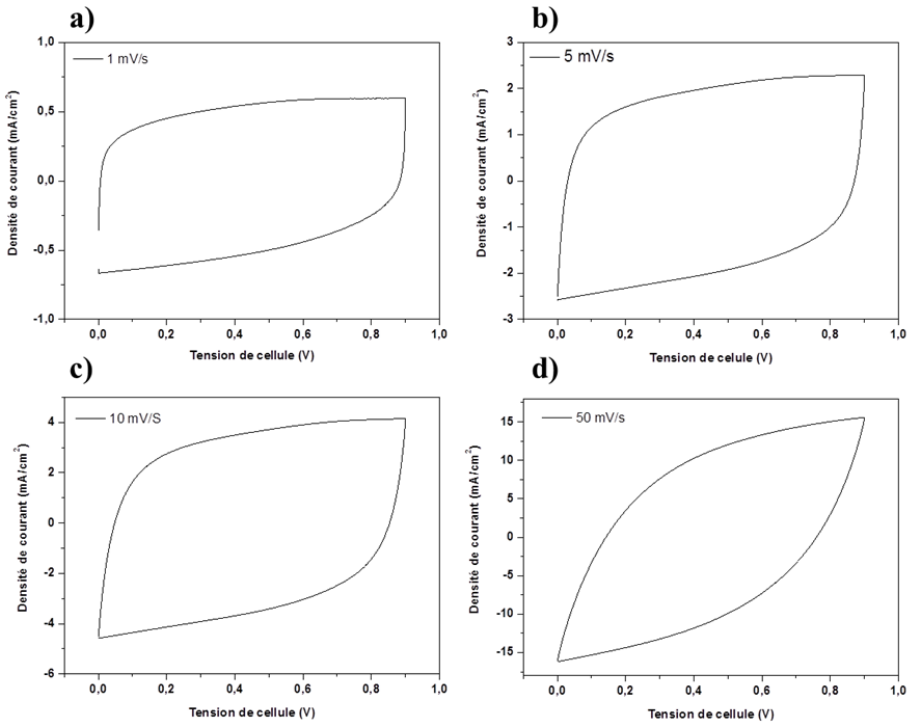


Figure V.8: Voltammétrie cyclique du dispositif à différentes vitesses de balayage obtenue à a) 1, b) 5, c) 10 et d) 50 mV/s.

Le comportement capacitif est également évalué par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage : 1, 5, 10 et 50 mV/s (Figure V.8). On remarque une résistivité qui augmente avec la vitesse de balayage pour donner un signal en fuseau à 50 mV/s (Figure V.8d). Le signal est très capacitif et réversible à très faible vitesse de balayage (Figure V.8a).

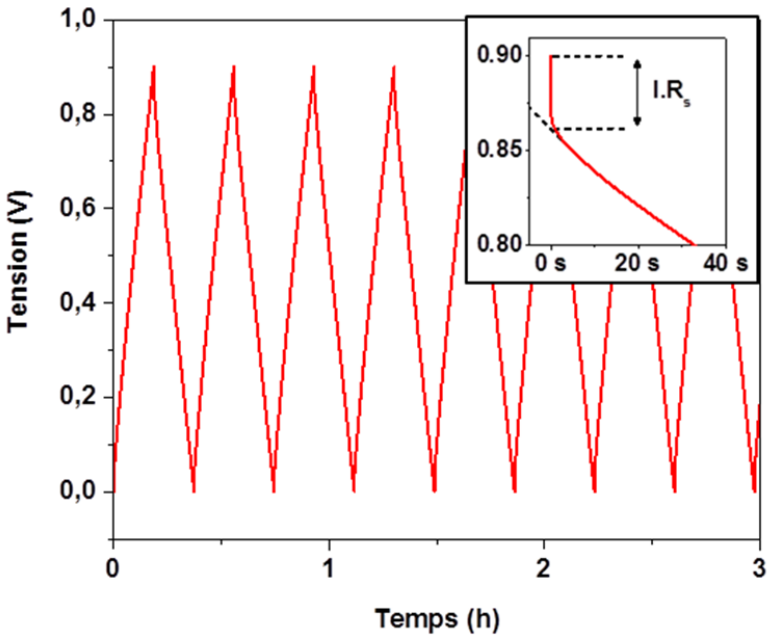


Figure V.9: Cycles galvanostatiques de charges / décharges du dispositif pour i = 1,5 mA/cm^2 sur une plage de tension de 0,9 V.

Une capacité remarquable de cellule atteignant 1220 mF/cm^2 est déterminée d'après les mesures galvanostatiques de charge / décharge du dispositif (Figure V.9). Ces cycles présentent également une chute ohmique très faible (38 mV à 1,5 mA/cm^2). La densité d'énergie spécifique délivrée estimée à partir de ce graphique, atteint une valeur de 0,126 mWh/cm^2 (7,9 mWh/cm^3) et une densité de puissance maximale de 7,9 mW/cm^2 (493,8 mW/cm^3). Ces résultats du micro-supercondensateur se placent remarquablement bien dans la littérature en termes de puissances et énergies spécifiques par unité de surface [4, 5, 6, 7].

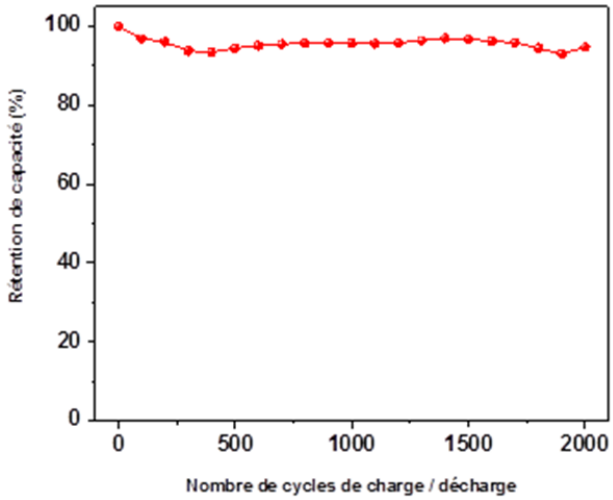


Figure V.10: Rétention de capacité en fonction du nombre de cycles de charges / décharges du dispositif.

D'après les courbes galvanostatiques, nous pouvons estimer une rétention de capacité de 95 % après 2000 cycles (Figure V.10), indiquant une bonne stabilité et cyclabilité du micro-supercondensateur.

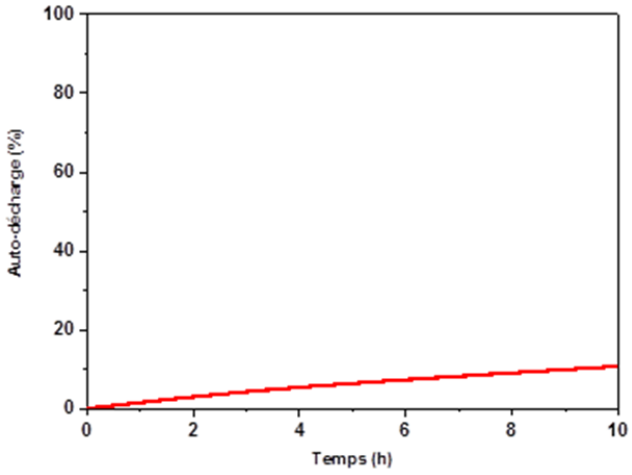


Figure V.11: Auto-décharge du micro-supercondensateur en fonction du temps pendant 10 h.

Le micro-supercondensateur présente également une très faible auto-décharge avec moins de 0,01 V/h de perte après la charge (9,2 mV/h) après 10 h (Figure V.11). Les performances du dispositif avec l'électrolyte polymère sont comparées avec celles des micro-batteries dans le diagramme de Ragone figure V.12. Ce dispositif AuH / RuO_x ;nH_2O est remarquablement bien positionné en termes de densité de puissance et durée de vie, et sa densité d'énergie est comparable à celle de certaines micro-batteries. Ce type de matériau d'électrode est donc très prometteur pour l'intégration aux micro-supercondensateurs dans les appareils électroniques portables et les systèmes embarqués.

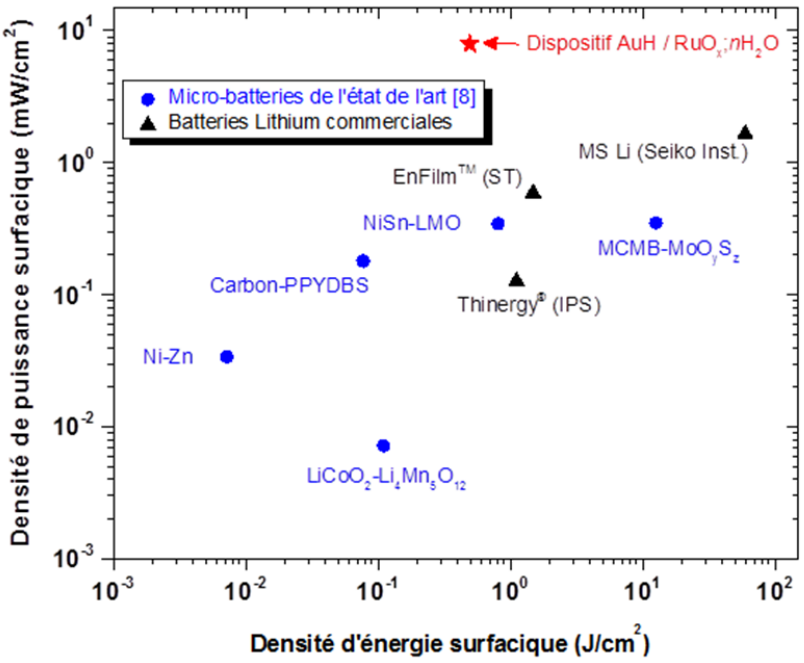


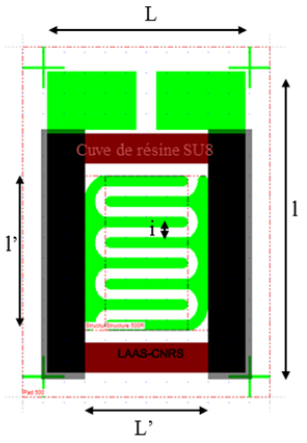
Figure V.12: Diagramme de Ragone comparant les performances du micro-dispositif fabriqué avec celles des micro-batteries [8].

Suite à ces résultats obtenus avec le micro-supercondensateur avec électrodes empilées, des améliorations supplémentaires en micro-fabrication devraient conduire à des micro-dispositifs avec des densités d'énergie plus importantes. Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés à l'intégration de cette électrode dans un micro-supercondensateur planaire avec électrodes interdigitées sur une surface plus petite.

II. Conception d'un micro-dispositif en configuration planaire

1. Techniques de micro-fabrication

Pour la conception du micro-dispositif à base d'oxyde de ruthénium, nous avons choisi une configuration planaire interdigitée qui permet d'optimiser les performances par unité de surface. La figure V.13 représente le dessin du micro dispositif édité sur CléWin. Il est indiqué la taille du dispositif, et deux couches sont présentes, en vert la structure de base d'or et en rouge la cuve de résine permettant l'ajout d'électrolyte et l'encapsulation.



Longueur du dispositifs total : l = 1,5 cm

Largeur du dispositif total : L = 1 cm

Inter-espace : i = 500 µm

Longueur de la zone active : l' = 0,75 cm

Largeur de la zone active : L' = 0,6 cm

Empreinte géométrique active: $S_{géo}$ = 0,45 cm²

Figure V.13: Représentation schématique et spécifications du dispositif à réaliser.

Une étude antérieure effectuée au LAAS a montré qu'une diminution de l'interespace des électrodes interdigitées permettait de diminuer considérablement la résistance série équivalente (ESR) [9]. Nous choisissons dans ce projet, de commencer avec un interespace de 500 µm afin de valider avant tout le transfert des électrodes développées précédemment AuH / RuO_x,nH_2O. La diminution de l'interespace est une perspective à ce projet, mais ne sera pas discutée dans ce manuscrit.

Les substrats utilisés dans ce projet ont été élaborés par les techniques conventionnelles de photolithographie sur un wafer 4 pouces Si / SiO_2, préalablement traités par un plasma O_2, une déshydratation à 150 °C, et un dépôt d' HMDS. La figure V.14 montre les différentes étapes effectuées à l'échelle du wafer avant la découpe unitaire des micro-dispositifs. Les dépôts du collecteur de courant d'or poreux et de l'oxyde de ruthénium sont ensuite réalisés individuellement sur chaque dispositif. Une couche de résine photosensible négative (nLOF 2,5 µm) est déposée sur le wafer par enduction centrifuge. Après avoir effectué un recuit, la résine est insolée via un rayonnement ultra-violet à travers un masque en chrome. Le système de masquage permet d'exposer certaines zones de la résine. Après insolation et recuit, un bain de révélation chimique dissout sélectivement la résine non exposée, définissant les motifs souhaités. Une métallisation de Ti (100 nm) / Au (300 nm) est ensuite réalisée par dépôt physique en phase vapeur sur la totalité du wafer, comprenant les zones avec et sans résine. La couche de titane joue le rôle de couche d'accroche entre l'or et le SiO_2. Les motifs métalliques ont été obtenus par le procédé lift-off, qui consiste à ôter simultanément à l'acétone la résine et la couche métallique la recouvrant.

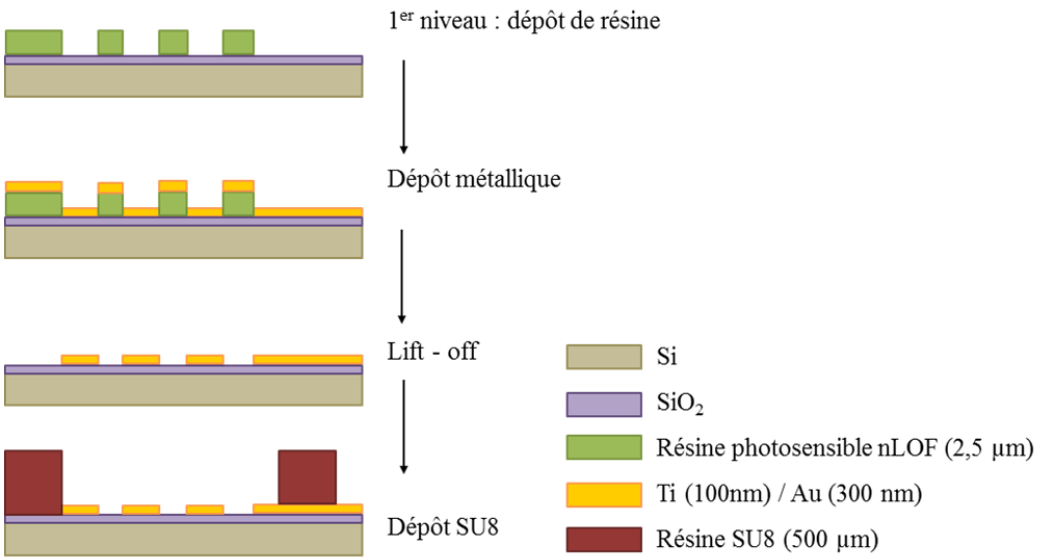


Figure V.14: Etapes photolithographiques nécessaires à la conception de la base du dispositif.

Un deuxième dépôt de résine épaisse photosensible, appelée SU8, est effectuée sur le wafer. Cette résine négative de 500 µm d'épaisseur a deux fonctions : elle sert à définir une surface active des électrodes pour la caractérisation électrochimique, et joue le rôle de cuve pour contenir l'électrolyte. Elle est inerte et résistante à l'électrolyte. A de telles épaisseurs, il est conseillé de ne pas utiliser la méthode d'enduction centrifuge pour le dépôt de cette résine, car elle engendre beaucoup de perte de matière. On dépose 6 g de résine sur le wafer, qu'on laisse s'étaler tout doucement à 30 °C sur une plaque chauffante. Un solvant est ajouté pour aider la résine à se répandre de manière homogène sur l'ensemble du wafer. La résine SU8 à cette épaisseur est également très sensible aux écarts de température, c'est pourquoi son premier recuit à 90°C nécessite des rampes progressives en montée et en descente de température. Suite à ce recuit, on effectue une insolation suivant le masque approprié, puis un autre recuit avant la révélation chimique de la résine. Enfin, le dernier recuit, appelé hard-bake, est le plus important en terme de température. Il monte jusqu'à 160 °C et fixe la structure de la résine, il est donc primordial d'effectuer de nombreuses rampes pour ne pas contraindre la résine.

A l'issue de ces étapes on procède à la découpe individuelle du wafer en échantillons unitaires pour les dépôts secondaires des collecteurs de courant d'or poreux et d'oxyde de ruthénium.

2. Fabrication du collecteur de courant d'or poreux

Le protocole de fabrication des collecteurs de courant d'or est celui du modèle dynamique par bulles d'hydrogène décrit dans le chapitre 4. Les paramètres de dépôts (-1,5 V *vs.* ECS pendant

20 minutes) seront conservés pour toutes les expérimentations appliquées à la conception de ces micro-dispositifs. Comme indiqué sur la figure V.15, le dépôt d'or poreux est amorcé sur le dépôt d'or effectué par PVD.

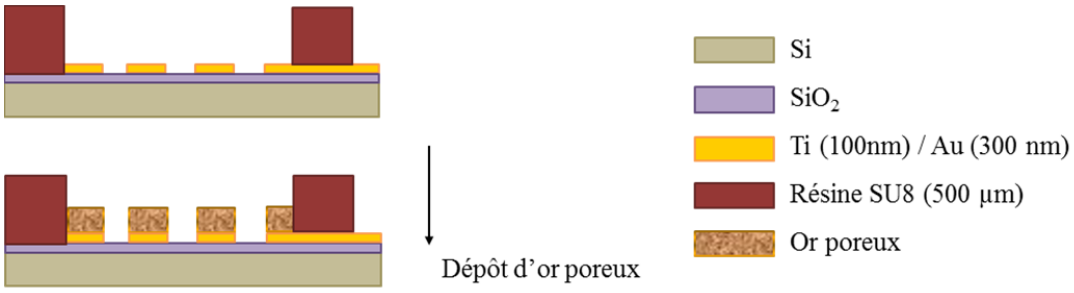


Figure V.15: Etape de fabrication des collecteurs de courant d'or du dispositif.

Le premier essai à cette échelle nous a permis d'obtenir une structure extrêmement poreuse d'or qui croit de manière étendue. Cette morphologie développe des surfaces élargies d'un facteur 820. Ce facteur compare la surface électrochimiquement active obtenue par rapport à la surface géométrique d'initiation de croissance. Cependant, due à la présence d'une croissance latérale, il n'est plus correct d'évaluer un facteur d'élargissement en fonction de la surface géométrique, difficilement estimable.

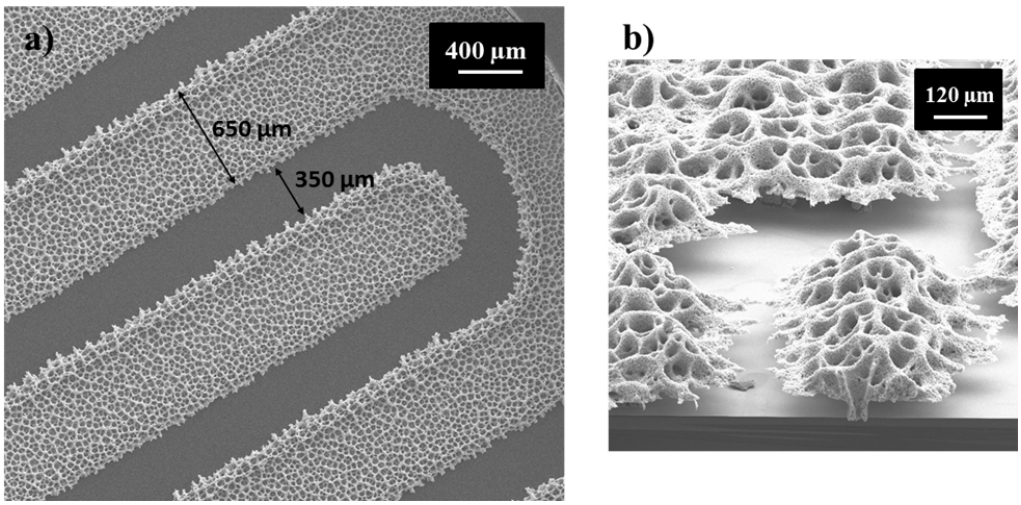


Figure V.16: a) Dépôt d'or poreux sur les électrodes interdigitées et b) exemple de la croissance étendue de la structure d'or.

Comme on peut le voir en figure V.16 a), la croissance de l'or ne se limite pas seulement à la zone de nucléation de la structure. Celle-ci s'apparente à un champignon et grandit sur les extrémités de l'électrode sur approximativement 50 µm. La figure V.16 b) montre une image d'un essai effectué en parallèle de ce projet où l'on visualise nettement la croissance en champignons de l'or lorsqu'il n'est pas

canalisé dans un espace. L'analyse microscopique nous montre bien une intrusion de cette structure d'or dans l'interespace (Figure V.16a). A l'échelle macroscopique nous n'avions pas observé directement ce phénomène d'or qui croit en trois dimensions, et pose problème à cette échelle micrométrique. Cette excroissance non contrôlée de l'or ne sera pas compatible avec des distances d'interespace plus faible. Nous cherchons donc dans la suite de cette partie à s'affranchir de ce problème.

3. Electrodéposition d'oxyde de ruthénium

Dans ce premier essai, nous avons procédé à un dépôt électrochimique d'oxyde de ruthénium sur les collecteurs de courant d'or poreux suivant le même protocole d'électrodéposition élaboré en chapitre 2 partie III. Un dépôt de 400 cycles à 50 mV/s a été effectué suivant la représentation schématique en figure V.17.

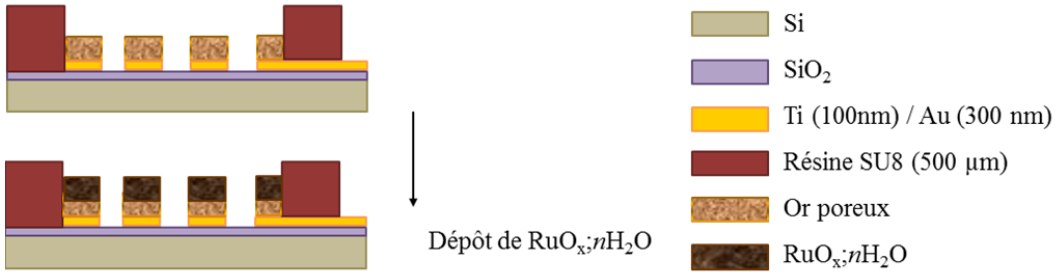


Figure V.17: Etape de fabrication de l'électrode à base d'oxyde de ruthénium.

Nous observons un dépôt d'oxyde de ruthénium sur les collecteurs de courant d'or, où les nodules d'or sont recouvert de particules de RuO_x,nH_2O (Figure V.18 c & d). Bien que l'oxyde de ruthénium se dépose de manière sélective par voie électrochimique sur les collecteurs de courant, un dépôt chimique du matériau peut apparaitre dans l'interespace. De nombreuses particules caractéristiques de l'oxyde de ruthénium sont nettement visibles dans les zones isolantes séparant les électrodes (Figure V.18 a & b). Ceci est dû à l'augmentation locale du pH de la solution, entrainant un dépôt chimique responsable de courant de fuite du dispositif.

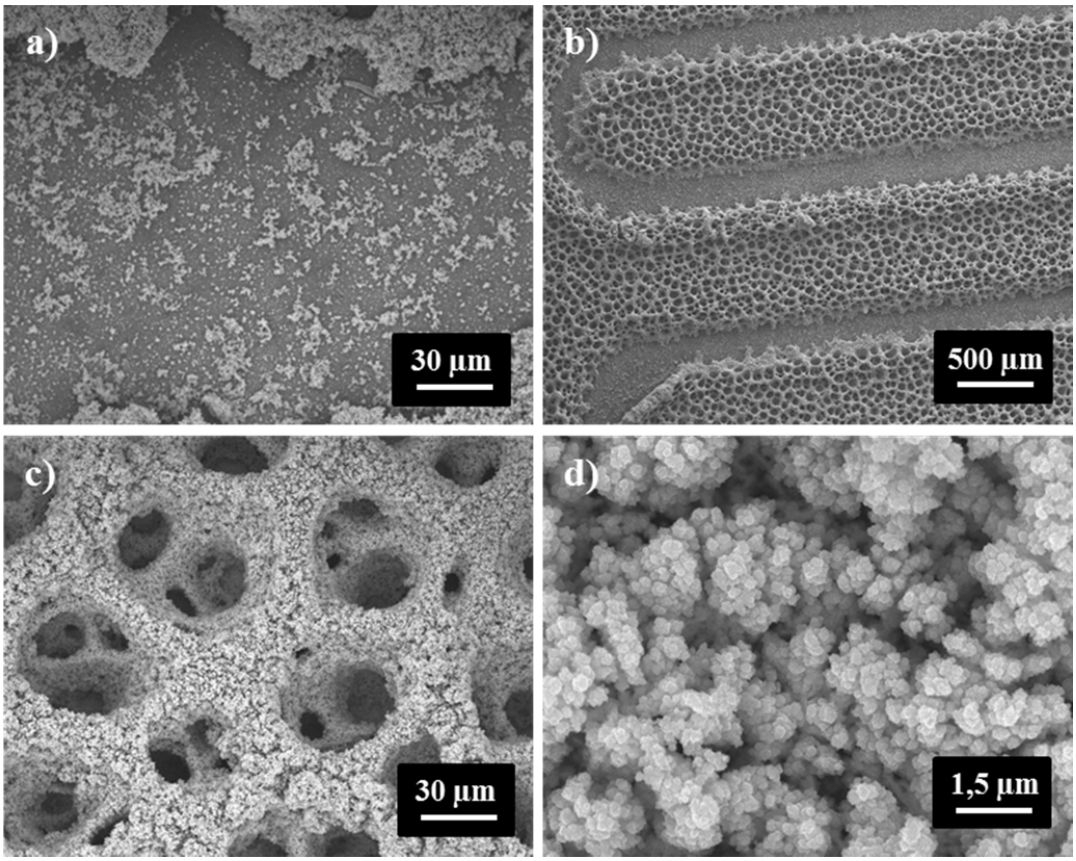


Figure V.18: a) & b) Présence de dépôt chimique dans l'interespace et morphologie du dépôt d'oxyde de ruthénium c) et d) sur les électrodes interdigitées.

Pour s'affranchir de ces dépôts parasites d'oxyde de ruthénium dans l'interespace, nous avons décidé d'utiliser une résine photosensible comme résine sacrificielle dans l'interespace entre les deux électrodes.

4. Utilisation d'une résine sacrificielle

Nous avons effectué un premier essai de dépôt de résine sacrificielle dans l'interespace des électrodes, notamment pour s'affranchir des dépôts chimiques de l'oxyde de ruthénium, mais également pour répondre au problème de la croissance latérale de la structure d'or poreuse.

i. La résine LOR + ECI

La résine LOR a été sélectionnée pour sa stabilité avec les bains de dépôts de l'or et de l'oxyde de ruthénium, mais également pour sa compatibilité avec les premières étapes de micro-fabrication. En effet à l'issue de ces étapes à l'échelle du wafer, la découpe au laser implique un dépôt de résine de protection

qui se retire à l'acétone. La résine sacrificielle doit être inerte à l'acétone. Cette résine a la particularité de ne pas être photosensible. Afin de pouvoir sélectionner les zones de résine à conserver dans l'interespace, la résine LOR doit être couplée avec une résine photosensible positive, l'ECI (épaisseur 1,2 µm). Une fois l'exposition et la révélation réalisées, nous mesurons dans l'interespace, par profilomètre mécanique, une épaisseur de résine sacrificielle de 1,8 µm. Le dépôt d'or poreux est ensuite suivi de l'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium et de la dissolution de la résine sacrificielle dans une solution organique MF-CD26 (Figure V.19).

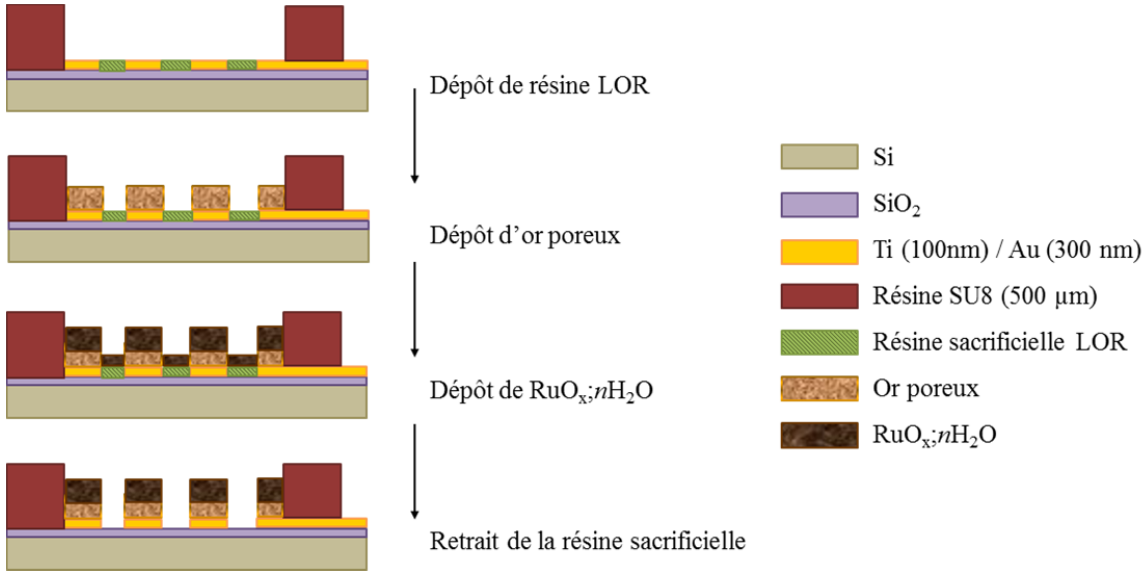


Figure V.19: Etapes photolithographiques de fabrication d'une couche de résine sacrificielle LOR dans l'interespace.

Nous pouvons voir en figure V.20a) la structure poreuse de l'or en tranche avec la présence de la résine sacrificielle LOR. Notons que la croissance de l'or s'effectue toujours dans les trois dimensions de manière intrusive dans l'interespace des électrodes. En figure V.20b) nous avons ôté la résine LOR avant le dépôt de RuO_x,nH_2O, pour tester sa facilité de retrait, et analyser le comportement de l'or poreux lors du retrait de la résine.

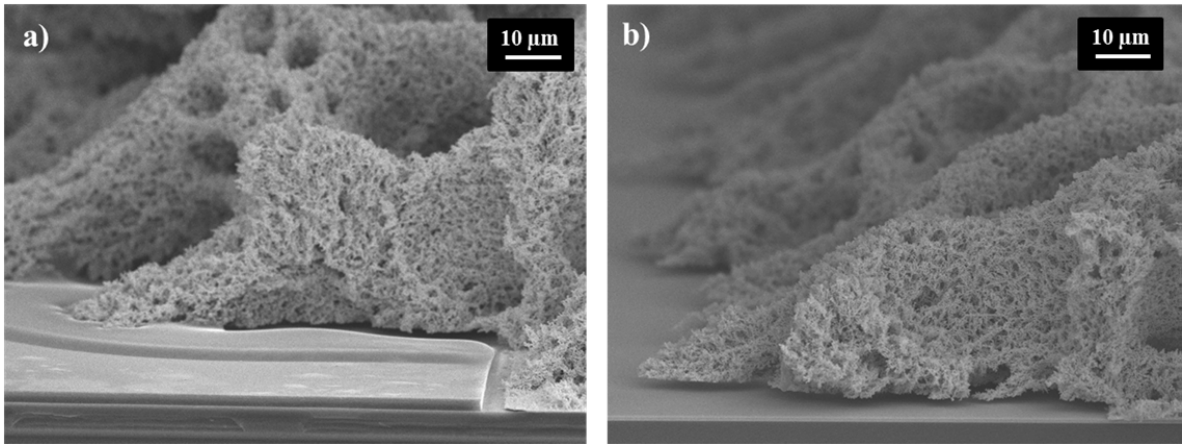


Figure V.20: Structure d'or poreux a) avec résine sacrificielle dans l'interespace et b) après le retrait de la résine sacrificielle LOR.

Celle-ci semble très bien se retirer en quelques minutes lorsque le solvant accède directement à la surface de la résine. En figure V.20b) on remarque que l'interespace est parfaitement propre, indiquant le succès du retrait. Par contre, la structure de l'or étendue est toujours présente et ne se détache pas avec le retrait de la résine. Concernant l'or, cette résine sacrificielle ne convient pas pour ôter le surplus de croissance dans l'interespace. Nous avons donc élaboré des murs de résine sacrificielle pour contenir le dépôt, plutôt que de vouloir le sectionner après dépôt.

Après le dépôt de RuO_x,nH_2O, l'électrode est immergée dans un bain de AZ-400K, à base de KOH, pour ôter la résine sacrificielle LOR. Après plusieurs heures d'immersion (plus de 48 h), le retrait de la résine n'était toujours pas visible. Comme on peut le voir en figure V.21, la résine sacrificielle présente dans l'interespace ne s'enlève pas au contact de la solution organique. On note de plus qu'un épais dépôt chimique de RuO_x,nH_2O s'est fait dans cette zone isolante. Lorsque le dispositif est laissé plus longtemps dans le bain, nous observons un retrait de la résine, mais également l'arrachement des structures d'or et de ruthénium (Figure V.21b). Il semblerait que cette résine ne soit pas compatible avec le bain de dépôt électrolytique à base de $RuCl_3,xH_2O$. Elle provoque en effet des dépôts chimiques plus importants, et ceux-ci empêchent le retrait de la résine. On pourrait penser également que la résine réagit avec le bain la rendant moins sensible au solvant de dissolution.

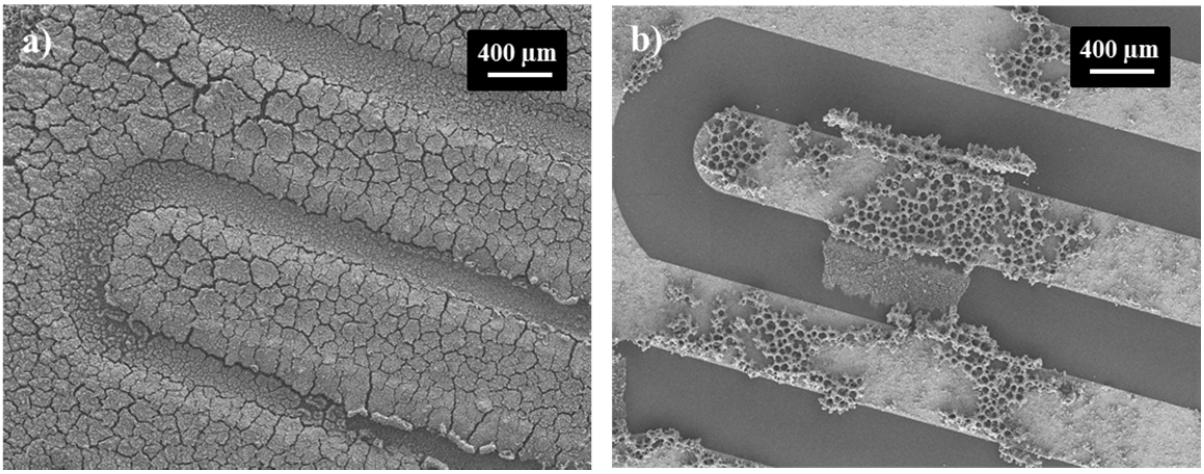


Figure V.21: Dépôt d'oxyde de ruthénium a) après un essai de retrait de résine sacrificielle et b) après une immersion prolongée.

Nous décidons de choisir une autre résine sacrificielle qui pourrait résoudre les problèmes d'expansion de la croissance d'or dans l'interespace et des dépôts chimiques d'oxyde de ruthénium. Nous optons pour une résine plus épaisse, jouant le rôle de mur protecteur, la résine photosensible BPN.

ii. Les murs de résine BPN

Les murs de résine photosensible dans l'interespace entre les électrodes sont fabriqués assez hauts pour pouvoir contenir la croissance des collecteurs de courant d'or poreux. La résine photosensible BPN est une résine négative pouvant atteindre une hauteur d'épaisseur de 500 µm, voir 1 mm. Le fait d'avoir un mur épais de résine aurait également pour avantage de rester accessible par le solvant de retrait malgré les dépôts chimiques de l'oxyde de ruthénium. Nous déposons donc individuellement la résine BPN sur le dispositif après l'étape de découpe du wafer. La difficulté de ce dépôt réside dans le fait que la résine est disposé sur le dispositif avant l'enduction centrifuge et qu'un surplus de résine est piégé dans la cuve de SU8. Nous avons donc effectué plusieurs essais avant de déposer une quantité adéquate sur le dispositif, avec une vitesse convenable pour ne pas avoir trop de résine BPN dans la cuve de SU8. Une vitesse trop lente laisserait en effet trop de résine dans la cuve, tandis qu'une vitesse élevée en chasserait trop. Après avoir établi ces paramètres, nous insolons la résine BPN et obtenons après révélation des murs de résine mesurés au profilomètre mécanique d'une épaisseur de 160 µm. Comme indiqué sur la représentation schématique de la figure V.22, une fois les murs obtenus, les étapes restantes sont le dépôt d'or poreux et l'électrodéposition de l'oxyde de ruthénium.

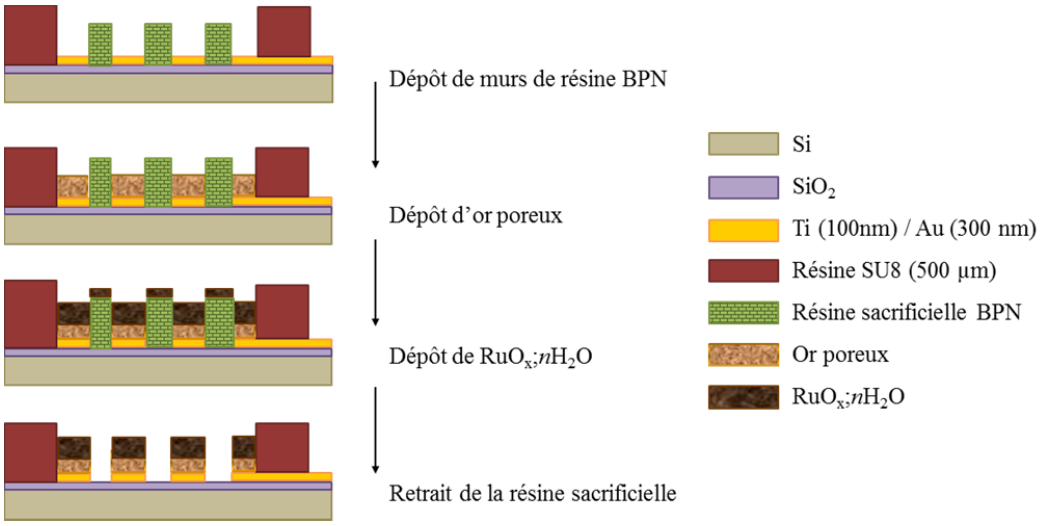


Figure V.22: Etapes photolithographiques pour la réalisation des murs de résine BPN dans l'interespace.

La figure V.23 a), nous montre l'électrode après électrodéposition de l'or poreux suivant le modèle dynamique par bulles d'hydrogène. On voit clairement la présence des murs épais de résine sacrificielle BPN, ainsi que la structure poreuse du collecteur de courant en or. Il est important de noter que la structure d'or est contenue dans les murs de résine et que le dépôt croît uniquement en hauteur. Toujours dans le but d'apprendre, nous avons testé le retrait de la résine BPN après dépôt de l'or poreux. Après une courte immersion (2 - 5 minutes) du dispositif dans une solution organique de TechniStrip® NF52 (mélange organique et minéral de tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH) et de diméthylsulfoxyde (DMSO) favorisant la dissolution de la résine BPN), nous observons l'absence de matière dans l'interespace. Comme nous pouvons l'observer en figure V.23b), la résine a été entièrement ôtée dans le bain de NF52, et l'interespace est parfaitement propre. La structure de l'or n'a pas été endommagée par cette étape, et on remarque bien en bordure de l'interespace, sa croissance en hauteur induite par la présence des murs de BPN lors du dépôt électrochimique.

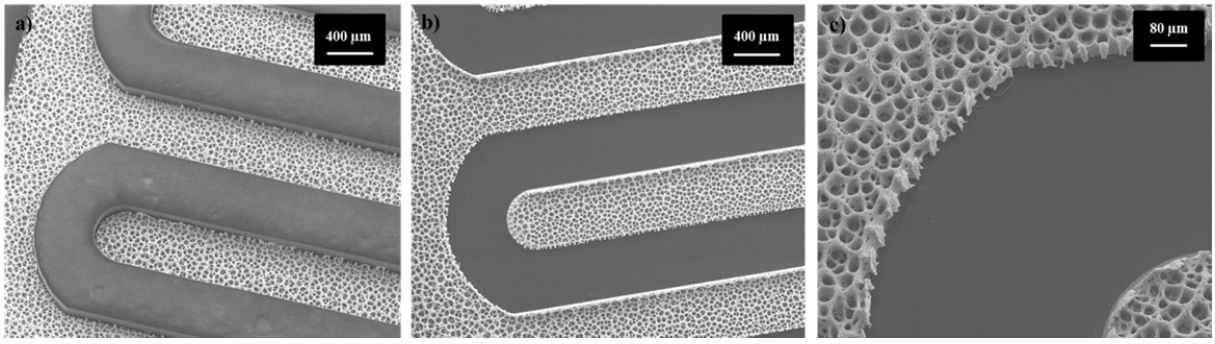


Figure V.23: Morphologie du dépôt d'or poreux a) avec les murs de résine BPN, b) & c) après retrait de la résine sacrificielle.

Concernant la morphologie de l'or contrôlé par les murs de résine, la porosité est semblable à celui déposé en champignon. Cependant, l'épaisseur du dépôt d'or poreux est légèrement plus importante que précédemment. On évalue l'épaisseur à 70 µm tandis que la structure d'or libre atteignait une cinquantaine de microns d'épaisseur. D'un point de vue de l'élargissement de surface, nous obtenons un facteur 400 pour l'or poreux contrôlé. Les résultats obtenus sur les collecteurs de courant d'or avec la présence de murs sacrificiels de résine sont très encourageants pour le dépôt d'oxyde de ruthénium.

Dans les mêmes conditions que précédemment, l'oxyde de ruthénium est électrodéposé sur les collecteurs de courant du dispositif pourvu de murs de résine BPN dans l'interespace entre les électrodes. A l'issu du dépôt de RuOx,nH_2O, on note visiblement des dépôts chimiques d'oxyde présents dans l'interespace. Le dispositif est immergé dans le bain de solution organique NF52 pendant une dizaine de minutes après lesquelles les murs de résine BPN se sont dissouts. En figure V.24, les images de l'électrode AuH / RuO_x,*n*H_2O résultante indiquent une entière dissolution de la résine BPN. L'interespace est en effet parfaitement propre, et le dépôt d'oxyde de ruthénium est clairement visible sur la structure poreuse d'or. Les particules caractéristiques de RuO_x,*n*H_2O sont observées en figure V.24c) jusqu'à la base de la structure d'or poreuse. Le dépôt est propre et parfaitement contrôlé entre les murs de résine BPN sans intrusion dans l'interespace.

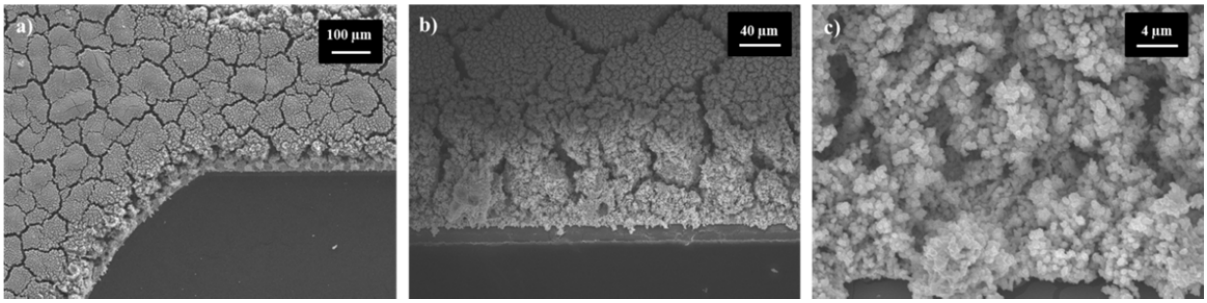


Figure V.24: Morphologie résultante de l'électrode après dépôt de RuO_x,*n*H_2O suivi du retrait de la résine BPN.

Les électrodes sont ensuite recuites à une température de 150°C pendant une heure, afin d'obtenir le rapport optimal pour l'hydratation de l'oxyde de ruthénium. Cette alternative de murs épais de résine BPN sacrificielle répond de manière simple et efficace aux problèmes d'expansion latérale de l'or et des dépôts chimiques d'oxyde de ruthénium rencontrés lors de la conception du micro-dispositif.

5. Comportement de la cuve de résine SU8

A l'issue de l'étape ultime de recuit des électrodes à base d'oxyde de ruthénium, nous avons observé des décollements de la résine SU8 sur l'or. Des craquements dans les angles de la cuve

apparaissent tout au long des étapes technologiques et s'accentuent avec le recuit de l'oxyde de ruthénium. Pour éviter le décollement de la cuve de résine, nous avons dans un premier temps étendu le masque des dispositifs afin de déposer la résine SU8 sur le Si / SiO_2 plutôt que sur l'or (Figure V.25). Cette résine adhère en effet mieux sur cette surface.

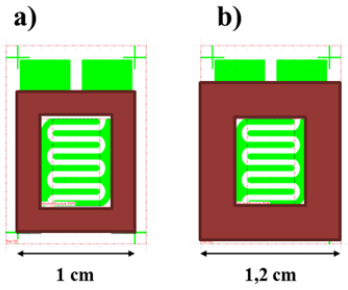


Figure V.25: Représentation schématique du dispositif a) avec une cuve de SU8 déposée sur l'or et b) élargie sur le Si/SiO_2.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux origines des contraintes de cette résine. La SU8 étant très sensible aux écarts de température, il est nécessaire d'effectuer le recuit d'oxyde de ruthénium à 150 °C avec des rampes. Malgré ça, la résine semble se décoller et n'est plus étanche pour contenir l'électrolyte. Une option a été envisagée pour éviter ces contraintes de SU8 entrainées par la température du bain de dépôt puis par le recuit de l'oxyde de ruthénium. Celle-ci est la fabrication de la cuve de résine SU8 après les étapes de conception des électrodes du dispositif à base d'oxyde de ruthénium, sous réserve de sa compatibilité avec la structure poreuse des électrodes.

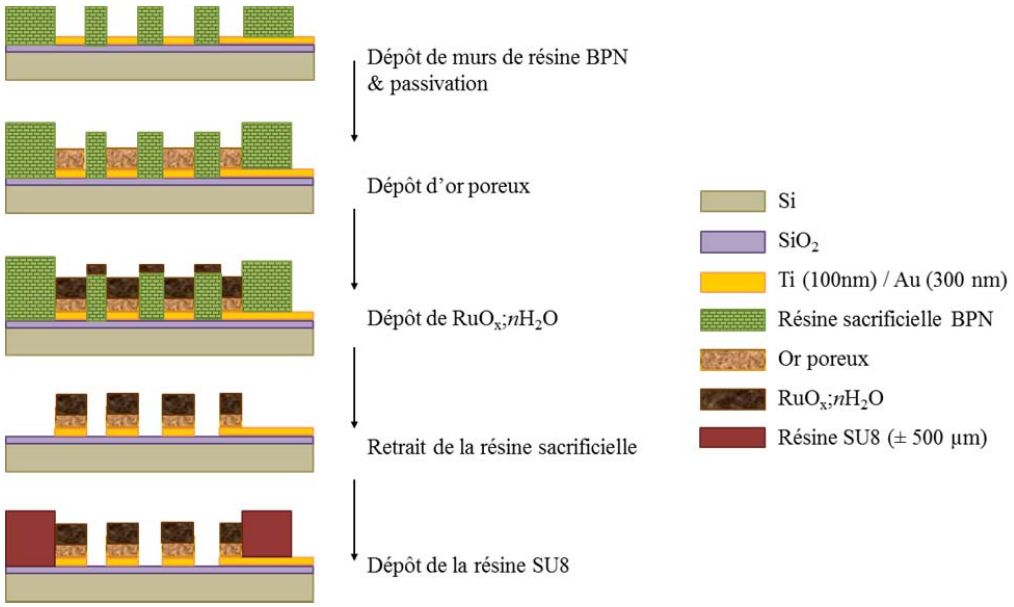


Figure V.26: Etapes photolithographiques de la réalisation d'une cuve SU8 post-dépôt d'oxyde de ruthénium.

La résine sacrificielle BPN a donc été déposée dans l'interespace, ainsi que sur les zones où la résine SU8 est normalement déposée pour passiver les prises de contact de l'or. Après le dépôt des murs de résine BPN, les dépôts électrochimiques d'or poreux et d'oxyde de ruthénium sont effectués sur l'électrode suivant les étapes présentées en figure V.26. A l'issue de ces dépôts, la résine BPN est retirée dans le bain de solution NF52, l'oxyde de ruthénium est recuit à 150 °C, et la résine SU8 est ensuite déposée sur le dispositif de manière individuelle suivant le même protocole décrit en début de la partie II. Une cuve autour de la zone active est observée après la révélation chimique de la résine. Cependant, la SU8 déposée de manière individuelle sur chaque échantillon ne nous donne pas des épaisseurs homogènes sur tout le dépôt. Comme on peut en effet le voir en figure V.27, les images effectuées au microscope électronique à balayage montrent une cuve plus fine au bord de l'échantillon (218 µm) qu'au centre près de la zone active (680 µm). Ceci est expliqué par l'effet de ménisque, qui a lieu lors du dépôt de résine, nettement plus important sur un échantillon individuel que sur un wafer en dépôt collectif. Cette différence n'est pas un problème important, mais doit être prise en compte pour l'étape suivante de l'encapsulation au parylène.

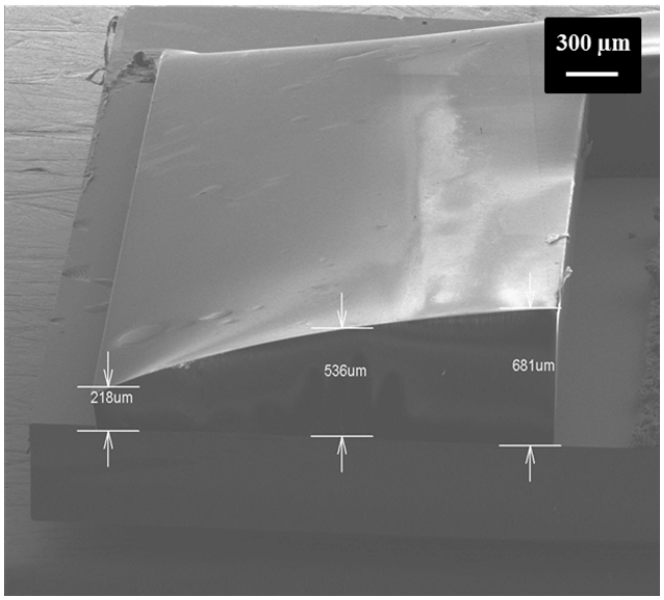


Figure V.27: Ménisque de résine SU8 en bord de dispositif.

En plus de l'épaisseur de la cuve non homogène, et malgré une exposition répétée dans le bain de révélation de la résine SU8, des résidus de résine sont visuellement présents sur la structure poreuse de l'électrode. C'est effectivement ce que nous redoutions avec cette alternative de fabrication de la cuve de résine SU8 : la pénétration de la résine dans la structure poreuse et la dissolution difficile, voire impossible de celle-ci.

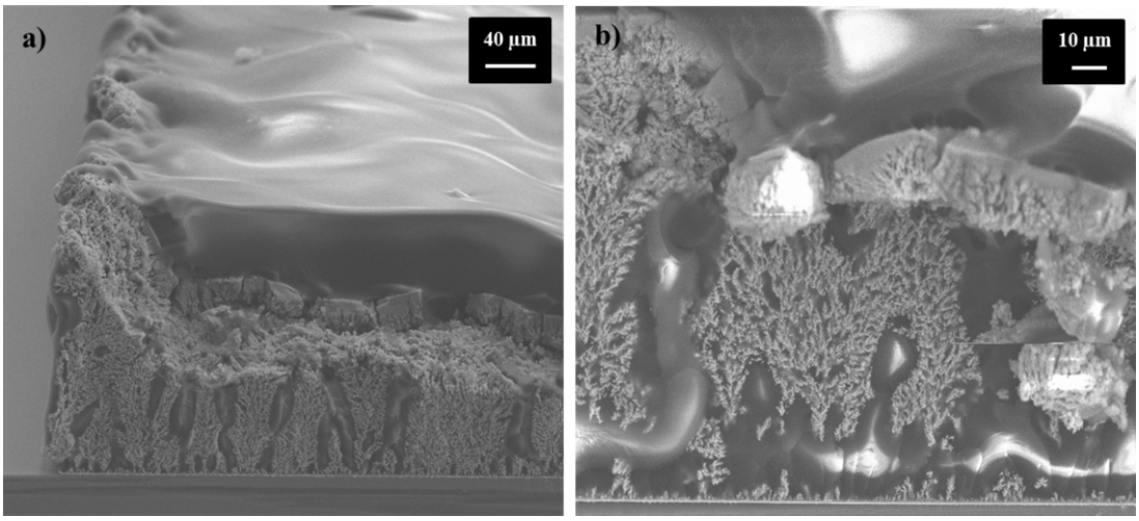


Figure V.28: Résine SU8 incrustée dans les électrodes poreuses du dispositif.

En figure V.28, on voit clairement la présence de la résine dans la porosité de l'électrode, ainsi que les résidus en surface. Cette alternative de fabrication de cuve de résine SU8 post dépôts électrochimiques dégrade de manière irréversible le matériau actif et le collecteur de courant d'or poreux. Nous n'avons pas trouvé pour le moment, de solution alternative à la fabrication d'une cuve pouvant contenir l'électrolyte, passiver les zones d'or servant de prises de contact et aider à l'encapsulation.

6. Encapsulation au parylène

Le parylène est polymère thermoplastique semi-cristallin. Il est communément utilisé comme film mince de protection contre les agressions environnementales, chimiques, électriques et mécaniques. Ces points forts dans l'utilisation de ce polymère comme couche de protection du dispositif sont : son intégrité chimique (l'absence d'additif), sa polymérisation à température ambiante n'imposant aucune contrainte thermique, et son dépôt conforme s'adaptant entièrement à la pièce à encapsuler. Nous cherchons donc à encapsuler nos dispositifs afin de les isoler et les protéger de l'environnement afin d'empêcher une dégradation de l'électrolyte et donc du micro-supercondensateur.

i. Protocole d'encapsulation

Nous disposons les dispositifs dans la chambre de dépôt du parylène, sous vide. Avant l'étape d'encapsulation, nous avons déposé quelques gouttes du polymère d'électrolyte dopé PVA / SiWA synthétisé précédemment en partie I. L'encapsulation du dispositif est en effet possible uniquement avec un électrolyte solide ou très visqueux. Nous avons également protégé les prises de contact d'or à l'aide de scotch afin de pouvoir retirer la couche de parylène sur ces parties. Nous utilisons environ 6 g de granules

de polymère dans le but d'obtenir une couche de parylène de 3 µm d'épaisseur. Dans une première étape de sublimation, le polymère se retrouve à l'état de dimère, suivi de la pyrolyse, le monomère est conduit dans la chambre de dépôt à température ambiante où la polymérisation s'effectue en film solide. C'est à l'issue de deux heures de dépôt que les dispositifs sont sortis de la chambre, recouverts d'un dépôt conforme de parylène.

ii. Dispositif encapsulé

Nous observons visuellement une dégradation du dispositif après encapsulation. Le film parylène semble avoir complètement compressé les électrodes et l'électrolyte. Lors des caractérisations électrochimiques, nous n'avions aucun comportement capacitif des dispositifs, seulement résistifs. Nous pouvons émettre deux hypothèses pour cet échec d'encapsulation. Premièrement, il serait possible que l'électrolyte ne convienne pas pour l'encapsulation, car il apparaissait trop liquide, peut-être parce que nous n'avions pas assez attendu qu'il se solidifie. Deuxièmement, comme détaillé précédemment, la cuve SU8 utilisée pour contenir l'électrolyte n'étant pas optimale aurait permis à l'électrolyte de s'échapper par les fissures aux angles du dispositifs. Enfin, il est probable que ces deux facteurs combinés soient favorisés par le retour à la pression ambiante une fois le dépôt de parylène effectué sous vide.

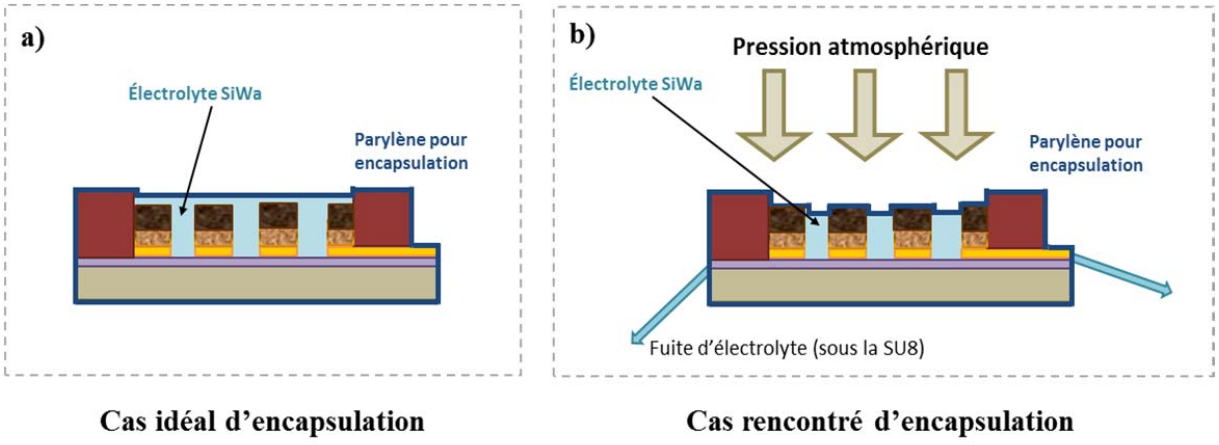


Figure V.29: Représentation schématique a) du cas idéal d'encapsulation et b) des problèmes rencontrés dans le cas d'un électrolyte liquide.

Cette pression importante exerce une pression sur le film de parylène, et comme l'électrolyte n'est pas assez solide, il subit cette pression et s'échappe facilement par les brèches de la SU8 (Figure V.29). Il sera intéressant pour le prochain essai d'optimiser l'électrolyte solide. Nous pensons également à une alternative qui pourrait remplacer l'encapsulation parylène, mais conserver ses fonctions. Il s'agirait de concevoir un capot de silicium. Il serait en effet facile de fabriquer ce genre de capot, car le masque de la

SU8 servirait de base à la gravure du silicium pour le façonner aux dimensions de la cuve de SU8. Le capot serait ensuite collé avec une résine compatible sur la zone active, englobant les électrodes et l'électrolyte, et laissant accessible les connections d'or. La compatibilité de ce capot avec la zone active et l'électrolyte du dispositif est validée étant donné que nous travaillons avec une base de silicium. Enfin ce capot répondrait aux problèmes rencontrés avec la SU8 ainsi qu'avec l'encapsulation parylène.

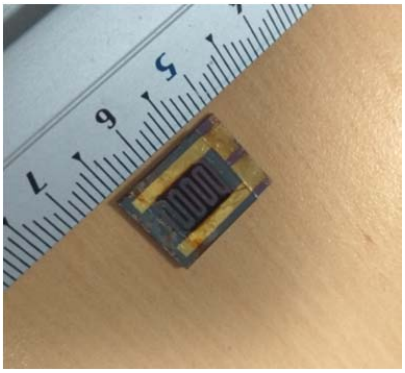


Figure V.30: Photographie du micro-dispositif.

Le dispositif finalisé d'un point de vue du matériau actif des électrodes (Figure V.30) a pu être caractérisé électrochimiquement avant l'encapsulation.

7. Performances électrochimiques

Ce micro-dispositif aux électrodes interdigitées est caractérisé électrochimiquement en milieu H_2SO_4 0,5 M. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation d'électrolyte liquide constitue pour l'heure le principale verrou technologique à la réalisation de composants fonctionnels. L'encapsulation hermétique d'un électrolyte liquide présente des difficultés, tandis qu'un composant utilisant un électrolyte solide ou gélifié sera fonctionnel. Pour cette raison, nous avons également étudié les performances du micro-dispositif dans un électrolyte sous forme de gel, le PVA / SiWA. L'acide polyvinylique dopé à l'acide silicotungstique est synthétisé comme décrit dans la partie I précédente.

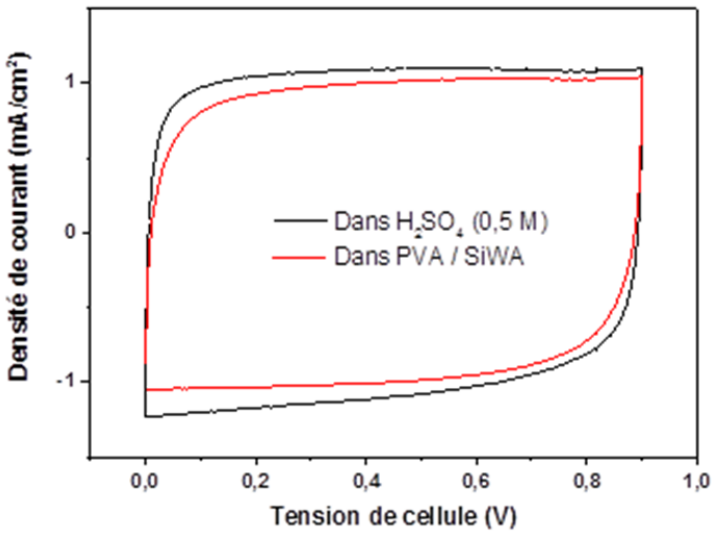


Figure V.31: Voltammétrie cyclique du micro-supercondensateur dans l'acide sulfurique (en noir) et dans PVA / SiWA (en rouge) à vitesse de balayage = 20 mV/s.

Les voltammogrammes cycliques enregistrés à 20 mV/s sur une fenêtre de potentiel de 0,9 V (Figure V.31), présentent un signal symétrique et de forme rectangulaire, caractérisant un excellent comportement capacitif avec les deux électrolytes. Cependant, même si la capacité est bonne (53 mF/cm^2 dans H_2SO_4 et 57 mF/cm^2 dans PVA / SiWA à 5 mV/s), celle-ci diminue plus dans PVA / SiWA avec une vitesse de balayage plus élevée (Figure V.31 et V.32 a & b) à 20, 50 et 100 mV/s.

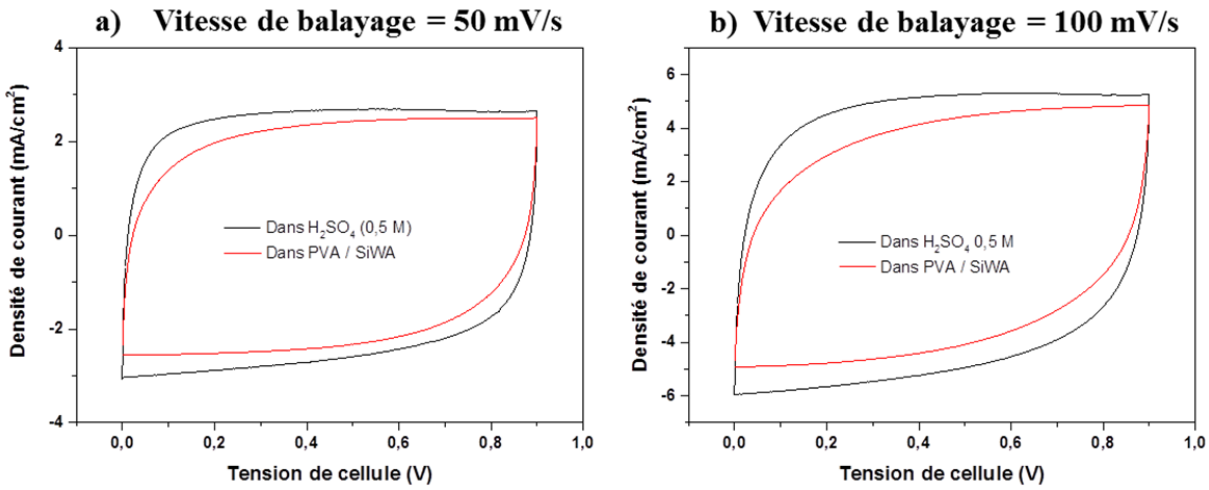


Figure V.32: Voltammogrammes cycliques du micro-supercondensateur dans deux électrolytes différents à a) 50 mV/s et b) 100 mV/s.

Le signal de voltammétrie cyclique du dispositif en milieu électrolyte polymère semble plus résistif qu'en solution acide sulfurique, comme nous le confirme les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

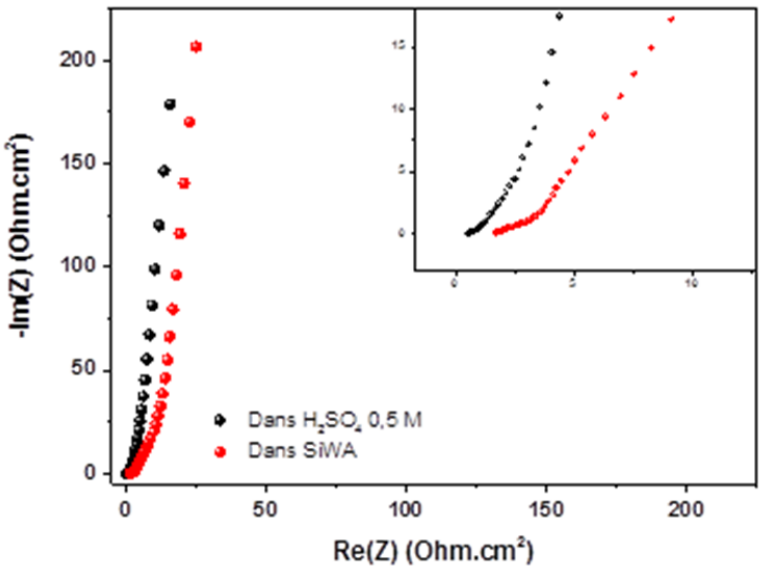


Figure V.33: Spectroscopie d'impédance électrochimique du micro-dispositif dans l'électrolyte polymère (courbe rouge) et l'acide sulfurique 0,5 M (courbe noire).

La figure V.33 présente les diagrammes de Nyquist du micro-supercondensateur dans les deux électrolytes, H_2SO_4 (en noir) et PVA / SiWA (en rouge). Dans les deux cas, des lignes verticales aux faibles fréquences sont observées, caractéristique d'un comportement capacitif. Dans la région des hautes fréquences, on peut mesurer la valeur des résistances série équivalentes de 0,88 $\Omega.cm^2$ dans le cas du dispositif dans l'acide sulfurique et 2,9 $\Omega.cm^2$ dans l'électrolyte polymère. Cette différence de résistance est liée à la différence de conductivité ionique des électrolytes. Celle de l'acide sulfurique est environ un ordre de grandeur plus élevée que celle de l'électrolyte gélifié, la résistance interne du dispositif est donc plus élevée dans le cas du SiWA. En conclusion, l'électrolyte polymère dopé par l'acide silicotungstique est un choix raisonnable pour la réalisation de micro-supercondensateurs solides cyclés à faible vitesse de balayage. D'après les voltammogrammes cycliques et les équations (II-3) et (II-4) définis en chapitre 1, nous pouvons estimer les performances de ce système en électrolyte H_2SO_4 (0,5 M). Le micro-supercondensateur possède une densité d'énergie de 21,5 mJ/cm^2 et une puissance spécifique maximale de 230 mW/cm^2. Il présente pour un premier essai une bonne énergie, et présente des densités de puissance comparables à celles rencontrées dans le domaine des supercondensateurs.

III. Application au projet SMARTER

Suite à l'optimisation et la fabrication des micro-supercondensateurs, nous avons participé à un projet mettant en application directe le dispositif conçu. Le projet SMARTER pour *Smart Multifunctionnal Architechture &Technology for Energy-aware wireless sensoRs*, est un projet Européen visant à la surveillance de l'état structural des avions, au moyen du déploiement d'un réseau de capteurs autonomes sans fils. La maintenance prédictive représente un défi majeur, et entreprend des changements significatifs d'un point de vue de l'impact environnemental de l'aviation.

Un partenariat entre trois universités est mis en place pour la réalisation de ce projet mettant en œuvre des capteurs piézoélectriques autonomes et sans fil sur la base des ailes des avions [10, 11]. Ce système normalement constitué comme en figure V.34, serait dans ce projet intégré dans un seul dispositif multi fonctionnel sur deux puces intégrées [12]. L'université d'Exeter en Angleterre, dont les activités principales sont la récupération d'énergie et la détection des dispositifs ainsi que les essais en simulation, l'Université de Barcelone, s'occupant de la conception et la personnalisation du circuit intégré, et enfin le LAAS-CNRS qui coordonne le projet, met en place le stockage adaptatif ainsi que la communication [13].

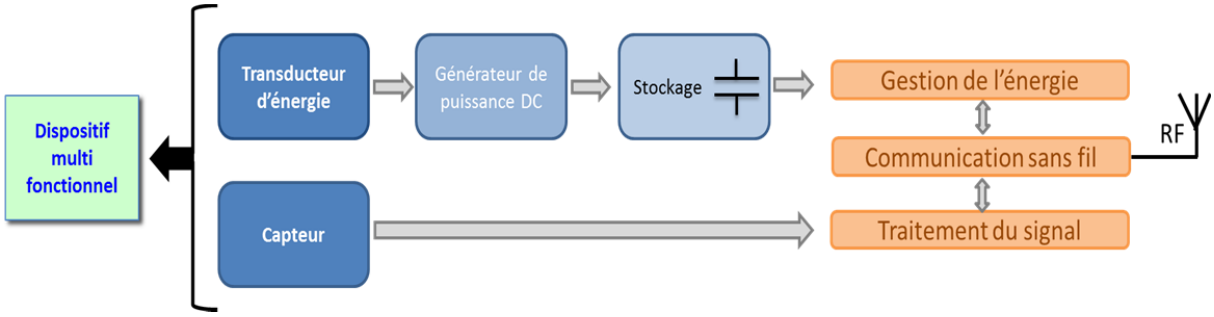


Figure V.34: Représentation schématique des éléments assemblés dans le système intégré que développe le projet SMARTER.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes concentrés sur le stockage adaptatif, constitué d'une structure adaptative et de systèmes de stockage d'énergie [14]. A l'état de test, notre contribution visait à fournir quatre micro-supercondensateurs d'une capacité au-delà de 100 mF/cm^2 d'une disparité de moins de 10 %, avec une résistance interne faible. La structure adaptative, qui permet le stockage intelligent est mise en place grâce à quatre capacités montées initialement en série avec la possibilité de commuter en montage parallèle comme décrit en figure V.35 pour une structure de base constituée de 2 cellules de supercondensateurs. Ainsi, en parallèle la capacité totale serait équivalente à la capacité 2*C tandis qu'en série on aurait C/2.

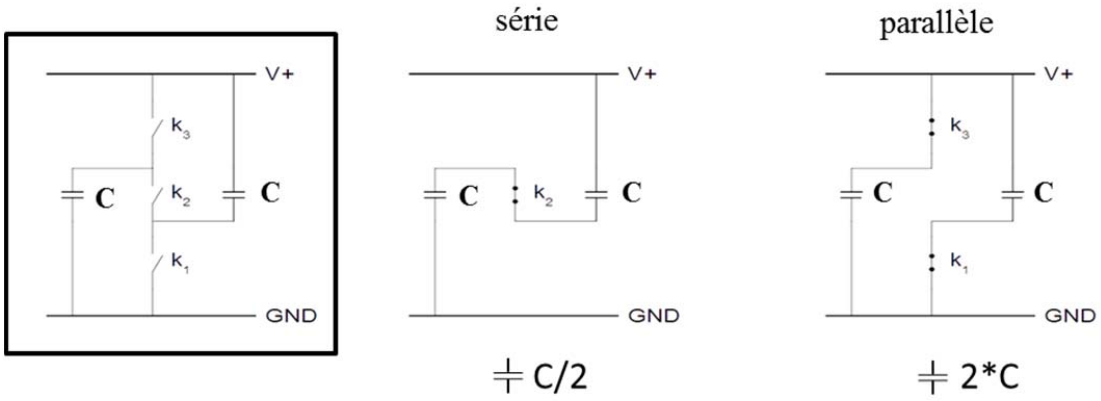


Figure V.35 : Représentation schématique de la structure adaptative, où les capacités sont montées en série ou en parallèle par le biais d'un commutateur.

Cette structure adaptative a l'avantage de changer sa capacité équivalente totale passant de la configuration « tout série », à une configuration « tout parallèle » ou inversement avec des états discrets intermédiaires. Cette configuration série permet d'avoir une capacité équivalente faible, avec une constante de temps petite donc une charge rapide et il permet l'utilisation maximale de l'énergie stockée à la décharge. Ensuite, la configuration parallèle permet de stocker une quantité importante d'énergie (grande capacité équivalente). Les figures V.36 a) et b) ci-dessous présentent l'état de charge, décharge de la tension en fonction du temps pour la structure adaptative constituée de 4 supercondensateurs comparé par un supercondensateur de valeur fixe [15].Ce travail sur la structure adaptative fournit par l'équipe ESE du laboratoire LAAS, met en place des simulations afin d'évaluer le comportement du système dans le cas de disparités des capacités importantes. Des disparités de ± 10 % entrainent une perte d'énergie maximale stockée de près de 25 %, et l'on perd 50 % de cette énergie pour une disparité des capacités de ± 20 % [13].

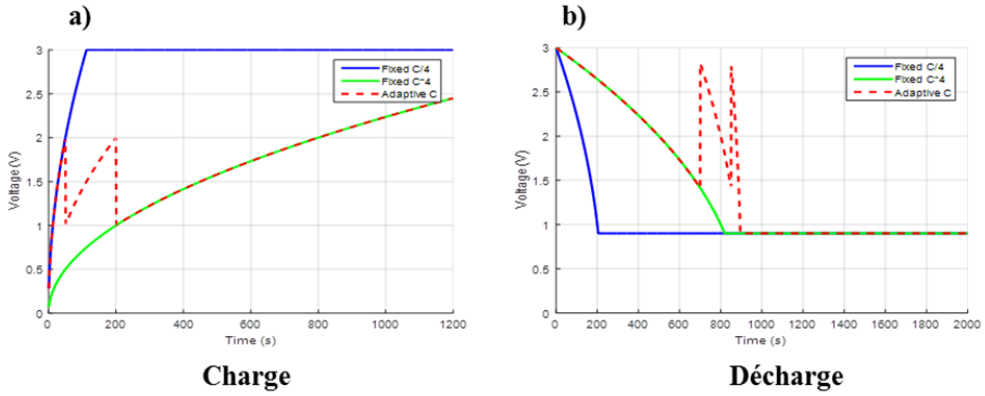


Figure V.36: Réponse du stockage adaptatif comparée à une capacité simple a) lors de la charge et b) de la décharge.

D'après la fabrication de micro-supercondensateur dans la partie II de ce chapitre, nous avons pu fournir quatre dispositifs présentant une faible résistance interne, d'environ 0,88 Ω.cm^2. Cependant, les capacités des micro-supercondensateurs de valeurs, 94, 71, 53 et 48 mF/cm^2, présentent une disparité importante, si la moyenne des capacités est de 67 mF/cm^2, la disparité est de plus de 30 % Ce qui induit une perte d'énergie maximale stockée de plus de 50 %. Nous sommes actuellement en cours d'optimisation des micro-dispositifs, en termes de capacité mais surtout de reproductibilité, afin de pouvoir tester en situation réelle l'application de nos systèmes par le biais du projet SMARTER.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons fourni la preuve de concept pour la fabrication de dispositifs utilisant les électrodes optimisées à base d'or poreux et d'oxyde ruthénium hydraté décrits dans le chapitre précèdent. Deux configurations ont été testées. La configuration empilée, où les deux électrodes sont fabriquées séparément puis assemblées en vis-à-vis en utilisant une membrane séparatrice imbibée d'électrolyte. Nous avons obtenu des performances extrêmement élevées comparées aux micro-supercondensateurs de la littérature, atteignant 1,220 F/cm^2 avec une densité d'énergie de 494 mJ/cm^2 et une puissance maximale spécifique de 7,9 mW/cm^2 pour le dispositif utilisé avec un électrolyte tout solide PVA / SiWA.

La fabrication d'un dispositif en configuration planaire a également pu être effectuée grâce aux techniques de micro-fabrication, où nous avons réussi à transférer les électrodes optimisées sur une surface active plus petite. La conception de murs de BPN se trouve être un compromis idéal pour contrôler la fabrication des électrodes de AuH / RuO_x,nH_2O, sans dépôt chimique d'oxyde de ruthénium. A une résolution de 500 µm, nous atteignons une capacité d'environ 50 mF/cm^2, avec une densité d'énergie de 21 mJ/cm^2 et une importante puissance de 230 mW/cm^2, malgré les optimisations encore nécessaires en terme d'encapsulation. Enfin, ces micro-supercondensateurs sont en bonne voie pour l'application directe visant à intégrer des capteurs autonomes sans fils sur puce, utilisant le stockage intelligent.

V. Références

[1] W. G. Pell and B. E. Conway, "Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge," *J. Power Sources*, vol. 96, no. 1, pp. 57–67, Jun. 2001.

[2] H. Gao, Y.-J. Ting, N. P. Kherani, and K. Lian, "Ultra-high-rate all-solid pseudocapacitive electrochemical capacitors," *J. Power Sources*, vol. 222, pp. 301–304, Jan. 2013.

[3] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2483–2498, 2000.

[4] W. Cai, T. Lai, and J. Ye, "A spinneret as the key component for surface-porous graphene fibers in high energy density micro-supercapacitors," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 9, pp. 5060–5066, 2015.

[5] L. Kou, T. Huang, B. Zheng, Y. Han, X. Zhao, K. Gopalsamy, H. Sun and C. Gao, "Coaxial wet-spun yarn supercapacitors for high-energy density and safe wearable electronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, May 2014.

[6] A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, and D. Guay, "Ultra high capacitance values of Pt@RuO_2 core–shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications," *J. Power Sources*, vol. 221, pp. 228–231, Jan. 2013.

[7] T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay and D. Pech , "Hydrous RuO_2/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 288–294, Nov. 2014.

[8] J. H. Pikul, H. Gang Zhang, J. Cho, P. V. Braun, and W. P. King, "High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1732, Apr. 2013.

[9] D. Pech, M. Brunet, T. M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, and D. Guay, "Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors," *J. Power Sources*, vol. 230, pp. 230–235, May 2013.

[10] P. Miribel-Català, J. Colomer-Fararons, J. L. Brinquis, and J. López-Sánchez, "Self-powered adaptive circuit sampling for a piezoelectric harvester," in *Design of Circuits and Integrated Circuits (DCIS), 2014 Conference on*, 2014, pp. 1–6.

[11] M. Bafleur and J.-M. Dilhac, "Towards Energy Autonomy of Wireless Sensors in Aeronautics Applications: SMARTER Collaborative Project," 2013, pp. 1668–1672.

[12] R. Monthéard, M. Bafleur, V. Boitier, X. Dollat, N. Nolhier, E. Piot, C. Airiau, J. M. Dilhac "Coupling Supercapacitors and Aeroacoustic Energy Harvesting for Autonomous Wireless Sensing in Aeronautics Applications," *Energy Harvest. Syst.*, vol. 3, no. 4, Jan. 2016.

[13] F. El Mahboub, M. Bafleur, V. Boitier, A. Alvarez, J. Colomer, P. Miribel and J-M. Dilhac, "Self-Powered Adaptive Switched Architecture Storage," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 773, no. 1, p. 012103. IOP Publishing, 2016.

[14] M. Uno and H. Toyota, "Equalization technique utilizing series-parallel connected supercapacitors for energy storage system," in *2008 IEEE International Conference on Sustainable Energy Technologies*, 2008, pp. 893–897.

[15] F. El Mahboubi, V. Boitier, and M. Bafleur, "Architecture de stockage adaptative," *JNRDM 2016*, no. 7.2.5, Dec. 2016.

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons développé des voies très intéressantes pour la contribution de la recherche dans le domaine des micro-supercondensateurs.

Un travail important de structuration des collecteurs de courant d'or a été effectué. Les techniques de dépôts tridimensionnels, telles que le dépôt à angle oblique et la texturation dynamique à bulles d'hydrogène ont été approfondies et optimisées pour obtenir des structures d'or présentant des élargissements de surfaces géométriques de 8,6 à 1400. Grâce à ces structures aux surfaces très élevées, nous avons pu avant tout étudier le mécanisme de dépôt et pénétration de l'oxyde de ruthénium sur les collecteurs de courant. Le ruthénium se dépose préférentiellement en couche épaisse en surface du substrat d'or. En présence d'une morphologie avec une porosité ouverte interconnectée de nodules nanométriques, il se dépose sous forme de particules dans le volume poreux, recouvrant chaque nanomètre de la surface d'or, permettant ainsi une parfaite adhérence. Dans le cas d'une porosité plus fermée, la pénétration est plus limitée et les deux mécanismes se font successivement : dépôt particulaire sur une partie du volume de la structure d'or et dépôt en couche épaisse en surface après saturation de la pénétration de la solution chloro-ruthénique. Nous pouvons conclure qu'un compromis est nécessaire lors de la texturation des collecteurs de courant, entre une importante surface développée et une porosité favorisant la pénétration de l'oxyde de ruthénium. L'utilisation d'un substrat en trois dimensions améliore considérablement le rendement de l'utilisation de l'oxyde de ruthénium. Il contribue à des capacités surfaciques extrêmement élevées, jamais référencés dans l'état de l'art d'une valeur de 6 F/cm^2, de manière contrôlée et reproductible.

La voie de dépôt direct de ruthénium métallique, structuré ou en film mince, a également été étudiée permettant l'analyse des performances de l'oxyde de ruthénium élaboré par cyclage électrochimique. Ce procédé a validé l'oxydation électrochimique du ruthénium préférentiellement à celle thermique plus communément rencontrée dans la littérature. Nous avons obtenu des capacités de l'ordre de grandeurs des supercondensateurs de l'état de l'art, à l'échelle macroscopique (1 cm^2).

Dans ce projet nous avons été capables de développer des techniques de micro-fabrication compatibles avec la création de micro-dispositifs à base d'oxyde de ruthénium sur les collecteurs de courant d'or poreux. L'utilisation d'un électrolyte polymère a permis la réalisation de dispositif en configuration empilé, et planaire. En configuration interdigitée, malgré les verrous d'encapsulation qui

persistent, nous avons obtenu de bonnes performances, dans les deux électrolytes polymère et aqueux, pour le micro-supercondensateur, possédant un interespace de 500 µm. Dans le cas de la configuration empilée, la capacité du matériau du micro-supercondensateur surpasse de loin celles des autres matériaux proposés dans la littérature. Une densité d'énergie élevée associée à l'accessibilité de 90 % des « charges » totales, rend l'utilisation de ce dispositif très prometteuse pour une application nécessitant une forte énergie.

Enfin, nous avons pu accéder aux performances et au comportement d'un nano-supercondensateur grâce à l'élaboration des techniques de micro fabrication associées à la gravure ionique. Très peu d'études ont été jusque-là rapportées sur le développement d'un dispositif à la nano-échelle, et nous a permis de constater la possibilité de cycler au-delà de 1,7 V en électrolyte aqueux. Ce phénomène, observable uniquement à de très fortes vitesses de balayage (100 V/s), est dû au décalage cinétique, de la décomposition thermodynamique de l'eau. A la nano-échelle, contrairement aux supercondensateurs classiques et à l'échelle microscopique, nous avons donc une énergie plus importante lorsqu'une puissance élevée est demandée en un temps très court.

Dans cette thèse, nous avons enfin eu l'opportunité de pouvoir mettre en application directe nos systèmes dans le cadre du projet Européen SMARTER, visant à la récupération et au stockage de l'énergie de capteurs piézoélectriques à la base des ailes d'avions faisant parti d'un réseau de capteurs autonomes. Les micro-dispositifs créés à base d'oxyde de ruthénium sur un substrat d'or sont en bonne voie pour être intégrés sur puce dans un système des capteurs autonomes sans fils, utilisant le stockage intelligent.

Perspectives

C'est parce que nous avons obtenu des résultats très positifs dans le cadre de ce projet de thèse que nous cherchons encore à dépasser des limites. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en développant plusieurs points :

1) Développer les plots d'or poreux sur les électrodes des micro-dispositifs. Comme présenté dans le chapitre 4, nous avons fait des essais préliminaires sur la fabrication de plots de résine recouverte d'or pour la croissance d'or poreux des collecteurs de courant. Il serait très prometteur de les déployer à l'échelle micrométrique sur les électrodes interdigitées pour tester l'amélioration de la capacité de l'oxyde de ruthénium.

2) Optimiser la résolution du micro-dispositif. Concernant la taille de l'interespace, nous savons que la réduction de celle-ci améliore considérablement les performances du système et diminue la résistance interne. Il sera nécessaire maintenant que la technologie de l'électrode AuH / RuO_x,nH_2O est validée, de réduire l'interespace de 500 µm à 100 µm dans un premier temps.

3) Enfin, pour la réalisation de l'étape d'encapsulation, nous pourrions développer un capot de silicium gravé pour empiler sur le micro-dispositif. Cette alternative est totalement compatible avec l'électrolyte et le matériau d'électrode. De plus, sa fabrication s'appuiera sur les procédés déjà développés à la réalisation de la cuve SU8. Le dispositif serait protégé de l'environnement, encapsulé avec l'électrolyte de manière simple.

Toutes ces pistes pourraient permettre de concevoir et d'intégrer des dispositifs à base d'oxyde de ruthénium performants à haute densité d'énergie.

Liste des travaux

BREVETS :

- A.Ferris, S. Garbarino, J. Viens, D. Pech, D. Guay,

"Porous electrodes for fabrication of micro-supercapacitors",

Demande de brevet provisoire US N° 62/170,210 (3 juin 2015).

- A.Ferris, S. Garbarino, J. Viens, D. Pech, D. Guay,

"Porous electrode and method and fabrication thereof",

Demande de brevet international PCT N° CA2016/050604 (27 mai 2016).

PUBLICATIONS :

- A.Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech 2015. 3D RuO_2 Micro-Supercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Advanced Materials,* **Volume 27, Issue 42 Pages 6625–6629** *http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201503054/abstract*

- Anaïs Ferris, Sébastien Garbarino, David Pech, Daniel Guay 2016. Potentialities of microsupercapacitors as energy storage buffers in embedded micro-systems. *2016 Symposium on Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS*, **Page(s):1 - 4; 51-75**
  http://ieeexplore.ieee.org/document/7514888/

CONFERENCES:

- ISEECAP 2015, *International Symposium on Enhanced Electrochemical Capcitors*, Montpellier, France : « Electrodeposition f hydrous RuO_2 on highly rough gold's current collectors for micro-supercapacitors with high areal capacitance"

- ICAC 2016, International Conference on Advanced Capacitors, Otsu, Japon : "Dealloyed porous gold Au/RuO_2 electrode for high capacitance micro-supercapacitors

- DTIP 2016, Design, Test, Integration & Packaging of MEMS and MOEMS, Budapest, Hongrie: "Potentialities of micro-supercapacitors as energy storage buffers in embedded micro-systems"

SEMINAIRE SCIENTIFIQUE :

- Septembre 2015, Séminaire de L'équipe ISGE, LAAS-CNRS, Toulouse, France.

PRIX :

- Lauréate du « *Prix Chercheurs Etoiles* » Octobre 2016. **Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT)**