

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté Des Sciences

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Mme Bencheikh Yasmina ép. Lameche

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT Science** en :

Filière : science physique

Option : physique des matériaux

TITRE : Etude et élaboration de nanofils de silicium
par voie chimique pour application supercondensateur.

Devant le jury composé de :

Mme	Tala-Ighil	Razika	Professeur	UMB, Boumerdes	Président
Mr	Hadjersi	Toufik	Directeur de Recherche	CRTSE, Alger	Directeur
Mr	Abaidia	Seddik el Hak	Professeur	UMB, Boumerdes	Co- Directeur
Mme	Sam	Sabrina	Directrice de Recherche	CRTSE, Alger	Examinatrice
Mme	Slimani	Amel	Maitre de conférences A	UMB, Boumerdes	Examinatrice
Mr	Chaouchi	Ahcène	Professeur	UMM, Tizi-ouzou	Examineur
Mr	Boukherroub	Rabah	Directeur de Recherche	(IEMN), UMR CNRS U, Lille	Invité

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements :

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein du groupe « NanoBioInterfaces » L'institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve-d'Ascq- Lille-France, dans le cadre d'une bourse du Programme national exceptionnel (P.N.E.).

Je souhaite remercier en premier lieu mon encadreur, **Mr Hadjersi Toufik**, Directeur de Recherche à CRTSE pour m'avoir donné l'occasion de réaliser cette thèse et m'avoir accompagné au jour le jour durant ces longues années. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé tout en m'accordant sa confiance et une large indépendance dans l'exécution des travaux pratiques de ce projet. J'ai beaucoup apprécié ses efforts ainsi que sa disponibilité.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à mon co-directeur ; **Mr Abaidia Seddik el hak**, Professeur à l'université de Boumerdès (UMBB) pour sa compréhension, sa confiance et sa disponibilité là où j'avais besoin.

Je tiens à adresser toute ma reconnaissance à **Mr Rabah BOUKHERROUB**, directeur de recherche (IEMN), UMR CNRS Université de Lille, pour m'avoir offert l'opportunité de compléter ma thèse au sein de son équipe. Pour son suivi, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Un grand merci pour le temps et les efforts qu'il a consacré à m'apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **Tala-Ighil Razika**, Professeur à l'Université de Boumerdes (UMBB), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Madame **Sam Sabrina**, Directrice de Recherche à CRTSE, Alger et Madame **Slimani Amel**, Maitre de conférences A à l'Université de Boumerdes (Fs- UMBB), Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou; pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail et pour la pertinence de leurs remarques et leurs conseils.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches, le personnel de groupe « Nano BioInterfaces », de Lille, **Dr Ahmed Added**, mes

ex-collègues du CRTSE- d'Alger et mes collègue de l'UROPS-Sétif, sans oublier le personnel du laboratoire à l'UR-MPE de l'université de Boumerdes, vous êtes trop nombreux pour vous citer, mais chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon analyse.

Je voudrais exprimer aussi, ma reconnaissance envers mes amis qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Pour chaque événement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

A mes chers parents, pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont apportés de toutes les manières possibles, pour leur présence dans tous les moments de ma vie et pour les efforts qu'ils ont déployés pour me permettre de réaliser tout ce que j'ai accompli.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi et réaliser aujourd'hui l'un de vos rêves

A mon époux Khaled, je te remercie pour ton soutien et tes encouragements qui ont toujours été pour moi d'un grand réconfort. Merci pour ta patience et ton sens du sacrifice surtout durant mon stage à l'étranger.

A mes chères sœurs Hadjira, Safia, Naima, Djaouida et Houda, à mon frère Hamza et à leurs petites familles ; vos soutiens ont été pour moi une source de courage et de confiance.

A ma belle-famille surtout ma grande gratitude à ma belle-mère, Leila pour son soutien et son aide de prendre soin de ma chère fille Meriem durant la rédaction de cette thèse.

A ma petite fille Meriem ; Tu as partagé avec moi cette aventure avant même ta naissance et tu continues à la vivre avec moi chaque instant. A toi ma chérie je dédie ce modeste travail en implorant DIEU le tout puissant de te garder pour tes parents qui t'adorent.

A toute ma grande famille et à toutes mes chères qui nous ont quittés mais qui restent vivants dans notre esprit.

Cette thèse est aussi un peu la vôtre et je vous la dédie.

Table des matières

Liste des abréviations et symboles utilisés	i
Liste des figures	iii
Liste des Tableaux	viii
Introduction générale	1

Chapitre I : Introduction sur les supercondensateurs et les Nanofils de Silicium

I.1. Introduction	8
I.2. Supercondensateurs: état de l'art et miniaturisation.	8
I.2.1. Stockage de l'énergie électrique	8
I.2.2. Système de stockage d'énergie	9
I.2.3. Recherches actuelles	11
I.2.4. Qu'est qu'un Supercondensateur	12
I.2.5. Types des supercondensateurs	13
a. Supercondensateur électrique ou à double couche électrique	13
b. Supercondensateurs Pseudo-capacitifs	15
c. Supercondensateur hybride	16
I.2.6. Matériaux et méthodes d'élaboration abordés dans la littérature	17
a. Matériaux d'électrodes usuels	17
b. Méthodes d'élaboration	18
I.2.7. Matériaux constituant les supercondensateurs	19
a. Les électrodes	19
b. Séparateur	19
c. Electrolyte	19
I.2.8. Miniaturisation des supercondensateurs	21
a. Qu'est-ce qu'un micro-supercondensateur	21
b. Grandeurs à considérer	21
I.3. Nanofils de Silicium	22
I.3.1. Silicium	22
I.3.2. Intérêt pour les micro-supercondensateurs	22
I.3.3. Nanostructuration du silicium	24
a. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (VLS)	24
b. Technique de gravure chimique assistée par un métal	25

I. 3. 4. Application des nanofils de silicium	27
I. 3. 5. Etat de l'art des supercondensateurs à base de Nanofils de silicium	28
I. 4. Caractérisations électrochimiques d'électrodes supercapacitives	29
I. 4. 1. Cellules électrochimiques	29
a. Dispositif à trois électrodes	31
b. Dispositif à deux électrodes	31
I. 4. 2. Méthodes électrochimiques	32
a. Voltamétrie cyclique (CV)	33
b. Spectroscopie d'impédance électrique (EIS)	34
c. Chronopotentiométrie (CP)	38
d. Densité d'énergie et de puissance	39
e. Définitions de grandeurs intensives	40
I. 5. Intérêt et objectif de cette thèse	41
I. 6. Conclusion	42

Chapitre II : Nanofils de silicium revêtus avec une couche de TiO₂Hydrogénée pour les micrsupercondensateur

II.1. Etat de l'art	53
II. 2. Introduction	55
II. 3. Partie expérimentale	56
II. 3.1 Réactifs utilisés	56
II. 3.2. Préparation des nanofils de silicium (NFSis)	56
a. Substrat	56
b. Nettoyage des échantillons	56
c. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique en une seule étape	57
II. 3.3 Dépôt des matériaux par ALD	58
a. Dépôt de couche atomique ALD	58
b. Dépôt de TiO ₂ sur les nanofils de silicium par ALD	59
II. 2.4. Processus d'hydrogénation	60
II. 3.5. Dépôt des nanofeuillets de MoS ₂ sur les TiO ₂ / NFSis par voie hydrothermale	60
II. 4. Caractérisation des électrodes élaborées	62
II.4.1. Analyse morphologique	62
II.4.2. Diffraction de rayons X (XRD)	66

II.4.3. Analyse par spectroscopie Raman	67
II.4.4. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)	68
II.4.5. La bande d'énergie optique	71
II.4.6. Microscopie électronique à transmission (MET)	72
a. Image MET du dioxyde de titane déposé sur les nanofils de Silicium	72
b. Spectre EELS de la surface extrême (moins de 3nm)	74
II.5. Etudes électrochimiques	76
II.5.1. Dans une cellule électrochimique à 3 électrodes	76
II.5.2. Dispositifs de supercondensateurs symétriques	85
II. 6. Elaboration et caractérisation d'une électrode de MoS ₂ @H-TiO ₂ / NFSis	88
II.6.1. Elaboration d'une électrode de type MoS ₂ @H-TiO ₂ / NFSis	89
a. Intérêt de la couche de TiO ₂	89
b. analyse par MEB	90
c. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)	92
II.6.2. Etude électrochimique de l'électrode MoS ₂ @H-TiO ₂ / NFSis	94
II. 7. Conclusion	97
II.8. Références Bibliographiques	98

Chapitre III : Micro-supercondensateurs de Nanofils de silicium décorés de nanoparticules de ruthénium de haute performance

III.1. Introduction	109
III.2. Partie expérimentale	110
III.2.1. Réactifs utilisés	110
III.2.2. Préparation des nanofils de silicium (NFSis)	110
III.2.3. Préparation de nanofils de silicium / nanoparticules de ruthénium	111
III.2.4. Fabrication d'un dispositif de micro-supercondensateur à l'état solide	111
III.3. Caractérisation des électrodes	112
III.3.1. Nanofils de silicium synthétisé par le mécanisme VLS	112
III.3.2. Dépôt des nanoparticules de Ru sur les nanofils de silicium	114
III.3.3. Influence du temps de dépôt sur la morphologie	115
III.3.4. Diffraction de rayons X (XRD)	116
III.3.5. Microscopie électronique à transmission (MET)	117
III.3.6. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)	120
III.4. Etudes électrochimiques	122

III.4.1. Dans une cellule électrochimique à 3 électrodes	122
III.4.2. Dispositifs de supercondensateurs symétriques à l'état solide	132
III.5. Conclusion	136
III.6. Références Bibliographiques	136
Annexe	146
Résumé de thèse	150
Abstract	151
ملخص الرسالة	152

Liste des abréviations et symboles utilisés :

EDLC : Electrochemical double layer capacitor – condensateur à double couche électrochimique

NFSis : nanofils de silicium

ECs : Electrochemical capacitors, en français ; condensateurs électrochimiques

MACE : metal assisted chemical etching – gravure assistée par un métal

ALD : atomic layer deposition- dépôt atomique de couche mince

TiO₂ : Dioxyde de Titanium

MoS₂ : Bisulfure de Molybdène.

VLS : vapor liquid solid – vapeur liquide solide

Ru : Ruthénium

CMOS : complementary metal oxide semiconductor.

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscope électronique à transmission.

ALD : atomic layer deposition

EELS : electronenergylossspectroscopy en anglais

HAADF :High-angle annular dark-field imaging en anglais

CV : cyclic voltammetry - voltampérométrie cyclique

GCD :galvanostatiquecharge/décharge

CVD : chemical vapor deposition – dépôt chimique en phase vapeur

ECW : electrochemical window – fenêtre électrochimique

RSE : equivalent series resistance – résistance série équivalente

PTFE : polytétrafluoroéthylène

SC : supercondensateur

C_{dl} : capacité de double couche- double layer capacity.

U_{WE} :potentiels des électrodes de travail, de référence et de la contre électrode

U_{ref} :potentiels des électrodes de référence

U_{CE} : potentiels des électrodes de la contre électrode

EW :fenêtre électrochimique de fonctionnement

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

STM : scanning tunneling microscope – microscope à effet tunnel

UV : Ultraviolet

VB : bande de valence

λ : longueur d'onde

TiO₂/NFSis : Nanofils de silicium enrobé avec une couche de TiO₂ sans traitement thermique

air-TiO₂ /NFSis : électrode en Nanofils de silicium enrobé avec une couche de TiO₂ avec traitement thermique sous air

H-TiO₂/ NFSis : électrode en Nanofils de silicium enrobé avec une couche de TiO₂ avec traitement thermique sous Hydrogène

MoS₂@TiO₂/NFSis : électrode en Nanofils de silicium enrobé avec une couche de TiO₂ avec traitement thermique sous air puis avec une couche de MoS₂

MoS₂@H-TiO₂/NFSis : électrode en Nanofils de silicium enrobé avec une couche de TiO₂ avec traitement thermique sous Hydrogène puis avec une couche de MoS₂

IR : la chute de potentiel

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I. 1 : présentant les densités massiques d'énergie et de puissance de différents systèmes de stockage d'énergie.	10
Figure I.2 : Evolution du nombre de publications sur le thème des SC au cours de la dernière décennie (2009-2019).....	11
Figure I.3 : Structure d'un supercondensateur.....	12
Figure I.4 : Double couche électrochimique selon le modèle de Stern, PHI et PHE sont le Plan de Helmholtz Interne et le Plan de Helmholtz Externe respectivement).....	13
Figure I.5 : Schema d'un supercondensateur a l'état décharge (a) et a l'état charge (b)	14
Figure I.6 : Schéma d'un supercondensateur pseudocapacitif.....	15
Figure I.7 : Schéma d'un supercondensateur Hybride.....	16
Figure I.8 : Classification des différents types de super-condensateurs et de leurs matériaux d'électrode.....	17
Figure I.9 : Classification des électrolytes usuels.....	20
Figure I.10 : Principe de croissance par VLS-CVD de nanofils de Silicium.....	25
Figure I.11: Principe d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3	27
Figure I.12 : Exemples de cellules utilisées pour la mesure des propriétés électrochimiques d'électrodes en demi-cellule (exemple de montage à trois électrodes : (b) image photographique de notre cellule réalisé dans le laboratoire.....	30
Figure I. 13 : Comparaison entre une configuration à trois électrodes (a) et à deux électrodes (b) utilisées pour les caractérisations des performances de supercondensateur	32
Figure I.14 : Détermination de la fenêtre électrochimique (EW) et du courant (i) pour la mesure CV de formes capacitives quasi-rectangulaires (a) et avec des pics redox (b)	33
Figure I.15 : Circuit RC équivalent (à gauche) représentant la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de la solution (R_s), ainsi que son plot de Nyquist (à droite) provenant des mesures SIE. , ainsi l'interception de l'impédance réelle est égale à R_s , l'impédance complexe (issue de C_{dl}) augmentant avec les basses fréquences.....	35
Figure I.16 : Circuit de Randles simplifié (à gauche) et son plot de Nyquist associé (à droite) provenant du ESI (spectroscopie d'impédance électrochimique).La résistance de polarisation (R_p) est introduite en plus de la résistance de solution (R_s) et de la capacité de double couche (C_{dl}).....	35
Figure I.17 : (a) Nyquist et (b) tracés de bode pour un modèle d'impédance schématique, qui est valable à la fois pour les supercondensateurs et les batteries.....	36
FigureI.18 : Exemple de diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique. Insert en (b) montre la région haute fréquence agrandie et les éléments de résistance et de condensateur dans un circuit équivalent lié aux parties spécifiques dans le tracé de Nyquist. (d) Un circuit équivalent de Randles. Le circuit équivalent est utilisé pour fiter les spectres de Nyquist. (c) Diagrammes de Bode de l'angle de phase en fonction de la fréquence	37
Figure I.19 : Courbe typique de chronopotentiométrie.....	38

Figure I.20 : Chute ohmique due à la résistance de cellule.....39

Chapitre II

Figure II.1: Dispositif expérimental permettant la formation des nanofils de silicium par gravure chimique.....57

Figure II.2: Equipement de déposition ALD "Atomic Layer Deposition" de type R200 (Picosun).....59

Figure II.3: Photographie et schéma du réacteur hydrothermal ainsi que ces principaux composants utilisé (a), photographie de l'étuve dans laquelle l'autoclave est introduit (b).....62

Figure II.4 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, dans une solution de 5 M HF- 0.035 M AgNO₃ :(a) vue en plan de dessus ; Image photographique d'un silicium texturisé, (b) vue en coupe.....63

Figure II.5 : Images MEB en coupe transversale des NFSis revêtus de 10 (a) ,20 (b) et 30 nm(c) d'épaisseur de film de TiO₂.....64

Figure II.6 : Images MEB en coupe transversale (a et b) et en plan (c et d) des NFSis revêtus de 20 nm de TiO₂ à différent grossissements.....65

Figure II.7 : Spectre d'analyse EDX de l'échantillon de nanofils revêtus d'une couche TiO₂ (TiO₂/ NFSis) d'épaisseur 20nm66

Figure II.8 : Diffractogrammes des échantillons de TiO₂/ NFSis (en bleu) et de H-TiO₂/ NFSis (en rouge)67

Figure II.9 : Spectres Raman des échantillons de TiO₂/ NFSis (bleu) et de H-TiO₂/ NFSis rouge)....68

Figure II.10: Spectre XPS de survol dans la gamme 0-800 eV des surfaces de TiO₂/ NFSis (en bleu) et de H-TiO₂ / NFSis (rouge).....69

Figure II.11 : Spectres XPS à haute résolution de Ti2p des surfaces TiO₂/ NFSis et H-TiO₂/ NFSis.....69

Figure II.12 : Spectres XPS de haute résolution de l'élémentO1s de la surface des échantillons : (a) TiO₂/NFSis et (b) H-TiO₂ /NFSis.....70

Figure II.13 : Spectres XPS de la bande de valence des échantillons : (a) TiO₂/ NFSis et (b) H-TiO₂/ NFSis.....70

Figure II.14: Tracés Kubelka-Munk (a) TiO₂/ NFSis et (b) H-TiO₂/ NFSis.....71

Figure II. 15: Images Microscopie Électronique en Transmission d'un bouquet de fils de TiO₂/ NFSis.....72

Figure II.16 : (a) Microscopie électronique à transmission par balayage (METB) d'un seul nanofil de l'échantillon H-TiO₂/ NFSis à basse (b) et à haute résolution (c).....73

Figure II.17 : Cartographie élémentaire EDX correspondante aux éléments Ti, Si et O de la zone montré à gauche de la figure de la couche de TiO₂ de 20 nm.....74

Figure II.18 : (a) Image STEM-HAADF de la surface d'un nanofil de l'échantillon de TiO₂/NFSis hydrogéné : (b) spectre EELS de la surface extrême (moins de 3nm), (c) spectres EELS à 15nm de la surface de TiO₂.....75

Figure II.19: (a) Image STEM-HAADF de la surface d'un nanofil de l'échantillon de TiO ₂ / NFSis, (b) Spectres EELS de la surface extrême (moins de 3nm), (c) Spectres EELS à 15nm de la surface de TiO ₂	75
Figure II.20 : Courbes de CV de différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une plage de potentiel de -0,4 V à 0,3 V.....	76
Figure II.21 : (a) Courbes de CV de différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une plage de potentiel de -0,4 V à 0,3 V, (b) Courbes de charge/décharge galvanostatique recueillies pour différentes électrodes à une densité de courant de 0,035 mA /cm ² , (c) Capacité surfacique pour différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....	78
Figure II.22: (a) Courbes CV de H-TiO ₂ /SiNWs collectées à différentes vitesses de balayage dans une plage de potentiel comprise entre -0,4 et 0,3 V, (b) Courbes de charge/décharge galvanostatique collectées pour l'échantillon de H-TiO ₂ /NFSis à différentes densités de courant, (c) Capacité surfacique de toutes les électrodes mesurée en fonction de la vitesse de balayage, (d) Capacités surfaciques de toutes les électrodes mesurées en fonction de la densité de courant.....	81
Figure II.23 : (a) Diagramme de Nyquist dans la gamme de fréquences de 100 mHz à 100 kHz, (b) L'encadré montre la région agrandie à haute fréquence pour l'électrode H-TiO ₂ /NFSis, (c) Circuit équivalent utilisé pour ajuster le diagramme de Nyquist.....	83
Figure II. 24 : Evolution de la capacité imaginaire en fonction de la fréquence pour H-TiO ₂ /NFSis. La constante de temps de relaxation (τ_0) est indiquée dans le graphique.....	84
Figure II.25 : Test de durée de vie de l'électrode H-TiO ₂ / NFSis dans un électrolyte aqueux 1M Na ₂ SO ₄	85
Figure II.26 : Schéma (a) et image photographique (b) d'un montage à deux électrodes.....	86
Figure II. 27 : (a) Courbes CV de H-TiO ₂ /NFSis collectées à différentes vitesses de balayage dans une plage de potentiel comprise entre 0 et 0,8 V, (b) Courbes de charge et de décharge du dispositif pour une densité de courant de 0.5 mA/cm ² , (c) capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage, (d) densité d'énergie et densité de puissance du supercondensateur comparées aux données publiées,(e) pourcentage de rétention de capacité du supercondensateur symétrique à base de H-TiO ₂ / NFSis en fonction du nombre du cycle pour une densité de courant appliquée de 0,5mA/cm ²	87
Figure II-28: Vue en coupe de l'échantillon NFSis introduit dans l'autoclave pendant 9h à 200°C dans l'eau sans précurseurs.....	89
Figure II-29: Images MEB de l'échantillon TiO ₂ / NFSis introduit dans l'autoclave pendant 9h à 200°C dans l'eau sans précurseurs.(a en section, b en plan).....	90
Figure II.30: (a) Images photographiques de la poudre MoS ₂ synthétisée par voie hydrothermal à 200°C pendant 9 h. Elle a été récupérée par centrifugation à 4 500 tr/min pendant 20 min à 20 °C. Ensuite, elle a été lavé plusieurs fois à l'eau dé-ionisée et séché à l'étuve à 40°C pendant 24 h. (b) représente l'image MEB de la poudre de MoS ₂ synthétisée (Encart est une image MEB à grande grossissement).....	91
Figure II.31 : Vue en coupe d'échantillons de MoS ₂ déposé sur TiO ₂ / NFSis : l'épaisseur de la couche TiO ₂ est de 20nm.....	91
Figure II.32: Spectre XPS de survol (0-800 eV) de MoS ₂ /H-TiO ₂ / NFSis, obtenus par dépôt hydrothermal de MoS ₂ sur NFSis dans un autoclave à 200°C pendant 9h.....	92
Figure II.33: Spectres XPS haute résolution de pic S2p et de pic Mo3d, déconvolués en plusieurs pics, de MoS ₂ déposé par hydrothermal sur H-TiO ₂ / NFSis à 200°C pendant 9h.....	93
Figure II.34 : (a) Courbes CV des électrodes MoS ₂ @TiO ₂ / NFSis et MoS ₂ @H-TiO ₂ / NFSis à 100mV/cm ² , (b) courbes CV de MoS ₂ @H-TiO ₂ / NFSis à différentes vitesses de balayage dans la	

fenêtre électrochimique -0,4 - 0. 2 V, (c) Courbes de charge et de décharge des électrodes pour une densité de courant de 1 mA/cm², (d) Capacité surfacique des électrodes H-TiO₂/ NFSis, MoS₂@TiO₂/ NFSis et MoS₂@H-TiO₂/ NFSis en fonction de la vitesse de balayage.....95

Figure II.35: Performance de cyclage de l'électrode du supercondensateur MoS₂@ H-TiO₂ / NFSis pendant 5000 cycles pour une densité de courant de 1mA/cm²96

Chapitre III :

Figure III.1 : (a-d) Images MEB des nanofils de silicium Synthétisés par les mécanismes VLS pendant différents de croissance pendant : 1, 2, 3, 4 h, (e) Une analyse EDX globale réalisée sur les nanofils élaborés pendant 3h (image c).sur de nanofil de silicium de l'image c (3h).....113

Figure III.2 :Images MEB des nanofils de silicium synthétisés pendant 3 h avec différents grossissements.....114

Figure III.3 : Images MEB des nanofils de silicium après le dépôt en absence de l'HF115

Figure III.4 : Des nanofils de silicium modifiées par des nanoparticules de Ru dans une solution aqueuse de RuCl₃ (1 mM)/HF (0,15 M) à température ambiante pendant différents temps: 30 min (a), 45 min (b), 60 min (c) et 75 min (d). Les inserts sont les images optiques correspondantes.....116

Figure III.5: Diffractogrammes des rayons X de NFSis (a), et de Nanofils de silicium modifiés par Ru-NP (b).....117

Figure III.6 : Nanofils de silicium dispersés sur un film mince de carbone d'une grille de cuivre de 3 mm de diamètre.....118

Figure III.7 :(a) Images MET d'un seul nanofil modifié par des nanoparticules de Ru avec une cartographie EDX montrant la répartition des éléments de silicium, de Ruthénium et d'oxygène, (b) zoom sur une partie de l'image (a), (c) Images MET à haute résolution de nanoparticules de Ru.....119

Figure III.8 : Microscopie électronique à transmission par balayage (METB) d'un seul nanofil de silicium modifié avec des nanoparticules de Ru et cartographie élémentaire (EDX) d'une seule nanoparticule de Ru.....120

Figure III.9: Spectre XPS de survol de la surface Ru déposé sur les nanofils de silicium.....121

Figure III.10 : Spectres XPS à haute résolution des régions Ru3p (a) et O1 (b) des nanofils de silicium modifiés avec des nanoparticules de Ru par une méthode chimique.....121

Figure III.11 :(a) Voltampérométries cycliques des électrodes en nanofils de silicium synthétisés pendant différents temps dans Na₂SO₄ (1 M) à 50 mV /s ;(b) Voltampérométries cycliques de l'électrodes en nanofils de silicium synthétisés pendant 3 h à différentes vitesses de balayage, (c) variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des nanofils synthétisés pendant 3h (d) test de cyclage de l'échantillon préparé pendant 3h.....123

Figure III.12 : (a) Courbes de volt-ampérométrie cyclique des NFSis modifiés avec des nanoparticules de Ru pendant différents temps enregistrées avec une vitesse de balayage de 100 mA/cm² dans une solution aqueuse de 1M Na₂SO₄, (b) Courbes CV à différentes vitesses de balayage (5 à 100 mV/s) des nanofils modifiés pendant 75 min, (c) Effet de la vitesse de balayage sur la valeur de la capacité spécifique de l'électrode NFSis/Ru(75 min).....126

Figure III.13 :(a) Charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant dans 1M de Na₂SO₄ de l'électrode NFSis/Ru (75 min), (b) la réponse galvanostatique avec les grandes densités de

courant, (c) Evolution de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant.....127

Figure III.14 : Evolution de la capacité au cours de 25000 cycles de charge/décharge galvanostatiques de l'électrode NFSis/Ru, sous une densité de courant de $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$ entre -0.6 et +2V.....129

Figure III.15 : Les courbes CV du l'électrode NFSis/Ru avant et après le test de cyclage avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.....129

Figure III.16 : Images MEB avec deux grossissements d'une électrode de NFSis/Ru (75 min) avant (a et b) et après (c et d) 25000 cycles de charge décharge dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4130

Figure III.17 : Tracé de Nyquist dans la gamme de fréquences de 1 MHz à 0,1 Hz. L'encart montre le diagramme de Bode de l'électrode NFSis/Ru (75 min).....131

Figure III.18: (a) Courbes de voltampérométrie cyclique d'un supercondensateur symétrique à l'état solide, constitué de NFSis/Ru//PVA- H_2SO_4 //NFSis/Ru, enregistré à différentes vitesses de balayage, (b) Effet de la vitesse de balayage sur la capacité spécifique, (c) Courbes de charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant, (d) Effet de la densité de courant sur la capacité spécifique.....133

Figure III.19: Test de vieillissement du supercondensateur symétrique à l'état solide réalisé en utilisant 10 000 cycles complets de charge-décharge à une densité de courant de 1 mA/cm^2 entre 0 et 0.8 V. L'insert représente les premières courbes de charge-décharge.....134

Figure III.20 : Tracé de Ragone du supercondensateur symétrique à l'état solide d'électrodes à base de NFSi/Ru (75 min) et comparaison avec d'autres supercondensateurs à base de nanofils de silicium.....135

Liste des Tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Comparaison entre quelques éléments de stockage de l'énergie 11

Tableau I.2 : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature..... 20

Chapitre II :

Tableau II.1 : Capacité surfacique de chaque électrode de travail déterminée à partir des courbes de CV à une vitesse de balayage de 100 mV/s, les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 1 M Na₂SO₄. 77

Tableau II.2 : Capacité surfacique de chaque électrode de travail déterminée à partir des courbes de CV et de charge/décharge galvanostatique. Les mesures ont été effectuées en utilisant un électrolyte de 1 M Na₂SO₄..... 79

Tableau II.3 : Propriétés électrochimiques des électrodes à base de silicium pour des applications supercondensateurs..... 80

Tableau II.4 : Résumé des performances électrochimiques des micro-supercondensateurs à base de silicium rapportées dans la littérature..... 94

Chapitre III :

Tableau III.1 : Valeurs de la capacité des nanofils de silicium de différents temps de croissance déterminées à partir des courbes CV en utilisant un électrolyte de 1M Na₂SO₄..... 124

Tableau III.2 : Capacité spécifique des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de Ru pendant différents temps déterminée à partir des courbes de charge/décharge pour une densité de courant de 1 mA/cm² dans 1M Na₂SO₄..... 125

Tableau III.3 : Valeurs de la capacité spécifique des NFSis synthétisés pendant 3h et sur lesquels des nanoparticules de Ru ont été déposées pendant 75 min. les valeurs de la capacité ont été déterminées à partir des courbes CV 126

Tableau III.4 : Capacité spécifique, puissance spécifique et énergie spécifique calculées à partir de tracés de charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant appliquées à l'électrode pour NFSis/Ru..... 128

Tableau III.5 : L'efficacité Coulombienne en fonction de la densité de courant de charge et de décharge..... 131

Tableau III.6 : Valeurs de la capacité du supercondensateur symétrique à différentes vitesses de balayage..... 132

Tableau III.7 : Valeurs de capacité du supercondensateur symétrique à l'état solide à différentes densités de courant..... 134

Introduction générale

Introduction générale :

À ce jour, le stockage électrochimique de l'énergie est devenu l'une des technologies les plus importantes pour un approvisionnement en énergie durable, propre et hautement efficace. Le développement rapide des réseaux de capteurs sans fil et de l'Internet des objets (IoT) suscite une demande croissante de dispositifs de stockage d'énergie sur puce à haute performance qui peuvent être intégrés dans divers composants électroniques à base de silicium.

Les condensateurs électrochimiques (CEs) ou les supercondensateurs électrochimiques ont attiré une attention croissante en tant que candidats potentiels pour le stockage et la conversion de l'énergie en raison de leur densité de puissance élevée et de leur longue durée de vie par rapport aux batteries et aux condensateurs électrolytiques [1-4].

Les condensateurs électrochimiques peuvent être classés en deux catégories : les supercondensateurs électrochimiques à double couche (EDLC) et les pseudo-condensateurs [5, 6]. La deuxième catégorie (pseudo-condensateurs), qui est largement répandue pour les oxydes de métaux de transition et les polymères, offre une capacité spécifique élevée, mais présente une stabilité cyclique moyenne et une faible densité de puissance, ce qui peut être limitant pour certaines applications, où à la fois une densité de puissance élevée et une longue stabilité cyclique sont nécessaires [1].

L'une des principales raisons pour lesquelles les CEs sont capables de fournir un stockage de charge plus important que les condensateurs conventionnels est leurs surfaces de stockage de charge importantes. La surface concernée étant l'interface électrode-électrolyte, une électrode avec une surface active spécifique élevée accessible à l'électrolyte peut fournir une grande puissance. Autant de matériaux d'électrode ont traditionnellement inclus des matériaux de carbone à haute surface tels que le charbon actif [7], tandis que les progrès récents se sont tournés vers les nanostructures telles que les nanofils [7, 8], les nanotubes [7, 9] et les nanoparticules [10].

Cependant, l'intégration des matériaux en carbone dans les circuits intégrés microélectroniques s'est avérée difficile en raison des étapes complexes, multiples et à haute température impliquées dans le traitement des matériaux en carbone.

Récemment, les nanofils de silicium (NFSis) ont été étudiés en tant qu'électrodes dans les condensateurs électrochimiques, avec un accent particulier sur leur utilisation comme futurs micro-supercondensateurs sur puce [11-14]. En outre, comme les nanofils sont synthétisés

par gravure ou par croissance sur le silicium, ils sont en contact électrique direct avec le substrat sous-jacent qui joue le rôle de collecteur de courant, ce qui permet d'éviter les limitations de résistance de contact associées à d'autres formes de silicium nanostructuré telles que les nanoparticules de Si.

Cependant, l'oxydation rapide de la surface du silicium et la dégradation des NFSis pendant le cycle électrochimique dans les électrolytes aqueux est le principal obstacle à leur large application dans le domaine des micro-supercondensateurs [15, 16]. Néanmoins, cette limitation peut être surmontée par la croissance de nanomatériaux sur la surface des NFSis afin d'augmenter la capacité spécifique sans trop détériorer la densité de puissance et d'améliorer leurs stabilité, alors que le silicium ne se comporte pas bien dans les électrolytes aqueux, un bon conditionnement et des améliorations dans la passivation ouvrent la voie à son utilisation dans ce type d'électrolyte.

De plus, les matériaux à base de silicium sont produits par des méthodes à basse température utilisant des produits chimiques compatibles avec les techniques de micro-fabrication de base, simplifient alors tous les aspects du traitement et de l'intégration, ce qui en fait un matériau d'électrode encore plus attrayant.

Dans ce contexte, la portée de cette thèse couvre l'étude sur l'élaboration de micro-supercondensateurs constitués d'électrodes en silicium nanostructuré, elle s'articule autour de trois axes principaux :

- L'élaboration et l'optimisation des nanofils de silicium autant d'électrodes.
- La fonctionnalisation de ces nanostructures, afin d'apporter des performances accrues, par exemple avec l'adjonction d'un matériau pseudo-capacitif ou passivant à la surface des nanofils.
- La caractérisation électrochimique de ces électrodes dans un électrolyte aqueux (Na_2SO_4). Et l'étude des performances (Energie, Puissance, stabilité au cyclage...) de micro-supercondensateurs avec de telles électrodes.

Dans ce manuscrit, on explore le chemin parcouru depuis les premières explorations sur la faisabilité d'utilisation des nanofils de silicium en tant qu'électrode, jusqu'au développement réussi des condensateurs électrochimiques d'hétéro-structures comparables à ceux présentées dans la littérature à base de nanofils de silicium, en passant par des améliorations importantes et les analyses des phénomènes impliqués.

Le présent manuscrit est alors réparti en trois chapitres:

✚ **Chapitre I :** consiste à un rappel bibliographique afin d'exposer clairement les problématiques mises en jeu au cours de la thèse, ce chapitre abordera en premier lieu les mécanismes de stockage d'énergie des supercondensateurs, suivi des généralités sur les différents types de supercondensateurs, leurs différents matériaux, ainsi que leurs applications. Par la suite les propriétés des supercondensateurs utilisant des électrodes en silicium nanostructuré, dont les méthodes de synthèse seront discutées. Cette description sera complétée par un inventaire exhaustif des résultats de la littérature concernant les micro-supercondensateur à base de nanofils de silicium. En deuxième lieu le principe de la caractérisation électrochimique des électrodes de supercondensateurs sera envisagé de façon approfondie, afin d'expliquer clairement les méthodes employées dans toute la suite de la thèse.

✚ **Chapitre II :** ce chapitre est subdivisé en deux parties :

- Dans la première partie, nous proposons une électrode à base de silicium nanostructuré, sous la forme d'un réseau de nanofils de silicium (NFSis) fabriqué par gravure chimique assistée par métal (MACE). La technique MACE appliquée au silicium permet d'obtenir une forte densité de fils avec un diamètre nanométrique, ce qui permet d'augmenter de manière très substantielle la surface active spécifique du silicium, nous utilisons après la technique ALD pour déposer une fine couche de TiO_2 sur les NFSis. Ensuite, ces échantillons ont été recuits à 400 °C pendant 4 h sous une atmosphère hydrogénée et non hydrogénée (l'air libre). L'étude de l'effet de l'hydrogénation de la couche de TiO_2 sur les propriétés morphologiques, chimiques, structurales et les performances capacitives des électrodes élaborées ont été étudiés dans un électrolyte aqueux (Na_2SO_4).
- Dans la seconde partie, une couche mince de MoS_2 a été déposée avec succès sur les substrats de $\text{TiO}_2/\text{NFSis}$ et des $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$, en utilisant la méthode hydrothermale ; peu coûteuse et écologique pour élaborer les électrodes de supercondensateurs composites : $\text{MoS}_2@\text{TiO}_2/\text{NFSis}$ et $\text{MoS}_2@\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$. l'étude des différentes propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques de ces électrodes à été ainsi rapportée.

✚ **Chapitre III** : Dans ce dernier chapitre, nous avons adopté la technique de dépôt chimique pour décorer des nanofils de silicium produits par le mécanisme de croissance VLS (vapeur-liquide-solide), avec des nanoparticules de Ruthénium à température ambiante. Cette approche est aussi appropriée pour améliorer la capacité de stockage d'énergie en prenant l'avantage de la surface élevée des NFSis élaborés et des propriétés pseudocapacitives des nanoparticules de Ruthénium. l'étude des différentes propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques de ces électrodes à été ainsi rapportée.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que les perspectives relatives à la continuation de cet axe de recherche.

On termine cette thèse avec une annexe récapitulant les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques utilisées.

Références bibliographiques :

- [1] GUERRA, Abdelouadoud, ACHOUR, Amine, VIZIREANU, Sorin, *et al.* ZnO/carbon nanowalls shell/core nanostructures as electrodes for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 481, p. 926-932.
- [2] ZHOU, Xiaoping, XU, Bin, LIN, Zhengfeng, *et al.* Hydrothermal synthesis of flower-like MoS₂ nanospheres for electrochemical supercapacitors. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2014, vol. 14, no 9, p. 7250-7254.
- [3] SIMON, Patrice et GOGOTSI, Yury. Materials for electrochemical capacitors. *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*, 2010, p. 320-329.
- [4] MANDAL, M, GHOSH, D., KALRA, S. S., *et al.* High performance supercapacitor electrode material based on flower like MoS₂/reduced graphene oxide nanocomposite. *Int. J. Lat. Res. Sci. Technol*, 2014, vol. 3, p. 65.
- [5] LI, Gao-Ren, WANG, Zi-Long, ZHENG, Fu-Lin, *et al.* ZnO@ MoO₃ core/shell nanocables: facile electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 12, p. 4217-4221.
- [6] KULAL, Prakash M., DUBAL, Deepak P., LOKHANDE, Chandrakant D., *et al.* Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no 5, p. 2567-2571.
- [7] CANDELARIA, Stephanie L., SHAO, Yuyan, ZHOU, Wei, *et al.* Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano energy*, 2012, vol. 1, no 2, p. 195-220.
- [8] CHEN, Zheng, AUGUSTYN, Veronica, WEN, Jing, *et al.* High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites. *Advanced materials*, 2011, vol. 23, no 6, p. 791-795.

- [9] AZAM, Mohd Asyadi, FUJIWARA, Akihiko, et SHIMODA, Tatsuya. Significant capacitance performance of vertically aligned single-walled carbon nanotube supercapacitor by varying potassium hydroxide concentration. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, no 3, p. 3902-3911.
- [10] DU, Xuan, WANG, Chengyang, CHEN, Mingming, *et al.* Electrochemical performances of nanoparticle Fe₃O₄/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no 6, p. 2643-2646.
- [11] ALPER, John P., VINCENT, Maxime, CARRARO, Carlo, *et al.* Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no 16, p. 163901.
- [12] THISSANDIER, Fleur, PAUC, Nicolas, BROUSSE, Thierry, *et al.* Micro-ultracapacitors with highly doped silicon nanowires electrodes. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, no 1, p. 1-5.
- [13] BERTON, Nicolas, BRACHET, Mylène, THISSANDIER, Fleur, *et al.* Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 41, p. 31-34.
- [14] THISSANDIER, F., GENTILE, P., PAUC, N., *et al.* Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 2014, vol. 5, p. 20-27.
- [15] DEVARAPALLI, Rami Reddy, SZUNERITS, Sabine, COFFINIER, Yannick, *et al.* Glucose-derived porous carbon-coated silicon nanowires as efficient electrodes for aqueous micro-supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no 7, p. 4298-4302.
- [16] DUBAL, Deepak P., ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, *et al.* 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-10.

Chapitre I :

**Introduction sur les
supercondensateurs et les Nanofils de
Silicium.**

I.1. Introduction

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage d'énergie électrique, Ils font actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche. Avec des propriétés intermédiaires entre batteries électrochimiques et condensateurs diélectriques, ces composants ont un mécanisme de stockage spécifique.

Le sujet de cette étude est de réaliser des électrodes à base de nanofils de silicium de haute capacité, pour fonctionner comme des supercondensateurs, et afin de comprendre les mécanismes impliqués et leur place parmi les autres systèmes de stockage existants, quelques informations de base seront présentées dans ce premier chapitre, divisé en deux grandes parties, la première abordera les mécanismes de stockage spécifiques, les principaux matériaux utilisés pour leur mise en œuvre et les différents composants seront exposés.

Dans la seconde partie ; on présente les différentes voies de synthèse et de caractérisation des électrodes à base des nanofils de silicium. Par la suite les propriétés des supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium nanostructuré seront discutées, le principe de la caractérisation électrochimique d'électrodes de supercondensateurs en demi-cellules sera envisagé de façon approfondie, afin d'expliquer clairement les méthodes employées dans toute la suite de la thèse. Cette description sera complétée d'un inventaire exhaustif des résultats de la littérature concernant les micro-supercondensateur à base de nanofils de Silicium.

I.2. Supercondensateurs: état de l'art et miniaturisation

I.2.1. Stockage de l'énergie électrique

La question du stockage de l'énergie électrique est peut-être le plus grand défi à relever pour résoudre les problèmes énergétiques mondiaux et accroître l'utilisation d'une énergie "verte" renouvelable et respectueuse de l'environnement [1].

Le premier véritable moyen de stocker cette énergie fut découvert inopinément au XVIII^{ème} siècle, lorsqu'Ewald Kleist' constata qu'un fil de laiton chargé et immergé dans de l'eau contenue dans une bouteille en verre provoque une décharge dans les doigts du physicien hollandais lorsqu'il essaye de s'en saisir. Il avait créé le premier condensateur diélectrique, la bouteille de Leyde plus tard modifiée par Bevis qui a tapissé la paroi de la bouteille d'une feuille métallique reliée à une armature en métal [2].

Il a conclu que l'intensité de la décharge dépend de la surface des deux électrodes et non de la nature du matériau isolant qui les sépare. Ce travail a été suivi par le travail d'Aepinus, qui a utilisé de l'air pour séparer les deux plaques métalliques. Dans le même temps, Benjamin Franklin a souligné qu'en raison de la présence de charges négatives et positives, l'électrification d'une armature conduit à l'électrification de l'autre armature. Ces charges sont séparées par des isolants électriques et ne peuvent s'annuler que lorsque les deux armatures sont en contact. Il vient alors de mettre en évidence le stockage électrostatique de l'électricité (un condensateur est constitué de deux armatures métalliques séparées par un matériau diélectrique, à l'interface desquels les charges sont stockées) [2].

I.2. 2. Système de stockage d'énergie

Plusieurs systèmes pour le stockage et la conversion d'énergie d'origine électrochimique ont été développés au cours des dernières années. La plupart du temps, les densités d'énergie et de puissance sont les deux principaux paramètres permettant de comparer divers dispositifs d'énergie électrochimique. Elles peuvent être représentées par une présentation graphique typique appelée diagramme de Ragone¹, où les densités de puissance et d'énergie sont représentées sur une échelle logarithmique [3].

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (plusieurs centaines de milliers de cycles). Le diagramme de Ragone sur la figure I.1 représente les différents systèmes de stockage d'énergie électrique dans le plan puissance spécifique/énergie spécifique.

Selon le schéma de Ragone, par exemple ; si une voiture électrique est équipée d'un dispositif à haute densité d'énergie (c'est-à-dire des batteries), elle peut parcourir plus de kilomètres avant de devoir être rechargée. En revanche, si la voiture est équipée d'un dispositif à haute densité de puissance (c'est-à-dire des supercondensateurs), cela indique que la voiture peut accélérer plus rapidement (une puissance élevée indique la vitesse à laquelle la voiture peut accélérer).

¹ Du nom de David V. Ragone (prononcé ru-go-ni), l'un des premiers chercheurs à faire l'usage d'un tel diagramme afin de comparer les performances de batteries pour des véhicules électriques, dans un ouvrage paru en 1968.

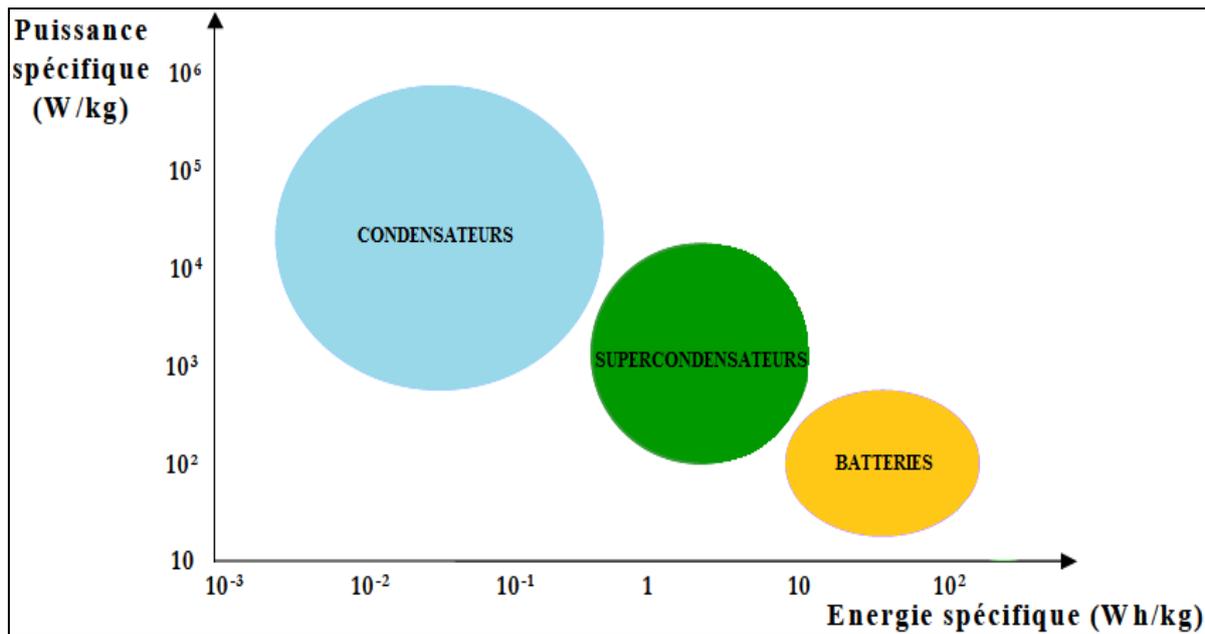


Figure I.1 : présentant les densités massiques d'énergie et de puissance de différents systèmes

Les condensateurs sont des mécanismes de stockage qui emmagasinent l'énergie de manière électrostatique sous la forme d'un champ électrique entre deux conducteurs prenant en sandwich une couche non conductrice. Les batteries rechargeables peuvent stocker une quantité accrue d'énergie par voie électrochimique, des réactions chimiques réversibles accumulant et libérant l'énergie. Pour comparer l'utilité des deux, on peut utiliser l'analogie du "lièvre et de la tortue" : le condensateur est capable de fournir de grandes quantités d'énergie en courtes rafales, tandis que la batterie "lente et régulière" est capable de fournir une quantité d'énergie plus faible pendant beaucoup plus longtemps grâce à sa plus grande énergie.

D'après les données du tableau I.1, il est clair que le supercondensateur est un élément potentiel utilisable pour le stockage tampon de l'énergie électrique portable. Il peut être utilisé comme source pour les demandes de fortes puissances pendant quelques secondes jusqu'à quelques dizaines de secondes. On peut noter que le nombre de cycles de charge/décharge que peut supporter un supercondensateur est environ 1000 fois plus élevé que dans le cas d'une batterie. De plus, le supercondensateur peut fournir ou absorber un courant très élevé, ce qui est très important pour la récupération de l'énergie lors du freinage par exemple. Les supercondensateurs présentent une résistance série plus faible que les batteries. Le rendement de charge/décharge d'un supercondensateur est généralement supérieur à 95% alors que dans le cas d'une batterie il est compris entre 70 et 85%.

Le Tableau I.1 résume les performances des éléments de stockage présentés ci-dessus :

Tableau I.1 : Comparaison entre quelques éléments de stockage de l'énergie [4].

	Condensateurs	Supercondensateurs	Batterie
Densité d'énergie (Wh/kg)	<0.1	1-10	10 - 100
Densité de puissance (W/kg)	>> 10k	500- 10k	<1000
Nombre de cycles	Infini	> 500k	~ 1000
Temps de charge/décharge	10^{-6} - 10^{-3}	Secondes- minutes	heures

I.2.3. Recherches actuelles

Comme le montre la figure I.2, le nombre de publications sur les SC augmente de manière exponentielle au cours de la dernière décennie, ce qui montre que l'essor de la recherche dans ce domaine est en augmentation.

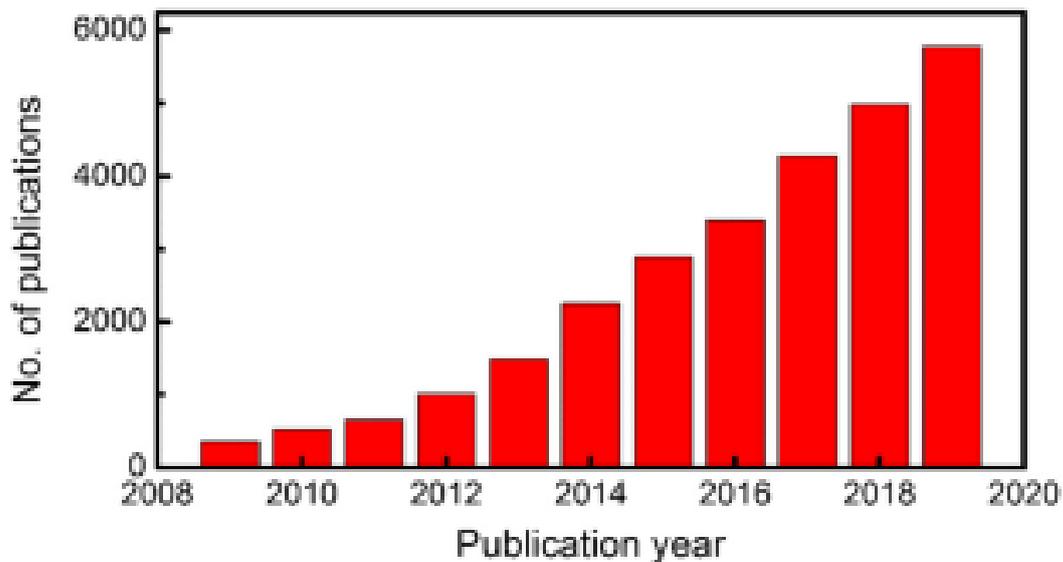


Figure I.2 : Evolution du nombre de publications sur le thème des SC au cours de la dernière décennie (2009-2019) [5]

Une estimation qualitative avec plus de 2000 papiers publiés chaque année dans le domaine depuis l'année 2014, et un chiffre de presque 6000 publication en 2019, nous permettant de dire que les supercondensateurs sont devenus l'un des sujets les plus étudiés dans le monde académique. Depuis les travaux pionniers de Brian E. Conway [6], énormément d'équipes de recherche ont travaillé à l'amélioration des supercondensateurs, ouvrant de nouvelles

voies avec l'étude de nouveaux matériaux et formulation d'électrodes ou d'électrolytes ou par la miniaturisation des dispositifs.

I.2.4. Qu'est qu'un Supercondensateur :

Un super-condensateur est un condensateur de technique particulière permettant d'obtenir une densité de puissance et une densité d'énergie intermédiaires entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques. Composés de plusieurs cellules montées en série-parallèle, ils permettent une tension et un courant de sortie élevés (densité de puissance de l'ordre de plusieurs kW/kg) et stockent une quantité d'énergie intermédiaire entre les deux modes de stockage cités ci-dessus (densité d'énergie de l'ordre de quelque Wh/kg), et peuvent la restituer plus rapidement qu'une batterie. Ils sont donc souvent utilisés comme élément de stockage d'appoint d'énergie, en complément à des batteries ou à une pile à combustible. Ils présentent notamment l'intérêt d'être efficaces par très faible température. [7-14],

Un supercondensateur est principalement constitué de collecteurs de courant (généralement en aluminium), d'électrodes (une anode et une cathode) généralement en charbon actif imprégnées d'un électrolyte organique ou aqueux, et d'un séparateur qui isole les deux électrodes l'une de l'autre.

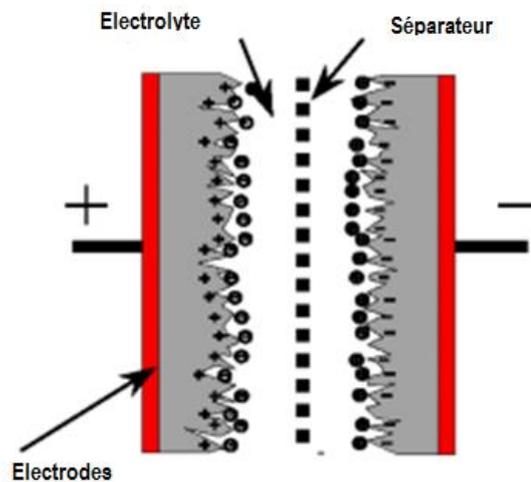


Figure I.3 : Structure d'un supercondensateur [15]

Basant sur les mécanismes de stockage de charge, les SC peuvent généralement être divisés en trois types ; les supercondensateurs à double couche électrique (electric double-layer capacitors; EDLC), les pseudo-condensateurs et les condensateurs hybrides, alors que selon l'architecture du dispositif, ils ont classifié en SC symétriques, SC non symétriques et SC hybrides. Ces derniers dispositifs peuvent fournir une capacité plus élevée par rapport aux

EDLC et pseudo-condensateurs existants. En outre, ils peuvent présenter une densité d'énergie améliorée tout en restant à haute densité de puissance, ce qui est devenu la tendance de développement dans ces dernières années.

Dans ce qui suit, on détaille chaque type tout seul pour mieux comprendre leurs mécanismes de stockage d'énergie.

I. 2.5. Types des supercondensateurs :

a. Supercondensateurs électriques ou à double couche électrique :

A l'image des supercondensateurs commercialisés jusqu'à présent, le stockage de charges aux électrodes s'effectue généralement par accumulation d'ions à l'interface électrode/électrolyte. L'arrangement des ions à cette interface peut être décrit par un modèle établi par Stern qui concilie les modèles proposés par Helmholtz et Gouy-Chapman [16]. La variation de potentiel à l'électrode est donc linéaire à proximité immédiate de l'électrode (couche compacte de capacité C_H , **Figure I. 4**) pour décroître ensuite exponentiellement en première approximation (couche diffuse de capacité C_{diff}).

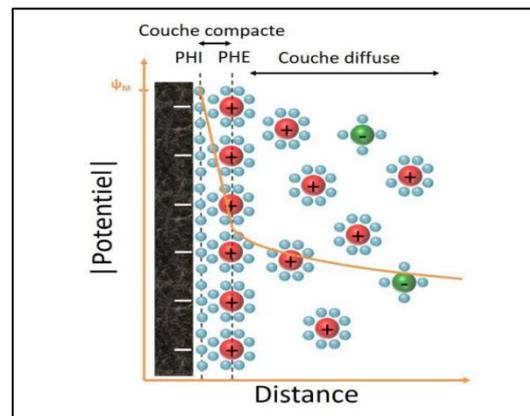


Figure I.4 : Double couche électrochimique selon le modèle de Stern, (avec PHI et PHE sont le Plan de Helmholtz Interne et le Plan de Helmholtz Externe respectivement) [16]

Selon cette description, l'épaisseur moyenne de la double couche électrochimique correspond à la distance de Debye, soit entre 1 et 2 nm dans un électrolyte organique.

Ainsi, la capacité de double couche C_{dl} est la somme des deux composantes C_H et C_{diff} mises en série, et obéit à la relation :

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (I. 1)$$

L'usage d'électrolytes concentrés réduit cette relation à $C_{dl} = C_H$, et la valeur de la capacité est de l'ordre de 10 à 30 $\mu F/cm^2$ en fonction de l'électrolyte [17]. Pour des électrodes de carbone poreux (majorité des supercondensateurs macroscopiques commerciaux), avec des surfaces spécifiques comprises entre 1000 et 2000 m^2/g , la capacité massique d'une électrode atteint la centaine de farads par grammes.

- Stockage capacitif de la charge

Le mécanisme de stockage capacitif de la charge dans un supercondensateur symétrique à électrodes de carbone poreux est représenté en Figure I.5.

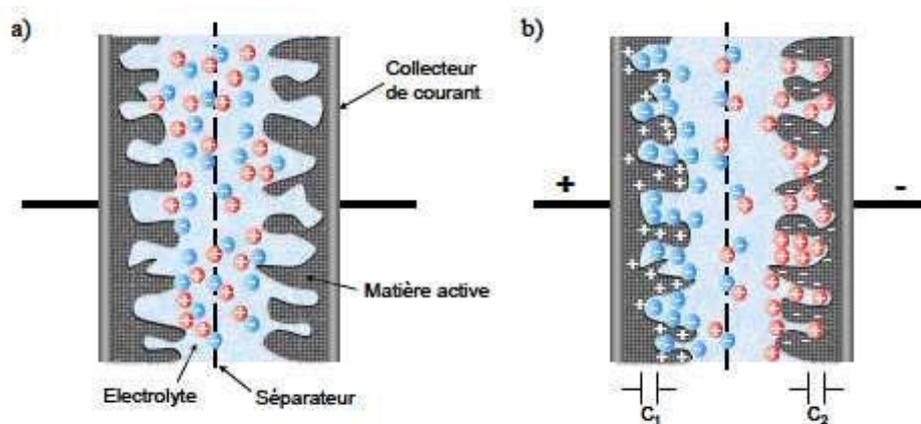


Figure I.5 : Schéma d'un supercondensateur a l'état décharge (a)et a l'état charge (b)

Lors de la charge, les ions de l'électrolyte viennent compenser les charges accumulées à la surface des électrodes positives et négatives, formant ainsi la double couche électrochimique explicitée précédemment à chaque interface électrode/électrolyte. Cette dernière peut alors être modélisée par un condensateur, et la cellule complète n'est autre que la combinaison de deux condensateurs en série. La capacité de la cellule C_{cell} devient alors :

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (I.2)$$

Avec C_+ et C_- les capacités des électrodes positives et négatives, respectivement.

Lorsque $C_+ = C_- = C_{elec}$, on obtient :

$$C_{cell} \left(\frac{F}{cm^2} \right) = \frac{C_{elec} (F)}{2} * \frac{1}{A_{cell} (cm^2)} = \frac{C_{elec}(F)}{2} * \frac{1}{A_{elec} (cm^2)} \quad (I.3)$$

où A_{cell} et A_{elec} sont respectivement les aires du dispositif et d'une seule électrode, les dispositifs en configuration empilée où l'aire d'une électrode et de la cellule sont les mêmes.

Pour compléter cette modélisation, il est nécessaire de considérer la résistance électrique des différents composants du supercondensateur. Ainsi, une résistance R est ajoutée, engendrant une diminution du potentiel au sein de la cellule par chute ohmique.

b. Supercondensateurs Pseudo-capacitifs

Dans ce type de supercondensateurs, les charges sont stockées sur les électrodes pendant les réactions d'oxydoréduction entre les matériaux des électrodes et l'électrolyte (Figure I.6) [18,19]. Plus précisément, il existe deux types de processus de pseudo-capacitance : la pseudo-capacitance à base d'oxydes métalliques, contrôlée par la réaction d'oxydoréduction de surface et la pseudo-capacitance à base de polymère conducteurs, dominée par l'intercalation de surface [20].

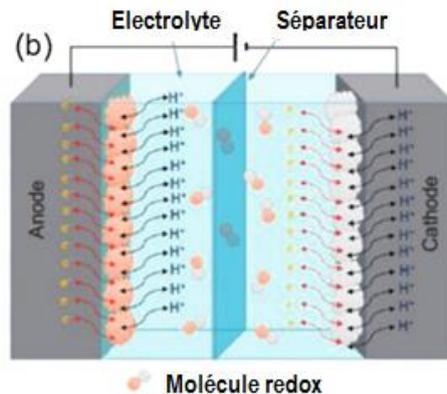


Figure I.6 : Schéma d'un supercondensateur pseudocapacitif [21]

Du point de vue des courbes de mesure électrochimique, les matériaux présentant une pseudo-capacité redox à la surface se comportent de la même manière que les matériaux à base d'EDLC. Ils présentent tous les deux, des courbes de charge/décharge galvanique (GCD) en forme de triangle et des courbes de voltampérométrie cyclique (CV) presque rectangulaires. Bien que le processus de stockage d'énergie implique une intercalation/décalage réversible des cations électrolytiques dans la structure cristalline des matériaux d'électrode, aucun changement de phase ne se produit dans le processus de pseudo-capacité par intercalation. Essentiellement, le processus de stockage de charge dans les matériaux pseudo-capacitifs est une réaction de Faradiques. De plus, les matériaux utilisés doivent être insolubles dans l'électrolyte utilisé, avoir une conductivité électronique élevée et une surface spécifique

élevée. Ils doivent également avoir la possibilité de réactions redox rapides impliquant le plus grand nombre de degré d'oxydation dans une fenêtre de potentiel compatible avec la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé.

c. Supercondensateur hybride

Plus tard, des matériaux de type batterie SC ont été reconnus (Fig. I.7), qui ont longtemps été maltraités en tant que matériaux traditionnels de pseudo-condensateurs [22].

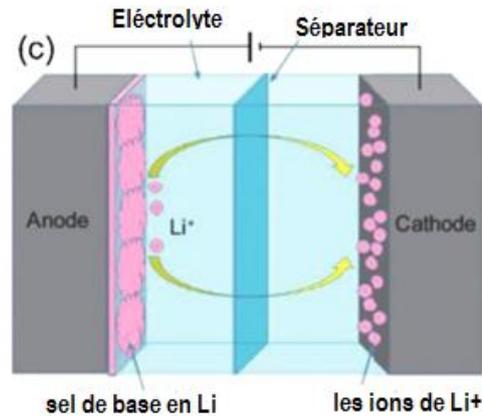


Figure I.7 : Schéma d'un supercondensateur Hybride [21]

Récemment, la communauté de l'électrochimie a suggéré de les distinguer des matériaux pseudo-supercapacitifs traditionnels. Les matériaux qui présentent des comportements de changement de phase en masse au cours du processus électrochimique de charge/décharge sont désormais classés comme des matériaux de type batterie [22-24]

Le principe de stockage des supercondensateurs hybrides est régi par une combinaison des principes de stockage des EDLC et des pseudo-condensateurs. La propriété limitant de l'EDLC n'est pas présente dans le pseudo-condensateur et vice versa, leur combinaison conduit à occulter les limites des composants de combinaison, avec l'avantage de fournir une capacité plus élevée [25].

La formation de supercondensateurs hybrides résulte du couplage de différents matériaux redox et EDLC comme le graphène ou le graphite, les oxydes métalliques, les polymères conducteurs et le charbon actif [26-29]. L'approche de couplage a été mise en avant pour éclipser le facteur de densité énergétique des EDLC et des pseudo-condensateurs conventionnels, ce qui permet d'utiliser des systèmes hybrides composés d'une batterie (faradique) et d'un condensateur (non faradique) comme électrode [30].

Ce type de super condensateur fonctionne à un potentiel de travail plus élevé et produit ainsi une capacité plus élevée, elle est de deux à trois fois supérieure à celle des condensateurs conventionnels ainsi que des EDLC et des pseudo-condensateurs.

I. 2. 6. Matériaux et méthodes d’élaboration abordés dans la littérature

a. Matériaux d’électrodes usuels

Un très grand nombre de matériaux d’électrodes ont été développés au cours des trente dernières années. L’exhaustivité étant difficile à atteindre, de par le nombre élevé de travaux existants, le lecteur intéressé est encouragé à consulter les nombreux articles de revues citées pour chaque catégorie de matériaux, permettant une description plus détaillé du large panel d’électrodes supercapacitives existantes.[31-35], Bokhari et al ont établi une classification de ces matériaux présentée sur la figure I.8.

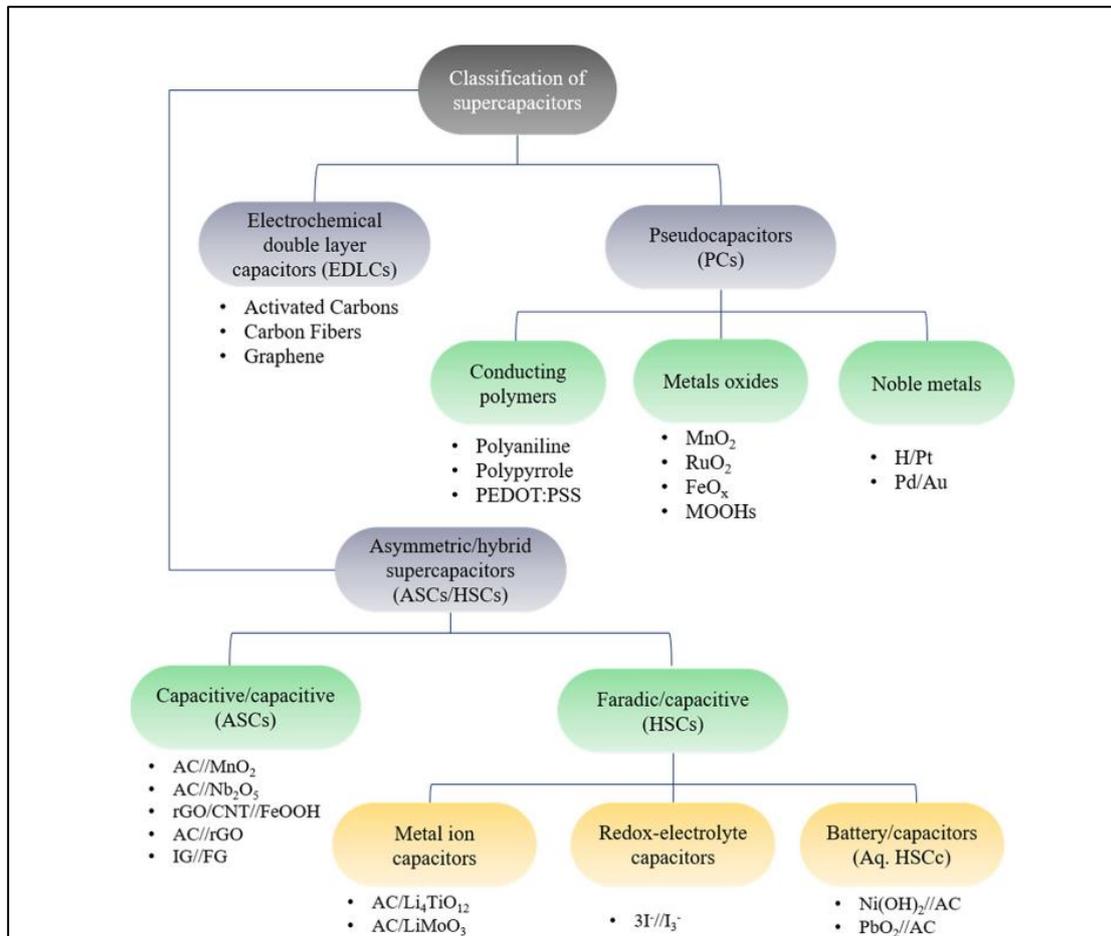


Figure I.8 : Classification des différents types de supercondensateurs et de leurs matériaux d’électrode [36].

Les électrodes SC doivent répondre aux critères suivants : température stable, comportement chimique stable (inertie), résistance à la corrosion, respect de l'environnement et coût réduit, mais aussi :

- Une forte surface développée, que doit être utilisable pour la formation d'une double couche électrochimique dans l'électrolyte, ainsi, une trop forte microporosité (< 2 nm) peut n'être pas utilisée par les ions, ou bien au contraire favoriser leur dé-solvatation, augmentant la capacité du matériau par unités de surface développée. [37-39].
- Une conductivité électronique importante, permettant un chemin de conduction peu résistif entre les collecteurs de courant et la surface d'interface électrode/électrolyte. Cette conductivité va notamment déterminer la puissance que le dispositif pourra fournir.
- Une très faible réactivité vis-à-vis de l'électrolyte sur une large plage de potentiels électrochimiques, permettant ainsi d'augmenter les valeurs de l'énergie et de la puissance du dispositif, dépendant du carré de la plage de potentiel appliquée ΔU_{max} .

Remarque : Certains critères ainsi énoncés peuvent entrer en contradiction. En effet, un matériau présentant une très grande surface développée sera plus réactif, moins conducteur, et généralement très peu dense, entraînant une faible valeur de capacité par unité de volume du matériau. Le choix d'un matériau d'électrode supercapacitive constitue ainsi un compromis entre plusieurs paramètres évoluant différemment [40].

b. Méthodes d'élaboration

La morphologie joue un rôle important dans la mise en valeur de la performance électrochimique, et il est largement accepté que la pseudocapacité est un phénomène interfacial qui est étroitement liée à la morphologie du matériau de l'électrode préparée [41]. En conséquence, la dimension et la morphologie des matériaux d'électrode optimaux doivent être adaptés de manière sélective par le contrôle de différents paramètres de la synthèse comme la température et le temps de croissance et la concentration des réactifs [42].

En outre, les chercheurs ont démontré que diverses méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour obtenir les caractéristiques souhaitées dans les matériaux d'électrode, notamment l'électrodéposition, l'hydrothermie, le dépôt par bain chimique, le sol-gel, la précipitation chimique, qui ont tous été largement appliqués dans la synthèse des matériaux d'électrode.

I.2.è. Les constituants du supercondensateur

Comme nous venons de le voir, les matériaux formant le supercondensateur doivent être choisis avec soin. Ce sont eux, en effet, qui déterminent les caractéristiques du supercondensateur (résistance, capacité, tension de cellule) et donc les performances en termes de densités d'énergie et de puissance.

a. Les électrodes

Pour augmenter la capacité d'une cellule de puissance, il faut augmenter la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte. C'est pour cette raison que beaucoup de recherches sont effectuées afin de trouver des matériaux de grandes surfaces spécifiques. Le charbon actif déjà très connu dans le domaine de dépollution, est choisi pour son faible coût comparé à d'autres matériaux. Il permet d'obtenir des surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à 3000 m² .g⁻¹. D'autres études dans ce domaine ont montré que la résistance est plus faible et les caractéristiques électrochimiques meilleures lorsque la taille des pores est adaptée à la taille des ions actifs présents dans la double couche et qu'un taux d'impuretés métalliques trop important entraîne une autodécharge importante [43].

b. Séparateur

Le séparateur est un conducteur ionique et un isolant électronique, qui permet d'éviter le contact entre les électrodes (court-circuit). Il doit être le plus fin possible pour diminuer la résistance série du système. Il est en général poreux afin de faciliter le transfert ionique de l'électrolyte vers les électrodes. Il est utilisé principalement des séparateurs en polyéthylène (PE) de 25µm d'épaisseur et des séparateurs en téflon (Gore) de 25µm d'épaisseur [31].

c. Electrolytes

Les principales propriétés considérées dans les électrolytes sont la conductivité et le coefficient de température, qui déterminent principalement la résistance série équivalente (RSE) d'une SC. D'autres conditions préalables sont une fenêtre de potentiel plus élevée, une bonne stabilité électrochimique et une concentration ionique plus élevée, un rayon ionique de solvation plus faible, une viscosité et une volatilité moindres, une toxicité moindre, un prix minimum et la disponibilité d'une grande pureté [44]. La classification des électrolytes est présentée à la figure I.9. L'électrolyte est obtenu par une combinaison d'un solvant permettant la dissolution d'un sel. Ce sel dissout fait apparaître des espèces chargées positives (cations)

et des molécules négatives (anions) qui vont permettre la formation de la double couche à l'interface électrode/électrolyte [45].

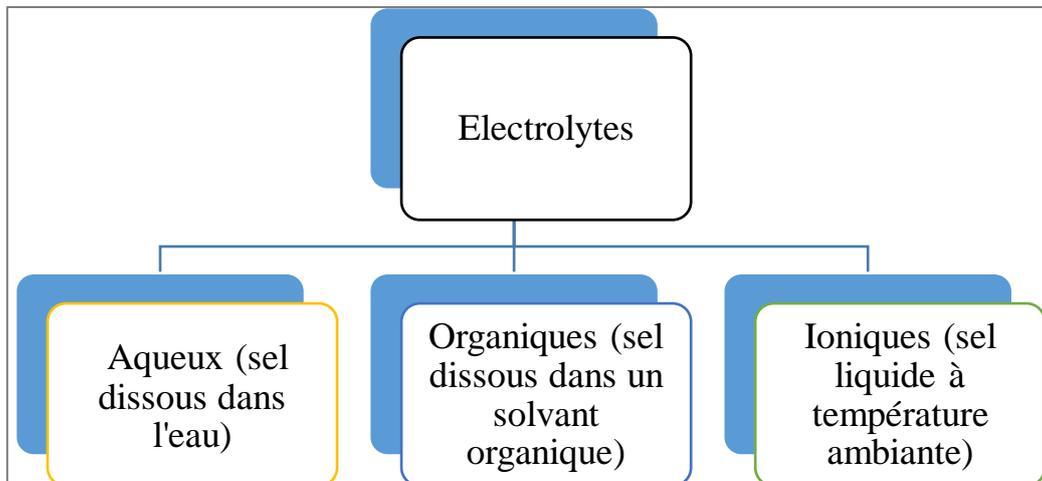


Figure I.9 : Classification des électrolytes usuels.

Jusqu'à présent, il n'existe pas d'électrolyte unique qui réponde à toutes les exigences des supercondensateurs. Par exemple, les SCs à électrolyte aqueux possèdent comparativement une conductivité ionique et une capacité élevées, mais leur fenêtre de stabilité électrochimique est limitée par la décomposition étroite de l'électrolyte (par exemple, un électrolyte acide ou alcalin a un maximum de 1V), ce qui donne lieu à des dispositifs à faible densité énergétique. D'autre part, les SCs avec des électrolytes liquides organiques ou ioniques peuvent être exploités à une tension plus élevée, et présenteront une densité d'énergie plus élevée par rapport aux électrolytes aqueux. Le tableau I.2 compare les principales caractéristiques de ces électrolytes.

Tableau I.2 : Comparaison des principales caractéristiques des trois types d'électrolyte utilisés dans la littérature [46-47].

Electrolytes	Fenêtre de stabilité électrochimique* (V)	Tension de cellule d'un supercondensateur (V)	Conductivité (Ms.cm ⁻¹)	Température d'utilisation (°C)
Aqueux	< 1.3	<= 0.9	> 400	-20 < T < 100
Organiques	< 5	~2.7	~50	-50 < T < 100
Liquides Ioniques	3 < U < 6	< 4	< 15	100 < T < 400

*Mesurée en électrode de platine ou carbone vitreux

I.2.8. Miniaturisation des supercondensateurs

a. Qu'est-ce qu'un micro-supercondensateur

La perspective des nombreuses applications des micro-supercondensateurs a donné lieu à d'intenses recherches depuis la fin des années 2000.[48] Cependant, aucune nomenclature officielle ne définit précisément un micro-supercondensateur. Le consensus existant consiste à considérer un supercondensateur comme « micro » lorsque sa conception permet une miniaturisation, dans l'optique d'une utilisation en système micro-électronique. Cette contrainte impose que la fabrication et l'assemblage du supercondensateur fasse appel uniquement ou en majorité à des procédés utilisés ou compatibles avec l'industrie des semi-conducteurs.

b. Grandeurs à considérer

Contrairement aux supercondensateurs macroscopiques, dont les capacités et densités d'énergie et de puissance sont le plus souvent données par unités de masse ou de volume, les unités utilisées pour décrire les performances d'un micro-supercondensateur sont données par unités de surface occupée par le dispositif, en F/cm^2 , J/cm^2 et W/cm^2 . En effet, la masse ou le volume d'un matériau sous forme de couche de quelques microns d'épaisseur sont souvent quasiment négligeables comparé à ceux du substrat ou du matériau encapsulant un micro-dispositif. De plus, les valeurs de capacités gravimétriques ou volumiques d'un matériau dépendent le plus souvent de l'épaisseur utilisée sur une électrode, et n'augmentent le plus souvent pas linéairement avec celle-ci. Ainsi la capacité gravimétrique d'un matériau peut être excellente lorsque déposé sous forme de couche très mince, avec un très faible chargement massique par unité de surface, et donc une faible capacité par unité de surface, mais beaucoup moins intéressante pour des électrodes plus épaisses, rendant la comparaison entre différents matériaux d'électrodes difficile [49].

De plus, les micro-supercondensateurs étant le plus souvent réalisés sur puces de silicium, par des procédés de micro-électronique, l'épaisseur totale des composants actifs du supercondensateur (collecteurs de courants, électrodes, électrolyte, séparateur) est souvent inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à la surface occupée par le dispositif, qui constitue véritablement le facteur limitant les performances, et est donc la grandeur à considérer dans la comparaison de différents micro-supercondensateurs.

I.3. Nanofils de Silicium

I.3.1. Le silicium

Bien qu'un grand nombre des études détaillées précédemment utilisent le silicium comme substrat ou support microstructuré, son utilisation en tant que matériau d'électrode ou de collecteur de courant en micro-supercondensateur est relativement peu étudiée.

Le silicium est un élément extrêmement abondant dans la croûte terrestre. Facilement obtenu à partir de la silice ou des silicates, il s'agit d'un composé semi-conducteur à gap indirect cristallisant en maille diamant [50]. Il est largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs, la conductivité du silicium peut être contrôlée par dopage de type p ou n, par ajout d'atomes respectivement accepteurs (généralement du bore) et donneurs d'électrons (phosphore, arsenic, antimoine...).

L'essor de la micro-électronique, basée sur cet élément a permis le développement d'un large panel de techniques de salle blanches, permettant une grande liberté dans la micro-fabrication de structures en silicium, entraînant par exemple l'émergence des microsystèmes électromécaniques (ou MEMS), tels que des accéléromètres présents dans les téléphones cellulaires, ou des matrices de micro miroirs utilisés dans des vidéoprojecteurs, qui peuvent être produits à grande échelle pour un coût modéré. Le silicium constitue donc l'un des matériaux les plus faciles à mettre en œuvre de façon contrôlée à l'échelle du micro voire du nanomètre, et les technologies et matériaux nécessaires à la micro-fabrication d'échantillons sont relativement facile d'accès pour un laboratoire de recherche.

I.3.2. Intérêt pour les micro-supercondensateurs

Concernant la conception de dispositifs micro-supercondensateurs, l'utilisation du silicium directement comme matériau supercapacitif, ou comme support de matériau d'électrode de supercondensateur présente un grand nombre d'avantages comparé à d'autres matériaux :

- Le silicium est par définition compatible avec les procédés de la micro-électronique.

Il s'agit du matériau de choix le plus évident pour des applications « sur-puce », puisque la réalisation des électrodes intervient directement dans le même matériau que la puce en silicium substrat.

- Les propriétés de conductivité du silicium sont facilement contrôlables par ajout de dopants, permettant d'obtenir de très bonnes valeurs de conductivités à fort taux de dopage (de l'ordre de quelques $(\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$).
- Contrairement aux composés carbonés, le silicium résiste aux très haute températures ($>500\text{ }^\circ\text{C}$).
- Ainsi que souligné précédemment, les procédés de l'industrie des semi-conducteurs permettent une très grande liberté dans la conception des électrodes à base de silicium. Par exemple, des techniques de lithographie et de gravure par plasma permettent d'obtenir des microstructures de silicium possédant des larges facteurs de forme, autorisant l'obtention d'électrodes 3D avec un excellent contrôle.
- La plupart des techniques décrites précédemment utilisent un substrat de silicium pour la réalisation de micro-supercondensateurs.

Cependant un certain nombre d'inconvénients freinent l'utilisation à grande échelle du silicium en tant que matériau d'électrode de supercondensateurs :

- La capacité de double couche par unité de surface du silicium est comprise entre 1 et 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [51,52] valeur inférieure aux matériaux carbonés utilisés en EDLC, pour lesquels la capacité de double couche est de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [53].
- Ce matériau possède une forte réactivité de surface, avec l'eau et l'oxygène, et adsorbe très facilement tout composé organique volatil, entraînant une pollution de la surface.

De plus, le silicium réagit très rapidement avec l'humidité de l'air à température ambiante, formant une couche d'oxyde natif de un à deux nanomètres d'épaisseur en surface du matériau. Cet oxyde, formé dans des conditions variables, est peu contrôlé et peu reproductible, et réduit la valeur de la capacité par unité de surface du silicium du fait de l'épaisseur d'oxyde diélectrique ainsi ajoutée au double couche [54,55].

- Il est compliqué d'obtenir du silicium bon conducteur électronique présentant une large surface développée ; En effet, du fait du point précédent, un silicium présentant un grand rapport surface/volume voit sa surface s'oxyder très rapidement à la moindre exposition sous atmosphère oxydante, rendant une grande partie de son volume isolant. De plus, la conductivité du silicium dopé est très sensible aux défauts de surface, du silicium présentant un grand rapport surface sur volume est donc beaucoup moins conducteur que le matériau massif.

Néanmoins, plusieurs travaux récents ont été conduits afin d'utiliser le silicium directement comme matériau d'électrode, ou comme support d'un matériau supercapacitif. Ces travaux mettent à profit plusieurs techniques qui permettent d'obtenir du silicium nanostructuré présentant une surface développée importante et une stabilité électrochimique satisfaisante pour des applications en supercondensateurs.

I.3.3. Nanostructuration du silicium

Les Nanofils de Silicium (NFSi) peuvent être fabriquées selon différentes méthodes, et sont généralement classées comme étant soit descendantes "top down", soit ascendantes "bottom up" [56].

Les méthodes "top down" impliquent la gravure sèche ou humide d'un substrat massif de silicium cristallin ou non pour former les nanostructures, tandis que les méthodes "bottom up" impliquent la croissance de nanofils sur un substrat, où les constituants élémentaires des nanostructures (les atomes) sont assemblés chimiquement.

Dans la partie suivante, les deux méthodes d'élaboration utilisées dans cette thèse seront détaillées, il s'agit alors de gravure chimique assistée par un métal (MACE pour Metal-Assisted Chemical Etching en anglais), et la croissance vapeur-liquide-solide (VLS) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour chemical vapor deposition en anglais).

a. Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (VLS)

La croissance des nanofils semi-conducteurs a commencé avec la découverte de la croissance catalysée par le métal à partir de précurseurs sous forme de vapeur dans les années 1960 [57]. La première étape de cette technique de croissance, connue sous le nom de croissance vapeur-liquide-solide (VLS), consiste à déposer des films ou des gouttelettes métalliques à l'échelle nanométrique (ici c'est des gouttelettes d'or) sur un substrat de croissance. Le substrat (dans notre cas le silicium) est ensuite introduit dans un four et chauffé pour former des nano-gouttelettes de catalyseur fondu.

Un précurseur contenant les atomes de la composition élémentaire du nanofil désiré (SiCl_4) est alors introduit dans le four. Le précurseur réagit à la surface du catalyseur fondu, formant un alliage semi-conducteur-métal. Avec l'ajout du précurseur, la gouttelette d'alliage finit par être sursaturée. La précipitation du nanofil semi-conducteur commence alors. L'ajout du précurseur entraîne la poursuite de la précipitation et de la croissance de la structure du nanofil. Nous avons retenu cette approche, appelée VLS (pour Vapeur Liquide Solide, ce qui

représente les trois états par lesquels passe le silicium pendant le processus). Le processus est résumé dans le schéma I.10.

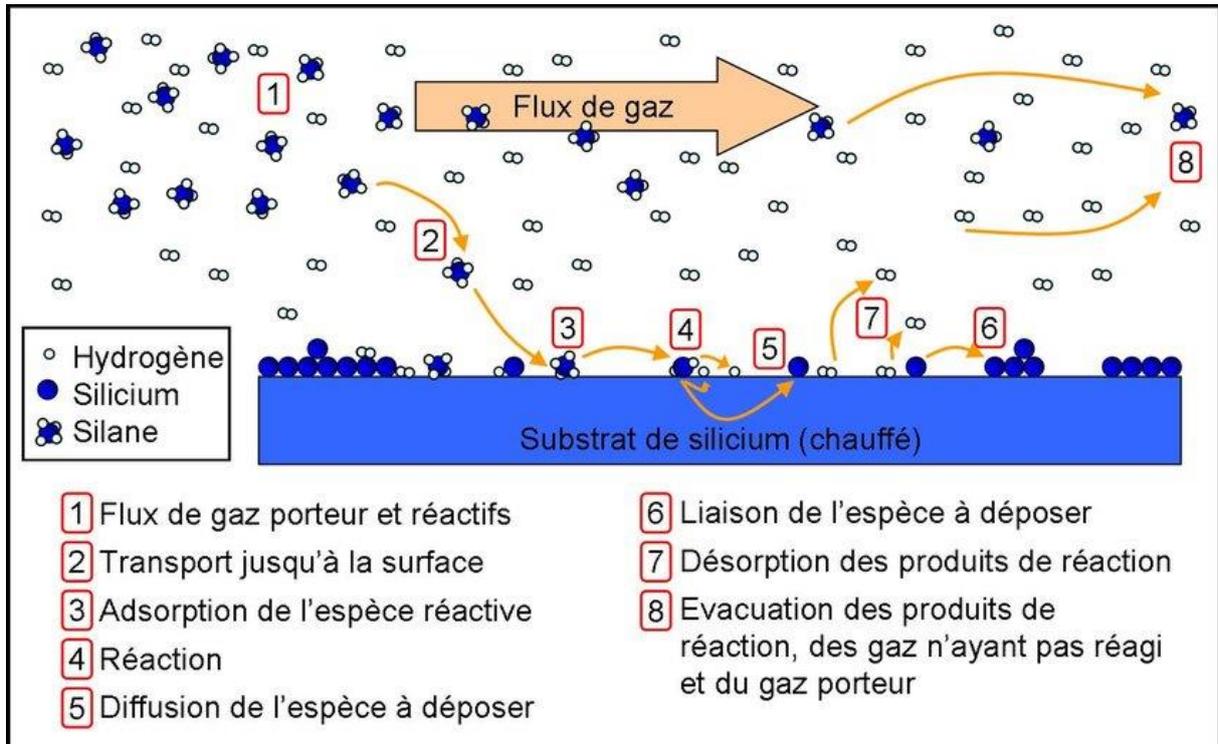


Figure I.10 : Principe de croissance par VLS-CVD de nanofils de Silicium [58].

À ce jour, la méthode VLS a été utilisée pour générer des nanofils semi-conducteurs homogènes de nombreux types avec une variété de catalyseurs métalliques déposés par de nombreuses techniques et en utilisant une multitude de précurseurs de vapeur.

Un résumé de la riche variété de combinaisons utilisées dans la croissance VLS est fourni par Werner et al [59]. D'autres mécanismes de synthèse de nanofils en vapeur chimique ont été identifiés, notamment vapeur-solide-solide (où le catalyseur reste solide), solution-liquide-solide (où les précurseurs sont déposés à partir de la solution), et solide-liquide-solide (où le catalyseur reste solide et le matériau précurseur des nanofils est en phase solide) [60].

b. Technique de gravure chimique assistée par un métal

La technique de gravure assistée par un métal nécessite le dépôt de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique directement sur le substrat [61]. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que : pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique. Ensuite, le substrat de silicium recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est attaqué dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant comme : H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, ou $KMnO_4$.

Finalement, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des structures dans une solution appropriée, s'il s'agit de particules d'argent une immersion directe dans du HNO₃ pur pendant un laps de temps permet la suppression de ces particules métalliques.

La procédure se fait soit :

- En deux étapes: 1. Le dépôt métallique. Puis 2. L'Attaque chimique.
- En une seule étape: l'attaque chimique et le dépôt métallique se font en même temps et dans une même solution chimique.

Dans ce travail, les nanofils seront élaborés par cette deuxième procédure, on s'intéresse alors à expliquer son mécanisme dans le paragraphe suivant.

➤ Mécanisme de formation des nanofils du silicium en une seule étape :

Le mécanisme d'élaboration des nanofils de silicium en une seule étape a été interprété comme suit [62,63]:

1. La déposition d'Ag sur Si dans la solution de gravure contenant Ag⁺ a lieu selon la réaction cathodique:



2. Comme les nanoparticules métalliques Ag d'électronégative beaucoup plus élevée que le silicium, les ions Ag⁺ attirent des électrons des nanoparticules d'Ag. (Voir fig.I-11(a))

3. Les nanoparticules d'Ag déposées sur le silicium grandissent en formant des dendrites. Et l'autre partie a porté le silicium créant des pores au-dessous des nanoparticules d'Ag.

4. Les trous produits sur la surface de couche sont alors consommés dans l'oxydation de Si⁰ à SiO₂ produisant l'espèce SiF₆⁻² soluble. Les réactions sont comme suit :

- Réaction d'anode (au-dessous des particules d'Ag) :



5. La formation de pores verticaux de silicium est dû à la forte activité catalytique au-dessous des particules d'Ag et à la barrière d'énergie basse permettant le transfert électronique par l'injection de trou à travers l'interface Ag/Si.

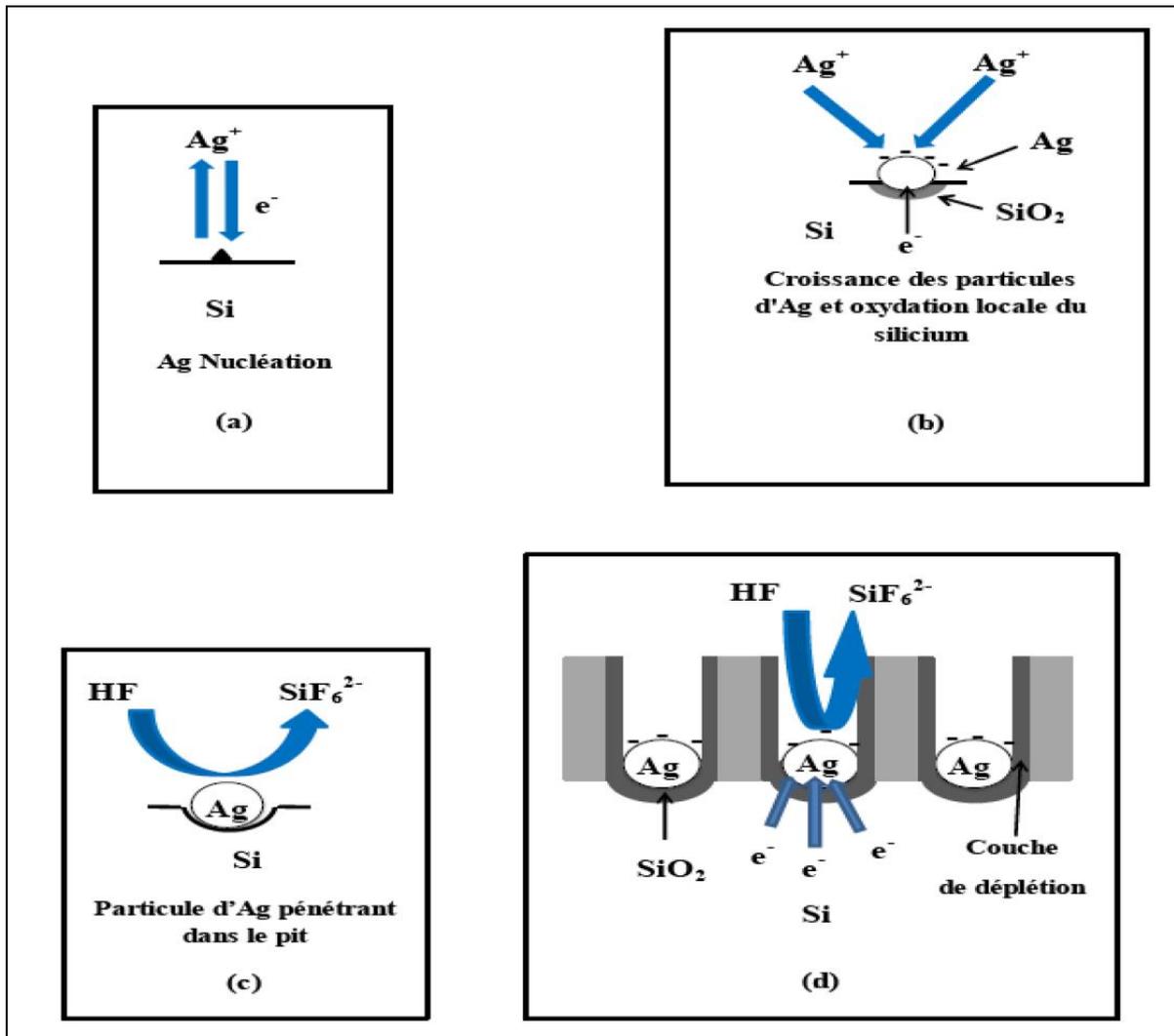


Figure I.11: Principe d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d'HF/AgNO₃ [64].

Un des principaux avantages de cette technique est qu'il est possible d'utiliser un substrat de silicium dopé et d'obtenir ainsi très facilement des nanofils de silicium dopés. De même, le choix de l'orientation cristallographique du substrat de départ permet d'obtenir la direction cristallographique recherchée pour les nanofils [64].

I.3.4. Application des nanofils de silicium

Du fait de leurs remarquables propriétés physico-chimiques. Les nanofils de silicium en particulier, ont été très largement étudiés dans des domaines scientifiques variés. En plus de notre application d'électrodes à haute capacité (voir chapitres II et III), Ils peuvent être utilisés dans le domaine de l'énergie solaire [65-67], la production d'énergie électrique à partir de la chaleur [68-70] et les applications de détection [71,72]. L'utilité des applications solaires

comprend une meilleure efficacité de collecte des porteurs grâce à une longueur de porteur plus courte [73] ainsi qu'une faible réflectivité (meilleur piégeage de la lumière) [66]. La faible conductivité thermique des NFSis par rapport au Si substrat leur permettent de maintenir des gradients de température plus élevés, ce qui les rend un bon matériau candidat pour la production d'énergie thermoélectrique [68,69]. Le rapport élevé entre la surface et le volume du NFSis permet un gain intrinsèque élevé, ce qui donne une grande sensibilité pour les applications de capteurs telles que la bio-détection [71], et la détection infrarouge [72].

I.3.4. Etat de l'art des supercondensateurs à base de NFSis

Les études sur l'utilisation de NFSis comme matériau d'électrodes des supercondensateurs furent effectués dès la fin des années 1990 [74], cependant, la très grande majorité des résultats ont été rapportés depuis 2010.

Comme on le sait que la densité d'énergie est proportionnelle à la capacité ($E = \frac{1}{2} CV^2$) ; diverses stratégies sont donc été développées pour améliorer la capacité surfacique des supercondensateurs. La construction d'une nanostructure tridimensionnelle (3D) en silicium, telle que des réseaux de silicium poreux et de nanofils de silicium (NFSis) sur les plaquettes de Si, s'est avérée être l'une des approches les plus efficaces [75-77].

Les matériaux d'électrode à base de réseaux de NFSi ont un potentiel énorme dans la fabrication de supercondensateurs de haute performance pour les raisons suivantes :

(i) le réseau de NFSis pourrait être considéré comme un cadre permettant de charger des composants plus actifs ; (ii) l'énorme surface active des NFSi jouerait un rôle clé dans l'amélioration de la surface (iii) le réseau de NFSi possède des canaux conducteurs unidimensionnels, ce qui facilite considérablement le transport des charges et réduit la longueur du transport des ions [77-80]. D'autre part, il a été signalé que la capacité surfacique des supercondensateurs pourrait être largement améliorée en développant de nouveaux matériaux d'électrode composés à la fois de matériaux en carbone et de matériaux pseudo-capacitifs (c'est-à-dire des oxydes métalliques et des polymères conducteurs). Par exemple, un matériau en carbone est l'un des matériaux d'électrode les plus prometteurs en raison de sa réversibilité extraordinairement élevée et de sa stabilité aux longs cycles [81-84].

Rami Reddy et al. ont fabriqué avec succès l'électrode carbon@NFSis pour un supercondensateur sur puce, présentant une valeur de capacité surfacique de 25,6 F/cm² à 0,1

mA/cm^2 et 75 % de rétention de capacité après 25 000 cycles à une densité de courant de 1 mA/cm^2 [85].

Pour améliorer encore la capacité de surface du réseau NFSis avec une faible consommation d'énergie, le dépôt de matériaux pseudo-capacitifs tels que des oxydes métalliques [86,87] et des matériaux polymères conducteurs [88,89] sur le réseau NFSis a été adopté avec succès. En 2017, Pai Lu et al. ont présenté l'électrode Si/TiN/MnO₂ pour le supercondensateur qui offrait une capacité surfacique de 81,6 mF/cm^2 à une vitesse de balayage de 5 mV/s .

Valero et Anthony et al. ont revêtu des NFSis de PEDOT/PSS conducteurs par la technique de drop casting, présentant une valeur de capacité surfacique de 3,4 mF/cm^2 à une densité de courant de 2 A/g dans l'électrolyte aqueux de Na₂SO₄ [88].

Aradilla et al. ont indiqué que les NFSis revêtus de polypyrrole étaient préparés en utilisant le liquide ionique aprotique PYR13TFSI comme électrolyte pour fabriquer un supercondensateur avec une capacité surfacique de 14 mF/cm^2 à 0,25 mA/cm^2 [89].

I.4. Caractérisations électrochimiques d'électrodes supercapacitives

Les Principaux critères de qualification des matériaux élaborés pour les supercondensateurs sont la capacité spécifique, l'énergie et la puissance spécifiques, la stabilité du cycle ou la durée de vie. Tous peuvent être testés en utilisant des techniques simples grâce à une station électrochimique de base. À savoir les méthodes de voltampérométrie cyclique (CV), de charge/décharge galvanostatique (GCD) et la spectroscopie d'impédance (SIE) sont utilisées pour quantifier les performances des supercondensateurs élaborés. Ces tests peuvent être effectués avec une configuration à deux ou à trois électrodes.

I.4.1. Cellules électrochimiques

Il convient préalablement de distinguer l'étude d'une électrode supercapacitive en demi-cellule, réalisée grâce à un montage à trois électrodes de l'étude d'un supercondensateur complet, présentant deux électrodes supercapacitives connectées à l'appareil de mesure, avec ou sans électrode de référence. Ces mesures suivent les principes généraux appliqués à l'électrochimie, ou l'expérimentateur peut imposer ou mesurer le courant débité entre une électrode de travail et une contre électrode, et le potentiel entre une électrode de travail et une référence, qui, en l'absence d'une électrode de référence dans la cellule, peut être directement connectée à la contre électrode. Par convention, le « courant » circulant dans le système fera référence au courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode, et les

potentiels des électrodes de travail, de référence et de la contre électrode seront notés respectivement U_{WE} , U_{ref} et U_{CE}

Il est important de noter qu'une électrode en demi-cellule ne constitue que la moitié d'un dispositif supercondensateur. La mesure de ses performances électrochimiques permet de dériver la capacité et la plage de fonctionnement en potentiel d'une électrode seule, mais l'extrapolation des propriétés d'un supercondensateur en prenant cette électrode n'est pas évidente. La mesure pour une électrode en demi-cellule permet cependant d'accéder à une caractérisation plus précise des phénomènes ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte que dans le cas d'un dispositif, où des phénomènes concourants aux deux électrodes compliquent l'analyse.

En résumé, la caractérisation d'une électrode seule permet d'étudier finement les propriétés électrochimiques d'une électrode alors que la caractérisation en dispositif autorise la mesure, en conditions « réelles », des performances d'un dispositif constitué par ces électrodes, par exemple en termes de densités d'énergie et de puissance.

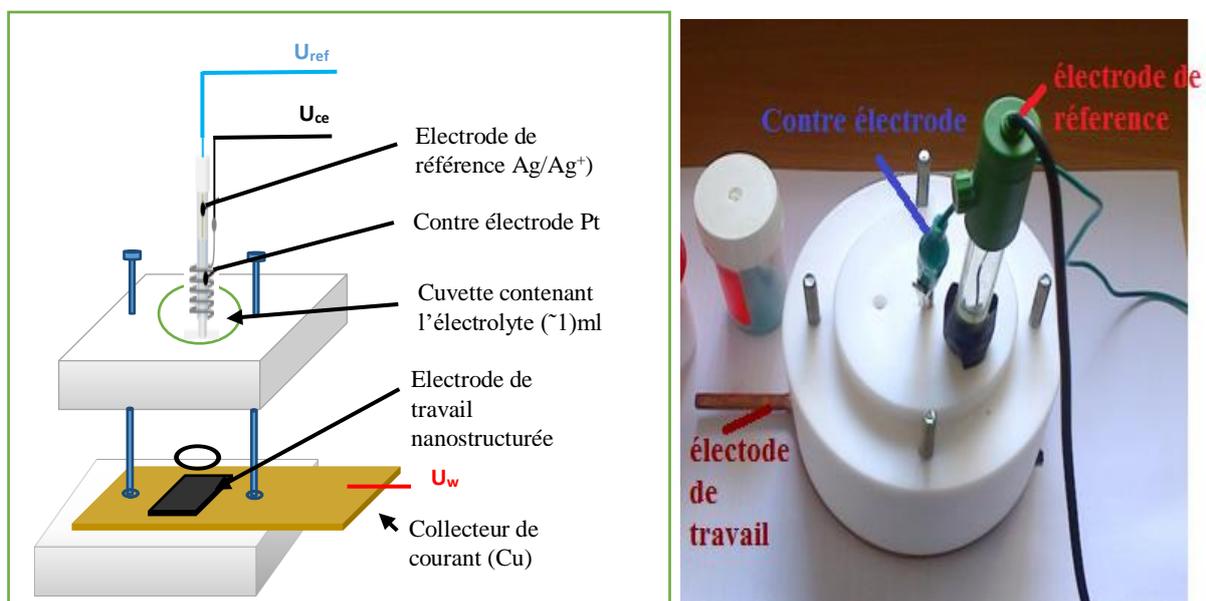


Figure I.12 : Exemples de cellules utilisées pour la mesure des propriétés électrochimiques d'électrodes en demi-cellule (exemple de montage à trois électrodes : b image photographique de notre cellule réalisé dans le laboratoire)

I.4.2. Dispositif à trois électrodes

La polarisation d'une interface électrode /électrolyte produit un phénomène de double couche électrochimique, induisant un stockage électrostatique d'énergie, dont le fonctionnement peut être modélisé par un condensateur de forte capacité spécifique. Il est donc possible de mesurer les propriétés électrochimiques d'une électrode en demi-cellule au contact d'un électrolyte en réalisant des expériences dans une cellule électrochimique à 3 électrodes. Dans ce système, l'électrode nanostructurée à caractériser constitue l'électrode de travail, dont on mesure les propriétés.

En pratique au laboratoire, ces mesures ont été effectuées avec une cellule en téflon présentant un puits permettant l'insertion d'une électrode de référence et d'une contre électrode dans un volume d'électrolyte de l'ordre d'un millilitre. La Figure I.12 présente en détail la cellule utilisée. Grâce à un joint torique en PTFE, l'étanchéité de la cellule est assurée et la surface d'électrode nanostructurée exposée à l'électrolyte peut être évaluée à environ 0,3 cm² qu'on appelle la surface active de l'électrode. La mesure est effectuée en connectant les électrodes à un potentiostat/galvanostat Autolab Methrom (model 2.01, France).

Le contact électrique entre l'électrode de travail et le connecteur est assuré via un collecteur de courant en cuivre en contact avec la face arrière de l'échantillon de silicium, préalablement grattée au papier de verre pour assurer un contact électrique satisfaisant puis coller avec la laque d'argent. La contre électrode est constitué d'une surface de platine de forme circulaire permettant de la mettre en parallèle avec l'électrode de travail comme montre la figure I.12. Afin d'éviter la contamination de la contre électrode, celle-ci est rincée avec piranha afin d'éliminer toutes traces organiques à sa surface avant la mesure. L'électrode de référence présente un potentiel électrochimique constant déterminé par le couple redox Ag/Ag⁺ permet de fixer le potentiel électrochimique de référence.

I.4.3. Dispositif à deux électrodes

Des montages à deux électrodes, c.à.d. en dispositifs de type sandwich sont similaires à ceux qui pourraient être commercialisés. Ils ont été réalisés en assemblant deux électrodes élaborées séparées par un séparateur (papier Whatman) imbibé d'électrolyte, ou avec un mélange de PVA/H₂SO₄. Les deux électrodes en silicium peuvent être identiques (montage symétrique) ou différentes (montage asymétrique). Leurs performances (capacité, densité

d'énergie et de puissance, stabilité au cyclage, ...) sont évaluées pour vérifier qu'elles correspondent aux exigences requises pour une future commercialisation.

I.4.4. Méthodes électrochimiques

Les principaux mérites des matériaux pour les supercondensateurs sont la capacité spécifique, l'énergie, la puissance spécifique et la stabilité du cycle ou la durée de vie. Tous peuvent être testés à l'aide de techniques simples mises en œuvre par une station électrochimique de base. Les méthodes de voltampérométrie cyclique (CV), de charge/décharge galvanostatique (GCD) et de spectroscopie d'impédance sont utilisées pour quantifier les performances des matériaux des supercondensateurs. Ces essais peuvent être réalisés dans une configuration à deux ou trois électrodes.

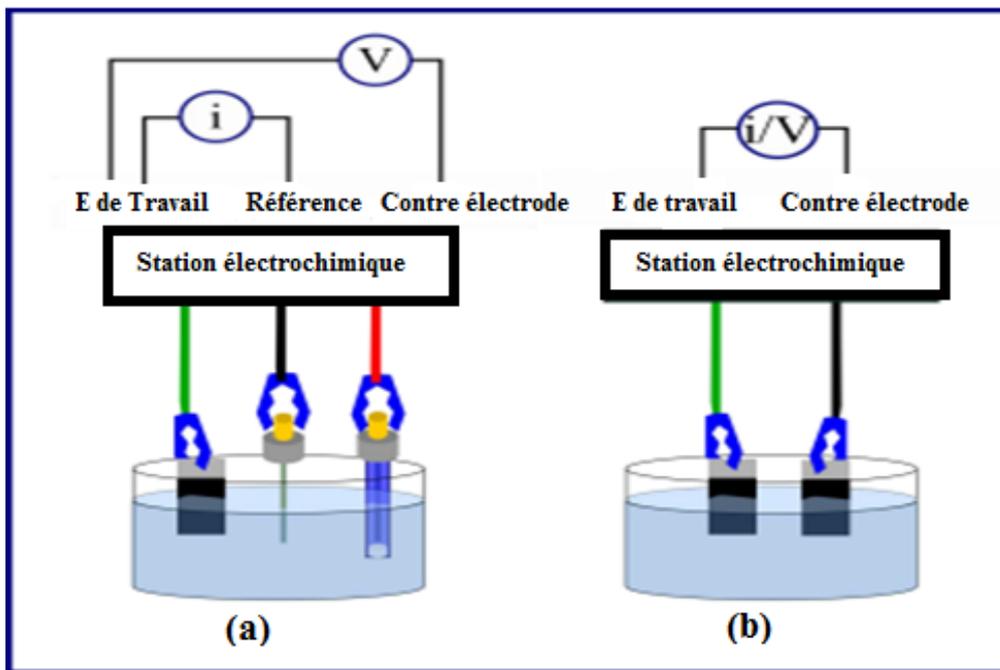


Figure I. 13 : Comparaison entre une configuration à trois électrodes (a) et à deux électrodes (b) utilisées pour les caractérisations des performances de supercondensateur [91].

Dans cette dernière, une électrode de référence est utilisée pour fixer le potentiel sur l'électrode de travail (matériau testé) tandis qu'un courant est appliqué ou mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (puits de courant). En ayant une référence séparée, la stabilité électrochimique de l'électrode/électrolyte peut être sondée en même temps que la capacité spécifique du matériau d'électrode étudié. La configuration à deux électrodes utilise une électrode de travail et une contre-électrode symétriques (dans ce travail), où la contre-électrode agit comme une pseudo-référence, permettant de mesurer la différence de potentiel,

mais le potentiel réel ne peut être contrôlé. Comme un dispositif réel est constitué de deux électrodes, c'est la configuration la plus précise pour caractériser les caractéristiques d'énergie et de puissance d'un supercondensateur réel composé des matériaux d'électrode testés [90]. Les deux configurations sont représentées schématiquement sur la figure I.13.

a. Voltamétrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est l'une des techniques de mesure les mieux établies pour les analyses électrochimiques. Elle est réalisée par un balayage contrôlé du potentiel de l'électrode - mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence - à une vitesse constante dans le temps, le résultat étant le flux de courant mesuré à travers la contre-électrode. Nous pouvons alors, tirer des observations utiles et d'extraire les valeurs des paramètres qui peuvent être utilisés pour évaluer les performances, comme la capacité et la fenêtre électrochimique de fonctionnement (EW).

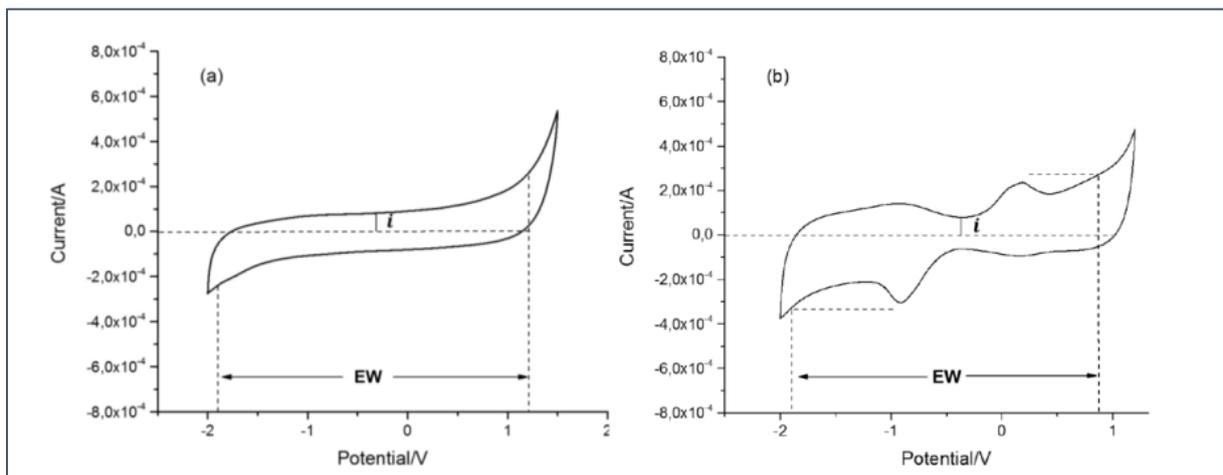


Figure I.14 : Détermination de la fenêtre électrochimique (EW) et du courant (i) pour la mesure CV de formes capacitives quasi-rectangulaires (a) et avec des pics redox (b) [92].

L'une des observations les plus évidentes du tracé CV est la nature capacitive de l'électrode et la présence/absence de toute activité redox. Un condensateur à double couche sans réaction faradique devrait avoir une forme CV quasi-rectangulaire, tandis que la présence d'une activité redox est visible par l'apparition de pics dans le tracé CV (Fig. I.14).

La détermination de l'EW pour les mesures CV est déterminée en fonction de cette nature, l'EW pour le CV quasi-rectangulaire étant déterminé comme les points entre les valeurs de courant atteignant 3x la valeur du courant au point de mi-fenêtre de la différence de courant

minimale, tandis que pour les échantillons avec des pics, la fenêtre a été évaluée par rapport aux valeurs de courant atteignant les valeurs des pics.

$$C = \frac{i}{\frac{dV}{dt}} \frac{1}{A} \quad (I.4)$$

La mesure CV permet également d'extraire une valeur de capacité surfacique à partir du courant mesuré (i), de la vitesse de balayage (dV/dt) et de la surface projetée (A) utilisant (Eq. I.4). Dans la mesure où cela est possible, des mesures à plusieurs taux de balayage et de courant sont utilisées.

b. Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

Une autre technique utile pour évaluer la performance des électrodes est la spectroscopie d'impédance électrique, réalisée par balayage de fréquence de l'électrode sur un intervalle de fréquences à un potentiel particulier.

La mesure est effectuée en appliquant des tensions alternatives de fréquences variables, en mesurant la réponse du courant et en obtenant la valeur de l'impédance en fonction de la fréquence. La grandeur et la phase étant analysées, la valeur de l'impédance, Z , est complexe et peut être analysée en fonction de ses composantes réelles et imaginaires. Cela nous permet de la caractériser en termes de composants de circuits équivalents et d'extraire les paramètres de performance du dispositif tels que la capacité et la résistance en série.

Le fait d'avoir une image d'un dispositif mesuré en termes d'impédance complexe en fonction de la fréquence nous permet de l'adapter à un modèle de circuit équivalent, lorsqu'un modèle approprié peut être trouvé. Pour un dispositif à condensateur quasi idéal, ce modèle se présente sous la forme d'un simple circuit RC en série (figure I.15). Ce circuit apparaîtrait sur le diagramme de Nyquist sous la forme d'une ligne verticale à gradient infini, l'intersection à l'axe réel étant l'RSE, et la capacité pouvant être facilement extraite de la partie imaginaire de l'impédance et de la fréquence. La résistance en série (R_s), dans le cas d'un système EDLC, est susceptible d'être principalement due à la résistance de l'électrolyte [93]. La capacité de la double couche est représentée par la composante condensateur (C_{dl}).

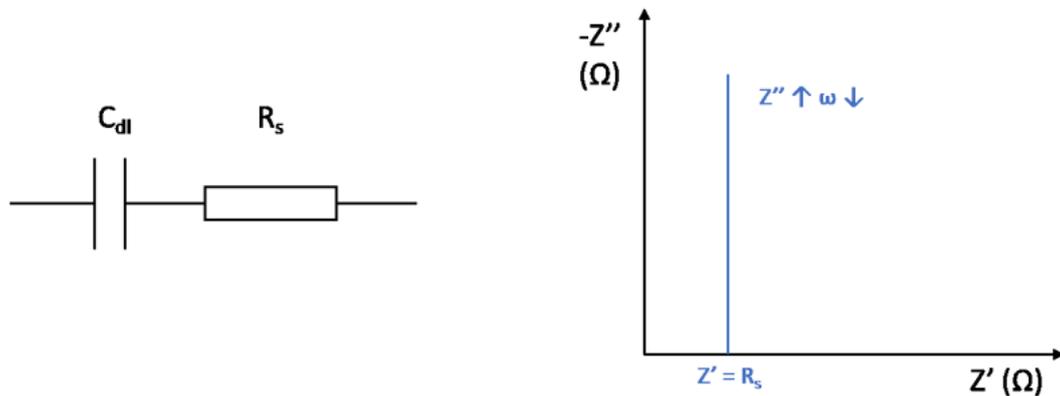


Figure I.15 : Circuit RC équivalent (à gauche) représentant la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de la solution (R_s), ainsi que son plot de Nyquist (à droite) provenant des mesures SIE. , ainsi l'interception de l'impédance réelle est égale à R_s , l'impédance complexe (issue de C_{dl}) augmentant avec les basses fréquences.

Pour les cellules électrochimiques, le système équivalent peut ne pas être aussi simple et peut être mieux représenté initialement par le circuit simplifié de Randles (Fig I.16) [94, 95], qui ajoute une résistance de circuit équivalent supplémentaire en parallèle avec la capacité à double couche.

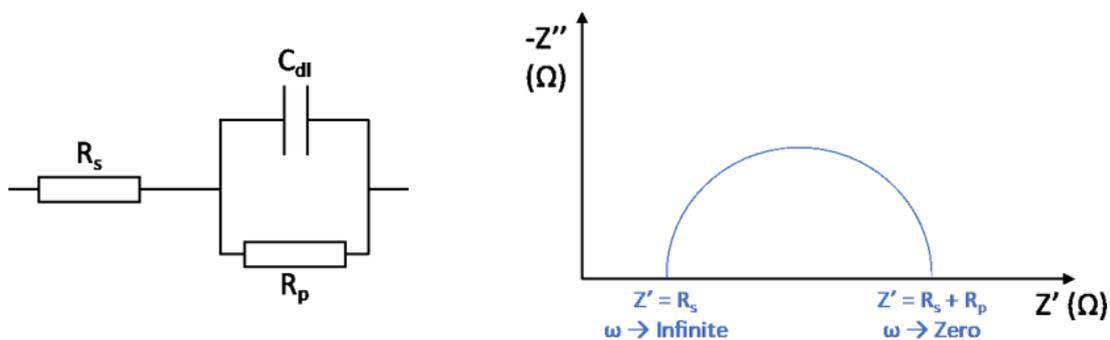


Figure I.16 : Circuit de Randles simplifié (à gauche) et son plot de Nyquist associé (à droite) provenant du ESI (spectroscopie d'impédance électrochimique). La résistance de polarisation (R_p) est introduite en plus de la résistance de solution (R_s) et de la capacité de double couche (C_{dl}).

Cette résistance, appelée résistance de polarisation (R_p , souvent également appelée aussi résistance de transfert de charge R_{ct}), désigne la résistance à un processus de transfert de charge se produisant à l'interface électrode-électrolyte en opposition au potentiel externe

appliqué afin de rétablir l'équilibre du système. Ce processus peut prendre la forme d'une réaction d'oxydoréduction à l'interface qui entraîne un transfert de charge, ou d'un autre courant de fuite à la surface. La restriction du transfert de charge - comme dans le cas d'une telle réaction redox - conduit à un courant de polarisation très faible et donc à une résistance de polarisation élevée.

La figure I.17, montre un comportement général de l'impédance (un diagramme de Nyquist) composé de trois régions principales: demi-cercle à haute fréquence, impédance de Warburg moyenne fréquence, et comportement capacitif à basse fréquence. Ce modèle est valable pour presque toutes les batteries et les supercondensateurs. [96]

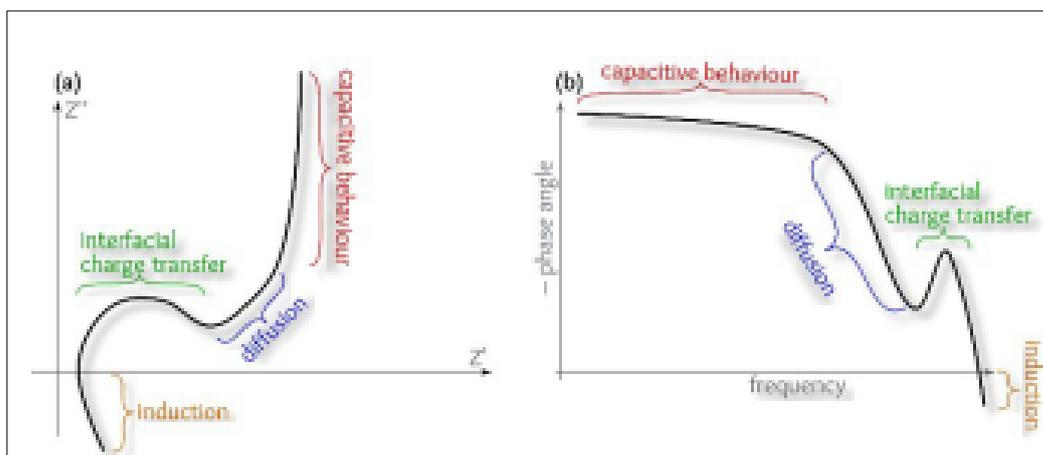


Figure I.17 : (a) Nyquist et (b) tracés de bode pour un modèle d'impédance schématique, qui est valable à la fois pour les supercondensateurs et les batteries [96].

Comme démontré précédemment $Z'(\omega)$ n'évolue plus à basses fréquences, ce qui se traduit par une droite verticale témoignant du comportement capacitif de l'électrode. D'autre part, à haute fréquence, le système se comporte comme une résistance idéale. Une droite de pente environ égale à 45° est observée pour des valeurs de fréquence intermédiaires, et correspond aux résistances ioniques de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode, jusqu'à atteindre une fréquence de coude pour laquelle le système passe d'un comportement résistif à un comportement capacitif. Bien entendu, cette représentation est idéale, et ne prend pas en compte les éventuelles réactions parasites pouvant avoir lieu, engendrant des résistances de transfert de charges et donc une déviation de la verticale à basses fréquences. Enfin, en zoomant sur les hautes fréquences, il n'est pas rare d'observer un demi-cercle, témoignant de l'existence de résistances supplémentaires dues aux interfaces collecteur de courant/matériau actif par exemple [97].

Les diagrammes de Bode (sur la figure I.17.b) sont simplement utilisés pour détecter la fréquence à laquelle le système atteint la différence de phase associée au comportement capacitif. Cependant, la spectroscopie d'impédance révèle directement des informations précieuses sur le mécanisme de fonctionnement.

La figure I.18 présente un SIE typique et le circuit équivalent correspondant [98]. Typiquement, les tracés de Nyquist (figure I.18a) révèlent un demi-cercle abaissé typique dans la région des hautes et moyennes fréquences lié au transfert de charge, et une ligne droite dans la région des basses fréquences résultant de la diffusion des ions dans le matériau de l'électrode.

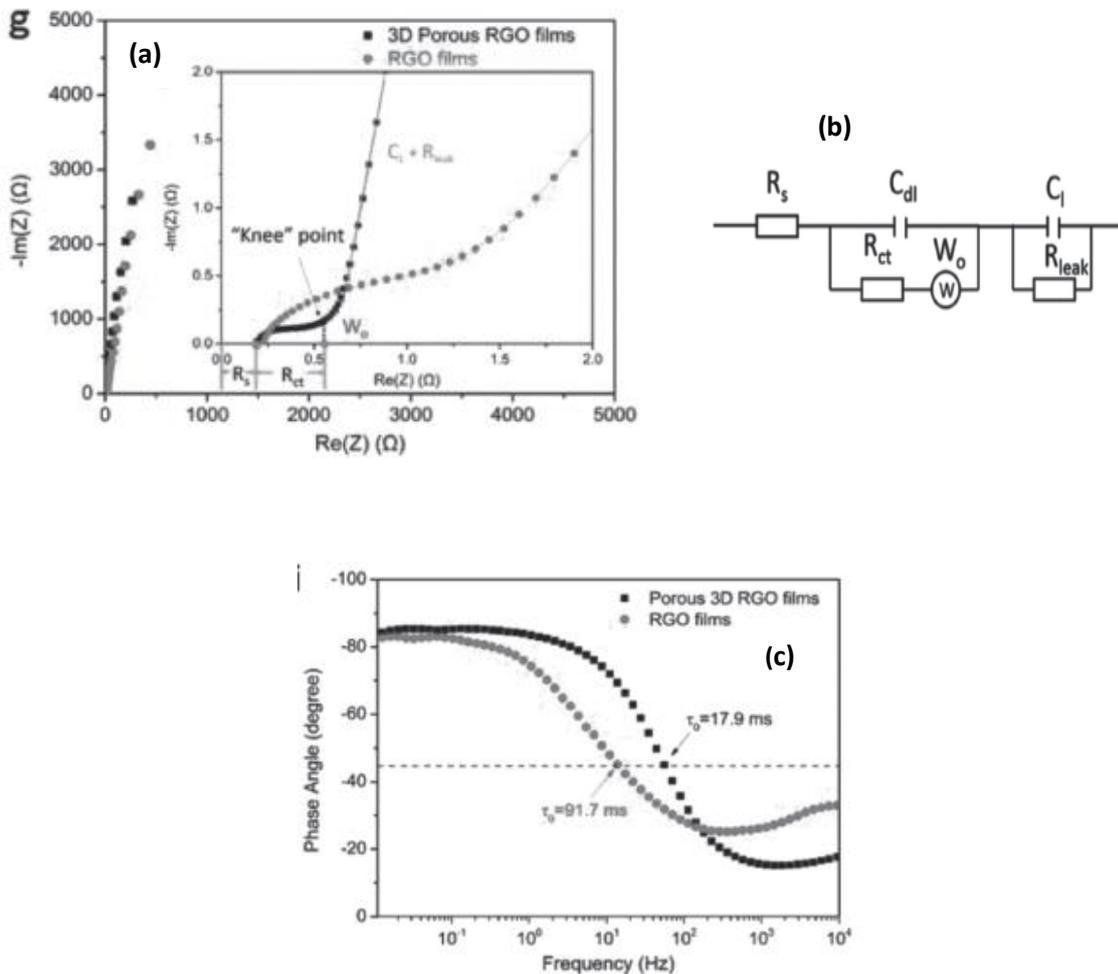


Figure I.18 : Exemple de diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique. Insert ; on montre la région haute fréquence agrandie et les éléments de résistance et de condensateur dans un circuit équivalent lié aux parties spécifiques dans le tracé de Nyquist. b) Un circuit équivalent de Randles. c) Diagrammes de Bode de l'angle de phase en fonction de la fréquence [98].

Selon le circuit équivalent simulé, la résistance interne de la solution, la résistance de transfert de charge, la capacité électrique du double couche de l'électrode et le processus de transfert de masse de diffusion peut être estimé.

Sur le diagramme de Bode, la fréquence caractéristique f_0 à l'angle de phase de 45° marque le point de transition entre le comportement résistif et le comportement capacitif qui correspond à une constante de temps ($\tau_0 = 1/f_0$).

c. Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie est une autre technique de mesure utile pour l'analyse électrochimique, notamment dans le cadre des systèmes de stockage d'énergie électrique [99,101]. Comme son nom l'indique, elle mesure le potentiel en fonction du temps. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un courant constant conduit dans l'une ou l'autre direction - la technique est également connue sous le nom de charge/décharge galvanostatique (GCD) - en effectuant un cycle entre deux valeurs de potentiel, c'est-à-dire une fenêtre de potentiel de fonctionnement (EW).

L'avantage de la CP en termes d'analyse du caractère et des performances commence par la possibilité d'extraire une autre valeur de capacité. En outre, par rapport à la CV et à l'SIE, elle nous offre l'avantage supplémentaire de pouvoir extraire une valeur de densité de puissance, qui peut être déterminée par le temps de charge/décharge et la densité d'énergie extraits de la capacité et de l'EW entre lesquels le cyclage se produit. Outre les paramètres de performance, la répétition des cycles de charge et de décharge sur un certain nombre de cycles nous permet de déterminer la cyclabilité, la durée de vie et la conservation de la capacité de l'électrode.

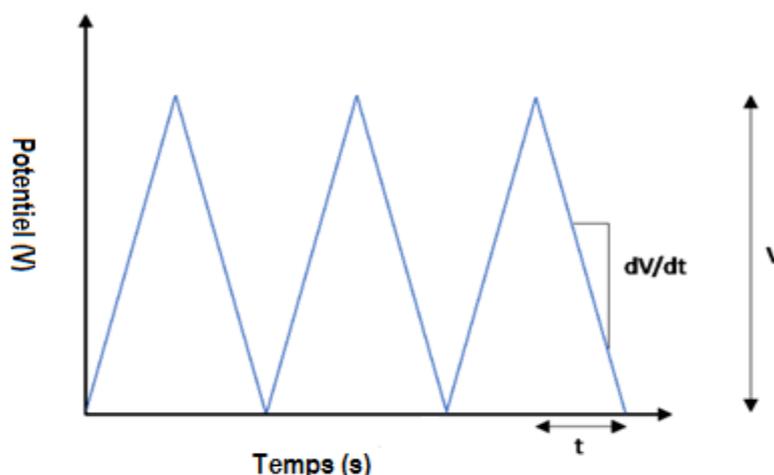


Figure I.19 - Courbe typique de chrono-potentiométrie,

Pour un supercondensateur, la capacité C_{dl} peut être déduite à partir de la pente de la courbe selon l'équation I.5 :

$$C_{dl} = \frac{I}{\frac{dV(t)}{dt}} \quad (I.5)$$

Avec I le courant imposé (A/cm^2), et $dV(t) / dt$ est la pente de la courbe de charge/décharge.

En réalité, la résistance de cellule induit une chute de potentiel en début de charge et de décharge comme observé sur la Figure I. 20.

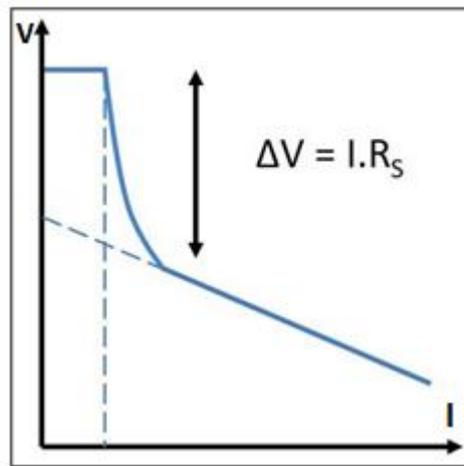


Figure I. 20 : Chute ohmique due à la résistance de cellule

La résistance équivalente en série est alors donnée par la relation I.6:

$$R_s = \frac{\Delta V}{I} (\Omega) \quad (I.6)$$

Où ΔV représente la chute de potentiel lors de l'application du courant I .

La répétition de cycles de charge/décharge permet d'évaluer la Cyclabilité du système, et de comparer la capacité obtenue au bout de plusieurs milliers de cycles avec la capacité déterminée en début d'expérience.

d. Densité d'énergie et de puissance

Une donnée cruciale à intégrer au modèle présenté ici est la fenêtre électrochimique délimitée par deux potentiels U_{min} et U_{max} entre lesquels l'expérimentateur considère qu'aucune dégradation rapide de l'électrolyte ou des électrodes n'intervient. En effet, comme tout système électrochimique, la plage de potentiels applicable au dispositif est contrainte par

l'électrolyte, celui-ci n'étant stable thermodynamiquement que dans une plage resserrée de quelques volts. Pour un dispositif supercondensateur, la fenêtre de potentiel correspond à la différence de potentiel maximum qu'il est possible d'imposer entre les deux électrodes sans dégradation des propriétés du dispositif, de ce fait, la différence de potentiel minimum correspond à un potentiel de court-circuit, $U_{min} = 0$. De part cette limitation, l'énergie stockée dans le condensateur calculé par l'équation (I.7) devient :

$$E = \frac{1}{2} C \cdot (U_{max} - U_{min})^2 \quad (I.7)$$

Une autre caractéristique couramment utilisée est la densité de puissance

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (I.8)$$

Δt est le temps de décharge.

I. 4.5. Définitions de grandeurs intensives

Les valeurs décrites précédemment ne permettant pas de comparaisons scientifiques faciles, par leur extensivité, il est judicieux d'utiliser des grandeurs intensives propres au domaine considéré, en livrant la capacité, la puissance et l'énergie par unités de masse, de volume ou de surface par exemple. Selon l'application visée, l'utilisation d'un type d'unité est donc souvent privilégiée, par exemple un système de stockage supercapacitif embarqué dans un véhicule devra présenter de bonnes valeurs de capacités massiques, et de densités massiques d'énergie et de puissance, la masse du dispositif étant limitée dans le véhicule.

Il est bien reconnu l'existence d'une certaine confusion dans l'utilisation de ces grandeurs dans la littérature [102]. Les auteurs peuvent de plus parfois choisir de donner ces valeurs en considérant les masses/volumes/surfaces des dispositifs complets (électrodes + électrolyte + collecteurs de courant), ou seulement celle du matériau actif, ou d'une électrode en demi-cellule. A titre d'exemple, des auteurs d'études utilisant le graphène comme matériau supercapacitif pourront avantageusement présenter de larges valeurs de capacités par gramme de graphène, celui-ci étant très peu dense et présentant des surfaces spécifiques élevées, alors que les valeurs de capacités surfaciques ou massiques par rapport à la masse totale du dispositif seront bien moins importantes, le graphène étant généralement déposé dans des

quantités inférieures à 1 mg/cm^2 . Il convient donc de bien définir ces grandeurs et les paramètres qui les régissent.

Pour une application « sur-puce », la masse ou le volume du dispositif sont moins contraignantes que l'empreinte géométrique totale du dispositif sur la puce. Les caractéristiques des micro-supercondensateurs sont donc préférentiellement données en termes de capacités surfaciques (en F/cm^2) et de densités surfaciques d'énergie et de puissance (respectivement en J/cm^2 et W/cm^2), la surface considérée étant l'empreinte de l'électrode (pour les mesures en demi-cellule), ou celle du dispositif complet. Par exemple, dans le cas des cellules électrochimiques présentées (Fig I.12), la surface considérée est celle délimitée par le joint torique ($0,3 \text{ cm}^2$).

I. 5. Intérêt et objectif de cette thèse

De nombreuses recherches ont été menées pour réaliser des supercondensateurs de type double couche à haute performance en utilisant des matériaux à base de silicium. Diverses structures de silicium synthétisées par la méthode VLS ont été utilisées pour augmenter la surface de l'électrode afin d'obtenir des performances électrochimiques élevées [52, 103-107]. Cependant, ces études ont testé les performances des électrodes en utilisant une configuration à trois électrodes dans un électrolyte liquide ionique pour obtenir des performances électrochimiques stables. Cette approche ne permet d'obtenir qu'une capacité spécifique de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F/cm}^2$, soit un ordre de grandeur supérieur à celui des électrodes de silicium planes. Les nanostructures de silicium, y compris le silicium poreux généré par anodisation [107] et les nanofils de silicium poreux gravés à l'aide d'une gravure chimique assistée par métaux [108, 110], ont montré des densités de capacité aussi élevées que 325 mF/cm^2 , en raison de leur surface élevée.

Cependant, les électrodes n'ont été testées que dans des électrolytes aqueux ou liquides ioniques et des couches de passivation telles que du SiC [110] ou une gaine de carbone ultrafine [108, 109] ont été nécessaires pour obtenir des performances stables. Ces processus de revêtement nécessitent une température de $800\text{-}900^\circ\text{C}$, ce qui dépasse largement le traitement CMOS maximal une fois que les structures des dispositifs ont été fabriquées ($\sim 400^\circ\text{C}$).

Au lieu de se fier uniquement à la surface agrandie du silicium, les nanostructures de silicium peuvent également être utilisées comme échafaudages pour fabriquer des électrodes de type pseudo-capacitif. Dans ce cas, le défi d'obtenir des densités de capacité élevées est résolu en

deux étapes. La première étape consiste à introduire des structures tridimensionnelles pour augmenter la surface effective de silicium par synthèse montante ou descendante. La deuxième étape consiste à modifier les surfaces de silicium avec des matériaux pseudo-capacitifs ou d'EDLCs dont NiO/NFSis, MnO₂/ NFSis, PEDOT/ NFSis, Fe₂O₃/ NFSis,, TiO₂/ NFSis, et RuO₂/NFSis,... etc.[52, 111-113], pour améliorer encore les performances des supercondensateurs, Il s'agit d'une plate-forme polyvalente, pour la conception d'électrodes supercapacitives, et leur utilisation en micro-supercondensateurs intégrés « sur-puce ».

Compte tenu de ces exigences et le contexte énoncé précédemment, dans ce travail, nous proposons des méthodes simples et directes pour obtenir des densités d'énergie et de puissance élevées des micro-supercondensateur à base de Nanofils de silicium.

Les critères de choix des revêtements/modifications de surface appropriés doivent conduire à des performances électrochimiques élevées et qu'ils peuvent être créés par une technique compatible CMOS.

Le travail de cette thèse consiste à élaborer des nanofils de silicium et modifier leurs surfaces afin d'améliorer leurs propriétés capacitives. Cette idée originale a permis de développer de micro-supercapacités avec une capacité spécifique élevée et une grande stabilité lors du test de cyclage de charge-décharge.

De plus que, les températures utilisées dans quelques procédés dans cette thèse sont bien compatible avec les processus de fabrication microélectronique (technologie CMOS).

I.6. Conclusion

Un exposé complet des principes généraux, des matériaux usuels ainsi que des applications des supercondensateurs ont été développé dans ce chapitre. Les performances de ces composants permettent de les envisager en tant que micro-source d'énergie pour des applications novatrices. Une revue complète de l'état de l'art a alors été décrite concernant les dispositifs micro-supercondensateurs, et l'intérêt des nanofils de silicium a été démontré pour ces applications. Enfin, une présentation de la cellule électrochimique utilisée et les méthodes de caractérisation électrochimique tel que la voltampérométrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie (CP) et la spectroscopie d'impédance (SIE) permettant la quantification des performances des supercondensateurs élaborés.

I.8. Références bibliographiques

- [1] CHEN, Haisheng, CONG, Thang Ngoc, YANG, Wei, et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in natural science*, 2009, vol. 19, no 3, p. 291-312.
- [2] PLANTÉ, Gaston. *Recherches sur l'électricité de 1859 à 1879*. Gauthier-Villars, 1883.
- [3] CONWAY, Brian E. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] FAIRLEY, Peter. A pumped hydro energy storage renaissance. *IEEE Spectrum*, 2015.
- [5] LIN, Yifeng, ZHANG, Shuo, GUAN, Lixiu, et al. Prospect of Ni-related metal oxides for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Science*, 2020, p. 1-22.
- [6] CONWAY, Brian Evans. Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, vol. 138, no 6, p. 1539.
- [7] DUNN, Bruce, KAMATH, Haresh, et TARASCON, Jean-Marie. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, vol. 334, no 6058, p. 928-935.
- [8] CHOUDHARY, Nitin, LI, Chao, MOORE, Julian, et al. Asymmetric supercapacitor electrodes and devices. *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, no 21, p. 1605336.
- [9] CAI, Guofa, WANG, Xu, CUI, Mengqi, et al. Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles. *Nano Energy*, 2015, vol. 12, p. 258-267.
- [10] BROUSSE, Thierry, BÉLANGER, Daniel, et LONG, Jeffrey W. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no 5, p. A5185.
- [11] CHEN, Lei, GUAN, Lixiu, et TAO, Junguang. Morphology controls of Ni₃S₂ multiple structures and their effect on supercapacitor performances. *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54, no 19, p. 12737-12746.
- [12] HOU, Junbo, YANG, Min, KE, Changchun, et al. Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization. *EnergyChem*, 2020, vol. 2, no 1, p. 100023.
- [13] LI, Zhiwei, BAI, Zhengyu, MI, Hongyu, et al. Biowaste-derived porous carbon with tuned microstructure for high-energy quasi-solid-state supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, no 15, p. 13127-13135.
- [14] LANG, Xingyou, HIRATA, Akihiko, FUJITA, Takeshi, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nature nanotechnology*, 2011, vol. 6, no 4, p. 232-236.
- [15] GUALOUS, Hamid, GALLAY, Rolland, et BERTHON, Alain. Utilisation des supercondensateurs pour le stockage de l'énergie embarquée: applications transport. *Revue de l'électricité et de l'électronique*, 2004, no 8, p. 83-90.

- [16] STERN, Otto. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 1924, vol. 30, no 21-22, p. 508-516.
- [17] KÖTZ, Rüdiger et CARLEN, M. J. E. A. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta*, 2000, vol. 45, no 15-16, p. 2483-2498.
- [18] AUGUSTYN, Veronica, SIMON, Patrice, et DUNN, Bruce. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol. 7, no 5, p. 1597-1614.
- [19] ZHAO, Xin, SÁNCHEZ, Beatriz Mendoza, DOBSON, Peter J., et al. The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no 3, p. 839-855.
- [20] OUYANG, Yu, YE, Haitao, XIA, Xifeng, et al. Hierarchical electrodes of NiCo₂S₄ nanosheets-anchored sulfur-doped Co₃O₄ nanoneedles with advanced performance for battery-supercapacitor hybrid devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, no 7, p. 3228-3237.
- [21] CHEN, Xuli, PAUL, Rajib, et DAI, Liming. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*, 2017, vol. 4, no 3, p. 453-489.
- [22] SIMON, Patrice, GOGOTSI, Yury, et DUNN, Bruce. Where do batteries end and supercapacitors begin? *Science*, 2014, vol. 343, no 6176, p. 1210-1211.
- [23] WINTER, Martin et BRODD, Ralph J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical reviews*, 2004, vol. 104, no 10, p. 4245-4270.
- [24] WANG, Yonggang, SONG, Yanfang, et XIA, Yongyao. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 2016, vol. 45, no 21, p. 5925-5950.
- [25] MUZAFFAR, Aqib, AHAMED, M. Basheer, DESHMUKH, Kalim, et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 101, p. 123-145.
- [26] WANG, Qian, YONG, Fu Nie, XIAO, Zheng Hui, et al. Simply incorporating an efficient redox additive into KOH electrolyte for largely improving electrochemical performances. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 770, p. 62-72.
- [27] DUFFY, Noel William, BALDSING, Warren, et PANDOLFO, A. G. The nickel-carbon asymmetric supercapacitor—Performance, energy density and electrode mass ratios. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 54, no 2, p. 535-539.
- [28] MACHIDA, Kenji, SUEMATSU, Shunzo, ISHIMOTO, Shuichi, et al. High-voltage asymmetric electrochemical capacitor based on polyfluorene nanocomposite and activated carbon. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, no 12, p. A970.
- [29] WANG, Qian, NIE, Yong Fu, CHEN, Xiang Ying, et al. Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials: large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 200, p. 247-258.

- [30] FRACKOWIAK, E. et BÉGUIN, F. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications. Poznan: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013, 239–56.
- [31] SIMON, Patrice et GOGOTSI, Yury. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, p. 845-854.
- [32] MILLER, John R. et BURKE, Andrew. Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications. *The Electrochemical Society Interface*, 2008, vol. 17, no 1, p. 53-57.
- [33] BÉGUIN, François, PRESSER, Volker, BALDUCCI, Andrea, et al. Supercapacitors: carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced materials*, 2014, vol. 26, no 14, p. 2283-2283.
- [34] STAAF, L. G. H., LUNDGREN, Per, et ENOKSSON, Peter. Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems. *Nano Energy*, 2014, vol. 9, p. 128-141.
- [35] CHEE, Wei Kit, LIM, Hong Ngee, ZAINAL, Zulkarnain, et al. Flexible graphene-based supercapacitors: a review. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no 8, p. 4153-4172.
- [36] BOKHARI, Syeda Wishal, SIDDIQUE, Ahmad Hassan, SHERRELL, Peter C., et al. Advances in graphene-based supercapacitor electrodes. *Energy Reports*, 2020, vol. 6, p. 2768-2784.
- [37] PEAN, Clarisse, DAFFOS, Barbara, ROTENBERG, Benjamin, et al. Confinement, desolvation, and electrosorption effects on the diffusion of ions in nanoporous carbon electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, vol. 137, no 39, p. 12627-12632.
- [38] KORENBLIT, Yair, ROSE, Marcus, KOCKRICK, Emanuel, et al. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon. *Acs Nano*, 2010, vol. 4, no 3, p. 1337-1344.
- [39] CHMIOLA, John, YUSHIN, G., GOGOTSI, Yury, et al. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *science*, 2006, vol. 313, no 5794, p. 1760-1763.
- [40] MILLER, John R. Engineering electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726-735.
- [41] ZHANG, Y. Q., XIA, X. H., TU, J. P., et al. Self-assembled synthesis of hierarchically porous NiO film and its application for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 199, p. 413-417.
- [42] LI, Jiangtian, ZHAO, Wei, HUANG, Fuqiang, et al. Single-crystalline Ni (OH) 2 and NiO nanoplatelet arrays as supercapacitor electrodes. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no 12, p. 5103-5109.
- [43] LASSÈGUES, Jean-Claude. Supercondensateurs. Ed. *Techniques Ingénieur*, 2001, D3334.
- [44] WANG, Guoping, ZHANG, Lei, et ZHANG, JiuJun. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no 2, p. 797-828.

- [45] WASSERSCHIED, Peter et KEIM, Wilhelm. Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, vol. 39, no 21, p. 3772-3789.
- [46] LARGEOT, Céline. Développement de supercondensateurs carbone/carbone: relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active. 2009. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [47] CONWAY, Brian E., BIRSS, V., et WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of power sources*, 1997, vol. 66, no 1-2, p. 1-14.
- [48] BEIDAGHI, Majid et GOGOTSI, Yury. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2014, vol.7, no 3, p.867-884.
- [49] GOGOTSI, Yury et SIMON, Patrice. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science*, 2011, vol. 334, no 6058, p. 917-918.
- [50] GREENWOOD, Norman Neill et EARNSHAW, Alan. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [51] BERTON, Nicolas, BRACHET, Mylène, THISSANDIER, Fleur, et al. Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 41, p. 31-34.
- [52] THISSANDIER, Fleur, LE COMTE, Annaïg, CROSNIER, Olivier, et al. Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications. *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 25, p. 109-111.
- [53] BÉGUIN, François, PRESSER, Volker, BALDUCCI, Andrea, et al. Supercapacitors: carbons and electrolytes for advanced supercapacitors (*Adv. Mater.* 14/2014). *Advanced materials*, 2014, vol. 26, no 14, p. 2283-2283.
- [54] MORITA, M., OHMI, T., HASEGAWA, E., et al. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 68, no 3, p. 1272-1281.
- [55] MIURA, Taka aki, NIWANO, Michio, SHOJI, Daisei, et al. Kinetics of oxidation on hydrogen terminated Si (100) and (111) surfaces stored in air. *Journal of applied physics*, 1996, vol. 79, no 8, p. 4373-4380.
- [56] HUANG, Zhipeng, GEYER, Nadine, WERNER, Peter, et al. Metal assisted chemical etching of silicon: a review: in memory of Prof. Ulrich Gösele. *Advanced materials*, 2011, vol. 23, no 2, p. 285-308.
- [57] WAGNER, a RS et ELLIS, s WC. Vapor liquid solid mechanism of single crystal growth. *Applied physics letters*, 1964, vol. 4, no 5, p. 89-90.
- [58] DAVID, Thomas. Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse. 2008. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [59] FAN, Hong Jin, WERNER, Peter, et ZACHARIAS, Margit. Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth. *small*, 2006, vol. 2, no 6, p. 700-717.

- [60] KOLASINSKI, Kurt W. Catalytic growth of nanowires: vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006, vol. 10, no 3-4, p. 182-191.
- [61] HAN, Hee, HUANG, Zhipeng, et LEE, Woo. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano today*, 2014, vol. 9, no 3, p. 271-304.
- [62] PENG, K. Q., HU, J. J., YAN, Y. J., et al. Fabrication of single crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Advanced Functional Materials*, 2006, vol. 16, no 3, p. 387-394.
- [63] PENG, Kuiqing, WU, Yin, FANG, Hui, et al. Uniform, axial-orientation alignment of one dimensional single crystal silicon nanostructure arrays. *Angewandte Chemie*, 2005, vol. 117, no 18, p. 2797-2802.
- [64] FELLAHI, Ouarda. Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal: caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B. 2014. Thèse de doctorat. Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.
- [65] SIVAKOV, V., ANDRÄ, G., GAWLIK, A., et al. Silicon nanowire-based solar cells on glass: synthesis, optical properties, and cell parameters. *Nano letters*, 2009, vol. 9, no 4, p. 1549-1554.
- [66] RAHMAN, Tasmiat, NAVARRO-CÍA, Miguel, et FOBELETS, Kristel. High density micro-pyramids with silicon nanowire array for photovoltaic applications. *Nanotechnology*, 2014, vol. 25, no 48, p. 485202.
- [67] FERNÁNDEZ, J. A., MORISHITA, T., TOYODA, M., et al. Performance of mesoporous carbons derived from poly (vinyl alcohol) in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 175, no 1, p. 675-679.
- [68] HOCHBAUM, Allon I., CHEN, Renkun, DELGADO, Raul Diaz, et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008, vol. 451, no 7175, p. 163-167.
- [69] XU, B. et FOBELETS, K. Spin-on-doping for output power improvement of silicon nanowire array based thermoelectric power generators. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, no 21, p. 214306.
- [70] A. Shougee, T. Rahman, B. Xu and K. Fobelets, Optimization strategies for thermoelectric power from Si nanowire arrays, in 39th Micro and Nano Engineering (MNE), London, UK, 2013.
- [71] GAO, Anran, LU, Na, WANG, Yuchen, *et al.* Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors. *Nano letters*, 2012, vol. 12, no 10, p. 5262-5268.
- [72] ZHANG, Arthur, KIM, Hongkwon, CHENG, James, *et al.* Ultrahigh responsivity visible and infrared detection using silicon nanowire phototransistors. *Nano letters*, 2010, vol. 10, no 6, p. 2117-2120.
- [73] HU, Lu et CHEN, Gang. Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications. *Nano letters*, 2007, vol. 7, no 11, p. 3249-3252.
- [74] ROWLANDS, S. E., LATHAM, R. J., et SCHLINDWEIN, W. S. Supercapacitor devices using porous silicon electrodes. *Ionics*, 1999, vol. 5, no 1-2, p. 144-149.

- [75] SOAM, Ankur, ARYA, Nitin, SINGH, Aniruddh, *et al.* Fabrication of silicon nanowires based on-chip micro-supercapacitor. *Chemical Physics Letters*, 2017, vol. 678, p. 46-50.
- [76] ZHU, Bao, LIU, Wen-Jun, DING, Shi-Jin, *et al.* Formation Mechanism of Heavily Doped Silicon Mesopores Induced by Pt Nanoparticle-Assisted Chemical Etching. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, vol. 122, no 37, p. 21537-21542.
- [77] GRIGORAS, Kestutis, KESKINEN, Jari, GRÖNBERG, Leif, *et al.* Conformal titanium nitride in a porous silicon matrix: a nanomaterial for in-chip supercapacitors. *Nano Energy*, 2016, vol. 26, p. 340-345.
- [78] ZAMFIR, Mihai Robert, NGUYEN, Hung Tran, MOYEN, Eric, *et al.* Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, no 34, p. 9566-9586.
- [79] ZHOU, Guangmin, XU, Lin, HU, Guangwu, *et al.* Nanowires for electrochemical energy storage. *Chemical reviews*, 2019, vol. 119, no 20, p. 11042-11109.
- [80] SUN, Nana, ZHOU, Dayu, LIU, Wenwen, *et al.* Tailoring surface chemistry and morphology of titanium nitride electrode for on-chip supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, vol. 8, no 21, p. 7869-7878.
- [81] ALPER, John P., WANG, Shuang, ROSSI, Francesca, *et al.* Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors. *Nano letters*, 2014, vol. 14, no 4, p. 1843-1847.
- [82] SOAM, Ankur, KAVLE, Pravin, KUMBHAR, Alka, *et al.* Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, no 2, p. 314-320.
- [83] CHEN, Zhimin, WANG, Xiaofeng, XUE, Beichen, *et al.* Rice husk-based hierarchical porous carbon for high performance supercapacitors: The structure-performance relationship. *Carbon*, 2020, vol. 161, p. 432-444.
- [84] SONG, Ziyang, MIAO, Ling, LI, Liangchun, *et al.* A universal strategy to obtain highly redox-active porous carbons for efficient energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, no 7, p. 3717-3725.
- [85] DEVARAPALLI, Rami Reddy, SZUNERITS, Sabine, COFFINIER, Yannick, *et al.* Glucose-derived porous carbon-coated silicon nanowires as efficient electrodes for aqueous micro-supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no 7, p. 4298-4302.
- [86] DUBAL, Deepak P., ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, *et al.* 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-10.
- [87] ORTABOY, Sinem, ALPER, John P., ROSSI, Francesca, *et al.* MnO_x-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no 6, p. 1505-1516.

- [88] VALERO, Anthony, MERY, Adrien, GABORIAU, Dorian, *et al.* One step deposition of PEDOT–PSS on ALD protected silicon nanowires: toward ultrarobust aqueous microsupercapacitors. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 2, no 1, p. 436-447.
- [89] ARADILLA, David, GABORIAU, Dorian, BIDAN, Gérard, *et al.* An innovative 3-D nanoforest heterostructure made of polypyrrole coated silicon nanotrees for new high performance hybrid micro-supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 26, p. 13978-13985.
- [90] STOLLER, Meryl D. et RUOFF, Rodney S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2010, vol. 3, no 9, p. 1294-1301.
- [91] ALPER, John Paul. *Silicon and Silicon Carbide Nanowires: Synthesis, Characterization, Modification, and Application as Micro-Supercapacitor Electrodes*. 2014. Thèse de doctorat. UC Berkeley.
- [92] F. Konstantinou, silicon nanowire array/room temperature ionic liquid technology for high capacitance supercapacitors, Imperial College London: MRes Dissertation, 2016.
- [93] “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” University of Connecticut, 6 October 2015. [Online]. Available: web2.uconn.edu/rusling/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pptx.
- [94] K. Acord, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” 28 July 2016. [Online]. Available: https://eng.libretexts.org/Core/Materials_Science/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy.
- [95] Gamry Instruments, “Testing Electrochemical Capacitors: Part 3 – Electrochemical Impedance Spectroscopy,” 14 March 2012. [Online]. Available: <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Testing-Supercapacitors-Pt3.pdf>.
- [96] Eftekhari, Ali, Mechanism of ultrafast supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 00, 1-3
- [97] PORTET, C., TABERNA, P. L., SIMON, P., *et al.* Modification of Al current collector surface by sol–gel deposit for carbon–carbon supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, no 6, p. 905-912.
- [98] SHAO, Yuanlong, EL-KADY, Maher F., LIN, Cheng-Wei, *et al.* 3D freeze-casting of cellular graphene films for ultrahigh-power-density supercapacitors. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, no 31, p. 6719-6726.
- [99] PAUNOVIC, Milan. Chronopotentiometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1967, vol. 14, no 4, p. 447-474.
- [100] YE, Jian-Shan, LIU, Xiao, CUI, Hui Fang, *et al.* Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, no 3, p. 249-255.
- [101] LEE, Deok Yeon, YOON, Seog Joon, SHRESTHA, Nabeen K., *et al.* Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal–organic-frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 153, p. 163-165.

- [102] HANDA, Norihisa, SUGIMOTO, Toshinori, YAMAGATA, Masaki, *et al.* A neat ionic liquid electrolyte based on FSI anion for electric double layer capacitor. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 185, no 2, p. 1585-1588.
- [103] THISSANDIER, Fleur, GENTILE, Pascal, BROUSSE, Thierry, *et al.* Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 269, p. 740-746.
- [104] THISSANDIER, Fleur, PAUC, Nicolas, BROUSSE, Thierry, *et al.* Micro-ultracapacitors with highly doped silicon nanowires electrodes. *Nanoscale research letters*, 2013, vol. 8, no 1, p. 1-5.
- [105] THISSANDIER, F., GENTILE, P., PAUC, N., *et al.* Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient micro-supercapacitors. *Nano Energy*, 2014, vol. 5, p. 20-27.
- [106] THISSANDIER, F., DUPRÉ, L., GENTILE, P., *et al.* Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 117, p. 159-163.
- [107] BERTON, Nicolas, BRACHET, Mylène, THISSANDIER, Fleur, *et al.* Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 41, p. 31-34.
- [108] CHATTERJEE, Shahana, CARTER, Rachel, OAKES, Landon, *et al.* Electrochemical and corrosion stability of nanostructured silicon by graphene coatings: toward high power porous silicon supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no 20, p. 10893-10902.
- [109] ALPER, John P., WANG, Shuang, ROSSI, Francesca, *et al.* Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors. *Nano letters*, 2014, vol. 14, no 4, p. 1843-1847.
- [110] ALPER, John P., VINCENT, Maxime, CARRARO, Carlo, *et al.* Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, no 16, p. 163901.
- [111] TAO, Bairui, ZHANG, Jian, MIAO, Fengjuan, *et al.* Preparation and electrochemistry of NiO/SiNW nanocomposite electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no 18, p. 5258-5262.
- [112] QIAO, L., SHOUGEE, A., ALBRECHT, T., *et al.* Oxide-coated silicon nanowire array capacitor electrodes in room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 210, p. 32-37.
- [113] DUBAL, Deepak P., ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, *et al.* 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-10.

Chapitre II :

**Nanofils de silicium revêtus avec une
couche de TiO₂ Hydrogénée pour les
microsupercondensateur.**

II.1. Etat de l'art

Récemment, les nanofils de silicium (SiNWs) ont été étudiés en tant qu'électrodes dans les condensateurs électrochimiques (ECs) avec un accent particulier sur leur utilisation comme futurs micro-supercondensateurs sur puce [1-4]. Cependant, l'oxydation rapide de la surface du silicium et la dégradation des NFSis pendant le cycle électrochimique dans les électrolytes aqueux est le principal obstacle à leur large application dans le domaine des ECs et des micro-supercondensateurs. Néanmoins, cette limitation peut être surmontée par la croissance de nanostructures sur la surface des NFSis afin d'augmenter la capacité spécifique sans trop sacrifier la densité de puissance et la stabilité de cyclage des NFSis. Aussi, le revêtement de ces nanofils avec des matériaux organiques et non organiques représente une bonne stratégie pour contourner cet inconvénient. Dans ce contexte, le revêtement de nanofils de silicium avec des matériaux pseudo-capacitifs tels que les oxydes de métaux de transition (NiO, MnO₂, ZnO/Al₂O₃ et TiO₂) n'améliore pas seulement la stabilité mais augmente également la capacité spécifique [5-7].

Le TiO₂, l'un de ces oxydes de métaux de transition, fait l'objet de recherches académiques et technologiques approfondies en raison de ses propriétés spécifiques : non toxique, abondant, peu coûteux et chimiquement stable [8]. Ceci bien que sa capacité est inférieure à celle d'autres matériaux actifs tels que le RuO₂, le NiO ou les nanostructures de polymères conducteurs, il a été largement étudié comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs [9], certains rapports sur la capacité des nanotubes de TiO₂ ont révélé des valeurs significativement élevées (911 μF/cm à 1 mV/s) [10]. On trouve aussi que cette capacité des nanotubes de TiO₂ a été également améliorée par un traitement hydrogéné [11,12].

Des nanofils de silicium revêtus de TiO₂ ont été peu étudiés à notre connaissance. Par exemple, Konstantinou et al ont utilisé trois procédés différents pour revêtir des électrodes de nanofils de silicium avec une couche mince de TiO₂ ; soit avec un traitement au moyen de TiCl₄, le revêtement par immersion ou avec la méthode hydrothermal [13], dans cet article, la capacité surfacique la plus élevée (386 μF/cm²) a été déterminée à partir des courbes de charge et décharge galvanostatique (GCD) pour une densité de courant de $3,7 \times 10^{-5}$ A/cm², dans un liquide ionique [Bmim] [NTf₂].

Il a été démontré aussi que le revêtement par centrifugation de TiO₂ sur des nanofils de silicium (NFSis) a donné une capacité plus élevée de 3,55 mF/cm² pour une densité de courant de 0,1 mA/cm² avec une rétention de modérée de 68,8% après 1000 cycles de charge-décharge galvanostatique [14].

Cependant, les capacités spécifiques des électrodes en TiO₂ sont nettement inférieures à celles obtenues à partir d'autres oxydes métalliques [15-18] en raison de la faible activité électrochimique et de la faible conductivité électrique du TiO₂ [19,20].

Pour améliorer la conductivité électrique et les performances électrochimiques de l'électrode de TiO₂, l'hydrogénation du TiO₂ pourrait remédier à ces limitations en modifiant efficacement les propriétés du matériau. Il a été démontré que les changements structuraux des nanocristaux de TiO₂ permettent d'améliorer considérablement sa capacité de stockage électrochimique et ses propriétés optiques, électroniques, photocatalytiques ainsi que son émission de champ [21].

De plus, la conception et la synthèse d'hétérostructures de type cœur-coquille pour les matériaux d'électrodes ont récemment fait l'objet d'une attention considérable, en particulier l'utilisation des nanofils de silicium comme un cœur dans ce types de structure est de plus en plus demander. Par exemple, la préparation d'une électrode hybride à base de carbone nanostructuré et d'oxyde métallique binaire déposés sur des NFSis permette d'améliorer les caractéristiques électrochimiques en tirant profit des deux mécanismes de stockage de charge (double couche et redox) [22].

Le dépôt de couches atomiques (ALD) est une méthode capable de produire des revêtements conformes sur des substrats de toute taille ou forme avec un contrôle très précis de leurs épaisseurs [23]. Memarz et al. ont démontré que les anodes de batteries au silicium lithium-ion (NFSis) revêtues de TiO₂ par ALD, montraient une amélioration remarquable des performances en termes de capacités par rapport à celles des anodes non revêtues [24].

Récemment, les sulfures de métaux de transition en couches, tels que le disulfure de molybdène (MoS₂), le disulfure de tungstène, le disulfure de vanadium et le sulfure de nickel, ont suscité l'intérêt des chercheurs dans le domaine des matériaux de stockage d'énergie en raison de leur excellente stabilité et de leurs performances électrochimiques supérieures [25,26].

La structure en couches du MoS₂ est similaire à celle du graphène [27], cependant, le MoS₂ a tendance à s'auto-agréger et à se ré-empiler pendant le fonctionnement de l'électrode, ce qui entraîne une mauvaise conductivité et, en fin de compte, une forte dégradation de la capacité spécifique et des performances indésirables en termes de vitesse [27,28]. Par conséquent, le MoS₂ n'est pas approprié pour être appliqué seul dans les matériaux d'électrode.

La construction d'hétérostructures 3D cœur-coquille par incorporation de nanoplaquettes de MoS₂ a été signalée comme une méthode appropriée pour fabriquer des électrodes candidates prometteuses. En effet, les électrodes à hétérostructure cœur-coquille 3D présentent une surface intrinsèque très élevée, ce qui favorise le transport des ions de l'électrolyte et améliore les propriétés électrochimiques [29].

II.2. Introduction

Compte tenu de tout ce qui précède, dans ce chapitre, nous rapportons l'étude électrochimique de nanofils de silicium recouverts de couches de TiO₂ comme matériaux d'électrode pour les ECs. Des couches de TiO₂ de différentes épaisseurs ont été déposées sur des NFSis par la technique ALD sur des NFSis préparés par gravure chimique assistée par un métal (Ag).

Les substrats TiO₂/NFSis ont ensuite été recuits à 400 °C dans une atmosphère d'hydrogène pendant 4h et testés comme matériaux d'électrode pour les microcondensateurs électrochimiques. Les caractéristiques électrochimiques de l'électrode H-TiO₂/ NFSis élaborées ont été évaluées dans une solution électrolytique aqueuse de Na₂SO₄ 1 M et ont révélé que la capacité spécifique était multipliée par six par rapport au TiO₂/ NFSis non recuit et par 20 par rapport à une électrode NFSis de référence dans les mêmes conditions de fonctionnement. Il est important de noter que le H-TiO₂/ NFSis a également montré une grande stabilité sur 30 000 cycles à 0,1 mA/cm² avec une diminution globale de 19 % de la capacité initiale. Le traitement à l'hydrogène a augmenté la densité du groupe hydroxyle et la densité des porteurs sur la surface du TiO₂, améliorant ainsi les propriétés capacitatives du H-TiO₂/ NFSis.

Dans une second partie de ce chapitre, une couche mince de MoS₂ a été déposé avec succès sur les substrats TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis, avec la méthode hydrothermal pour élaborer des électrodes de supercondensateurs d'hétérostructure de : MoS₂@TiO₂/SiNWs et MoS₂@H-TiO₂/NFSis.

La capacité des électrodes fabriquées a été déterminée à partir des courbes de charge-décharge galvanostatique (GCD) et de voltampérométrie cyclique (CV), nous avons trouvé les valeurs suivantes : 4,07 mF/cm² et 25,45 mF/cm² respectivement pour les électrodes MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis. L'amélioration de la capacité peut être attribuée à l'augmentation de la densité des groupes hydroxyles et de la densité des porteurs à la surface du TiO₂ après hydrogénation.

II.3. Partie expérimentale

II.3.1. Réactifs utilisés

Tous les produits chimiques et réactifs utilisés pour les expériences et les analyses étaient de qualité analytique ou supérieure. L'acide sulfurique 96 % (H₂SO₄) de Technic (France), le peroxyde d'hydrogène 30 % (H₂O₂) et l'acide nitrique 65 % (HNO₃) de Carlo Erba, l'acide fluorhydrique 50 % (HF) de BASF ont été utilisés.

Le nitrate d'argent (AgNO₃), le molybdate de sodium (Na₂MoO₄) et la L-cystéine (L-Cys), le sulfate de sodium (Na₂SO₄) utilisés ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

De l'eau ultra-pure (18 MΩ.cm) a été utilisée pour la préparation des solutions et pour toutes les étapes de rinçage. Les plaquettes de silicium ont été achetées auprès de Siltronix-Silicon Technologies (Archamps, France).

II. 3. 2. Préparation des nanofils de silicium (NFSis)

a. Le Substrat

Nous avons utilisé du silicium monocristallin obtenus par le procédé de croissance Czochralski, de type p (dopé au Bore), d'orientation cristallographique (100), de résistivité 0.009–0.01 Ω.cm, d'épaisseur 400 μm et ayant une face polie comme substrat. La formation des nanofils de silicium a été effectuée sur la face polie.

b. Nettoyage des échantillons

Avant chaque utilisation, les substrats de silicium subissent un nettoyage rigoureux, afin d'obtenir un échantillon avec une surface très propre (dégradation des pollutions carbonées éventuelles). Le silicium est préalablement nettoyé dans des bains successifs d'acétone et d'isopropanol sous

ultrasons pendant 10 min puis rincés abondamment à l'eau désionisée. Ensuite, il est plongé dans la solution de piranha (H₂O₂:H₂SO₄ (1:1v/v)) pendant 20 min à température ambiante afin d'éliminer toute trace organique puis abondamment rincé à l'eau désionisée et séché sous un flux d'azote sec.

c. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape

Nous avons synthétisé des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal (argent) en utilisant le mélange HF/AgNO₃.

En se basant sur les travaux réalisés auparavant dans le laboratoire IEMN, nous avons adopté le protocole de gravure chimique en une seule étape [30, 31]. Les nanofils de silicium obtenus par ce protocole ont déjà été utilisés pour diverses applications, notamment l'analyse des biomolécules par spectrométrie de masse [32,33], la dégradation des polluants [31] et les dispositifs de laboratoire sur puce [34, 35].

La gravure chimique en une seule étape (Voir figure II-1) consiste tout simplement à immerger le substrat de silicium nettoyé dans une solution 5M HF- 35mM AgNO₃-H₂O pendant 30 min à 55°C suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et d'un séchage à l'azote sec.

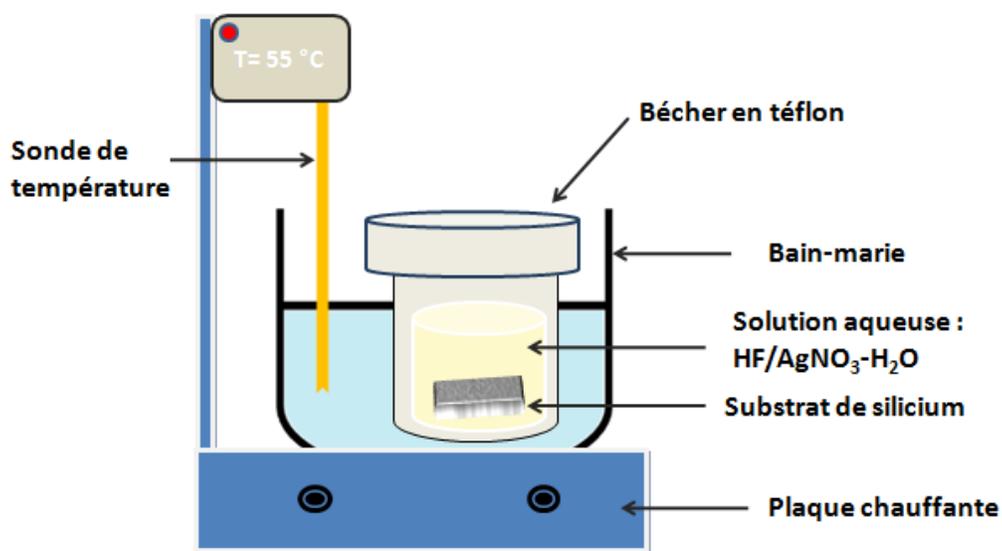


Figure II. 1: Dispositif expérimental permettant la formation des nanofils de silicium par gravure chimique.

Le dispositif expérimental qui permet d'élaborer des nanofils de silicium est très simple. Il est formé essentiellement d'un béccher en polypropylène (inaltérable par le HF) et rempli de la solution d'attaque, d'une plaque chauffante et une sonde associée pour ajuster la température (Figure II.1). La gravure du silicium doit être effectuée sous une hotte bien ventilée et l'HF doit être manipulé avec d'importantes précautions.

La réaction se termine en retirant l'échantillon de la solution d'attaque et en le plongeant dans l'eau dé-ionisée. Afin d'enlever totalement l'argent déposé sur la surface après la réaction, l'échantillon est directement immergé dans une solution concentrée d'acide nitrique pendant quelques minutes à température ambiante. Puis l'échantillon est ré-immersé encore une deuxième fois dans un autre bain d'acide nitrique concentré pendant 10 min suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée et d'un séchage à l'azote.

II. 3. 3. Dépôt des matériaux par ALD

a. Dépôt de couche atomique (ALD)

Afin que les matériaux déposés épousent parfaitement la forme de la surface avec une épaisseur uniforme, nous avons effectué des dépôts par couches atomiques (Atomic Layer Deposition (ALD) en anglais). Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par l'injection séquentielle des précurseurs, chaque injection étant entrecoupée d'une injection d'un gaz neutre afin de purger la chambre réactionnelle avant l'introduction du précurseur suivant. Cette purge est nécessaire afin d'éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physisorbées ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée. Cette technique, qui est une méthode de dépôt par voie chimique en phase gazeuse, est capable de produire des films minces d'un matériau avec des épaisseurs variantes de 10 à 2000 Å. Ces épaisseurs sont contrôlées par le nombre de cycles. De ce fait, on obtient un mécanisme de saturation autolimitant qui présente plusieurs avantages tels que :

- un contrôle simple et très précis de l'épaisseur de la couche déposée.
- une excellente uniformité.
- une très bonne conformité.

- un très bon recouvrement de surface sur des substrats de large dimension [36-38].

Plusieurs variétés de matériaux peuvent être déposées par cette technique, tels que : Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnS, CaF₂, TiC, etc [39, 40]. L'ALD permet la production des couches minces avec une excellente uniformité et un excellent recouvrement sur différents objets unidimensionnels comme les nanofils de silicium (NFSis). Parmi les matériaux qui peuvent être déposés par cette technique, on a choisi de déposer le dioxyde de titane qui est un semi-conducteur non toxique, biocompatible et n'est pas coûteux [41].

b. Dépôt de TiO₂ sur les nanofils de silicium par ALD

Dans notre travail, le TiO₂ a été déposé sur les nanofils de silicium (TiO₂ /NFSis) à partir de TiCl₄ en tant que source de titane et vapeur d'H₂O en tant que source d'oxygène (Figure II-2). Le gaz d'azote a été utilisé comme gaz de purge et la température et la pression de la chambre étaient respectivement de 260°C et 2,8 mbars. La durée des impulsions de TiCl₄ et de H₂O était de 250 ms pour les deux précurseurs séparés par 2 s de purge de N₂. Plusieurs épaisseurs de TiO₂ ont été déposées : 5, 10, 20 et 30 nm en contrôlant le nombre de cycles.



Figure II-2: Equipement de déposition ALD "Atomic Layer Deposition" de type R200 (Picosun).

II.3.4. Processus d'hydrogénation

Les capacités spécifiques du TiO₂ sont entre 100 μF/cm² et 911 μF/cm² [42-45] qui sont nettement inférieures à celles obtenues à partir d'autres oxydes métalliques tels que le MnO₂ et le RuO₂. La faible valeur de la capacité spécifique du TiO₂ a été attribuée à sa faible activité électrochimique et à sa faible conductivité électrique [46,47].

Il a été montré que l'hydrogénation permettrait de remédier à ces limitations et ainsi améliorer la capacité spécifique et la stabilité des matériaux en TiO₂. Une récente étude a montré que les densités de donneurs des nanostructures de TiO₂ sont considérablement améliorées par l'introduction contrôlée d'états de vacance de l'oxygène (sites Ti³⁺) via un traitement thermique dans l'atmosphère d'hydrogène [48].

De plus, il est attendu que les groupes hydroxyles s'introduits à la surface du TiO₂ pendant l'hydrogénation, ce qui pourrait modifier l'activité électrochimique du TiO₂ et donc augmenter sa pseudo-capacité, comme on l'a observé dans d'autres matériaux d'électrode [49-51].

Dans notre étude, l'échantillon de TiO₂/NFSis a été recuit dans une atmosphère d'hydrogène (dénnoté comme : H-TiO₂/NFSis) et l'autre à l'air libre (dénnoté comme : air-TiO₂/NFSis) tous deux à 400°C pendant 4h.

Le temps d'hydrogénation à la température maximale a été de 4 h. Le flux d'hydrogène a commencé de circuler 30 min avant la programmation du cycle thermique et a continué jusqu'à ce que l'échantillon ait été refroidi à la température ambiante. La durée totale de l'écoulement d'hydrogène est d'environ 10 h.

II.3.5. Dépôt de couche de MoS₂ sur les TiO₂ /NFSis par voie hydrothermal

Les nanofeuillets de disulfure de molybdène sont déposés par voie hydrothermale. Le dispositif utilisé est un réacteur (autoclave PARR model 4748) fabriqué par la société PARR instrument. Ce dispositif est simple, il est formé d'acier inoxydable muni d'un conteneur en téflon, dont le taux de remplissage et la température de la solution sont limités (Figure II-3).

Pour la synthèse de nanofeuilles de disulfure de molybdène, 0,0175 g de molybdate de sodium (Na₂MoO₄) et 0,035 g de L-cystéine (C₃H₇NO₂S) ont été utilisés respectivement comme sources de Molybdène et source de soufre. L'ensemble a été mélangé dans 25 ml d'eau dé-ionisée (DI) à

température ambiante. Après avoir ajouté quelques gouttes de HCl (0.1M) au mélange pour l'acidifier, il a été mis dans un bain à ultrasons pendant au moins 10 min pour obtenir une solution homogène verte. A la fin, la solution a été transférée dans un autoclave de capacité 50 ml et chauffée à 200 °C dans un four électrique pendant 9 h.

Notre substrat a été maintenu horizontalement au fond de l'autoclave avec la face de croissance vers le haut. La température maximale qui peut être atteinte est de 250°C et la pression maximale est de l'ordre de 131 bar. La durée de la réaction a été variée de 6 à 24 h tandis que la température de 180°C à 200°C. Une fois la durée de réaction a été atteinte, l'autoclave a été retiré du four et le mélange a été laissé à l'air libre pour refroidissement jusqu'à la température ambiante. L'échantillon a été ensuite soigneusement lavé plusieurs fois et rincé dans un bain à ultrasons pendant plusieurs minutes avec de l'eau dé-ionisée. Enfin, l'échantillon a été séché à 60 °C pendant 12 h dans une étuve.

Aussi la poudre noire dans l'autoclave a été récupérée par centrifugation à 4 500 tr/min pendant 20 min à 20°C. Puis, elle a été lavée plusieurs fois à l'eau déionisée et séchée dans l'étuve à 40 °C pendant 24 h puis analysée avec un microscope électronique à balayage ULTRA 55 (Zeiss).

Le dispositif que l'on a utilisé est hermétique. La figure II. 3 présente une photographie et schéma du réacteur utilisé ainsi que ces principaux composants. Il est important de noter que l'ordre de l'emplacement des disques est si important. En effet, il faut placer le disque de corrosion (plus mince) puis le disque de rupture (plus épais) avant la fermeture de l'autoclave. Ce dispositif a été adopté pour la suite de toutes nos études, car il nous permet d'obtenir non seulement une bonne stabilité et homogénéité des nanofils mais aussi une meilleure reproductibilité.

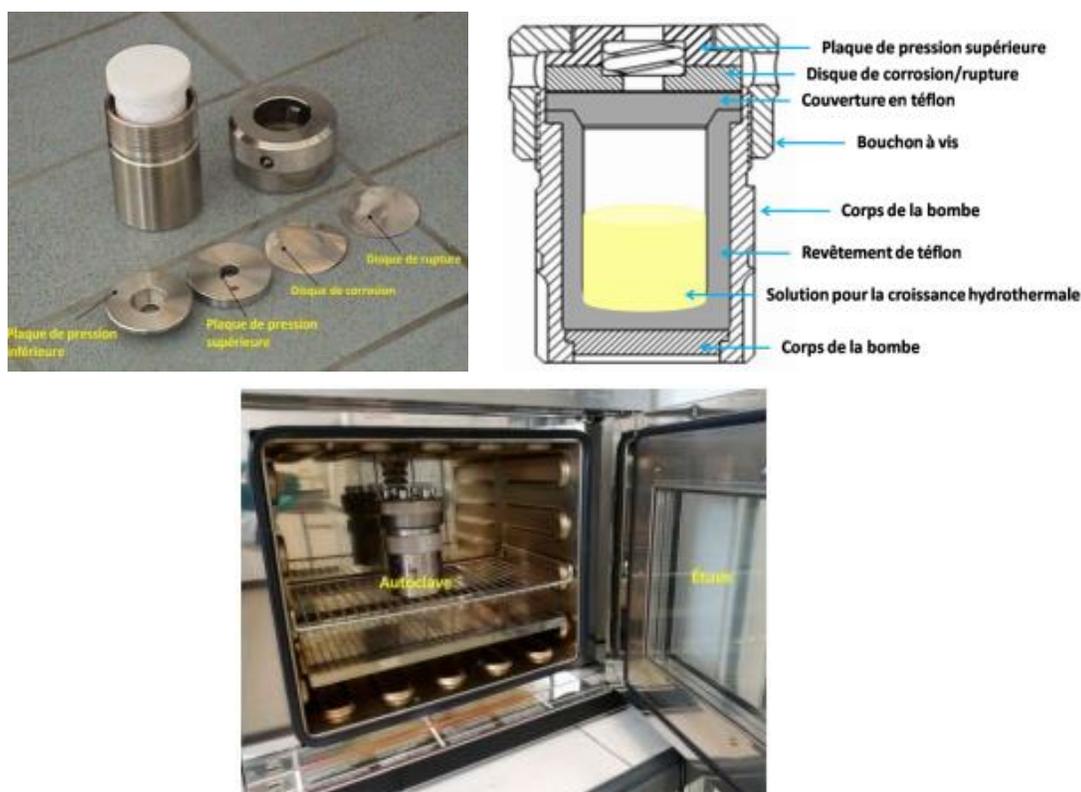


Figure II. 3: Photographie et schéma du réacteur hydrothermal ainsi que ces principaux composants utilisé (a), photographie de l'étuve dans laquelle l'autoclave est introduit (b).

II.4. Caractérisation des électrodes élaborées

II.3.1. Analyse morphologique

La figure II.4 illustre les images MEB de nanofils de silicium, obtenues par gravure chimique de plaquettes de silicium de type p dans une solution aqueuse HF/AgNO₃ à 55°C pendant 30 min.

L'image MEB en plan de la figure II.4a montre que les sommets des nanofils forment des bouquets en raison d'une gravure inhomogène induite par une distribution aléatoire des particules d'Ag ou à l'attraction de van der Waals entre les nanofils lors du séchage [52]. Les observations en coupe transversale (Fig II.4b), révèlent qu'une grande quantité de nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus [53]. Aussi de cette figure on peut mesurer la longueur des nanofils de silicium élaborés qui est environ 4µm.

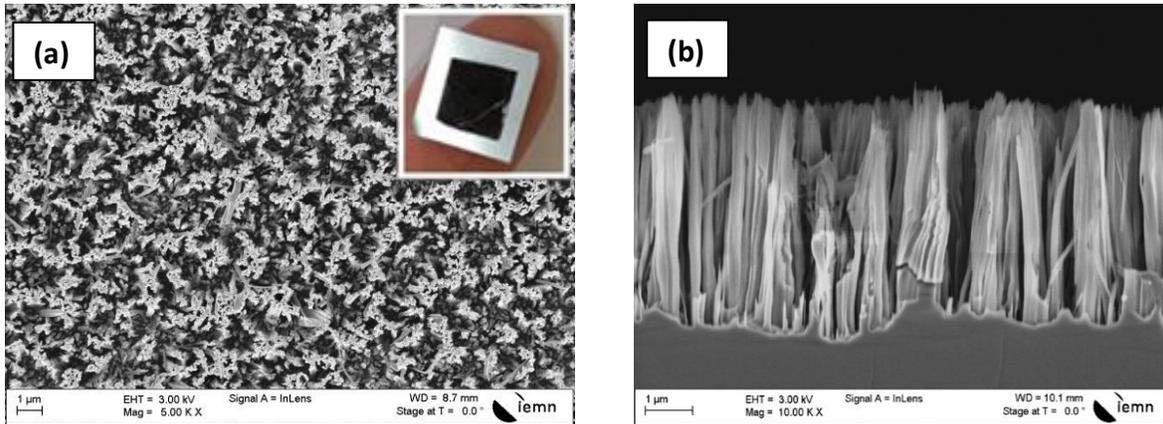


Figure II.4 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, dans une solution de 5 M HF- 0.035 M AgNO₃ : (a) vue en plan de dessus ; insert Image photographique d'un silicium texturé, (b) vue en coupe.

Avec la méthode ALD, les nanofils de silicium ont été revêtus d'une couche de TiO₂ avec différentes épaisseurs de 10, 20 et 30 nm qui sont présentés dans la figure II. 5. Comme le montre la figure II.5, les nanofils deviennent plus brillants après le revêtement avec le TiO₂ indiquant que le dépôt a eu lieu. En plus, le diamètre des nanofils a augmenté comme on peut le constater en comparant les figures II.4(a) et II.5(a).

La figure II.5c montre que la partie supérieure de quelques nanofils se casse lorsqu'une couche de 30 nm de TiO₂ a été déposée. Possible que ce cassement aura lieu durant la phase de refroidissement en raison de la différence de coefficient de dilatation des nanofils de silicium et de la couche de TiO₂ qui génère des contraintes. Ces dernières deviennent plus intenses au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche de TiO₂ augmente.

Sur la figure II.5d, présente une vue MEB pour un échantillon de nanofils de silicium revêtus d'environ 60nm de TiO₂ obtenus après un mauvais contrôle d'épaisseur lors du dépôt.

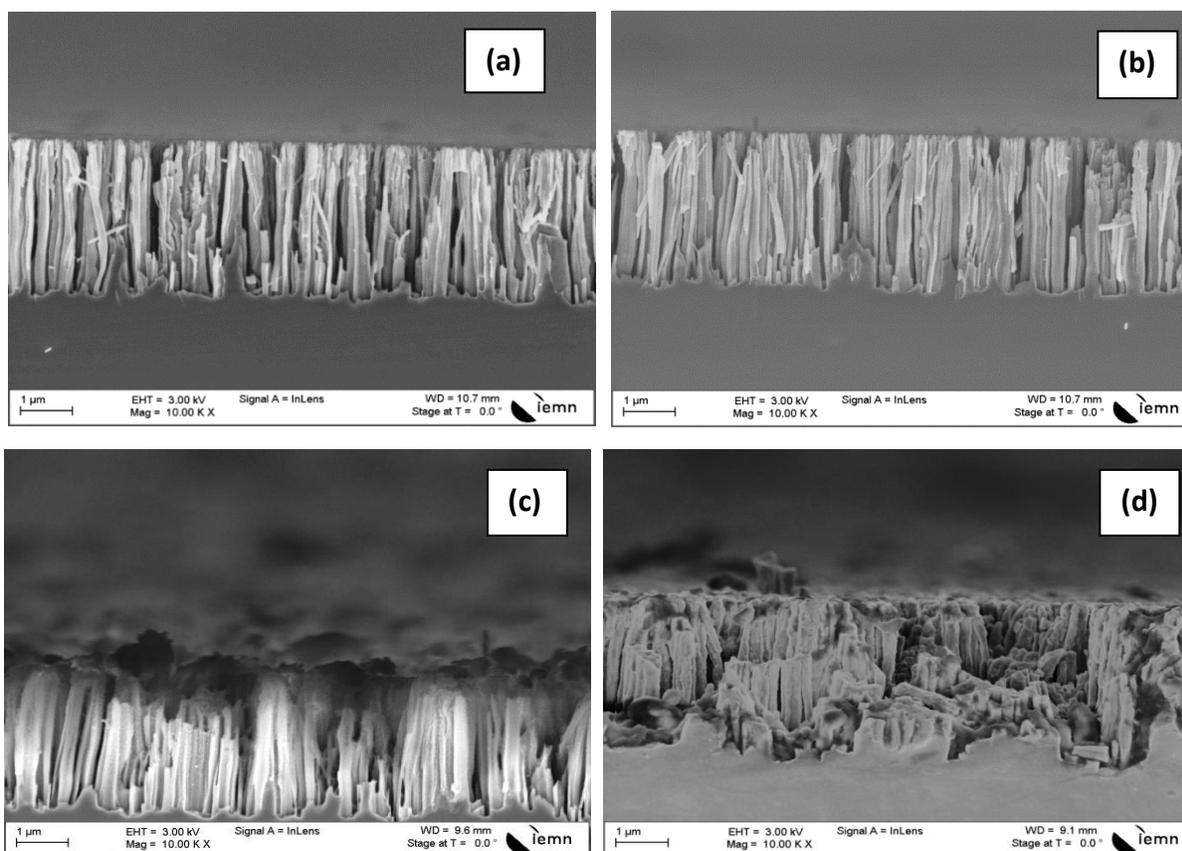


Figure II.5 : Images MEB en coupe transversale des NFSis revêtus de 10 (a) ,20 (b), 30 nm(c) et de 60 nm (d) d'épaisseur de film de TiO₂.

La figure II.6 présente des nanofils de silicium recouverts d'une couche mince TiO₂ de 20 nm d'épaisseur. Les images (b et d) en fort grossissement montrent que cette couche de TiO₂ est déposée d'une façon uniforme et conforme sur les nanofils de silicium.

Une épaisseur de 20 nm de TiO₂ s'est avérée optimale pour obtenir une capacité spécifique élevée et une durée de vie de cycle élevée ainsi une bonne stabilité de la couche déposée par la méthode hydrothermale, comme nous le verrons plus tard.

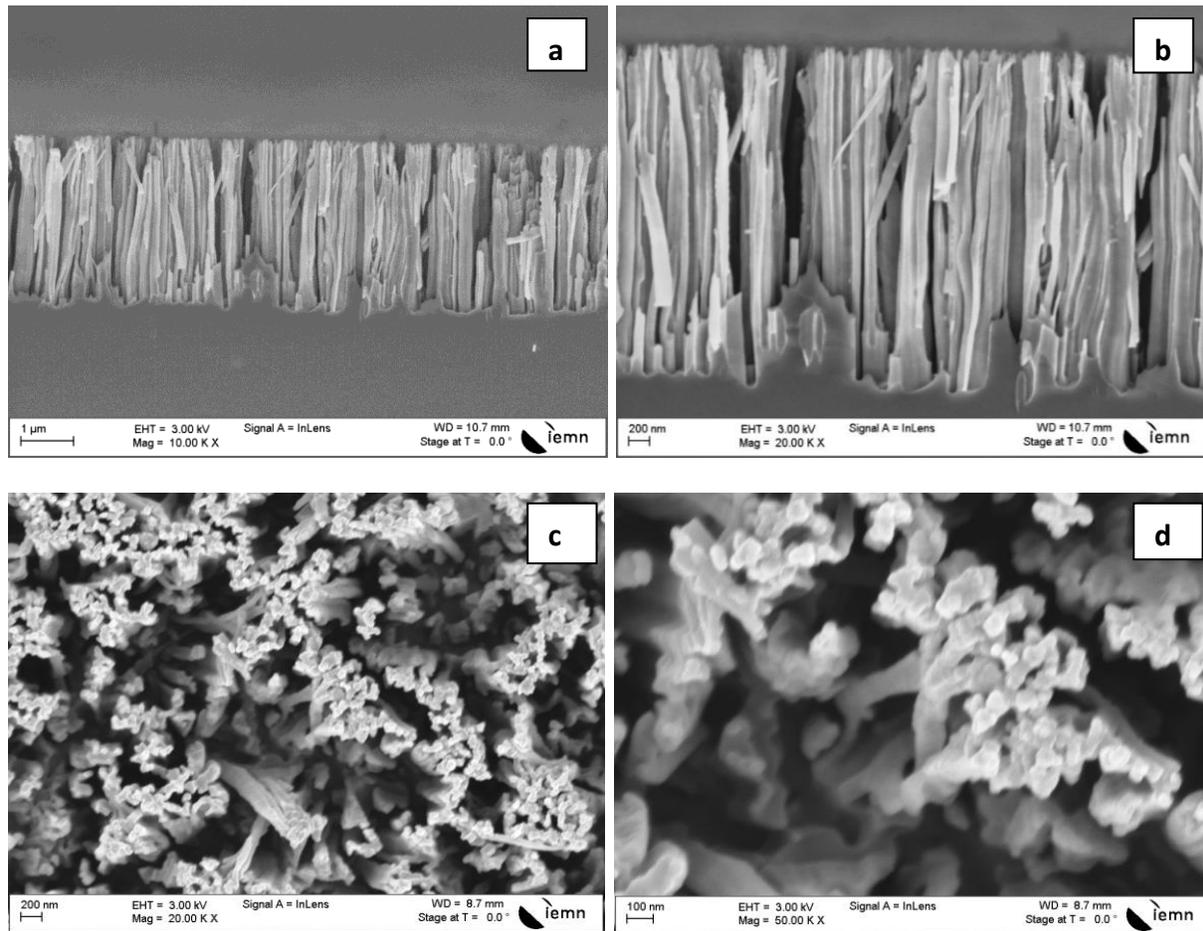


Figure II.6 : Images MEB en coupe transversale (a et b) et en plan (c et d) des NFSis revêtus de 20 nm de TiO₂ à différent grossissements.

Les éléments tels que l'oxygène, le titane et le silicium ont été détectés par la technique EDX lors de l'analyse de l'échantillon de nanofils de silicium revêtus d'une couche de TiO₂ (TiO₂/NFSis) d'épaisseur 20nm comme le montre la figure II.7.

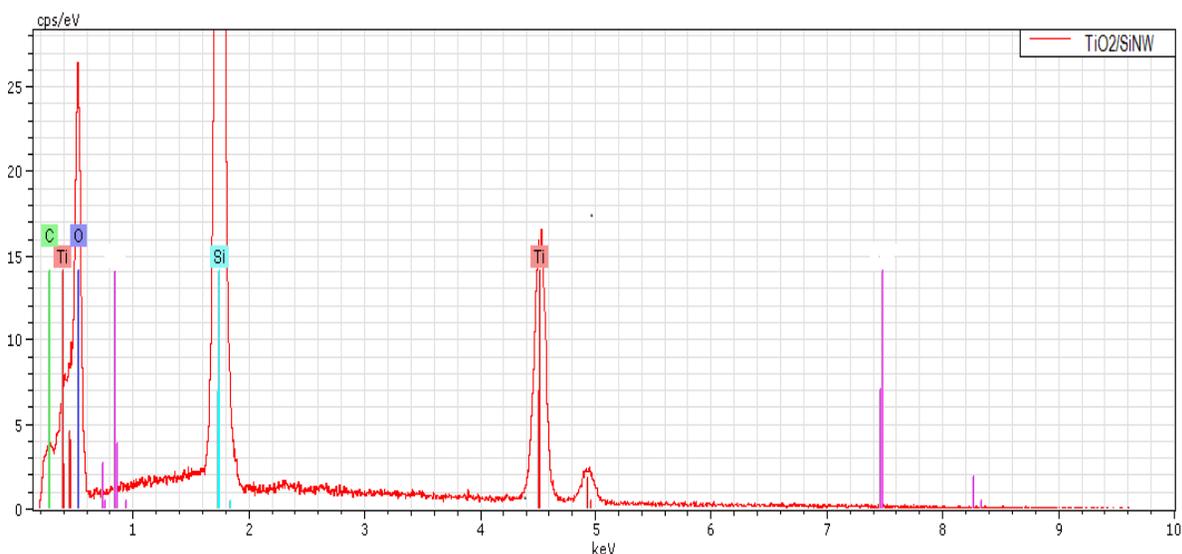


Figure II.7 : Spectre d'analyse EDX de l'échantillon de nanofils revêtus d'une couche TiO₂ (TiO₂/NFSis) d'épaisseur 20nm.

II.4.2. Diffraction de rayons X (XRD)

Pour voir s'il y a un changement dans la phase cristalline du TiO₂ après l'hydrogénation thermique, les échantillons TiO₂/NFSis et H-TiO₂/ NFSis (400°C) ont été analysés par la technique de diffraction des rayons X (DRX).

La figure II.8 montre les deux diffractogrammes des deux échantillons correspondants, qui présentent les mêmes pics aux angles de diffraction 2θ de 25.3°, 37.84°, 48.07°, 53.95° et 55.10° correspondants respectivement aux plans de diffraction du TiO₂ (101), (044), (200), (105) et (211). Cela indique que la phase TiO₂ déposée est de l'anatase (JCPDF n° 21-1272) et que l'hydrogénation thermique n'a entraîné aucune modification dans la structure cristalline du TiO₂ [9,54]. On note aussi la présence d'un pic à 33° dû à la contamination de la moitié lambda du plan (400) du substrat de silicium.

En plus d'une légère diminution de l'intensité du pic du TiO₂ après hydrogénation à haute température, une petite augmentation de la largeur totale au maximum (FWHM) a été observée, ce qui pourrait être attribué à une augmentation par insertion de la densité des défauts dans la structure du TiO₂, conformément à la référence [54].

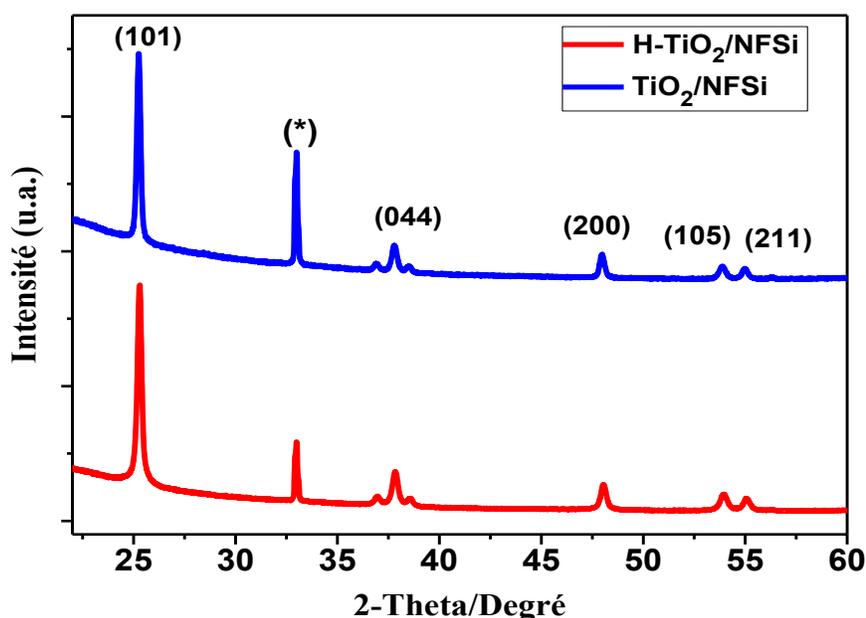


Figure II.8 : Diffractogrammes des échantillons de TiO₂/ NFSis (en bleu) et de H-TiO₂/ NFSis (en rouge).

II.4.3. Analyse par spectroscopie Raman

Pour étudier plus en détail tout changement susceptible d'avoir lieu dans de structure cristalline après l'hydrogénation thermique, les échantillons de TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis ont été caractérisés par la spectroscopie Raman. La figure II.9 montre les spectres des deux échantillons, lesquels présentent deux pics Raman à 397 cm⁻¹ (B1g) et à 640 cm⁻¹ (eg), caractéristiques de la structure TiO₂ anatase. Cela signifie que la phase anatase est conservée après le traitement d'hydrogénation. Ceci est en accord avec les résultats de la DRX.

Les pics Raman de l'échantillon d'H-TiO₂ sont décalés négativement et s'élargissent par rapport à ceux de TiO₂/NFSis comme on peut le voir, ce qui suggère une augmentation de la quantité des lacunes d'oxygène [10,55]. Le pic à 520cm⁻¹(*) est attribué au substrat de silicium, sa forte intensité dominé le pic attendu à 515cm⁻¹(eg), un autre pic caractéristique du TiO₂ anatase qui n'était pas visible [56].

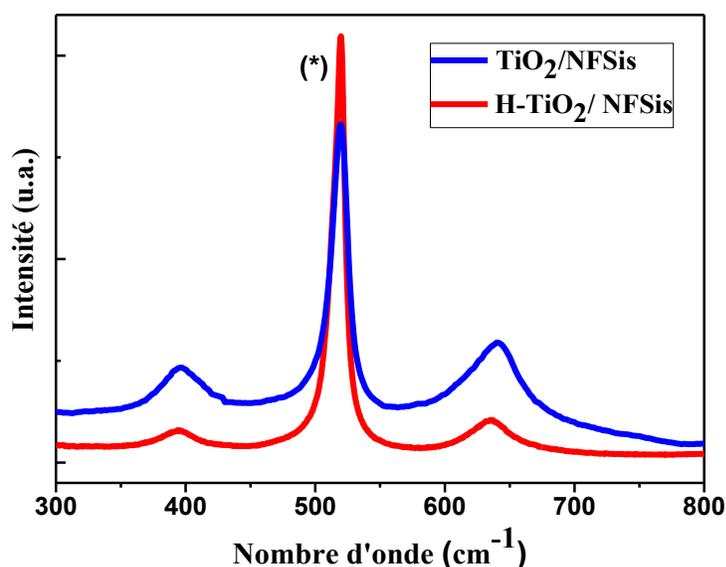


Figure II.9 : Spectres Raman des échantillons de TiO₂/NFSis (bleu) et d'H-TiO₂/NFSis (rouge).

II.4.4. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)

Une analyse par spectroscopie des photoélectrons à rayon X (XPS) a été effectuée, afin d'évaluer la composition chimique et le changement de l'environnement chimique des différents éléments présents à la surface après le processus d'hydrogénation.

La figure II.10 présente des spectres XPS globales dans un large domaine d'énergie de liaison des surfaces TiO₂/NFSis et d'H-TiO₂/NFSis.

Les spectres XPS recueillis à partir de TiO₂/ NFSis(bleu) et de H-TiO₂ /NFSis (rouge) sont très similaires. En plus des pics de Ti et O attendus pour le TiO₂, des pics de carbone ont été observés pour les deux échantillons, qui peuvent être attribués à une contamination de la surface lors de la préparation de l'échantillon ou de sa manipulation. Cela prouve que l'hydrogénation thermique à 400°C est un processus propre qui n'introduit pas d'impuretés dans la structure cristalline du TiO₂ et plus important encore, que la surface de l'H-TiO₂ n'est pas dopée avec d'autres éléments.

Figure II.11 montre que leurs spectres XPS de haute résolution de Ti 2p sont identiques avec des pics de Ti 2p_{3/2} et 2p_{1/2} centrés respectivement aux énergies de liaison de 458,5 et 464,4 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs typiques du TiO₂ [57-60].

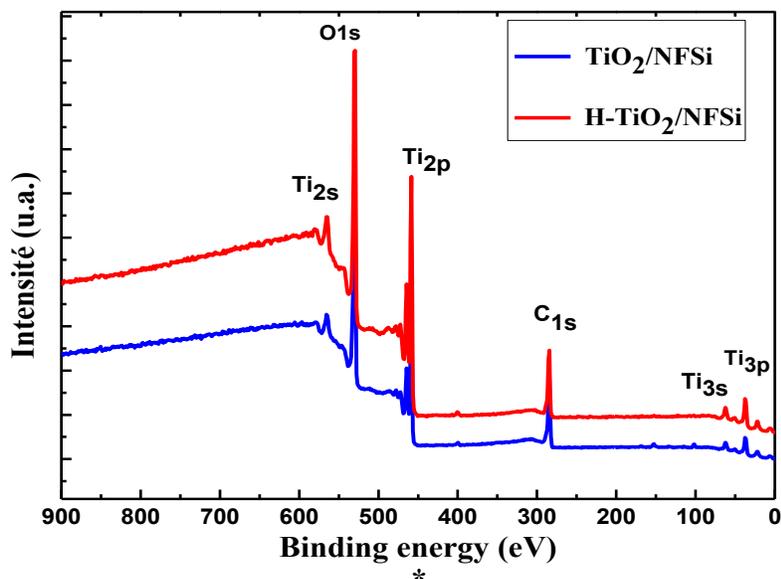


Figure II.10: Spectre XPS de survol dans la gamme 0-800 eV des surfaces de TiO₂/NFSis (en bleu) et de H-TiO₂/NFSis (rouge).

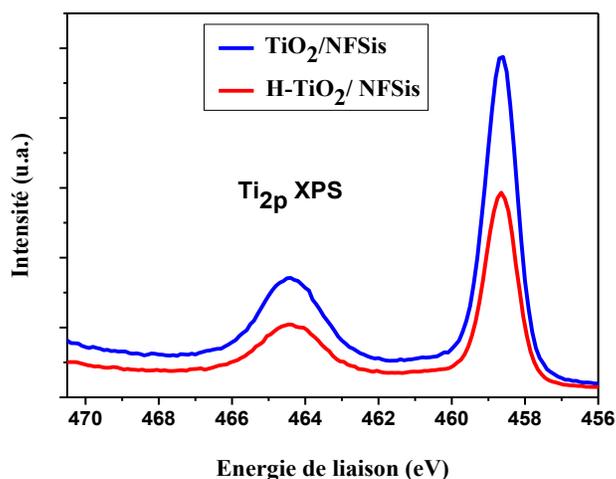


Figure II.11 : Spectres XPS à haute résolution de Ti_{2p} des surfaces TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis.

Les figures II.12a et b représentent les tracés O1s de TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis. Les deux spectres peuvent être déconvolués avec deux bandes à environ 530 eV (espèces Ti-O-Ti) et 531 eV (groupes -OH). L'intensité du pic -OH dans le spectre XPS de O1s a augmenté après le traitement d'hydrogénation, ce qui indique que la surface de TiO₂ a généré plus de groupes hydroxyle de surface. Par contre, le pic de l'O reste le même, ce qui signifie que la structure du TiO₂ n'a pas été modifiée en surface [58, 59].

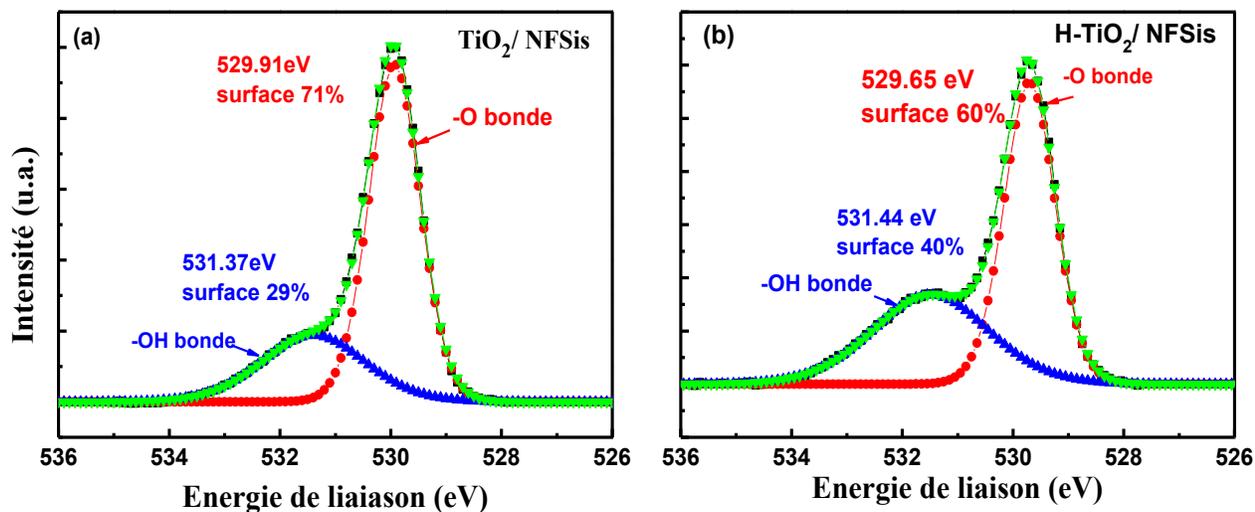


Figure II.12 : Spectres XPS de haute résolution de l'élément O1s de la surface des échantillons :
(a) TiO₂/NFSis et (b) H-TiO₂ /NFSis.

Ces résultats sont en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature, ce qui suggère que l'hydrogène réagit avec l'oxygène dans le TiO₂, ce qui entraîne la formation de défauts dans la structure [60].

Les spectres de la bande de valence (BV) ont été mesurés pour étudier l'effet du traitement d'hydrogénation sur la structure de la bande électronique du TiO₂ ; la position de la BV des échantillons TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSi ont été déduite des spectres XPS, comme le montre la figure II.13.

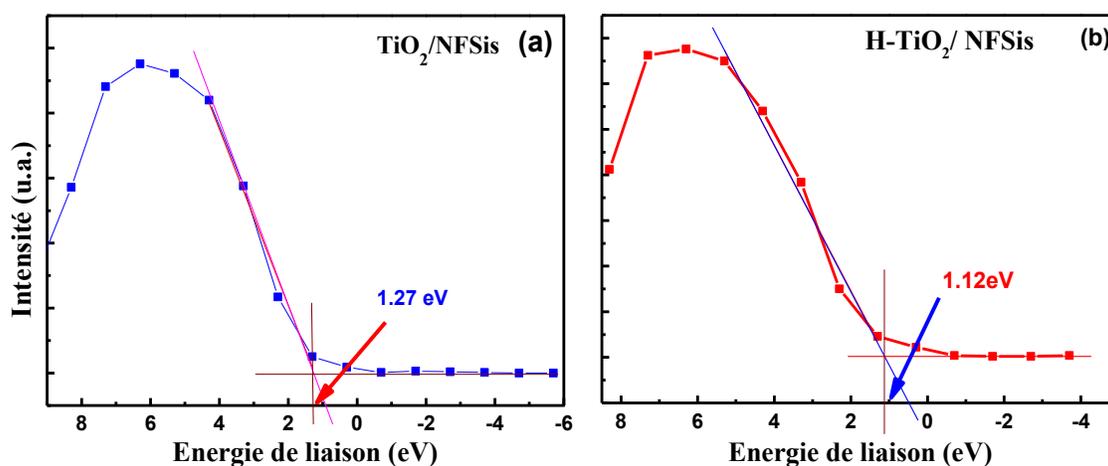


Figure II.13 : Spectres XPS de la bande de valence des échantillons : (a) TiO₂/NFSis et (b) H-TiO₂/NFSis.

La comparaison entre la Figure II.13a et la Figure II.13b révèle un décalage vers le bleu du bord VB de 1,27 à 1,12 eV après le traitement d'hydrogénation, conformément à la littérature [57,64] ; ceci pourrait être lié à la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène sur la surface du TiO₂, conformément aux résultats XPS cités ci-dessus.

II.4.5. La bande d'énergie optique

La largeur de la bande interdite optique a également été calculée en utilisant la méthode Kubelka-Munk [K-M ou F(R)] [65]. L'énergie de la bande interdite de l'échantillon est déterminée par

$$l'équation suivante : F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II. 1})$$

Où R est la réflectance et F(R) laquelle est proportionnelle au coefficient d'extinction (α).

Dans ce travail, $[F(R)*h\nu]^n$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) des échantillons de TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis a été tracé, où h est la constante de Planck ($4,1357 \times 10^{-15}$ eV s), ν est la fréquence lumineuse, et n est un coefficient associé à la transition électronique (2 pour les transitions directes autorisées et 1/2 pour les transitions indirectes autorisées). En prolongeant la ligne tangentielle du gradient au-delà de l'axe des x, le point d'intersection de la ligne avec l'axe des x est l'énergie de la bande interdite estimée de l'échantillon [64]. Ces valeurs sont en accord avec les caractérisations précédentes.

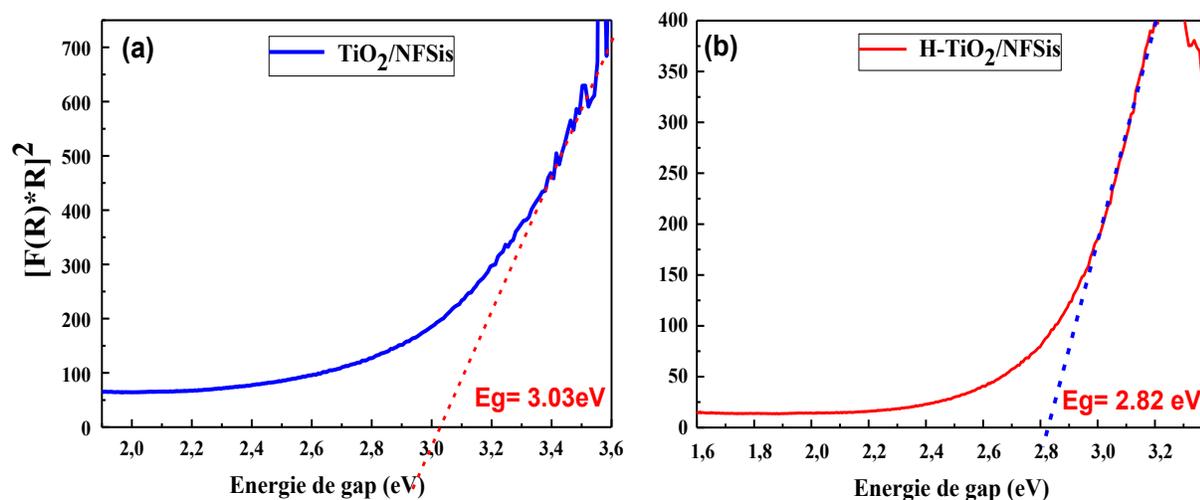


Figure II.14: Tracés Kubelka-Munk (a) TiO₂/NFSis et (b) H-TiO₂/NFSis.

Les valeurs déterminées de l'énergie de la bande interdite à partir des spectres de réflectance diffuse ont révélé que la bande interdite était décalée vers le bleu de 3,03 eV à 2,82 eV lorsque l'échantillon TiO₂/ NFSis était hydrogéné (Fig. II.14). Un décalage comparable a été trouvé après l'hydrogénation du TiO₂ dans les articles [65-66] et a été attribué à la présence en plus de groupes hydroxyles sur la surface hydrogénée.

II.4.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

a. Image MET du dioxyde de titane déposé sur les nanofils de Silicium

Après un dépôt de TiO₂ par ALD sur les nanofils, ces derniers sont détachés du substrat et déposés sur la grille MET. Comme le montre la figure II.15 un bouquet de nanofils de silicium qui possède une structure poreuse enrobée d'une couche de TiO₂.

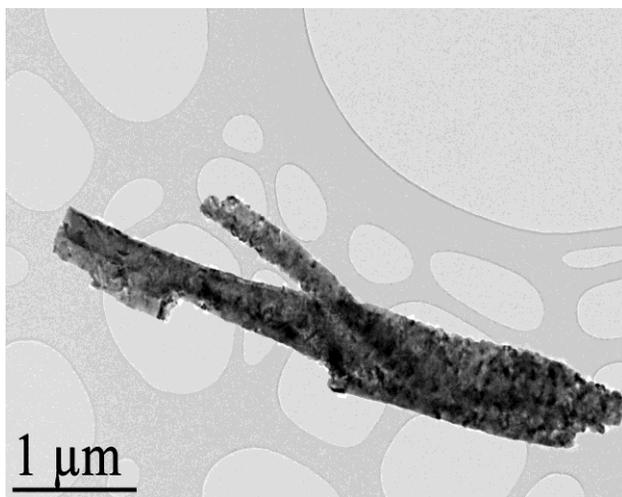


Figure II. 15: Images Microscopie Électronique en Transmission d'un bouquet de fils de TiO₂/NFSis

Sur la figure II-16a, on peut voir une image MET d'un nanofil de silicium individuel, uniformément recouvert d'une fine couche de TiO₂ après l'hydrogénation.

Comme le montre la figure II-16c, le rectangle rouge en pointillé est un zoom de la région délimitée par un rectangle noire de l'image (b). L'espacement entre les plans atomiques adjacents est d'environ 3,5 Å, ce qui correspond au plan (101) de l'anatase TiO₂ en accord avec les résultats de la référence [67] et en confirmant la phase trouvée avec la technique DRX.

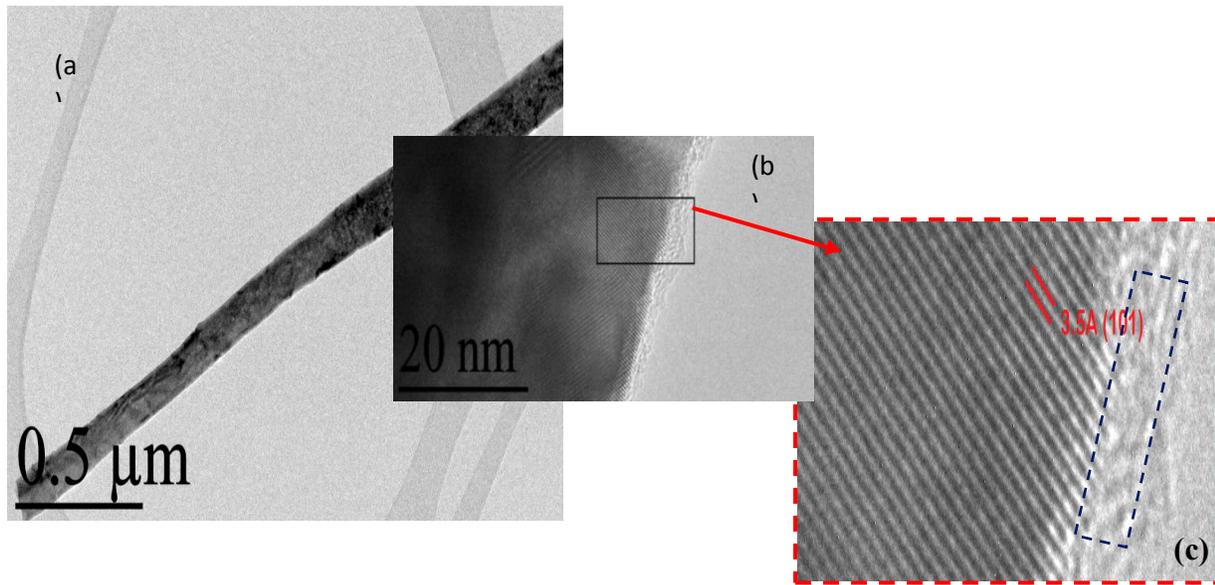


Figure II.16 : (a) Microscopie électronique à transmission par balayage (METB) d'un seul nanofil de l'échantillon H-TiO₂/NFSis à basse (b) et à haute résolution (c).

Aussi, la Figure II.16c révèle également l'existence d'une couche de phase amorphe près de la surface cristalline, cette observation est cohérente avec les études précédentes sur le TiO₂ hydrogéné [66,68].

En outre, pour valider la présence de TiO₂ autour des nanofils de silicium, les cartographies EDX (energy dispersive X-Ray) en mode METB (ou STEM pour scanning transmission electron microscopy en anglais) ont été réalisées. Les éléments de Si, Ti et O ont été détectés, comme le montre la figure II.17. Les concentrations sont très proches de ceux de TiO₂ (27% Ti-70% O).

En effet, cette figure, illustre la composition chimique d'un nanofil revêtu d'une couche de TiO₂. On distingue très bien le corps du nanofil du silicium (image jaune).

Par ailleurs, on observe une répartition homogène d'atomes d'oxygène et de titane tout au long du nanofil étudié.

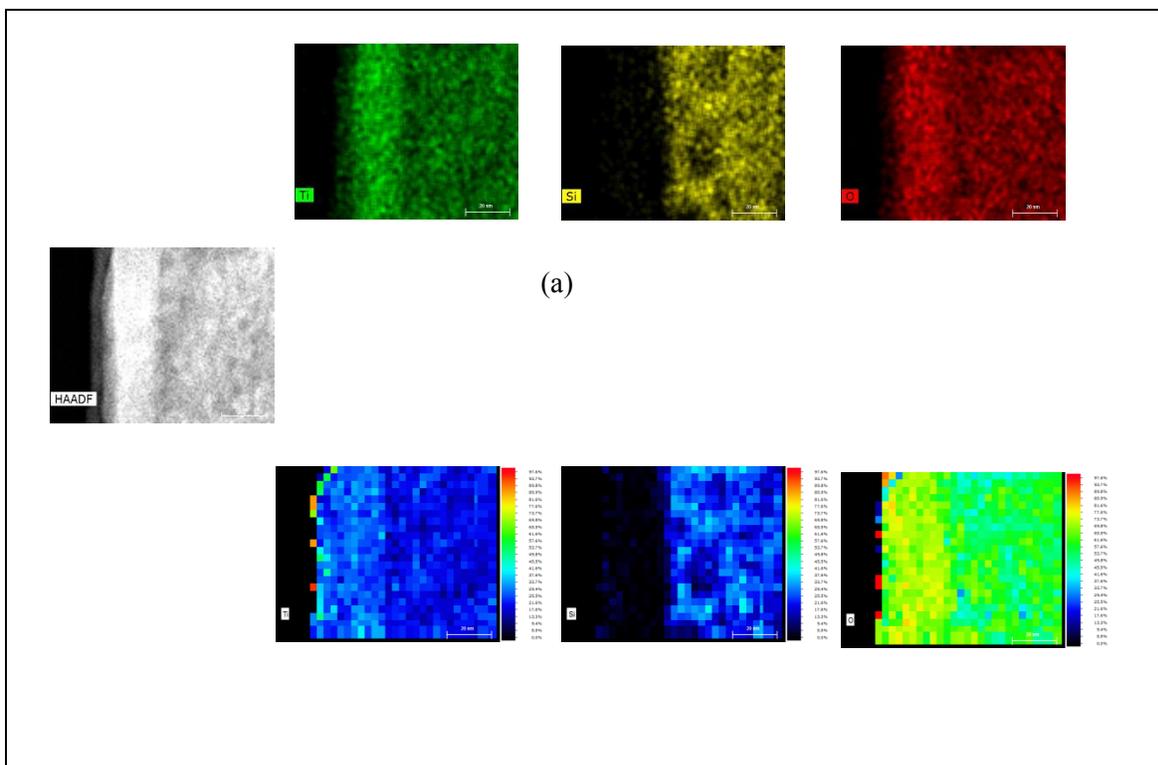


Figure II.17 : Cartographie élémentaire EDX correspondante aux éléments Ti, Si et O de la zone montré à gauche de la figure de la couche de TiO₂ de 20 nm.

b. Spectre EELS de la surface extrême (moins de 3nm)

La Figure II.18 représente un STEM et les tracés correspondants de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) enregistrés à la surface du TiO₂/NFSis hydrogéné ; des changements évidents de forme et de position, se déplaçant vers des énergies plus basses, ont été observés par rapport à l'EELS acquis dans le TiO₂ massif (vers l'intérieur) de la figure II.18c. Ceci indique que la coquille de surface autour du TiO₂ comprend des espèces hydroxylées attribuées à la diffusion d'atomes d'Hydrogène dans le TiO₂ anatase [66] ; ceci n'a pas été mis en évidence sur la surface du TiO₂/NFSis non hydrogéné de la Figure II.19 où les spectres EELS sont les mêmes dans la coquille (Fig. II.19 b) et dans la masse (Fig. II.19 c).

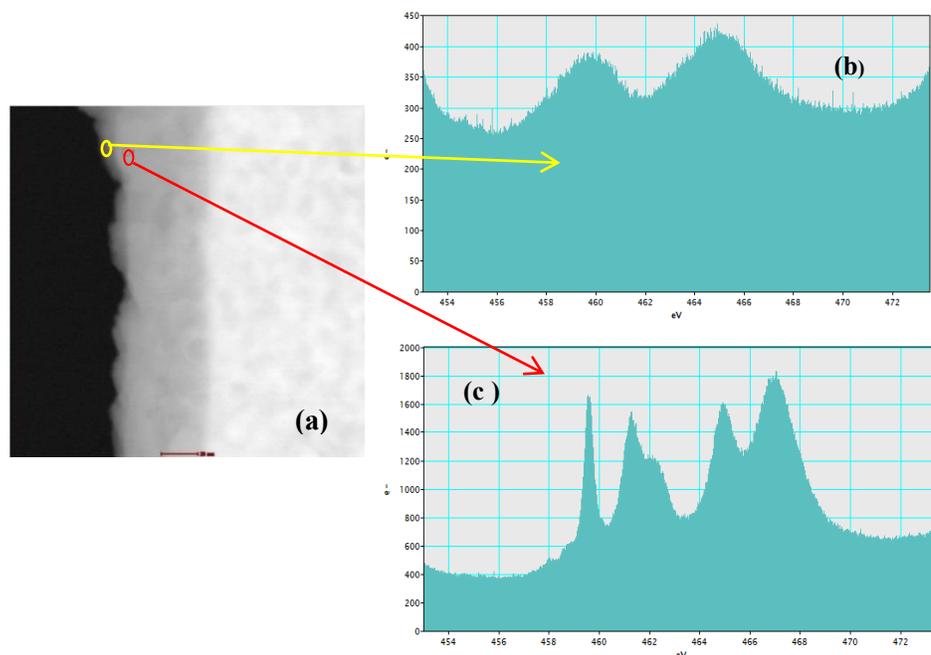


Figure II.18 : (a) Image STEM-HAADF de la surface d'un nanofil de l'échantillon de TiO₂/NFSis hydrogéné : (b) spectre EELS de la surface extrême (moins de 3nm), (c) spectres EELS à 15nm de la surface de TiO₂

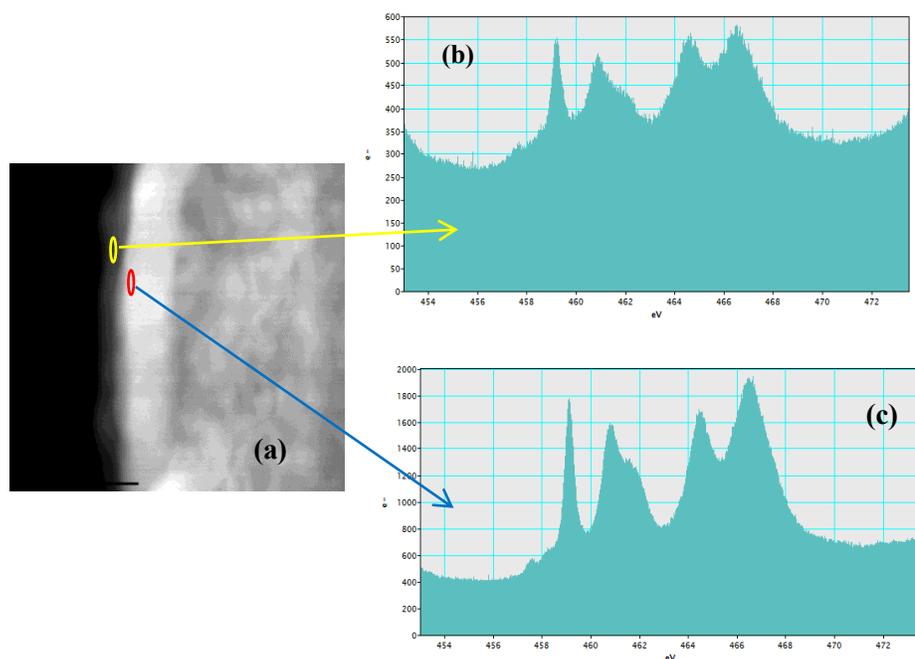


Figure II.19: (a)Image STEM-HAADF de la surface d'un nanofil de l'échantillon de TiO₂/NFSis, (b) Spectres EELS de la surface extrême (moins de 3nm), (c) Spectres EELS à 15nm de la surface de TiO₂.

II.5. Etudes électrochimiques

II.5.1. Dans une cellule électrochimique à 3 électrodes

Les électrodes fabriquées ont été caractérisées dans une cellule électrochimique à 3 électrodes par voltampérométrie cyclique (CV), charge-décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) en utilisant une contre-électrode en argent et une Ag/AgCl comme électrode de référence dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ à 1 M de concentration.

La figure II.20 montre les courbes CV d'une électrode NFSis sans dépôt et de trois électrodes de TiO₂/NFSis avec différentes épaisseur (10, 20 et 30 nm) du TiO₂ enregistrées à la vitesse de balayage de 100 mV/s. Les courbes présentent clairement une forme typique quasi rectangulaire sans aucun pic redox, ce qui est attribué à la formation d'une double couche électrique aux interfaces électrode/électrolyte. Une observation claire est que les procédés de revêtement de TiO₂ sur les NFSis ne donnent pas de résultats similaires.

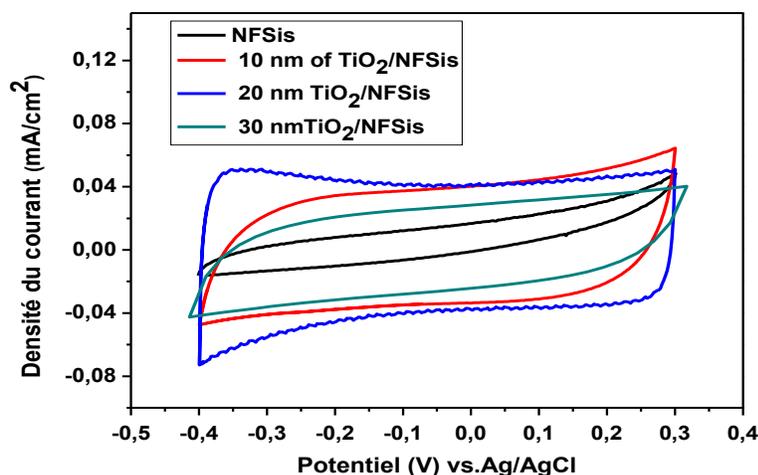


Figure II.20 : Courbes de CV de différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une plage de potentiel de -0,4 V à 0,3 V.

Le tableau II.1 présente les capacités calculées à partir des courbes CV, la capacité surfacique est de 0.147 mF/cm² pour les nanofils de silicium, elle décroît de la valeur de 0.450 mF/cm² jusqu'à 0.264 mF/cm² quand l'épaisseur de TiO₂ croît de 10 nm à 30 nm.

Tableau II.1 : Capacité surfacique de chaque électrode de travail déterminée à partir des courbes de CV à une vitesse de balayage de 100 mV/s, les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 1 M Na₂SO₄.

Electrode	NFSis	TiO ₂ @NFSis 10 nm	TiO ₂ @NFSis 20 nm	TiO ₂ @NFSis 30nm
Capacité spécifique mF/cm ² CP méthode	0.147	0.445	0.434	0.264

On observe que les électrodes avec des épaisseurs de 10 et 20 nm de TiO₂ donnent presque une même valeur de capacité et elle vaut presque deux fois la capacité des nanofils revêtus avec 30 nm de TiO₂, cela est conformé aux attentes en raison de la casse de la partie supérieure des nanofils ce qui va réduire de la surface spécifique (Figure II.5).

Il est clair que la capacité des nanofils de silicium est améliorée après revêtement et passivation avec une couche de TiO₂.

La figure II. 21a montre les courbes CV des électrodes de NFSis, TiO₂/NFSis, air-TiO₂ /NFSis et H-TiO₂/NFSis collectées à la vitesse de balayage de 100 mV/s. Les courbes présentent clairement une forme typique quasi rectangulaire sans aucun pic redox apparent, suggérant que la capacité surfacique obtenue est attribué à la formation d'une double couche électrique aux interfaces électrode/électrolyte. Il est clair aussi sur la même figure que l'électrode H-TiO₂-NFSis a atteint le courant (densité de courant) plus élevé que le NFSis, le TiO₂/NFSis et l'air-TiO₂/NFSis [68].

Les performances électrochimiques de ces échantillons ont été étudiées plus en détail par des mesures de charge/décharge galvanostatique. La figure II.21b montre les courbes de charge/décharge de différentes électrodes recueillies à une densité de courant de 0,035 mA /cm².

La courbe de charge/décharge de l'électrode H-TiO₂-NFSis est symétrique et sensiblement prolongée par rapport aux électrodes ; NFSis, le TiO₂/NFSis et l'air-TiO₂/NFSis, révélant un bon comportement capacitif. De plus, elle montre une petite chute de RI (0,02 V), confirmant à nouveau la conductivité électrique supérieure de l'électrode H-TiO₂-NFSis.

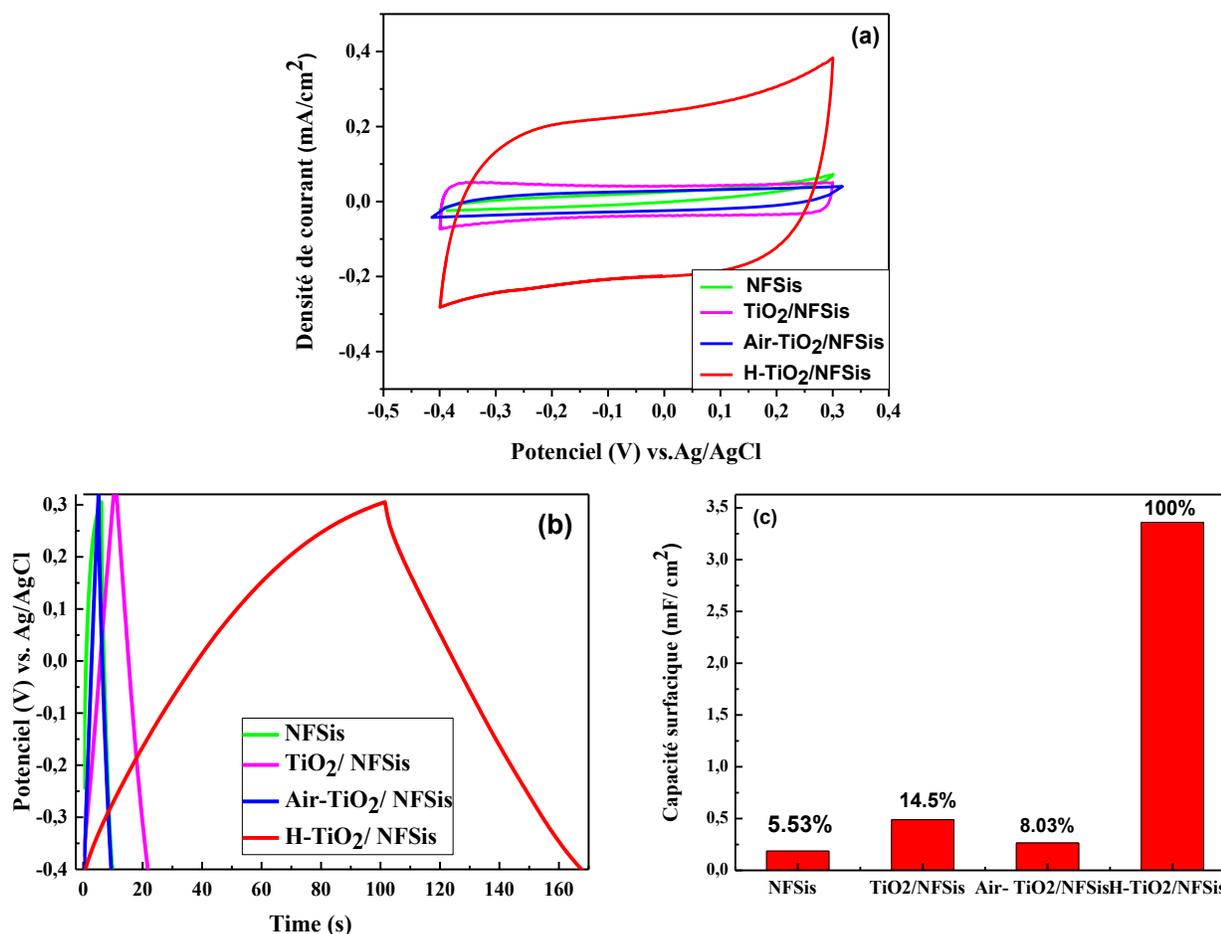


Figure II. 21 : (a) Courbes de CV de différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une plage de potentiel de -0,4 V à 0,3 V, (b) Courbes de charge/décharge galvanostatique recueillies pour différentes électrodes à une densité de courant de 0,035 mA/cm², (c) Capacité surfacique pour différentes électrodes à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Les valeurs de capacité spécifiques sont résumées dans le tableau II.2. On peut noter que les électrodes NFSis, TiO₂/NFSis et air-TiO₂/NFSis ont respectivement des capacités spécifiques de 186 μF/cm², 489 μF/cm² et 265 μF/cm². Cependant, la capacité spécifique des électrodes de H-TiO₂/NFSis est de 3,36 mF/cm² pour une densité de courant de 0,035 mA/cm², soit presque 6 fois plus élevée que celle des électrodes de NFSis revêtues de TiO₂ ayant subi un traitement thermique à l'air libre.

Tableau II.2 : Capacité surfacique de chaque électrode de travail déterminée à partir des courbes de CV et de charge/décharge galvanostatique.

Electrode de travail	Techniques utilisées pour calculer la capacité spécifique (mF/cm ²)	
	CV at 100 mV/s	Cp at 0.035mA /cm ²
NFSis	0.137	0.186
TiO ₂ /NFSis	0.434	0.489
Air-TiO ₂ /NFSis	0.227	0.265
H-TiO ₂ /NFSis	2.76	3.36

Cette capacité surfacique est également nettement supérieure aux valeurs récemment rapportées pour les rGO-NFSis (240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 0,01 mA/cm²) [69], les NFSis de type p oxydés chimiquement à l'aide de la solution HNO₃ (404 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [70] et pour le silicium revêtu de TiO₂ (386 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) en utilisant l'électrolyte de [Bmim] [NTF2] [13]. Nos résultats sont également meilleurs que ceux de l'électrode à base de nanofils de silicium recouverte de carbone (105 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [71], de l'électrode à base des nanotiges de Si revêtus de TiN (1,08 mF/cm² à 100mV/cm²) [72] et de l'électrode à base nanofils de silicium recouverte de diamant (1.55 mF/cm²) en utilisant une large fenêtre électrochimique de 4 V [73]. Nous pouvons comparer nos résultats aussi avec les NFSis revêtus de TiO₂ (3,55 mF/cm² à la densité de courant de 0,1 mA/cm²) [14] et encore avec ceux des études menées auparavant [74,75].

La capacité spécifique a été déterminée à partir du tracé de CV à l'aide de l'équation

suivante:
$$C = \frac{\int j dV}{2 \times V \times r} \quad (\text{II.2})$$

C est la capacité surfacique, j est la densité de courant, V est la fenêtre de potentiel et r est la vitesse de balayage.

En outre, la capacité spécifique des échantillons a été calculée à partir des courbes de charge et de décharge galvanostatique (GCD) en utilisant l'équation suivante :

$$C = j \frac{dt}{dV} \quad (\text{II.3})$$

dt est le temps total de décharge et dV est la fenêtre de potentielle.

Une comparaison entre les travaux déjà réalisés au sujet des l'électrode à base de TiO₂ est présentée sur le tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés électrochimiques des électrodes à base de silicium pour des applications supercondensateurs.

Electrodes	Electrolyte	Longueur des nanofils (μm)	Capacité	Fenetre de potentiel(V)	Nombre de cycle	Retention(%)	Ref
HNO ₃ -oxidized n-type NFSis	[Bmim][NTf2]	15	216 μF /cm ² at ~ 0.357 mA /cm ²	1.7	-	-	[76]
HNO ₃ -oxidizedp-type NFSis	[Bmim][NTf2]	15	404 μF /cm ² at ~ 0.357 mA /cm ²	1.5	-	-	[76]
rGO-NFSis	EMIM-TFSI	5-6	240 μF /cm ² 0.01 mA /cm ²	1.3	1000	~98	[77]
TiO ₂ treated NFSisDip-process	[Bmim][NTF2]	10	386 μF /cm ² at ~ 0.03 mA /cm ²	2.6	-	-	[78]
NFSis/MnO ₂	1 M Na ₂ SO ₄	-	2.1 mF/cm ² 20 mV /s		5000	90	[79]
TiO ₂ /NFSis	1 M Na ₂ SO ₄	3	0.49 mF/cm ² 0.035mA /cm ²	0.7	-	-	Ce travail
H-TiO ₂ /NFSis	1 M Na ₂ SO ₄	3	3.36 mF/cm ² 0.035 mA /cm ²	0.7	30000	~81	Ce travail

Les courbes CV des électrodes H-TiO₂/NFSis obtenues à différentes vitesses de balayage ont montré une forme presque rectangulaire (Figure. 22a). La forme est restée inchangée après augmentation de la vitesse de balayage de 20 à 500 mV/s, ce qui indique un bon comportement capacitif et une capacité à haute vitesse des électrodes H-TiO₂/NFSis. Les courbes GCD des électrodes H-TiO₂/NFSis sont représentées à la figure 22b.

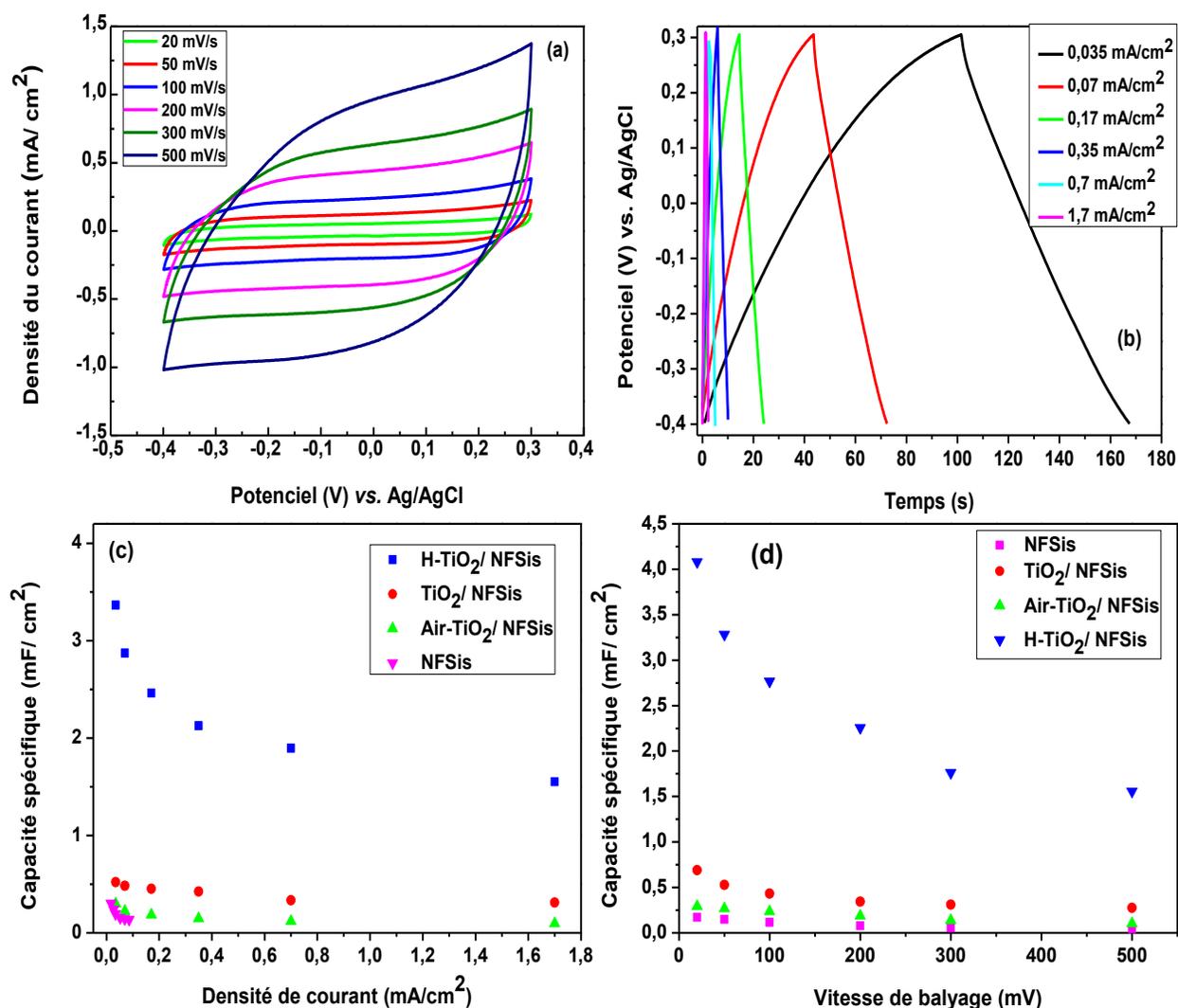


Figure II.22: (a) Courbes CV de H-TiO₂/SiNWs collectées à différentes vitesses de balayage dans une plage de potentiel comprise entre -0,4 et 0,3 V, (b) Courbes de charge/décharge galvanostatique collectées pour l'échantillon de H-TiO₂/NFSis à différentes densités de courant, (c) Capacité surfacique de toutes les électrodes mesurée en fonction de la vitesse de balayage, (d) Capacités surfaciques de toutes les électrodes mesurées en fonction de la densité de courant.

Toutes les courbes présentent une forme triangulaire presque idéale indiquant un bon comportement capacitif en accord avec les résultats de CV. Les valeurs de capacité surfacique des électrodes NFSis, TiO₂/NFSis, air-TiO₂/NFSis et H-TiO₂/NFSis, acquises à différentes vitesses de balayage et densités de courant, sont comparées dans les figures 22c et d, respectivement. On peut noter que la capacité diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage et de la densité de courant, ce qui suggère que certaines parties de la surface sont inaccessibles à des vitesses de balayage et de charge-décharge élevées. En effet, lorsque la vitesse de balayage augmente, la diffusion de l'ion d'électrolyte dans la structure interne et les pores de l'électrode devient difficile (limitation de la diffusion) et une interaction inefficace entre l'électrolyte et les matériaux de l'électrode se produit, par conséquent, la capacité spécifique diminue.

À faible vitesse de balayage, les ions ont suffisamment de temps pour pénétrer profondément dans les pores, ce qui produit des charges élevées et une capacité spécifique plus élevée. De plus, il est clair que l'électrode H-TiO₂/NFSis a la capacité la plus élevée, suivie par le TiO₂/NFSis et l'air-TiO₂/NFSis ; un tel comportement peut être lié à l'amélioration de la conductivité électrique du TiO₂ par hydrogénation comme indiqué dans la littérature [80].

La capacité surfacique calculée des H-TiO₂/NFSis à une vitesse de balayage élevée de 500 mV/s était de 1,56 mF/cm², ce qui se traduit par une rétention de capacité de près de 61 % par rapport aux valeurs mesurées à 20 mV/s. Il convient de noter que l'une des principales raisons contribuant à la perte de puissance est la conductivité électrique insuffisante (0,009-0,01 Ω cm) du substrat de silicium dopé, en particulier à une vitesse de balayage ultra rapide [81].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été appliquée pour examiner l'interface électrode/électrolyte et mieux comprendre le comportement électrochimique et la cinétique de l'électrode.

La figure II.23 montre les diagrammes de Nyquist des électrodes H-TiO₂/NFSis et TiO₂/NFSis dans 1M Na₂SO₄, dans une gamme de fréquences de 100 mHz à 100 kHz au potentiel de circuit ouvert. L'encadré correspond à la région haute fréquence élargie pour l'électrode H-TiO₂/NFSis. Le tracé comprend deux caractéristiques principales : un arc semi-circulaire unique dans la région haute fréquence (représenté dans l'encadré) et une ligne droite dans le domaine basse fréquence.

Le diamètre de l'arc semi-circulaire dans la section centrale de l'axe Z' correspond à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'électrode. De plus, la ligne droite dans le domaine des basses fréquences indique que la capacité de stockage de charge de l'électrode H-TiO₂/NFSis est gouvernée par la voie de diffusion rapide des ions.

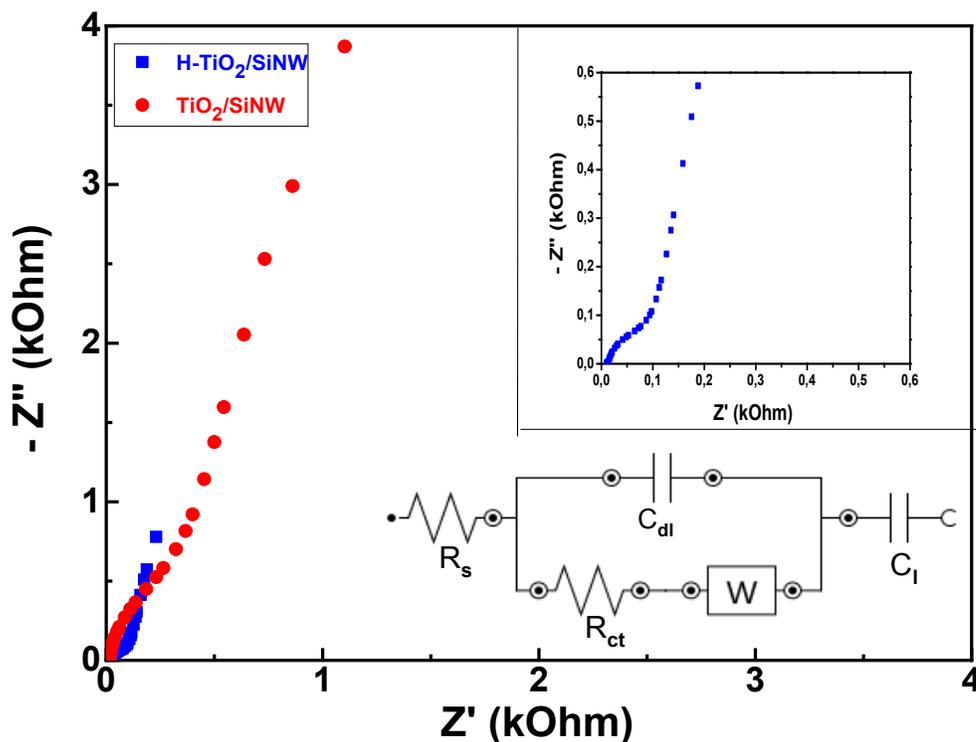


Figure II.23 : (a) Diagramme de Nyquist dans la gamme de fréquences de 100 mHz à 100 kHz, (b) L'encadré montre la région agrandie à haute fréquence pour l'électrode H-TiO₂/NFSis, (c) Circuit équivalent utilisé pour ajuster le diagramme de Nyquist.

De plus, l'analyse EIS a permis d'évaluer l'évolution de la résistance avant et après l'hydrogénation ; le circuit équivalent est représenté dans l'encadré de la Figure II.23 (R_{ct} , R_s , C_{dl} , W et C_i sont respectivement la résistance de transfert de charge, la résistance interne, la capacité à double couche, l'élément de Warburg et la capacité limite). Les valeurs de R_s et R_{ct} sont considérablement réduites de 12,21 et 625,82 Ω initiaux à 10,47 et 90,13 Ω après hydrogénation, respectivement, en raison de l'amélioration de la conductivité électrique et de la réduction de la résistance à la diffusion des ions, comme le montre la ligne plus raide pour l'électrode hydrogénée que celle non hydrogénée aux basses fréquences. Les tracés de Nyquist

des électrodes de TiO₂ et de nanotubes H-TiO₂ dans [82] présentent la même tendance à la baisse après hydrogénation. De même, dans nos résultats, la valeur élevée de R_{ct} pour le TiO₂/NFSis non hydrogéné suggère une faible conductivité électrique du film mince de TiO₂ déposé avant hydrogénation.

En outre, la SIE a également été couramment appliquée pour évaluer le comportement capacitif des micro-supercondensateurs. En utilisant l'équation (II.4), la partie imaginaire de la capacité complexe en fonction de la fréquence peut être déterminée [79] :

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (\text{II. 4})$$

Où $C''(\omega)$ désigne la partie imaginaire de la capacité, $Z'(\omega)$ correspond à la partie réelle de l'impédance, $Z(\omega)$ est l'impédance et $\omega=2\pi f$ (f est la fréquence).

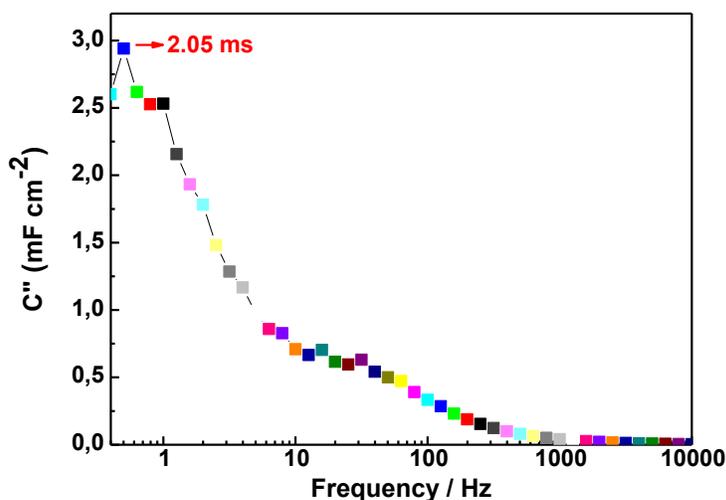


Figure II. 24 : Evolution de la capacité imaginaire en fonction de la fréquence pour H-TiO₂/NFSis. La constante de temps de relaxation (τ_0) est indiquée dans le graphique

La figure II.24 expose le spectre de C'' en fonction de la fréquence pour l'électrode H-TiO₂/NFSis. La constante de temps de relaxation (τ_0), définie comme le temps minimum nécessaire pour décharger toute l'énergie d'un supercondensateur avec une efficacité d'au moins 50% peut être déduit de ce spectre [83].

À partir de cette courbe, une constante de temps de 2,05 ms a été déterminée en utilisant la relation ($\tau_0=1/f_0$). La réponse rapide en fréquence de 0,5 Hz a été attribuée à l'architecture poreuse du matériau de l'électrode, qui offre un accès complet aux ions de l'électrolyte, permettant un taux de diffusion plus rapide. Cette valeur est inférieure à celle rapportée pour les micro-supercondensateurs basés sur des électrodes NFSis (par exemple, des valeurs de 3,51 ms) [83].

On réalise le vieillissement de l'électrode H-TiO₂/NFSis en conditions de charge/décharge galvanostatique entre -0.4 et 0.3 V à une densité de courant de 0.1 mA/cm² pour un 30 000 de cycles. Les résultats du cyclage sont décrits en Figure II-25. Une baisse de la capacité d'environ 17 % intervient au cours du cyclage, démontrant une robustesse au cyclage tout à fait comparable à d'autres travaux similaires.

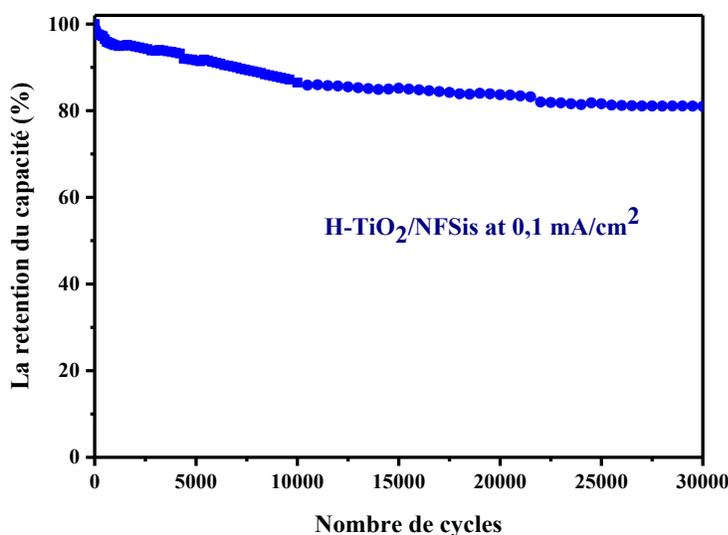


Figure II.25 : Test de durée de vie de l'électrode H-TiO₂/NFSis dans un électrolyte aqueux 1M Na₂SO₄.

II.5.2. Dispositif de supercondensateurs symétriques

Avec une cellule classique à configuration symétrique à 2 électrodes (FigII.26), nous avons testé nos électrodes pour un éventuel dispositif de supercondensateur. On a effectué sur les électrodes optimisées une série de tests électrochimiques dont les résultats sont récapitulés sur la Figure II.27. La cathode et l'anode étaient constituées d'électrodes de H-TiO₂/NFSis et une solution

aqueuse de Na₂SO₄ à 1 M a été utilisée comme électrolyte avec une fenêtre de potentiel entre -0.4 et +0.3V.

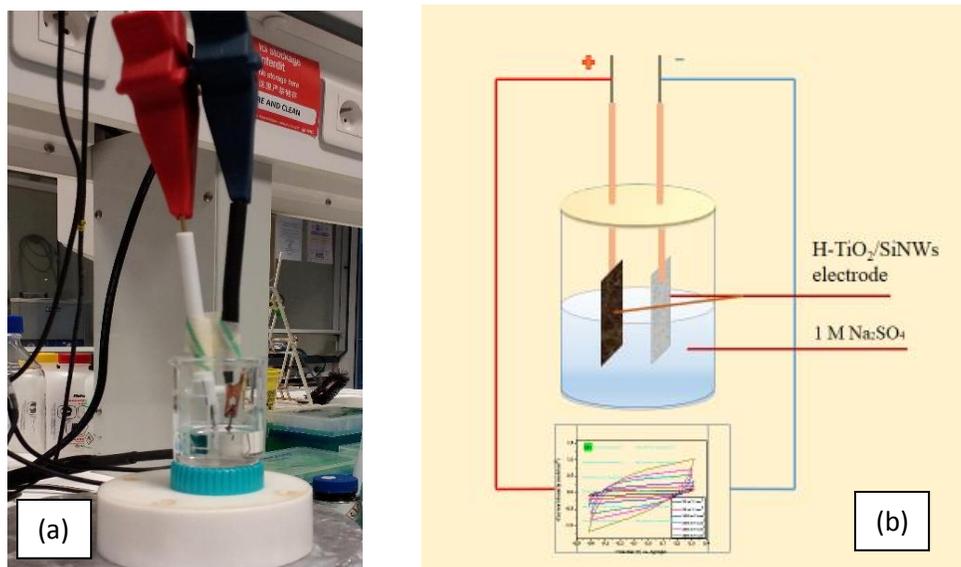


Figure II.26 : Schéma (a) et image photographique (b) d'un montage à deux électrodes.

Les cycles de charge/décharge galvanostatiques sont triangulaire quasi-idéal pour une densité de courant modérée de 0,5 mA/cm² donnant une capacité spécifique de 2,08 mF/cm².

Pour calculer la densité d'énergie fournis par cette cellule à deux électrodes, on applique la formule suivante [84]:

$$E = \frac{0.5}{3.6} C (dV)^2 \quad (\text{II. 7})$$

Il est intéressant de noter que ce dispositif présente des courbes CV de forme quasi-rectangulaire (Fig. 27a) et des courbes de charge/décharge galvanostatique de forme symétrique (Fig. 27b), indiquant l'excellente performance capacitive de notre dispositif. La perte de la capacité surfacique de cette cellule est de 76,5% (de 2,89 à 2,14 mF/cm²) lorsque la vitesse de balayage augmente de 0,02 à 0,1 mV/s (Fig. 27c).

La capacité surfacique est calculée à partir des courbes CV en utilisant l'équation (1) multipliée par un facteur 2 où le facteur 2 est dû à la construction à deux électrodes identiques [84].

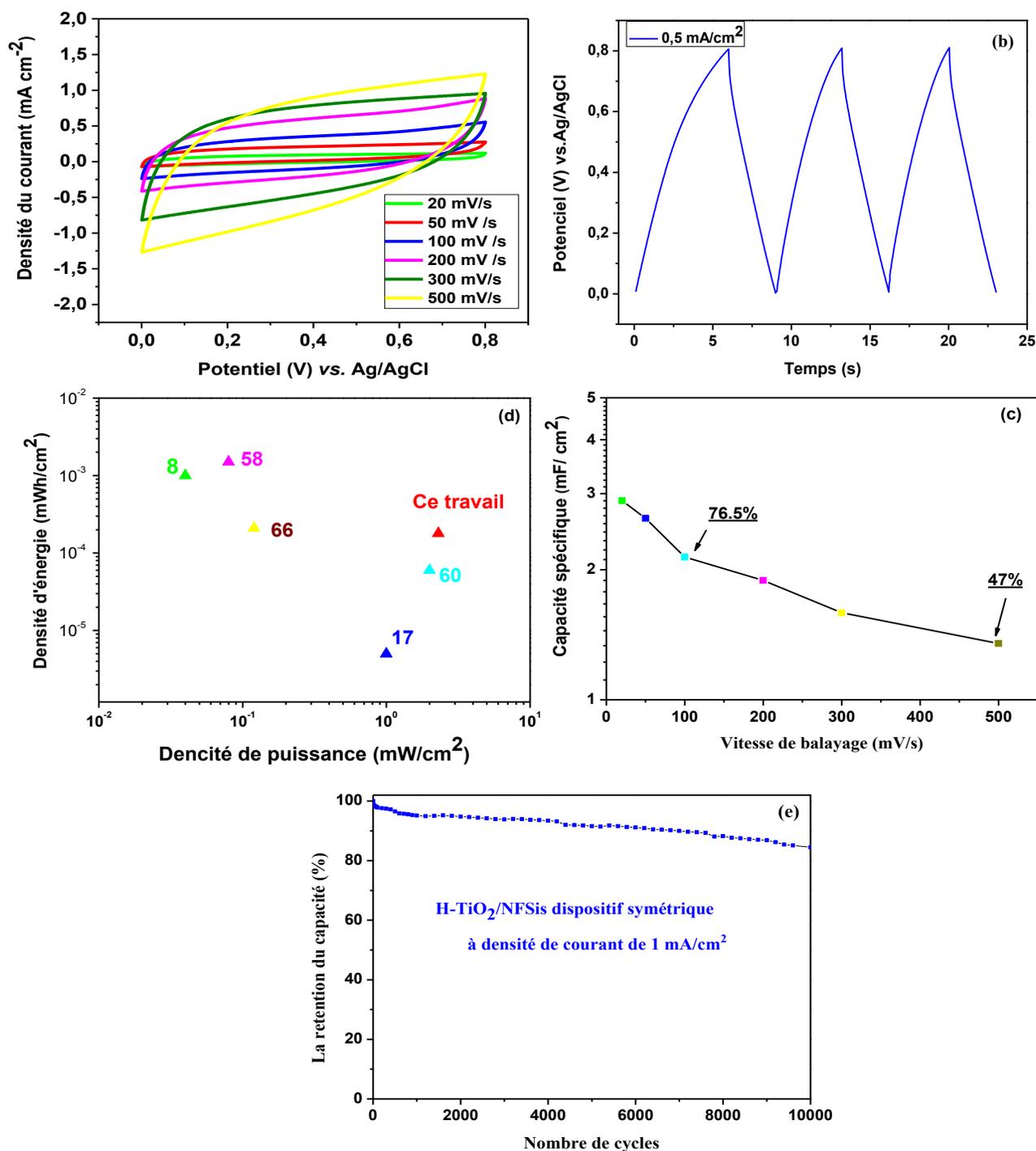


Figure II. 27 : (a) Courbes CV de H-TiO₂ /NFSis collectées à différentes vitesses de balayage dans une plage de potentiel comprise entre -0,4 et 0,3 V, (b) Courbes de charge et de décharge du dispositif pour une densité de courant de 0. 35 mA/cm², (c) capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage, (d) densité d'énergie et densité de puissance du supercondensateur comparées aux données publiées, (e) pourcentage de rétention de capacité du supercondensateur symétrique à base de H-TiO₂ /NFSis en fonction du nombre du cycle pour une densité de courant appliquée de 0,5mA/cm².

En outre, les valeurs des densités d'énergie et de puissance ont été calculées à partir des courbes de charge/décharge galvanostatique pour une densité de courant appliquée de 0,5 mA/cm², qui sont respectivement 0,179 μWh/cm² et 2,13 mW/cm². Des données typiques sur la densité d'énergie et la densité de puissance des dispositifs à base des nanofils de silicium et/ou TiO₂ rapportées par d'autres groupes sont également données dans la figure 16d à titre de comparaison.

La figure 27e présente le test de cyclabilité de 10 000 cycles effectué pour une densité de courant de 0,5 mA/cm² et qui montre une rétention de 84,57 % de la capacité initiale. Ainsi, les résultats obtenus indiquent un excellent comportement capacitif des H-TiO₂/NFSis dans une configuration de dispositif à 2 électrodes.

II.6. Elaboration et caractérisation d'une électrode de type

MoS₂@H-TiO₂/NFSis

Dans la littérature, le MoS₂ est utilisé principalement sous sa forme poudre. Plusieurs chercheurs ont synthétisé le composite TiO₂ recouverts de nanofeuillets de MoS₂ par une réaction hydrothermale [85-87]

Dans la littérature, seulement quelques études décrivent le dépôt de MoS₂ sur les nanofils de silicium. Par exemple, Tran et al., ont montré une nouvelle procédure pour décorer les nanofils de silicium par MoS₂ en utilisant un procédé d'électrodéposition photo-assisté pour obtenir une électrode de NFSis@MoS₂ utilisée comme photocathode pour la génération de H₂ à partir de l'eau (Water splitting) [88]. La combinaison des propriétés des nanofils telles que leur grande surface spécifique avec la forte capacitance du MoS₂, permette en principe d'obtenir des électrodes de supercondensateurs hybrides d'une bonne capacité.

Dans cette partie, nous étudions le dépôt de nanofeuillets de MoS₂ sur des nanofils de silicium recouverts d'une couche de TiO₂ (MoS₂@TiO₂/NFSis), en utilisant une méthode hydrothermale simple (Section expérimentale). Nous présenterons par la suite les propriétés capacitives des électrodes préparées avec et sans hydrogénation du TiO₂.

Il est à noter que le H-TiO₂ /NFSis peut servir comme un bon support à d'autres matériaux capacitifs actifs pour former des électrodes hybrides.

II.6.1. Elaboration d'une électrode de type MoS₂@H-TiO₂/NFSis

a. Intérêt de la couche de TiO₂

Dans un premier lieu, les nanofils de silicium sans TiO₂ et avec TiO₂ ont été placés dans l'autoclave dans les mêmes conditions que mentionné dans la partie expérimentale (pH, température, volume d'eau et le temps) mais sans aucun précurseurs, c'est-à-dire uniquement dans l'eau.

La figure II-28 est une image MEB en plan des nanofils de silicium après la réaction hydrothermal, nous pouvons clairement voir que ces NFSis ont été endommagés pendant et que la plupart d'entre eux sont complètement dissous.

En fait, grâce à son oxyde natif, le silicium possède une excellente stabilité chimique dans l'eau. Cependant, à des épaisseurs nanométriques, et même à des vitesses de réaction lentes, la dégradation des matériaux peut être importante.

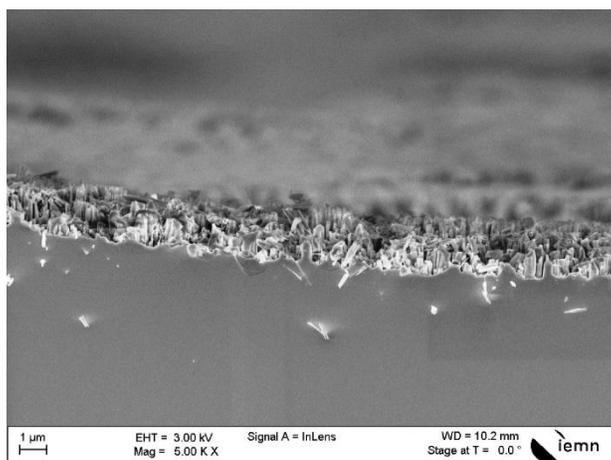


Figure II-28: Vue en coupe de l'échantillon NFSis introduit dans l'autoclave pendant 9h à 200°C dans l'eau sans précurseurs.

Par exemple, le silicium peut subir une décomposition et produire de l'acide silicique de formule Si(OH)₄, pouvant conduire à la dégradation complète des nanofils de silicium. Il a été démontré que la dissolution dépend de plusieurs facteurs tels que la température, le pH, les concentrations d'ions (hydroxydes, chlorures ou phosphates) et le niveau de dopage du silicium[89]. Dans l'eau déminéralisée, le taux de dissolution est d'environ 0.1 nm/jour à température ambiante [90]. Cependant, dans notre cas, vu la température élevée que nous avons

utilisée (~ 200 °C), les défauts structuraux contenus dans le silicium ainsi que la présence de pores sur les parois des nanofils, a augmenté significativement la vitesse de dissolution.

Sur la figure II.29, il est bien clair que les nanofils de TiO₂/NFSis ont bien conservé leur morphologie après le processus d'hydrothermal. Ces résultats montrent bien que le revêtement des nanofils de silicium par une couche de TiO₂ augmente leurs stabilités chimiques lui permettant ainsi d'être utilisés comme un bon support pour le dépôt des nanofeuillets de MoS₂ par voie hydrothermale.

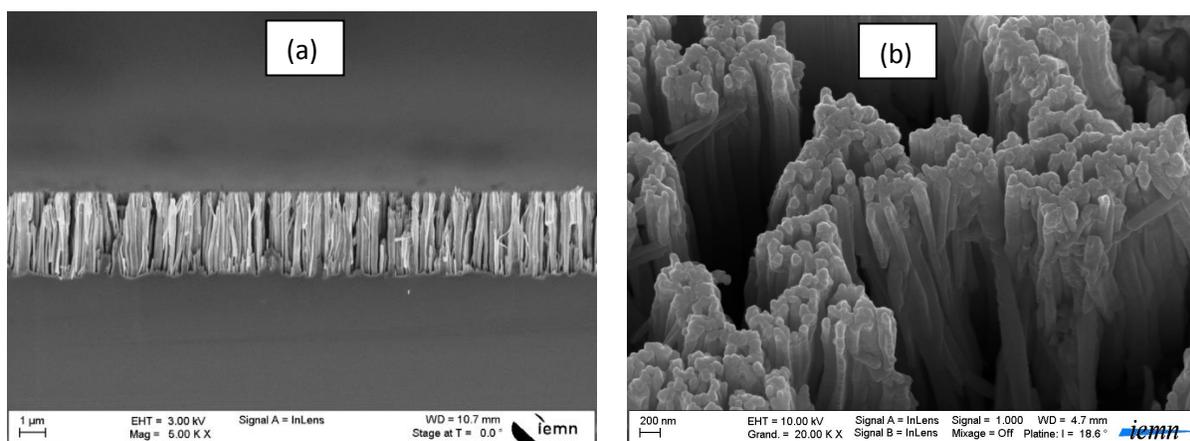


Figure II-29: Images MEB de l'échantillon TiO₂/NFSis introduit dans l'autoclave pendant 9h à 200°C dans l'eau sans précurseurs. (a en section, b en plan)

b. Analyse par MEB

La figure II.30a illustre une image photographique de la poudre de MoS₂ synthétisée par voie hydrothermale (voir la section expérimentale : Dépôt de MoS₂ sur TiO₂/NFSis). Comme on peut le voir, la poudre est de couleur noire foncée.

Afin d'illustrer la nature nanométrique de cette poudre, une étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée. Ces images, présentées en Figure II.30b, indiquent que la poudre résultante a une morphologie similaire, sont de formes de sphères de taille entre 0.1 μm et 0.5 μm comme le montre la figure insérée sur II.30b. Les nanosphères de MoS₂ présentent une structure typique en forme de pétale ou de feuille, qui sont étroitement agrégées, comme déjà signalé par Li et al [91].

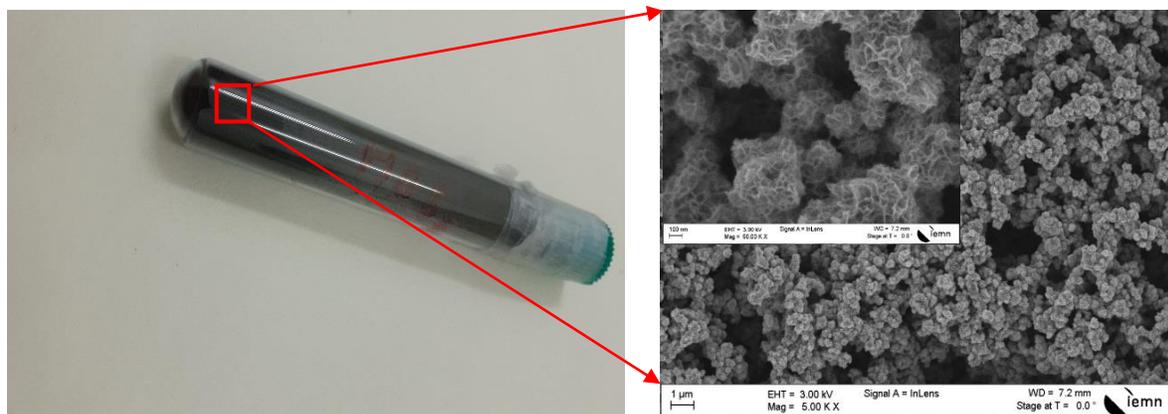


Figure II.30 : (a) Images photographiques de la poudre MoS₂ synthétisée par voie hydrothermal à 200°C pendant 9 h. Elle a été récupérée par centrifugation à 4 500 tr/min pendant 20 min à 20 °C. Ensuite, elle a été lavé plusieurs fois à l'eau dé-ionisée et séché à l'étuve à 40°C pendant 24 h. (b) représente l'image MEB de la poudre de MoS₂ synthétisée (Encart est une image MEB à grande grossissement).

La figure II-31 montre que les nanofils subsistent après le dépôt d'une couche de MoS₂ par voie hydrothermale à 200°C pendant 9h. Ceci montre le rôle important joué par la couche de revêtement de TiO₂ de 20 nm d'épaisseur sur la stabilité chimique des nanofils de silicium. Elle permet également la reproductibilité en termes d'homogénéité du dépôt de MoS₂.

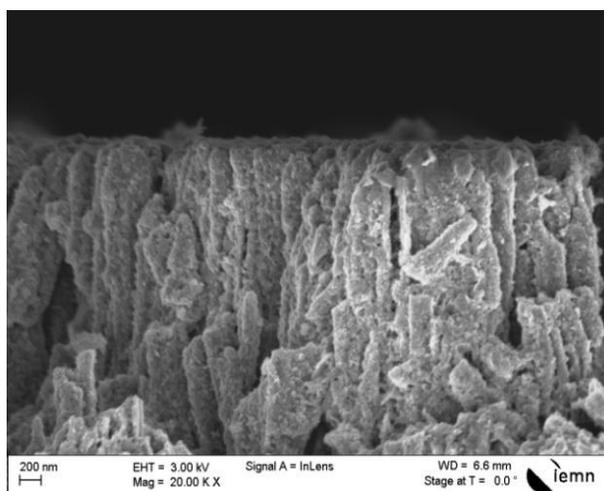


Figure II.31 : Vue en coupe d'échantillons de MoS₂ déposés sur TiO₂/NFSis : l'épaisseur de la couche TiO₂ est de 20nm.

En plus, la figure II-31 montre que les nanofils H-TiO₂/NFSis sont complètement revêtus de MoS₂, avec une excellente uniformité et un excellent recouvrement.

Il est important de mentionner que la plus grande capacité surfacique a été obtenue pour une épaisseur de TiO₂ de 20 nm. Par conséquent, cette épaisseur qu'a été choisie pour l'élaboration d'une électrode d'hétéro-structure.

En effet, avant d'arriver à ce résultat et le choix de ces conditions de dépôt ; nous avons fait une étude bien élargie sur l'influence du temps et de la température de dépôt ainsi que les concentrations des précurseurs ; sur la capacité surfacique des électrodes élaborées (MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis) ; l'électrode composite qui a donné la plus grande capacité était choisi pour les caractérisations physicochimiques ci-dessus et ainsi les conditions de dépôt hydrothermal étaient choisis.

c. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)

Une analyse par spectroscopie de photoélectrons par rayons X(XPS) a été effectuée afin d'évaluer la composition chimique de la surface après dépôt et de l'environnement chimique des différents éléments présents.

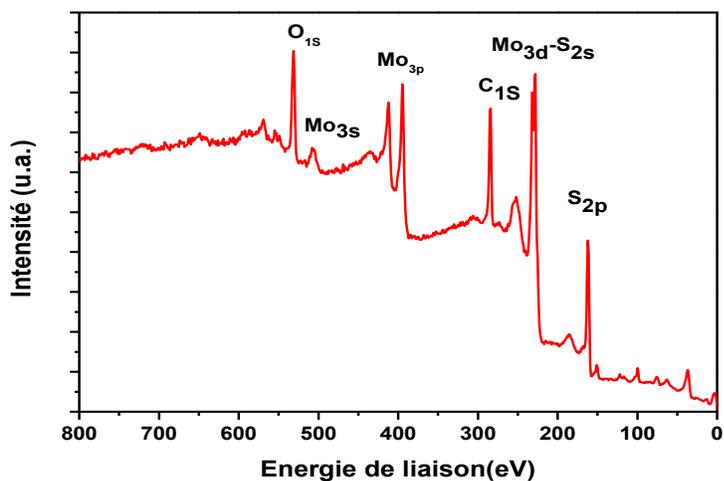


Figure II.32: Spectre XPS de survol (0-800 eV) de MoS₂/H-TiO₂/NFSis, obtenus par dépôt hydrothermal de MoS₂ sur NFSis dans un autoclave à 200°C pendant 9h.

La figure III-32 montre un spectre XPS global dans un large domaine d'énergie de liaison de la surface MoS₂/TiO₂/NFSis. Le dépôt de MoS₂ a été réalisé dans un autoclave à 200 °C pendant 9h. Ce spectre XPS montre la présence de Mo, S, C et O sur la surface des nanofils. Le rapport Mo/S déterminé vaut 0.59 proche de la valeur théorique (0.5) [92].

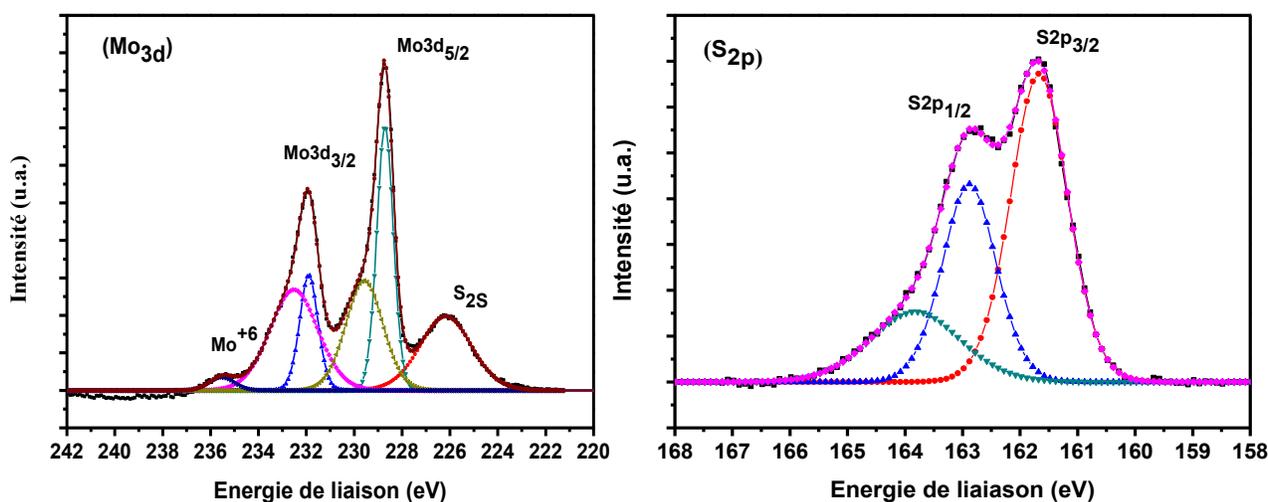


Figure II.33: Spectres XPS haute résolution de pic S_{2p} et de pic Mo_{3d}, dé-convolués en plusieurs pics, de MoS₂ déposé par hydrothermal sur H-TiO₂/NFSis à 200°C pendant 9h.

La figure II.33 montre les spectres XPS haute résolution de Mo et S déconvolués. On peut clairement voir sur le spectre XPS de Mo_{3d} des pics à 228,72 eV (Mo⁴⁺) et à 231,91 eV (Mo⁵⁺) correspondant à Mo_{3d} 5/2 et des pics à 229,60 eV (Mo⁴⁺) et à 232,59 eV (Mo⁵⁺) assignés à Mo_{3d} 3/2 et un pic à 235,52 eV attribué au Mo⁶⁺. Le pic à 226,15 eV correspond à S_{2s} tandis que le spectre S_{2p} présente 3 composantes correspondant à S-2 p_{3/2} (161,67 eV), S-2 p_{1/2} (162,89 eV) et aux espèces oxydées (163,86 eV) [93-95].

Les résultats du XPS confirment la formation de MoS₂ en cohérence avec ce qui a été observé dans la littérature dans le cas de MoS₂ synthétisé par voie hydrothermale [96- 99]

II.6.2. Etude électrochimique de l'électrode MoS₂@H-TiO₂/NFSis

Les performances électrochimiques des électrodes MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis ont également été étudiées. La figure II.34a montre les courbes CV des deux électrodes dans la fenêtre de potentiel de -0,4 V à +0,2 V avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. avec l'électrolyte utilisé ; le Na₂SO₄ à 1M de concentration.

La forme quasi-rectangulaire (s'écarte du rectangle idéal à la forme elliptique) peut être attribuée à de faibles réactions redox provenant du changement des états d'oxydation du Mo pendant le processus de voltampérométrie cyclique [100-101]. Les courbes CV de l'électrode MoS₂@H-TiO₂/NFSis à différentes vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s (Fig. II.34b) présentent des formes quasi-rectangulaires similaires, indiquant que l'échantillon a un bon comportement capacitif.

La capacité surfacique calculée de l'électrode composite MoS₂@H-TiO₂/NFSis à 100 mV/s atteint une capacité de 27,56 mF/cm², 9 fois plus élevée que celle de l'électrode MoS₂@TiO₂/NFSis (3,16 mF/cm²) mais également plus élevée que les valeurs récemment rapportées pour d'autres composites à base d'électrodes en NFSis. Une comparaison des capacités surfaciques rapportées dans la littérature est présentée dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Résumé des performances électrochimiques des micro-supercondensateurs à base de silicium rapportées dans la littérature.

Structure de l'électrode	Capacité (mF/cm ²)	Dispositif	Electrolyte	Références
MoS ₂ @H-TiO ₂ /NFSis	27,56 (à 100mV/s)	3-electrode	1 M Na ₂ SO ₄	Ce travail
NFSis/P-carbon	25.6 (à 0.1 mA /cm ²)	3-electrode	1 M Na ₂ SO ₄	Ref[102]
NFSis/Diamond/PEDOT	9.5 (à 0.1 mA/cm ²)	2-electrode	Ionicliquid	Ref[80]
Si/Ti-NR/MoOx	27 (à 5 mV /s)	3-electrode	2 M Li ₂ SO ₄	Ref[103]
PPSS-A@NFSis	8.4 (à 20 mV/s)	3-electrode	0.5 M Na ₂ SO ₄	Ref[104]
Si/TiN/MnO ₂	41.3 (à 200 mV/S)	3-electrode	1 M Na ₂ SO ₄	Ref[105]
Ru/NFSis	23,82(à 100 mV/s)	3-electrode	1 M Na ₂ SO ₄	Ref[106]

La figure II.34c présente les courbes de charge-décharge galvanostatique des électrodes MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis pour une densité de courant de 1mA/cm².

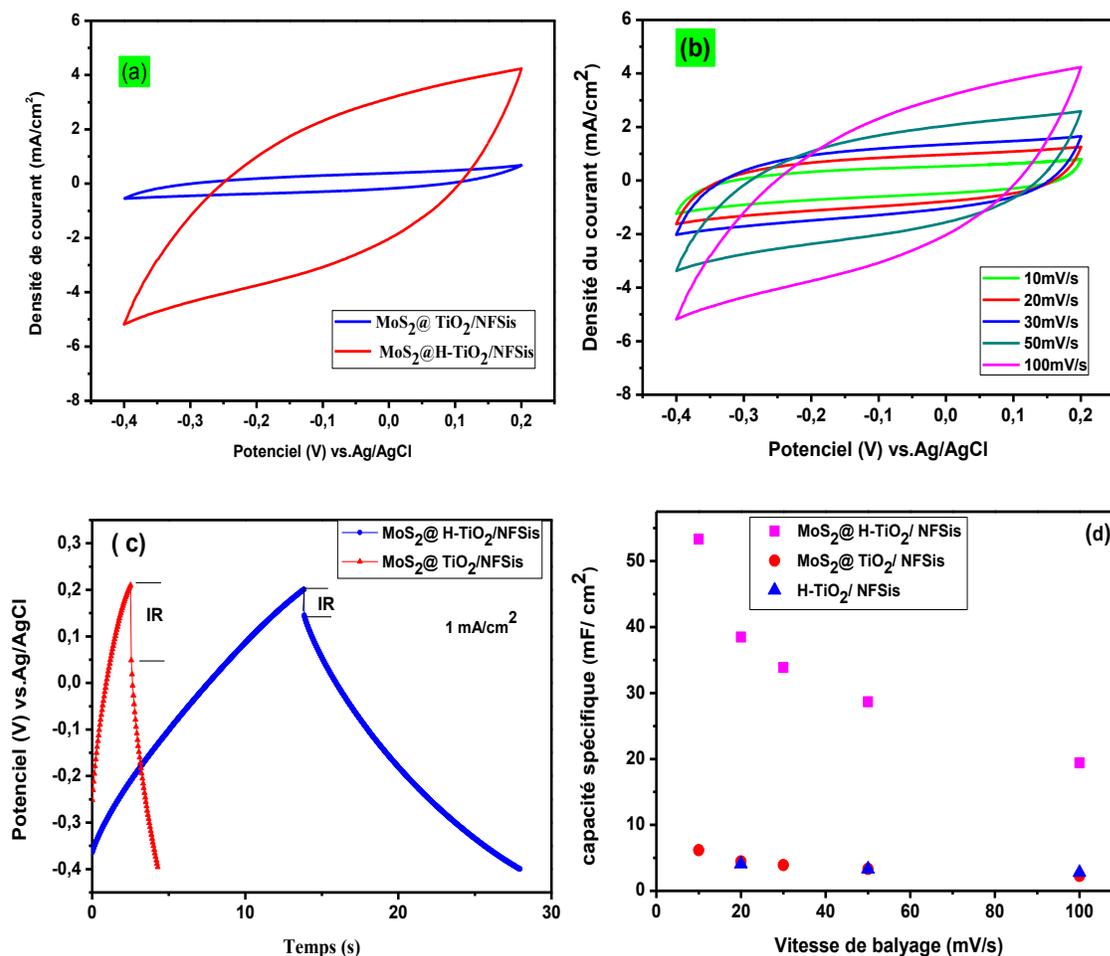


Figure II.34 : (a) Courbes CV des électrodes MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis à 100mV/cm², (b) courbes CV de MoS₂@H-TiO₂/NFSis à différentes vitesses de balayage dans la fenêtre électrochimique -0,4 - 0. 2 V, (c) Courbes de charge et de décharge des électrodes pour une densité de courant de 1 mA/cm², (d) Capacité surfacique des électrodes H-TiO₂/NFSis, MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis en fonction de la vitesse de balayage.

Un profil de potentiel légèrement non linéaire a été observé dans ces courbes de charge/décharge, indiquant que des réactions faradiques se produisent sur la surface du MoS₂, ce qui est cohérent avec les résultats de la CV.

La courbe de charge/décharge de l'électrode MoS₂@H-TiO₂/NFSis est nettement prolongée par rapport à l'électrode MoS₂@TiO₂/NFSis, révélant un bon comportement capacitif. De plus, elle montre une petite chute de RI (0,05 V) par rapport à celle du MoS₂@TiO₂/NFSis (0,17V) confirmant à nouveau la conductivité électrique supérieure et la faible résistance série équivalente du H-TiO₂/NFSis.

Selon les courbes de décharge à 1mA/cm², la capacité spécifique est calculée pour être de 4,07 mF/cm² et 25,45 mF/cm² respectivement pour MoS₂@TiO₂/NFSis et MoS₂@H-TiO₂/NFSis. L'évaluation de la capacité a été effectuée en soustrayant la chute IR. La capacité surfacique de l'électrode MoS₂@H-TiO₂/NFSis est plus de 6 fois supérieure à celle de l'électrode MoS₂@TiO₂/NFSis (figure II. 34d).

En outre, la stabilité a été testée à travers 5000 cycles de charge-décharge à 1mA/cm². Après 5000 cycles, environ 82% de la capacité initiale a été conservée ce qui suggère une bonne stabilité cyclique (figure II.35)

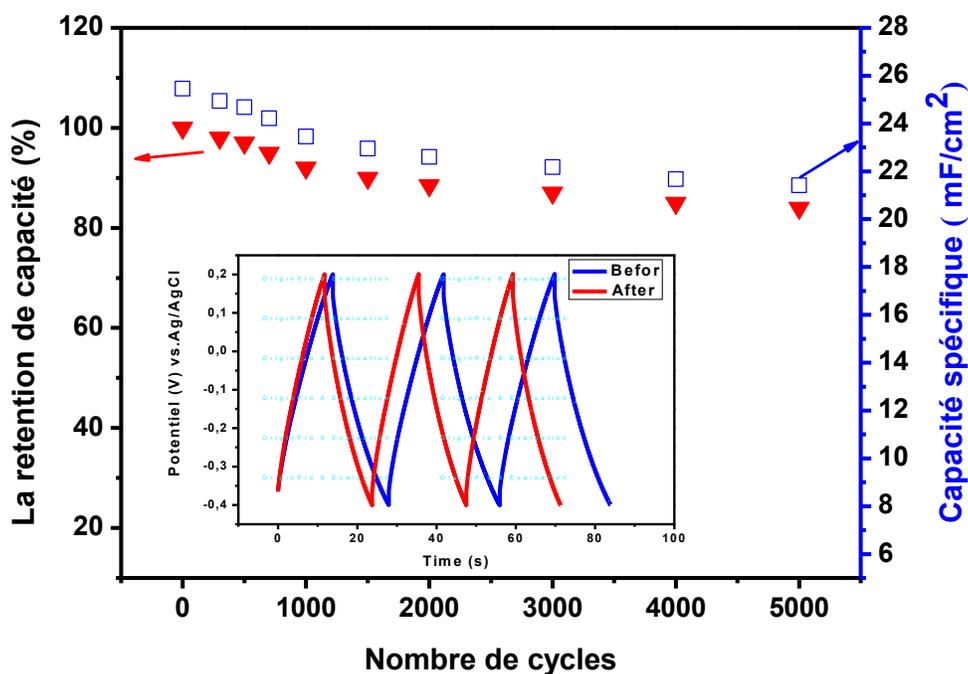


Figure II.35: Performance de cyclage de l'électrode du supercondensateur MoS₂@ H-TiO₂/NFSis pendant 5000 cycles pour une densité de courant de 1mA/cm²

II.7.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la réalisation et à la caractérisation des électrodes d'hétérostructure à base de nanofils de silicium obtenus par la gravure chimique assistée par un métal, dans une première partie de ce chapitre, nous avons déposé un film de TiO₂ ces NFSis par dépôt de couche atomique (ALD), à partir de l'étude électrochimique nous avons choisis l'épaisseur de la couche de TiO₂ (20 nm) à déposer pour la suite du travail.

Afin d'améliorer la capacité surfacique, les électrodes de TiO₂/NFSis ont été recuits dans une atmosphère d'hydrogène (H-TiO₂ / NFSis) ou sous air (TiO₂/NFSis) à 400°C pendant 4h. Nous avons démontré que l'hydrogénation améliore considérablement les performances électrochimiques de l'électrode. En effet, l'électrode H-TiO₂ / NFSis a montré une capacité spécifique de 3,36 mF/cm² pour une densité de courant appliquée de 0,035 mA/cm² dans un électrolyte aqueux de Na₂SO₄. Cette capacité est 6 fois plus élevée que celle des électrodes en NFSis revêtues de TiO₂ et qui ont subi un recuit sous air. L'électrode conserve environ 81 % de sa capacité spécifique initiale après 30 000 cycles de charge et de décharge à une densité de courant de 0,1 mA/cm² dans la fenêtre de potentiel -0,4 à +0,3 V.

En outre, les supercondensateurs symétriques à base d'électrode H-TiO₂ / NFSis ont présenté une bonne densité d'énergie et de puissance d'environ respectivement de 0,179 μWh/cm² et 2,13 mW/cm², calculée à partir des courbes de charge/décharge galvanostatique pour une densité de courant appliquée de 0,5 mA/cm² dans Na₂SO₄. Une rétention de 84,57 % de la capacité initiale après 10 000 cycles a été obtenue.

L'amélioration de la capacité peut être attribuée à l'augmentation de la densité des groupes hydroxyles et de la densité des porteurs à la surface du TiO₂, améliorant ainsi les propriétés électrique de l'électrode H-TiO₂/NFSis.

Dans une deuxième partie de ce chapitre, le H-TiO₂ /NFSis s'est avéré être un excellent support pour d'autres matériaux actifs et capacitifs tels que le MoS₂ qui a permis d'avoir une nouvelle structure d'électrode.

En effet un dépôt de film de MoS₂ a été déposé par la méthode hydrothermale sur les nanofils de silicium revêtus d'une couche de TiO₂ hydrogénée et non hydrogéné à titre de comparaison des propriétés capacitives de deux électrodes ; MoS₂@H-TiO₂/NFSis et MoS₂@TiO₂/NFSis.

Le composite MoS₂@H-TiO₂/NFSis atteint la capacité spécifique la plus élevée de 27.56 mF/cm² à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Cette capacité surfacique est plus de 9 fois supérieure à celle de l'électrode MoS₂@TiO₂/NFSis confirmant l'intérêt de l'hydrogénation de la couche de TiO₂.

Ces résultats pourraient ouvrir de nouvelles opportunités pour les nanofils de silicium préparés par gravure chimique assistée par un métal dans la construction de supercondensateurs à haute performance ainsi que d'autres dispositifs de stockage d'énergie.

II .8. Références Bibliographiques

- [1] LIU, Nian, LI, Weiyang, PASTA, Mauro, et al. Nanomaterials for electrochemical energy storage. *Frontiers of Physics*, 2014, vol. 9, no 3, p. 323-350.
- [2] MAI, Liqiang, TIAN, Xiaocong, XU, Xu, et al. Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no 23, p. 11828-11862.
- [3] CHAN, Candace K., PENG, Hailin, LIU, Gao, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 2008, vol. 3, no 1, p. 31-35.
- [4] CUI, Li-Feng, RUFFO, Riccardo, CHAN, Candace K., et al. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano letters*, 2009, vol. 9, no 1, p. 491-495.
- [5] LU, Fang, QIU, Mengchun, QI, Xiang, et al. Electrochemical properties of high-power supercapacitors using ordered NiO coated Si nanowire array electrodes. *Applied Physics A*, 2011, vol. 104, no 2, p. 545-550.
- [6] DUBAL, Deepak P., ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, et al. 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-10.
- [7] HAN, Hsieh-Cheng, CHONG, Cheong-Wei, WANG, Sheng-Bo, et al. High K nanophase zinc oxide on biomimetic silicon nanotip array as supercapacitors. *Nano letters*, 2013, vol. 13, no 4, p. 1422-1428.
- [8] CHEN, Xiaobo et MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 2007, vol. 107, no 7, p. 2891-2959.

- [9] LU, Xihong, WANG, Gongming, ZHAI, Teng, et al. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Nano letters*, 2012, vol. 12, no 3, p. 1690-1696.
- [10] SALARI, Maryam, KONSTANTINOV, Konstantin, et LIU, Hua Kun. Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 13, p. 5128-5133.
- [11] LI, Hui, CHEN, Zhenhua, TSANG, Chun Kwan, et al. Electrochemical doping of anatase TiO₂ in organic electrolytes for high-performance supercapacitors and photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no 1, p. 229-236.
- [12] LEE, Kiyong, MAZARE, Anca, et SCHMUKI, Patrik. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chemical reviews*, 2014, vol. 114, no 19, p. 9385-9454.
- [13] KONSTANTINOVA, F., SHOUGEE, A., ALBRECHT, T., et al. TiO₂ coated Si nanowire electrodes for electrochemical double layer capacitors in room temperature ionic liquid. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, no 41, p. 415503.
- [14] ZHANG, Cheng, TIAN, Shuang, LI, Liyi, et al. Enhanced micro-supercapacitors in aqueous electrolyte based on Si nanowires coated with TiO₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, no 9, p. 8763-8770.
- [15] SALARI, Maryam, ABOUTALEBI, Seyed Hamed, KONSTANTINOV, Konstantin, et al. A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, no 11, p. 5038-5041.
- [16] XIE, Yibing et FU, Degang. Photochemical performance and electrochemical capacitance of titanium nano complexes. *Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, no 5, p. 628-635.
- [17] KIM, Min Seok, LEE, Tae-Woo, et PARK, Jong Hyeok. Controlled TiO₂ nanotube arrays as an active material for high power energy-storage devices. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, no 7, p. A584.
- [18] SALARI, Maryam, KONSTANTINOV, Konstantin, et LIU, Hua Kun. Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 13, p. 5128-5133.
- [19] WANG, John, POLLEUX, Julien, LIM, James, et al. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no 40, p. 14925-14931.
- [20] FABREGAT-SANTIAGO, Francisco, BAREA, Eva M., BISQUERT, Juan, et al. High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no 34, p. 11312-11316.
- [21] XIA, Ting, ZHANG, Chi, OYLER, Nathan A., et al. Hydrogenated TiO₂ nanocrystals: a novel microwave absorbing material. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no 47, p. 6905-6910.

- [22] ORTABOY, Sinem, ALPER, John P., ROSSI, Francesca, et al. MnO_x-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no 6, p. 1505-1516.
- [23] MENG, Xiangbo, YANG, Xiao-Qing, et SUN, Xueliang. Emerging applications of atomic layer deposition for lithium-ion battery studies. *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, no 27, p. 3589-3615.
- [24] LOTFABAD, Elmira Memarzadeh, KALISVAART, Peter, CUI, Kai, et al. ALD TiO₂ coated silicon nanowires for lithium ion battery anode with enhanced cycling stability and coulombic efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, vol. 15, no 32, p. 13646-13657.
- [25] ZHENG, Xuan, ZHENG, Yuhuan, ZHANG, Huijun, et al. Flexible MoS₂@ electrospun PVDF hybrid membrane as advanced anode for lithium storage. *Chemical Engineering Journal*, 2019, vol. 370, p. 547-555.
- [26] LIAO, Guangfu, GONG, Yan, ZHANG, Li, et al. Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the “holy grail” for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light. *Energy & Environmental Science*, 2019, vol. 12, no 7, p. 2080-2147.
- [27] SARAF, Mohit, NATARAJAN, Kaushik, et MOBIN, Shaikh M. Emerging robust heterostructure of MoS₂-rGO for high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, vol. 10, no 19, p. 16588-16595.
- [28] YE, Jianbo, MA, Lin, CHEN, Weixiang, et al. Supramolecule-mediated synthesis of MoS₂/reduced graphene oxide composites with enhanced electrochemical performance for reversible lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 13, p. 6884-6893.
- [29] YUAN, Yue, LV, Haipeng, XU, Qunjie, et al. A few-layered MoS₂ nanosheets/nitrogen-doped graphene 3D aerogel as a high performance and long-term stability supercapacitor electrode. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, no 10, p. 4318-4327.
- [30] LEDRA, M., MC, A., DE MILA, C. U., et al. Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés. 2014.
- [31] MEGOUDA, Nacera, COFININIER, Yannick, SZUNERITS, Sabine, et al. Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation. *Chemical communications*, 2011, vol. 47, no 3, p. 991-993.
- [32] PIRET, Gaele, DROBECQ, Hervé, COFFINIER, Yannick, et al. Matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry on silicon nanowire arrays prepared by chemical etching of crystalline silicon. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no 2, p. 1354-1361.
- [33] PIRET, Gaëlle Offranc. Nanofils de silicium pour analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces. 2010. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I.

- [34] LAPIERRE, Florian, PIRET, Gaëlle, DROBECQ, Hervé, et al. High sensitive matrix-free mass spectrometry analysis of peptides using silicon nanowires-based digital microfluidic device. *Lab on a Chip*, 2011, vol. 11, no 9, p. 1620-1628.
- [35] JÖNSSON-NIEDZIÓŁKA, M., LAPIERRE, Florian, COFFINIER, Y., et al. EWOD driven cleaning of bioparticles on hydrophobic and super-hydrophobic surfaces. *Lab on a Chip*, 2011, vol. 11, no 3, p. 490-496.
- [36] POINTET, John. Elaboration et caractérisation de structures métal-isolant-métal à base de TiO₂ déposé par Atomic Layer Deposition. 2015. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes.
- [37] JOHNSON, Richard W., HULTQVIST, Adam, et BENT, Stacey F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials today*, 2014, vol. 17, no 5, p. 236-246.
- [38] PRIEUR, Thomas. Sélection d'un précurseur pour l'élaboration de couches atomiques de cuivre: application à l'intégration 3D. 2012. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.
- [39] PONRAJ, Joice Sophia, ATTOLINI, Giovanni, et BOSI, Matteo. Review on atomic layer deposition and applications of oxide thin films. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 2013, vol. 38, no 3, p. 203-233.
- [40] GEORGE, Steven M. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 2010, vol. 110, no 1, p. 111-131.
- [41] PATTIER, Bruno. Etude de gels d'oxyde de titane entrant dans la fabrication de cellules photovoltaïques. 2010. Thèse de doctorat. Le Mans.
- [42] SALARI, Maryam, ABOUTALEBI, Seyed Hamed, KONSTANTINOV, Konstantin, et al. A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, no 11, p. 5038-5041.
- [43] XIE, Yibing et FU, Degang. Photochemical performance and electrochemical capacitance of titania nano complexes. *Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, no 5, p. 628-635.
- [44] KIM, Min Seok, LEE, Tae-Woo, et PARK, Jong Hyeok. Controlled TiO₂ nanotube arrays as an active material for high power energy-storage devices. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, no 7, p. A584.
- [45] SALARI, Maryam, KONSTANTINOV, Konstantin, et LIU, Hua Kun. Enhancement of the capacitance in TiO₂ nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 13, p. 5128-5133.
- [46] WANG, John, POLLEUX, Julien, LIM, James, et al. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no 40, p. 14925-14931.
- [47] FABREGAT-SANTIAGO, Francisco, BAREA, Eva M., BISQUERT, Juan, et al. High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no 34, p. 11312-11316

- [48] WANG, Gongming, WANG, Hanyu, LING, Yichuan, et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*, 2011, vol. 11, no 7, p. 3026-3033.
- [49] CHOI, Daiwon, BLOMGREN, George E., et KUMTA, Prashant N. Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, no 9, p. 1178-1182.
- [50] FAN, Xinzhuang, LU, Yonghong, XU, Haibo, et al. Reversible redox reaction on the oxygen-containing functional groups of an electrochemically modified graphite electrode for the pseudo-capacitance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, no 46, p. 18753-18760.
- [51] ODA, Hirokazu, YAMASHITA, Akira, MINOURA, Shinsaku, et al. Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor. *Journal of Power sources*, 2006, vol. 158, no 2, p. 1510-1516.
- [52] FELLAHI, Ouarda, SARMA, Rupak K., DAS, Manash R., et al. The antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver and copper nanoparticles. *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, no 49, p. 495101.
- [53] HAMDI, Abderrahmane, BOUSSEKEY, Luc, ROUSSEL, Pascal, et al. Hydrothermal preparation of MoS₂/TiO₂/Si nanowires composite with enhanced photocatalytic performance under visible light. *Materials & Design*, 2016, vol. 109, p. 634-643.
- [54] MEHTA, Manan, KODAN, Nisha, KUMAR, Sandeep, et al. Hydrogen treated anatase TiO₂: a new experimental approach and further insights from theory. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, no 7, p. 2670-2681.
- [55] SONG, Jingnan, ZHENG, Maojun, ZHANG, Bin, et al. Fast Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays on Si Substrate under High-Field Anodization. *Nano-micro letters*, 2017, vol. 9, no 2, p. 1-11.
- [56] CHEN, Xiaobo, LIU, Lei, PETER, Y. Yu, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, vol. 331, no 6018, p. 746-750.
- [57] LAZARUS, M. S. et SHAM, T. K. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of hydrogen reduced rutile (TiO_{2-x}) surfaces. *Chemical Physics Letters*, 1982, vol. 92, no 6, p. 670-674.
- [58] ZHOU, Wei, LI, Wei, WANG, Jian-Qiang, et al. Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, no 26, p. 9280-9283.
- [59] CHEN, Xiaobo, LIU, Lei, PETER, Y. Yu, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, vol. 331, no 6018, p. 746-750.
- [60] WANG, Gongming, WANG, Hanyu, LING, Yichuan, et al. Hydrogen-treated TiO₂ nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*, 2011, vol. 11, no 7, p. 3026-3033.

- [61] CHEN, Yanli, TAO, Qiang, FU, Wuyou, et al. Enhanced photoelectric performance of PbS/CdS quantum dot co-sensitized solar cells via hydrogenated TiO₂ nanorod arrays. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, no 67, p. 9509-9512.
- [62] RAGHUNATH, P., HUANG, W. F., et LIN, Ming-Chang. Quantum chemical elucidation of the mechanism for hydrogenation of TiO₂ anatase crystals. *The Journal of chemical physics*, 2013, vol. 138, no 15, p. 154705.
- [63] NALDONI, Alberto, ALLIETA, Mattia, SANTANGELO, Saveria, et al. Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no 18, p. 7600-7603.
- [64] LÓPEZ, Rosendo et GÓMEZ, Ricardo. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, 2012, vol. 61, no 1, p. 1-7.
- [65] ZHOU, Wei, LI, Wei, WANG, Jian-Qiang, et al. Ordered mesoporous black TiO₂ as highly efficient hydrogen evolution photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, no 26, p. 9280-9283.
- [66] TIAN, Lihong, XU, Jilian, JUST, Michael, et al. Broad range energy absorption enabled by hydrogenated TiO₂ nanosheets: from optical to infrared and microwave. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, vol. 5, no 19, p. 4645-4653.
- [67] WANG, Lina, MA, Ying, YANG, Min, et al. Titanium plate supported MoS₂ nanosheet arrays for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 396, p. 1466-1471.
- [68] XIA, Ting, ZHANG, Chi, OYLER, Nathan A., et al. Hydrogenated TiO₂ nanocrystals: a novel microwave absorbing material. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no 47, p. 6905-6910.
- [69] LU, Yue, YIN, Wen-Jin, PENG, Kai-Lin, et al. Self-hydrogenated shell promoting photocatalytic H₂ evolution on anatase TiO₂. *Nature communications*, 2018, vol. 9, no 1, p. 1-9.
- [70] ALPER, John P., WANG, Shuang, ROSSI, Francesca, et al. Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors. *Nano letters*, 2014, vol. 14, no 4, p. 1843-1847.
- [71] SOAM, Ankur, KAVLE, Pravin, KUMBHAR, Alka, et al. Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature. *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, no 2, p. 314-320.
- [72] QIAO, L., SHOUGEE, A., ALBRECHT, T., et al. Oxide-coated silicon nanowire array capacitor electrodes in room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 210, p. 32-37.
- [73] GAO, Fang, LEWES-MALANDRAKIS, Georgia, WOLFER, Marco T., et al. Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids. *Diamond and Related Materials*, 2015, vol. 51, p. 1-6.

- [74] LU, Pai, OHLCKERS, Per, MÜLLER, Lutz, et al. Nano fabricated silicon nanorod array with titanium nitride coating for on-chip supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2016, vol. 70, p. 51-55.
- [75] ARADILLA, David, GAO, Fang, LEWES-MALANDRAKIS, Georgia, et al. A step forward into hierarchically nanostructured materials for high performance micro-supercapacitors: diamond-coated SiNW electrodes in protic ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2016, vol. 63, p. 34-38.
- [76] L. Qiao, A. Shougee, T. Albrecht and K. Fobelets, Oxide-coated silicon nanowire array capacitor electrodes in room temperature ionic liquid, *Electrochim. Acta*, 2016,210,32-37.
- [77] A. Soam, P. Kavle, A. Kumbhar and R. O. Dusane, Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature, *Curr. Appl. Phys.*, 2017, 17, 314-320.
- [78] S. Xiao, F. Bi, L. Zhao, L. Wang, G. Gai, Design and synthesis of H-TiO₂/MnO₂ core-shell nanotube arrays with high capacitance and cycling stability for supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 2017, 52, 7744-7753.
- [79] A. Soam, K. Parida, R. Kumar, P. kavle and R O. Dusane, Silicon-MnO₂ core-shell nanowires as electrodes for micro-supercapacitor Application, *J. Ceramics International*, 2019, 45, 18914–18923.
- [80] J.P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, R. Maboudian, Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 163-901
- [81] P. Lu, P. Ohlckers, L. Müller, S. Leopold, M. Hoffmann, K. Grigoras, J. Ahopelto, M. unnila, X. Chen, Nano fabricated silicon nanorod array with titanium nitride coating for on-chip supercapacitors, *Electrochemistry Communications*, 2016, Vol 70, 51-55.
- [82] D. Aradilla, P. Gentile, G. Bidan, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, E Frackowiak and S. Sadki, High Performance of Symmetric Micro-Supercapacitors Based on Silicon Nanowires Using N-Methyl-N-propylpyrrolidiniumbis - (trifluoromethylsulfonylimide as Electrolyte. *Nano Energy*. 2014, 9, 273-281
- [83] B. Zhu, X. Wu, W-J Liu and all, High Performance On-Chip Supercapacitors Based on Mesoporous Silicon Coated with Ultrathin Atomic-Layer-Deposited In₂O₃ Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 1, 747–752
- [84] J. Tian, Y. Sang, Z. Zhao, W. Zhou, D. Wang, X. Kang, H. Liu, J. Wang, S. Chen, H. Cai, Enhanced photocatalytic performances of CeO₂ /TiO₂ nanobelt heterostructures, *Small*, 2013, 9, 3864-3872.
- [85] D. Wang, Y. Xu, F. Sun, Q. Zhang, P. Wang, X. Wang, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ under sunlight by MoS₂ nanodots modification, *Applied Surface Science*, 377 ,2016, 221-227.
- [86] C. Wang, H. Lin, Z. Liu, J. Wu, Z. Xu, C. Zhang, Controlled Formation of TiO₂/ MoS₂ Core-Shell Heterostructures with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activities, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, 33 , 221-227.].

- [87] P.D. Tran, S.S. Pramana, V.S. Kale, M. Nguyen, S.Y. Chiam, S.K. Batabyal, L.H. Wong, J. Barber, J. Loo, Novel assembly of an MoS₂ electrocatalyst onto a silicon nanowire array electrode to construct a photocathode composed of elements abundant on the earth for hydrogen generation, *Chemistry–A European Journal*, 2012, 18, 13994-13999.
- [88] G. Zhou, X. Xu, J. Yu, B. Feng, Y. Zhang, J. Hu, Y. Zhou, Vertically aligned MoS₂/MoO_x heterojunction nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic activity and photostability, *CrystEngComm*, 2014, 16, 9025-9032.
- [89] L. Yin, A.B. Farimani, K. Min, N. Vishal, J. Lam, Y.K. Lee, N.R. Aluru, J.A. Rogers, Mechanisms for hydrolysis of silicon nano-membranes as used in bioresorbable electronics, *Advanced Materials*, 2015, 27, 1857-1864.
- [90] H. Li, K. Yu, H. Fu, B. Guo, X. Lei, Z. Zhu, MoS₂/graphene hybrid nanoflowers with enhanced electrochemical performances as anode for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem.*, 2015, C 119, 7959-7968.
- [91] I. Bertóti, M. Mohai, N. Renevier, E. Szilágyi, XPS investigation of ion beam treated MoS₂-Ti composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000) 173-178.
- [92] P.D. Tran, S.S. Pramana, V.S. Kale, M. Nguyen, S.Y. Chiam, S.K. Batabyal, L.H. Wong, J. Barber, J. Loo, Novel assembly of an MoS₂ electro-catalyst onto a silicon nanowire array electrode to construct a photocathode composed of elements abundant on the earth for hydrogen generation, *Chemistry–A European Journal*, 2016, vol 18, 13994-13999.
- [93] L. Zhang, C. Liu, A.B. Wong, J. Resasco, P. Yang, MoS₂ wrapped silicon nanowires for photo-electrochemical water reduction, *Nano Research*, 2015, vol 8, 281.
- [94] P. Qin, G. Fang, W. Ke, F. Cheng, Q. Zheng, J. Wan, H. Lei, X. Zhao, In situ growth of double-layer MoO₃/MoS₂ film from MoS₂ for hole-transport layers in organic solar cell, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 2742-2756.
- [95] L. Hu, Y. Ren, H. Yang, Q. Xu, Fabrication of 3D hierarchical MoS₂/polyaniline and MoS₂/C architectures for lithium-ion battery applications, *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6; 14644-14652.
- [96] B. Weng, X. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Two-dimensional MoS₂ nanosheet-coated Bi₂S₃ discoids: synthesis, formation mechanism, and photocatalytic application, *Langmuir*, 2015, 31, 4314-4322.
- [97] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, X. Su, Z. Zhu, Efficient synthesis of MoS₂ nanoparticles modified TiO₂ nanobelts with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 396, 136-142.
- [98] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, Synthesis and characterization of composite visible light active photocatalysts MoS₂-gC₃N₄ with enhanced hydrogen evolution activity, *International journal of hydrogen energy*, 2013, Vol 38, 6960-6969.
- [99] H. Li, K. Yu, X. Lei, B. Guo, H. Fu, Z. Zhu, Hydrothermal synthesis of novel MoS₂/BiVO₄ hetero-nanoflowers with enhanced photocatalytic activity and a mechanism investigation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, Vol 119, 22681-22689.

-
- [100] C. Li, J. Li, Z. Wang, S. Zhang, J. G. wei, J. Zhang, H. Wang and C. An, The synthesis of hollow MoS₂ nanospheres assembled by ultrathin nanosheets for enhanced energy storage performance, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, 00, 1-3
- [101] N. Choudhary, M. Patel, Y.-H. Ho, N. B. Dahotre, W. Lee, J. Y. Hwang and W. Choi, Directly deposited MoS₂ thin film electrodes for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 24049–24054.
- [102] R.R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M.V. Shelke and R. Boukherroub, Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for aqueous Micro-Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016, 8, 4298–4302.
- [103] C. Liu, Z. Xie, W.P. Wang, Z.C. Li, Z.J. Zhang, The Ti@MoO_xnanorod array as a three dimensional film electrode for micro-supercapacitors, *Electrochem. Commun*, 2014, 23–26
- [104] A. Valero, A. Mery, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Sadki, One step deposition of PEDOT. PSS on ALD protected silicon nanowires: toward ultrarobust aqueous micro-supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 2019, 436–447.
- [105] Lu, P.; Halvorsen, E.; Ohlckers, P.; Müller, L.; Leopold, S.; Hoffmann, M.; Grigoras, K.; Ahopelto, J.; Prunnila, M.; Chen, X. Ternary Composite Si/TiN/MnO₂ Taper Nanorod Array for on-Chip Supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2017, 248, 397–408
- [106] Y. Bencheikh, M. Harnois, R. Jijie, A. Addad, P. Roussel, S. Szuneris, T. Hadjersi, R. Boukherroub, High performance siliconnanowires/ruthenium nano-particles micro-supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2019, 311-150

Chapitre III:

**Micro-supercondensateurs de
Nanofils de silicium décorés de
nanoparticules de ruthénium de
haute performance.**

III.1. Etat de l'art

Le développement croissant des petits appareils électroniques nécessite de composants de stockage d'énergie de plus en plus petits et performants en l'occurrence micro-supercondensateurs, qui peuvent assurer leur fonctionnement autonome.

Les supercapaciteurs à base d'électrode en Ruthénium représentent une catégorie intéressante pour la conception d'électrodes supercapacitives en raison de leurs excellentes propriétés électrochimiques, notamment une capacité de surface élevée, un processus d'oxydoréduction rapide et réversible, et une bonne stabilité de cycle [1]. Malheureusement, le Ruthénium est un matériau cher qui ne permet pas de fabriquer un supercondensateur avec un coût raisonnable. Afin d'exploiter les caractéristiques excellentes de ce matériau et de garder le coût de fabrication acceptable, son utilisation doit être en très faible quantité sous forme de nanoparticules.

Dans ce contexte, O'Brien et ses collaborateurs [2] ont préparé des nano-composites Ru/Si en pulvérisant Des nanoparticules de Rusur des nanofils de silicium, obtenus par la technique de gravure chimique assistée par un métal (GCAM), et qui l'ont appliqué avec succès à la photo-méthanation du CO₂ en phase gazeuse. Les NFSis décorés au Ru obtenus à partir du précurseur RuCl₃ sur des nanofils de silicium hydrogéné, ont été récemment utilisés pour l'évolution électrochimique de l'hydrogène (HER) [3].

À notre connaissance, il n'existe qu'une seule publication sur la préparation d'un matériau à base de NFSis décorés à l'oxyde de ruthénium qui a été utilisé comme électrode d'un supercondensateur à semi-conducteurs sur puce [4]. Dans ce travail, les NFSis ont été obtenus par gravure anodique assistée par un métal, tandis qu'une fine couche d'oxyde de ruthénium a été déposée par la technique de dépôt de couche atomique (ALD pour Atomic Layer deposition) à 290°C. Une capacité spécifique de 19 mF/cm² a été enregistrée par voltampérométrie cyclique dans un électrolyte Na₂SO₄ à 5 mV/s. Un supercondensateur symétrique de RuO₂/NFSis à l'état solide a affiché une capacité spécifique de 6,5 mF/cm² à 2 mV /s avec une bonne stabilité à travers 10 000 cycles [4].

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons adopté la technique de dépôt chimique pour décorer les NFSis synthétisés par le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide (VLS), avec des nanoparticules de Ruthénium(Ru) à température ambiante. Cette approche a permis

d'améliorer la capacité de stockage de l'énergie en tirant profit de la surface élevée de NFSis et des propriétés pseudo-capacitives des nanoparticules de Ru. L'électrode résultante présentait une capacité spécifique de $36,25 \text{ mF/cm}^2$ et une rétention supérieure à 87 % lors de 25 000 cycles de charge-décharge à 1 mA/cm^2 dans un électrolyte aqueux de 1 M de Na_2SO_4 . L'avantage de l'électrode fabriquée est sa haute performance et sa stabilité. En outre, le procédé à température ambiante utilisé dans ce travail est compatible avec les procédés de fabrication microélectronique (technologie CMOS).

A la fin, un supercondensateur à l'état solide est alors fabriqué avec des électrodes symétriques séparées par un électrolyte d'alcool polyvinylique et d'acide sulfurique. Le dispositif affiche une capacité spécifique (surfactive) de $\sim 18 \text{ mF/cm}^2$ à une densité de courant de 1 mA/cm^2 et une densité spécifique de puissance de $0,5 \text{ mW/cm}^2$. Il présente également une bonne stabilité à travers 10 000 cycles de charge-décharge galvanostatique.

III. 3. Partie expérimentale

III.3.1 Réactifs utilisés

Tous les produits chimiques et réactifs étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans aucune purification. Le chlorure de ruthénium hydraté ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'alcool polyvinylique (PVA) en poudre, le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%), l'acide hydrofluoric (HF, 48%), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (France).

L'eau ultrapure (Milli-Q, $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) a été utilisé pour la préparation des solutions et pour toutes les étapes de rinçage.

III.3.2. Préparation des nanofils de silicium (NFSis)

Des plaquettes de silicium achetées chez Siltronix (France), de type n(dopées à l'arsenic), d'orientation (100), polies sur une seule face et de résistivité de $0,001\text{-}0,005 \text{ Ohm.cm}$ ont été utilisées comme substrat. Le substrat a été dégraissé dans l'acétone et l'alcool isopropylique, rincé à l'eau Milli-Q et nettoyé dans une solution de piranha (3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/30\% \text{ H}_2\text{O}_2$) pendant 15 min à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, suivi d'un rinçage abondant à l'eau Milli-Q. La surface a ensuite été séchée sous l'azote sec.

Les nanofils de silicium (NFSis) utilisés dans ce travail ont été préparés par le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) [5]. Ce processus est basé sur un dépôt chimique en phase

vapeur assisté par catalyseurs métalliques. Tout d'abord, un film mince d'or (4 nm d'épaisseur) a été évaporé sur le substrat de Si propre. Des nanoparticules d'or avec une large distribution de tailles ont été obtenues grâce à la déshydratation du métal à la surface. L'exposition de la surface recouverte d'or à un gaz de silane avec une pression de 0,4 T (Q ¼ 40 sccm) à 500°C pendant différentes périodes (1h, 2h, 3h, 4h) a conduit à la croissance de NFSis avec différentes longueurs.

Considérations de sécurité : Le mélange H_2SO_4/H_2O_2 (piranha) en solution est un oxydant puissant. Il réagit violemment avec les matières organiques. Il peut provoquer de graves brûlures de la peau. Il doit être manipulé avec une extrême prudence dans une hotte bien ventilée tout en portant des équipements appropriés à la protection. L'HF est un acide dangereux qui peut entraîner de graves lésions tissulaires si les brûlures n'ont pas été traitées de manière appropriée.

III.3.3. Préparation de nanofils de silicium / nanoparticules de ruthénium (Ru/NFSis)

Les NFSis revêtus de ruthénium ont été obtenus par une simple méthode chimique sans application d'une tension externe [6,7] en utilisant le sel de ruthénium.

Brièvement, le substrat de NFSis a été immergé dans une solution aqueuse de $RuCl_3 \cdot H_2O$ (1 mM)/HF (0,15 M) pendant différents temps (30, 45, 60 et 75 min) à température ambiante. L'échantillon ainsi obtenu a été rincé à l'eau et séché sous un léger flux d'azote.

III.3.4. Fabrication d'un dispositif de micro-supercondensateur à l'état solide

Pour préparer l'électrolyte solide PVA/ H_2SO_4 , 0,5 g de poudre de PVA a été lentement ajouté à 5 ml d'eau dé-ionisée sous agitation magnétique pour dissoudre complètement le PVA. 281 mL de H_2SO_4 ont été ajoutés à la solution et chauffés dans un bain d'huile à 85°C jusqu'à ce que l'on obtienne une solution homogène, cette solution est ensuite refroidie à température ambiante.

L'électrolyte à base de polymère préparé a été versé en gouttelettes (drop casted en anglais) sur l'électrode (de 1 cm x 0,5 cm de taille), séché à 45°C pendant 10 minutes et maintenu en air pour solidifier l'électrolyte.

III. 4. Caractérisation des électrodes élaborées

III.4.1. Nanofils de silicium synthétisé par le mécanisme VLS

Les nanofils de silicium (NFSis) étudiés dans cette partie ont été synthétisés par le mécanisme de croissance à savoir vapeur-liquide-solide (VLS) [5]. Dans ce processus de croissance, les nanoparticules d'Or, obtenues après la déshydratation de la fine couche d'Or (4 nm) déposée sur la surface de SiO₂/Si, agissent comme des sites catalytiques pour la croissance de NFSis. Dans des conditions contrôlées, la taille ou le diamètre des Si NW est en fonction de la taille des nanoparticules d'Or, tandis que la longueur est définie par le temps de croissance.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), représentées sur la figure III.1, révèlent une forte densité de nanofils d'un diamètre moyen de 30 à 80 nm. La grande distribution du diamètre des nanofils est due à la variation de la taille des nanoparticules d'or qui jouent le rôle du catalyseur pour la croissance de NFSis.

Les électrodes synthétisées grâce à ce procédé VLS sont sous la forme de nanofils enchevêtrés, avec des longueurs qui varient en fonction du temps de croissance. Les images MEB de a à d présentées sur la figure III.1 correspondent respectivement aux temps de croissance de 1h, 2h, 3h et 4h, la densité des nanofils est proportionnelle au temps de croissance.

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. L'image EDX sur la figure III.1 (e) correspond aux nanofils de silicium élaborés pendant 3h, elle montre la détection des éléments tels que l'oxygène, le silicium et l'Or. Il est à noter que cet échantillon a donné la meilleure capacité surfacique (comme nous le verrons plus tard) après avoir été modifié par des nanoparticules de ruthénium.

La figure III.2, présente des images MEB de NFSis obtenus par croissance VLS pendant 3 h avec différents grossissements.

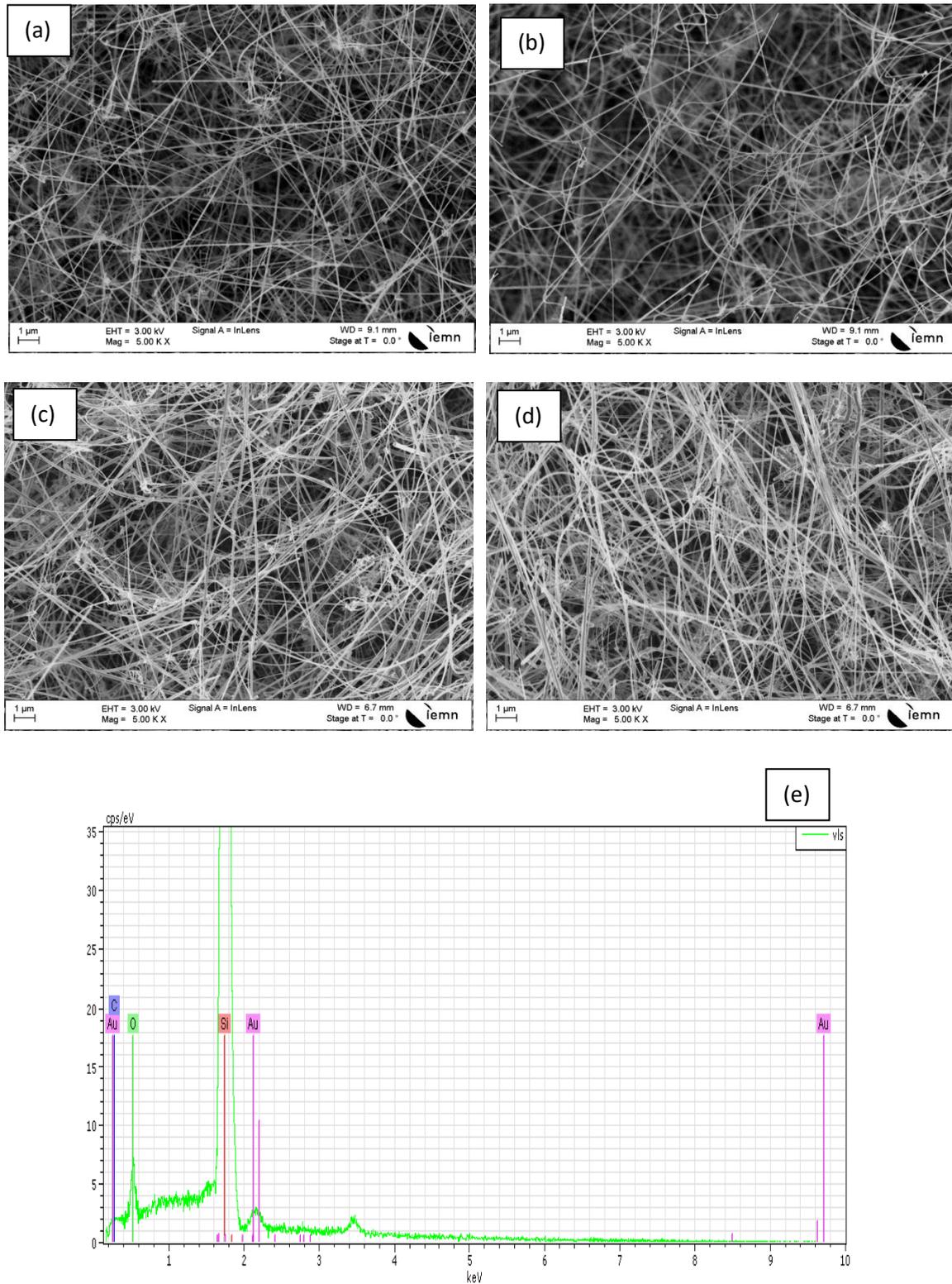


Figure III.1 : (a-d) Images MEB des nanofils de silicium Synthétisés par le mécanisme VLS pendant différents de croissance pendant : 1, 2, 3, 4 h, (e) Une analyse EDX globale réalisée sur les nanofils élaborés pendant 3h (image c).sur de nanofil de silicium de l'image c (3h).

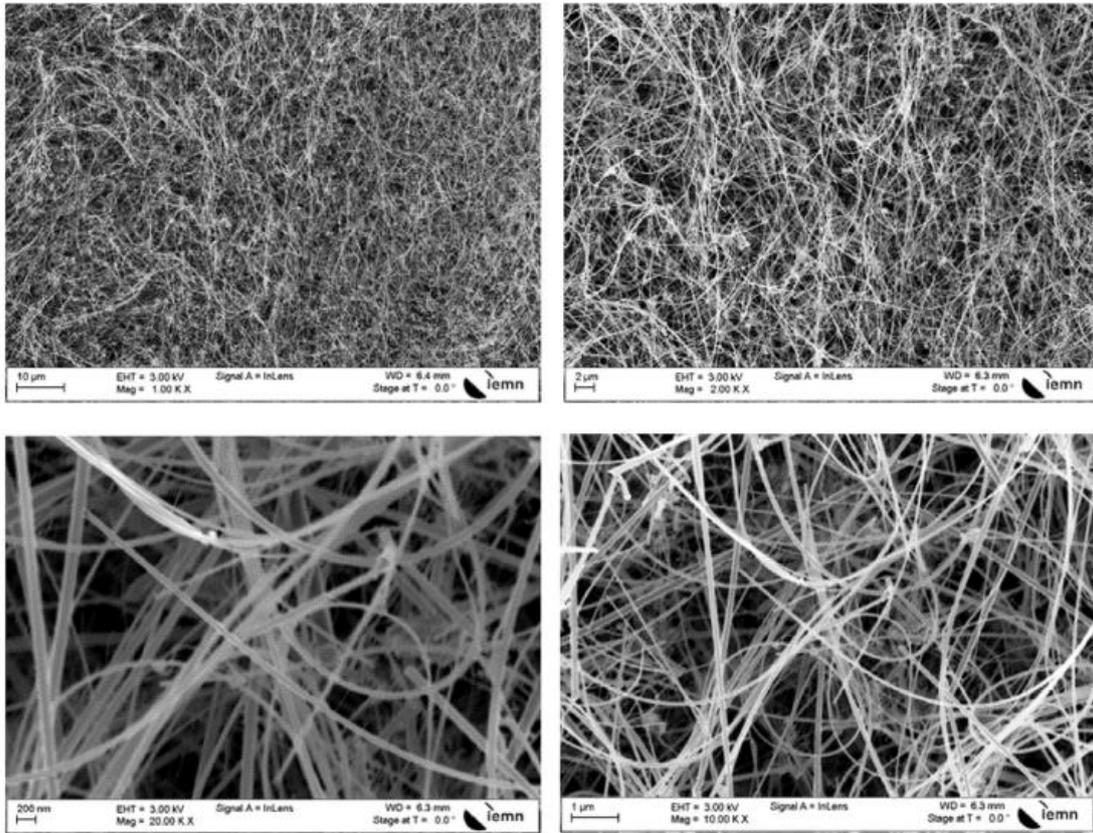


Figure III.2 : Images MEB des nanofils de silicium synthétisés pendant 3 h avec différents grossissements.

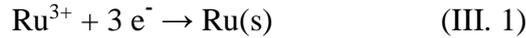
III.4.2. Dépôt des nanoparticules de Ru sur les nanofils de silicium

Les nanoparticules de ruthénium (Ru-NP) ont été déposées sur les nanofils de silicium par un simple procédé chimique à température ambiante.

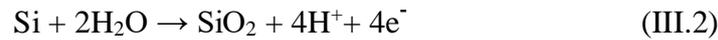
Les substrats de NFSis ont été premièrement traités avec une solution aqueuse d'HF de concentration 10% pour enlever la couche d'oxyde de silicium native et générer une terminaison d'hydrogène. L'immersion ultérieure dans une solution aqueuse de RuCl_3 pendant diverses durées (30, 45, 60, 75 min) a permis le dépôt des Ru NP sur les NFSis, lequel a été suivi d'un rinçage à l'eau MQ et d'un séchage à l'azote.

Le dépôt chimique de nanoparticules métalliques sur des NFSis et des substrats de silicium poreux a été étudié dans de nombreux rapports de la littérature [3, 6-9].

Dans le mécanisme de dépôt chimique, les ions métalliques ayant un potentiel redox supérieur à celui de l'hydrogène sont réduits par les électrons des atomes de Si en atomes métalliques, Eq. (III.1).



Les atomes de métal déposés forment premièrement des nucléi (nuclei), puis des nano-amas (nanoclusters) et finalement des nanoparticules. Lors du dépôt de Ruthénium, la surface de silicium est oxydée selon l'équation (III. 2) :



Le rôle de l'HF est de dissoudre la couche d'oxyde et de générer une nouvelle surface de Si hydrogéné. En effet, lorsque le processus chimique était effectué en l'absence d'HF, aucun dépôt de particules n'a eu lieu après 30 min d'immersion, comme le montre l'imagerie MEB sur la Figure III.3. Cela est dû principalement au dioxyde de silicium qui entrave le transfert d'électrons à la surface des NFSis.

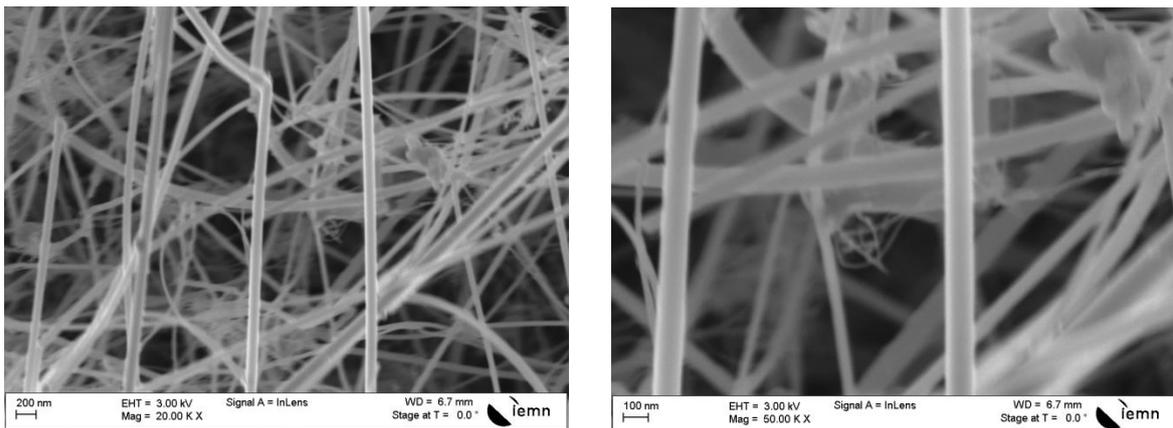


Figure III.3 : Images MEB des nanofils de silicium après le dépôt en absence de l'HF avec différent grossissement.

III.4.3. Influence du temps de dépôt sur la morphologie

Pour évaluer l'influence du temps de dépôt sur la capacité surfacique, le dépôt auto-catalytique du Ru-NP a été effectué dans une solution aqueuse de RuCl_3 (1mM)/HF (0,15 M) à température ambiante pendant différents temps : 30, 45, 60 et 75 min. L'imagerie MEB a montré une augmentation continue de la densité des nanoparticules sur les nanofils de silicium avec l'augmentation du temps de dépôt (Fig. III.4). Il est clairement observable, qu'uniquement la durée de 75 min permette d'obtenir des nanofils de silicium entièrement revêtus de nanoparticules de Ru. Elle a également permis d'avoir la meilleure capacité surfacique (comme nous le verrons plus tard).

De plus, la couleur des échantillons est passée de l'or clair (30 min) à la couleur foncée (noir) (75 min), ce qui indique un changement des propriétés optiques des échantillons (voir encadré dans la figure 4).

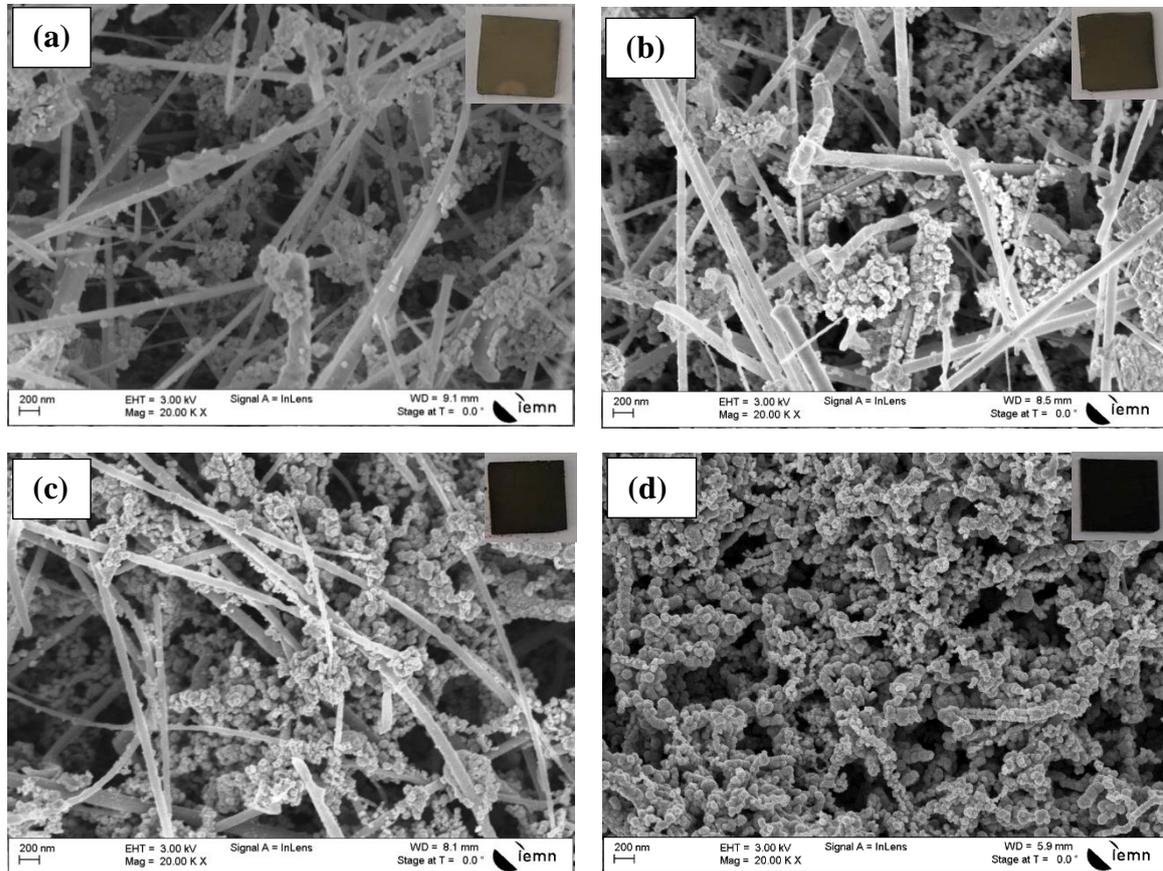


Figure III.4 : Des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de Ru dans une solution aqueuse de RuCl_3 (1 mM)/HF (0,15 M) à température ambiante pendant différents temps : 30 min (a), 45 min (b), 60 min (c) et 75 min (d). Les inserts sont les images photographiques correspondantes.

III.4.4. Diffraction de rayons X (XRD)

La figure III.5, montre les diffractogrammes des rayons X des échantillons de NFSis non modifiés et modifiés par des Ru-NP; le diagramme (a) du substrat initial des NFSis comprend les pics de diffraction à 2θ de 28,44, 47,22 et 56,11° dus aux plans (111), (220) et (311) du silicium, respectivement. Les pics à 38,22 et 44,44 sont attribués à l'Or qui se trouve aux extrémités des nanofils, selon le mécanisme de croissance VLS. Les résultats sont conformes aux données rapportées dans la littérature [10,11].

Après avoir déposé des NP du Ru sur les NFSis par dépôt chimique, des pics de diffraction supplémentaires larges à 2θ de 38,4 et 43,88 et d'autres pics d'intensité plus faible apparaissent, caractéristiques du Ruthénium, comme il peut être observé dans le diffractogramme (b). Tous les pics obtenus pour la surface Ru/NFSis; peuvent être facilement indexés en tant que structure pure du Ru⁰ métallique, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature (carte JCPDS 70-0274).

Bien que les pics de diffraction de (100) et (101) se chevauchent avec la diffraction (002) due à l'élargissement, le produit devrait correspondre à la phase hexagonale [12]. Selon l'équation de Scherrer ($d=k\lambda/\beta \cos \theta$), la taille moyenne des particules est d'environ 3 à 5 nm.

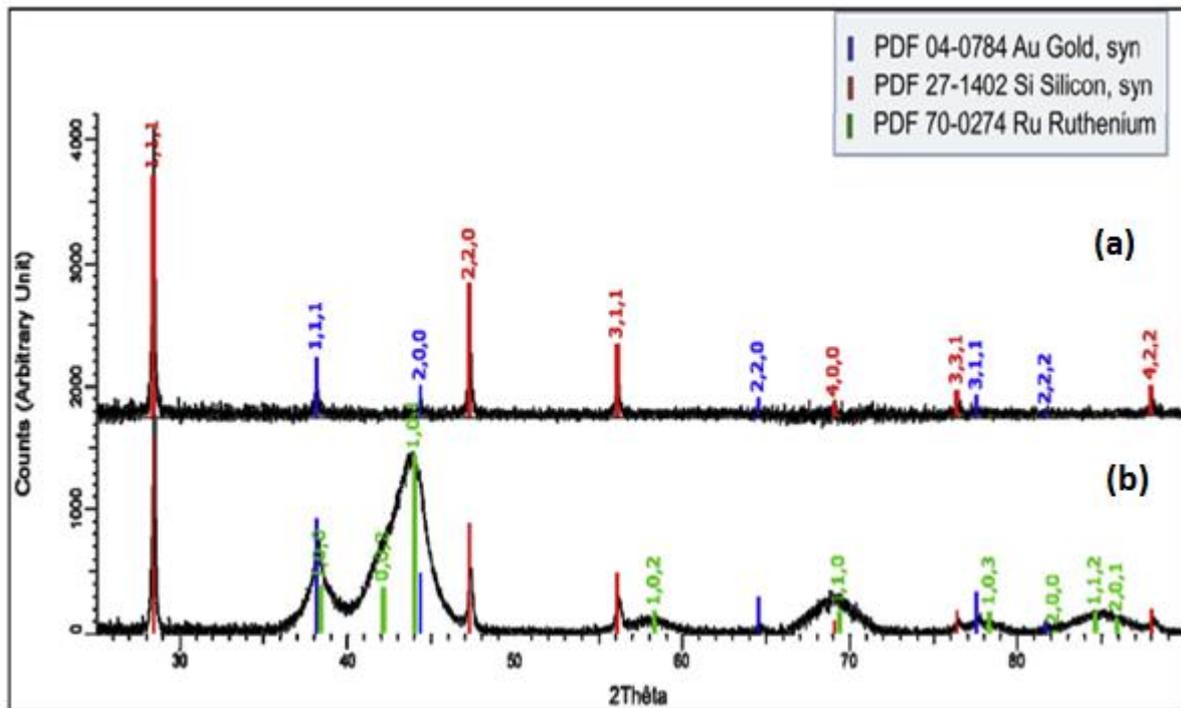


Figure III. 5: Diffractogrammes des rayons X de NFSis (a), et (b) de Nanofils de silicium modifiés par nanoparticules de Ruthénium.

III.4.5. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le substrat de Ru/ NFSis a également été caractérisé par la microscopie électronique à transmission (MET). La figure 6 est une image à faible grossissement des nanofils de silicium modifié avec des nanoparticules de Ruthénium détachés de leur substrat déposés sur une grille en cuivre. Le rectangle bleu montre la zone prise pour la suite des caractérisations avec le MET.

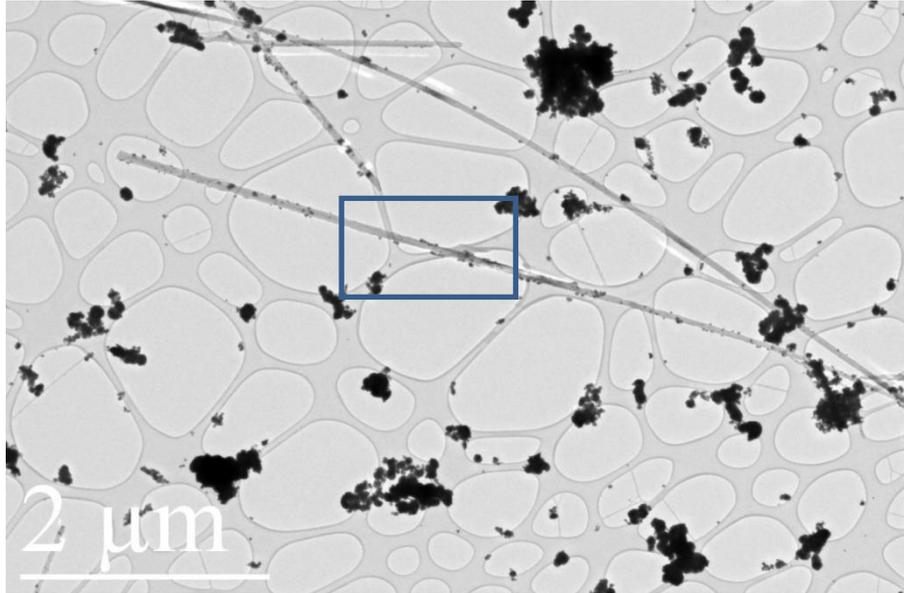


Figure III.6 : Nanofils de silicium dispersés sur un film mince de carbone d'une grille de cuivre de 3 mm de diamètre.

La figure III.7a représente une image obtenue par microscope électronique en transmission à balayage (MET) d'un seul nanofil de silicium modifié par des nanoparticules de Ruthénium qui a été détaché du substrat et déposé sur la grille en Cuivre/carbone. Le diamètre de ce nanofil est d'environ 50 nm et les NP de Ru présentent un diamètre plus petit entre 3 et 6 nm, confirmant les résultats obtenus à partir des diffractogrammes des rayons X.

Afin de confirmer la morphologie et la composition élémentaire de Nanoparticules de Ru déposés sur les nanofils de silicium, la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) et l'analyse cartographique par spectroscopie X à dispersion d'énergie en mode balayage (pour STEM-EDX en anglais) ont été effectuées.

La cartographie élémentaire du Ru/Si NW montre clairement la présence de Si, Ru et O, en accord avec la composition chimique du matériau. La présence d'oxygène est très probablement due à l'oxydation partielle du silicium lors de l'exposition à l'air ambiant. En effet, la cartographie élémentaire d'une seule nanoparticule de Ru révèle une très faible quantité d'oxygène, excluant l'oxydation de surface des NP de Ru (Fig. III.8).

La Figure III.7b est l'image TEM de la zone en cercle bleu sur l'image (III.7a), on peut dire que les NP de Ru sur la surface de silicium sont constituées de petits nanocristallites. L'image à haute résolution (HR-TEM) de la figure III. 7c montre des franges claires pour les Np de Ru et les traits bleus dans cette figure montrent un espacement de 0.23 nm entre les plans adjacents, qui peuvent être attribués à la distance inter-réticulaire d des plans (100) de Ru hexagonal, conformément ainsi à l'analyse faite avec DRX.

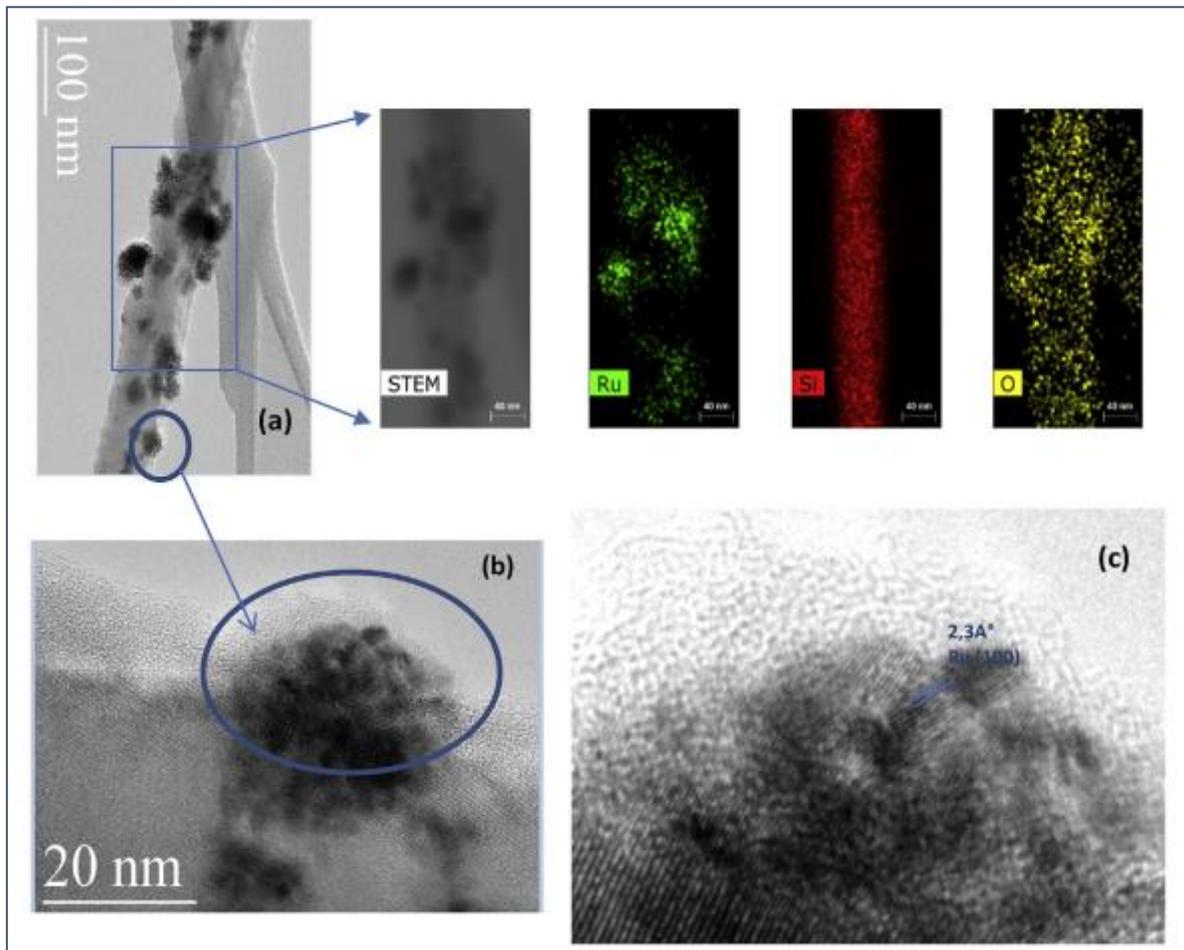


Figure III.7 :(a) Images MET d'un seul nanofil modifié par des nanoparticules de Ru avec une cartographie EDX montrant la répartition des éléments de silicium, de Ruthénium et d'oxygène, (b) zoom sur une partie de l'image (a), (c) Images MET à haute résolution de nanoparticules de Ru.

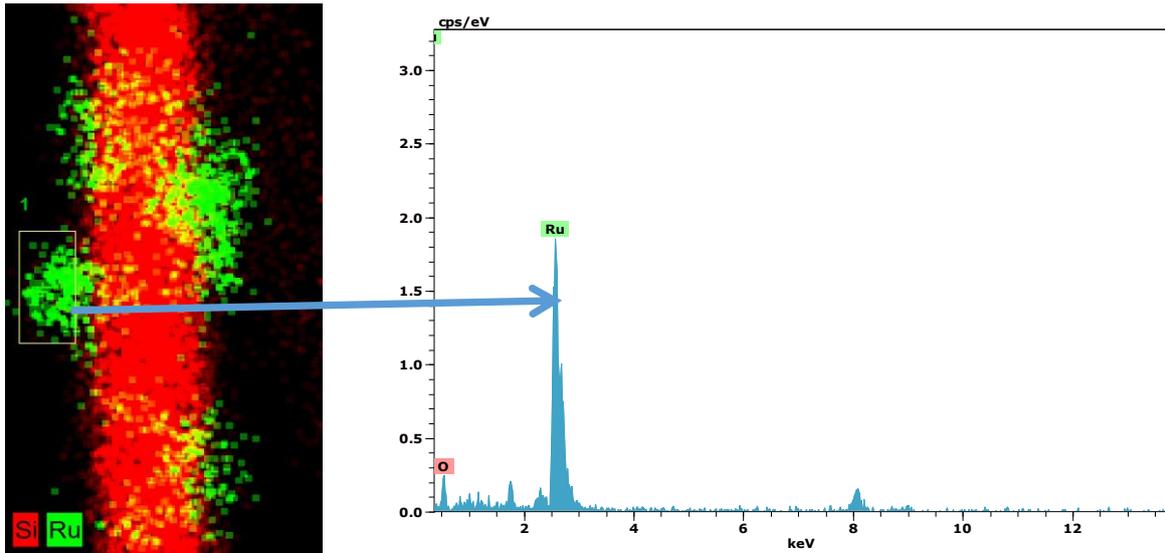


Figure III.8 : Microscopie électronique à transmission par balayage (METB) d'un seul nanofil de silicium modifié avec des nanoparticules de Ru et cartographie élémentaire (EDX) d'une seule nanoparticule de Ru.

III.4.6. Spectroscopie de photoélectrons à rayon X (XPS)

Une analyse par spectroscopie des photoélectrons à rayon X (XPS) a été effectuée afin d'évaluer la composition chimique de la surface après dépôt et de l'environnement chimique des différents éléments présents.

L'image III.9 montre un spectre XPS de survol dans un large domaine d'énergie de liaison de la surface des nanofils de silicium modifiés avec des nanoparticules de Ru par une méthode chimique à température ambiante pendant 75min. Il comprend des pics dus aux éléments Ru, Si, C et O. Alors que le Ru et le Si devraient provenir des nanofils de silicium modifiés avec des nanoparticules de Ru, l'oxygène peut être dû à l'oxydation partielle du silicium pendant la manipulation de l'échantillon et l'exposition à l'air ambiant. Une partie du signal de l'oxygène peut également provenir d'une contamination de surface, comme c'est souvent le cas dans l'analyse XPS. La présence de carbone est très probablement due à la contamination de surface pendant la manipulation et le stockage des échantillons.

Sur la figure III.10 sont représentés les spectres XPS à haute résolution de Ru3p et O1s. Le spectre XPS à haute résolution (fig III. 10a) du Ru3p présente deux doublets symétriques à 461,2 et à 483,5 eV attribués respectivement au Ru3p_{3/2} et Ru3p_{1/2} en métal caractéristique de Ru sous sa forme métallique [4,13].

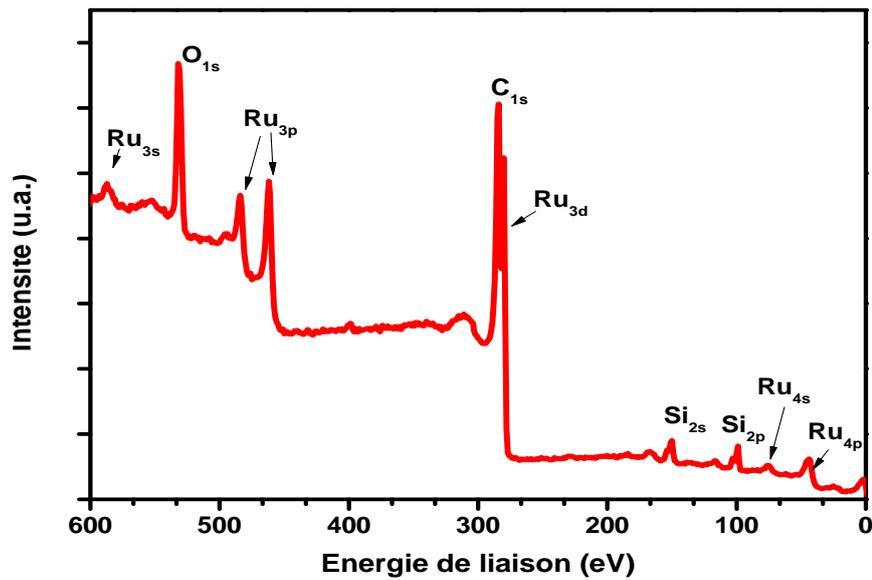


Figure III.9: Spectre XPS de survol de la surface Ru déposé sur les nanofils de silicium.

L'absence de composants à des énergies de liaison plus élevées suggère que le Ru est principalement sous sa forme métallique, comme prévu pour le dépôt chimique dans une solution de RuCl_3/HF . Les résultats concordent bien avec les mesures XRD et TEM.

Le spectre XPS haute résolution des O1 sur la figure III. 10b, peut être décomposé en trois pics à 530,7 531,7 et 533,5 eV qui peuvent être assignés respectivement à SiO_2 , $\text{O}_2/\text{Si-O}$ et OH/eau adsorbée.

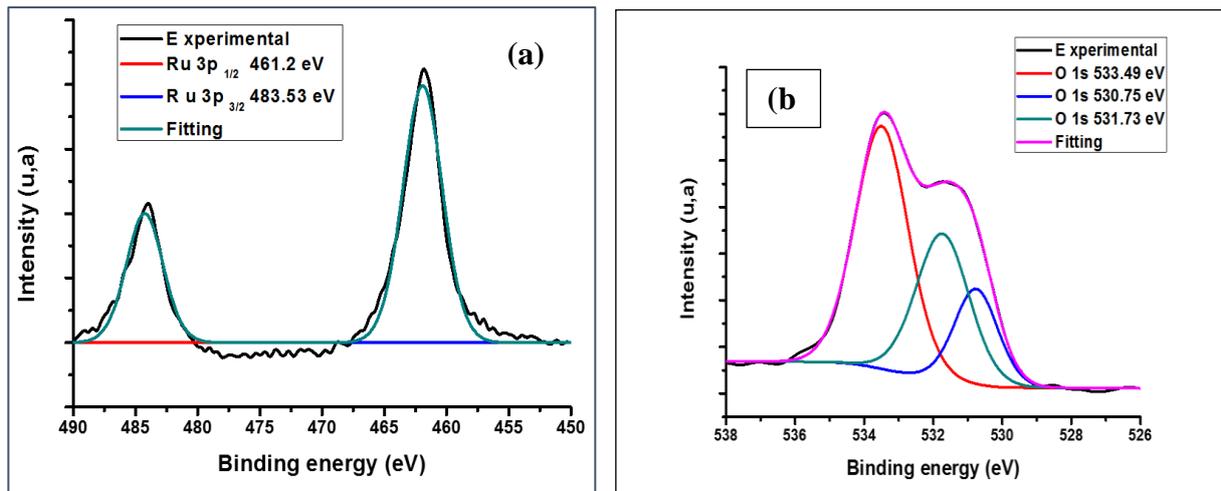


Figure III.10 : Spectres XPS à haute résolution des régions Ru3p (a) et O1 (b) des nanofils de silicium modifiés avec des nanoparticules de Ru par une méthode chimique.

III.5. Etudes électrochimiques

III.5.1. Dans une cellule électrochimique à 3 électrodes

Des études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat (Autolab, modèle 2.01, Methrom, France). Des mesures de voltampérométrie cyclique (CV) et de charge-décharge galvanostatique ont été effectuées de -0,6 V à +0,2 V. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été effectuée dans la gamme de fréquences de 1MHz à 0,03 Hz avec une amplitude de 10 mV en courant alternatif. Tous les tests électrochimiques ont été effectués dans une solution aqueuse d'électrolyte Na₂SO₄ de 1 M en utilisant une cellule électrochimique typique à trois électrodes. Un substrat de NFSis revêtu de ruthénium a été utilisé comme électrode de travail, une feuille de Pt a servi de contre-électrode et Ag/AgCl comme électrode de référence. Toutes les valeurs calculées ont été normalisées par rapport à la surface du matériau actif de l'électrode (0,29 cm²).

Le contact électrique a été effectué directement sur la face arrière de l'échantillon.

La capacité surfacique a été calculée à partir de l'équation (3) :

$$C = \frac{\int j dV}{2 \times V \times r} \quad (III.3)$$

Où j ; est la densité de courant (mA/cm²), V est la fenêtre de potentiel [mV], r est la vitesse de balayage [mV/s] et C ; est la capacité surfacique [mF/cm²], les vitesses de balayage utilisées pour les mesures sont de 10, 20, 50 et 100 mV/s.

En outre, la capacité spécifique des échantillons a été calculée en utilisant la formule suivante:

$$C = j \frac{dt}{dV} \quad (III.4)$$

La densité énergétique (E) et la densité de puissance (P) ont été déterminées en utilisant les équations (5) et (6), respectivement :

$$E = \frac{1}{2} C (dV)^2 \quad (III.5)$$

et
$$P = \frac{E}{dt} \quad (III.6)$$

Où dV est la fenêtre de potentiel, et dt est le temps total de décharge.

Le but de ce travail est d'élaborer des électrodes Ru/NFSis de grande capacité surfacique, alors il fallait premièrement choisir le meilleur substrat de nanofils de silicium qui donne la plus grande capacité c.-à-d. choisir le temps optimal de croissance des nanofils de silicium par le processus VLS qui donne la plus grande capacité. Pour ce là, on a fait au préalable une étude électrochimique comparative sur les quatre substrats ayant différents temps de croissance.

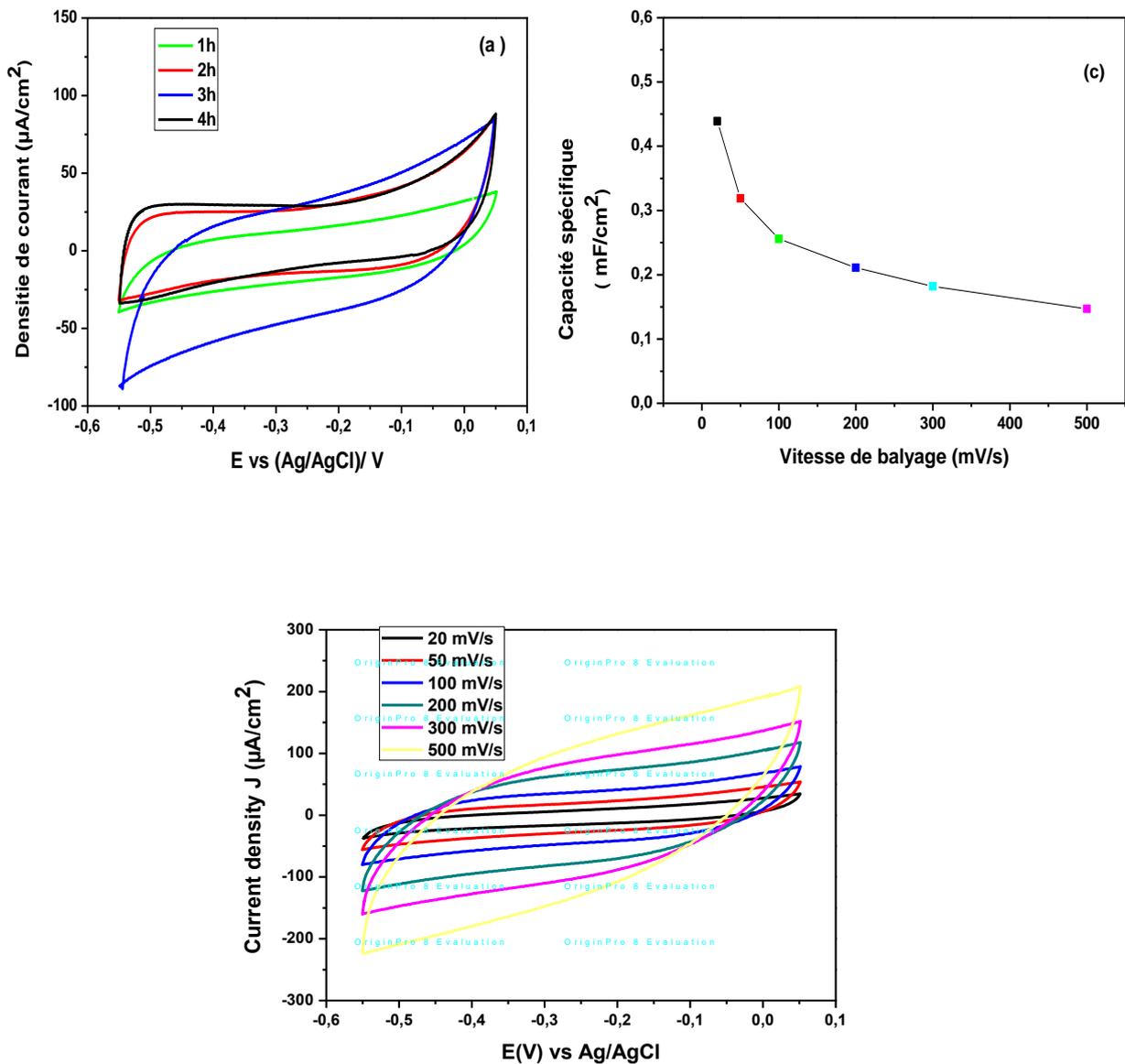


Figure III.11 :(a) Voltampérométries cycliques des électrodes en nanofils de silicium synthétisés pendant différents temps dans Na_2SO_4 (1 M) à 50 mV /s ;(b) Voltampérométries cycliques de l'électrodes en nanofils de silicium synthétisés pendant 3 h à différentes vitesses de balayage, (c) variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des nanofils synthétisés pendant 3h.

La figure III.11 montre les courbes de voltampérométries cycliques des quatre échantillons (électrodes) pour une fenêtre de potentiel [-0.55 à +0.5 V] avec une vitesse de balayage de 100 mV/s (figure III.11a). Les valeurs des capacités déterminées à partir de ces courbes avec l'équation III.3 sont résumées dans le tableau III.1

Les nanofils synthétisés pendant 3 h donne la meilleur valeur de la capacité surfacique, on peut dire c'est la meilleur densité de croissance qui donne la plus grande capacité.

La réponse CV en fonction de la vitesse de balayage de l'échantillon de nanofils synthétisés pendant 3 h est présentés sur la figure III.11b. On remarque une allure capacitive quasi idéale de la réponse même à des vitesses de balayage élevées.

La variation de la capacité surfacique en fonction de la vitesse de balayage de l'échantillon préparé pendant 3 h est montrée sur la figure III.3c. Il peut être constaté que la capacité surfacique diminue avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ceci est dû au fait que pour une vitesse de balayage élevée, les ions ont moins de temps pour s'accumuler sur toute la surface de l'électrode développée.

Tableau III.1 : Valeurs de la capacité des nanofils de silicium de différents temps de croissance déterminées à partir des courbes CV en utilisant un électrolyte de 1M Na₂SO₄.

Temps de croissance des nanofils (h)	1	2	3	4
Capacité surfacique (mF/cm ²) déterminée à partir des courbes CV	0.11	0.151	0.256	0.161

Dans la partie qui suit, on s'intéresse uniquement aux nanofils de silicium synthétisé pendant 3h car ils ont donné les meilleures performances en termes de capacité surfacique.

La figure III.12 présente des courbes CV des nanofils de silicium synthétisés pendant 3h et sur lesquels des nanoparticules de Ru ont été déposées à différents temps. (0, 30, 45, 60 et 75 min). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 1M Na₂SO₄ avec une vitesse de balayage de 1 mV/cm² et dans une fenêtre de potentiel de -0,6 à + 0,2 V.

Le comportement de la capacité des électrodes de Ru/NFSis est évident car la forme des courbes CV est rectangulaire sans contribution apparente des processus d'oxydo-réduction (pseudo-capacité de Faraday). Ce qui suggère que la capacité surfacique est dominée par la

capacité électrochimique de la double couche. Ce résultat est conforme à celui enregistré pour le composite : nanoparticules de Ru-oxyde de graphène réduit [14].

La valeur de la capacité surfacique déterminée à partir des courbes de charge-décharge en utilisant l'équation (III.4), s'est augmentée de 12,5 à 36,25 mF/cm² en augmentant le temps de dépôt de Ru respectivement de 30 à 75 min (tableau III.2). Cela peut être expliqué par l'augmentation de la densité des nanoparticules du Ru, comme observer par le MEB.

Tableau III.2 : Capacité spécifique des nanofils de silicium modifiés par des nanoparticules de Ru pendant différents temps déterminée à partir des courbes de charge/décharge pour une densité de courant de 1 mA/cm² dans 1M Na₂SO₄.

Temps de dépôt (min)	30	45	60	75
IR (V)	0.1	0.05	0.03	0.03
Capacité spécifique (mF/cm²)	12.5	22.66	23.37	36.25

La Figure III.12b montre les courbes CV à différentes vitesses de balayage (5, 10, 30, 50, 100 mV/s) des NFSis modifiés avec des nanoparticules de Ru (NFSis/Ru(75 min)) pendant 3h enregistrées dans une solution aqueuse de 1 M Na₂SO₄ à température ambiante dans une fenêtre de potentiel de -0,6 à +0,2 V. Les résultats ont révélé que les électrodes maintenaient la forme rectangulaire, associée à l'adsorption-désorption des ions à la surface de l'électrode, même à des taux de balayage plus élevés, indiquant une bonne stabilité du matériau de l'électrode.

Les valeurs de la capacité surfacique des NFSis/Ru (75 min) à différentes vitesses de balayage, calculées à partir des tracés CV, sont présentées sur la figure III.12c et au tableau III.3. Il est évident que la capacité surfacique diminue lorsque la vitesse de balayage augmente, en raison d'un transport et d'une adsorption ionique insuffisante.

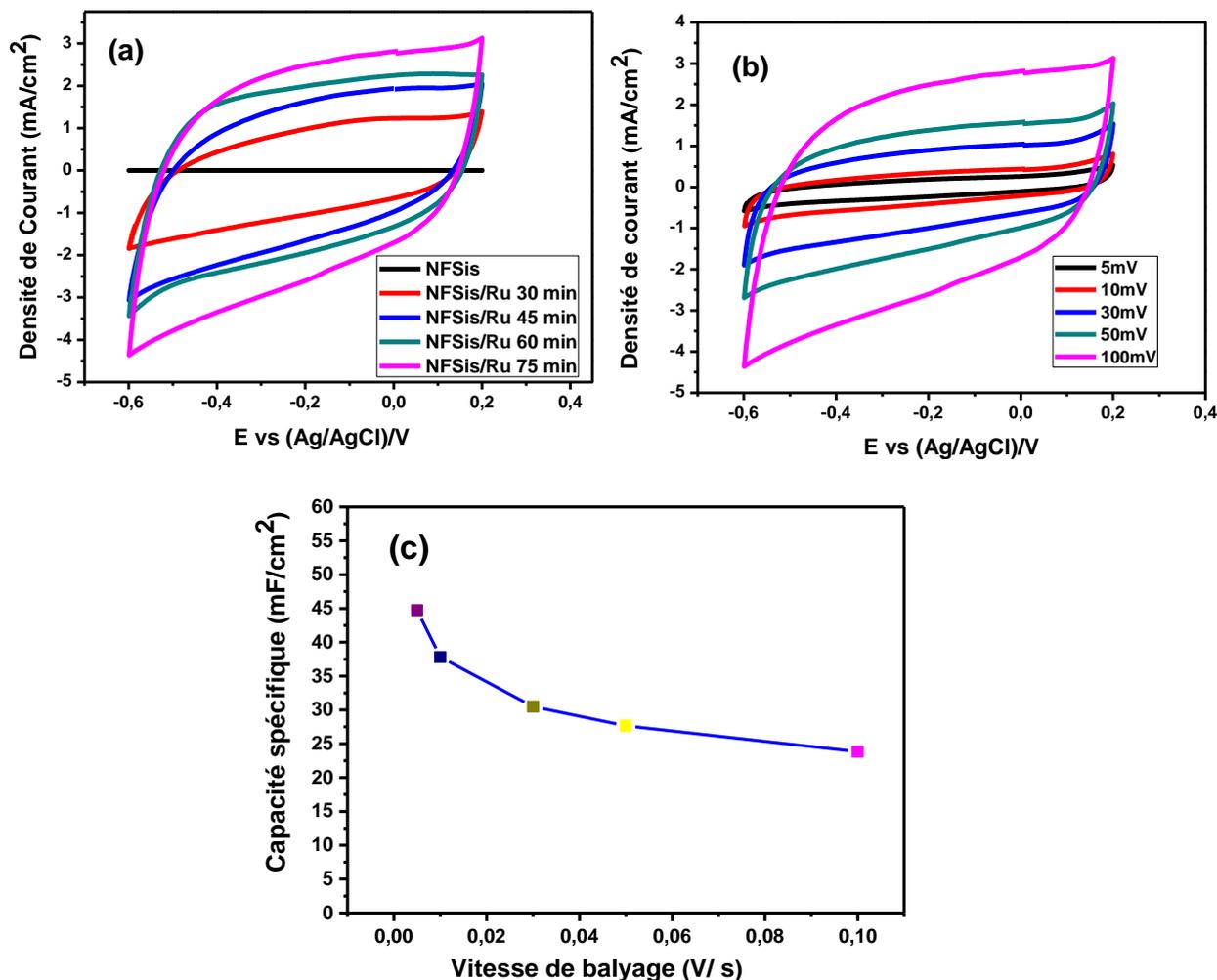


Figure III.12 : (a) Courbes de volt-ampérométrie cyclique des NFSis modifiés avec des nanoparticules de Ru pendant différents temps enregistrées avec une vitesse de balayage de 100 mA/cm^2 dans une solution aqueuse de $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, (b) Courbes CV à différentes vitesses de balayage (5 à 100 mV/s) des nanofils modifiés pendant 75 min, (c) Effet de la vitesse de balayage sur la valeur de la capacité spécifique de l'électrode NFSis/Ru(75 min).

Tableau III.3 : Valeurs de la capacité spécifique des NFSis synthétisés pendant 3h et sur lesquels des nanoparticules de Ru ont été déposées pendant 75 min. Les valeurs de la capacité ont été déterminées à partir des courbes CV obtenues à différentes vitesses de balayage en utilisant un électrolyte de $1\text{M Na}_2 \text{SO}_4$.

Vitesse de balayage (mV/s)	5	10	30	50	100
Capacité spécifique (mF/cm ²)	44.75	37.81	30.50	27.65	23.82

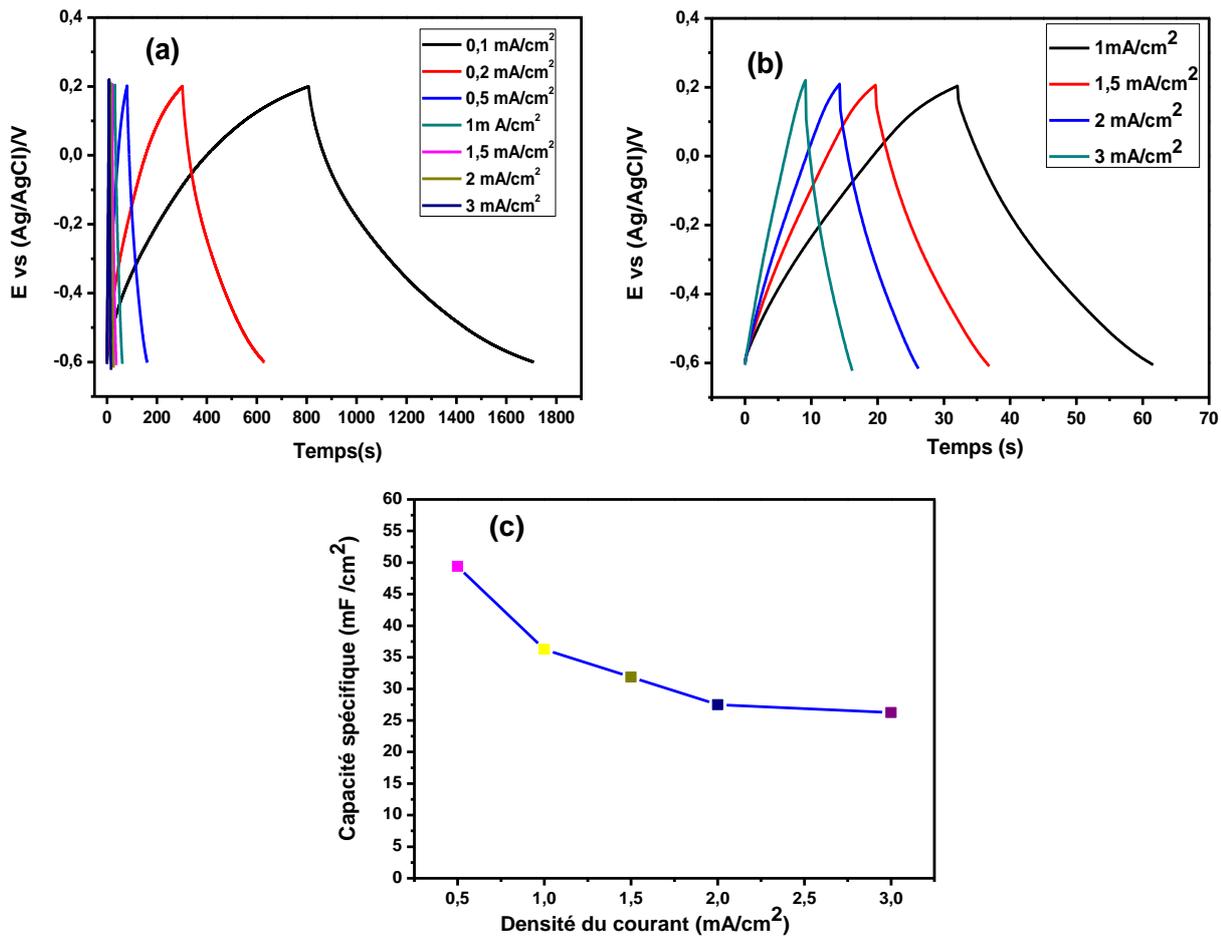


Figure III.13 :(a) Charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant dans 1M de Na_2SO_4 de l'électrode NFSis/Ru (75 min), (b) la réponse galvanostatique avec les grandes densités de courant, (c) Evolution de la capacité spécifique en fonction de la densité de courant.

En outre, la capacité spécifique ou surfacique de l'électrode NFSis/Ru (75 min) a été déterminée à partir des courbes de charge-décharge galvanostatique à l'aide de l'équation III.4. Les courbes ont été enregistrées à différentes densités de courant en utilisant l'électrolyte (Fig. III.13) :1M de Na_2SO_4 . Les valeurs de la capacité surfacique sont résumées dans le tableau III.4. Lorsque la densité de courant augmente, la valeur de la capacité surfacique diminue comme suit : 112.62- 81.5- 49.37- 36.25- 31.87- 27.5 et 26.25 mF/cm^2 pour une densité de courant respectivement de 0.1- 0.2- 0.5- 1- 1.5- 2 et 3 mA/cm^2

Tableau III.4. Capacité spécifique, puissance spécifique et énergie spécifique calculées à partir de tracés de charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant appliquées à l'électrode pour NFSis/Ru dans un électrolyte de 1 M Na₂SO₄.

Densité de courant (mA/cm ²)	0.1	0.2	0.5	1	1.5	2	3
Capacité spécifique (mF/cm ²)	112.62	81.5	49.37	36.25	31.87	27.5	26.25
Puissance spécifique (mW/cm ²)	0.0401	0.0807	0.199	0.386	0.377	0.802	1.292
Energie spécifique (mWH/cm ²)	0.01	0.0072	0.0043	0.0032	0.0028	0.0024	0.0023

La stabilité du matériau de l'électrode pour les supercondensateurs est de grande importance afin d'assurer sa performance et son utilisation à long terme. La figure III.14 illustre l'évolution de la stabilité de l'électrode NFSis/Ru lors d'un cyclage galvanostatique sous une densité de courant de ± 1 mA /cm² avec une fenêtre de potentiel comprise entre -0,6 et + 0,2 V dans du 1 M Na₂SO₄. Sur la figure III.14, on peut observer une diminution relativement rapide de la capacité durant les 50 premiers cycles de charge/décharge, avec un taux un peu plus de 10% (de 36.25 mF/cm² décroît à 31.5 mF/cm²). Puis elle subit une diminution plus modérée, pour atteindre une valeur de 30.97mF/cm² après 16050 cycles, correspondant à une perte d'environ 15.5 % de sa capacité initiale. Après 25 000 cycles, la rétention de l'électrode est d'environ 82%.

La figure III.15 montre que la forme des courbes CV n'a pas été altérée significativement après un test de 25 000 cycles de charge et de décharge.

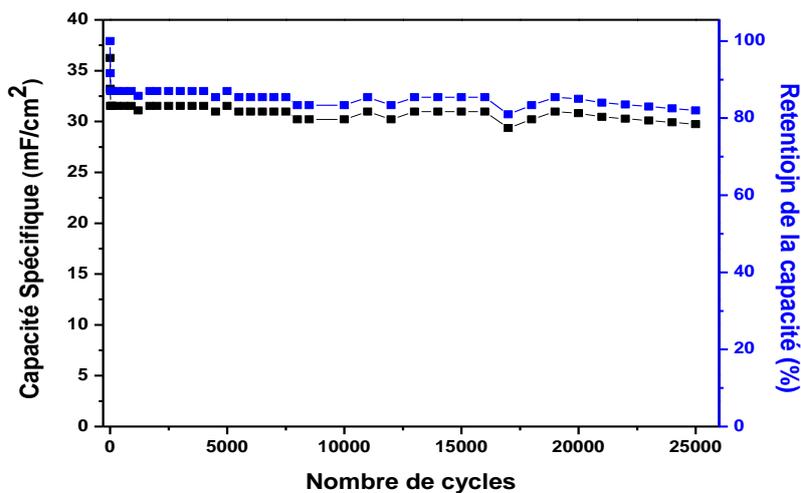


Figure III.14 : Evolution de la capacité au cours de 25000 cycles de charge/décharge galvanostatiques de l'électrode NFSis/Ru, sous une densité de courant de $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$ entre -0.6 et $+2\text{V}$.

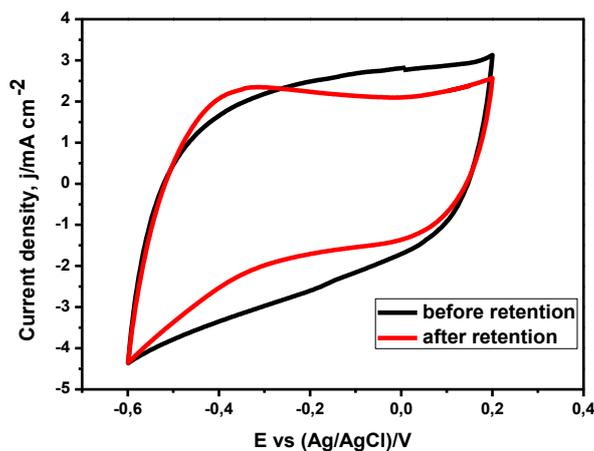


Figure III.15 : Les courbes CV du l'électrode NFSis/Ru avant et après le test de cyclage avec une vitesse de balayage de 100 mV/s .

Pareillement, la morphologie de la surface de l'électrode NFSi/Ru (75 min) n'a pas été modifiée après le test de vieillissement comme observé par le MEB (Figure III.16).

L'ensemble de ces caractérisations permettent de constater la très bonne stabilité au cyclage des électrodes considérées, faisant partie des meilleures performances reportées dans la littérature (en terme de nombre de cycles de charge/décharge et de fenêtre de potentiel).

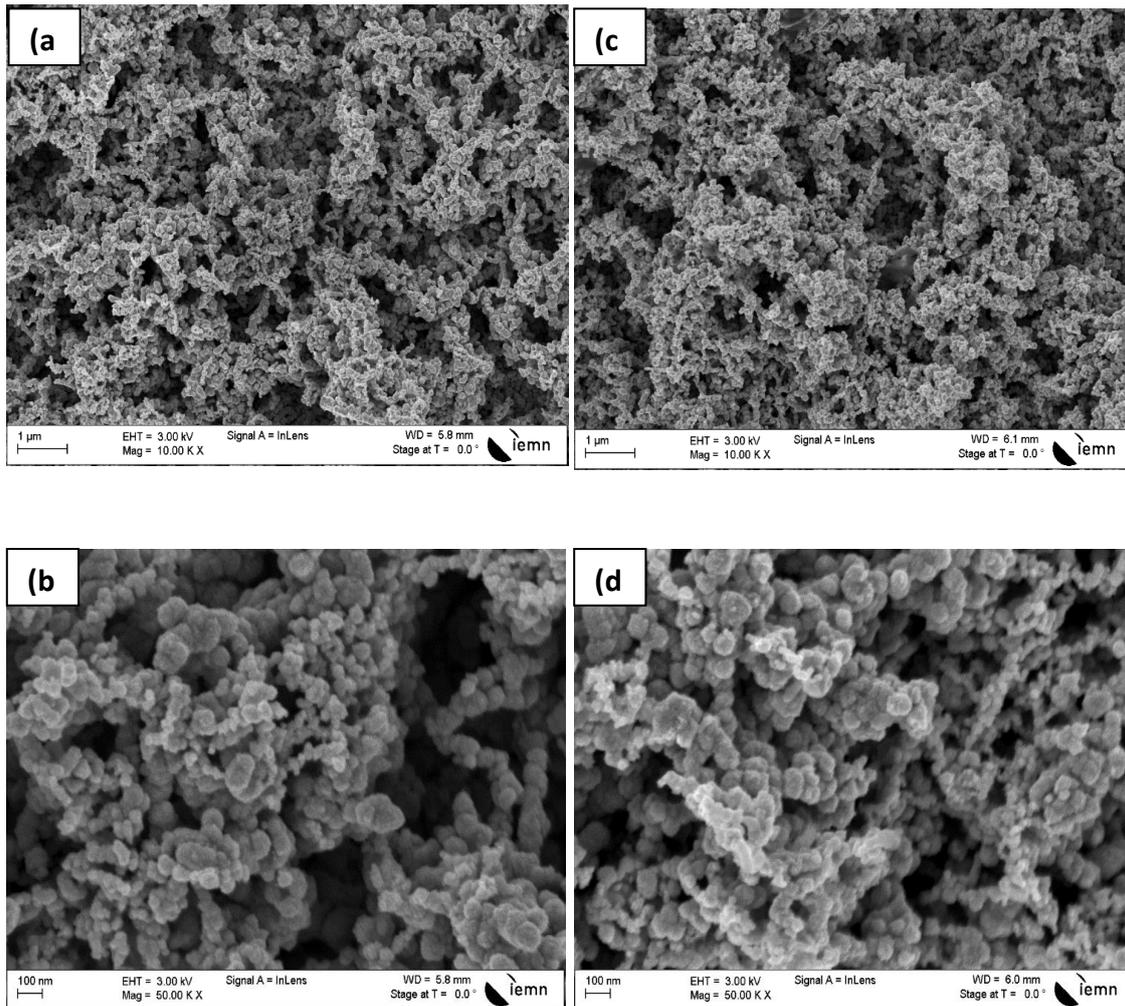


Figure III.16 : Images MEB avec deux grossissements d'une électrode de NFSi/Ru (75 min) avant (a et b) et après (c et d) 25000 cycles de charge décharge dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 .

L'électrode préparée présente non seulement une capacité élevée et une très bonne stabilité, mais aussi une efficacité Coulombienne supérieure dans un électrolyte aqueux de 1 M Na_2SO_4 . Le rendement Coulombien ($\eta/\%$) peuvent être obtenues à partir de la relation

$\eta = T_d/T_c \times 100$ (où T_d et T_c représentent respectivement le temps de décharge et de charge).

Le tableau III.5 résume les valeurs obtenues pour différents densités de courant. Il peut être constaté que le rendement Coulombien de l'électrode NFSi/Ru (75 min) atteint une valeur de 98,76 % pour une densité de courant de 1 mA/cm^2 , tandis que la valeur minimale est 90,36 % obtenue pour une densité de courant à de $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Ce comportement peut être expliqué par deux raisons :

- 1- Les densités de courant élevées entraînent des temps de charge/décharge courts donc une perte de charge plus faible.
- 2- la morphologie obtenue peut faciliter la transmission des ions ou d'électrons à des densités de courant élevées.

Tableau III.5 : L'efficacité Coulombienne en fonction de la densité de courant de charge et de décharge

Densité de courant (mA/cm ²)	0.1	0.2	0.5	1
Efficacité Coulombienne	90.36%	90.9%	98.38%	98.76%

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique qui est utilisée pour distinguer et décrire les processus dominants qui évoluent au cours du temps dans un système électrochimique. Processus rapides sont prélevés seulement à haute fréquence, tandis que les processus lents dominent la réponse à basse fréquence.

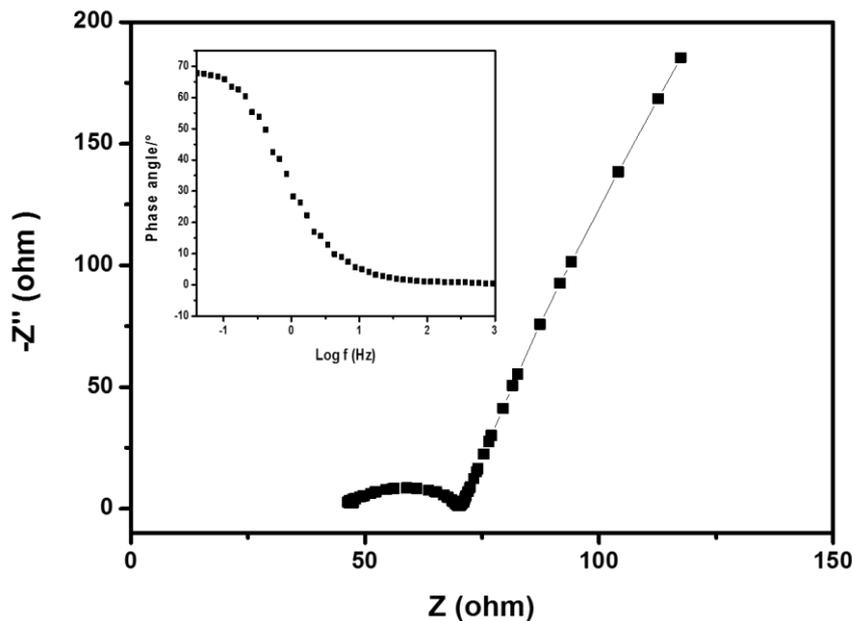


Figure III.17 : Tracé de Nyquist dans la gamme de fréquences de 1 MHz à 0,1 Hz. L'encart montre le diagramme de Bode de l'électrode NFSis/Ru (75 min).

La figure III.17 montre le tracé de Nyquist dans une gamme de fréquences allant de 1 MHz à 0,1 Hz à un potentiel de circuit ouvert. On peut diviser ces diagrammes en deux régions :

- dans la région des hautes fréquences, un demi-cercle a été observé due à la résistance de transfert de charges (RTC) dans le matériau actif.
- dans la région des basses fréquences, un tracé vertical a été observé, ce qui suggère un comportement capacitif de l'électrode.

Le diagramme de Bode inséré sur la figure III.17, permet de déterminer un angle de phase de 68° pour une fréquence inférieure à 100 mHz, qui est inférieur à la valeur attendue pour un condensateur idéal (90°).

III. 5.2. Dispositifs de supercondensateurs symétriques à l'état solide

Un supercondensateur symétrique à l'état solide a été fabriqué à partir du L'électrode NFSis/Ru selon la procédure décrite dans la section expérimentale. La Figure III.18a illustre les mesures de CV effectuées entre -0,4 V et +0,4 V (une fenêtre de potentielle où le l'appareil affichera des courbes CV quasi-rectangulaires) à différentes vitesses de balayage (de 5 mV/s à 100 mV/s).

Les résultats indiquent une bonne performance électrochimique et une réaction d'oxydo-réduction rapide de l'électrode de NFSis/Ru avec l'électrolyte de PVA/H₂SO₄ sous forme gel. Les valeurs de capacité spécifique du dispositif sont calculées à partir des courbe CV (figure III.18b). Une légère diminution de la capacité a été observée lors de l'augmentation de la vitesse de balayage jusqu'à 50 mV/s, au-delà de cette vitesse on assiste à une diminution significative (tableau III.6).

Tableau III.6 : Valeurs de la capacité du supercondensateur symétrique à différentes vitesses de balayage.

Vitesse de balayage (mV/s)	5	10	30	50	100
Capacité surfacique (mF/cm ²)	22.94	22.41	19.34	19.06	14.84

Le supercondensateur symétrique à l'état solide a également été testé dans des expériences de charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant dans la fenêtre de potentiel 0 V et +0,8 V, comme le montre la figure III.18c. Les courbes montrent une forme triangulaire typique des supercondensateurs idéales.

L'efficacité du dispositif peut être calculée en termes d'énergie par l'équation [15]:

$$\eta (\%) = [E_{(\text{décharge})} / E_{(\text{charge})}] * 100\% \quad (\text{III.7})$$

Le rendement d'énergie peut être facilement estimé à partir du rapport de capacité entre les processus de décharge et de charge et il est supérieur à 90,45% pour une densité de courant de 0,5 mA/cm².

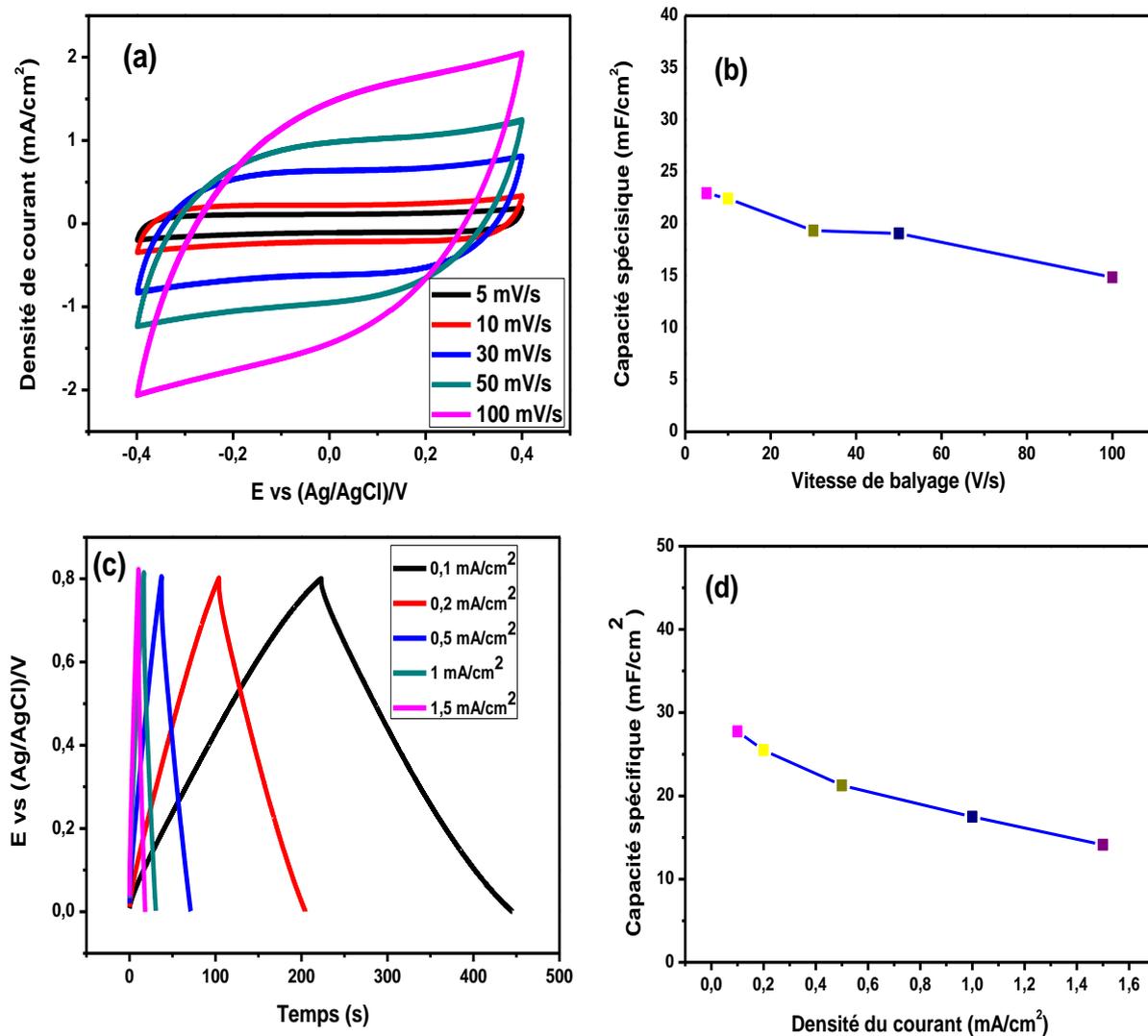


Figure III.18: (a) Courbes de voltampérométrie cyclique d'un supercondensateur symétrique à l'état solide, constitué de NFSis/Ru//PVA-H₂SO₄//NFSis/Ru, enregistré à différentes vitesses de balayage, (b) Effet de la vitesse de balayage sur la capacité spécifique, (c) Courbes de charge-décharge galvanostatique à différentes densités de courant, (d) Effet de la densité de courant sur la capacité spécifique.

De même, la capacité surfacique a été calculée à partir des courbes galvanostatiques pour différentes densités de courant (Fig. III.18d). Une tendance similaire à celle constatée précédemment a été observée avec une diminution continue de la capacité avec l'augmentation de la densité de courant (tableau III.7).

Tableau III.7 : Valeurs de capacité du supercondensateur symétrique à l'état solide à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA/cm ²)	0.1	0.2	0.5	1	1.5
Capacité spécifique (mF/cm ²)	27.75	25.5	21.25	17.5	14.125

La stabilité en cyclage du dispositif symétrique d'électrodes à base de NFSi/Ru (75 min) a été évaluée par des mesures continues de charge-décharge à un courant de décharge de 1 mA/cm². Selon la figure III.19, La valeur maximale initiale de la capacité était de 17,5 mF/cm² qui subit une légère diminution lors du test pour atteindre une capacité de 16,88 mF/cm² après 10 000 cycles.

Un taux de 3,53 % de diminution par rapport à la capacité initiale révèle la fiabilité de la cyclabilité de notre dispositif ; et la non dégradation structurelle du matériau composite NFSi/Ru.

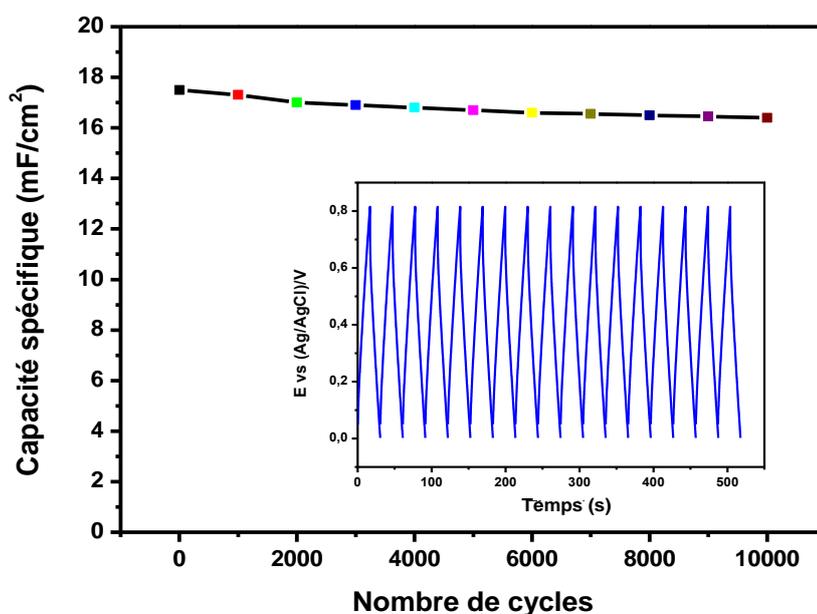


Figure III.19: Test de vieillissement du supercondensateur symétrique à l'état solide réalisé en utilisant 10 000 cycles complets de charge-décharge à une densité de courant de 1 mA/cm² entre 0 et 0.8 V. L'insert représente les premières courbes de charge-décharge.

Les valeurs élevées de la capacité spécifique déterminées pour le supercondensateur d'électrodes symétrique de NFSis/Ru (75 min) sont également supérieures à celles de la plupart des autres micro-supercondensateurs symétriques à base de nanofils de silicium récemment signalés [16,17]. Aussi on trouve dans la littérature des capacités de $1,9 \text{ mF/cm}^2$ à 2 mA/cm^2 pour les micro-supercondensateurs à base d'électrodes de nanofil de silicium revêtus de diamant dans un électrolyte liquide ionique $\text{Et}_3\text{NH-TFSI}$ [18], de 14 mF/cm^2 à $0,4 \text{ mA/cm}^2$ pour les micro supercondensateurs hybrides symétriques à base de nanofils de silicium modifiés au MnO_2 [19] et $2,3 \text{ mF/cm}^2$ à $0,4 \text{ mA/cm}^2$ pour les dispositifs à l'état solide à base de nanofils de silicium modifiés au RuOx par la technique ALD [4].

La figure 3.20 présente le diagramme de Ragone, c'est-à-dire la densité de puissance (P/mW.cm^2) en fonction de la densité d'énergie (E/mJ.cm^2) de notre dispositif en comparant à d'autres valeurs publiées. Le matériau de l'électrode présente des densités de puissance surfacique et d'énergie allant respectivement de 0.5 à 8.5 mWh/cm^2 et de $1.5 \cdot 10^{-2}$ à $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$.

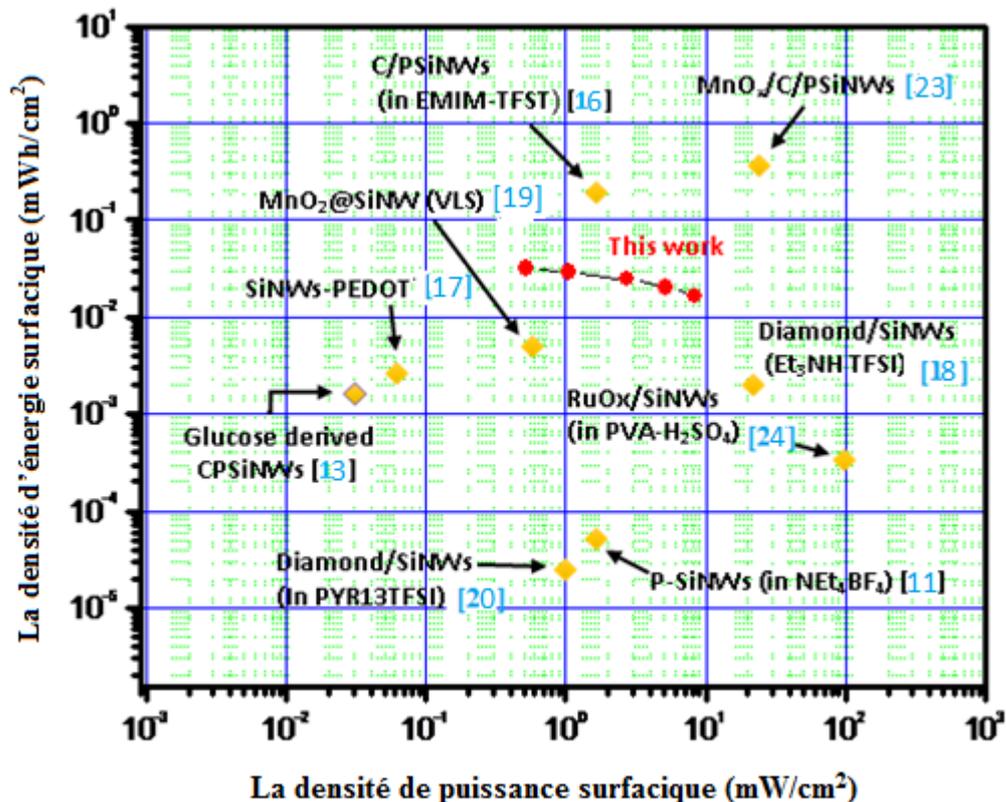


Figure III.20 : Tracé de Ragone du supercondensateur symétrique à l'état solide d'électrodes à base de NFSi/Ru(75 min) et comparaison avec d'autres supercondensateurs à base de nanofils de silicium.

III.6. Conclusion

Ce chapitre décrit une méthode simple et pratique pour la fabrication d'un micro-supercondensateur symétrique à l'état solide en utilisant des nanofils de silicium décorés avec des nanoparticules de Ru (NFSi/Ru). Les nanofils de silicium ont été facilement décorés avec des nanoparticules de Ruthénium en utilisant la technique de dépôt chimique dans une solution d'acide fluorhydrique aqueuse contenant des ions de Ru à température ambiante.

Nous avons étudié l'effet du temps de dépôt sur la capacité spécifique de l'électrode NFSi/Ru. Avec des conditions optimisées, l'électrode NFSi/Ru affiche une capacité spécifique (surfactive) aussi élevée que 112 mF/cm^2 à une densité de courant appliquée de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ dans du l'électrolyte Na_2SO_4 à 1 M de concentration.

Les performances de stockage électrochimique du micro-supercondensateur, constitué de deux électrodes identiques de NFSi/Ru, ont été étudiées avec un électrolyte solide de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$.

Une capacité presque de 28 mF/cm^2 et une densité de puissance de $0,5 \text{ mW/cm}^2$ ont été obtenues. Ce dispositif à base nanofils de silicium a également montré une très bonne stabilité à travers 10 000 cycles de charge-décharge galvanostatique.

La technique présentée dans ce travail est simple et peut être mise en œuvre pour d'autres ions métalliques afin de développer divers micro-supercondensateurs à base de nanofils de silicium. En outre, le processus se déroule à température ambiante, ce qui est compatible avec la technologie de traitement microélectronique.

III.7. Références bibliographiques

- [1] LI, Qing, ZHENG, Shasha, XU, Yuxia, et al. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 333, p. 505-518.
- [2] O'BRIEN, Paul G., SANDHEL, Amit, WOOD, Thomas E., et al. Photomethanation of gaseous CO_2 over Ru/Silicon nanowire catalysts with visible and near-infrared photons. *Advanced Science*, 2014, vol. 1, no 1, p. 1400001.
- [3] ZHU, Lili, CAI, Qian, LIAO, Fan, et al. Ru-modified silicon nanowires as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 2015, vol. 52, p. 29-33.

- [4] ZHENG, Wen, CHENG, Qingmei, WANG, Dunwei, et al. High-performance solid-state on-chip supercapacitors based on Si nanowires coated with ruthenium oxide via atomic layer deposition. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 341, p. 1-10.
- [5] VERPLANCK, Nicolas, GALOPIN, Elisabeth, CAMART, Jean-Christophe, et al. Reversible electrowetting on superhydrophobic silicon nanowires. *Nano letters*, 2007, vol. 7, no 3, p. 813-817.
- [6] MEGOUDA, Nacera, COFININIER, Yannick, SZUNERITS, Sabine, et al. Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation. *Chemical communications*, 2011, vol. 47, no 3, p. 991-993.
- [7] FELLAHI, Ouarda, DAS, Manash R., COFFINIER, Yannick, et al. Silicon nanowire arrays-induced graphene oxide reduction under UV irradiation. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, no 11, p. 4662-4669.
- [8] TSUBOI, Takashi, SAKKA, Tetsuo, et OGATA, Yukio H. Metal deposition into a porous silicon layer by immersion plating: Influence of halogen ions. *Journal of applied physics*, 1998, vol. 83, no 8, p. 4501-4506.
- [9] FELLAHI, Ouarda, BARRAS, Alexandre, PAN, Guo-Hui, et al. Reduction of Cr (VI) to Cr (III) using silicon nanowire arrays under visible light irradiation. *Journal of hazardous materials*, 2016, vol. 304, p. 441-447.
- [10] LU, Mei, LI, M. K., KONG, L. B., et al. Silicon quantum-wires arrays synthesized by chemical vapor deposition and its micro-structural properties. *Chemical physics letters*, 2003, vol. 374, no 5-6, p. 542-547.
- [11] JIAN, Huang, DAYAN, Ma, et KEWEI, Xu. Growth and morphology modulation of needle-like silicon nanowires for SERS application. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, vol. 44, no 11, p. 2692-2697.
- [12] GARCÍA-PEÑA, Nidia G., REDÓN, Rocío, HERRERA-GOMEZ, Alberto, et al. Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 340, p. 25-34.
- [13] MORGAN, David J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials. *Surface and Interface Analysis*, 2015, vol. 47, no 11, p. 1072-1079.
- [14] HASSAN, Hagar K., ATTA, Nada F., HAMED, Maher M., et al. Ruthenium nanoparticles-modified reduced graphene prepared by a green method for high-performance supercapacitor application in neutral electrolyte. *RSC advances*, 2017, vol. 7, no 19, p. 11286-11296.
- [15] LAHEÄÄR, A., PRZYGOCKI, P., ABBAS, Q., et al. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2015, vol. 60, p. 21-25.
- [16] GAO, Fang, LEWES-MALANDRAKIS, Georgia, WOLFER, Marco T., et al. Diamond-coated silicon wires for supercapacitor applications in ionic liquids. *Diamond and Related Materials*, 2015, vol. 51, p. 1-6.
- [17] ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, GENTILE, Pascal, et al. Novel hybrid micro-supercapacitor based on conducting polymer coated silicon nanowires for electrochemical energy storage. *Rsc Advances*, 2014, vol. 4, no 50, p. 26462-26467

- [18] ARADILLA, David, GAO, Fang, LEWES-MALANDRAKIS, Georgia, et al. Designing 3D multihierarchical heteronanostructures for high-performance on-chip hybrid supercapacitors: poly (3, 4-(ethylenedioxy) thiophene)-coated diamond/silicon nanowire electrodes in an aprotic ionic liquid. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no 28, p. 18069-18077.
- [19] DUBAL, Deepak P., ARADILLA, David, BIDAN, Gérard, et al. 3D hierarchical assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-10.
- [20] ARADILLA, David, GAO, Fang, LEWES-MALANDRAKIS, Georgia, et al. A step forward into hierarchically nanostructured materials for high performance micro-supercapacitors: diamond-coated SiNW electrodes in protic ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2016, vol. 63, p. 34-38.
- [21] DEVARAPALLI, Rami Reddy, SZUNERITS, Sabine, COFFINIER, Yannick, et al. Glucose-derived porous carbon-coated silicon nanowires as efficient electrodes for aqueous micro-supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no 7, p. 4298-4302.
- [22] ALPER, John P., WANG, Shuang, ROSSI, Francesca, et al. Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors. *Nano letters*, 2014, vol. 14, no 4, p. 1843-1847.
- [23] ORTABOY, Sinem, ALPER, John P., ROSSI, Francesca, et al. MnO_x-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no 6, p. 1505-1516.
- [24] Zheng, Cheng, Wang, C.V. Thompson, High-performance solid-state on-chip supercapacitors based on Si nanowires coated with ruthenium oxide via atomic layer deposition, *J. Power Sources*, 2017, vol 341 p. 1-10

Conclusion générale

- **Conclusion générale et perspectives**

Les travaux menés au cours de cette thèse ont porté sur le développement d'une électrode alternative à base de Si pour le stockage d'énergie électrique à haute capacité, en utilisant la surface élevée des NFSis obtenus par la méthode MACE et par la méthode VLS.

L'exposé s'est articulé autour d'un premier chapitre et une annexe s'attachant à décrire les résultats préexistants, et à exposer les techniques et les méthodes employées dans cette thèse, puis deux chapitres de résultats ont abordés séquentiellement chacune les étapes de réalisation et des caractérisations des électrodes.

Le premier chapitre explique d'abord en détail les mécanismes de stockage d'énergie présents au sein des supercondensateurs, suivi des généralités sur les différents types de supercondensateurs, les matériaux les constituant ainsi que leurs applications. Par la suite les propriétés des supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium nanostructuré, dont les méthodes de synthèse était discutées. Cette description est complétée d'un inventaire exhaustif des résultats de la littérature concernant les micro-supercondensateur à base de nanofils de silicium, et avant de passer à la partie pratique, le principe de la caractérisation électrochimique d'électrodes de supercondensateurs en demi-cellules était envisagé de façon approfondie, afin d'expliquer clairement les méthodes employées dans toute la suite de la thèse.

Dans un deuxième chapitre, nous avons proposé une électrode à base de silicium nanostructuré, sous la forme d'un réseau de nanofils de silicium (NFSis) fabriqué par gravure chimique assistée par métal (MACE). La technique MACE appliquée au silicium a permis d'obtenir une forte densité de fils avec un diamètre nanométrique sur lesquels un dépôt conforme d'épaisseur de 20 nm de TiO_2 a été réalisé par la technique ALD, cette couche a subit un recuit à 400°C sous atmosphère hydrogéné et non hydrogéné. Dans un premier temps, l'étude des propriétés physico-chimiques des échantillons préparés a été effectuée par différentes techniques à savoir XPS, MET, DRX, MEB-EDX, Raman et spectrophotomètre UV-Visible en mode réflectance. Dans un second temps, les propriétés électrochimiques des différentes électrodes élaborées ; NFSis/ TiO_2 , NFSis/ TiO_2 , air-NFSis/ TiO_2 et NFSis/H- TiO_2 , ont été analysées à l'aide de techniques simples mises en œuvre par une station électrochimique de base dans un électrolyte aqueux et ainsi les effets de la couche du TiO_2 hydrogénée sur les performances capacitatives des NFSis ont été étudiés. Avec une cellule

classique à configuration symétrique à 2 électrodes, nous avons testé nos électrodes pour un éventuel dispositif de supercondensateur.

La comparaison entre la capacité spécifique de ces électrodes en utilisant un électrolyte aqueux (1M Na₂SO₄), a montré que la modification des nanofils de silicium par une couche de TiO₂ permet d'augmenter la capacité spécifique. Cette augmentation est d'autant plus importante que la couche de TiO₂ soit hydrogénée. On a pu avoir une capacité de 20fois plus grande après la fonctionnalisation des nanofils de silicium, cette capacité s'est multipliée par 6 après l'hydrogénation. Les résultats obtenus ont montré que la couche de TiO₂ n'a pas permis d'améliorer uniquement la capacité spécifique mais également la stabilité électrochimique des nanofils de silicium.

Dans la dernière phase de ce chapitre, nous avons utilisé une méthode hydrothermale peu coûteuse et écologique pour élaborer des électrodes composites de supercondensateurs, composée d'une couche mince de MoS₂ déposée avec succès sur des TiO₂/NFSis et des H-TiO₂/NFSis. La couche mince de MoS₂ peut offrir non seulement des sites actifs suffisants en contact avec l'électrolyte, mais aussi de courts chemins de diffusion des ions, contribuant à un stockage d'énergie électrochimique élevé. A notre connaissance, c'est une nouvelle conception d'électrode à base de nanofils de silicium qui été réalisé.

De plus, les H-TiO₂/NFSis sont avérés être d'excellents supports pour d'autres matériaux actifs capacitifs tels que le MoS₂, l'influence de l'hydrogénation de la couche de TiO₂ sur les propriétés capacitives de l'électrode composites (MoS₂@TiO₂/NFSis) a été montrée, le composite MoS₂@H-TiO₂/NFSis atteint une capacité spécifique de 27,56 mF/cm² à une vitesse de balayage de 100mV/s, 9 fois plus élevée que celle de l'électrode MoS₂@TiO₂/NFSis (3,16 mF/cm²).

Dans le troisième chapitre ; nous avons mise au point une technique douce de dépôt chimique pour décorer des nanofils de silicium produits par le mécanisme de croissance VLS, avec des nanoparticules de Ru à température ambiante. L'étude électrochimique a montré que cette technique simple est appropriée pour améliorer la capacité de stockage d'énergie en prenant l'avantage de la surface élevée des NFSis et des propriétés pseudocapacitives des nanoparticules de Ru. En première étape l'influence du temps de croissance des nanofils de silicium sur la capacité spécifique a été étudié, le temps de croissance de 3 heures donne la meilleur capacité, on peut dire c'est la meilleur densité de croissance qui donne la plus grande capacité.

Après le dépôt des nanoparticules de Ruthénium, l'électrode résultante a présenté une capacitance spécifique (surfactive) élevée de $36,25 \text{ mF/cm}^2$ et une bonne rétention supérieure à 87% après 25 000 cycles de charge et de décharge galvanostatique à 1 mA/cm^2 dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 .

A la fin de ce chapitre, nous avons réalisé un dispositif de micro-supercondensateur constitué de deux électrodes identiques de NFSis/Ru, dans un électrolyte solide de 0,5 M de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PVA}$. Une capacité de presque 28 mF/cm^2 , une densité de puissance de $8,5 \text{ mW/cm}^2$ et une densité d'énergie de $3.5 \cdot 10^{-2} \text{ mW.cm}^2$ ont été obtenues. Ils constituent des valeurs record par rapport aux densités d'énergie et de puissance surfaciques rapportées dans la littérature pour d'autres micro-supercondensateurs.

De plus, il présente d'excellentes performances de cyclage avec une rétention de 96.5% après 10 000 cycles de charge-décharge galvanostatique.

Le travail dans ce chapitre entre dans l'intérêt de développer de nouveaux supercondensateurs à base d'électrodes de silicium nanostructurées par la méthode VLS et d'électrolyte solide pouvant être intégrés dans les procédés de microfabrication.

En conclusion, et en ce qui concerne le contenu de cette thèse, les objectifs de départ peuvent être considérés comme ayant été atteints.

Les techniques présentées dans ce travail sont simples et peuvent être mise en œuvre pour développer d'autres types électrodes en déposant d'autres matériaux pseudocapacitifs (MnO_2 , NiCoO) sur les nanofils de silicium de type VLS ou sur les nanofils obtenus par gravure chimique assistée par un métal modifiés avec une couche de TiO_2 hydrogéné, ces même électrodes peuvent être aussi appliquées pour d'autre applications tels que la photocatalyse, les biocapteurs et les capteurs de gaz. Les perspectives d'application de ces techniques sont ouvertes à de nombreuses architectures d'électrodes nanostructurées, non seulement pour les supercondensateurs mais aussi pour les batteries

Annexe

Annexe : Techniques de caractérisation utilisées

Pour les matériaux d'électrode tels que préparés, il est nécessaire d'évaluer leurs morphologies, et leurs compositions chimiques, ce qui fournit une certaine évaluation pour l'application comme supercondensateurs. Diverses techniques de caractérisation sont couramment utilisées et sont introduites comme suit.

1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques, la position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc [1-3].

Deux matériaux d'anticathode sont très utilisés pour générer les rayons X : le cobalt et le cuivre. La taille des grains des cristallites est donnée par la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction : $d = k\lambda / \beta \cos \theta_{(hkl)}$

Avec : d ou L (hkl) est le diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

k : facteur de forme. Ce facteur vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'une diffraction des rayons X (XRD) à température ambiante à l'aide du diffractomètre à anode tournante Smartlab de Rigaku, équipé d'une anode en cuivre Cu ($K\alpha$) de rayonnement ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et $P = 9 \text{ kW}$. Le 2θ varie de 15° à 80° et la vitesse de balayage était de $0,5^\circ/\text{min}$ à un pas de $0,01^\circ$.

2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectrométrie photo électronique X ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une méthode physique d'analyse des surfaces pour connaître des informations quantitatives et qualitatives d'une surface modifiée (profondeur d'analyse = 0,5-10 nm). La méthode est basée sur l'ionisation des niveaux du noyau et l'émission d'un photoélectron, elle décrit des états finaux mono-ionisés.

Les nanomatériaux ont été déposés sous forme de film mince sur une plaquette de silicium de type p (100) par drop casting de 50 L de suspension préparée dont l'éthanol et l'élimination de l'éthanol a été faite par séchage du substrat sur une plaque chauffante à 70 °C à l'air. Les mesures par spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL à générateurs sous vide avec une source monochromatique Al K α (1 486,6 eV) et un analyseur sphérique fonctionnant en mode CAE (énergie constante) (CAE=100 eV pour le spectre du contrôle et CAE = 40 eV pour celui dans le spectre haute résolution), en utilisant le mode de la lentille électromagnétique. L'angle entre les rayons X incidents et l'analyseur est de 58°. L'angle de détection des photoélectrons est à 30°. Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel Casa XPS [4, 5].

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui permet de visualiser la morphologie des particules et la topographie sur une surface assez large et représentative. La technique repose principalement sur la détection de signaux émergents provenant d'une zone proche de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés.

Les signaux sont recueillis pour former des images significatives de la surface de l'échantillon à observer ou pour effectuer une microanalyse chimique de surface. La caractérisation nécessite que la surface de l'échantillon soit électroniquement conductrice, pour éviter l'accumulation graduelle de charges pendant l'analyse, rendant l'observation impossible [5].

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope Philips XL'30. L'échantillon est déposé sur un support en aluminium recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite

4. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission nous permet de visualiser l'aspect structural à l'échelle nanométrique, l'arrangement local des pores pour les matériaux poreux, la taille et la forme pour les nanoparticules métalliques ainsi que leur dissémination à la surface du support. Dans le microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon de faibles épaisseurs (< 100 nm). L'interaction entre l'électron et la matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales. Par l'utilisation de lentilles électromagnétiques, une partie plus ou moins grande de ces électrons,

ainsi que ceux qui n'ont pas subi de déviation, peut être recombinaison pour former une image. Ces électrons transmis peuvent être également utilisés pour l'analyse chimique des matériaux car beaucoup d'entre eux subissent un processus de diffusion inélastique, émettant ainsi un quanta de rayons X caractéristiques [5].

Notre étude a été menée à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type CM 30 Philips fonctionnant à 300 kV et équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive Xray Spectroscopy). Les images TEM à haute résolution (HRTEM) ont été enregistrées sur le FEI Tecnai G2-20 twin fonctionnant à 200 kV. Une très petite quantité de la poudre à étudier est déposée sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une très mince membrane de carbone. Les clichés enregistrés ont été traités avec le logiciel ImageJ afin d'extraire les zones d'intérêt et de calculer les distributions de tailles des particules.

5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive pouvant analyser rapidement une large gamme de matériaux de taille microscopique et de collecter un grand nombre de spectres de haute résolution en une seule mesure. La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie basée sur la diffusion inélastique de la lumière monochromatique par la matière. Cette méthode consiste à focaliser une onde monochromatique de fréquence élevée (UV-visible-PIR) sur un échantillon, et d'observer à l'aide d'un réseau dispersif les fréquences émises autour de la fréquence d'excitation [5].

Pour l'analyse Raman, les échantillons sont directement utilisés sans traitement, les mesures de spectroscopie micro-Raman ont été effectuées sur un système Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR micro-Raman combiné avec une diode laser de 473 nm qui a servi de source d'excitation. La lumière visible est focalisée par un objectif 100 fois. La lumière diffusée est captée par le même dispositif dans une configuration de rétrodiffusion, dispersée par un monochromateur de longueur focale de 1800 mm et détectée par une caméra CCD.

6. UV-Visible

Les propriétés d'absorption optique d'un matériau peuvent être étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Cette technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques. Cette

analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager [6].

Dans cette étude, les analyses par la spectroscopie UV-Vis ont été réalisées avec un spectrophotomètre Safas Bio-UVmc² équipé d'une sphère d'intégration.

Référence :

- [1] C.M. Hussain, and C.G. Hussain, Chapter 61 - Future of Industrial Development and Nanomaterials: (Concluding Notes), in Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, C. Mustansar Hussain, Editor. 2018, Elsevier. p. 1073-1076.
- [2] S. Pei, et al., Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. Nature Communications, 2018. 9(1): p. 145.
- [3] R. Yousefi, and M. Cheraghizade, Chapter 2 - Semiconductor/Graphene Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Applications, in Applications of Nanomaterials, S. Mohan Bhagyaraj, et al., Editors., Woodhead Publishing. 2018, p. 23-43.
- [4] X.J. Lee, et al., Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018.
- [5] Y. Seekaew, et al., Chapter Nine - Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives, in Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, S. Yaragalla, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 259-283.
- [6] Y. Cherifi, Élaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications Environnementales pour traitement des eaux, Thèse de Doctorat, U. Tizi-Ouzou, 2019.

Productions scientifiques

Yasmina Bencheikh, Maxime Harnois, Roxana Jijie, Ahmed Addad, Pascal Roussel, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Seddik El Hak Abaidia, Rabah Boukherroub, High Performance Silicon Nanowires/Ruthenium Nanoparticles Micro- Supercapacitors, **Electrochimica Acta**, 311, 2019, 150-159.

Yasmina Bencheikh, Ahmed Addad, Yannick Coffinier, Umesh Kumar, Pascal Roussel, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi, Mohammed A. Amin, Seddik El hak Abaidia and Rabah Boukherroub, Silicon nanowire-hydrogenated TiO₂ core-shell arrays for stable micro-supercapacitors, accepted for publication in **Electrochimica Acta**, 29 aout 2021.

Résumé de Thèse

Le développement croissant des petits appareils électroniques nécessite de composants de stockage d'énergie de plus en plus petits et performants en l'occurrence les micro-supercondensateurs ou les condensateurs électrochimiques (CE), qui peuvent assurer leurs fonctionnements autonomes. Dans cette thèse on s'est intéressé à la fabrication de ce type de composant à base de nanofils de silicium (NFSis).

Dans la première partie, nous avons fabriqué des réseaux de nanofils de silicium revêtus par une couche mince de TiO_2 par des processus simples et efficaces. Les réseaux de nanofils de silicium sont produits par gravure chimique assistée par un métal du silicium cristallin dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3 . Ensuite, le dépôt de couche atomique a été utilisé comme moyen pour recouvrir ces nanofils d'un film minces de TiO_2 (20 nm).

Les échantillons de $\text{TiO}_2/\text{NFSis}$ ont ensuite été soumis à un recuit à 400°C sous une atmosphère hydrogénée pendant 4 heures et testés comme matériaux d'électrode ($\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$) dans des micro-supercondensateurs. Les propriétés électrochimiques de l'électrode $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$ élaborée ont été évaluées dans une solution électrolytique aqueuse de Na_2SO_4 à 1 M de concentration et révèlent que la capacité spécifique a été multipliée par un facteur de six par rapport à celle de l'électrode $\text{TiO}_2/\text{NFSis}$ non recuite et par 20 fois par rapport à celle de l'électrode NFSis sans modification dans mêmes conditions de travail. Il est important de noter que les $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$ ont également montré une grande stabilité sur 30 000 cycles de charge-décharge galvanostatique à $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ avec une diminution de 19% de la capacité initiale. Le traitement hydrogéné a augmenté la densité du groupe hydroxyle et la densité de porteurs à la surface du TiO_2 , améliorant ainsi les propriétés capacitatives des $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$. De plus, nous avons également démontré que l'électrode $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$ est un bon support pour déposer une autre couche mince de MoS_2 avec la méthode hydrothermale. Les électrodes préparées ont atteint une bonne capacité spécifique de $25,45 \text{ mF}/\text{cm}^2$ à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}/\text{s}$ avec une diminution remarquable ($0,12\text{V}$) de la chute de potentiel (IR) indiquant une petite résistance série équivalente dans l'électrode $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$ comparée à celle de l'électrode $\text{TiO}_2/\text{NFSis}$ non hydrogénée.

La seconde partie est dédiée à l'élaboration d'une électrode de nanofils de silicium décorés de nanoparticules de ruthénium (Ru/NFSis). Les NFSis sont obtenus par la méthode de croissance vapeur-liquide-solide (VLS), tandis qu'un simple procédé chimique est utilisé pour déposer les nanoparticules de Ruthénium. Alors que la nanostructuration du silicium permet d'augmenter la surface, le revêtement avec des NPs de Ru introduit une pseudo-capacité nécessaire pour atteindre des densités d'énergie et de puissance élevées. Le micro-supercondensateur Ru/NFSis présente une capacité spécifique de $36,25 \text{ mF}/\text{cm}^2$ à une densité de courant de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 et une grande stabilité à travers 25000 cycles de charge-décharge galvanostatique pour une densité de courant de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Un supercondensateur à l'état solide est ensuite fabriqué avec des électrodes symétriques séparées par un électrolyte d'alcool polyvinylique/acide sulfurique. Le dispositif présente une capacité spécifique de $\sim 18 \text{ mF}/\text{cm}^2$ à une densité de courant de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ et une densité de puissance de $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Ce dispositif de nanofils à l'état solide présente également une bonne stabilité sur un test de 10000 cycles de charge-décharge.

Mots-clés : Micro-supercondensateur, Nanofils de silicium, $\text{H-TiO}_2/\text{NFSis}$ électrode, $\text{MoS}_2@$ $\text{H-TiO}_2/\text{SiNWs}$ électrode, Ru/SiNWs électrode, Capacité Spécifique, Densité d'Énergie, Densité de Puissance, Stabilité, Dispositif Solide.

Abstract of the Thesis

The continuous increase of small electronic devices calls for small energy storage components, commonly known as micro-supercapacitors or Electrochemical capacitors (EC), that can ensure autonomous operation of these devices. In this work, we propose a simple and straight forward method to achieve high energy and power densities of a silicon-based micro-supercapacitor. In the first part, we fabricated silicon nanowire-TiO₂ core-shell arrays in a two-step process. Here silicon nanowire arrays are produced through metal-assisted chemical etching of crystalline silicon in HF/AgNO₃ aqueous solution. Then atomic layer deposition was used to coat a 20 nm thin shell TiO₂ film.

The TiO₂/SiNW samples were annealed at 400°C under hydrogenated atmosphere for 4 h and tested as electrode materials in micro-supercapacitors. The electrochemical properties of the constructed H-TiO₂/SiNW electrode was assessed in an aqueous 1 M Na₂SO₄ electrolyte solution and revealed that the specific capacitance increased six times compared to non-annealed TiO₂/SiNW and 20-fold compared to a reference SiNW electrode under the same operating conditions.

Importantly, H-TiO₂/SiNW also displayed a high stability over 30 000 cycles under galvanostatic charge-discharge at 0.1 mA /cm² with a decrease of 19% of the initial capacitance. The hydrogenated treatment increased the density of hydroxyl group and the enhanced the carrier density on TiO₂ surface improving of the capacitive properties of H-TiO₂/SiNW. Furthermore, we demonstrated also, that H-TiO₂/SiNW electrode is a good scaffolding to support a hierarchical molybdenum disulfide (MoS₂) by hydrothermal route. The capacitor electrodes achieved a good specific capacitance of ; 25.45 mF/cm² at a high scan rate of 1 mV/s with a remarkable decrease (0.12V) of an IR drop indicating the small equivalent series resistance of the H-TiO₂/SiNW compared to that of non-hydrogenated TiO₂/SiNW electrode.

The second part consisting of silicon nanowires decorated with ruthenium nanoparticles (Ru/SiNW). The SiNW are obtained through the common vapor-liquid-solid (VLS) growth mechanism, while a simple electroless process is used to deposit Ru nanoparticles. While silicon nano-structuration allows increasing the surface area, coating with RuNPs introduces a pseudo-capacitance necessary to attain high energy and power densities. The Ru/SiNWs micro-supercapacitor exhibits a specific capacitance of 36.25mF/cm² at a current density of 1mA/cm² in a neutral Na₂SO₄ electrolyte and a high stability over 25000 cycles under galvanostatic charge-discharge at 1mA/cm². A solid-state supercapacitor is then fabricated with symmetric electrodes separated by a polyvinyl alcohol/sulfuric acid electrolyte. The device displays a specific capacitance of ~18mF/cm² at a current density of 1mA/cm² and a specific power density 0.5mW/cm². This solid-state nanowire device also exhibits a good stability over 10000 cycles of charge-discharge cycles.

Keywords

Micro-supercapacitors; Electrochemical capacitors (CE), Silicon nanowires; H-TiO₂/SiNWs electrode; MoS₂@ H-TiO₂/SiNWs electrode, Ru/SiNWs electrode, specific capacitance, power density, energy density, stability, Solid-state devices.

تتطلب الزيادة المستمرة في الأجهزة الإلكترونية الصغيرة مكونات تخزين الطاقة الصغيرة ، والمعروفة باسم المكثفات الفائقة الدقيقة أو المكثفات الكهروكيميائية (EC) ، والتي يمكن أن تضمن التشغيل المستقل لهذه الأجهزة. في هذا العمل ، نقتراح طريقة بسيطة ومباشرة لتحقيق طاقة وكثافة أعلى لمكثف فائق يعتمد على السيليكون. في الجزء الأول ، قمنا بتصنيع مصفوفات هيكل النوى من السيليكون النانوي- TiO_2 في عملية من خطوتين. هنا يتم إنتاج صفائف أسلاك متناهية الصغر من خلال النقش الكيميائي بمساعدة المعادن للسيليكون البلوري في محلول مائي $HF / AgNO_3$. ثم تم استخدام طريقة الطبقة الذرية لترسيب طبقة رقيقة 20 نانومتر من TiO_2 (20 نانومتر).

تم تلدين عينات $TiO_2 / SiNW$ عند 400 درجة مئوية في جو مهدرج لمدة 4 ساعات واختبارها كمواد قطب في المكثفات الفائقة الدقيقة. تم تقييم الخواص الكهروكيميائية للقطب الكهربائي المركب $H - TiO_2 / SiNW$ في محلول إلكتروليت مائي $1 M Na_2SO_4$ وكشف أن السعة المحددة زادت ست مرات مقارنة بـ $TiO_2 / SiNW$ غير الملدن و 20 ضعفًا مقارنةً بالكتروود $SiNW$ مرجعي تحت نفس ظروف التشغيل.

الأهم من ذلك ، أظهر $H TiO_2 / SiNW$ أيضًا ثباتًا عاليًا لأكثر من 30000 دورة تحت تفريغ الشحن الجلفاني عند 0.1 مللي أمبير / سم 2 مع انخفاض بنسبة 19 ٪ من السعة الأولية. أدت المعالجة المهدرجة إلى زيادة كثافة مجموعة الهيدروكسيل وزيادة كثافة المادة الحاملة على سطح TiO_2 مما يحسن الخواص السعوية لـ $H - TiO_2 / SiNW$. علاوة على ذلك ، أوضحنا أيضًا أن القطب الكهربائي $H - TiO_2 / SiNW$ عبارة عن سقالة جيدة لدعم الموليبيدنيوم ثنائي الكبريتيد الهرمي (MoS) بالطريق الحراري المائي. حققت أقطاب المكثف سعة نوعية جيدة من ؛ 25.45 ملي فهرنهايت / سم 2 بمعدل مسح عالي قدره 1 ملي فولت / ثانية مع انخفاض ملحوظ (0.12 فولت) من انخفاض الأشعة تحت الحمراء مما يشير إلى مقاومة السلسلة المكافئة الصغيرة لـ $H TiO_2 / SiNW$ مقارنةً بمقاومة قطب $TiO_2 / SiNW$ غير المهدرج.

الجزء الثاني يتكون من أسلاك السيليكون النانوية المزينة بجزيئات الروثينيوم النانوية ($Ru / SiNW$). يتم الحصول على $SiNW$ من خلال آلية النمو الشائعة للبخار السائل والصلب (VLS) ، بينما يتم استخدام عملية بسيطة للكهرباء لإيداع الجسيمات النانوية Ru . بينما تسمح البنية النانوية للسيليكون بزيادة مساحة السطح ، فإن الطلاء باستخدام $RuNPs$ يقدم سعة زائدة ضرورية لتحقيق كثافة عالية للطاقة والطاقة. يُظهر المكثف الفائق الصغر $Ru / SiNWs$ سعة محددة تبلغ $25000 mF / cm^2$ في كثافة تيار تبلغ 1 مللي أمبير / سم 2 في محلول محايد Na_2SO_4 وثبات عالي على مدى 25000 دورة تحت تفريغ الشحن الجلفاني عند 1 مللي أمبير / سم 2. ثم يتم تصنيع مكثف فائق الحالة الصلبة بأقطاب كهربائية متناظرة مفصولة بواسطة كحول عديد الفانيل / إلكتروليت حمض الكبريتيك. يعرض الجهاز سعة محددة تبلغ $18 mF / cm^2$ في كثافة تيار $21 mA / cm^2$ وكثافة طاقة غير محددة $20.5 mW / cm^2$. يُظهر جهاز الأسلاك النانوية ذو الحالة الصلبة أيضًا ثباتًا جيدًا على مدى 10000 دورة من دورات الشحن والتفريغ.

الكلمات الرئيسية

مكثف فائق الصغر ، المكثفات الكهروكيميائية ، أسلاك متناهية الصغر من السيليكون ، قطب $H-TiO_2 / NWSis$ ، قطب $MoS_2@H-TiO_2 / SiNWs$ ، قطب $Ru / SiNWs$ ، سعة محددة ، كثافة الطاقة ، الاستقرار ، الجهاز صلب.