



DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE DE LILLE 1



Ecole Doctorale : SPI

Discipline : Micro et Nano Technologies,
Acoustique et Télécommunications

Nom du candidat : Aymeric PASTRE

Président de Jury

Directeur de Thèse

N. ROLLAND-HAESE Université de Lille1, IRCICA

Rapporteurs

L. GUERLOU-DEMOURGUES ICMCB, Université de Bordeaux

M. RICHARD-PLOUET IMN, Université de Nantes

Membres

L. BOIS LMI, Université de Lyon1

B. LEGRAND LAAS-CNRS, Toulouse

TITRE DE LA THESE



Élaboration d'électrodes à base de films d'or nanoporeux
et conception de micro-supercondensateurs intégrés

Development of nanoporous gold-based electrodes
and design of integrated micro-supercapacitors

RESUME

Le travail de thèse a pour objectif la conception de micro-supercondensateurs tout-solide à base d'or nanoporeux, intégrés sur substrat de silicium. Dans un premier temps nous avons développé un procédé de formation de films d'or par réduction chimique auto-catalytique. Afin d'augmenter l'adhérence du film d'or sur le substrat de silicium, une couche d'accroche originale a été élaborée par procédé sol-gel. Il s'agit d'un film mince d'oxyde de zirconium (ZrO₂) dopé par des nanoparticules d'or. La porosité de ces films d'or a été contrôlée par une méthode de templating à partir de microsphères de polystyrène ($\varnothing \approx 20$ nm). Les films d'or nanoporeux peuvent atteindre 1,2 μm d'épaisseur en l'absence de délamination. La porosité est totalement interconnectée et la taille des pores (20 nm) a été choisie afin d'être compatible avec l'électrolyte utilisé. Le procédé fait uniquement intervenir des méthodes chimiques en solution et est totalement compatible avec les procédés classiques de micro-fabrication. Les films d'or nanoporeux constituant le matériau d'électrodes du micro-supercondensateur, ont été structurés par photolithographie sous la forme de peignes interdigités. L'imprégnation d'un électrolyte polymère gélifié (PVA / KOH) a permis de finaliser la fabrication du micro-supercondensateur tout-solide. Les caractérisations électrochimiques montrent que le micro-dispositif atteint une capacité surfacique de 240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 20 mV/s, et peut endurer plus de 8000 cycles en ne perdant que 5% de sa capacité initiale. Ces performances sont comparables à celles des micro-supercondensateurs intégrés tout-solide reportées dans la littérature.

The thesis work aims at the design of nanoporous gold-based all-solid state micro-supercapacitors, integrated on a silicon substrate. In a first step, we have developed a process for the formation of gold films by auto-catalytic chemical reduction. In order to enhance the adhesion of the gold film to the silicon substrate, an original seed layer was produced by a sol-gel process. It consists in a thin film of zirconium oxide (ZrO₂) doped with gold nanoparticles. The porosity of these gold films was controlled by a templating method using polystyrene microspheres ($\varnothing \approx 20$ nm). Nanoporous gold films can reach a 1.2 μm thickness in the absence of delamination. The porosity is completely interconnected and the pore size (20 nm) was chosen in order to be compatible with the used electrolyte. The method only involves wet chemistry processes and is fully compatible with conventional micro-manufacturing processes. The nanoporous gold films constituting the electrode material of the micro-supercapacitor have been structured by photolithography in the form of interdigitated combs. The impregnation of a gelled polymer electrolyte (PVA / KOH) made it possible to finalize the manufacture of the all-solid state micro-supercapacitor. Electrochemical characterizations show that the micro-device reaches a surface capacitance of 240 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ at 20 mV/s, and can endure more than 8000 cycles, while losing only 5% of its initial capacitance. These performances are comparable to those of the all-solid state integrated micro-supercapacitors reported in the literature.

Soutenance le 12 juillet 2017 à 13h00
Amphi de l'IRCICA