

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**ELABORATION ET CARACTERISATION
DES NANOSTRUCTURES DE SILICIUM/OXYDE
DE VANADIUM POUR UNE APPLICATION
ENERGETIQUE**

Présenté par :
FERDJOUNI Habiba

Encadré par :
Dr. M.BEROUAKEN
Pr. F.ZERMANE

Année universitaire 2019/2020

ملخص:

يركز هذا العمل على تصنيع قطب مكثف. اعتمد خيارنا على السيليكون ذو بنية نانومترية مغطى بطبقة من أكسيد الفناديوم كمادة للإلكترود. تم تصنيع شرائح السيليكون ذو بنية نانومترية باستعمال طريقة التصعيد الإلكتروكيميائي. بينما ترسبت طبقة رقيقة من أكسيد الفناديوم على السيليكون عن طريق تقنية التبخير بواسطة تأثير جول. خضعت البنى التي تم تصنيعها إلى معالجة حرارية سريعة مما سمح لها بالحصول على نوع مستقر من أكسيد الفناديوم. تم دراسة الخصائص المورفولوجية و البنيوية باستخدام عدة طرق, مثل : الماسح المجهر الإلكتروني, تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء و زاوية التلامس. أظهرت النتائج أن السطح الذي تم الحصول عليه هو سطح مسامي و محب للماء. تم تقييم الخصائص الكهروكيميائية للعينات بواسطة القياس الفولتميتر الدوري, القياسات الكهروكيميائية و دورة الشحن و التفريغ. أظهرت النتائج سعة بقيمة 32mF و بلغت كثافة التيار قيمة 0.05mA في محلول Na_2SO_4 .

الكلمات المفتاحية : السيليكون, أكسيد الفناديوم, قطب مكثف, التوصيف الكهروكيميائي.

Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration d'une électrode de supercondensateurs. Notre choix s'est basé sur le silicium nanostructuré recouvert par une couche mince d'oxyde de vanadium comme matériau de l'électrode. Les nanostructures du Si ont été obtenues par anodisation électrochimique, tandis que la couche mince d'oxyde de vanadium est déposée par évaporation sous vide par effet Joule. Les structures élaborées ont été soumises à un recuit thermique rapide, qui leur permet d'obtenir une phase stable d'oxyde de vanadium.

Les structures élaborées ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, l'infra-rouge à transformée de Fourier et les mesures de l'angle de contact. Les résultats ont montré que la surface obtenue est poreuse et hydrophile, paramètres clés pour de meilleures performances de supercondensateur électrochimique. Ces performances ont été évaluées par mesure de cyclique voltamétrie, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats révèlent une valeur de capacité de 32mF à une densité de courant de 0.05mA et dans un électrolyte de Na_2SO_4 .

Mots clés : Silicium, Oxyde de vanadium, Supercondensateur, Caractérisation électrochimique.

Abstract:

This work deals on the development of a supercapacitor electrode. Our choice was fixed on nanostructured silicon covered by a thin layer of vanadium oxide as electrode material. The silicon nanostructures were obtained by electrochemical anodizing, while the vanadium oxide thin film is deposited by vacuum evaporation by Joule effect. The fabricated structures were annealed by rapid thermal annealing to obtain a stable vanadium oxide phase.

The structure, morphology and surface wettability were characterized by FTIR, SEM and contact angle measurement, respectively, the results showed that the surface obtained is porous and hydrophilic. The electrochemical properties were examined by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic cycling. The results show a capacitance of 32mF at a current density of 0.05mA and in a Na_2SO_4 electrolyte.

Key words: Silicon, Vanadium oxide, Supercapacitor, Electrochemical characterization.

Remerciement

Je remercie en premier, le grand tout puissant ALLAH de m'avoir donné la force, la patience et la volonté pour réaliser ce travail dans des meilleures circonstances et en bon état.

*Je tiens à remercier tout d'abord, ma promotrice Dr.**BEROUAKEN Malika**, Maitre de recherche B au niveau de CRTSE-Alger, d'avoir accepté de diriger ce mémoire, son aide, ses conseils, sa patience et toute les connaissances qu'elle a pu m'apporter m'ont été très précieux.*

*J'exprime mes chaleureux remerciements à ma Co-promotrice Pr.**ZERMANE Faiza**, d'avoir accepté de codiriger ce mémoire et pour l'aide qu'elle m'a apporté.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **N.Gabouze**, Directeur de recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteur pour l'Energétique (CRTSE), pour sa disponibilité et ses fructueuses remarques.*

*Je remercie Mr **H.MENARI**, Chef de Département des équipements scientifiques de réalisation et caractérisation des dispositifs semi-conducteurs au CRTSE pour m'avoir facilité les tâches afin d'effectuer les dépôts des couches minces de l'oxyde de vanadium. J'adresse également mes remerciements à Mr **M.Maoudj** chef de service au CRTSE.*

*Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, l'aide et la patience de Mme **YADDADEN Chafiaa**, maitre de recherche B au CRTSE, je lui adresse mes vifs remerciements.*

*Je remercie également Mme **Kaci Samira**, Maitre de recherche A et Directrice de Division CMSI, de m'avoir accueillis au sein de sa division et à toute l'équipe du CRTSE-Alger pour leur accueil chaleureux et pour la très bonne ambiance que j'ai toujours trouvé.*

J'aimerais exprimer mes gratitudes a tous les membres de jury qui ont pris le temps de venir et discuter mon sujet.

*Que Pr.**B.CHEKNANE**, vice-recteur chargé de formation supérieure de graduation à l'université de Blida1, trouve ici toutes mes reconnaissances pour sa disponibilité.*

Dédicace

*À mes très chers parents, source d'amour, et de ma réussite,
que dieu les préservent.*

*À mes très chers frères : Abderrahmene et Mohamed El
hadi.*

À mes très chères soeurs : Nour el houda et chaimaa.

*À toute mes amies plus particulièrement : Asmaa et
Malha.*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant
allégués, et le fruit de votre soutien infailible .*

LISTE DES MATIERES

RESUMES

REMERCIEMENTS

LISTE DES MATIERES

LISTE DE FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE D'ABREVIATIONS ET DE SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1	Généralités sur les supercondensateurs	3
1.1.1	Aperçu sur le stockage de l'énergie à base de supecondensateur.....	3
1.1.2	Techniques d'évaluation des performances électrochimiques de supercondensateur	8
1.1.3	Les applications des supercondensateurs.....	12
1.2	Des notions de bases sur le silicium.....	13
1.2.1	Introduction.....	13
1.2.2	Silicium poreux.....	14
1.2.3	Domaine d'application du silicium poreux.....	20
1.3	Notion de base sur le vanadium	21
1.3.1	Pentoxyde de vanadium	21
1.3.2	Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de vanadium	22
1.3.3	Electrode de supercondensateur à base d'oxyde de vanadium	22

Chapitre 02 : Matériels et méthodes

2.1	Elaboration des nanostructures de silicium/oxyde de vanadium.....	24
2.1.1	Formation de silicium poreux.....	24
2.1.2	Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de vanadium	26
2.2	Techniques de caractérisation de nanostructures de silicium/oxyde de vanadium.....	28
2.2.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	28

2.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
2.2.3	L'angle de contact.....	29
2.3	Etude électrochimique des supercondensateurs	30

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1	Caractérisation morphologique et structurale des structures élaborées.	31
3.1.1	Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
3.1.2	Caractérisation FTIR	33
3.1.3	Caractérisation par angle de contact	34
3.2	Evaluation des performances électrochimiques de la structure ITO/ V2O5.....	35
3.3	Evaluation des performances électrochimiques de la structure SiP/V2O5	41
Conclusion générale		45
Références		

Liste de figures

- Figure 1.1** Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage usuels.
- Figure 1.2** Schéma d'un SC chargé.
- Figure 1.3** Les trois modèles historiques de description de la double-couche.
- Figure 1.4** Représentation schématique du fonctionnement d'un supercondensateur.
- Figure 1.5** Voltampérogramme a) d'un supercondensateur ; b) d'un supercondensateur et une résistance montée en série ; c) d'un supercondensateur et une résistance montée en parallèle, d) d'un supercondensateur réel.
- Figure 1.6** Diagramme de Nyquist pour un supercondensateur.
- Figure 1.7** Structure cristalline de silicium.
- Figure 1.8** Mécanisme d'anodisation électrochimique.
- Figure 1.9** Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité. b) Propagation de pore.
- Figure 1.10** Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) Faible densité de courant, b) Moyenne densité de courant, c) Forte densité de courant.
- Figure 1.11** Courbe caractéristique $I(V)$ de l'interface Si/HF.
- Figure 1.12** a) et b) Polyèdres de coordination VO_5 à base pseudo-carrée, c) Coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V_2O_5 .
- Figure 2.1** a) Cellule électrochimique. b) dispositif expérimentale d'anodisation du silicium.
- Figure 2.2** Schéma du dispositif expérimental de dépôt de couches minces d'oxyde de vanadium par évaporation sous vide par effet Joule.
- Figure 2.3** Four de recuit AllWin 21 Corp AccuThermo AW-610.
- Figure 2.4** Schématique d'un spectromètre FTIR.
- Figure 2.5** Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact.
- Figure 3.1** Morphologie d'un échantillon du SiP obtenu par anodisation électrochimique à une densité de courant de 80 mA/cm^2 .
- Figure 3.2** Images MEB d'un film mince d'oxyde de vanadium déposé sur SiP avant (a) et après (b) recuits à 450°C pendant 3min sous atmosphère O_2 , (c) coupe transversale.

- Figure 3.3** Spectre FTIR du SiP.
- Figure 3.4** Spectre IR du SiP après le dépôt d'oxyde de vanadium.
- Figure 3.5** Photographie d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée à la surface de SiP recouverts par un film mince d'oxyde de vanadium avant(a) et après recuit par RTA à 450°C sous atmosphère O₂ pendant 3min.
- Figure 3.6** Voltampérogrammes de l'électrode ITO/V₂O₅ à différentes vitesses de balayage.
- Figure 3.7** Voltampérogramme de l'électrode ITO/V₂O₅ à faible vitesse de balayage.
- Figure 3.8** Variation de la capacité de l'électrode ITO/V₂O₅ en fonction de la vitesse de balayage.
- Figure 3.9** Courbe de cyclage galvanostatique de l'électrode ITO/V₂O₅ à un courant de 0.045mA.
- Figure 3.10** Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de l'électrode ITO/V₂O₅.
- Figure 3.11** Voltampérogrammes de l'électrode SiP/V₂O₅ à différentes vitesses de balayage.
- Figure 3.12** Voltampérogramme de l'électrode SiP/V₂O₅ à faible vitesse de balayage.
- Figure 3.13** Variation de la capacité de l'électrode SiP/V₂O₅ en fonction de la vitesse de balayage.
- Figure 3.14** Courbe de cyclage galvanostatique de l'électrode SiP/V₂O₅ à un courant de 0.05mA.
- Figure 3.15** Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de l'électrode SiP/V₂O₅.

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : performances électrochimiques de l'électrode ITO/V₂O₅.

Tableau 3.2 : récapitulatif des performances de l'électrode SiP/V₂O₅.

Liste d'abréviations et symboles

SC : supercondensateur.

Si : silicium.

SiP : silicium poreux.

Ddp : différence de potentiel.

EDLC : double couche électrochimique.

C : capacité (F).

C_s : Capacité spécifique (F/cm²).

E : densité d'énergie(mJ/cm²)

P : densité de puissance(W/cm²).

v : vitesse de balayage(mV/s).

V : potentiel appliqué(V).

R_s : Résistance série équivalente (Ω).

CV : voltampérométries cycliques.

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique.

GCD : Charge/décharge galvanostatique.

V₂O₅ : Pentoxyde de vanadium.

HF : Acide fluorhydrique.

ITO : Oxyde d'Indium dopé à l'étain.

Introduction générale

En raison de l'augmentation sur la demande mondiale de l'énergie, nous sommes aujourd'hui confrontés à un véritable défi qui est le développement et l'innovation de dispositifs de stockage d'énergie. Ces exigences en énergie ont engendré, ces dernières années, une progression rapide dans la recherche concernant ces systèmes, en particulier les batteries (Lithium-ion, lithium métal-polymère...) et les Supercondensateurs (SC)[1].

L'énergie spécifique, la puissance spécifique, la durée de vie, la fiabilité et la sécurité sont parmi les principaux critères pris en compte lors de la distinction entre les différents systèmes de stockage d'énergie[2]. Les batteries peuvent fournir de l'énergie pendant plusieurs heures. Néanmoins, elles souffrent de plusieurs limitations, à savoir : la faible densité de puissance, la durée de vie de cyclage limitée, leurs performances étroites à basses températures et les problèmes de sécurité associé à l'utilisation du lithium[3]. L'emploi de SCs permettra de franchir ces limitations. Leur utilisation est plus appropriée quand on requiert des pics de puissance élevés, une bonne stabilité au cyclage et une grande efficacité entre la charge et la décharge [2-4]. En effet, en terme énergie-puissance, les SCs sont considéré comme une technologie de stockage d'énergie prometteuse, étant donné qu'ils agissent comme un condensateur traditionnel (ayant une puissance élevée) et des piles / batteries à combustible (ayant un stockage d'énergie élevé)[4].

De nombreux travaux de recherche ont été menés dans le but d'améliorer les performances des SCs qui peuvent être affectées de manière significative par le choix de ces compositions que ce soit le matériau actif de l'électrode ou bien l'électrolyte. Les dérivés carbonés constituent les matériaux nanostructurés les plus utilisés dans la fabrication des électrodes de SCs grâce à leur performances prometteuses (abondance naturelle, bonne conductivité, grande surface spécifique...)[5]. Cependant, leur intégration directement dans les puces électroniques reste encore délicate [6]. Le silicium, qui est le deuxième élément le plus abondant sur terre et le matériau de base de la microélectronique, est également utilisé dans le développement des SCs, notamment sous ses formes nanostructurées, nanofils de silicium ou silicium poreux [7, 8]. Cependant, le silicium nanostructuré possède une résistance relativement élevée et il souffre d'une grande réactivité avec l'eau et l'oxygène, caractéristiques entraînant une faible densité de

puissance et une faible stabilité [9-11]. L'une des solutions pour résoudre ce problème est le dépôt d'oxyde en couche mince sur la surface de Si, en particulier les oxydes métalliques de transition tel que MnO_2 [12], TiO_2 [13], OG [14], VO_x [15], RuO_2 [16]... .

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de Si sur lesquelles est déposée une couche mince d'oxyde de vanadium, afin de les utiliser comme électrodes pour les SCs. L'oxyde de vanadium a suscité une grande attention comme matériau de l'électrode en raison de son abondance naturel, bas coût, moins toxique par rapport aux autres oxydes métalliques de transition, capacité élevée, grande densité énergétique, large fenêtre de tension et de ses états d'oxydation mixtes [17, 18].

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Il introduit des généralités sur les différents dispositifs de stockage d'énergie et en particulier les SCs. Nous présentons, tout d'abord les différents types de SCs, leur fonctionnement, les matériaux de l'électrode et d'électrolyte utilisés, ainsi que les mécanismes de stockage. Puis nous présentons les méthodes électrochimiques utilisées pour évaluer les performances des SCs. Egalement, dans ce chapitre nous donnons des notions générales sur le Si et l'oxyde de vanadium, matériaux utilisés dans ce travail pour l'élaboration de l'électrode du SC.

Le deuxième chapitre explicite les différents procédés expérimentaux utilisés. En premier lieu, nous décrivons les différentes étapes suivies pour l'élaboration du Si nanostructuré et les caractérisations réalisées. Puis nous abordons le procédé de dépôt des couches minces d'oxyde de vanadium par la technique d'évaporation sous vide par effet Joule.

Le troisième chapitre est consacré à la partie résultats et discussions où nous allons présenter les résultats relatifs en premier lieu aux caractérisations obtenues ainsi qu'à l'évaluation des performances des structures élaborées afin de confirmer leur utilisation en tant que électrode de SC.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont rapportés les principaux résultats obtenus et les perspectives possibles de ce travail.

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Ce chapitre se compose de trois grandes parties :

La première partie du chapitre est dédiée aux systèmes de stockage d'énergie, plus précisément au supercondensateur (SC). Nous présentons, tout d'abord les différents types de supercondensateurs et leurs modes de fonctionnement. Ensuite, on expose les méthodes d'évaluation des performances de SC. Enfin, on introduit ses applications récentes.

La deuxième partie est réservée au substrat de silicium poreux (SiP). Nous exposerons une étude bibliographique sur le SiP et ses propriétés. Nous présenterons, ensuite l'élaboration du SiP par anodisation électrochimique. On décrit les mécanismes et les paramètres qui influent sur la formation des pores ainsi que les caractéristiques des couches poreuses. Les différentes applications potentielles du SiP sont citées dans ce chapitre.

La dernière partie sera consacrée à l'oxyde de vanadium, le matériau que nous allons utiliser comme matière active de l'électrode de SC. Nous allons donner une présentation générale de l'oxyde de vanadium, puis, nous exposons brièvement les différents procédés de dépôt en couche mince de ce matériau. On termine cette partie par les utilisations de l'oxyde de vanadium en tant que matériau de l'électrode de SC.

1.1 Généralités sur les supercondensateurs

1.1.1 Aperçu sur le stockage de l'énergie à base de supecondensateur

Le problème majeur de l'énergie est sa disponibilité dans le temps, donc il est nécessaire de bien maîtriser son stockage. Le premier véritable moyen de stocker cette énergie fut découvert inopinément au XVIIIème siècle, avec l'apparition de la jarre de Leyden, par Ewald Georg Von Kleist et Pieter van Musschenbroek. Une centaine d'années plus tard, en 1886, Charles Pollak tente d'expliquer le principe fondamental des condensateurs électrolytiques, il remarque que la mince couche d'oxyde d'aluminium ou

d'alumine se formant à la surface de l'aluminium agit comme un diélectrique dont la capacité est importante [19].

Une autre catégorie de système de stockage de l'énergie réside dans le domaine des supercondensateurs(SC). Ces dispositifs fonctionnent de façon similaire à un condensateur mais le stockage de l'énergie se fait par stockage des ions à l'interface matière active/électrolyte, phénomène qui a été démontré pour la première fois au cours du XIX^{ème} siècle par Helmholtz, puis par Gouy, Chapman, Stern et Grahame[1, 19].

en 1957, Becker, de la société General Electric, dépose le premier brevet pour un SC à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux. Un peu plus tard, en 1969 un nouveau dispositif avec un électrolyte organique, permettant une tension de fonctionnement plus grande, a été breveté par la société Sohio Corporation, et commercialisé avec succès à NEC en 1971[1]. Depuis, la production des SCs a suscité un immense intérêt à l'échelle industrielle et académique.

A. Définition des supercondensateurs

Un condensateur est un composant électrique élémentaire constitué d'un diélectrique mis en sandwich entre deux armatures métalliques conductrices appelées électrodes. Le diélectrique empêche le passage du courant entre les deux électrodes, et provoque donc l'accumulation des charges positives et négatives sur les électrodes sous l'effet d'une différence de potentiel (ddp), permettant d'emmagasinier électrostatiquement une quantité d'électricité [20, 21]. Le SC est assimilable à une association de deux condensateurs, il est constitué principalement de deux électrodes poreuses soit à base de dérivés carbonés ou des oxyde métalliques, séparées entre elles par un électrolyte liquide aqueux ou organique, qui empêche tout court-circuit entre les électrodes [20, 22].

B. Classifications de dispositifs de stockage d'énergie

Aujourd'hui les systèmes de stockage les plus fréquemment utilisés sont : les batteries, les condensateurs diélectriques et les supercondensateurs [23]. Ils sont caractérisés par deux grandeurs principales : l'énergie spécifique correspond au nombre de charges stockées par unité de masse, et la puissance spécifique qui est la quantité d'énergie fournie par unité de temps et par unité de surface. Le diagramme de Ragone a bien expliqué ces performances. (Figure 1.1)

Un SC présente une puissance massique plus importante que celle des batteries, et une énergie massique plus grande que celle des condensateurs diélectriques [24]. Les batteries possèdent une grande densité d'énergie (30-250Wh/kg) mais une faible densité de puissance ($\leq 20\text{kW/kg}$). A l'opposée, les condensateurs diélectriques possèdent de grandes densités de puissance ($>50\text{ kW/kg}$) mais de faibles densités d'énergie ($<0.1\text{ Wh/kg}$). Les SCs se placent entre ces deux systèmes de stockage, aussi bien en termes d'énergie (1-10Wh/kg) que de puissance (1-20 kW/kg) [6].

Contrairement aux batteries qui fournissent de l'énergie sur une longue durée (plusieurs heures), les SCs délivrent des forts pics d'énergie en des temps très courts (Plusieurs secondes à quelques minutes)[6].

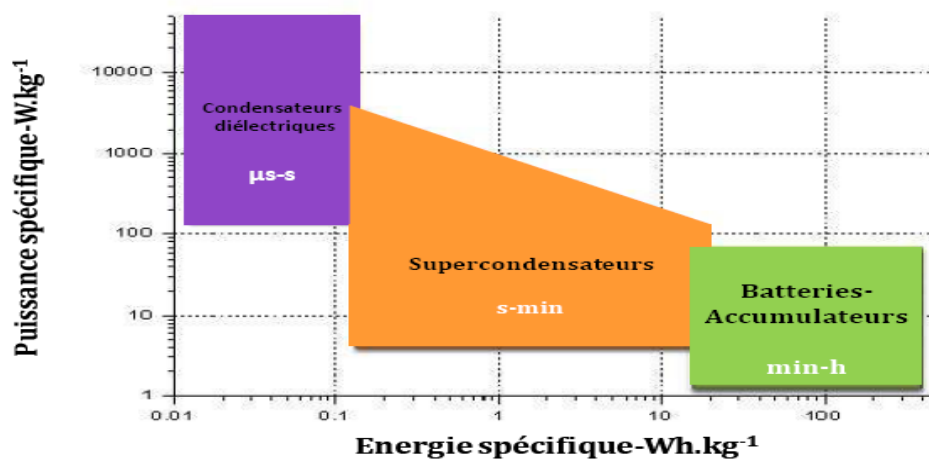


Figure 1.1 : Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage usuels [25].

Les SCs constituent l'élément idéal pour des systèmes nécessitant de stocker et de restituer de l'énergie sur de courtes durées. Son mode de stockage repose sur la couche qui se crée entre une électrode solide généralement poreuse, dont la surface spécifique est très élevée[22], et un électrolyte liquide en appliquant un champ électrique[25].

C. Les types de supercondensateurs

Il existe trois types de SCs selon leur mode de fonctionnement.

○ Les supercondensateurs à double couches électrochimiques

Les processus mis en jeu dans les SCs à double couche électrochimique (EDLC) sont non faradiques [26]. Ils n'impliquent aucune modification chimique ou structurale dans le matériau, lorsqu'on applique un champ électrique les ions de l'électrolyte sont adsorbés (charge) et désorbés (décharge) à la surface de la matière active

[20, 27]. La figure 1.2 présente schématiquement la structure du SC à double couche électrochimique à l'état chargé.

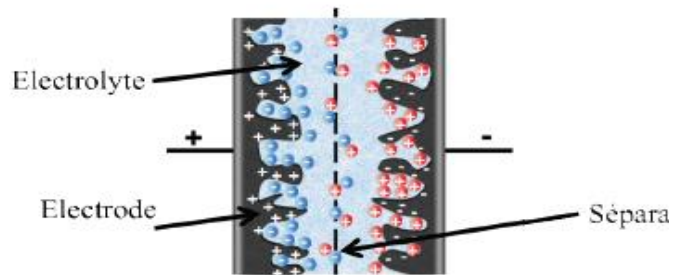


Figure 1.2 : Schéma d'un SC chargé[20].

Cette double couche électrochimique a été décrite par plusieurs modèles, à savoir les modèles proposés ci-dessous:

En 1879, Helmholtz a décrit la couche électrochimique avec une structure similaire à un condensateur, en considérant la formation d'une interface électrode/électrolyte (figure 1.3a) [9, 28].

Gouy et Chapman ont proposé -dans les années 1910- un modèle qui explique la décroissance du potentiel de façon exponentielle dans une couche diffuse liée à l'agitation thermique et la concentration de l'électrolyte entre le réservoir et la surface de l'électrode (figure 1.3b) [29].

En 1924, Stern a combiné les deux modèles précédents. Il a décrit la formation d'une couche compacte au voisinage proche de l'électrode et d'une couche diffuse (figure 1.3c) [3, 30].

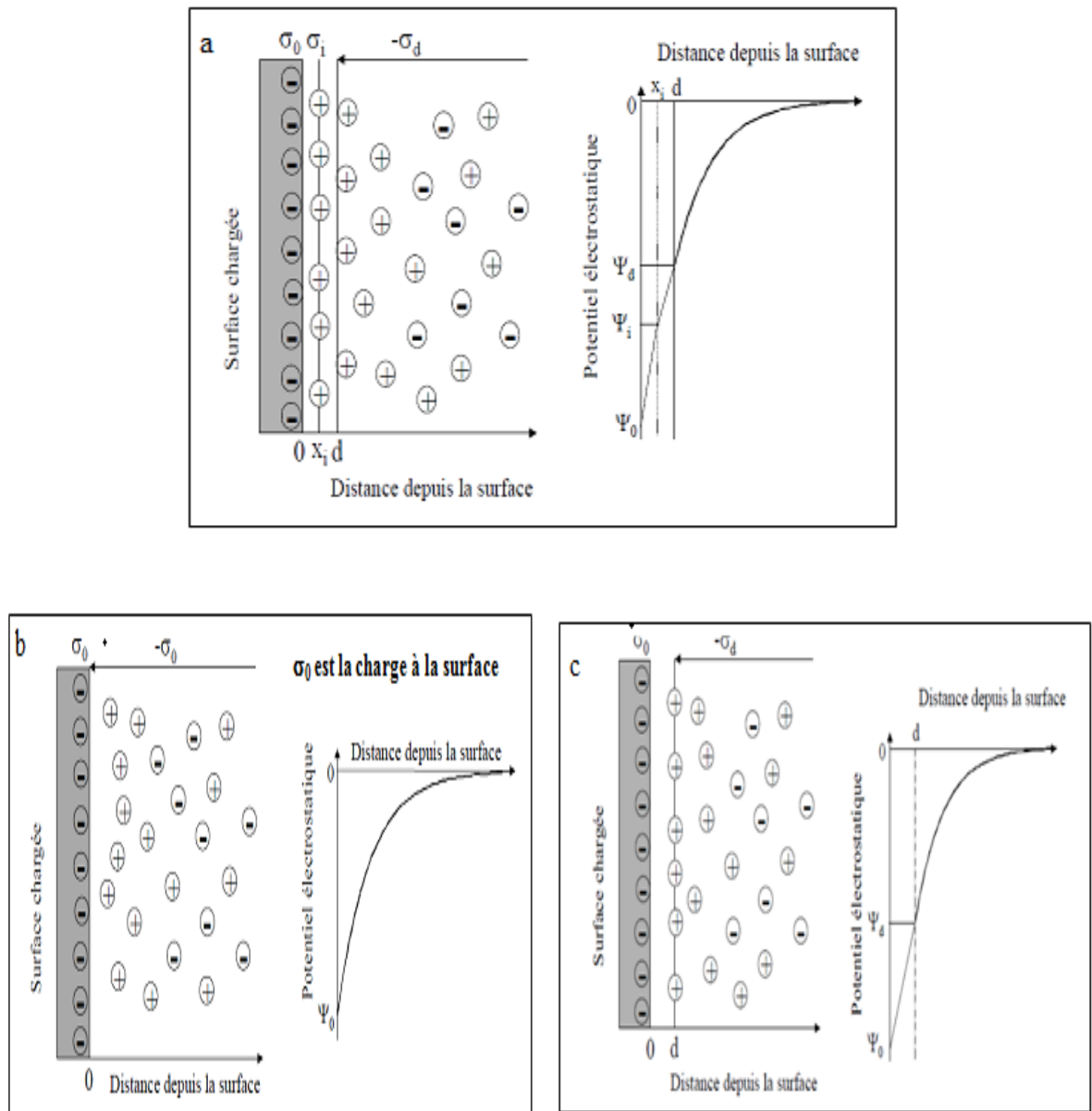


Figure 1.3 : Les trois modèles historiques de description de la double-couche[31].

Lorsque une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, celle-ci se charge et provoque une migration des ions vers l'électrode de charge opposée (figure 1.4). L'interface entre l'électrode et les ions adsorbés forme alors la double couche électrique[25].

L'épaisseur de la double couche, limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle règne un champ électrique relativement intense, est associée à une grande surface spécifique, et elle permet d'obtenir des capacités très élevées.

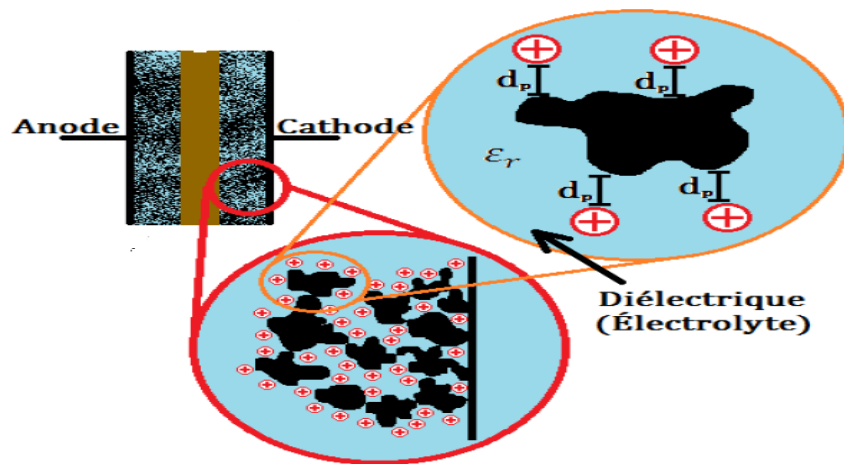


Figure 1.4: Représentation schématique du fonctionnement d'un supercondensateur.

- **Les supercondensateurs pseudo-capacitifs**

Conway fut le premier à introduire la notion de pseudo-capacité pour décrire l'électrosorption d'atomes d'hydrogène sur une électrode de métal [32]. Dans ce type de SC, des réactions faradiques réversibles et rapides ont lieu à la surface de la matière active. Cela influe positivement sur leur capacité et leur densité d'énergie, mais leur vieillissement devient rapide après quelques cycles de charges/décharges. Ce type est adapté pour les applications nécessitant une grande capacité mais un nombre de cycle réduit [33, 34].

- **Les supercondensateurs hybrides**

Ces SCs sont composés de deux électrodes dissymétriques : une électrode est de type capacitif et l'autre de type pseudo-capacitif [35]. Ils bénéficient des avantages de chaque type de fonctionnement. L'électrode pseudo-capacitive permet d'obtenir une grande densité d'énergie, et une grande densité de puissance pour l'électrode capacitive [36].

1.1.2 Techniques d'évaluation des performances électrochimiques de supercondensateur

Les performances des supercondensateurs (capacité, densité d'énergie, densité de puissance, stabilité au cyclage électrochimique) sont évaluées en utilisant trois techniques principales de caractérisation électrochimique : Voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et cyclage galvanostatique charge-décharge [37].

A. Voltampérométrie cyclique I(V)

La voltampérométrie cyclique est une technique permettant d'étudier le comportement capacitif, la stabilité et la réversibilité des différents matériaux actifs des SCs. Elle permet également de mesurer la capacité du matériau actif et celle du composant final [38]. Cette méthode consiste à varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps, à une vitesse de balayage bien définie, et à mesurer le courant résultant.

Les valeurs du potentiel sont choisies dans la gamme de stabilité du système (électrode et électrolyte), c'est-à-dire aucune réaction de décomposition ou de dégradation de l'électrolyte ou de l'électrode ne se produit [38].

Pour un SC purement capacitif, la courbe courant-tension I(V) est parfaitement rectangulaire (figure 1.5a). Ceci se traduit par l'absence de réaction faradique et les phénomènes sont réversibles. Les écarts observés à cette forme rectangulaire sont expliqués par l'existence de résistance en série (figure 1.5b), ou en parallèle (Figure 1.5c). Cette résistance est attribuée aux résistances de contact et résistance de l'électrolyte. On peut également observer très souvent des pics d'oxydation ou de réduction sur le voltampérogramme des SCs réels (figure 1.5d). Ces pics sont expliqués par la présence de réactions faradiques parasites durant le cyclage potentiodynamique [38].

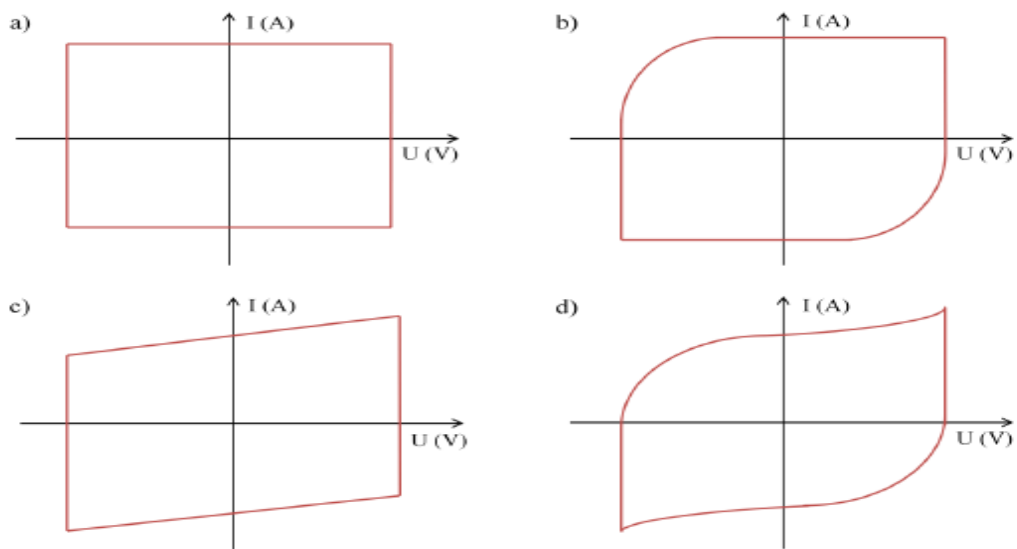


Figure 1.5 : Voltampérogramme a) d'un supercondensateur ; b) d'un supercondensateur et une résistance montée en série ; c) d'un supercondensateur et une résistance montée en parallèle, d) d'un supercondensateur réel [38].

La capacité (C), la densité d'énergie (E) et la densité de puissance (P) sont les caractéristiques principales d'un SC [39].

Le calcul de la capacité se fait par l'équation :

$$C = \frac{1}{v \cdot (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I(V) dV \quad \text{Eq 1.1}$$

Avec :

v : la vitesse de balayage (mV/s).

$V_2 - V_1$: La tension aux bornes du SC.

La densité d'énergie (E : mJ/cm²), correspond au nombre de charges stockées. Elle est calculée à partir de l'équation suivante [9, 38]:

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot V^2 \quad \text{Eq 1.2}$$

Avec :

E : la densité d'énergie (mJ/cm²).

V : la tension aux bornes du supercondensateur (V).

C_s : La capacité spécifique du supercondensateur (F/cm²).

Pour un SC possédant une énergie résistance série équivalente (R_s , Ω) dans une gamme de potentiel U, la densité de puissance (W/cm²) est écrit comme suit [6, 40]:

$$P = \frac{V_{\max}^2}{4 \cdot R_s} \quad \text{Eq 1.3}$$

$V_{\max}$: la tension maximale au borne du supercondensateur(V).

R_s : La résistance série équivalente (Ω).

B. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Cette technique permet d'examiner le comportement des SCs (distinguer les différentes contributions des phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte) en calculant les composants résistifs et capacitifs associés à l'électrode.

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer, à une tension donnée U_0 , une tension sinusoïdale U (t) de faible amplitude (typiquement ± 10 mV) et de fréquence f (pulsation ω) connue à la cellule. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\omega t)$$

Où :

U_0 : la tension en circuit ouvert de la cellule (E_{oc}).

ΔU : l'amplitude du signal.

ω : la pulsation, $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence

La réponse à cette tension est un courant, elle-même est sinusoïdale, de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$$

Où:

φ : le déphasage

L'impédance est définie comme étant le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t - \varphi))} = \frac{U_0}{I_0} \exp(j\varphi) = |Z| \exp(j\varphi)$$

$|Z|$: Module de Z

Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) [41]$$

Z_r : la partie réelle de l'impédance, elle signifie la résistance.

Z_j : la partie imaginaire correspond aux capacités.

La spectroscopie d'impédance est obtenue par un balayage à différentes fréquences, elle est généralement représentée par un diagramme de Nyquist $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ (figure 1.6) dans le plan complexe. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau, et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents [42].

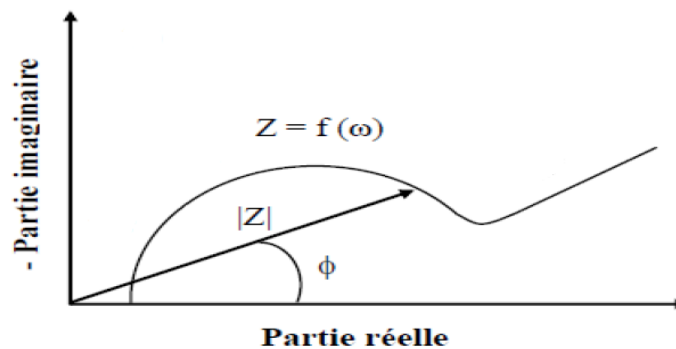


Figure 1.6 : Diagramme de Nyquist pour un supercondensateur [41].

C. Le cyclage galvanostatique - cycle charge/décharge-

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un dispositif de stockage d'énergie est la capacité du dispositif à être chargé et déchargé plusieurs fois sans aucune perte de performance. Le cyclage galvanostatique consiste à réaliser des cycles de charge/décharge en appliquant un courant constant aux bornes d'un SC, et à enregistrer la réponse en potentiel de l'électrode [1]. Un cycle correspond à une charge et une décharge complète, il permet de simuler ce que subit le SC en fonctionnement et étudier l'évolution de ses performances (capacité, résistance, cyclabilité) [6]. L'intérêt majeur de cette étude est le cyclage à long terme (10000 cycles environ) pour étudier la stabilité du matériau[43]. La dégradation du système peut être estimée par l'augmentation de la résistance après cyclage.

1.1.3 Les applications des supercondensateurs

Actuellement, l'évolution des performances des SCs fait qu'un grand nombre de chercheurs s'intéressent à les utiliser dans des domaines de forte puissance, tels que :

- Application en traction électrique
 - Le transport collectif urbain : bus, métro, tramway, train..., ils permettent d'améliorer leur rendement énergétique en récupérant l'énergie de freinage[44].
 - Les véhicules hybrides exigent des appels de puissances importants pendant quelques secondes et une durée de vie de l'élément de stockage d'énergie de plusieurs milliers de cycles charge/décharge.
- Dans des montages mixtes supercondensateur/accumulateurs, cela permet de réduire la taille des batteries, et d'augmenter leur longévité [45].
- Association pile à combustible/supercondensateur : sont utilisés pour fournir des puissances en régime transitoire. Exemple : véhicule à pile à combustible/supercondensateur[44].
- Application dans le domaine militaire : ils sont utilisés dans de nombreux dispositifs : des lasers pulsés, des systèmes d'orientation des radars de poursuite des missiles balistiques et de satellites[6].

1.2 Des notions de bases sur le silicium

1.2.1 Introduction

Avec l'avancement de l'électronique et de l'informatique, le silicium est un des éléments chimique ayant le plus contribué à la révolution technologique du XXème siècle, grâce à son abondance sur l'écorce terrestre, et sa stabilité sous différentes formes. Le silicium appartient à la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14. Il a une faible conductivité avec une valeur de gap de 1.12eV à température ambiante [46].

Le Si peut être amorphe ou cristallin. Il cristallise sous forme cubique à face centrée (CFC). Le paramètre de la maille est $a = 5.431 \text{ \AA}$. Le substrat du silicium peut être découpé suivant différents plans cristallins, majoritairement les plans (111), (100) (figure 1.7).

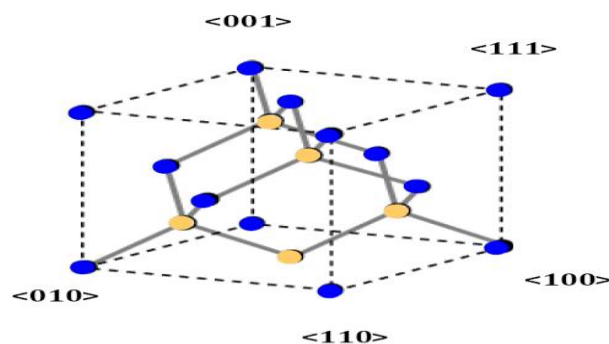


Figure 1.7: Structure cristalline de silicium[47].

Le silicium est un matériau abondant, peu coûteux et non nuisible à l'environnement, il offre des intérêts dans de nombreux domaines technologique, et en particulier dans le domaine énergétique (cellule photovoltaïque, photocatalyse, biocapteurs, stockage de l'énergie...). Il est généralement utilisé sous forme nanostructurée. Car cette dernière permet d'obtenir des tailles réduites susceptibles d'attribuer de nouvelles propriétés différentes de celle du matériau massif (optiques, électroniques, mécanique...)[48]. Plusieurs types des nanostructures peuvent être obtenus selon la méthode adoptée et l'application désirée. On peut citer les types suivants : les nanoparticules, nanofils, nanotube, couche mince, couche poreuse ...etc. Dans ce travail nous utilisons le silicium poreux (SiP) pour élaborer l'électrode de SC.

1.2.2 Silicium poreux

Le SiP est une forme nanostructurée du silicium. Il a été découvert accidentellement par Uhler [49] et Turner [50] au milieu des années 50. Au cours d'une étude d'électro-polissage de silicium par une solution d'acide fluorhydrique, ils observèrent que la surface est recouverte par un dépôt noir qu'ils supposèrent une couche d'oxyde. La nature de cette couche resta inconnue durant plusieurs années. Ce sont les études de Theunissen en 1972 qui ont permis d'élucider la nature poreuse de cette couche. Il conclut qu'il ne s'agit pas d'un dépôt d'oxyde mais d'une dissolution localisée du substrat de silicium qui progresse dans l'épaisseur du matériau engendrant la formation d'un réseau de pores. L'intérêt pour ce matériau a débuté trente ans plus tard avec la découverte de la photoluminescence émise par le SiP à température ambiante par Canham et al[51, 52].

A. Propriétés du silicium poreux

○ Propriétés physique

La principale propriété du SiP est sa résistivité électrique, due à sa structure spongieuse et sa grande surface spécifique (entre 200 et 800 m²/cm³). D'autre part, sa conductivité thermique décroît avec l'épaisseur de la couche poreuse, d'où le silicium nanoporeux est un bon isolant thermique [52, 53].

○ Propriété chimique

La surface de SiP fraîchement préparée est totalement recouverte par des liaisons hydrures Si-Hx. Ces terminaisons sont métastables et sont vite oxydées à l'air [52, 53].

B. Méthode d'élaboration du Silicium poreux

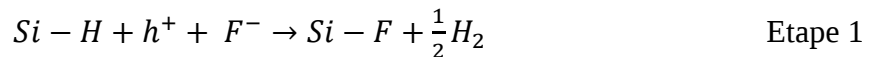
Trois méthodes existent pour l'élaboration de SiP, la dissolution chimique (stainetching), la structuration surfacique par plasma (sparketching) et l'anodisation électrochimique[52, 54]. La principale méthode utilisée, et adoptée dans notre travail, est l'anodisation électrochimique, car c'est la seule méthode qui permet l'obtention des couches épaisses de SiP (>10 µm). De plus, la modulation des paramètres de cette anodisation permet de contrôler aisément les propriétés des couches de SiP comme la porosité, le diamètre des pores et leur morphologie, ou encore l'épaisseur des couches et cela avec une relativement bonne reproductibilité.

L'anodisation électrochimique a été proposée par Lehmann et Gosele en 1991, elle consiste à mettre en contact physique et électrique un substrat de silicium et une solution ionique. La circulation d'un courant anodique aura pour effet de dissoudre de manière uniforme le matériau. L'anodisation a lieu dans une cellule électrochimique où le substrat de silicium sert comme une anode, la cathode est une électrode en métal inerte (platine ou or), les deux sont plongés dans une solution aqueuse à base d'acide fluorhydrique. Les trous sont générés à l'interface silicium/électrolyte durant le processus d'anodisation. Cette interface se déplace en profondeur donnant lieu à la formation d'une couche poreuse[55].

La dissolution du silicium de type p peut être réalisée avec une polarisation anodique et sous obscurité, ce qui n'est pas le cas pour le silicium de type n qui exige l'éclairement.

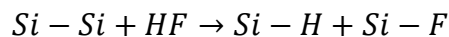
C. Mécanisme de formation du silicium poreux

Le processus de formation du SiP est représenté sur la figure 1.8. Selon le mécanisme proposé par Lehman et Gösele [56], se déroule comme suite : Après immersion du substrat de Si dans la solution contenant l'acide fluorhydrique et avant le passage du courant, la surface sera saturée en liaison Si-H, qui stabilise la structure. Une rupture de cette liaison est faite en présence des ions de F^- selon la réaction suivante :



Cette étape fait intervenir un couple d'électron/trous (h^+) et un dégagement d'hydrogène.

La nouvelle liaison $Si - F$ est fortement polarisée, et à cause de cette polarisation la liaison $Si - Si$ est affaiblie, puis rompue par l'attaque de la solution fluorhydrique (Etape2), qui entraîne une dissolution des atomes de silicium sous forme de SiF_4 , et formation d'une autre liaison Si-H qui permet à la réaction de continuer (Etapas 3 et étape 4).



La molécule SiF_4 est ensuite stabilisée sous forme d'un anion SiF_6 par l'acide fluorhydrique (Etape5) [53].

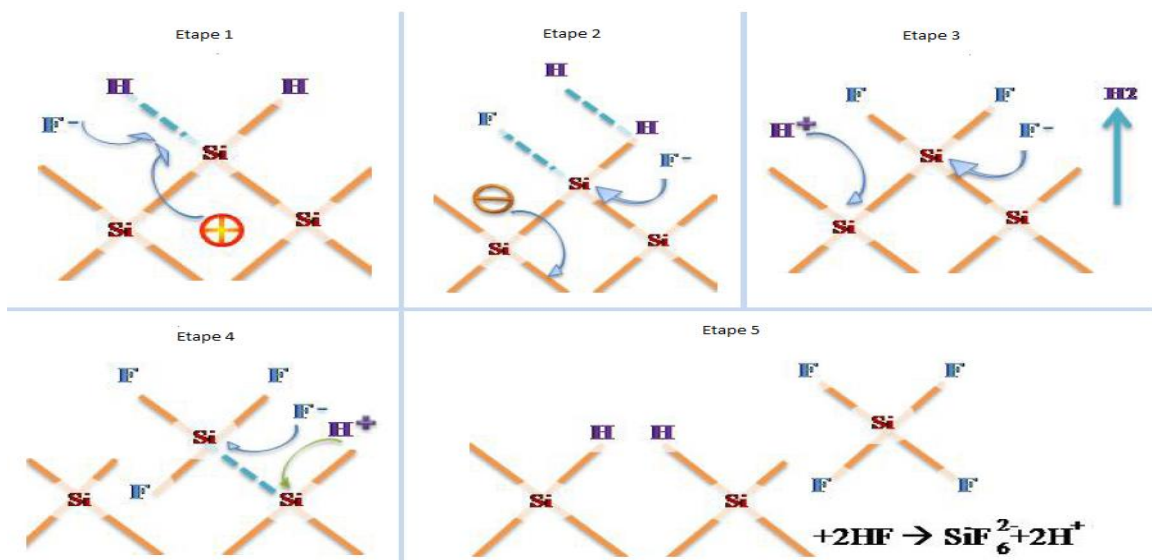


Figure 1.8 : Mécanisme d'anodisation électrochimique [57].

La dissolution des ions SiF_6^{2-} laisse sur la surface des lacunes de la taille d'un atome de silicium. La nouvelle topographie de la surface influe sur la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisé à ces zones (Figure 1.9). Les flancs des pores sont passivés par les liaisons Si-H qui sont faiblement polarisées et donc insensibles à l'attaque des ions fluores, en créant une zone de charge d'espace (ZCE) à l'interface silicium/électrolyte[53, 58].

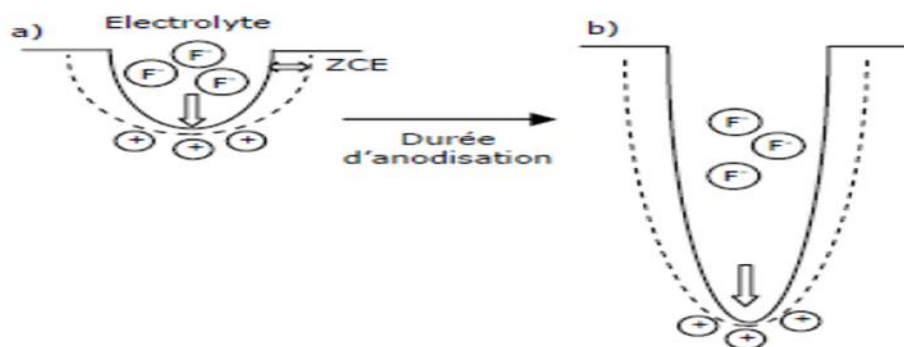


Figure 1.9 : Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique : a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité. b) Propagation de pore [53].

D. Caractéristique structurale du silicium poreux

La couche poreuse de silicium et le degré d'anodisation sont caractérisés par quatre paramètres à savoir : la porosité, la surface spécifique, la morphologie et l'épaisseur.

Généralement ces paramètres dépendent de plusieurs critères d'anodisation tels que: la nature de substrat, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte et le temps d'anodisation[58].

○ **La porosité**

Le substrat de silicium est caractérisé par sa porosité P, elle est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein de la couche de silicium poreux. On détermine cette valeur expérimentalement par gravimétrie, en pesant l'échantillon avant et après l'anodisation électrochimique.

$$P = \frac{\rho_{Si} - \rho_{SiP}}{\rho_{Si}} \quad \text{Eq 1.4}$$

Où : ρ_{Si} et ρ_{SiP} sont les densités de silicium et silicium poreux respectivement.

La porosité est une caractéristique importante mais elle n'est pas suffisante. Elle ne donne aucune information sur la taille ou la morphologie des pores. Pour une même porosité, différentes morphologie peuvent être obtenues. On contrôle la porosité via des paramètres d'anodisation tels que la concentration en HF et la densité de courant appliquée.

○ **Surface spécifique**

Le SiP présente une surface spécifique importante, elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche.

○ **L'épaisseur**

L'épaisseur de la couche formée est proportionnelle à la quantité de charge échangée, et donc au temps d'anodisation. Elle est déterminée soit par un profilomètre, qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse,[59], soit par pesée de l'échantillon en utilisant l'équation 1.5 :

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{Si} * A} \quad \text{Eq 1.5}$$

Où :

ρ_{Si} : Densité du silicium.

A : l'aire de la surface poreuse.

m1 : masses de l'échantillon avant l'anodisation.

m2 : masse de l'échantillon après dissolution de la couche poreuse dans la soude.

○ **La morphologie**

La morphologie est un paramètre crucial dans la détermination des propriétés physique et thermique du matériau. L'IUPAC classe la géométrie des pores dans trois catégories [60] :

- Macropore : $\phi \geq 50nm$
- Mésopore : $2 \leq \phi < 50nm$
- Micropore : $\phi < 2nm$

E. L'influence des paramètres d'anodisation

Plusieurs paramètres peuvent influencés l'anodisation à savoir :

○ **Nature du substrat**

Le type de SiP obtenu (macro, méso ou micro) dépend de la nature de silicium. L'anodisation de silicium de type P génère un réseau aléatoire de nanocristallites de taille inférieure à 2nm. Le silicium moyennement ou fortement dopé résulte une taille entre 2 et 50 nm. Le silicium macroporeux est élaboré à partir de Si de type P [60, 61].

○ **Densité de courant**

La densité de courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du SiP. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant [52].

Dans le cas d'une faible densité de courant, le nombre d'ions fluor à la surface est supérieur à celui des trous. Ces derniers vont préférentiellement se placer au fond des pores. Il y aura dans cette situation une action des ions fluor au fond des pores, ce qui va entraîner une faible porosité de la couche gravée [62]. Pour une densité de courant plus élevée, la résistance de l'interface diminue et une plus large surface des pores est polarisée en direct favorisant une gravure latérale plus importante. Par conséquent un accroissement de la porosité. C'est le régime de nano-structuration (figure 1.10 a et b)

Au-delà d'une certaine valeur de densité de courant, appelée densité de courant critique, la répartition des porteurs positifs dans le substrat va avoir tendance à s'uniformiser le long de l'interface avec l'électrolyte. La réaction aura lieu sur les irrégularités à cause de la concentration des ions fluor en ces lieux. Ceci aura pour effet de

niveler la surface et l'on passera dans ce cas au régime d'électropolissage (figure 1.10 c) [57].

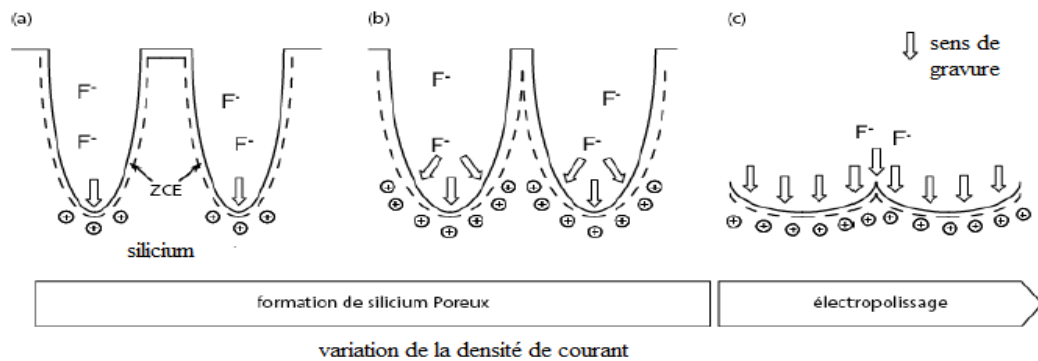


Figure 1.10 : Influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation : a) Faible densité de courant, b) Moyenne densité de courant, c) Forte densité de courant [62].

Il existe une délimitation entre les deux régimes de porosification et d'électropolissage appelée régime de transition. Elle se traduit, sur la caractéristique courant-tension (I-V) de la jonction silicium/électrolyte (figure 1.11), par un pic de la densité de courant[62].

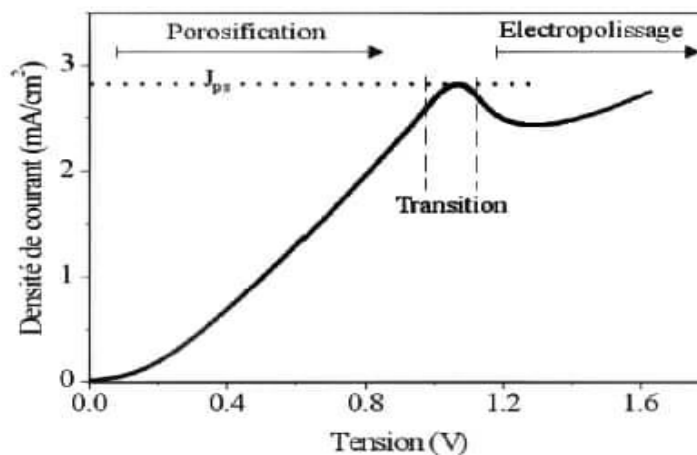


Figure 1.11 : Courbe caractéristique I(V) de l'interface Si/HF [62].

○ Composition de l'électrolyte

Le Si étant hydrophobe, l'acide fluorhydrique ne pénètre pas dans les pores du Si, d'où la jonction d'un agent mouillant est indispensable pour favoriser sa pénétration. L'éthanol est le plus couramment utilisé, il permet non seulement aux ions de F^- de

pénétrer dans les pores mais également aux bulles de l'hydrogène de s'évacuer afin de laisser la réaction de gravure se poursuivre [52].

Pour une densité de courant d'anodisation constant, la concentration en HF influe sur la morphologie des pores. Pour une concentration faible en HF, la quantité de F^- participant à la gravure est limitée et induit une gravure lente. Tandis que pour une concentration forte, la gravure est rapide [57, 62].

- **Temps d'anodisation**

La couche poreuse augmente linéairement avec le temps d'anodisation. En effet, l'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation.

1.2.3 Domaine d'application du silicium poreux

Les premières utilisations du SiP l'ont été comme isolant dans le domaine de la technologie SOI (Silicon On Insulator) jusqu'au début des années 1990 [63, 64], où il y a eu la découverte de la photoluminescence de ce matériau par Canham et al [5]. Depuis, le SiP trouve un vaste champ d'applications dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couche antireflet [65] ou comme couches sacrificielles [66]. Le SiP est appliqué aussi dans le domaine des micro- capteurs, soit comme couche sensible au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [67] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [68].

le Si nanostructuré a suscité beaucoup d'attention comme matériau actif pour l'élaboration de l'électrode de SC [9] en raison de son coût, sa grande surface spécifique et sa compatibilité avec les processus de fabrication de la microélectronique. Les premiers travaux décrivant l'utilisation de Si nanostructuré dans ce domaine furent effectués dès la fin des années 1990 [69]. Cependant, la très grande majorité des résultats ont été rapportés à partir de 2010 [6].

Néanmoins, le Si nanostructuré vierge a une mauvaise mouillabilité, une faible stabilité chimique dans les électrolytes et une résistivité relativement élevée, ce qui limite considérablement son efficacité énergétique [11]. Le dépôt d'une couche mince d'oxyde métallique sur la surface du Si nanostructuré s'est avéré très efficace pour remédier à ces problèmes.

En 2010, **Tao et al** [70] ont réalisé une électrode d'oxyde de nickel déposé par voie chimique sur les nanofils de silicium. Cette électrode pouvait atteindre une capacité spécifique de 681F/g.

Quelque année plus tard, **Grigoros et al** [11] affirme que l'électrode de SC de SiP recouverte d'une couche de TiN permet d'obtenir de hautes performances avec une bonne stabilité même après plusieurs milliers de cycle de charge-décharge.

En 2018, l'étude de **Ortaboy et al** [71] a montré que l'oxyde de manganèse, déposé sur des nanofils de silicium poreux carbonisé, est une électrode prometteuse pour la future génération de SC à haute performance. En effet, ce système d'électrode présente un excellent comportement électrochimique avec une capacité spécifique atteignant 635 F/g.

Dans ce travail notre choix s'est porté sur le SiP recouverte par une couche d'oxyde de vanadium.

1.3 Notion de base sur le vanadium

Le vanadium V a été découvert en 1801 à Mexico par A.M Del Rio, puis redécouvert par N.G Selfstrom en 1831 dans un minerai de fer suédois [72]. C'est un métal de transition, de nombre atomique 23, avec une configuration électronique $[Ar] 3d^3 4s^2$ qui l'autorise à avoir des valences multiples entre +2 et +5, et par conséquent une variété d'oxydes : VO, VO₂, V₂O₃, V₄O₇, V₆O₁₁, V₆O₁₃, V₄O₉, et V₂O₅ [73].

1.3.1 Pentoxyde de vanadium

Le pentoxyde de vanadium, de formule V₂O₅, est un oxyde qui se forme naturellement en surface de vanadium métallique lorsque celui-ci réagit avec le dioxygène de l'air. Il cristallise dans une maille orthorhombique avec le groupe d'espace Pmmn. Les paramètres de maille déterminés par Galy sont $a = 11.512\text{\AA}$, $b = 3.564\text{\AA}$ et $c = 4.368\text{\AA}$ [74].

Le V₂O₅ est constitué d'un empilement de feuillets reliés entre eux par des forces de Van Der Waals. Sa structure lamellaire peut être décrite soit par des blocs unitaires correspondants à des pyramides de VO₅, à base carrée, l'atome de vanadium est entouré par quatre atomes d'oxygène à une distance d'environ 2Å, alors que le cinquième est situé dans la position apicale à une distance plus courte d'environ 1.54Å [75], soit par pseudo octaèdre VO₆ irrégulier (figure 1.12) [76].

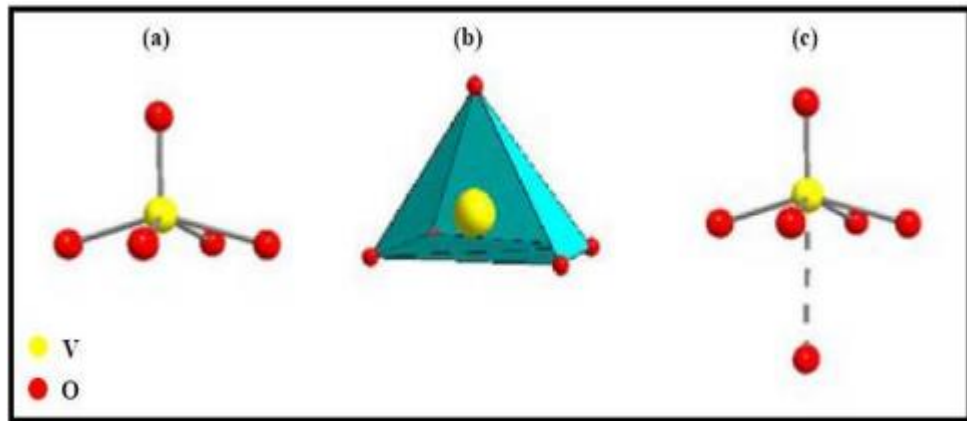


Figure 1.12 : a) et b) Polyèdres de coordination VO_5 à base pseudo-carrée, c) Coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V_2O_5 [77].

1.3.2 Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de vanadium

Il est possible de synthétiser l'oxyde de vanadium sous différentes formes à savoir couches minces[78], nanofils[79] nanoparticules. Dans ce travail, nous nous intéressons plus spécifiquement aux films minces de V_2O_5 . De nombreuses techniques permettent de produire des matériaux sous forme de couches minces telles que :

- L'évaporation sous vide.
- La pulvérisation cathodique (sputtering).
- Le spray ultrasonique.
- L'ablation laser.
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- Le Sol-gel (Dip-coating et spin-coating).

La méthode évaporation sous vide par effet Joule a été choisie pour déposer l'oxyde de vanadium en couches minces sur des substrats du SiP. Nous décrirons cette méthode en détail dans le chapitre suivant.

1.3.3 Electrode de supercondensateur à base d'oxyde de vanadium

Le V_2O_5 est réputé parmi les matériaux de l'électrode de SC à haute efficacité, pour ses densités de puissance et d'énergie élevées, son excellence capacité et sa durée de vie prolongée [80-82].

Lee et al [83] l'ont utilisé, pour la première fois, comme un matériau actif pour les supercondensateurs. Avec une capacité spécifique constante de 350 F/g sur 100 cycles.

Li et al [84] ont proposé une électrode à base de V_2O_5 et l'oxyde de graphène. Cette électrode est caractérisée par une capacité spécifique de 537F/g.

D'après l'étude de **Balasubramanian et al** [85], la structure de surface du matériau de l'électrode a une influence directe sur les performances électrochimiques. Ils ont réalisé une électrode de V_2O_5 recouverte de carbone qui présente une capacité spécifique maximale de 417 F/g.

En 2017, **Zhang et al** [86] ont synthétisé une électrode à base de V_2O_5 atteignant une capacité de 423F/g. Ils sont donc arrivés à des nanostructures de V_2O_5 à surface rugueuse idéales pour l'électrode du SC.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1 Elaboration des nanostructures de silicium/oxyde de vanadium

2.1.1 Formation de silicium poreux

A. Préparation des échantillons de silicium

Dans ce travail, le silicium poreux (SiP) est réalisé à partir de plaquettes de silicium (Si) monocristallin de type p, d'orientation (100) et de résistivité d'environ 0.06-0.08 Ω .cm. Ces plaquettes ont une épaisseur voisine de 450-550 μ m.

Une fois que les échantillons de silicium sont découpés sous forme carrée de (1x 1) cm^2 à l'aide d'une pointe en diamant, nous avons procédé à des opérations de dégraissage afin d'éliminer toute type d'impuretés ou couche d'oxyde natif qui se forme sur la surface de silicium en contact avec l'air.

Le dégraissage se fait en émergeant l'échantillon dans une série de solvants qui sont comme suit:

- Acétone chauffé pendant 5min.
- Ethanol chauffé pendant 5min.
- Rinçage avec l'eau désionisée (EDI).
- Séchage à l'azote.
- Etape de désoxydation dans une solution d'acide fluorhydrique HF (40 %).
- Rinçage abondant de l'échantillon à l'eau désionisée.

B. Anodisation électrochimique

Le SiP est formé par une attaque anodique du Si monocristallin dans une cellule électrochimique contenant un électrolyte constitué en proportions égales d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). L'ajout de l'éthanol confère à la solution une meilleure mouillabilité, le silicium étant hydrophobe et favorise le dégagement de l'hydrogène sous forme gazeuse, qui dans le cas contraire conduirait à une formation inhomogène [62]. La figure 2.1a représente la cellule d'anodisation utilisée dans ce travail, cette cellule en Téflon résiste aux attaques du HF.

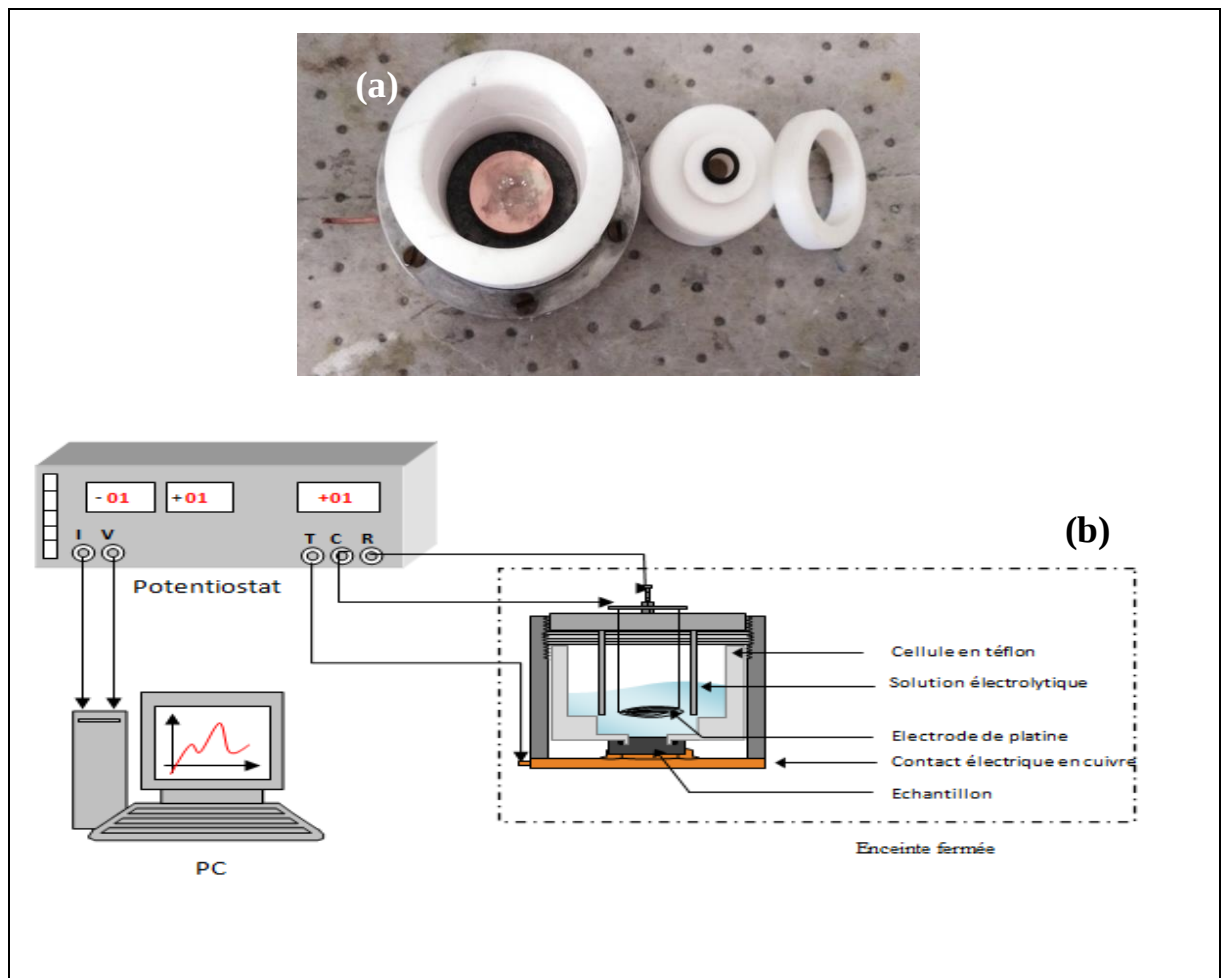


Figure 2.1 :a) Cellule électrochimique. b) dispositif expérimentale d'anodisation du silicium [87].

Dans la cellule illustrée dans la figure 2.1b, la face arrière du substrat, par laquelle le contact électrique est pris, est plaquée contre un contact en cuivre par un mélange Indium-Gallium (In-Ga) et la laque d'argent. Tandis que la face avant de Si est en contact direct avec l'électrolyte. L'étanchéité au niveau de substrat est garantie par un joint en Viton qui délimite une surface exposée de 0.5cm^2 . La cathode est une électrode en platine sous forme de grille plongée dans l'électrolyte face au substrat de Si pris comme électrode de travail. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat, de type VMP3 Bio Logic piloté par logiciel EcLab, utilisé comme source de courant ou de tension. L'application d'un courant entre les deux électrodes pendant un certain temps déclenche le processus d'anodisation. En pratique, la cellule est placée dans une enceinte fermée assurant à la fois l'obscurité et l'isolation électrostatique [66].

La technique utilisée pour l'élaboration du SiP est la chronoamperometrie. Dans cette méthode, un courant constant est appliqué à l'électrode de travail, le potentiel variable de cette dernière est enregistré en fonction du temps. La densité de courant appliquée pour notre étude est de 80 mA/cm^2 pendant 30s [88].

2.1.2 Technique d'élaboration des couches minces d'oxyde de vanadium

Les couches minces d'oxyde de vanadium élaborées dans ce travail ont été obtenues par deux étapes :

A. Dépôt d'oxyde de vanadium sur le silicium poreux

La technique de dépôt utilisée dans cette étude est l'évaporation sous vide par effet Joule, cette méthode de synthèse est maîtrisée au laboratoire et qui se déroule avec des réactifs disponibles. Le dispositif de dépôt est schématisé sur la figure 2.2.

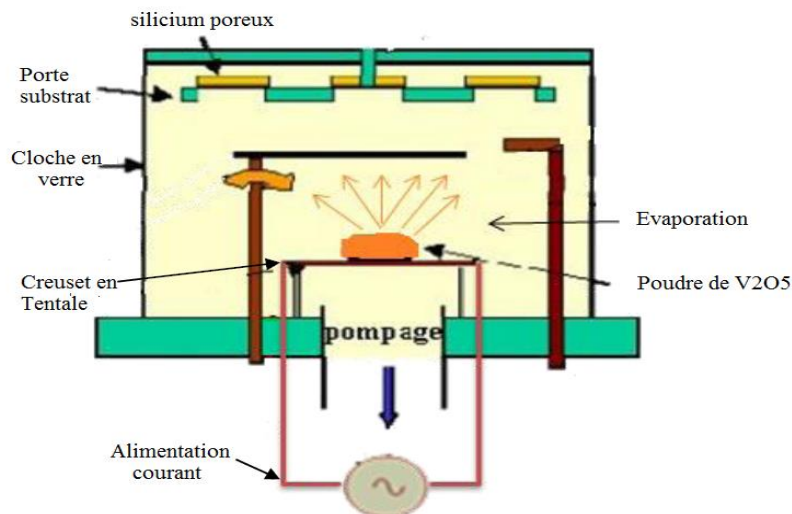


Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental de dépôt de couches minces d'oxyde de vanadium par évaporation sous vide par effet Joule [73].

Le dépôt est effectué à l'aide d'un bâti d'évaporation thermique CM 330 de marque LEYBOLD-HERAEUS. Il est composé principalement d'une:

- Enceinte à vide en verre pyrex (supportant les basses pressions).
- un système de pompage (Pompe primaire et pompe secondaire à éjection d'huile).
- Source d'évaporation (poudre de V_2O_5 de 99,98% de pureté), creuset en Tantale (Ta) et des portes substrats.
- Appareils de mesures de pression, température et générateur de courant.

Le processus de dépôt consiste à mettre les substrats de SiP sur les portes substrats et la poudre de V_2O_5 dans le creuset en Tantale, les substrats sont positionnés à 12cm au-dessus du creuset. Puis nous fermons l'enceinte et nous lançons la pompe à vide pendant 5 heures jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. A l'aide d'un générateur de courant du type HI2000 ALCATEL, nous faisons parcourir le creuset par un courant électrique très élevé de l'ordre d'une centaine d'ampères. Celui-ci va chauffer le creuset par l'effet Joule conduisant à la fusion de la poudre de V_2O_5 , qui va par la suite s'évaporer et se déposer par condensation sur les substrats de SiP. La rotation de substrats pendant le dépôt assure une bonne homogénéité de l'épaisseur[73].

B. Recuit thermique

Après avoir déposé l'oxyde de vanadium sur le SiP, nous avons effectué un recuit thermique rapide (rapid thermal annealing RTA) à 450°C pendant 3 min sous atmosphère d'oxygène (O_2). Le recuit est très important car il permet d'obtenir une phase d'oxydation plus stable d'oxyde de vanadium. Ce type de recuit assure des cristallisations de matériaux à des temps plus courts et mieux contrôlés mais également avec des budgets thermiques beaucoup plus faibles. Ce qui n'est pas le cas lorsque le chauffage est effectué par un four à recuit classique[73].

Le recuit est réalisé par le four *AllWin 21 Corp AccuThermo AW-610* représenté sur la figure 2.3. Il est muni d'un dispositif de contrôle piloté par un ordinateur, il peut atteindre des températures jusqu'à 1250°C en quelques seconde, il suffit d'introduire le profil de température souhaité dans la recette du dispositif de contrôle. Ainsi, il permet d'introduire de gaz assistant le recuit (O_2 , N_2 , Ar).



Figure 2.3 :Four de recuit AllWin 21 Corp AccuThermo AW-610.

2.2 Techniques de caractérisation de nanostructures de silicium/oxyde de vanadium

Dans ce paragraphe, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés des structures élaborées: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), et l'angle de contact. Les éléments clefs de chaque technique seront présentés.

2.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des complexes chimiques, de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes au sein d'un matériau et de les quantifier (figure 2.4)

Le principe de la spectroscopie IR est le suivant : lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise à cette longueur d'onde. Le domaine spectral entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine de l'énergie de vibration de diverses molécules [55]. Dans cette étude, les spectres FTIR ont été enregistrés par un spectromètre Thermo-Nicolet Nexus 670.

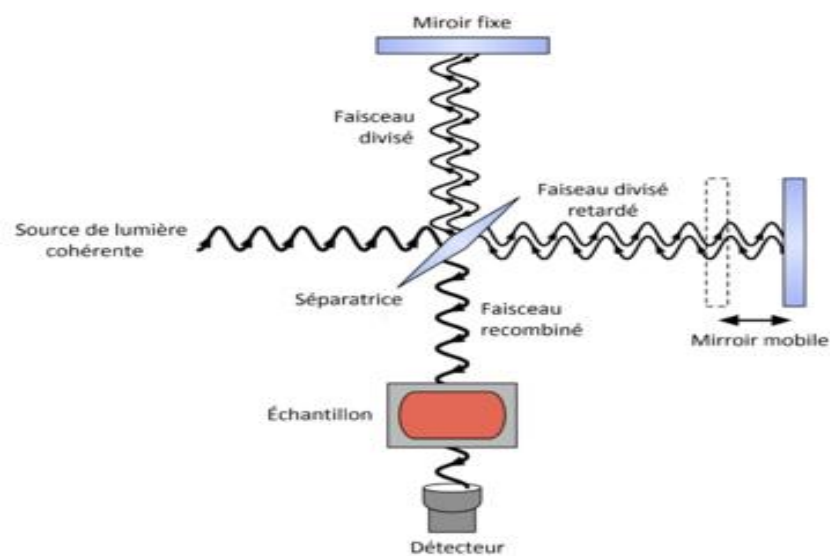


Figure 2.4: Schématisation d'un spectromètre FTIR [53].

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et la topographie des matériaux, elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface [89, 90].

2.2.3 L'angle de contact

La mesure de l'angle de contact est utilisée pour l'étude de la mouillabilité de la surface. Le mouillage caractérise le comportement d'un liquide sur une surface solide plane. L'angle de contact entre le liquide et le solide (noté θ) détermine le paramètre de mouillabilité du matériau. Elle varie de 0 à 180 degrés et en fonction de sa valeur on peut classer les surfaces comme suit :

- Si l'angle est compris entre 0° et 90° , la surface est hydrophile.
- Si l'angle est compris entre 90° et 180° , la surface est hydrophobe.

La surface doit être lisse, plane et homogène pour que la goutte soit en équilibre et que la mesure sera fiable.

Dans ce travail, les mesures de l'angle ont été effectuées en utilisant le système DGIDROP (GBX scientific Instrument) piloté par le logiciel Visiodrop représenté sur la figure 2.5. Ce dispositif est doté d'un:

- Porte échantillon
- Un système d'éclairage
- Une seringue
- Une caméra.

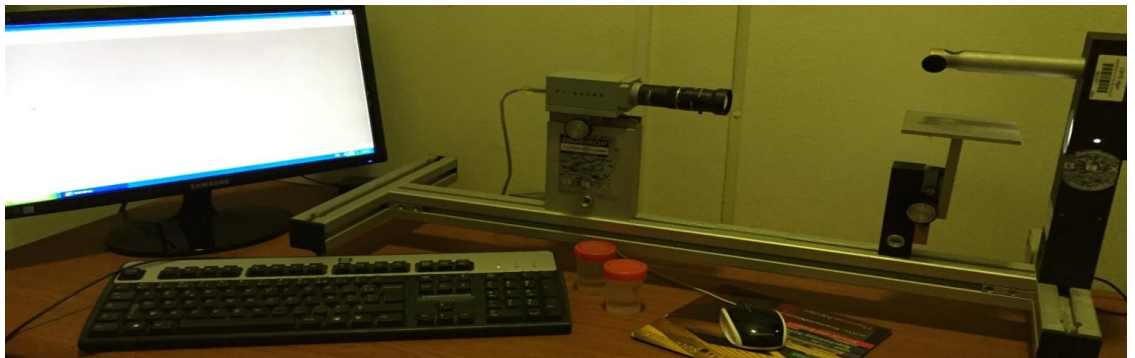


Figure 2.5 : Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact.

2.3 Etude électrochimique des supercondensateurs

Les mesures électrochimiques (Voltampérogramme cyclique, spectroscopie d'impédance et cyclage Galvanostatique) ont été exécutées en utilisant le dispositif décrit dans le paragraphe (2.1.1.B) avec une configuration à trois électrodes :

- Une électrode de travail définie par la structure SiP revêtu d'oxyde de vanadium.
- Une électrode de référence Ag/AgCl, permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant.
- Une contre électrode en platine. Elle est nécessaire pour que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte

Tous les tests électrochimiques ont été effectués dans une solution aqueuse d'électrolyte Na_2SO_4 (1M). Les mesures de voltammétrie cyclique (CV) et de charge-décharge de galvanostatique ont été cyclées de -0,6V à + 0,6V. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée sur la gamme de fréquences 1 MHz et 0,01 Hz avec une amplitude AC de 10 mV.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Nous allons dans ce chapitre interpréter les résultats obtenus par les différentes caractérisations et évaluer les performances électrochimiques des structures élaborées.

3.1 Caractérisation morphologique et structurale des structures élaborées.

3.1.1 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)

A. Caractérisation MEB du SiP

La figure 3.1 montre l'image MEB d'un échantillon du SiP obtenu par anodisation électrochimique à une densité de courant de 80 mA/cm^2 pendant 30s. Elle présente une surface poreuse et homogène avec une distribution des pores uniforme.

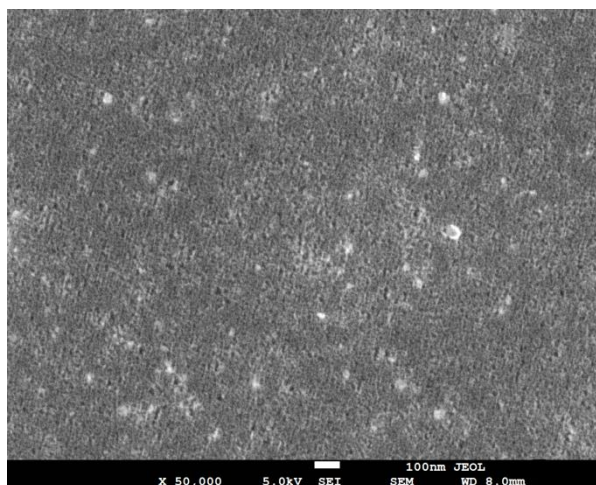


Figure 3.1 : Morphologie d'un échantillon du SiP obtenu par anodisation électrochimique à une densité de courant de 80 mA/cm^2 .

B. Caractérisation morphologique de SiP/oxyde de vanadium

La figure 3.2 montre les morphologies de surface des couches minces d'oxyde de vanadium déposées sur SiP : avant (figure 3.2a) et après recuit (figure 3.2 b et c) par RTA à 450°C sous atmosphère O_2 pendant 3min.

Avant recuit, la surface du SiP est totalement recouverte d'un film granulaire dense, homogène et uniforme. Cependant, Après recuit (figure 3.2b), les grains coalisent pour former une structure poreuse. Cette morphologie poreuse du film mince d'oxyde de vanadium facilite la diffusion des électrolytes, améliore la conductivité, réduits la résistance des électrodes et accélère les réactions faradiques. Ce sont des caractéristiques très importantes pour l'application de supercondensateurs [91]. La coupe en transversale de la structure SiP/oxyde de vanadium, représentée sur la figure 3.2c, révèle la morphologie spongieuse du SiP obtenu. De plus, il apparait sur l'image MEB que l'oxyde de vanadium est bien réparti sur toute la surface du SiP.

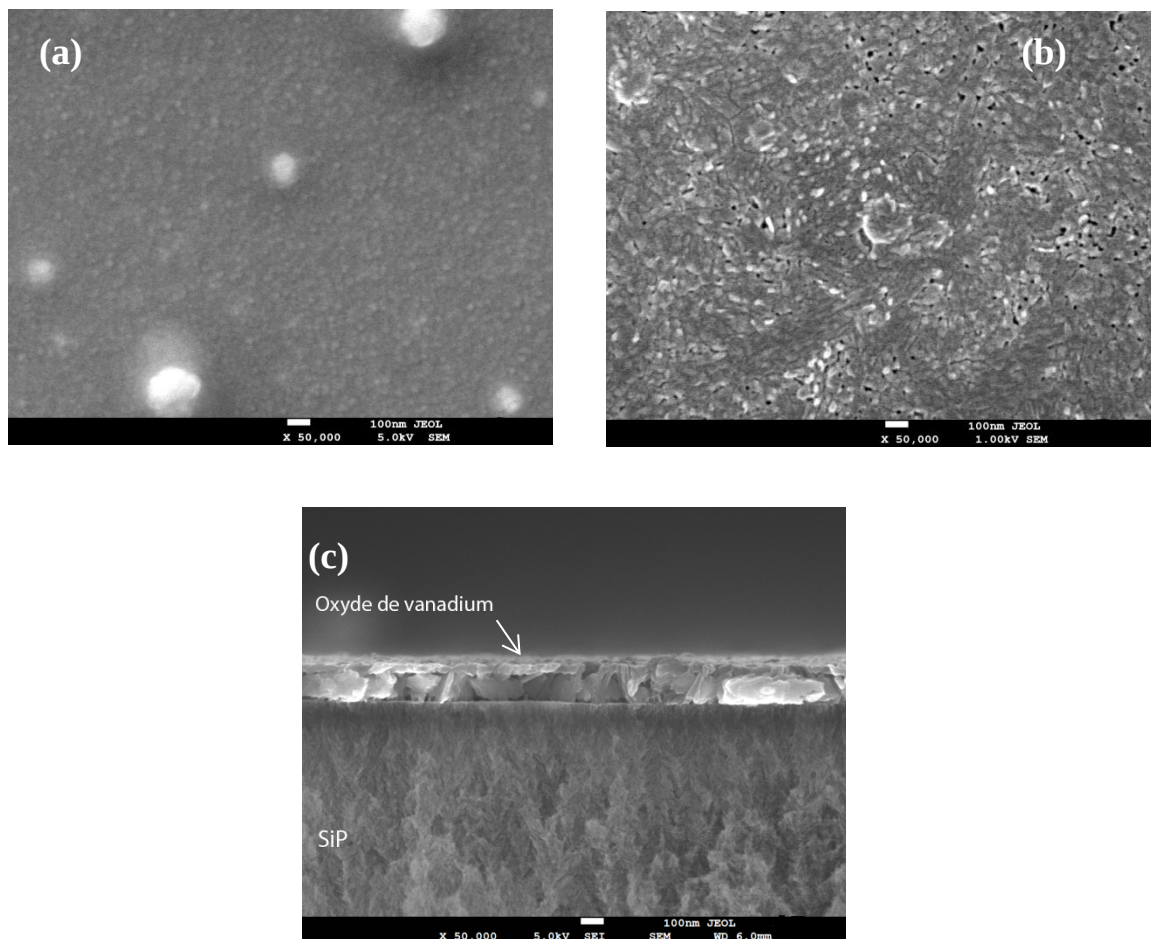


Figure 3.2 : Images MEB d'un film mince d'oxyde de vanadium déposé sur SiP avant (a) et après (b) recuits à 450 ° C pendant 3min sous atmosphère O₂, (c) coupe transversale.

3.1.2 Caractérisation FTIR

A. Caractérisation FTIR du SiP

La figure 3.3 représente le spectre IR du silicium poreux fraîchement préparé. La surface de SiP est totalement recouverte de liaisons hydrures Si-H_x (x= 1, 2, 3)[92].

Le SiP est mis en évidence par la présence d'un triplé autour de 2085, 2115 et 2138 cm⁻¹ attribués respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Si-H, Si-H₂, Si-H₃ cm⁻¹[93-95].

La bande correspondante au mode de vibration de déformation de la liaison Si-H₂ est enregistrée à 910 cm⁻¹ (mode de cisaillement)[96].

Aucune trace d'oxyde n'a été repérée, ceci est confirmé par l'absence d'une bande d'oxyde de silicium autour de 1000 à 1200 cm⁻¹. Par ailleurs, les oscillations sinusoïdales de la ligne de base sont dues aux interférences dans la couche mince de SiP de faible indice optique. L'observation de telles oscillations révèle l'homogénéité de la couche poreuse obtenue[97].

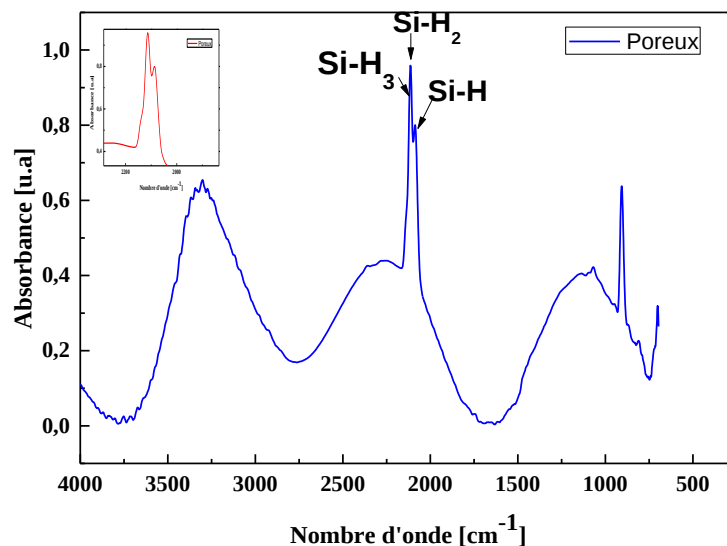


Figure 3.3 : Spectre FTIR du silicium poreux.

B. Caractérisation FTIR du SiP/oxyde de vanadium

On observant la figure 3.4, qui représente le spectre IR du SiP après dépôt d'oxyde de vanadium, on remarque des pics de vibration d'élongation à 526, 554 et 576 cm⁻¹, qui correspond à l'oxyde de vanadium[98]. L'absence des pics du SiP confirme que ce dernier a été totalement recouvert par la couche mince d'oxyde de vanadium.

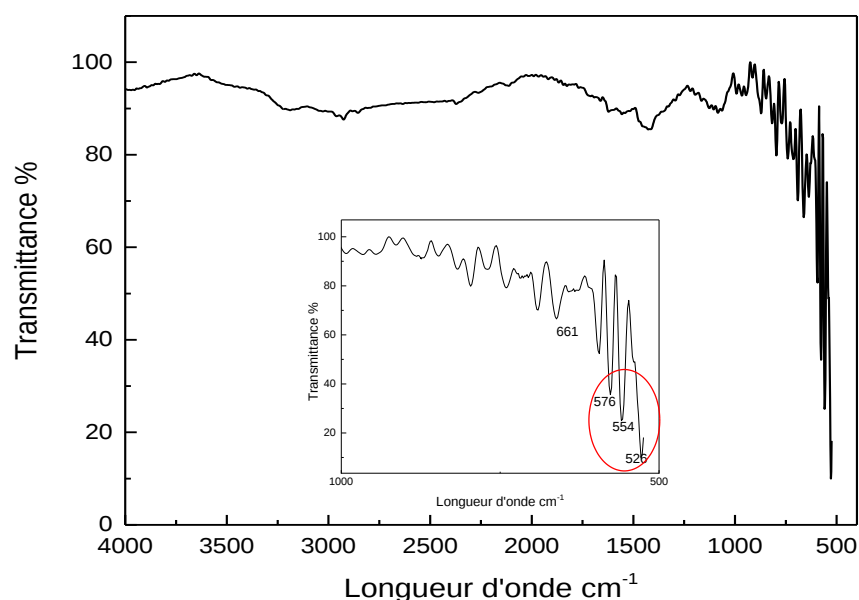


Figure 3.4 : Spectre IR du SiP après dépôt d'oxyde de vanadium.

3.1.3 Caractérisation par angle de contact

La figure 3.5 montre des Photographies d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée à la surface de SiP revêtu par une couche mince d'oxyde de vanadium avant(a) et après traitement thermique (b). L'angle de contact avant recuit était de 72° et elle a diminué à 13° après le recuit. Dans les deux cas, la nature du film est hydrophile, cependant, après recuit, le film a plus de mouillabilité, ce qui contribue à une plus grande adsorption des ions électrolytiques lorsque le film est utilisé comme électrode. Par conséquent, il a été proposé que les oxydes de métaux de transition hydratés soient des matériaux de l'électrodes prometteurs pour les SCs car leur capacité spécifique est généralement très élevée [99].

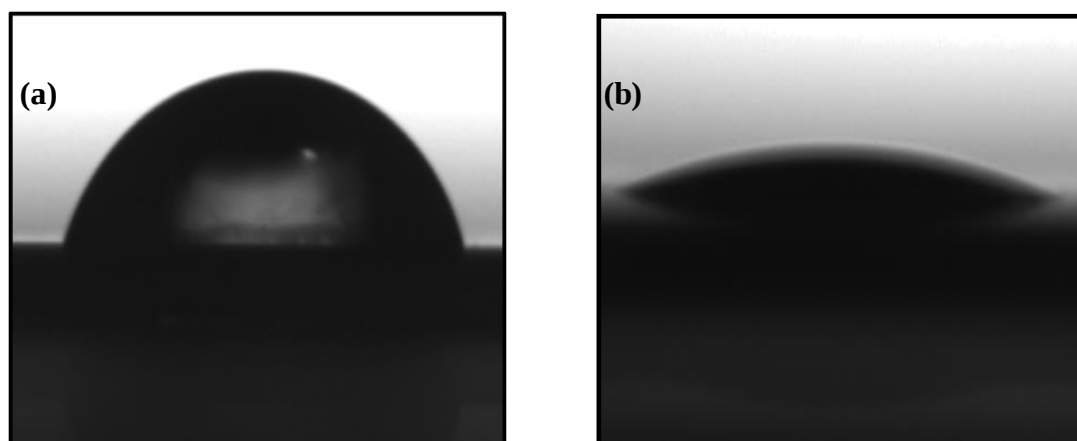


Figure 3.5: Photographie d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée à la surface de SiP recouverts par un film mince d'oxyde de vanadium avant(a) et après recuit par RTA à 450°C sous atmosphère O₂ pendant 3min.

3.2 Evaluation des performances électrochimiques de la structure ITO/ V_2O_5

Afin de démontrer la possibilité de l'utilisation du film de V_2O_5 préparé par évaporation thermique comme un matériau actif pour l'élaboration des électrodes du SC, nous avons au premier lieu déposé ce matériau sur des substrats en ITO. Sachant que l'ITO est caractérisé par une faible résistivité (10-4Ωcm)[100, 101] et une conductivité élevée ce qui favorise son utilisation en tant qu'électrode dans les applications électroniques. La structure élaboré a subit un recuit thermique rapide RTA à 450°C sous atmosphère O_2 pendant 3 minutes.

Les propriétés électrochimiques de l'électrode obtenue (ITO/ V_2O_5) sont évaluées par des voltampérométries cycliques (CV), charge/décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance (EIS). Ces mesures ont été effectuées en utilisant une cellule à trois électrodes dans un électrolyte aqueux.

3.2.1. Voltampérométries cycliques (CV)

La figure 3.6 représente les voltampérogrammes de l'électrode ITO/ V_2O_5 mesurés dans une solution aqueuse (1M Na_2SO_4) sur une fenêtre de potentiel comprise entre [-0.2V, 0.8V] à différentes vitesses de balayage 100, 50, 20, 10, 5mV/S.

Comme le présente la figure 3.6, la forme des courbes CV ne change pas à différentes vitesses de balayage, ce qui montre une bonne réponse pseudocapacitive du matériau de l'électrode [38, 102]. Egalement, la réponse en courant de l'électrode augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui démontre l'excellente cinétique et la réversibilité de l'électrode [103]. Cependant, il a été observé une rétention du pic cathodique à des vitesses de balayage plus élevés ce qui indique une bonne et prometteuse nature capacitive du matériau de l'électrode [102, 103].

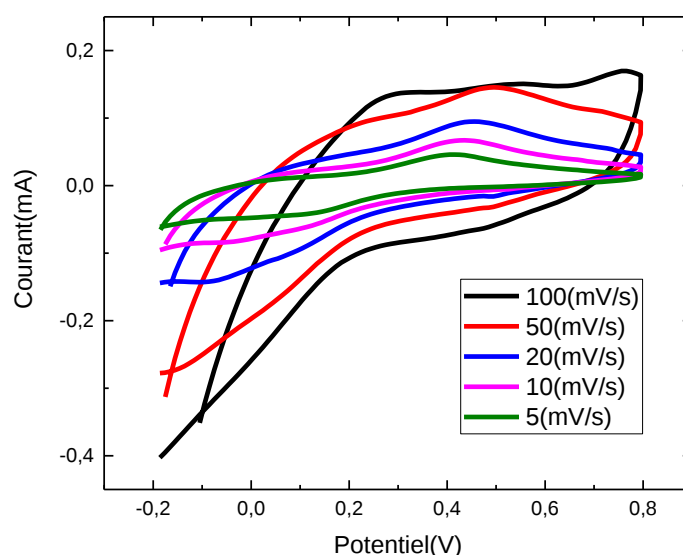


Figure 3.6 : Voltampérogrammes de l'électrode ITO/ V_2O_5 à différentes vitesses de balayage.

A faible vitesse de balayage 5mV/s (figure 3.7), nous observons clairement la présence d'un couple d'oxydo-réduction (un pic anodique à densité de courant positive à 0.4 V et un pic cathodique à densité de courant négative à 0.12V) indiquant un comportement pseudocapacitif du dispositif, d'où l'existence des éventuelles réactions faradiques qui se produisent à la surface de l'électrode ITO/ V_2O_5 [86, 104]. Les réactions faradiques sont dues à l'insertion/désinsertion des ions Na^+ à la surface de V_2O_5 [18, 38, 105] .

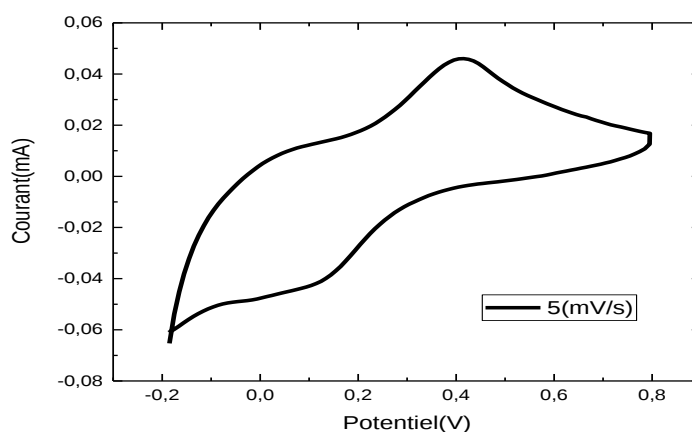
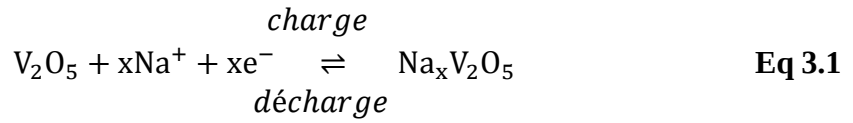


Figure 3.7 : Voltampérogramme de l'électrode ITO/ V_2O_5 à faible vitesse de balayage.

Le processus insertion/désinsertion de Na⁺ produisant à la surface de l'électrode peut être exprimé par la réaction réversible suivante [86, 105]:



D'où x représente la fraction molaire de Na⁺ inséré.

La figure 3.8 montre la variation de la capacité de l'électrode réalisée en fonction de la vitesse de balayage. Les valeurs des capacités ont été calculées en intégrant l'aire sous la courbe CV selon l'équation 3.2

$$C = \frac{1}{v \cdot (V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I(V) dV \quad \text{Eq 3.2}$$

Où :

v : vitesse de balayage (mV/s).

V_2, V_1 Les potentiels supérieurs et inférieurs respectivement (V)

I : le courant (mA).

Bien que l'aire de la courbe s'élargisse avec l'augmentation de la vitesse de balayage (figure 3.6), une diminution de capacité apparaît (figure 3.8). Cette observation est un phénomène courant dans les SCs car à une vitesse de balayage plus élevée, le transfert des ions de l'électrolyte vers la partie interne de l'électrode est réduit, ce qui limite les performances électrochimiques [18, 106]. A faible vitesse, les ions de l'électrolyte prennent beaucoup de temps à accéder à la surface de l'électrode et par conséquent, un grand nombre de charges peuvent s'accumuler, ce qui entraîne une valeur de capacité élevée. D'autre part, à des vitesses de balayage plus élevées, la mobilité de la charge par unité de temps augmente, ce qui se traduit par un nombre moins important d'accumulations de charge à la surface de l'électrode et donc par une faible valeur de capacité obtenue [102, 103].

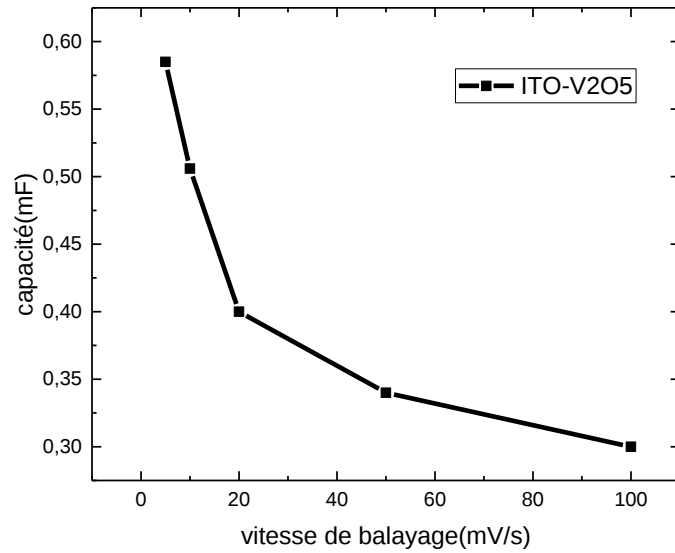


Figure 3.8 : Variation de la capacité de l'électrode ITO/V₂O₅ en fonction de la vitesse de balayage.

3.2.2. Cyclage galvanostatique (GCD)

Afin d'examiner plus en détails les performances électrochimiques de l'électrode ITO/V₂O₅, une étude en galvanostatique charge-décharge a été effectuée à un faible courant 0.045mA et dans la plage de potentiel [-0.2V, 0.8V].

D'après la figure 3.9, Les courbes de charge et de décharge sont non linéaires, symétriques et possèdent une forme triangulaire confirmant que le comportement pseudocapacitif du film de V₂O₅ est dû principalement aux réactions faradiques résultant de l'insertion/désinsertion des ions Na⁺ dans la surface de V₂O₅ [15, 98]. Quand le potentiel atteint des valeurs où des réactions d'oxydoréduction ont lieu, l'évolution du potentiel avec le temps n'est plus linéaire [38]. Ceci est en accord avec les résultats de la CV. Aussi, une forte baisse de potentiel (chute ohmique IR) est observée au début de décharge en raison de la résistance interne (R_s) du matériau [98].

La résistance série équivalente est déterminée à partir de la variation de la tension au début de la décharge, suite à une application d'un courant de décharge constant. Elle est calculée à partir de l'équation suivante :

$$R_s = \frac{\Delta U}{I} (\Omega) \quad \text{Eq 3.3}$$

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

La capacité du film mince de V_2O_5 est déterminée à partir de la pente de la courbe de décharge après la chute ohmique, en utilisant l'équation suivante :

$$C = \frac{i}{dv/dt} \quad \text{Eq 3.4}$$

Où :

i : Le courant appliqué (mA).

dv/dt : La pente moyenne de la courbe de décharge.

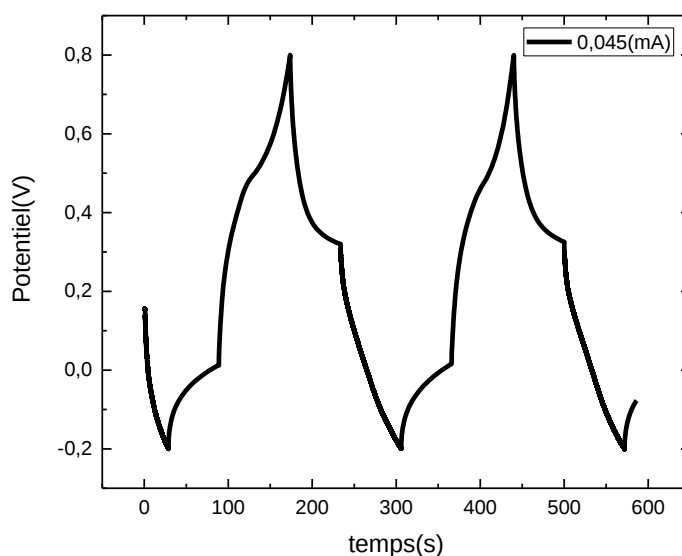


Figure 3.9 : Courbe de cyclage galvanostatique de l'électrode ITO/ V_2O_5 à un courant de 0.045mA.

3.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Afin de déterminer les éléments résistifs et capacitifs associés à l'électrode ITO/ V_2O_5 , une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique EIS a été réalisée dans une solution aqueuse 1M Na_2SO_4 au potentiel d'équilibre du dispositif entre 1MHz et 30 mHz à une amplitude de 10 mV.

La figure 3.10 présente le diagramme de Nyquist de l'électrode ITO/ V_2O_5 et son circuit équivalent obtenu par l'ajustement du diagramme de Nyquist en utilisant le circuit de Randles.

À hautes fréquences, le spectre montre une faible résistance, associée à la résistance ohmique de l'électrolyte et la résistance interne de matériau de l'électrode noté R_s [103], suivi d'un demi-cercle correspond à la résistance de transfert de charge interne (CTR, R_{ct})

due aux réactions faradiques entre l'électrode et l'électrolyte[98]. Les résistances R_s et R_{ct} sont mesurées par l'intersection du demi-cercle avec l'axe réel[98, 103]. Elles sont de l'ordre $R_s=66,89 \Omega$, $R_{ct}=283,1 \Omega$. Aux basses fréquences, le digramme présente une ligne droite inclinée par rapport à l'axe réel, ce qui suggère qu'une résistance est associée en parallèle à la Capacité (C). Cette résistance est appelée résistance de fuite (R_L)[98]. En outre, l'augmentation de la pente de la ligne droite dans la région des basses fréquences a suggéré l'augmentation du comportement capacitif[15]. La transition entre le demi-cercle et la ligne droite est représentée par l'élément de Warburg ($W=368,4\Omega.s^{-1/2}$)[103]. Ce dernier est attribué au processus de diffusion d'ions dans l'électrolyte [102, 105].

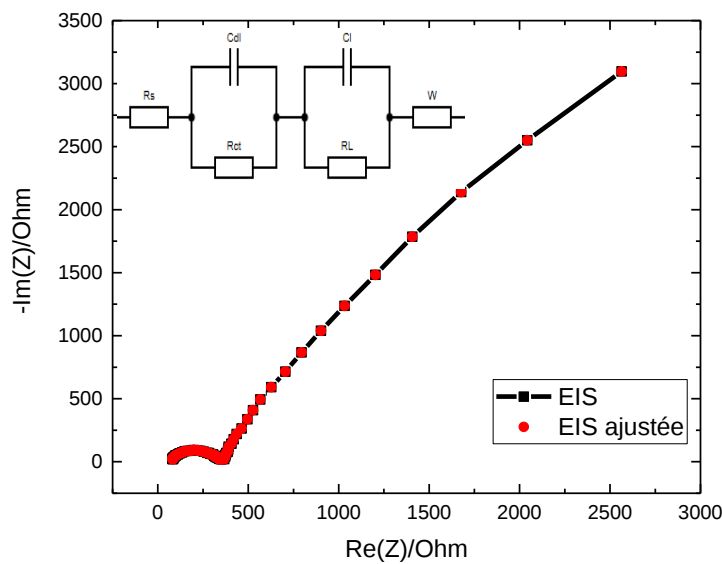


Figure 3.10: Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de l'électrode ITO/ V_2O_5 .

Les performances électrochimiques (capacité, résistance série équivalente, densité d'énergie et densité de puissance) de l'électrode ITO/ V_2O_5 ont été calculées à partir des équations 3.2, 3.3, 1.2 et 1.3 respectivement. Les résultats sont récapitulés dans le tableau suivant.

Tableau 3.1 : performances électrochimiques de l'électrode ITO/ V_2O_5 .

	Capacité (mF)	Résistance (Ω)	Densité d'énergie (J/cm ²)	Densité de puissance (mW/cm ²)
ITO/V2O5	0.6	66.89	0.6	0.028

3.3 Evaluation des performances électrochimiques de la structure SiP/V₂O₅

3.2.4. Voltampérométries cycliques (CV)

Pour étudier les propriétés électrochimiques des électrodes en SiP/V₂O₅, nous avons effectué des mesures de voltampérométries cycliques avec des vitesses de balayage allant de 5mV/s jusqu'à 100 mV/s dans un électrolyte aqueux de 1M NaSO₄ à une fenêtre de potentiel entre -0.6 V et 0.7 V.

Comme révèle la figure 3.11, les voltampérogrammes de l'électrode SiP/V₂O₅ ont la même allure à différentes vitesses, ceci indique que l'électrode possède des bonnes performances électrochimiques [38, 102], les courbes sont légèrement inclinées et présentent des caractéristiques d'autodécharge aux extrêmes de la fenêtre de potentiel. Ces observations peuvent être expliquées par la résistance due à la morphologie poreuse et spongieuse du SiP [6, 69].

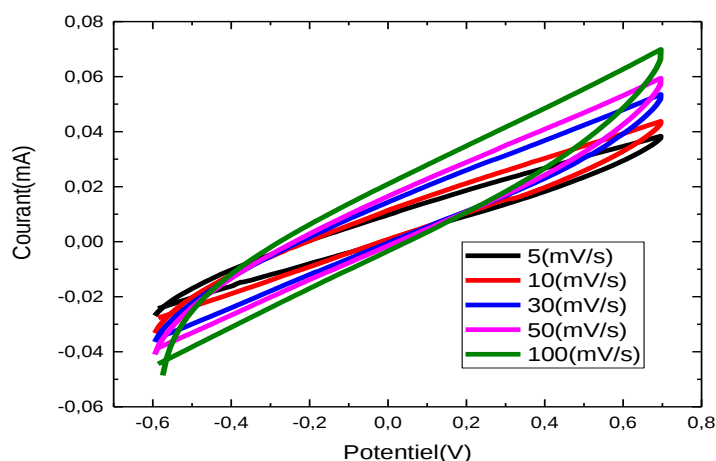


Figure 3.11 : Voltampérogrammes de l'électrode SiP/V₂O₅ à différentes vitesses de balayage.

Pour obtenir un aperçu clair, la courbe représentée sur la figure 3.12 montre le voltampérogramme de l'électrode SiP/V₂O₅ à faible vitesse de balayage 5mV/s.

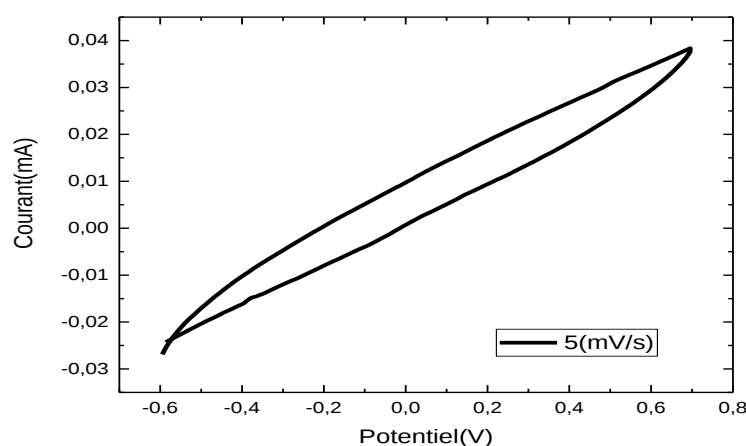


Figure 3.12 : Voltampérométrie de l'électrode $\text{SiP}/\text{V}_2\text{O}_5$ à faible vitesse de balayage.

L'évolution de la capacité de l'électrode $\text{SiP}/\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction de la vitesse de balayage est présentée dans la figure 3.13. Les valeurs des capacités ont été calculées selon l'équation 3.2. Il est évident que la capacité diminue lors de l'augmentation de la vitesse de balayage, en raison d'un transport et d'une adsorption ionique insuffisante [107].

A forte vitesse de balayage, le stockage de charges n'a lieu que sur une très fine couche à la surface de l'électrode. Le temps n'est pas suffisant pour que la couche plus profonde réagisse, nous n'observons donc que le stockage à la surface externe de l'électrode [38]. A faible vitesse, l'imprégnation progressive de l'électrolyte au sein du matériau de l'électrode provoque la croissance de la capacité [108].

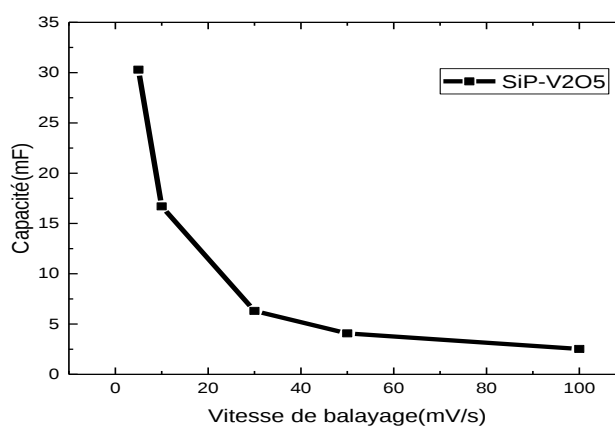


Figure 3.13 : Variation de la capacité de l'électrode $\text{SiP}/\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction de la vitesse de balayage.

3.3.2 Cyclage galvanostatique

Les expériences de galvanostatique charge - décharge (GCD) ont également été réalisées pour estimer la capacité et pour évaluer en détails les couches de V_2O_5 déposées sur le SiP en tant qu'électrode de SC. Les profils GCD réalisés à une valeur courant de 0.05mA sont présentés dans la figure 3.14.

Les courbes GCD ont révélé un comportement non linéaire en raison du mécanisme redox réversible résultant de l'insertion/ désinsertion des ions Na^+ dans les sites électroactifs de V_2O_5 . Une faible chute IR est également observée au point de départ du temps de décharge, ce qui signifie que le matériau de l'électrode a une résistance interne en série due à l'électrolyte [102].

La valeur de la capacité de l'électrode SiP/ V_2O_5 a été calculée à l'aide de l'équation 3.4, et elle est de 36.2mF, qui est presque égale à la valeur calculée à partir des courbes de CV.

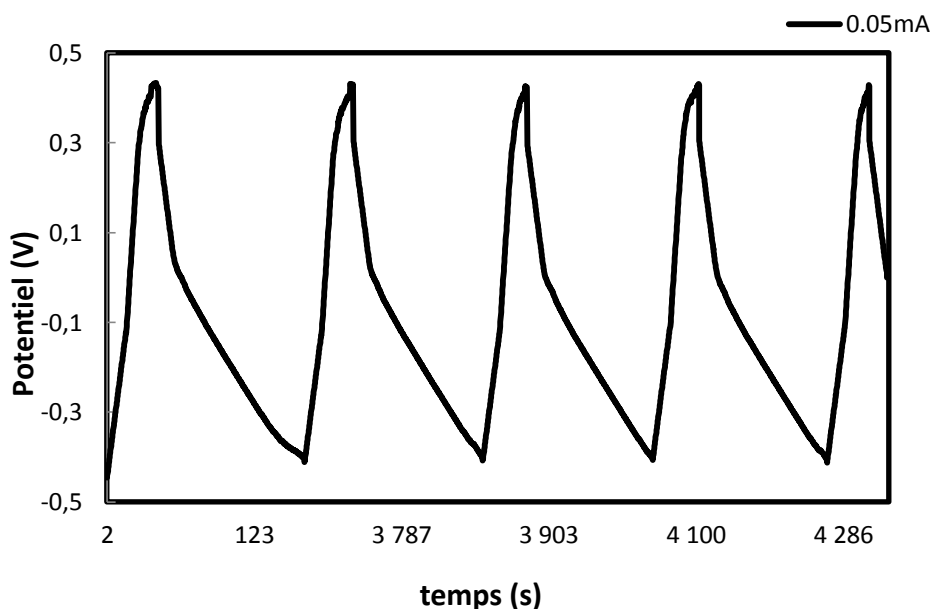


Figure 3.14 : Courbe de cyclage galvanostatique de l'électrode SiP/ V_2O_5 à un courant de 0.05mA.

3.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour étudier la diffusion d'ions, le transfert de charge et les performances de capacité à l'interface électrode / électrolyte, nous avons effectué des mesure de EIS au

potentiel en circuit ouvert. Les résultats de mesure sont tracés graphiquement par le diagramme de Nyquist représenté sur la figure 3.15.

L'absence de demi-cercle est observée à haute fréquence. Usman et al [109] et Yuksel et al[110] ont lié cette absence à la haute conductivité des couches minces. Elle est due probablement à la morphologie poreuse du film mince de V_2O_5 ainsi que du SiP. Aux basses fréquences, le diagramme présente une ligne droite inclinée par rapport à l'axe réelle. Ce qui se traduit par une capacité (C1) est en parallèle à une résistance (R1)[98].

Le circuit équivalent du système montre une faible résistance ($R_s = 20\Omega$). La résistance du film de V_2O_5 est une indication de sa conductivité élevée et de sa capacité à offrir une grande surface de diffusion des ions et par conséquent de meilleures performances de supercondensateur électrochimique. En plus, l'élément de Warburg (W) qui est attribué au processus d'insertion ionique, révèle les caractéristiques pseudo-capacitives de la structure SiP/ V_2O_5 .

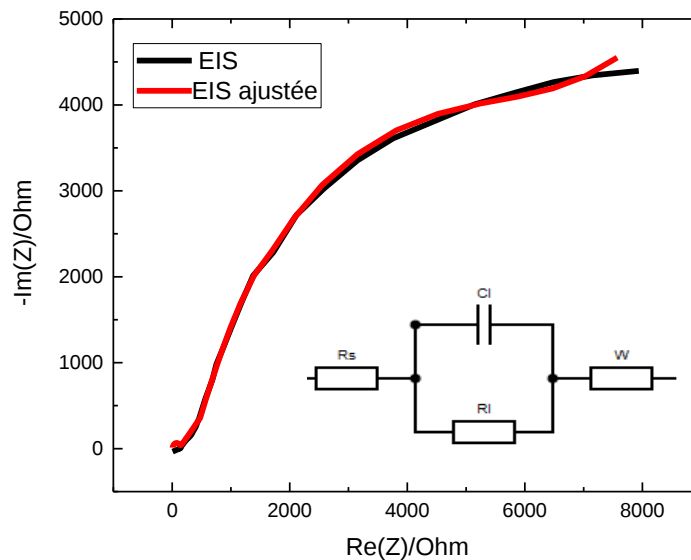


Figure 3.15 : Diagramme de Nyquist et le circuit équivalent de l'électrode SiP/ V_2O_5 .

En utilisant les mêmes équations mentionnées dans le paragraphe (3.2.3), les performances électrochimiques de l'électrode SiP/ V_2O_5 sont cités dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : récapitulatif des performances de l'électrode SiP/V₂O₅.

	Capacité (mF)	Résistance (Ω)	Densité d'énergie (J/cm ²)	Densité de puissance (mW/cm ²)
SiP/V ₂ O ₅	36.2	23	61.17	0.101

La valeur calculée de la capacité de l'électrode SiP/V₂O₅ est 60 fois plus grande que celle de l'électrode ITO/V₂O₅, et sa résistance a diminué d'environ 3 fois. A l'issue de ces résultats, on a pu confirmer que l'intégration du SiP dans la fabrication de l'électrode du Sc améliore ses performances.

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des nanostructures de silicium revêtus d'oxyde de vanadium pour leurs utilisations comme matériau de l'électrode de supercondensateurs.

Comme nanostructure de silicium, nous avons élaboré du silicium poreux (SiP). Ce dernier a été préparé par anodisation électrochimique à une densité de courant constante. Cette structure a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse réalisée par MEB a montré que le SiP obtenu est constitué d'une couche poreuse homogène et sans aucune oxydation de surface, ce qui a été confirmé par la caractérisation FTIR par la présence des liaisons Si-H.

Afin de transformer le silicium poreux en électrodes stables pour les dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie, nous avons déposés une couche mince d'oxyde de vanadium sur celle-ci en utilisant la technique d'évaporation sous vide par effet Joule. Les couches élaborées ont été soumise à un recuit thermique rapide (RTA) sous oxygène pour obtenir une phase plus stable d'oxyde de vanadium. La morphologie poreuse de cette couche, qui permet d'améliorer les caractéristiques nécessaire pour les électrodes de SC, a été établie par MEB et FTIR. La caractérisation par angle de contact nous a renseignés sur la propriété hydrophile de cette structure qui facilite la diffusion des ions électrolytiques au sein de la couche mince d'oxyde. Donc, les propriétés morphologiques et structurales obtenues, à savoir la nature poreuse et la surface hydrophile, montrent que les couches que nous avons élaborées peuvent être utilisées comme matériau actif de l'électrode de supercondensateur avec de bonnes performances.

Afin de démontrer la possibilité d'utiliser les couches d'oxyde de vanadium élaborées par évaporation sous vide par effet Joule comme matériau actif de l'électrode de supercondensateur, nous avons déposés ce matériau sur des substrats d'ITO. Les résultats de caractérisations électrochimiques (CV, GCD, EIS), étudiées dans un électrolyte aqueux de Na_2SO_4 , ont révélés, à travers les voltampérogrammes cycliques (CV), un comportement pseudocapacitif suite à une réaction d'oxydoréduction du au processus insertion/désinsertion de Na^+ . Ces résultats ont été confirmés par les courbe galvanostatiques (GCD).

En plus, en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, on a pu schématiser un circuit équivalent à la structure ITO/V₂O₅. Il est représenté par une résistance interne du matériau de l'électrode, suivie de deux circuits comportant chacun une résistance en parallèle avec une capacité. Un élément de Warburg mis en série avec le circuit précédent. Il est attribué au processus de diffusion d'ions dans l'électrolyte.

Ces résultats nous ont permis d'aborder l'étude électrochimique sur le SiP. Les voltampérométries cycliques et le cyclage galvanostatique, enregistrées dans un électrolyte aqueux de **Na₂SO₄**, reflètent les caractéristiques pseudo-capacitives de l'électrode. La spectroscopie d'impédance électrochimique confirme la conductivité élevée du film de **V₂O₅** et qui révèle les bonnes performances électrochimiques de l'électrode à savoir une résistance de transfert de charge réduite de l'ordre de 23Ω et une capacité de 36.2 mF.

Les résultats obtenus ont confirmé notre hypothèse sur l'intérêt d'utilisation du SiP en tant qu'électrode du SC et sur l'importance de la couche mince d'oxyde de vanadium pour améliorer les performances électrochimiques de cette électrode.

En perspective,

Les résultats présentés dans ce travail devront être complétés par une étude de caractérisation structurale, telle que la diffraction des rayons X (DRX) et par une étude de stabilité de l'électrode SiP/V₂O₅ élaborée en traçant la courbe charge décharge à plusieurs cycles. Cela nous permet de déterminer avec précision les caractéristiques de l'électrode que nous avons élaborée dans le but de concurrencer ceux à base de dérivées carbonées.

Références

1. Largeot, C., *Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions de l'électrolyte et la taille des pores de la matière active*, in *Sciences et Génie des Matériaux*, Université de Toulouse, 2009.
2. Zhang, L., et al., *A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. 81(P2): p. 1868-1878.
3. Dabonot, A., *Nouveaux matériaux pour les supercondensateurs : développement et caractérisation*., Université de Grenoble, 2014.
4. Poonam, et al., *Review of supercapacitors: Materials and devices*. *Journal of Energy Storage*, 2019. 21: p. 801-825.
5. Coustan, L., *Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles*, 2015, Université Montpellier.
6. Thissandier, F., *Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : des nanomatériaux aux dispositifs*, in *Sciences agricoles*. , Université de Grenoble, 2013.
7. Aradilla, D., et al., *High performance of symmetric micro supercapacitors based on silicon nanowires using N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as electrolyte*, 2014.
8. Reddy, D.R., et al., *Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. 8(7): p. 4298-4302.
9. Gaboriau, D., *Nanostructures de silicium par croissance chimique catalysée : une plate-forme pour des applications micro-supercondensateurs*, Université Grenoble Alpes, 2016.
10. Oakes, L., et al., *Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors*. *Scientific Reports*, 2013. 3(1): p. 3020.
11. Grigoros, K., et al., *Coated Porous Si for High Performance On-Chip Supercapacitors*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014. 557: p. 012058.
12. Deepak, P.D., 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. 5, 9771 DOI: 10.1038/srep09771.

13. Konstantinou, F., et al., *TiO₂ coated Si nanowire electrodes for electrochemical double layer capacitors in room temperature ionic liquid*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017. 50(41): p. 415503.
14. Soam, A., et al., *Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature*. Current Applied Physics, 2017. 17: p. 314.
15. Li, Z., F. Wang, and X. Wang, *Hierarchical Branched Vanadium Oxide Nanorod@Si Nanowire Architecture for High Performance Supercapacitors*. Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2017. 13(1).
16. Li, Q., et al., *Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors*. Chemical Engineering Journal, 2018. 333: p. 505-518.
17. Dandan, C., L. Jiangfeng, and W. Qingsheng, *Review of V₂O₅-based nanomaterials as electrode for supercapacitor*. Journal of Nanoparticle Research, 2019. 21(9): p. 201.
18. Balamuralitharan, B., et al., *V₂O₅ nanorod electrode material for enhanced electrochemical properties by a facile hydrothermal method for supercapacitor applications*. New Journal of Chemistry, 2018. 42(14): p. 11862-11868.
19. Bellemare, J., *Nanostructure de pores ordonné pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques*, in *Département de génie physique école polytechnique de Montréal Université de Montréal*, 2013. .
20. Péan., C., *Modélisation des processus dynamiques dans les supercondensateurs*, in *Chimie analytique.*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
21. Lassègues, J.-C., *Supercondensateurs*. Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie, 2001. base documentaire : TIB243DUO.
22. Durou, H., *Vers l'autonomie énergétique des réseaux de capteurs embarqués : conception et intégration d'un générateur piézoélectrique et d'un micro dispositif de stockage capacitif en technologie silicium*, Université de Toulouse, 2010.
23. Diab, Y., *Utilisation de stockage d'énergie pour améliorer les performances des énergies renouvelables*2010.
24. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. Nature Materials, 2008. 7(11): p. 845-854.
25. Venet, P., *Vieillissement des condensateurs et des supercondensateurs*. 2012.
26. Hojin, C. and Y. Hyeonseok, *Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications*. Nanomaterials, 2015. 5(2): p. 906-936.

27. Kötzt, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica acta, 2000. 45(15-16): p. 2483-2498.
28. Endo, M., et al., *High power electric double layer capacitor (EDLC's)*. Carbon Sci, 2001. from operating principle to pore size control in advanced activated carbons: p. 117-128.
29. Keroud, D., *Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO₂ en vue de la dépollution de l'eau, étude cristallographique et électrochimique*, MENTOURI-Constantine, 2005.
30. Brett, C.M.A. and A.M.O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications* 2002, Oxford University Press.
31. Tyagi, A. and R.K. Gupta, *11 Carbon Nanostructures from Biomass Waste for Supercapacitor Applications*. 2016.
32. Conway, B.E. and E. Gileadi, *Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage*. Transactions of the Faraday Society, 1962. 58(0): p. 2493-2509.
33. Lorenz, W. and G. Salié, *Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion*. 1961. 29(5_6): p. 390.
34. Conway, B.E., H. Angerstein-Kozłowska, and W.B.A. Sharp, *Chemical Aspects of Specific Adsorption and Underpotential Electrodeposition in Relation to Charge Transfer*. 1975. 98(1-6): p. 61.
35. Burke, A. and R&D, *considerations for the performance and application of electrochemical capacitors*. 2007. 53(3): p. 1083–1091.
36. Scibioh, M.A. and B. Viswanathan, *Materials for Supercapacitor Applications* 2020, Elsevier.
37. Paul, A.J., *Silicon and Silicon Carbide Nanowires: Synthesis, Characterization, Modification, and Application as Micro-Supercapacitor Electrodes*. 2014.
38. Dinh, T.T.M., *Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium*, 2014.
39. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of power sources, 2006. 157(1): p. 11-27.
40. Saisset, R., *Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Formalisme Bond Graph appliqué aux piles à combustible, accumulateurs Lithium-Ion, Véhicule Solaire*, 2004.

41. Moulai, F., *Enhancement of Electrochemical Capacitance of Silicon Nanowires Arrays (SiNWs) by Modification with Manganese Dioxide MnO₂*, in *Chimie*, Université de Béjaia, 2019.
42. BLAL, M., *Application de la Spectroscopie d'Impédance à Une Membrane Echangeuse d'Ions*, in *Physique*, Université des sciences et de la technologie d'Oran - Mohamed Boudiaf, 2011.
43. Lechasseur, M.H., *Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO₂) pour application dans une supercapacité électrochimique*, Université du Québec à Montréal, 2010.
44. Roland, G. and G. Hamid, *Applications des supercondensateurs*. Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie, 2007. base documentaire : TIB243DUO: p. 1.
45. Rizoug, N., *Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d'un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance*, in *Génie électrique*, Université des sciences et technologies de Lille, 2006.
46. Rahmoun, I., *Réalisation et caractérisation de Silicium poreux pour des applications optoélectroniques*, in *physique*, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf), 2009.
47. Marjani, S., S. Khosroabadi, and S.E. Hosseini, *Enhanced Characteristics of Square-Shaped Extended Source TFET Via Silicon Carbide Polytype (3C-SiC) and a Dopant Pocket Layer*. Oriental journal of chemistry, 2017. 33: p. 1083-1089.
48. Noël, D., *les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique* 2014.
49. Uhler Jr, A., *Electrolytic shaping of germanium and silicon*. Bell System Technical Journal, 1956. 35(2): p. 333-347.
50. Turner, D.R., *Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions*. Journal of the electrochemical Society, 1958. 105(7): p. 402.
51. Myers, P., *Michael J. Sailor: Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications*. Chromatographia, 2013. 76(11): p. 721-721.
52. Yaddaden, C., *Formation de Nanostructures de Silicium et leurs Fonctionnalisation : Application à la Détection de Métaux Lourds (Ni)*, in *Faculté de Génie des Procédés et de Génie Mécanique*, Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE, 2012.

53. Ayouz., K., *Elaboration et étude des deux hétérostructures, V₂O₅ /Si(p) et V₂O₅ /SiP/Si(p), Application à la détection de CO₂ et des vapeurs d'éthanol*, in *Sciences et Génie des Matériaux*, Université Mhamed Bougara Boumerdes, 2018.
54. Smith, R. and S. Collins, *Porous silicon formation mechanisms*. Journal of Applied Physics 71, R1 (1992, 1998).
55. Nychyporuk, T., *Nouvelle morphologies du silicium nanostructurés issues de l'anodisation électrochimiques: élaboration, propriétés physico-chimique et applications*, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.
56. Lehmann, V. and U. Gösele, *Porous silicon formation: A quantum wire effect*. Applied Physics Letters, 1991. 58(8): p. 856-858.
57. Ouaddah, M., *Etude du silicium poreux destiné aux cellules solaires* in *Département de physique*, Université de Mentouri Constantine, 2009.
58. Canham, L., *Handbook of porous silicon* 2014.
59. Fekih, Z., *Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux* in *physique*, Université ABOU BAKR BELKAÏD – Tlemcen, 2013.
60. sailor, M.J., *Porous silicon in practice*
61. Yaddaden, C., *La nanostructuration d'un matériau: la modification de ses propriétés optiques; thermique de tension superficielle*, Université Saad Dahlab Blida, 2019.
62. Porcher, A., *Silicium poreux pour capteurs et MEMS résonants intégrés*, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2009.
63. Barla, K., R. Herino, and G. Bomchil, *Stress in oxidized porous silicon layers*. Journal of Applied Physics, 1986. 59(2): p. 439-441.
64. Thomas, N., et al., *High-performance thin-film silicon-on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon*. IEEE Electron device letters, 1989. 10(3): p. 129-131.
65. Strehlke, S., et al., *The porous silicon emitter concept applied to multicrystalline silicon solar cells*. Thin Solid Films, 1997. 297(1-2): p. 291-295.
66. Ghellai, N., et al., *Caractéristiques morphologiques et optiques du silicium nanoporeux préparé par anodisation électrochimique*. Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie, 2008. 17: p. 5-13.
67. Schöning, M.J., et al., *Capacitive microsensors for biochemical sensing based on porous silicon technology*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000. 64(1-3): p. 59-64.

68. Périchon, S., *Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques*, Lyon, INSA, 2001.
69. Rowlands, S., R. Latham, and W. Schlindwein, *Supercapacitor devices using porous silicon electrodes*. Ionics, 1999. 5(1-2): p. 144-149.
70. Tao, B., et al., *Preparation and electrochemistry of NiO/SiNW nanocomposite electrodes for electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2010. 55(18): p. 5258-5262.
71. Ortatoy, S., et al., *MnO_x-decorated carbonized porous silicon nanowire electrodes for high performance supercapacitors*. Energy & Environmental Science, 2017. 10(6): p. 1505-1516.
72. Voluer, D., article « Vanadium et Composés ». .
73. Berouaken, M., *Elaboration de dispositifs à base d'une structure piézoélectrique pour la détection de gaz et vapeurs toxiques*, in *Electronique*, Université A.MIRA-BEJAIA, 2019.
74. Enjalbert, R. and J. Galy, *A refinement of the structure of V₂O₅*. Acta Crystallographica Section C, 1986. 42(11): p. 1467-1469.
75. Nguyen, H.I.T., *Structure et propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux d'insertion à base de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de batteries Sodium-Ion*, Université Paris-est Creteil Val De Marne, 2016.
76. Ferhati, F., *Elaboration de l'oxyde de vanadium V₂O₅ par APCVD Application photovoltaïque*, in *Electronique*, Université MOULOUD MAMMERI Tizi-ouzou, 2011.
77. Benayad, A., *Etude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour microaccumulateurs au lithium*, Bordeaux 1, 2005.
78. Yang, T., et al., *On growth of epitaxial vanadium oxide thin film on sapphire (0001)*. . Journal of Materials Research, 2010. 25(3): p. 422-426.
79. Muraoka, Y. and Z. Hiroi, *Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates*. Applied Physics Letters, 2002. 80(4): p. 583-585.
80. Dongliang, C., et al., *A V₂O₅/conductive polymer core/shell nanobelt array on three dimensional graphite foam: a high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries*. Advanced materials, 2014. 26(33): p. 5794-5800.

81. Qu, Q., et al., *Core-shell structure of polypyrrole grown on V₂O₅ nanoribbon as high performance anode material for supercapacitors*. *Advanced Energy Materials*, 2012. 2(8): p. 950-955.
82. Majumdar, D., M. Mandal, and S.K. Bhattacharya, *V₂O₅ and its Carbon-Based Nanocomposites for Supercapacitor Applications*. *ChemElectroChem*, 2019. 6(6): p. 1623-1648.
83. Ren, Y. and L. Gao, *From Three-Dimensional Flower-Like α -Ni(OH)₂ Nanostructures to Hierarchical Porous NiO Nanoflowers: Microwave-Assisted Fabrication and Supercapacitor Properties*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010. 93(11): p. 3560-3564.
84. Li, M., et al., *Controlling the formation of rodlike V₂O₅ nanocrystals on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors*. *ACS applied materials & interfaces*, 2013. 5(21): p. 11462-11470.
85. Balasubramanian, S. and K.K. Purushothaman, *Carbon coated flowery V₂O₅ nanostructure as novel electrode material for high performance supercapacitors*. *Electrochimica Acta*, 2015. 186: p. 285-291.
86. Zhang, Y. and Y. Huang, *Facile synthesis and characterization of rough surface V₂O₅ nanomaterials for pseudo-supercapacitor electrode material with high capacitance*. *Bulletin of Materials Science*, 2017. 40(6): p. 1137-1149.
87. BEROUAKEN M, *Développement et réalisation d'une carte d'acquisition de signaux I(V), C(V), G(V) dédiée à la caractérisation de capteurs de gaz à base de silicium*, JUIN 2012.
88. Périchon, S., et al. *Porous silicon in microsystems: Thermal isolation applications*. in *Solid State Phenomena*. 2001. Trans Tech Publ.
89. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* 1993.
90. Moulai, F., *Electrosynthèse et caractérisation de MnO₂ nanostructuré: applications énergétique et environnementale*, in *Département de Chimie*, l'Université de Béjaïa, 2018.
91. Oje, A.I., et al., *Electrochemical energy storage of silver and silver oxide thin films in an aqueous NaCl electrolyte*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018. 829: p. 59-68.
92. Sam.S, *Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition*, USTHB, 2010.

93. Gupta, P., V. Colvin, and S. George, *Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces*. Physical Review B, 1988. 37(14): p. 8234.
94. Burrows, V., YJ Chabal, GS Higashi, K. Raghavachari, and SB Christman. Appl. Phys. Lett, 1988. 53: p. 998.
95. Rao, A.V., F. Ozanam, and J.N. Chazalviel, *In Situ Fourier-Transform Electromodulated Infrared Study of Porous Silicon Formation: Evidence for Solvent Effects on the Vibrational Linewidths*. Journal of the electrochemical Society, 1991. 138(1): p. 153.
96. Fuller, C. and J. Ditzenberger, *Diffusion of donor and acceptor elements in silicon*. Journal of Applied Physics, 1956. 27(5): p. 544-553.
97. Thei, W., *Optical properties of porous silicon*. Surface Science Reports, 1997. 29(3-4): p. 91-192.
98. Pandit, B., D.P. Dubal, and B.R. Sankapal, *Large scale flexible solid state symmetric supercapacitor through inexpensive solution processed V2O5 complex surface architecture*. Electrochimica Acta, 2017. 242: p. 382-389.
99. Sutar, M., et al., *Enhancing electrochemical performance of V 2 O 5 thin film by using ultrasonic wettering*. IORS J Appl Phys, 2015. 7: p. 41-45.
100. Konry, T., et al., *Development of an "electroptode" immunosensor: indium tin oxide-coated optical fiber tips conjugated with an electropolymerized thin film with conjugated cholera toxin B subunit*. Analytical Chemistry, 2003. 75(11): p. 2633-2639.
101. Hichou, A.E., et al., *Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In2O3-Sn thin films prepared by spray pyrolysis*. Thin Solid Films, 2004. 458(1-2): p. 263-268.
102. Ray, A., et al., *Electrochemical properties of TiO2-V2O5 nanocomposites as a high performance supercapacitors electrode material*. Applied Surface Science, 2018. 443: p. 581-591.
103. Saravanakumar, B., K.K. Purushothaman, and G. Muralidharan, *Interconnected V2O5 nanoporous network for high-performance supercapacitors*. ACS applied materials & interfaces, 2012. 4(9): p. 4484-4490.
104. Wee, G., et al., *Synthesis and electrochemical properties of electrospun V 2 O 5 nanofibers as supercapacitor electrodes*. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(32): p. 6720-6725.

105. Ramadoss, A., B. Saravanakumar, and S.J. Kim, *Vanadium Pentoxide/Reduced Graphene Oxide Composite as an Efficient Electrode Material for High-Performance Supercapacitors and Self-Powered Systems*. Energy Technology, 2015. 3(9): p. 913-924.
106. Pan, S., et al., *Disodium citrate-assisted hydrothermal synthesis of V₂O₅ nanowires for high performance supercapacitors*. RSC advances, 2018. 8(6): p. 3213-3217.
107. Bencheikh, Y., et al., *High performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors*. Electrochimica acta, 2019. 311: p. 150-159.
108. Laura, C., *Matériaux pseudo-capacitifs pour supercondensateurs flexibles*, Université Montpellier, 2015.
109. Usman, M., et al., *Fabrication of 3D vertically aligned silver nanoplates on nickel foam-graphene substrate by a novel electrodeposition with sonication for efficient supercapacitors*. Chemical Engineering Journal, 2017. 311: p. 359-366.
110. Yuksel, R., et al., *Flexible, silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors*. Journal of power sources, 2016. 328: p. 167-173.