



Micro-dispositifs dédiés au stockage de l'énergie électrique embarquée

David Pech

► To cite this version:

David Pech. Micro-dispositifs dédiés au stockage de l'énergie électrique embarquée. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Toulouse 3 Paul sabatier (UT3), 2018. tel-01810054

HAL Id: tel-01810054

<https://laas.hal.science/tel-01810054>

Submitted on 7 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Micro-dispositifs dédiés au stockage de l'énergie électrique embarquée

Habilitation à Diriger les Recherches
soutenue le 4 mai 2018

Sarinn David Pech
Chargé de recherche CNRS

Jury :

Marise Bafleur, Directrice de Recherche au LAAS-CNRS, Toulouse (Marraine).
Laurent Nicolas, Directeur Adjoint Scientifique à l'INSIS, Paris (Rapporteur).
Valérie Keller, Directrice de Recherche à l'ICPEES, Strasbourg (Rapporteur).
Prof. Dominic Rochefort, Université de Montréal, Canada (Rapporteur).
Prof. Yves Chabal, Université du Texas à Dallas, États-Unis.
Prof. Daniel Guay, Institut National de la Recherche Scientifique, Canada.
Prof. Saïd Sadki, Université Joseph Fourier, Grenoble.
Prof. Frédéric Morancho, Université Paul Sabatier, Toulouse.

Table des matières

PARCOURS SCIENTIFIQUE, ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

1. Curriculum Vitae	5
2. Place des recherches au sein de l'unité	8
3. Contrats et collaborations scientifiques	9
3.1. Historique	9
3.2. Contrats de recherche	11
3.3. Collaborations scientifiques	12
4. Encadrement de la recherche	15

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	19
-----------------------------	----

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS

1. Matériaux pour électrodes et électrolytes	23
1.1. Matériaux capacitifs	24
1.2. Matériaux pseudocapacitifs	25
1.3. Synthèse d'électrolytes innovant	27
2. Configuration géométrique	28
2.1. Influence sur la capacité spécifique	29
2.2. Influence sur la puissance spécifique	29
3. Dispositifs asymétriques	30
4. Unités de mesure	32

CHAPITRE II : PROCÉDÉS TECHNOLOGIQUES D'INTÉGRATION

1. Technologies de dépôt de la matière active	34
1.1. Jet d'encre	34
1.2. Sérigraphie	36
1.3. Dépôt électrophorétique	36
1.4. Dépôt électrolytique	37
1.5. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	38

2. Procédés d'encapsulation	40
2.1. Utilisation d'un substrat-capot	40
2.2. Dépôt parylène.....	41

CHAPITRE III : PERFORMANCES DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS

1. Énergie spécifique	43
2. L'ultra-puissance	44
2.1. Micro-supercondensateurs OLC	45
2.2. Réflexion sur l'origine de l'ultra-puissance	47

CHAPITRE IV : APPROCHE TRIDIMENSIONNELLE

1. Structures 3D investiguées	49
1.1. Rugosification de surface	49
1.2. Nanofils, Nanotrons et Nanoarbres	50
1.3. Dépôt GLAD	51
2. Nanomurs de Carbone	52
3. Or poreux	55

CONCLUSION GÉNÉRALE	59
----------------------------------	-----------

PERSPECTIVES DE RECHERCHE : ERC 3D-CAP

1. Micro-batteries 3D	61
1.1. Configuration 3D	63
1.2. Matériau d'électrode	63
2. Micro-supercondensateurs 3D	64
2.1. Compréhension du mécanisme de stockage de charge	67
2.2. Fabrication de structures tridimensionnelles	67
2.3. Dépôt ALD d'oxyde de ruthénium.....	68
2.4. Développement d'électrolytes solides innovant	69
2.5. Prototypes	69
3. Encadrements	70

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	73
--	-----------

ANNEXE 1 : Liste complète des productions scientifiques	83
--	-----------

ANNEXE 2 : Sélection de 5 publications	91
---	-----------

Parcours Scientifique, Encadrement de la Recherche

1. CURRICULUM VITAE

David PECH

Chargé de recherche CNRS

Célibataire, 1 enfant

Né le 28 mars 1976 (Schiltigheim, France).

LAAS-CNRS

7 avenue du Colonel Roche

31400 Toulouse, France

Tél : 05 61 33 68 37, dpech@laas.fr



Lauréat ERC Consolidator Grant 2017 (3D-CAP)

THÉMATIQUES DE RECHERCHE

Mes activités de recherche concernent le développement de micro-dispositifs de stockage de l'énergie électrique (**micro-supercondensateurs** & **micro-batteries Li-ion**) pour l'autonomie des systèmes embarqués : électronique nomade, réseaux de capteurs sans fil, Internet des Objets... C'est une thématique pluridisciplinaire qui s'articule autour des micro et nano-technologies, de la science des matériaux et de l'électrochimie.

PARCOURS PROFESSIONNEL

Chargé de recherche CNRS

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes

Depuis 2010

Post-doctorat (LAAS-CNRS)

Mise en œuvre de la thématique "micro-supercondensateurs".

2008-2010

Post-doctorat (Université du Québec à Montréal, Canada)

Réalisation de supercondensateurs hybrides PbO₂/carbone activé.

2007-2008

Doctorat en électrochimie (INSA de Lyon)

2004-2007

DEA en sciences et génie des matériaux (INP de Grenoble)

2002-2003

Consultant à la société Umanis

2000-2001

Scientifique du contingent rattaché à la société Soraptec

1999-2000

Ingénieur diplômé en chimie des matériaux

(Polytech'Paris - Université Pierre et Marie Curie)

1999

PROJETS

- **MIDISTOCK** (ANR Jeunes Chercheurs) : Intégration de micro-dispositifs innovants de stockage de l'énergie embarquée. Début : 1^{er} mars 2012 (3 ans), budget 252 907 €, rôle : coordinateur (PI).
- **SMARTER** (ANR CHIST-ERA) : Smart Multifunctional Architecture & Technology for Energy-Aware Wireless Sensor. Début : 1^{er} novembre 2012 (3,5 ans), budget 431 521 €, rôle : partenaire.
- **MATFLEXEND** (projet européen FP7) : Materials for Flexible Energy Harvesting Devices. Début : 1^{er} octobre 2013 (3 ans), budget LAAS : 227 357 €, rôle : responsable scientifique.
- **3D-CAP (ERC Consolidator Grant)** : 3D micro-supercapacitors for embedded electronics. Début : 1^{er} avril 2018 (5 ans), 1 673 438 €, rôle : coordinateur (PI).

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

23 publications (dont 20 revues), 1 brevet, 46 communications (dont 9 invitées), 2 ouvrages.

> 2500 citations (homepages.laas.fr/dpech)

5 Publications significatives :

(auteur correspondant souligné)

- N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech, “Microsupercapacitors as miniaturized energy storage components for on-chip electronics”, **Nature Nanotechnology**, vol. 12, p. 7-15 (2017).
- A. Ferris, B. Reig, A. Eddarir, J.-F. Pierson, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, “Atypical properties of FIB-patterned RuO_x nanosupercapacitors”, **ACS Energy Letters**, vol. 2, p. 1734-1739 (2017).
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, “3D RuO₂ micro-supercapacitors with remarkable areal energy”, **Advanced Materials**, vol. 27, p. 6625-6629 (2015).
- T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, “Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors”, **Nano Energy**, vol. 10, p. 288-294 (2014).
- D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, “Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon”, **Nature Nanotechnology**, vol. 5, p. 651-657 (2010). (> 1500 citations)

Couverture médiatique :

(liste non exhaustive)

Les Echos (7 décembre 2017), **Le Monde** (7 octobre 2015), **La Dépêche du Midi** (7 octobre 2015), **La Tribune** (1^{er} octobre 2015), **La Dépêche du Midi** (p. 25, n°14, mai 2012), **Le Point** (février 2012), **CNRS International Magazine** (p. 16, janvier 2011), **Le Journal du CNRS** (p. 10, décembre 2010), **Le magazine scientifique Paul Sabatier** (p. 17, n°20, novembre 2010), **EE Times India** (7 octobre 2010), **Science & Vie** (p. 32-35, n°1117, octobre 2010), **Discovery News** (septembre 2010), **IEEE Spectrum** (août 2010)...

ENCADREMENT, ENSEIGNEMENT & FORMATION

ENCADREMENTS : Lotfi Benali (**Master** 2017 + **Doctorat en cours**), Asma Eddarir (**Doctorat en cours**), Anaïs Ferris (**Doctorat** 2013-2017 + **Post-Doctorat en cours**), Amponsah Kyeremateng (**Post-Doctorat** 2014-2016), Amine Achour (**Post-Doctorat** 2013-2014), Ghenima Oukali (**Master** 2013), Ty Mai Dinh (**Doctorat** 2011-2014), Erwan Bertin (**Master** 2011), Peihua Huang (**Doctorat** 2010-2013).

ENSEIGNEMENT : module *initiation à la recherche* en Licence EEA (Électronique, Électrotechnique, Automatique) de l'Université Paul Sabatier (15 h).

FORMATION : développement professionnel des enseignants du secondaire (Maison pour la Science).

RAPPORTEUR

Journaux scientifiques (*liste non exhaustive*) : Nature Nanotechnology, Nature Communications, Advanced Materials, Advanced Functional Materials, Advanced Energy Materials, Advanced Science, Advanced Electronic Materials, Joule, Small, ACS Nano, ACS Applied Materials & Interfaces, Nano Energy, Journal of Power Sources, Electrochemistry Communications, Electrochimica Acta, Carbon, Energy Storage Materials, Corrosion Science, Journal of The Electrochemical Society, Journal of Materials Chemistry A, Physical Chemistry Chemical Physics, Chemical Physics Letters...

Programmes scientifiques : ANR Emergence, ANR Astrid, ANR Blanc et Blanc International, ANR Progelec, Projet PEPS, Projets d'excellence CRA (Concerted Research Actions).

PRINCIPALES COLLABORATIONS

Collaborations nationales : Prof. P. Simon (CIRIMAT, Toulouse), Prof. J.F. Pierson (Institut Jean Lamour, Nancy), Prof. T. Brousse (IMN, Nantes), C. Lethien (IEMN, Lille), Prof. S. Sadki et P. Gentile (CEA Grenoble), A. Sylvestre (G2ELab).

Collaborations internationales : Prof. Y. Gogotsi (Drexel University, Philadelphie), Prof. D. Guay (INRS-EMT, Canada), Dr. Hahn (Fraunhofer IZM, Allemagne), Dr. E. Goikolea (CIC Energigune, Espagne), Prof. G. Dinescu (INFLPR, Roumanie), Prof. Y.J. Chabal (University of Texas at Dallas), Prof. A. Bismarck (Universität Wien, Autriche).

AUTRES ACTIVITÉS

Membre actif : Electrochemical Society (**ECS**), International Society of Electrochemistry (**ISE**), Materials Research Society (**MRS**) & European Materials Research Society (**E-MRS**).

Membre du Cercle Académique de Toulouse / **Membre** de la commission ComTEAM du LAAS (suivi des demandes technologiques de la salle blanche) / **Membre** de la commission de sélection des projets internes du LAAS / **Animation** scientifique du groupe "Technologie Composants de Puissance" de l'équipe ISGE. / **Participation** à la Fête de la Science (portes ouvertes).

2. Place des recherches au sein de l'unité

J'exerce mes activités de recherche au sein de l'équipe ISGE (*Intégration des Systèmes de Gestion de l'Énergie*) qui participe au domaine thématique "*Gestion de l'Énergie*" (GE) et de l'axe stratégique transverse *Énergie* du laboratoire.

Les avancées des micro- et nanotechnologies ont permis une miniaturisation poussée des systèmes d'électronique de puissance et de gestion de l'énergie. Un des objectifs de notre département GE est d'accroître l'autonomie des systèmes embarqués, rendant possible une dissémination de réseaux de capteurs sans fil dans une grande diversité d'applications dénommées "*intelligence ambiante*". L'objectif d'autonomie énergétique requiert, d'une part, le développement d'approches innovatrices de récupération d'énergie couplées à des circuits de gestion de l'énergie à faible consommation et, d'autre part, l'exploration de nouveaux micro-dispositifs de stockage de l'énergie électrique.

Le projet que je porte et présenté dans ce manuscrit s'inscrit ainsi tout naturellement dans cette thématique et je collabore étroitement avec les autres membres du département GE, notamment avec l'équipe ESE (*Énergie et Systèmes Embarqués*) à travers le projet européen SMARTER, sur la partie stockage des réseaux de capteurs autonomes. Il s'agit de mettre en place une architecture adaptative pour l'optimisation du stockage d'énergie des micro-supercondensateurs. Le principe du stockage adaptatif consiste à utiliser une matrice de micro-supercondensateurs dont l'agencement est modifié en fonction de l'état de charge global de la structure (Figure 1), passant d'un agencement *tout parallèle*, à un agencement *tout série*, ou inversement, avec des états discrets intermédiaires, le cycle étant réversible à chaque étape [1]. La capacité de stockage s'adapte ainsi au niveau d'énergie disponible récupérée et aux besoins de la charge.

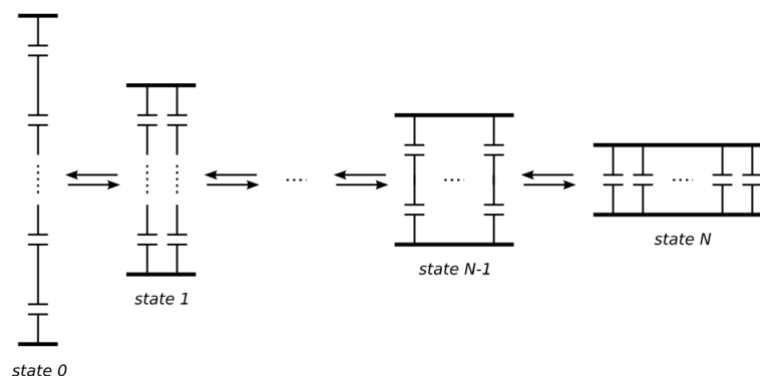


Figure 1 : Associations successives de condensateurs élémentaires formant un condensateur adaptatif, d'une faible valeur de capacité (faible constante de temps - état 0) à la capacité maximum (état N).

Au-delà de ce cadre, je travaille en collaboration avec diverses équipes du LAAS-CNRS : l'équipe NEO (Alain Estève) sur la modélisation du stockage pseudo-capacitif, l'équipe MEMS (Christian Bergaud) sur les propriétés pseudo-capacitives du MnO_2 pour les muscles artificiels (convertissant l'énergie électrique en énergie mécanique), le laboratoire commun OPERA (Henri Camon) entre le LAAS-CNRS et Essilor R&D sur les verres et lunettes à fonctions actives et connectées.

Au niveau du laboratoire, mon projet de recherche regroupe différents domaines scientifiques (science des matériaux, électrochimie, micro-fabrication) et s'appuie fortement sur les différentes plateformes technologiques du LAAS, notamment le service "*Techniques et Equipements Appliqués à la Microélectronique*" (TEAM) de la salle blanche pour le support technologique à mes activités de recherche. L'environnement pluridisciplinaire, les équipements, les ingénieurs et personnels techniques du LAAS constituent ainsi des éléments essentiels à la réussite de mes activités de recherche.

3. Contrats et collaborations scientifiques

3.1. Historique

La thématique des micro-supercondensateurs a démarré au laboratoire avec le projet AutoSENS financé par la FNRAE (*Fondation de Recherche pour l'Aéronautique et l'Espace*) de 2007 à 2010. Le projet AutoSENS avait pour objectif de concevoir et intégrer un microsystème de gestion de l'énergie pour l'alimentation de capteurs embarqués pour le contrôle et la surveillance *in situ* de l'état structurel des avions (SHM pour *Structural Health Monitoring*). Le déploiement de capteurs dans le domaine de l'aéronautique est en effet aujourd'hui limité par les connexions filaires peu efficaces en matière de poids, consommation et installation. Le déploiement d'un réseau de capteurs sans fil miniaturisés, autonomes et intelligents, de faible consommation et localisables dans des endroits peu accessibles avec les technologies actuelles, permettent d'améliorer les phases de maintenance et la collecte des données sur l'historique des pièces d'avion. L'architecture de départ du projet AutoSENS comprenait ainsi un capteur (mesure des vibrations de type accéléromètre), un module de calcul et traitement de l'information, un système de récupération des vibrations mécaniques issues des moteurs avion et deux dispositifs de stockage de l'énergie dont une micro-batterie intégrée et son module de gestion.

Il s'est bien vite révélé que l'utilisation de micro-batteries était problématique et ne répondait pas au cahier des charges relativement contraignant de l'aéronautique. La **durée de vie** du dispositif doit égaler celle de l'avion, soit 40 ans. L'environnement auquel est exposé le système embarqué est par ailleurs exigeant puisque la température varie entre **-50 et +80°C**. Il faut donc s'assurer que tous les éléments puissent endurer ces longévités et températures, notamment les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, ce qui exclut d'office les batteries conventionnelles.

La réalisation de supercondensateurs et leur intégration sur silicium s'imposait alors. Ces dispositifs possèdent en effet de multiples avantages : puissance élevée (beaucoup plus importante que celle des batteries), très longue durée de vie (ils peuvent réaliser des millions de cycles de charge/décharge), excellente performance à basse température, sécurité (aucun risque d'inflammation ou de dégradation à la suite d'une surcharge ou souscharge). Les supercondensateurs stockent cependant une moins grande quantité d'énergie que les batteries et subissent une plus grande autodécharge. Le principal défi était donc de réaliser sur substrat de silicium des supercondensateurs avec les technologies de micro-fabrication tout en maintenant des capacités surfaciques acceptables et en faisant en sorte que les caractéristiques répondent aux cahiers de charges des applications.

C'est dans ce contexte que j'ai démarré mon post-doctorat au LAAS-CNRS (2008-2010) en démarrant avec Magali Brunet (chargée de recherche au LAAS-CNRS) cette **toute nouvelle thématique** du stockage de l'énergie sur puce. Au niveau recherche en 2008, très peu d'équipes au niveau international s'étaient lancées dans le domaine de l'intégration de ces composants sur substrat silicium par méthodes de microfabrication. On peut néanmoins citer le KIST (*Korean Institute of Science and Technology*) en Corée [2], le MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) [3] ou encore l'Université de Berkeley [4] aux Etats-Unis. A notre connaissance, au commencement de nos travaux, aucune équipe française ni européenne ne s'était penchée sur la problématique d'intégration des supercondensateurs. Pour rapidement acquérir les différentes expertises nécessaires dans ce domaine pluridisciplinaire, nous avons mis en place une collaboration avec l'équipe de Patrice Simon du Cirimat à Toulouse et l'équipe du professeur Yury Gogotsi de l'Université de Drexel à Philadelphie, spécialiste mondialement reconnu des matériaux carbonés nanostructurés. L'activité a été financièrement soutenue par un "*Partner University Fund*" (échange franco-américain) de 2009 à 2012. Le sujet a fait l'objet de deux thèses que j'ai co-encadrées : Hugo

Durou (thèse soutenue en 2010 [5]) et Peihua Huang (thèse soutenue en 2013 [6]). Ces travaux pionniers ont débouché sur 2 articles scientifiques publiés en 2010 (*Journal of Power Sources* cité plus de 300 fois [7] et *Nature Nanotechnology* cité plus de 1400 fois [8]) qui sont encore à ce jour des références dans le domaine émergent des micro-supercondensateurs.

3.2. Contrats de recherche

Projet PUF (Partner University Fund)	New Materials Synthesis and Processes for Energy Storage Microdevices	Début : 1 ^{er} septembre 2009 Durée : 3 ans Budget LAAS : 69 000 USD Rôle : partenaire	LAAS-CNRS (Toulouse) University of Drexel (Etats-Unis) CIRIMAT (Toulouse)
Dans le cadre de la co-tutelle de thèse de Peihua Huang, nous avons réalisé des microsupercondensateurs basés sur des couches minces de Carbones Dérivés de Carbures (CDC) développés par l'équipe du Pr. Yury Gogotsi de l'Université de Drexel (Philadelphie).			

Projet ANR JCJC MIDISTOCK	Intégration de micro-dispositifs innovants de stockage de l'énergie embarquée	Début : 1 ^{er} mars 2012 Durée : 3 ans Budget : 252 907 € Rôle : coordinateur	LAAS-CNRS (Toulouse) INRS (Canada)
Dans le cadre de ce projet ANR <i>Jeune Chercheur</i> , j'ai traité la problématique du stockage de l'énergie embarqué par le développement d'une famille de micro-supercondensateurs intégrés sur puce, couvrant une large gamme de densités d'énergie et de puissance, et répondant aux spécifications (gamme de température, stabilité, fenêtre de potentiel, durée de vie...) d'un éventail d'applications requérant une autonomie énergétique telles que les réseaux de capteurs autonomes sans fil.			

Projet européen FP7 MATFLEXEND	Materials for Flexible Energy Harvesting Devices	Début : 1 ^{er} octobre 2013 Durée : 3 ans Budget LAAS : 227 357 € Rôle : responsable scientifique	LAAS-CNRS (Toulouse) Fraunhofer IZM (Allemagne) Imperial College (G.B.) University of Vienna (Autriche) Cetemmsa (Espagne) Smartex (Italie) Varta (Allemagne) Anitra Technologies (Allemagne) Pardam(Tchéquie) ComCard (Allemagne)
Dans le cadre de ce projet, dont le coordinateur est l'institut Fraunhofer IZM de Berlin, j'ai développé un nouvel axe de recherche sur les micro-batteries Li-ions. Ce projet s'est effectué en étroite collaboration avec les différents partenaires, spécialisés notamment dans les matériaux d'électrodes. Le rôle du LAAS a été d'intégrer ces matériaux d'électrodes de batteries au sein d'un micro-dispositif par la technique d'électrophorèse, et de caractériser électrochimiquement le composant.			

Projet ANR CHIST-ERA SMARTER	Smart Multifunctional Architecture and Technology for Energy-aware Wireless Sensor	Début : 1 ^{er} novembre 2012 Durée : 3,5 ans Budget LAAS : 435 760 € Rôle : partenaire	Coord. : LAAS-CNRS (Toulouse) Cranfield University (G.B.) University of Barcelona (Espagne)
Participation au contrat européen SMARTER qui a pour objectif le développement de réseaux de capteurs autonomes sans fils destinés aux applications de suivi de vieillissement des futures générations d'avions commerciaux. Une des avancées réside dans le stockage de l'énergie provenant des vibrations mécaniques dans un micro-supercondensateur possédant une structure auto-adaptative.			

ERC Consolidator Grant 3D-CAP	3D micro- supercapacitors for embedded electronics	Début : 1 ^{er} avril 2018 Durée : 5 ans Budget LAAS : 1 673 438 € Rôle : coordinateur	LAAS-CNRS (Toulouse) University of Texas (Dallas) Université de Montréal (Canada)
Réalisation de micro-supercondensateurs tridimensionnels à base d'oxyde de ruthénium et de ionogels protiques. L'objectif est de réaliser des composants possédant des densités d'énergie rivalisant avec celles des micro-batteries.			

3.3. Collaborations scientifiques

Afin d'obtenir des micro-dispositifs performants, une approche pluridisciplinaire impliquant différents domaines scientifiques (science des matériaux, physique, chimie des électrolytes, électrochimie, électronique, micro-fabrication) est à mon sens essentielle. J'ai ainsi activement collaboré avec de très nombreux laboratoires de renommée internationale pour intégrer des matériaux nanostructurés innovants et des matériaux pseudo-capacitifs à forte capacité ; cette stratégie s'est révélée très efficace.

J'ai notamment effectué, en janvier 2010, un séjour ("*Exchange Visitor Program*") et collaboré avec l'Université de Drexel (Philadelphie) sur l'apport des carbones nanostructurés dans les micro-supercondensateurs. Cette collaboration a notamment débouché sur 5 publications dans des revues scientifiques dont une dans *Nature Nanotechnology*.

J'ai également effectué en septembre 2011 un séjour à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS, Québec Canada) dans le cadre du Programme d'Echanges d'Experts Scientifiques (PEES) du CPCFQ (Commission Permanente de Coopération Franco-Québécoise). Ce séjour a permis de mettre en place une collaboration durable sur les micro-supercondensateurs RuO₂ qui a débouché sur de nombreuses communications communes (14 au total), 1 brevet, 5 publications revue et un échange d'étudiants entre les deux établissements (K. Armstrong, J. Gaudet, E. Bertin et T. Dinh financée par une bourse de mobilité ATUPS de l'Université Paul Sabatier) ainsi que 2 co-tutelles de thèse (A. Ferris et L. Benali) entre le LAAS et l'INRS.

Mes principales collaborations académiques sont listées ci-dessous.

CIRIMAT (Toulouse) : depuis 2008

Le développement de la thématique “micro-supercondensateurs” au sein du LAAS a, dès le départ, été initié en étroite collaboration avec le CIRIMAT (Prof. P. Simon), spécialisé dans la caractérisation électrochimique des dispositifs macroscopiques de stockage de l’énergie électrique (batteries et supercondensateurs). Nous avons, par la suite, coopéré dans le cadre du projet PUF et de la co-tutelle de thèse de Peihua Huang sur la réalisation de micro-supercondensateurs *via* différentes filières technologiques.

Drexel University (Philadelphie, Etats-Unis) : depuis 2009

L’Université de Drexel (Prof. Y. Gogotsi, *AI Drexel Nanomaterials Institute*) est spécialisée dans la synthèse des matériaux carbonés nanostructurés innovants. Nous avons intégré différents matériaux d’électrode avancés dans des micro-supercondensateurs et réalisé des composants de très fortes densités de puissance. Un échange d’étudiants entre les deux laboratoires a notamment été effectué dans le cadre du projet PUF.

Institut National de la recherche Scientifique (INRS, Québec) : depuis octobre 2010

Différents projets (projet ANR MIDISTOCK, projet CPCFQ, bourse ATUPS) ont permis de concrétiser une collaboration durable entre l’INRS (Prof. D. Guay) et le LAAS, initiée en octobre 2010, sur la réalisation de micro-supercondensateurs pseudo-capacitifs. Des échanges entre les 2 établissements ont par ailleurs permis à des étudiants d’acquérir une formation pluri-disciplinaire et complète à la recherche, tant sur la science des matériaux et l’électrochimie (INRS) que sur les micro-technologies (LAAS).

G2ELab (Grenoble) : avril 2012

Nous avons collaboré avec le G2ELab (A. Sylvestre) pour investiguer les potentialités de BaTiO₃:H en tant qu’électrolyte solide pour micro-supercondensateurs (**accueil de l’étudiante Shenghong Yao** au LAAS-CNRS en janvier 2013).

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics (INFLPR, Roumanie) : depuis 2013

Dans le cadre d’une collaboration non contractuelle avec l’INFLPR (Prof. G. Dinescu), nous avons réalisé un matériau d’électrode possédant une capacité surfacique extrêmement élevée. L’électrode est constituée d’une nanostructure graphitique à deux dimensions

(appelée nanomurs de carbone et synthétisée à l'INFLPR) sur laquelle a été déposée de l'oxyde de ruthénium.

Institut Jean Lamour (Nancy) : depuis juillet 2013

Des efforts de miniaturisation par une approche “descendante” (*top down approach*) permettraient de réduire les résolutions des supercondensateurs pour l'électronique, limitées pour l'instant par celles de la photolithographie. D'autres technologies comme le FIB sont donc à l'étude. Nous collaborons ainsi avec l'Institut Jean Lamour (Prof. J.F. Pierson) spécialisé dans le dépôt PVD de couches très fines de Ru pour réaliser des “nano-supercondensateurs”. L'objectif est d'oxyder et structurer ces couches de Ru par FIB pour obtenir des motifs à la nano-échelle.

IZM Fraunhofer (Berlin, Allemagne) : depuis octobre 2013

Nous avons développé en étroite collaboration avec l'IZM Fraunhofer (Dr. R. Hahn, coordinateur du projet européen Matflexend) des techniques de dépôt électrophorétiques pour intégrer des matériaux d'électrodes d'accumulateurs élaborés par les différents partenaires sur des collecteurs de courant plans ou micro-structurés. L'objectif de ce projet est de réaliser des micro-batteries Li-ions flexibles co-planaires ou empilées associées à un récupérateur d'énergie capacitif (R-EWOD pour *Reverse-Electrowetting-On-Dielectric*).

CICEnergigune (Espagne) : depuis juin 2014

Nous avons initié une collaboration non contractuelle avec la société CICEnergigune (Dr. E. Goikolea) pour la réalisation de nano-supercondensateurs à base de nitrure de métaux de transition. CICEnergigune est chargée de réaliser les matériaux d'électrodes et le LAAS de les caractériser électrochimiquement et d'investiguer la faisabilité technologique d'intégration de ces matériaux.

Universität Wien (Autriche) : depuis 2015

Développement de polyHIPE (polymère microcellulaire à base d'émulsions concentrées) synthétisé à l'Université de Vienne (Prof. A. Bismarck, Polymer and Composite Engineering Group) comme substrat d'électrodes 3D de micro-supercondensateurs.

CEA Grenoble : depuis 2016

Étude dans le cadre du stage de master 2 de L. Benali de nano-arbres, nano-troncs et nano-fils de Si comme électrodes 3D de micro-supercondensateurs.

4. Encadrement de la recherche

Mes activités de recherche m'ont conduit à assurer des encadrements ou co-encadrements d'étudiants, d'ingénieurs et de docteurs dans le cadre de projets académiques, de contrats, de thèses et de post-doctorats. J'ai par ailleurs bénéficié en 2013 d'une dérogation HDR de l'école doctorale *Science de la Matière* de l'Université Paul Sabatier pour la direction de thèse d'Anaïs Ferris. Ses travaux ont eu un très fort impact scientifique et ont été particulièrement médiatisés. Anaïs a par ailleurs été **lauréate du Fonds Nature et Technologie** (prix chercheur étoiles septembre 2016). Les tableaux ci-dessous reprennent, par ordre chronologique, les co-encadrements et encadrements de stages de master, de thèses (en bleu) et de post-doctorats.

CO-ENCADREMENTS :

Nom	Nature	Date	Sujet	Financement	Encadrement
Thibault FAUTHOUX	Master 2	Janvier à juillet 2009	Procédés microtechnologiques d'encapsulation	LAAS	Co-encadrement (25 %)
Hugo DUROU	Doctorat	Soutenu le 10 décembre 2010	Vers l'autonomie des réseaux de capteurs embarqués	Projet FNRAE (AutoSENS)	Co-encadrement (25 %)
Erwan BERTIN	Master Canadien (D. Guay, INRS)	Janvier à avril 2011	Développement d'un protocole pour le dépôt de nanostructures de Pt à travers une membrane AAO	INRS	Co-encadrement (33 %)
Peihua HUANG	Doctorat (co-tutelle LAAS / CIRIMAT)	Soutenu le 8 janvier 2013	On-chip micro-supercapacitors based on nanostructured carbon materials	Projet PUF (Partner University Fund)	Co-encadrement (33 %)
Ghenima OUKALI	Master 2	Soutenu le 20 septembre 2013	Développement de micro-supercondensateurs encapsulés à base d'électrolytes solides	Projet ANR JC (MIDISTOCK)	Co-encadrement (50 %)

ENCADREMENTS :

Nom	Nature	Date	Sujet	Financement	Encadrement
Amine ACHOUR	Post-doctorat	Janvier 2013 à janvier 2014	Nanostructured materials for the realization of enhanced micro-supercapacitors	Projet ANR JC (MIDISTOCK)	Encadrement (100 %)
Ty Mai DINH	Doctorat	Soutenu le 30 octobre 2014	Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium	Bourse de l'école doctorale GEET	Encadrement (100 %)
Amponsah KYEREMATENG	Post-doctorat	Janvier 2014 à janvier 2016	Réalisation de micro-batteries Li-ions par dépôt électrophorétique	Projet européen (MATFLEXEND)	Encadrement (100 %)
Anaïs FERRIS	Doctorat (en co-tutelle avec l'INRS)	Soutenu le 8 mars 2017	Structuration de collecteurs de courant d'or pour la réalisation de micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium	Bourse de l'INRS	Dérogation HDR
	Post-doctorat	Mars 2017 à juin 2018	Réalisations de micro-supercondensateurs pour le stockage adaptatif	Projet ANR (SMARTER)	Encadrement (100 %)
Lotfi BENALI KARROUBI	Master 2	Soutenu le 5 juillet 2017	Réalisation de micro-supercondensateurs sur des nanostructures de silicium	Projet ERC (3D-CAP)	Encadrement (100 %)
	Doctorat (en co-tutelle avec l'INRS)	En cours	Micro-supecondensateur 3D		
Asma Eddarir	Doctorat	En cours	Collecteurs de courant 3D	Bourse de l'école doctorale SDM	Encadrement (100 %)

Activités Scientifiques

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'autonomie énergétique de l'électronique nomade repose essentiellement sur les batteries dont les performances n'ont cessé d'augmenter au cours des dernières décennies. Pour les produits grand public (smartphones, tablettes, montres et **objets connectés**), les principaux inconvénients restants sont le poids, la fréquence de recharge et la durée de vie. Un autre domaine d'application où l'autonomie énergétique est beaucoup plus critique est celui des réseaux de capteurs autonomes où l'on cherche à déployer des micro-capteurs et l'électronique associée dans l'environnement. Ces capteurs sont placés en réseau et doivent être communicants : ils peuvent être utilisés dans une large gamme de domaines : la santé (dispositifs implantés), les bâtiments intelligents (surveillance des structures), la radio-identification (marqueurs RFID), l'automobile ou encore la maintenance prédictive (pour les machines et infrastructures). A l'heure actuelle, la durée de vie de ces réseaux de capteurs est limitée par celle des batteries servant à les alimenter, ce qui pose un problème dans les applications nécessitant une mise en place d'un réseau permanent impliquant un nombre important de capteurs. L'entretien du réseau devient alors économiquement et logistiquement impraticable. En effet, en dépit de l'amélioration continue de la capacité des micro-batteries et de la réduction de la consommation électrique des composants électroniques, l'énergie embarquée s'épuise soit parce qu'elle a été consommée, soit par autodécharge, au mieux au bout de quelques années.

La question de l'énergie est alors centrale dans ces réseaux. Une solution pertinente consiste à récupérer l'énergie disponible dans l'environnement des capteurs (vibrations, chaleur, lumière) pour les alimenter. Ceci permettrait d'allonger de façon significative la durée de vie de la batterie voire de l'éliminer complètement. L'énergie environnante étant récupérée de manière discontinue, un dispositif de stockage de l'énergie électrique reste cependant nécessaire pour assurer l'autonomie énergétique de chaque élément du réseau.

Malgré une densité d'énergie plus faible que les batteries, les supercondensateurs (appelés également condensateurs électrochimiques) sont à ce titre très attractifs car ils possèdent une puissance élevée et une durée de vie quasiment illimitée. Des supercondensateurs intégrables au niveau du système ou au niveau de la puce comme composants miniaturisés permettraient donc des progrès majeurs dans le développement des systèmes embarqués et

autonomes en énergie. Cette alternative aux micro-batteries conduit actuellement à l'essor des micro-supercondensateurs. S'ils font l'objet d'un nombre croissant de travaux depuis une dizaine d'années, les micro-supercondensateurs n'ont pas encore trouvé d'applications concrètes. En effet, leur faible densité d'énergie ne leur permet pas aujourd'hui d'alimenter durablement des capteurs ou tout autre composant électronique. Des progrès doivent être encore réalisés sur les protocoles de micro- et nanofabrication et sur de nouveaux types d'électrodes pouvant stocker plus d'énergie par unité de surface.

Mes travaux de recherche, en tant que chargé de recherche CNRS, ont débuté par un financement d'un projet ANR Jeune Chercheur (MIDISTOCK) sur l'intégration de micro-dispositifs innovants de stockage de l'énergie embarquée. Dans le cadre de ce projet, j'ai traité la problématique du stockage de l'énergie embarqué par le développement d'une famille de micro-supercondensateurs intégrés sur puce, couvrant une large gamme de densités d'énergie et de puissance et répondant aux satisfactions (gamme de température, stabilité, fenêtre de potentiel, durée de vie...) d'un large éventail d'applications requérant une autonomie énergétique telles que les réseaux de capteurs autonomes sans fil.

Les défis de ce projet étaient dans un premier temps d'ordre technologique. L'accent a été principalement mis sur la synthèse des matériaux et leur mise en œuvre, notamment par voie électrochimique, sur substrats plans (dépôt électrolytique et électrophorétique), tout en s'assurant de la compatibilité avec les procédés de micro-fabrication. Avec la technologie développée, des caractérisations physico-chimiques du matériau d'électrode ainsi que l'étude des propriétés et des performances électrochimiques du composant ont permis d'optimiser les conditions d'élaboration. Mon expertise en science des matériaux et en électrochimie m'a permis au final d'établir des corrélations entre la miniaturisation et les propriétés du micro-dispositif électrochimique.

Ma thématique de recherche a par la suite été étendue en octobre 2013 aux micro-batteries lithium-ion grâce au projet européen MATFLEXEND.

Ce manuscrit constitue une synthèse de mes recherches en tant que cadre scientifique depuis 2010 (date de mon entrée au CNRS) sur les micro-composants de stockage de l'énergie. Cette thématique est une thématique pluridisciplinaire (science des matériaux, électrochimie, microfabrication) qui repose sur de très nombreuses collaborations avec des laboratoires de renommée internationale pour intégrer des matériaux nano-structurés innovants et des matériaux pseudocapacitifs de très fortes capacités. Les résultats de mes

travaux présentés dans ce manuscrit sont issus de ces collaborations et des étudiants que j'ai encadrés.

J'ai rassemblé et organisé mes travaux de recherche en 4 parties : les matériaux d'électrodes, les procédés technologiques d'intégration, les performances des composants et l'approche tridimensionnelle qui constitue également ma perspective de recherche avec l'ERC 3D-CAP sur les 5 prochaines années.

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART DES MICRO-SUPERCONDENSATEURS

L'essentiel des recherches sur le stockage à la micro-échelle de l'énergie électrique concernait jusqu'à présent les batteries imprimées et les micro-batteries. L'apparition et l'accroissement en nombre, durant la dernière décennie, de publications concernant le développement de supercondensateurs pour la microélectronique révèlent le besoin d'intégrer de nouveaux micro-dispositifs de stockage de l'énergie aux caractéristiques différentes [9, 10]. Tout comme les batteries sur substrats souples [11], les supercondensateurs en films flexibles sont réalisés par l'empilement sur de larges surfaces de fines couches d'électrodes et d'électrolyte. Ces supercondensateurs s'inscrivent dans la mouvance de l'électronique organique imprimée pour les équipements électroniques portables, légers et flexibles. Depuis quelques années, apparaissent également des travaux sur l'intégration de micro-supercondensateurs, le terme "*micro*" faisant référence aux techniques de micro-fabrication utilisées pour leur fabrication et à la résolution de leurs motifs d'électrode. Bien qu'il n'existe pas de nomenclature officielle, l'usage du terme "*micro-supercondensateur*" – par analogie avec les "*micro-batteries*" – s'est progressivement imposé dans la communauté scientifique pour désigner un supercondensateur miniaturisé conçu pour alimenter des applications en microélectronique. Les micro-supercondensateurs ont généralement une taille d'empreinte inférieure au cm^2 et une épaisseur totale de l'ordre de quelques centaines de microns. Les micro-technologies utilisées permettent leur miniaturisation et leur fabrication collective sur un substrat de type silicium, verre, ou polymère, en vue d'une intégration monolithique avec les différents composants électroniques du microsystème (transducteur, électronique de gestion, capteurs et actionneurs). La compatibilité des procédés est donc un point essentiel quant au choix de la technologie associée [12].

1. Matériaux pour électrodes et électrolytes

Les micro-supercondensateurs utilisant les mêmes matériaux actifs que les supercondensateurs macroscopiques, ils bénéficient des avancées de la recherche dans le domaine de la science des matériaux destinés au stockage électrochimique de l'énergie de manière plus générale. Le matériau d'électrode jouant un rôle primordial dans les

performances de ces micro-dispositifs, nous avons intégré et évalué différents matériaux innovants comme électrodes de micro-supercondensateurs. Par ailleurs, l'utilisation de certains matériaux qui ne sont pas retenus sous forme d'électrode de supercondensateur macroscopique (en raison de leur coût et des masses importantes requises de matériaux) peut s'avérer pertinente pour des micro-supercondensateurs car la faible quantité de matériaux impliquée ne représente qu'une part infime du coût total du dispositif. Nous allons définir ici les propriétés des différents matériaux **utilisés au LAAS-CNRS** comme électrode de micro-supercondensateur.

1.1. Matériaux capacitifs

Le fonctionnement des supercondensateurs à base de carbone, ou condensateurs à double couche électrochimique (EDLC), repose essentiellement sur un stockage capacitif, c'est-à-dire la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne une accumulation des ions chargés de l'électrolyte aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série (Figure 2). Contrairement aux batteries, les réactions s'effectuent uniquement sur la surface accessible aux ions de l'électrolyte, rendant ces réactions particulièrement réversibles (durée de vie quasiment illimitée).

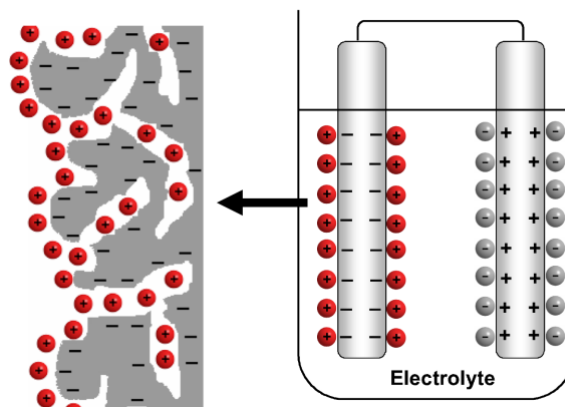


Figure 2 : Représentation schématisée d'un stockage capacitif d'un matériau poreux.

Les nanomatériaux carbonés sont des matériaux de choix pour les applications liées à l'énergie du fait de leur surface spécifique très élevée, leur stabilité chimique et électrochimique, et leur bonne conductivité électronique. Le **carbone activé** (ou charbon actif) possède par exemple une grande porosité (de 500 à 2 500 m²/g) qui lui permet de

stocker une quantité importante de charges. Il a été un de nos premiers matériaux carbonés étudiés pour les micro-supercondensateurs [13]. Ce matériau possède cependant une distribution de taille de pores très hétérogène, réduisant l'efficacité du stockage des charges. Les **carbones dérivés de carbure (CDC)** sont, à ce titre, des matériaux intéressants. Ils sont obtenus par dissolution sélective d'un métal à partir d'un carbure métallique (SiC, TiC, ZrC...) par chloration à haute température. En ajustant la température de chloration (de 500 à 1 000 °C), il est possible de contrôler la taille des pores formés avec une très grande précision [14, 15]. Les matériaux obtenus sont par ailleurs d'une grande pureté, exempts de groupements fonctionnels à leur surface et possèdent des surfaces spécifiques relativement élevées. Ces matériaux modèles ont été étudiés dans le cadre de la co-tutelle de thèse de Peihua Huang entre le LAAS-CNRS, le CIRIMAT et l'Université de Drexel (Philadelphie, E.U.) [6, 16]. D'autres matériaux, comme les **nanotubes de carbone** ou les **oignons de carbone** (*Onion-Like Carbon, OLC*) [8, 17], ont été utilisés dans nos micro-supercondensateurs pour des applications de forte puissance. Les oignons de carbone sont des fullerènes imbriquant des feuillets graphitiques concentriques rappelant ceux de l'oignon (Figure 3). Mais, contrairement aux fullerènes, ils possèdent une bonne conductivité électronique (4 S/cm) et une surface d'environ 500 m²/g totalement accessible aux ions de l'électrolyte, rendant l'adsorption/désorption extrêmement rapide.

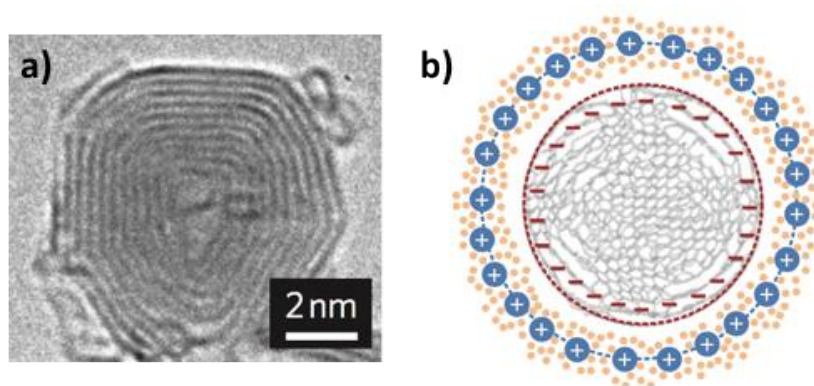


Figure 3 : a) Image par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un oignon de carbone synthétisé à 1800°C. La distance inter-feuillet est proche de 0,35 nm. b) Représentation de l'adsorption d'ions sur un oignon de carbone obtenu par simulation de dynamique moléculaire.

1.2. Matériaux pseudocapacitifs

Les matériaux pseudocapacitifs représentent une classe de matériaux d'électrode dont les signatures électrochimiques s'apparentent à celles des électrodes capacitives à base de carbone, mais dont les mécanismes de stockage des charges diffèrent radicalement de ceux

impliquant l'accumulation de charges dans la double couche électrochimique, même si ce phénomène reste présent également dans ce type de matériaux [18]. Le stockage des charges de ces matériaux implique des réactions d'oxydo-réduction de surface mettant en jeu des cations métalliques au sein de l'électrode. Cependant, le comportement électrochimique de ces matériaux autorise le calcul de l'équivalent d'une capacité (en farads, F) puisque les électrodes montrent une quantité de charges stockées (en coulombs, C), ΔQ , proportionnelle à la largeur de la fenêtre de potentiel utilisée (en volts, V), ΔV , comme pour un matériau "capacitif". Une constante C peut donc être définie telle que :

$$\Delta Q = C \cdot \Delta V \quad (1)$$

De nombreux matériaux pseudocapacitifs sont déposables sous forme de films minces et donc utilisables dans des micro-supercondensateurs. Il faut être particulièrement vigilant sur les signatures électrochimiques des matériaux considérés et ne pas proposer de valeur de capacité en farads si l'équation (1) n'est pas vérifiée pour une capacité C. La charge et la capacité sont des grandeurs qui peuvent être ensuite normalisées par unité de masse, de surface ou de volume selon les applications envisagées.

Les oxydes métalliques présentant des degrés d'oxydation multiples comme **l'oxyde de manganèse MnO_2** ou **l'oxyde de ruthénium RuO_2** possèdent des propriétés pseudocapacitives intéressantes. Parmi ces oxydes métalliques conducteurs électroniques, la forme amorphe hydratée de l'oxyde de ruthénium ($\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$) est le matériau pseudocapacitif par excellence. Sa structure permet un transfert électronique réversible issu de l'adsorption des protons à la surface de l'électrode (Figure 4). Ces réactions faradiques (réactions basées sur des mécanismes d'oxydo-réduction) n'impliquant pas de réactions chimiques (contrairement aux batteries), ce matériau possède une très grande cyclabilité. Il possède également une bonne conductivité électronique (300 S/cm), une très bonne réversibilité électrochimique via ses différents états d'oxydation (de + II à + VII), et une capacité spécifique surpassant tous les autres matériaux d'électrode.

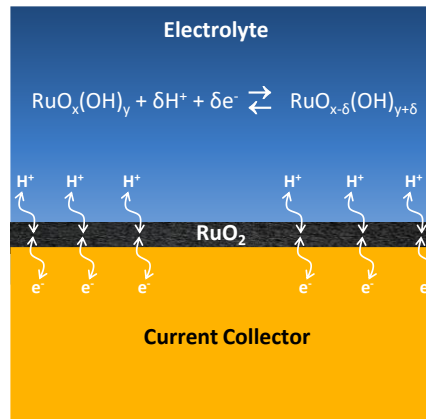


Figure 4 : Représentation du mécanisme de stockage de charge de l'oxyde de ruthénium hydraté.

Selon les études réalisées par C.C. Hu [19], la capacité théorique de ce type de matériau peut ainsi atteindre une valeur de 2200 F/g. Le coût élevé de ce matériau limite les applications commerciales des supercondensateurs à base de RuO₂ et peu d'études ont également été effectuées à la micro-échelle [20, 21]. Cependant, dans le contexte bien précis des micro-supercondensateurs où le volume du matériau ne représente qu'une infime partie du dispositif, l'utilisation de métaux nobles ayant de fortes capacités spécifiques redevient envisageable et prometteur. La quantité de matériau actif nécessaire pour réaliser un micro-dispositif est en effet très faible et, par conséquent, son coût négligeable.

1.3. Synthèse d'électrolytes innovants

L'énergie et la puissance emmagasinées dans un supercondensateur sont proportionnelles au carré de la fenêtre de potentiel, qui dépend elle-même de la stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. L'électrolyte joue ainsi un rôle prépondérant sur les performances des supercondensateurs, notamment dans le cas des matériaux carbonés et de certains matériaux pseudocapacitifs possédant une large gamme de stabilité électrochimique. Les électrolytes organiques et les liquides ioniques ont pour avantage de fonctionner sur une fenêtre de potentiel allant de 2,3 à 3 V et au-delà (contrairement à 1,2 V pour les milieux aqueux) et permettent également au dispositif de fonctionner sur une large gamme de températures. Ces électrolytes possèdent cependant des résistivités ioniques élevées qui peuvent limiter, dans certains cas, la densité de puissance des supercondensateurs.

L'étude d'électrolytes innovants comme certains mélanges d'électrolytes et solvants organiques pouvant être utilisés à **des températures comprises entre -80 et +240°C**, ou des liquides ioniques protiques (le diéthylméthylamine trifluorométhanesulfonate) utilisés avec RuO₂ pour **augmenter la tension d'utilisation**, nous ont permis d'obtenir des micro-dispositifs avec un large éventail de caractéristiques. Par ailleurs, comme les électrolytes liquides (organiques ou aqueux) constituent pour l'heure un verrou technologique important à la réalisation de composants fonctionnels (l'encapsulation hermétique d'un électrolyte liquide via les technologies de micro-fabrication pouvant présenter des difficultés), nos recherches se sont donc aussi orientées sur l'utilisation d'électrolytes sous forme de gel possédant une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité chimique. Nous avons ainsi étudié l'alcool polyvinylique (*polyvinyl alcohol*, PVA) et l'alcool polyvinylique dopé par l'acide silicotungstique (SiWa). Ces hydrogels ont permis de maintenir la capacité du RuO₂ tout en réduisant l'autodécharge et les courants de fuite. Pour les matériaux carbonés, nous avons étudié un liquide ionique, le 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, confiné dans une matrice de silice poreuse afin d'obtenir un **"ionogel" sous forme solide**. De très bonnes performances ont été obtenues avec des micro-supercondensateurs tout solide à base de charbon actif sur une fenêtre de potentiel de 2 V.

2. Configuration géométrique

Les premiers micro-supercondensateurs, inspirés des technologies développées pour les micro-batteries, étaient réalisés par l'empilement de couches d'électrodes pseudocapacitives de type RuO₂, séparées par un électrolyte solide de type LiPON [2, 22] (Figure 5a). Cependant ces électrodes, bien appropriées pour l'intercalation de protons, possèdent de piètres performances en présence d'ions Li⁺. Les micro-supercondensateurs à base de carbone n'ont été envisagés que plus tardivement, avec l'utilisation d'une configuration planaire, comprenant le plus souvent des motifs d'électrodes en peignes interdigités. Dans cette configuration, les électrodes positive et négative, que l'on peut imaginer comme deux peignes micrométriques face à face et interpénétrés, sont positionnées l'une à côté de l'autre sur un même substrat isolant. Cet agencement géométrique peut être utilisé pour déposer des électrodes sous forme de couche mince ou des électrodes tridimensionnelles. Isolés électroniquement par une séparation physique, ces électrodes sont simplement recouvertes par l'électrolyte liquide ou solide (Figure 5b).

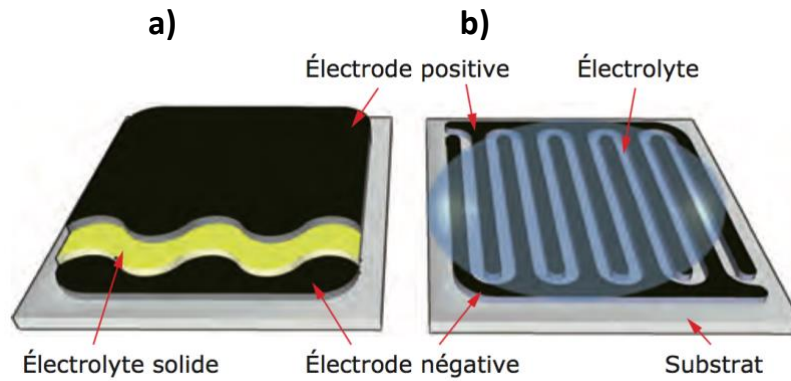


Figure 5 : Représentation schématique des deux configurations possibles de micro-supercondensateurs : a) configuration empilée et b) configuration planaire (ici en géométrie interdigitée).

2.1. Influence de la configuration sur la capacité spécifique

La capacité spécifique par unité de surface $C_{\text{empilée}}$ (mF/cm²) d'un micro-supercondensateur comportant deux électrodes symétriques en configuration empilée est théoriquement égale à la moitié de la capacité spécifique C de chacune des électrodes en série ($C_{\text{empilée}} = C/2$).

En configuration planaire, la surface d'empreinte du micro-supercondensateur inclut la surface des deux électrodes et celle de l'interespace. Même en minimisant l'espacement inactif entre les deux électrodes, la surface de chaque électrode sera donc inférieure à la moitié de la surface d'empreinte du micro-supercondensateur planaire. Par conséquent, les deux électrodes capacitives étant montées en série, la capacité par unité de surface du micro-supercondensateur planaire C_{planaire} sera théoriquement inférieure au quart de la capacité spécifique C d'une électrode ($C_{\text{planaire}} = C/4$).

2.2. Influence de la configuration sur la puissance spécifique

L'influence de la configuration et de la topologie de différents micro-dispositifs (épaisseur, interstice et diverses géométries interdigitées) sur les performances électrochimiques a été étudiée [20]. Il s'agissait d'optimiser et de définir la meilleure configuration, et de comprendre comment la géométrie à l'échelle de la micro- et nano-cellule affectait les phénomènes électrochimiques et les propriétés du supercondensateur (chutes ohmiques, courant de fuite, densité d'énergie et de puissance). Les résultats de la simulation corroborés par des mesures expérimentales ont notamment montré qu'une diminution de la résolution permettait d'augmenter de manière considérable la densité de puissance des micro-supercondensateurs.

3. Dispositifs asymétriques

Comme nous l'avons vu, trois types d'électrolytes peuvent être utilisés dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux et organiques qui sont respectivement issus de la dissolution d'un sel dans de l'eau ou dans un solvant organique, et les liquides ioniques qui sont des sels à bas point de fusion sans solvant. Les propriétés de stabilité et de conductivité des électrolytes jouent un rôle essentiel dans la détermination des performances des supercondensateurs. Les principaux avantages des électrolytes aqueux (liquides ou solides) sont leur très forte conductivité électrique et leur absence de toxicité. Ils possèdent en revanche une fenêtre de stabilité électrochimique limitée à 1,2 V, au-delà de laquelle l'eau contenue dans l'électrolyte se décompose en hydrogène et oxygène. Cette fenêtre électrochimique réduite a pour conséquence de limiter la tension de fonctionnement du micro-supercondensateur.

La plupart des matériaux pseudocapacitifs (oxydes de métaux de transition ou de métaux nobles) utilisables en qualité d'électrodes de micro-supercondensateurs présentent ainsi une fenêtre de potentiel bien inférieure à 1,2 V pour laquelle la capacité surfacique et la stabilité en cyclage sont optimisées.

Afin d'accroître la fenêtre de potentiel des micro-supercondensateurs aqueux, une stratégie consiste à réaliser des dispositifs asymétriques associant deux électrodes capacitatives ou pseudocapacitives différentes ayant des fenêtres électrochimiques complémentaires. Ces dispositifs sont capables de fonctionner à des tensions supérieures à 2 V en milieu aqueux, c'est-à-dire excédant largement la fenêtre électrochimique du solvant (eau). Cette "anomalie" est possible grâce aux surtensions cathodiques et anodiques de dégagement d'hydrogène et d'oxygène.

Très peu de micro-supercondensateurs asymétriques ont été publiés à ce jour. Dans le cadre la thèse de Ty Mai Dinh [23], nous avons été parmi les premiers à développer des micro-supercondensateurs asymétriques à base de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs pour *Multi Walled Carbon Nanotubes*) et d'oxyde de manganèse (MnO_2). Les MWCNTs possédant une bonne surtension cathodique, ils ont été déposés par la technique du jet d'encre et par électrophorèse pour réaliser **l'électrode négative**. Un travail important a été réalisé sur la fonctionnalisation de ces nanotubes de carbone par des groupements carboxyliques ($-\text{COOH}$) afin, d'une part, de disperser les MWCNTs dans le solvant polaire (facilitant la mise en œuvre de l'intégration de ce matériau) et, d'autre part, d'augmenter la

capacité spécifique du matériau (en attachant des groupements carboxyliques à la structure des MWCNTs, un comportement pseudocapacitif supplémentaire a été ajouté au comportement capacitif de la double couche électrochimique). Concernant **l'électrode positive**, elle a été réalisée par dépôt électrolytique d'oxyde de manganèse MnO_2 (en raison de sa surtension anodique) en ajustant de manière très précise la charge totale fournie pour le dépôt électrolytique. L'équilibrage de charge des deux électrodes dans un système asymétrique est en effet une étape cruciale.

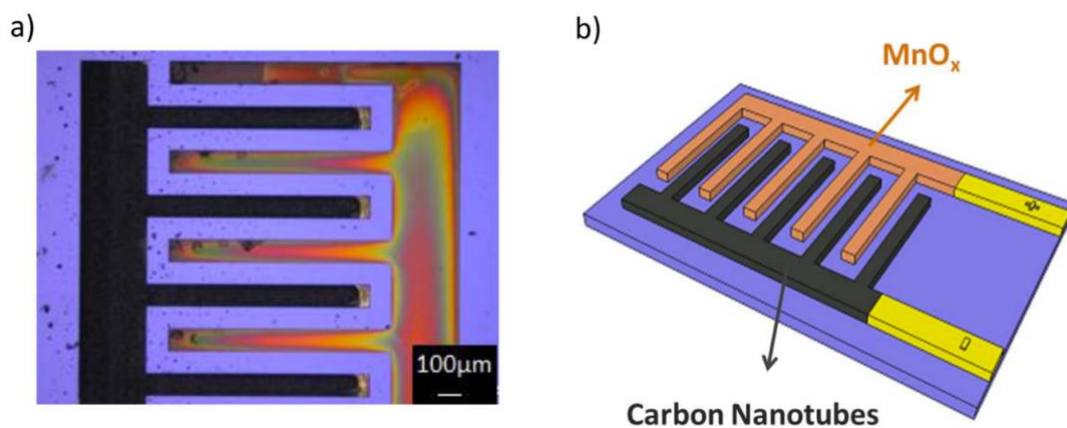


Figure 6 : a) Image optique et b) représentation schématique d'un micro-supercondensateur planaire asymétrique MWCNTs (-) / MnO_2 (+).

Nous avons ainsi réalisé, pour la première fois, un micro-supercondensateur asymétrique MWCNTs oxydés / MnO_2 en configuration interdigitée (Figure 6) avec des tensions de cellule atteignant 1,8 V (Figure 7), soit bien supérieures à la limite de stabilité thermodynamique de l'eau (en électrolyte aqueux) ([24]).

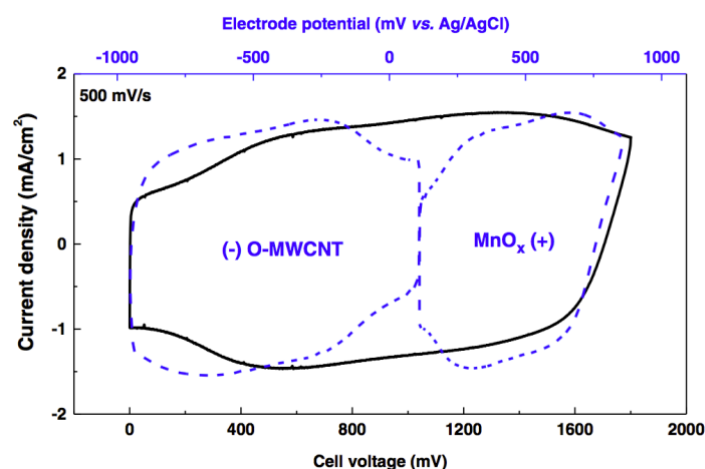


Figure 7 : Comportement électrochimique des deux électrodes individuelles (vs. Ag/AgCl en bleu) lorsque le micro-supercondensateur asymétrique est cyclé à une tension de 1,8 V.

4. Unités de mesure

Les caractéristiques des supercondensateurs et des batteries sont conventionnellement obtenues en normalisant leurs propriétés (capacité, énergie, puissance...) par le poids et/ou le volume du dispositif. Mais contrairement aux dispositifs macroscopiques, un attribut gravimétrique n'est pas approprié pour caractériser un micro-supercondensateur ou une micro-batterie : la quantité de matière active utilisée dans l'électrode est infime et négligeable par rapport au poids total du micro-dispositif. Les caractéristiques volumétriques sont beaucoup plus adaptées car elles permettent de comparer, indépendamment de leurs épaisseurs, différents matériaux d'électrodes. Cette unité de mesure peut cependant fournir des informations erronées pour des couches d'épaisseurs très différentes : les performances volumétriques d'une couche mince peuvent rarement s'extrapoler aux couches épaisses [25]. Cela est particulièrement vrai pour les performances d'électrodes nanométriques synthétisées par des techniques spécifiques, telles que le dépôt de couches atomiques (*Atomic Layer Deposition*, ALD), exprimées en F/g ou en F/cm³. Dans de tels cas, le procédé ne peut pas se transposer pour des électrodes épaisses.

La puce ou le circuit électronique dans lequel sera confiné le micro-supercondensateur ou la micro-batterie dispose d'un espace limité. En conséquence, **il est crucial de considérer les performances du micro-dispositif ramenées à la surface**, c'est-à-dire à l'empreinte surfacique que prend le composant sur le substrat. On parle alors de "capacité spécifique" (en F/cm²), "d'énergie spécifique" (en J/cm² ou Wh/cm²) ou de "puissance spécifique" (en W/cm²).

CHAPITRE II : PROCÉDÉS TECHNOLOGIQUES D'INTÉGRATION

De nombreuses filières technologiques ont été explorées pour réaliser des micro-supercondensateurs sur puce avec des motifs submillimétriques pour une surface d'empreinte inférieure à 1 cm^2 . Quel que soit le procédé de fabrication envisagé, le défi est de pouvoir déposer localement le matériau d'électrode sur des motifs de très faibles dimensions sans court-circuiter les deux électrodes positive et négative dans le cas d'une configuration planaire [26]. À cela s'ajoute la nécessité d'une compatibilité du procédé avec ceux employés dans l'industrie de la microélectronique afin de pouvoir co-intégrer l'élément de stockage avec les différents composants actifs des capteurs communicants, comme les transistors du circuit intégré gérant l'intelligence de l'objet ou les modules millimétriques radiofréquences utilisés pour transmettre ou recevoir les informations mesurées. La limite de résolution des motifs (distance minimale entre deux électrodes adjacentes pour un agencement interdigité), actuellement comprise entre 500 et $5 \text{ }\mu\text{m}$ par photolithographie, dépendra du procédé sélectionné [21]. Ces procédés de fabrication peuvent être divisés en deux catégories (Figure 8).

La première catégorie concerne les technologies basées sur le transfert d'un matériau d'électrode existant sous forme de poudre, au sein de la cellule miniaturisée. Les particules sont dispersées dans un solvant afin de former une suspension colloïdale stable ou une pâte visqueuse, comprenant un mélange approprié de matériau actif, de liant organique et d'additifs (tensioactif, agent de charges, agent conducteur). Le mélange est ensuite déposé localement, soit par des techniques d'impression (impression jet d'encre [7], sérigraphie [5, 27]) soit par l'intermédiaire d'un dépôt électrophorétique [8], sur des collecteurs de courant métalliques – préalablement déposés avec les motifs souhaités sur un substrat isolant.

Dans la seconde catégorie, le matériau d'électrode est synthétisé lors de l'étape de fabrication des micro-dispositifs. Cela peut être réalisé, par exemple, en déposant/gravant/usinant un matériau standard (ruthénium métallique [28], carbure métallique [16]) pour le transformer, après l'étape de micro-fabrication, en matériau actif d'électrode. Une autre approche est de synthétiser directement le matériau d'électrode sur les collecteurs de courant interdigités *via* un dépôt électrolytique. Cette technique est bien adaptée à la réalisation de micro-supercondensateurs à base de matériaux pseudocapacitifs.

En outre, le dépôt étant localisé sur les parties conductrices, cette technique permet une fabrication collective, à savoir la réalisation simultanée de multiples composants au sein d'une même plaquette de silicium. Tous les procédés de fabrication de cette seconde catégorie permettent d'obtenir des électrodes possédant une très bonne adhérence avec le collecteur de courant ou le substrat et permettent d'éviter l'utilisation d'additifs inactifs tels que des agents conducteurs, de charge ou de liants.

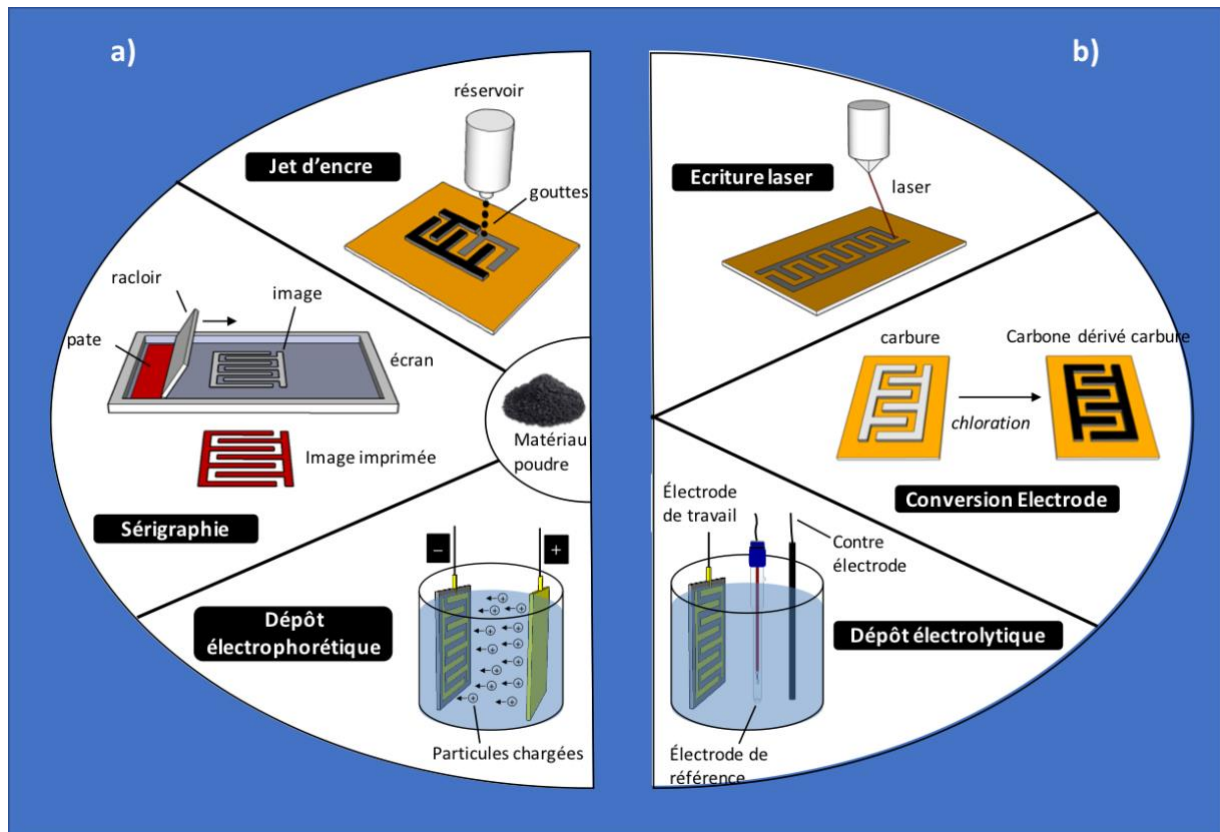


Figure 8 : Procédés de micro-fabrication employés au LAAS-CNRS pour réaliser des micro-supercondensateurs planaires. a) La matière active sous forme de poudre est transférée sur le collecteur de courant. b) La matière active est synthétisée lors de l'étape de fabrication.

Nous résumerons ici les différentes technologies utilisées au LAAS-CNRS pour intégrer le matériau d'électrode.

1. Technologies de dépôt de la matière active

1.1. Jet d'encre

Nos premiers micro-supercondensateurs ont été réalisés par la technique d'impression par jet d'encre. Ces travaux, publiés en 2010 [7], font alors figure de pionniers dans le domaine balbutiant des micro-supercondensateurs. Cette technique consiste à déposer

localement un matériau d'électrode existant sous forme de poudre (charbon actif ou nanotubes de carbone) sur des collecteurs de courant métalliques – préalablement déposés avec les motifs souhaités sur un substrat isolant. Les particules sont dispersées dans un solvant afin de former une suspension colloïdale stable comprenant un mélange approprié de matériau actif, de liant organique (le polytétrafluoroéthylène PTFE) et d'additifs (tensioactif, agent de charges et agent conducteurs). Toute la difficulté réside dans l'obtention d'une émulsion homogène et stable dans le temps pour permettre de bonnes conditions de jet d'encre. Une fonctionnalisation de la surface du matériau d'électrode par la création d'une liaison covalente avec une espèce chimique souhaitée (induite par la réduction de sels de diazonium [29] ou par oxydation chimique [30]), peut s'avérer nécessaire pour permettre une bonne dispersion de la poudre dans le solvant polaire ou apolaire utilisé. Une fonctionnalisation hydrophobe de la surface de silicium oxydé (par une monocouche auto-assemblée de n-octadecyltrichlorosilane OTS ou de perfluorodecyltrichlorosilane FDTs) est également indispensable pour obtenir un dépôt sélectif du matériau actif sur le collecteur de courant métallique et ainsi descendre à une résolution atteignant 10 μm . Cette technique a été utilisée avec un équipement AltaDrop® d'Altatech pour réaliser différents micro-supercondensateurs avec différentes configurations interdigitées pour une épaisseur de dépôt comprise entre 1 et 2 μm (Figure 9).

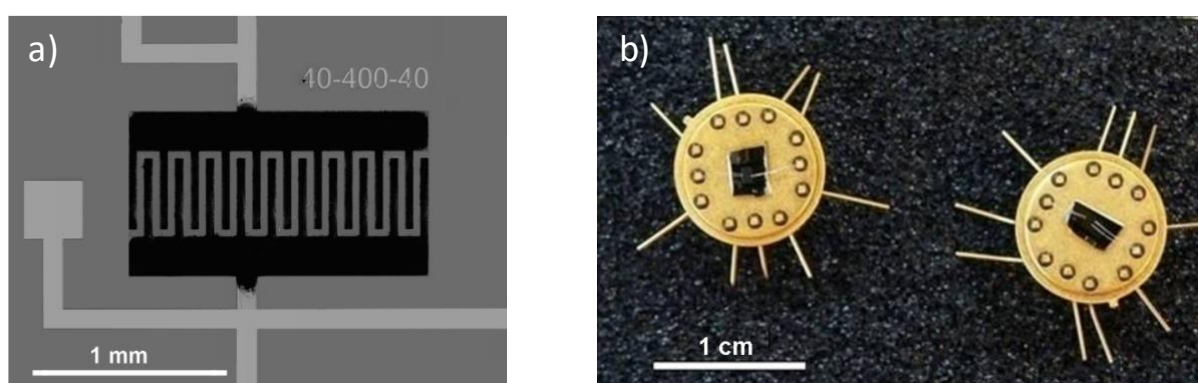


Figure 9 : a) Image à d'un micro-supercondensateur planaire interdigité (20 doigts de 40 μm de largeur, 400 μm de longueur et espacés de 40 μm) élaboré par la technique du jet d'encre. b) Images des puces à plus faible grossissement.

Ces composants ont été testés en milieu organique (1 M Et_4NBF_4 dans du carbonate de propylène) en atmosphère anhydre contrôlée (boîte à gant). Un comportement capacitif a pu être obtenu avec une capacité de cellule atteignant 2,1 mF/cm^2 sur 2,5 V avec le charbon

actif, soit bien supérieur aux quelques $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ rapportées dans la littérature pour les micro-supercondensateurs de l'époque [31].

1.2. Sérigraphie

La sérigraphie est une technologie alternative permettant d'augmenter les épaisseurs de la matière active et donc accroître les capacités spécifiques par unité de surface. Dans un premier temps, un procédé technologique d'électrodes enterrées a été développé. Il s'agit de graver par un bain KOH les doigts interdigités qui forment alors des cuves destinées à accueillir la matière active épaisse. La pâte de sérigraphie, composée de charbon actif, d'un liant organique (le polyfluorure de vinylidène PVDF) et d'un solvant, est alors étalée dans les cuves. Les dépôts ainsi obtenus sont de 200 à 300 μm d'épaisseur (Figure 10). Le composant est ensuite imprégné d'un électrolyte liquide : le carbonate de propylène contenant des sels (tétraéthylammonium tétrafluoroborate, Et_4NBF_4) et testé sous atmosphère anhydre en boîte à gants. Les capacités spécifiques résultantes sont de l'ordre de 80 mF/cm^2 , ce qui représente en matière de densité d'énergie pour un électrolyte liquide organique près de 250 mJ/cm^2 . Ces performances publiées en 2012 [27] définissaient l'état de l'art international dans le domaine.

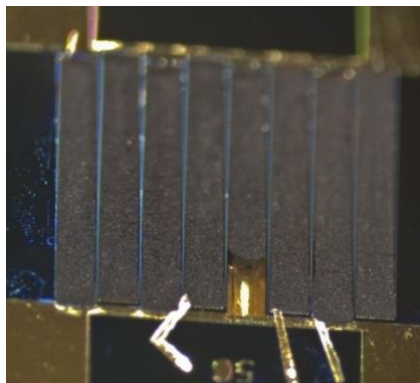


Figure 10 : Micro-supercondensateur réalisé par sérigraphie (cuves 400 μm profondeur, 2 x 4 doigts, espacement 50 μm).

1.3. Dépôt électrophorétique

La technique de dépôt électrophorétique de matière active a été envisagée car elle permet un dépôt sélectif et une fabrication collective à l'échelle de la plaquette. La méthode est basée sur la migration de particules chargées en suspension sous l'application d'un potentiel électrique. L'ajout de chlorure de magnésium MgCl_2 permet d'une part, de charger

et stabiliser électrostatiquement les particules à déposer par l'adsorption de Mg^{2+} , et d'autre part, d'assurer une adhésion du film par la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ résultant de la décomposition de l'eau [32]. Ainsi des dépôts exempts de liants organiques (à l'instar du polytétrafluoroéthylène PTFE ou du PVDF précédemment utilisé) ont pu être réalisés sur des électrodes interdigitées pour différents types de matériau : le charbon actif ($1700 \text{ m}^2/\text{g}$) et les oignons de carbone ($500 \text{ m}^2/\text{g}$, Figure 11) pour la réalisation de micro-supercondensateurs mais également des matériaux de batteries ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4) pour la réalisation de micro-batteries planaires interdigitées [33].

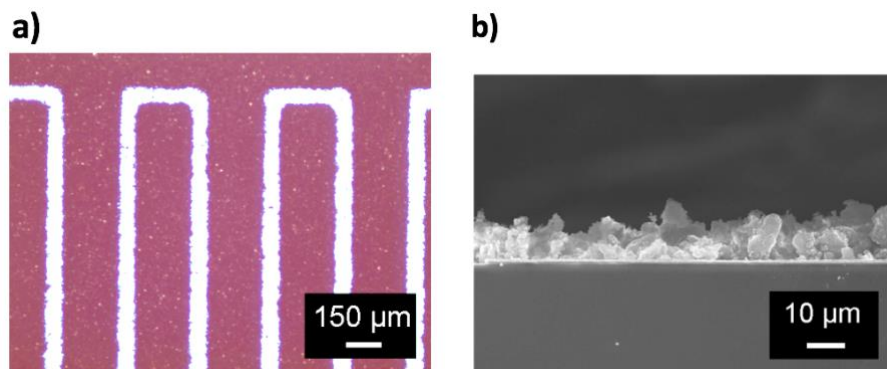


Figure 11 : Dépôt électrophorétique d'oignons de carbone : a) vue du dessus et b) en coupe.

1.4. Dépôt électrolytique

Concernant les dépôts électrolytiques (essentiellement RuO_2 et MnO_2), des procédés de micro-fabrication ont été développés afin d'améliorer la résolution des micro-dispositifs. Un des défis principaux de la réalisation de micro-supercondensateurs à très faible échelle est en effet la résolution des motifs lors de l'étape de dépôt du matériau actif. Bien que le matériau actif se dépose sélectivement par voie électrochimique sur les collecteurs de courants interdigités, un dépôt chimique du matériau d'électrode peut par exemple apparaître, pour le dépôt électrolytique, sur les parties isolantes entre les électrodes lorsque le pH est localement important. Ce dépôt chimique entraîne un courant de fuite limitant la résolution des micro-dispositifs. Par des procédés de micro-fabrication appropriés aux protocoles de dépôt électrochimique, **des dispositifs atteignant une résolution d' $1 \mu\text{m}$** (c'est-à-dire la limite de résolution des procédés photolithographiques) ont été obtenus, soit bien supérieure aux résolutions de l'état de l'art des micro-supercondensateurs interdigités (généralement supérieures à $100 \mu\text{m}$). Ces fortes résolutions nous ont permis d'obtenir des

micro-supercondensateurs capables d'être cyclés à 10 kV/s, soit **5 ordres de grandeur plus élevés** que les supercondensateurs classiques [21].

1.5. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Dans le cadre de la thèse de Peihua Huang [6, 16], nous avons réalisé des micro-supercondensateurs basés sur des couches minces de Carbones Dérivés de Carbures (CDC) développés par l'équipe du Pr. Yury Gogotsi de l'Université de Drexel à Philadelphie. Ces matériaux sont obtenus par dissolution sélective d'un métal à partir d'un carbure métallique déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*). Outre les remarquables et versatiles propriétés de ces matériaux (pureté, densité, contrôle précis de la porosité...), un autre avantage de ce procédé est la possibilité d'obtenir des couches minces rendant cette technique compatible avec les technologies de micro-fabrication. Divers enchaînements d'étapes ont dû être testés pour former les microélectrodes contenant les couches de CDC et les collecteurs de courant : la gravure réactive ionique (RIE pour *Reactive Ion Etching*), notamment, a été utilisée avant ou après la transformation des carbures en carbone (Figure 12). Dans tous les cas, les collecteurs de courant sont déposés après l'étape de chloration à cause de la température de près de 500°C appliquée (pour une taille de pore résultante de 0,7 nm). Divers CDCs ont également été testés : à base de SiC et à base de TiC. Ces derniers, présentant une meilleure conductivité que les SiC-CDCs, ont fait l'objet d'une plus grande attention.

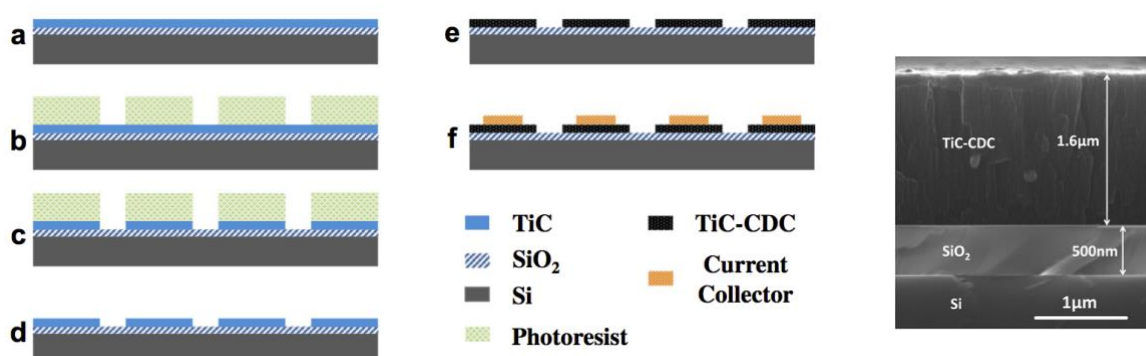


Figure 12 : Procédés de micro-fabrication d'un micro-supercondensateur à base d'un carbone dérivé de carbure de titane (TiC-CDC) reposant sur une gravure réactive ionique (RIE).

Plus récemment, nous avons réalisé à l'aide d'une sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam*, FIB) des "nano-supercondensateurs" exhibant des caractéristiques étonnantes

[28]. Le dispositif est constitué d'une fine couche PVD de ruthénium métallique Ru de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium (Si/SiO₂), gravée par FIB et oxydée électrochimiquement en oxyde de ruthénium hydraté RuO_x.nH₂O (Figure 13).

Alors que les résolutions obtenues par les techniques photolithographiques conventionnelles restent limitées par la diffraction de la lumière, l'utilisation du FIB pour la nanostructuration permet de réaliser des cellules d'une dizaine de micromètres carrés comprenant des électrodes séparées de quelques dizaines de nanomètres seulement.

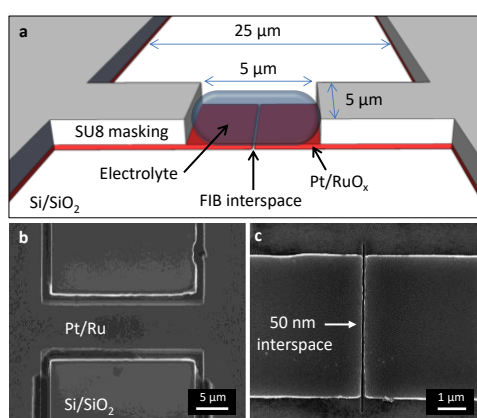


Figure 13 : a) Représentation schématique d'un supercondensateur nanostructuré par faisceau d'ions focalisés. b) et c) Images MEB avant l'oxydation du Ru et le dépôt de la résine photosensible SU8.

En raison de la réduction extrême de la distance séparant les deux électrodes [20], ces dispositifs possèdent des caractéristiques électrochimiques étonnantes. Pour des raisons cinétiques, ces nano-supercondensateurs peuvent être cyclés à des tensions anormalement élevées bien supérieures à celles des systèmes de grande taille (Figure 14).

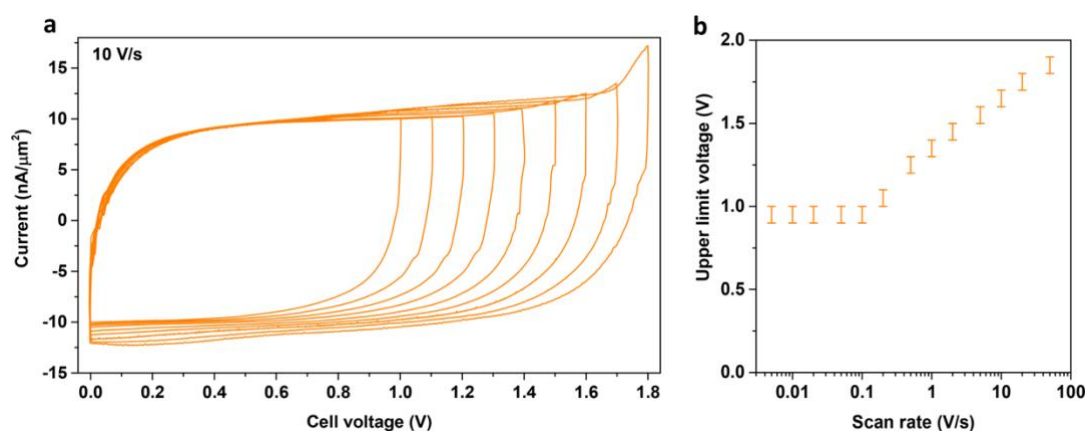


Figure 14 : a) Augmentation singulière de la tension de cellule en milieu aqueux H₂SO₄ à des valeurs dépassant l'électrolyse de l'eau. b) Augmentation de la tension limite de cellule en fonction de la vitesse de balayage.

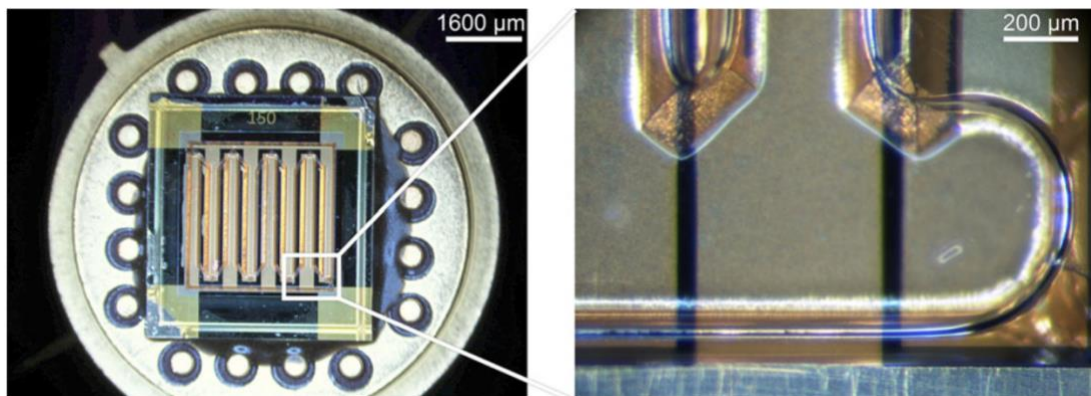
Ces composants modèles offrent une opportunité unique de comprendre des processus électrochimiques au niveau le plus fondamental - notamment des réactions cinétiques impliquées dans le stockage de charge - ouvrant de nouvelles opportunités dans la conception de dispositifs de stockage d'énergie intégrés avec des propriétés améliorées.

2. Procédés d'encapsulation

Tous ces procédés ont été employés avec succès pour réaliser des micro-dispositifs non encapsulés, testés sous atmosphère contrôlée grâce à une boîte à gants ou sous air avec une tension limitée à 1 V en raison de la décomposition de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère. Jusqu'à présent, très peu d'études ont porté sur la problématique de l'encapsulation des micro-supercondensateurs, bien qu'il s'agisse d'une étape fondamentale à l'intégration sur puce d'un micro-dispositif pleinement opérationnel.

2.1. Utilisation d'un substrat-capot

L'encapsulation peut s'effectuer en collant un capot rigide en verre au-dessus de la plaquette de silicium (thèse d'Hugo Durou, [5, 27]), comprenant les différents microdispositifs, en scellant le couvercle à l'aide d'une résine photosensible ou thermodurcissable avant de découper individuellement les différentes puces (Figure 15).



**Figure 15 : Image d'un micro-supercondensateur encapsulé contenant du carbonate de propylène.
(dimensions du composant : 8,4 x 7,8 mm²)**

2.2. Dépôt parylène

Les dispositifs peuvent également être recouverts d'un film polymère protecteur, inerte chimiquement, comme le revêtement parylène C (Figure 16). Le procédé d'encapsulation sélectionné doit respecter les caractéristiques suivantes : herméticité à l'humidité ambiante, utilisation d'un procédé basse température, compatibilité chimique avec l'électrolyte utilisé, assurance de connexions électriques entre les composants et le circuit externe. L'utilisation

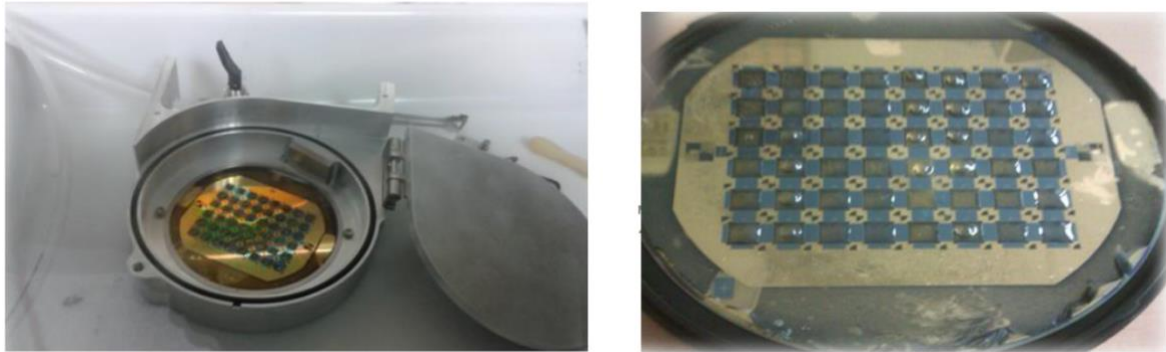


Figure 16 : a) Support utilisé pour le dépôt parylène. b) Composants scellés contenant le matériau actif et l'électrolyte.

de faibles températures constitue le facteur le plus limitant, car il exclut de nombreux procédés pouvant dépasser les températures de fusion du matériau d'électrode et/ou d'ébullition de l'électrolyte. Cela devient encore plus complexe lorsque des électrolytes liquides sont utilisés, et la tendance actuelle est de développer des micro-supercondensateurs basés sur des électrolytes solides ou gélifiés. Toutes ces voies d'encapsulation doivent être évaluées et validées afin d'obtenir des composants fonctionnels et permettre un transfert industriel.

1. L'énergie spécifique

L'explosion du nombre de publications depuis une dizaine d'années concernant les micro-supercondensateurs a été accompagnée d'une nette amélioration de leurs performances énergétiques. La plupart de ces travaux revendiquent la réalisation de micro-supercondensateurs affichant d'excellentes densités d'énergie. Bien que certaines mesures expérimentales semblent soutenir ces allégations, l'absence actuelle de norme d'étalonnage (y compris pour les propriétés surfaciques, *cf. § 4 du Chapitre I*) ne permet pas de comparer de manière fiable et directe les performances énergétiques des micro-supercondensateurs. La Figure 17 montre, à titre indicatif, les capacités **surfaiques** obtenues avec différents matériaux d'électrodes pour certains micro-supercondensateurs en couches minces rapportés dans la littérature. Ces capacités sont comparées à celles obtenues avec des électrodes de supercondensateurs macroscopiques. Même si la plupart des efforts en recherche et développement sont consacrés à l'accroissement de la capacité et de l'énergie spécifiques des micro-supercondensateurs, leurs valeurs, allant du $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à la dizaine de mF/cm^2 , restent encore bien inférieures à celles des supercondensateurs macroscopiques.

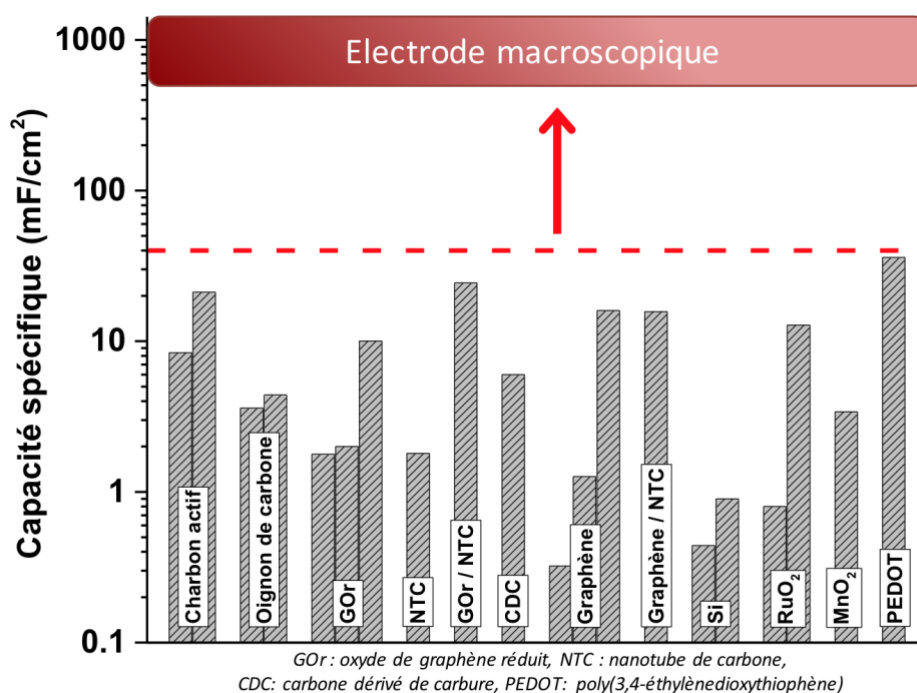


Figure 17 : Comparaison des capacités spécifiques (en mF/cm^2) d'électrodes en couches minces (2D) de différents micro-supercondensateurs avec celles d'électrodes de supercondensateurs macroscopiques.

Par ailleurs, les performances énergétiques des micro-supercondensateurs sont souvent comparées à celles des micro-batteries sur un diagramme de Ragone. Dans un environnement système réel, une telle comparaison doit être traitée avec prudence. La plupart des composants électroniques fonctionnent au-dessus d'une tension seuil V_{seuil} . Alors que la micro-batterie fournit une tension d'alimentation globalement constante au cours du temps, la tension du micro-supercondensateur décroît linéairement avec le temps de décharge. Une fois la tension seuil atteinte, l'énergie emmagasinée restante dans le micro-supercondensateur devient alors inutilisable. En effet, dans le premier quart de la fenêtre de potentiel, le supercondensateur délivre moins de la moitié de l'énergie stockée. En outre, la tension requise pour certains composants peut être très proche de la tension maximale du micro-supercondensateur. Dans ce cas, un convertisseur DC-DC doit être ajouté afin de fournir la tension appropriée, en récupérant l'énergie des basses tensions, mais l'utilisation d'un tel convertisseur peut consommer une quantité non négligeable d'énergie.

2. L'ultra-puissance

L'aspect puissance, c'est-à-dire la quantité d'énergie par unité de temps fournie par un dispositif, a sans aucun doute été la **découverte la plus inattendue** émanant des micro-supercondensateurs. Les supercondensateurs sont, par nature, des dispositifs de puissance dont le mécanisme de stockage de charge repose sur des réactions de surface extrêmement rapides. Ils sont caractérisés par des faibles temps de charge et de décharge (de l'ordre de la seconde), une aptitude à fonctionner à des vitesses élevées de balayage en tension (de l'ordre de 100 mV/s) et ils présentent des spectres d'impédance complexe dominés par un comportement capacitif. Les supercondensateurs sont cependant principalement utilisés en courant continu ou en courant alternatif à basse fréquence afin de donner le temps aux ions de pénétrer dans la profondeur des pores de l'électrode pour former la double couche électrochimique. Nos travaux ont toutefois démontré la particularité de certains micro-supercondensateurs à maintenir un comportement capacitif à très hautes fréquences et/ou à des vitesses de balayage en tension ultrarapides.

2.1. Micro-supercondensateurs OLC

Comme mentionné précédemment, nous avons réalisé en 2010 en collaboration avec le CIRIMAT (Toulouse) et l'Université de Drexel, des micro-supercondensateurs interdigités à base d'oignons de carbone (*Onions Like Carbon*, OLC) par dépôt électrophorétique (Figure 11, [8]). À notre grande surprise, ces composants étaient capables d'être cyclés à des vitesses de balayage impressionnantes, dépassant les 100 V/s (Figure 18), c'est-à-dire **3 ordres de grandeur supérieurs** à celles des supercondensateurs classiques, pour une capacité spécifique de 1,7 mF/cm² et une tension de 3 V en milieu organique (carbonate de propylène). Cet électrolyte possède pourtant une conductivité ionique beaucoup plus faible que celle des électrolytes aqueux.

Cette ultra-puissance (177 mW/cm²) a par la suite été rapportée par d'autres équipes dans de nombreux articles pour des micro-supercondensateurs en configuration interdigitée [34-37].

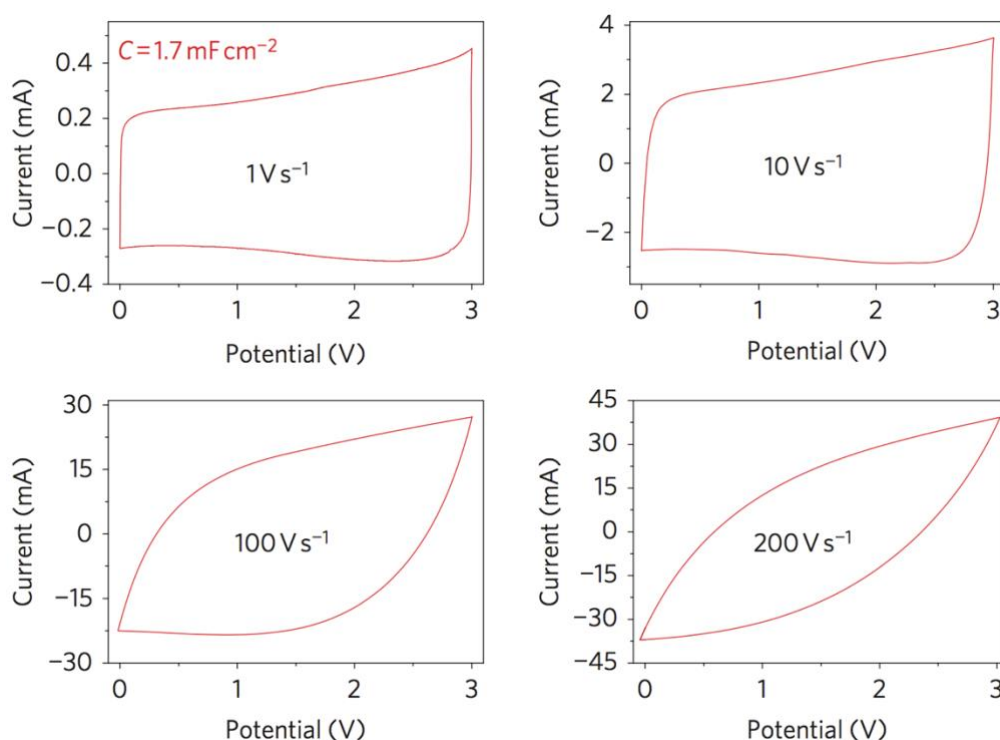


Figure 18 : Voltampérogrammes cycliques des micro-supercondensateurs à base d'OLC dans du carbonate de propylène contenant 1 M d'Et₄NBF₄.

Ces performances hors du commun ont d'abord été attribuées à la combinaison de plusieurs facteurs. 1) Les nano-oignons de carbone possèdent une surface totalement accessible aux ions de l'électrolyte, rendant l'adsorption/désorption extrêmement rapide. 2) L'utilisation du

dépôt électrophorétique permet de réaliser des électrodes de micro-supercondensateurs dépourvues de liant organique. 3) Enfin, nous avons démontré en 2013 qu’une configuration optimisée des micro-dispositifs interdigités permet d’améliorer la puissance des micro-supercondensateurs (Figure 19) : une réduction de l’espace séparant les doigts interdigités atténue en effet la résistance de l’électrolyte, contribution importante de la résistance série équivalente (ESR, *Equivalent Series Resistance*) [20, 21].

Tous ces paramètres permettent de diminuer la résistance R de la cellule et, par conséquent, de réduire le temps nécessaire à l’accumulation de l’énergie stockée. Cependant, bien que ces éléments améliorent indéniablement la puissance du micro-dispositif, **cela ne permet pas d’expliquer “l’ultra-puissance” de certains micro-supercondensateurs**. Un tel comportement a en effet été constaté sur de nombreux micro-supercondensateurs quels que soient la configuration géométrique et le matériau d’électrode utilisés (du carbone nanoporeux [38-41] et nitrures métalliques [42] au silicium [43]).

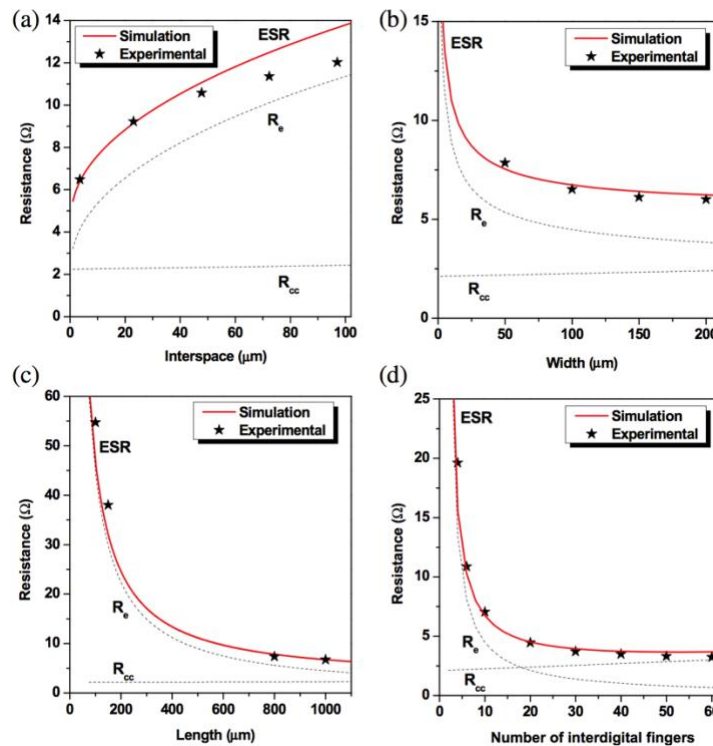


Figure 19 : Évolution théorique et expérimentale de la résistance de l’électrolyte R_e , de la résistance du collecteur de courant R_{cc} et de l’ESR en fonction a) de l’interespace i , b) de la largeur w , c) de la longueur L , et d) du nombre de doigts N d’un micro-supercondensateur interdigité.

2.2. Réflexion sur l'origine de l'ultra-puissance

Ce n'est que récemment que nous avons amené des éléments de réflexion [10]. L'aptitude à maintenir un comportement capacitif à des fréquences élevées, représentée par une phase φ de l'impédance complexe $Z(\omega)$ proche de 90° dans le plan de Bode, dépend de la constante de temps $\tau = RC$ où R représente la résistance de la cellule et C sa capacité (Figure 20a). De même, les équations régissant les courbes de voltampérométrie cyclique des supercondensateurs indiquent que la vitesse de balayage maximale v_{max} pour maintenir la forme rectangulaire caractéristique des systèmes capacitifs dépend également de la constante de temps τ (Figure 20b) [44]. Plus cette constante de temps est faible, meilleure est la puissance du micro-supercondensateur. Par conséquent, la fréquence et la vitesse de balayage en tension maximales, ω_{max} et v_{max} , indicateurs de la puissance du micro-dispositif, ne dépendent pas uniquement de la résistance R mais également de la capacité C . Or, comme nous venons de le voir, les capacités spécifiques actuelles des micro-supercondensateurs en couches minces ne rivalisent pas avec celles des électrodes des supercondensateurs macroscopiques. Leurs capacités C (et par conséquent leurs constantes de temps τ) sont typiquement 3 ordres de grandeur inférieures à celles rapportées pour des électrodes macroscopiques ($\tau \sim 1$ s). Avec des constantes de temps inférieures à la milliseconde [45], certains micro-supercondensateurs démontrent une ultra-puissance en raison de la très faible quantité d'énergie stockée à délivrer. Les remarquables caractéristiques de puissance de ces micro-supercondensateurs en couches minces sont ainsi plutôt **révélatrices de leurs médiocres performances énergétiques**.

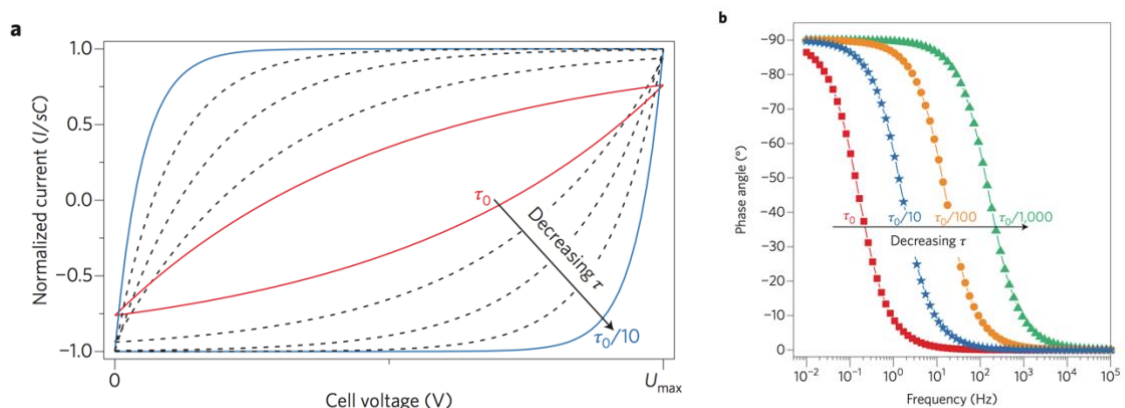


Figure 20 : Influence de la constante de temps τ sur les caractéristiques de puissance des micro-supercondensateurs. a) Simulations de voltampérogrammes cycliques (CVs) normalisés en fonction de la tension de cellule. (I est le courant, s la vitesse de balayage, C la capacité, U_{max} la tension maximale). Tous les CVs sont donnés pour une même vitesse de balayage s . b) Simulation de la phase φ de l'impédance complexe en fonction de la fréquence de sollicitation pour différentes constantes de temps τ .

Ces dispositifs ne peuvent pas être utilisés comme pour les micro-batteries pour des applications nécessitant un stockage substantiel de l'énergie, mais leurs grandes puissances étendent leurs domaines d'application dans l'industrie électronique, par exemple le remplacement des condensateurs électrolytiques pour le filtrage de fréquence des convertisseurs AC-DC [46-49].

Afin de correctement interpréter les performances d'un micro-supercondensateur, il est donc essentiel de **toujours** associer les caractéristiques de puissance à la valeur de la constante de temps τ et de la capacité C . Par ailleurs, en l'absence d'approches normalisées, les paramètres clés à indiquer pour une comparaison pertinente de différents micro-supercondensateurs énergétiques sont :

- la configuration de la cellule (planaire ou empilée) et la surface de chaque électrode, permettant de déterminer l'interespace pour une géométrie interdigitée et la surface totale du dispositif ;
- l'épaisseur de chaque couche (substrat, collecteur de courant, électrolyte, matériau d'électrode) et la possibilité ou non d'accroître l'épaisseur de l'électrode ;
- l'expression des propriétés normalisées par rapport à la surface d'empreinte du micro-supercondensateur.

S'ils font l'objet d'un nombre croissant de travaux, les micro-supercondensateurs n'ont donc pas encore trouvé d'applications concrètes. En effet, leur faible densité d'énergie surfacique ne leur permet pas aujourd'hui d'alimenter durablement des capteurs ou tout autre composant électronique. Une franche rupture technologique est primordiale pour obtenir des électrodes capables de stocker considérablement plus d'énergie. Afin d'accroître leurs performances énergétiques pour une empreinte surfacique limitée dans le circuit électronique, l'électrode du micro-supercondensateur doit contenir une quantité excessivement plus importante de matériau actif par unité de surface.

Pour cela, une structuration de l'électrode s'impose. L'utilisation des micro- ou nano-structures, organisées ou non, permet de développer une surface spécifique importante tout en gardant l'empreinte surfacique initiale. Sur ces supports tridimensionnels, toute l'astuce consiste ici à déposer de façon plus ou moins conforme le matériau pseudocapacitif (typiquement RuO_2) constituant la matière active. Il convient aussi de maîtriser dans ce cas l'épaisseur du matériau déposé afin de ne pas complètement obstruer l'accès de la micro-/nanostructure à l'électrolyte. Une optimisation conjointe des dimensions du squelette 3D et de l'épaisseur de matériaux apparaît donc nécessaire.

Afin de mesurer l'augmentation de la surface développée par la structuration du collecteur de courant, nous définirons par la suite le facteur de forme k comme le rapport de la surface électrochimiquement active (déterminée par voltampérométrie cyclique) sur la surface d'empreinte. Ce facteur de forme k permet d'augmenter l'énergie E (en J/cm^2) suivant l'équation :

$$E = \frac{1}{2} k C_{2D} U^2 \quad (2)$$

où C_{2D} est la capacité (en F/cm^2) du micro-supercondensateur en couche mince et U sa tension (en V). Différentes voies ont ainsi été explorées pour créer des structures 3D.

1. Structures 3D investiguées

1.1. Rugosification de surface

Afin d'augmenter la surface et la capacité spécifique du matériau actif, un moyen consiste à augmenter la surface électrochimiquement active d'un collecteur de courant en

or par un traitement adapté. Une procédure de rugosification électrochimique a été ainsi mise en place afin de modifier la surface de l'or (thèse de Ty Mai Dinh [23]). La capacité spécifique de micro-supercondensateurs RuO_2 a pu ainsi être augmentée d'un facteur 5

1.2. Nanofils, Nanotrons et Nanoarbres

Dans le cadre du stage de master d'Erwan Bertin (2011) [50, 51], nous avons synthétisé et étudié les propriétés d'auto-assemblage des **membranes d'alumine poreuse** (ou AAO pour *Anodic Aluminium Oxide*) obtenues par oxydation électrochimique de l'aluminium dans un acide. Le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes opposés : l'élaboration de l'oxyde Al_2O_3 sous l'action du courant électrique et la dissolution chimique de la couche. Il en résulte un réseau régulier de pores ouverts pouvant être utilisé comme matrice guide pour la croissance confinée de nanofils. L'objectif était de se servir de l'alumine poreuse comme un moule pour déposer le collecteur de courant (nanofils de platine Pt) ou directement la matière active (nanofils d'oxyde de ruthénium RuO_2).

Le stage s'est déroulé en plusieurs volets : optimisation des paramètres d'anodisation (substrats, temps et nombre d'anodisation, durée et température de recuit, dissolution et ouverture des pores...), anodisation sur les doigts interdigités et dépôt de nanostructures de platine (nanofils avec un diamètre de l'ordre de 40 et 50 nm pour une longueur comprise entre 200 et 400 nm) à travers les membranes réalisées (Figure 21).

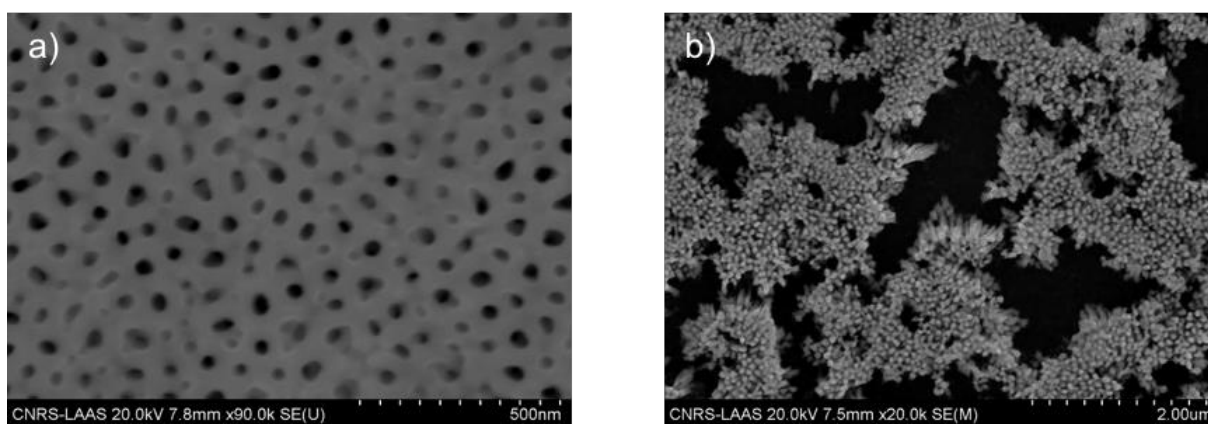


Figure 21 : a) Membrane d'alumine poreuse et b) nanofils de platine déposés électrochimiquement après dissolution de la membrane.

Nous avons poursuivi le travail sur les nanostructures en 2017 dans le cadre du sujet de master de Lotfi Benali Karroubi [52, 53]. L'objectif de ce stage a été de réaliser des électrodes de micro-supercondensateurs en déposant, par voie électrochimique, de l'oxyde de ruthénium hydraté sur différentes nanostructures de silicium fortement dopé (**nanofils, nanotrons et nanoarbres de Si**) obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) au CEA Grenoble (Figure 22).

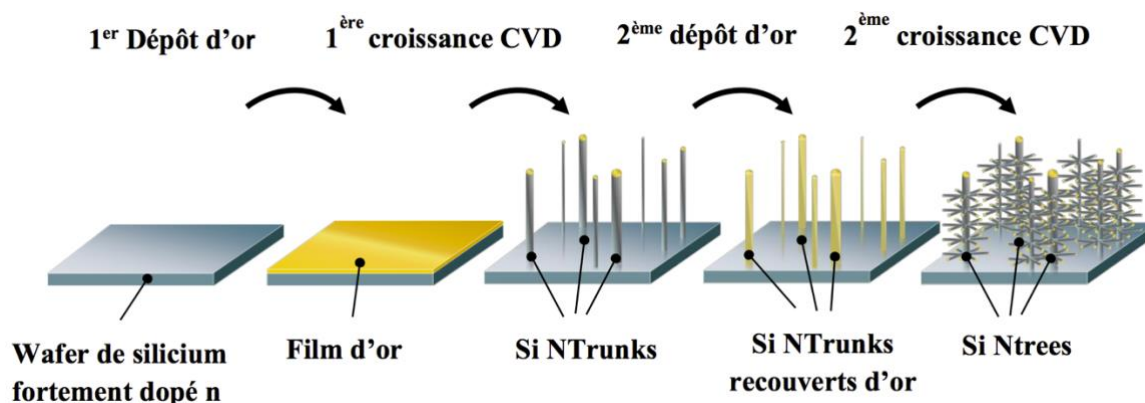


Figure 22 : Étapes de croissance de nano-arbres de Si par CVD.

L'intérêt principal réside dans le fait que les électrodes de silicium, matériau classiquement utilisé dans l'industrie de la micro-électronique, pourraient permettre d'intégrer directement le stockage électrochimique de l'énergie au sein des composants, rendant plus efficace la distribution d'énergie au sein de ces derniers. Le nombre de cycles de dépôt électrolytique d'oxyde de ruthénium et l'influence du type de nanostructure sur les propriétés électrochimiques de l'électrode ont été étudiés. Des capacités atteignant 137 mF/cm^2 ont pu être obtenues avec des nano-troncs de silicium. Un fort courant de fuite est cependant observé en raison de l'oxydation des structures de silicium lors du dépôt en milieu aqueux de l'oxyde de ruthénium (bain de 5mM de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + $0,1 \text{ M}$ KCl dans $0,01 \text{ M}$ HCl). Des améliorations futures sont donc à prévoir en investiguant le dépôt électrolytique de l'oxyde de ruthénium en milieu organique et/ou liquide ionique.

1.3. Dépôt GLAD

Une voie originale a également été débutée pour jouer sur la structure et l'architecture des couches minces : la technique GLAD (*GLancing Angle Deposition*). Cette approche consiste à déposer le matériau sous incidence oblique sur un substrat fixe ou animé d'un

mouvement de rotation. Par un phénomène d'ombrage se produisant à l'échelle atomique, un contrôle précis de la structure des films est obtenu à des dimensions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Des architectures relativement complexes (zigzags, bâtonnets, spirales...) peuvent alors être produites avec une variété de matériaux. Ces travaux ont fait l'objet du début de thèse d'Anaïs Ferris, en co-tutelle entre le LAAS-CNRS et l'INRS (Canada). Nous avons optimisé les paramètres pertinents du procédé GLAD sur de l'Au et du Pt (variation de l'angle du flux incident, vitesse du dépôt et rotation du substrat) avant de déposer et caractériser l'oxyde de ruthénium sur les substrats texturés. De très belles structures ont été obtenues (Figure 23), malheureusement le facteur de forme reste encore limité à des valeurs inférieures à 10.

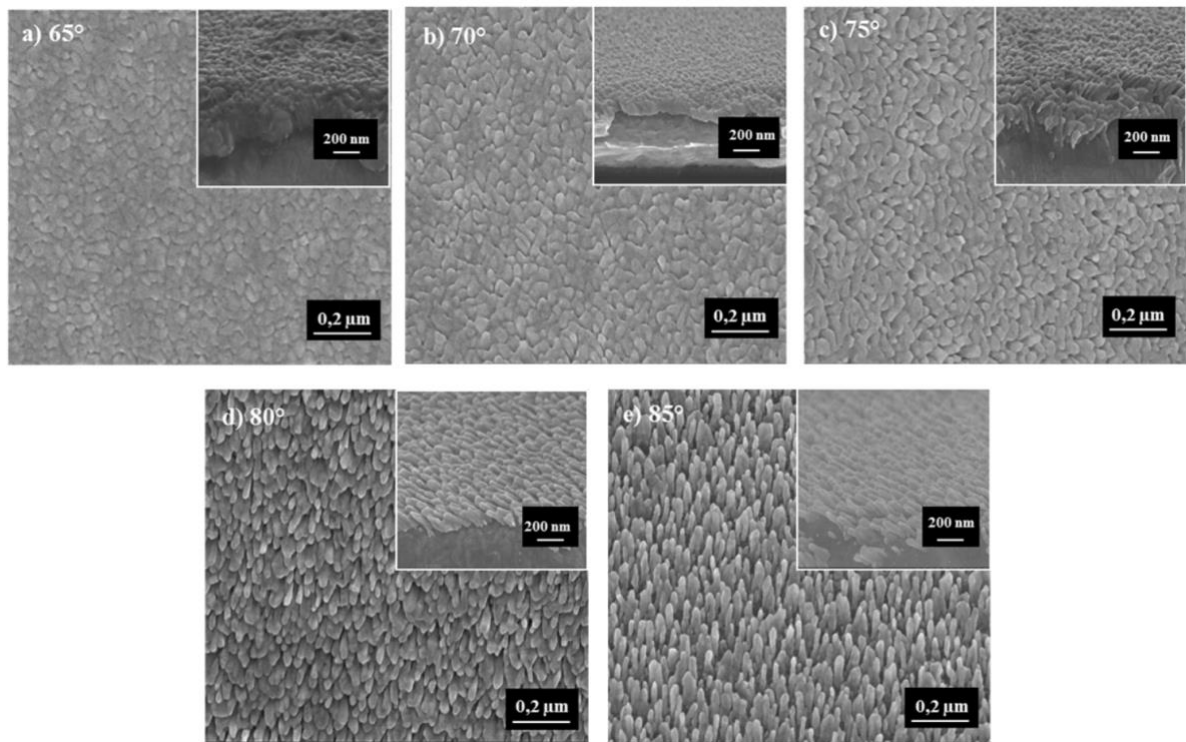


Figure 23 : : Images MEB de l'évolution de la morphologie de la structure d'or en fonction de l'angle du flux incident.

2. Nanomurs de Carbone

Le dépôt d'oxyde de ruthénium sur des nanomurs de carbone (*Carbon Nanowalls*, CNWs) constitue de loin la **première rupture** de mon bilan en matière d'énergie surfacique. Les nanomurs de carbone sont des matériaux nanostructurés, constitués verticalement d'une superposition de plusieurs feuilles de graphène (Figure 24a). Ils possèdent une grande surface accessible (de 100 à 1500 m²/g), une bonne conductivité électronique (40-60 S/cm),

une bonne tenue mécanique et une excellente stabilité chimique. Ces matériaux ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence à l'Institut National du Laser, Plasma et Physique de Radiation (NILPRP), Bucarest (Roumanie) dans le cadre du post-doctorat d'Amine Achour au LAAS-CNRS en 2013 [54].

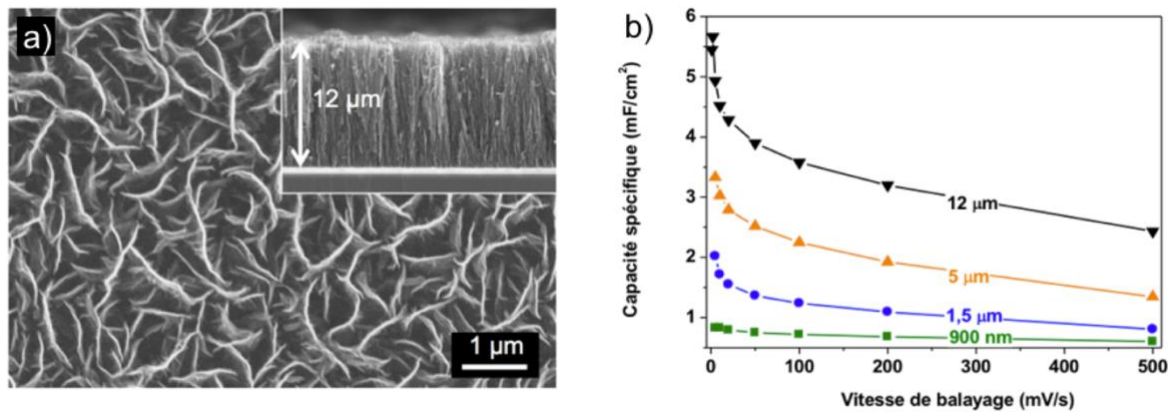


Figure 24 : a) Morphologie / vue en coupe d'un dépôt de nanomurs de carbone. b) Évolution de la capacité spécifique de nanomurs de carbone de différentes épaisseurs en fonction de la vitesse de balayage.

Une série de nanomurs de carbone CNWs déposés sur des plaquettes 4 pouces de silicium a été réalisée en variant le temps de dépôt. La Figure 24b représente l'évolution de la capacité spécifique des dépôts de nanomurs de carbone en fonction de la vitesse de balayage. Une bonne capacité de 5,7 mF/cm² a été obtenue pour le dépôt CNW le plus épais (12 μm).

L'oxyde de ruthénium hydraté a par la suite été électrodéposé par voltampérométrie cyclique sur ces nanomurs de carbone. L'oxyde de ruthénium se dépose sur les nanomurs et commence à s'agglomérer empêchant, après un certain nombre de cycles, la pénétration en profondeur de la solution de dépôt électrolytique RuCl₃. Avec 250 cycles, le dépôt s'arrête à une profondeur de 6-7 μm (Figure 25) et commence à se déposer en surface.

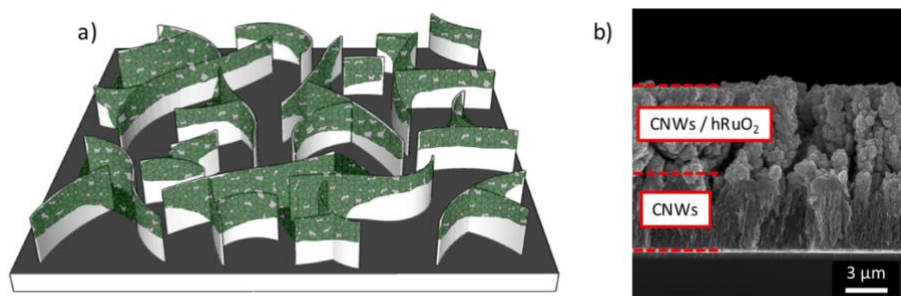


Figure 25 : Représentation schématique a) et vue en tranche b) de dépôts d'oxyde de ruthénium (en vert) sur des nanomurs de carbone de 12 μm d'épaisseur.

Les performances électrochimiques de ces électrodes CNWs /hRuO₂ ont donné des résultats surprenants. Alors que l'oxyde de ruthénium hydraté déposé sur l'or possède une capacité spécifique d'une dizaine de mF/cm², une capacité faradaïque de 1094 mF/cm² (à 2 mV/s en milieu H₂SO₄ 0,5 M désaéré) a été obtenue pour le même matériau déposé sur les CNWs (Figure 26).

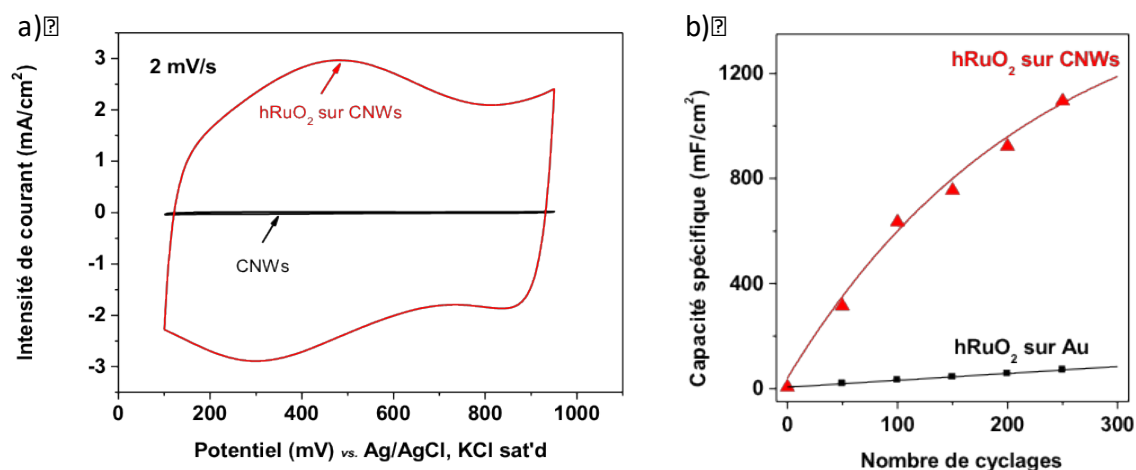


Figure 26 : a) Voltampérogrammes cycliques des nanotubes de carbone avant (en noir) et après (en rouge) dépôt d'oxyde de ruthénium hydraté (250 cycles). b) Évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles de dépôt.

Avec des capacités dépassant les 1000 mF/cm², ces électrodes constituent une réelle rupture technologique (Figure 27) validant les bénéfices de l'approche tridimensionnelle.

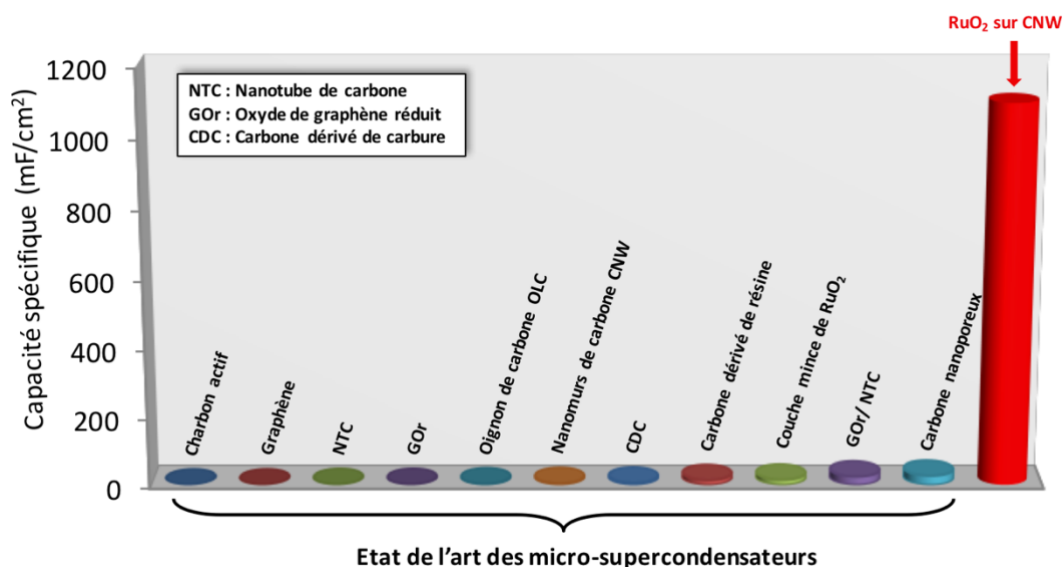


Figure 27 : Comparaison de la capacité spécifique du RuO₂/CNW avec celle des électrodes des micro-supercondensateurs rapportées dans la littérature.

Ces électrodes ont par la suite été utilisées pour réaliser un prototype de micro-supercondensateur tout solide en configuration empilée à base d'alcool polyvinylique (*polyvinyl alcohol*, PVA) dopé à l'acide phosphorique H_3PO_4 et l'acide silicotungstique $H_4[W_{12}SiO_{40}]$. Cet électrolyte présente en effet de très bonnes propriétés largement décrites dans la littérature [55]. Le composant a été abondamment testé et a tenu toutes ses promesses : forte puissance, longue durée de vie, faible auto-décharge. Mais surtout, pour la première fois, l'énergie spécifique pouvant être stockée (176 mJ/cm^2 pour le dispositif) est proche de celle des micro-batteries Li-ions actuelles. Ce micro-supercondensateur possède ainsi une très forte densité d'énergie tout en maintenant les caractéristiques propres des supercondensateurs, à savoir une longue durée de vie et une forte puissance.

3. Or poreux

Fort de ces résultats, nous avons investigué d'autres structures tridimensionnelles afin d'accroître davantage la surface du matériau pseudocapactif en contact avec l'électrolyte. Dans le cadre de la co-tutelle de thèse d'Anaïs Ferris [56], nous avons réalisé par voie électrochimique un matériau d'électrode possédant une capacité surfacique surpassant tous les systèmes proposés jusqu'à présent. L'électrode est constituée d'une structure en or extrêmement poreuse, synthétisée par un procédé électrochimique original : la structuration dynamique par bulles d'hydrogène (DHBT pour "*Dynamic Hydrogen Bubbles Template*"). Cette technique permet la fabrication d'une structure en or en trois dimensions – le collecteur de courant – par le biais d'un dépôt d'or réalisé simultanément avec un bullage d'hydrogène (Figure 28). L'image MEB indique clairement différents niveaux de porosité.

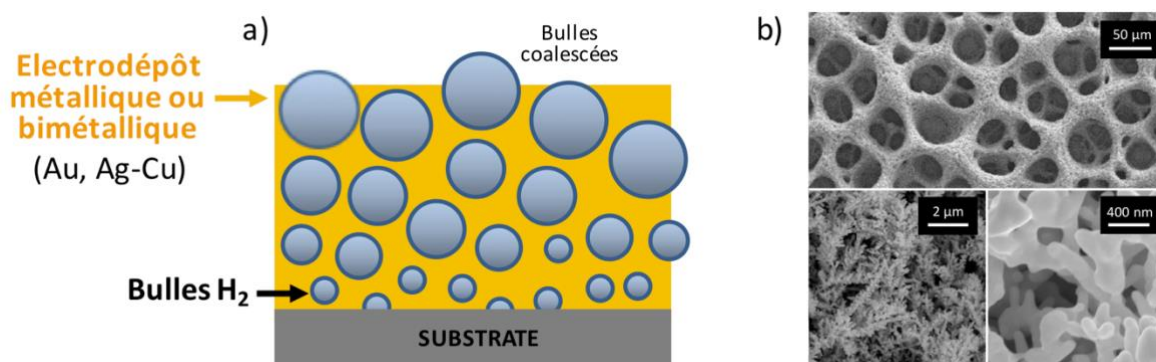


Figure 28 : a) Représentation schématique du dépôt par le modèle de structuration dynamique par bulles d'hydrogène. b) Image MEB d'une couche d'or poreuse déposée à 1,5 V vs. ECS pendant 20 min.

À des surtensions cathodiques élevées, la génération de bulles d'hydrogène provoquée par la réduction des protons présents en solution ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) perturbe le dépôt électrolytique de l'or ($\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$) créant une structure métallique poreuse de très grande surface spécifique. Des facteurs de forme extrêmement élevés, allant de 218 à 1460 (pour des épaisseurs allant de 29 à 162 μm), ont pu être obtenus en ajustant les paramètres du dépôt électrochimique (potentiel appliqué et temps de dépôt). Il est par ailleurs important de souligner que ces structures sont d'une extrême robustesse.

De la même manière que le dépôt métallique par DHBT, le co-dépôt par DHBT utilise le modèle de croissance métallique autour des bulles d'hydrogène, mais dans ce cas le substrat est immergé dans un bain contenant deux sels métalliques dissouts (HAuCl_4 et CuSO_4). Lors de la croissance, un alliage (AuCu) poreux se crée sur le substrat, et une structure bimétallique en nid d'abeille est obtenue à l'issue du dépôt. Le Cu est par la suite électrochimiquement dissout pour donner un collecteur de courant composé uniquement d'or. L'intérêt de cette dissolution est d'ajouter un niveau supplémentaire de porosité (porosité issue du bullage d'hydrogène et porosité issue de la dissolution du Cu). En ajustant les paramètres expérimentaux, des facteurs de forme allant de 390 à 2430, pour des épaisseurs allant de 33 à 190 μm , ont pu être obtenus par co-dépôt DHBT.

L'oxyde de ruthénium a par la suite été déposé sur ces structures poreuses. Une couche épaisse recouvre la surface de l'échantillon et pénètre la quasi-totalité de l'épaisseur de l'or poreux (Figure 29a). La capacité spécifique de RuO_2 atteint **3473 mF/cm^2** sur de l'or synthétisé par DHBT (Figure 29b) [57] et près de **6 F/cm^2** sur de l'or issu d'un co-dépôt par DHBT [56] – valeurs jamais atteintes pour des électrodes de micro-supercondensateur.

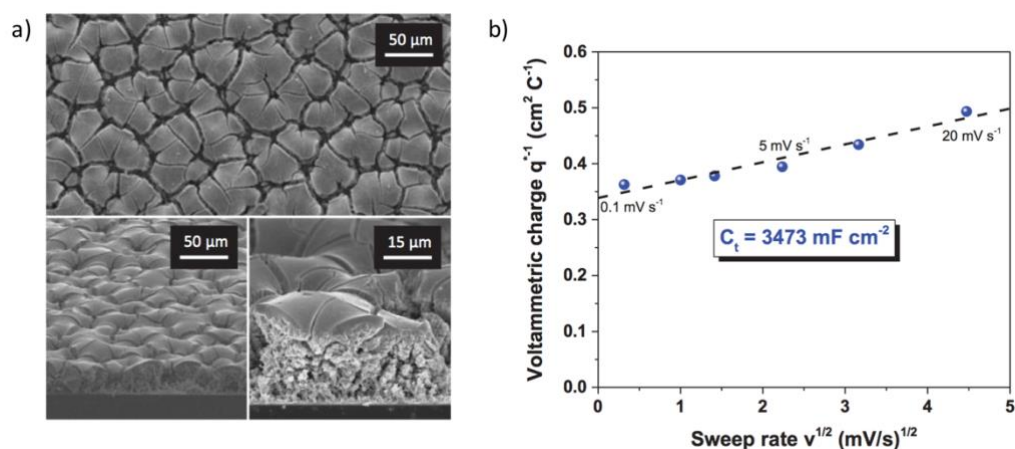


Figure 29 : a) Morphologie du dépôt d'oxyde de ruthénium (300 cycles de dépôt) sur le collecteur de courant d'or poreux. b) Caractérisation électrochimique du matériau (évolution de la charge q en fonction de la vitesse de balayage v).

Ces électrodes avec des capacités spécifiques remarquables ont été utilisées pour réaliser différents dispositifs, empilés et planaires (Figure 30). Ces micro-supercondensateurs possèdent des bonnes propriétés de cyclage, courant de fuite, puissance spécifique, et une densité d'énergie par unité de surface atteignant 454 mJ/cm^2 , soit une valeur comparable à certaines micro-batteries.

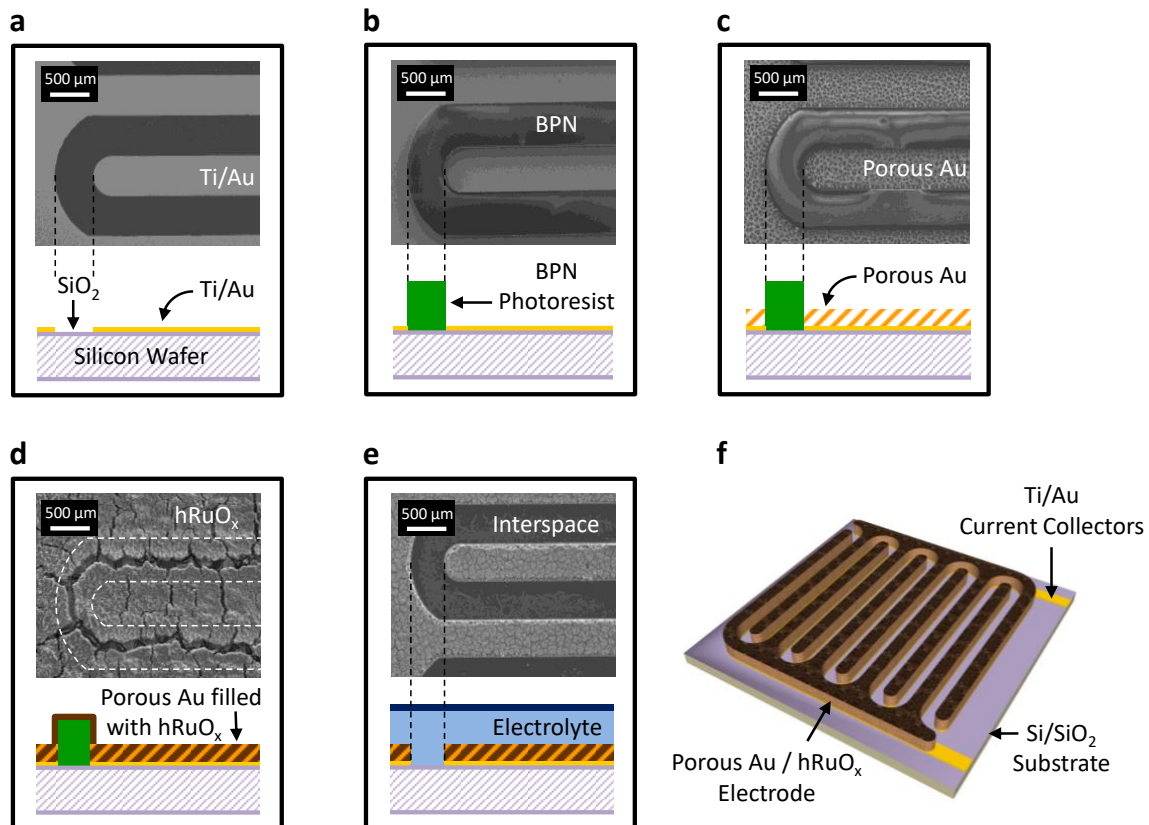


Figure 30 : Représentation schématique des étapes d'intégration d'électrodes 3D RuO_2 / Au poreux au sein d'un dispositif planaire en configuration interdigitée.

La preuve de concept de l'approche tridimensionnelle a été apportée avec des collecteurs de courant en or (pour faciliter les caractérisations) mais peut bien sûr être étendue à d'autres métaux ou alliages métalliques voire directement le dépôt DHBT de ruthénium. L'association "durée de vie – énergie – puissance" de ces composants 3D contribuera de manière significative au développement des systèmes embarqués autonomes et intelligents.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Alors que les progrès technologiques ont permis au fil des années de réduire la taille et la consommation des composants électroniques, les dispositifs de stockage de l'énergie électrique n'ont pas suivi cette tendance à la miniaturisation et n'ont que très peu gagné en efficacité. En dépit de leur faible densité énergétique, les micro-supercondensateurs possèdent de nombreux avantages sur les micro-batteries. Leur développement n'est encore cependant qu'au stade de la recherche universitaire et de nombreux défis restent à surmonter pour obtenir des composants performants dédiés aux systèmes embarqués tels que les réseaux de capteurs autonomes communicants, l'électronique nomade ou les objets connectés.

Le stockage de l'énergie sur puce, initié en 2008, constitue une thématique nouvelle au laboratoire. De plus, en ce qui concerne spécifiquement les supercondensateurs, leur intégration sur puce n'avait pas encore été traitée dans le paysage scientifique national et international. Cette thématique s'est appuyée sur des collaborations étroites avec des spécialistes des matériaux et en électrochimie.

De nombreux matériaux d'électrodes déposés en couches minces dans des micro-dispositifs *via* différentes filières technologiques ont été évalués et ont permis une nette amélioration de la quantité d'énergie pouvant être stockée sur une surface donnée. Nous disposons à présent de plusieurs filières répondant à diverses performances (énergie, puissance, nombre de cycles, tension, taille, température, etc.) donc un mode de stockage de l'énergie modulable, *i.e.* en fonction de l'application, peut être proposé.

Des progrès doivent cependant être encore réalisés sur les protocoles de micro- et nano-fabrication et sur de nouveaux types d'électrodes pouvant stocker plus d'énergie par unité de surface. Tout comme les micro-batteries, l'utilisation d'électrodes tridimensionnelles pour les micro-supercondensateurs est l'une des voies les plus prometteuses. Nous avons ainsi pu obtenir des **micro-supercondensateurs définissant l'état de l'art en matière de résolution, de puissance et d'énergie surfacique** avec des composants rivalisant avec les micro-batteries.

Le succès de cette solution dépendra de l'intégration et de la faisabilité de fabrication de matériaux d'électrode tridimensionnels sur des substrats de petites dimensions *via* des procédés de micro-fabrication compatibles avec la technologie silicium.

L'intégration des éléments de stockage au sein d'un système a pour objectif global d'aller vers l'autonomie énergétique totale de microsystemes et vers l'élimination des batteries, pour des applications requérant une durée de vie illimitée. L'application la plus logique et immédiate pour cette intégration est le nœud de capteur autonome. Dans ce système, les différents éléments sont le récupérateur d'énergie environnante, le circuit de gestion de l'énergie, le module de transmission RF et le capteur. Le stockage doit être alors défini lors de la conception du circuit de gestion de l'énergie pour répondre à un cahier des charges spécifique où sont précisés : les conditions environnementales (basses ou hautes températures), le volume alloué, la durée de vie... Il est nécessaire, dans la perspective d'intégration, de proposer des solutions technologiques pouvant être compatibles avec les modes de réalisation des autres éléments du circuit. Une réalisation technologique monolithique pourrait être en effet envisagée où la puce du stockage contiendrait une partie de l'électronique et/ou la partie capteurs. Cet axe devra se faire conjointement aux développements sur les microsystemes de récupération d'énergie qui se poursuivent au sein du LAAS ou par des partenariats.

Dans une perspective système, les éléments de stockage doivent être dans tous les cas associés à une électronique gérant les niveaux de charge. C'est donc l'intégration première qui s'impose à nous. Si les niveaux de tensions requis pour le fonctionnement du système excèdent les tensions maximales des supercondensateurs, une mise en série est nécessaire. Il est alors impératif d'introduire un circuit d'équilibrage (de charges ou de tensions). Pour aller plus loin, il est également envisagé de démontrer le concept de stockage adaptatif ou "intelligent". La capacité de stockage s'adapterait au niveau d'énergie disponible (récupérée) et aux besoins de la charge. Pour ce faire, une mise en série/parallèle de supercondensateurs par le biais d'interrupteurs doit être implémentée. Ce genre d'approche a été proposé pour des supercondensateurs discrets au LAAS [58]. L'enjeu sera ici de démontrer le concept sur puce avec des micro-supercondensateurs.

Comme nous l'avons vu dans ce manuscrit, quel que soit le micro-dispositif considéré pour le stockage de l'énergie électrique, une grandeur prend une importance toute particulière : la surface projetée ("footprint area" en anglais). En effet, l'intégration d'un micro-supercondensateur, d'une micro-batterie ou d'un micro-dispositif hybride (associant une électrode capacitive et une électrode faradique) aux micro-systèmes électroniques demande une certaine compatibilité de forme avec ceux-ci, c'est-à-dire une surface la plus proche possible de celle du composant alimenté ou celle dédiée à son intégration. Cette surface projetée devient une grandeur critique alors que le poids et le volume du système (en particulier son épaisseur) ont souvent une moindre importance. En conséquence, on s'intéressera à l'énergie et à la puissance surfacique (J/cm^2 et W/cm^2) du système, l'objectif étant d'augmenter de manière concomitante l'énergie et la puissance.

Afin de réduire les distances de diffusion (pour augmenter la puissance du dispositif) et augmenter la quantité de matériau actif par unité de surface (pour augmenter l'énergie spécifique), une approche tridimensionnelle consistant à déposer le matériau actif sur des collecteurs de courant à fort rapport de forme est à mon sens la voie la plus prometteuse. Cette approche est similaire pour les micro-batteries et pour les micro-supercondensateurs. Mes perspectives de recherche reposent ainsi sur ces 2 axes principaux : le développement des micro-batteries 3D et la poursuite de mes activités de recherche sur les micro-supercondensateurs 3D. Ce dernier volet sera financé par mon projet ERC démarrant le 1^{er} avril 2018.

1. Micro-batteries 3D

Pour diminuer les distances de diffusion de l'ion Li^+ , la plupart des travaux ont porté depuis 25 ans sur des systèmes "plats" présentant une configuration 2D (Figure 31). Ces micro-batteries 2D s'appuient sur les techniques de couches minces. Sur la surface plane des collecteurs de courant sont déposées de fines couches de matériau actif et la distance inter-électrode est minimisée. Généralement obtenues par dépôt PVD, ces couches ont des épaisseurs comprises entre 0,1 et quelques microns. L'avantage de cette minceur est que le transport de matière au sein des électrodes et de l'électrolyte est largement facilité. Les

accumulateurs ainsi conçus utilisent pour la plupart des technologies Li-ion (réaction d'insertion et d'alliage). L'implémentation en couche mince apporte alors un autre avantage : elle permet de diminuer les contraintes mécaniques dues à la formation de l'alliage entre lithium et matériau actif.

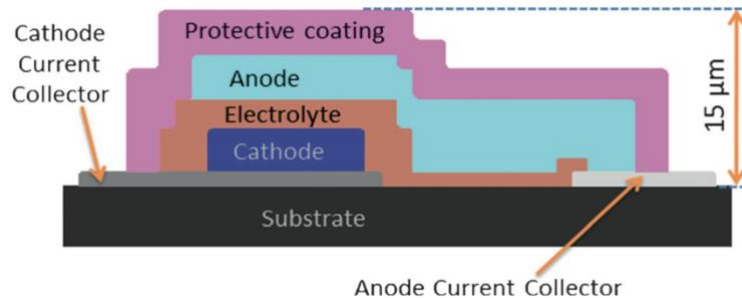


Figure 31 : Représentation schématique de la configuration d'une micro-batterie 2D conventionnelle.

En fait, lors de la conception d'une micro-batterie 2D, il existe toujours un compromis entre puissance et capacité d'une électrode. Une couche très mince présente de bonnes performances en matière de puissance et régime de décharge mais sa capacité est limitée par la faible quantité de matériau actif. À l'inverse, si on augmente l'épaisseur de la couche, la capacité augmente mais les performances en puissance s'effondrent. Pour améliorer cette technologie, il est nécessaire de développer des électrodes à la fois puissantes et énergétiques.

Actuellement, les micro-batteries 2D conventionnelles sont capables de délivrer une densité d'énergie allant de 1 à 2 J/cm² [59], soit inférieure à l'énergie nécessaire pour alimenter un capteur autonome, un MEMS ou une puce RFID (typiquement 100 à 200 J/cm²).

L'énergie surfacique E (en mJ/cm²) d'une micro-batterie peut être exprimée de la façon suivante :

$$E = k \times U \times Q / 3600 \quad (3)$$

où k est le facteur de forme, U est la tension (en V) et Q la capacité surfacique (en mAh/cm²). Ainsi, tout comme les micro-supercondensateurs, l'augmentation de l'énergie surfacique passe par un accroissement du facteur de forme k , c'est-à-dire du rapport de la surface active sur la surface d'empreinte géométrique (de l'ordre du mm²). À partir de ce constat, le passage d'une topologie plane (2D) à une topologie tridimensionnelle (3D) a été proposé

afin d'obtenir un gain de surface spécifique de matériau actif sur une empreinte géométrique déterminée tout en préservant la puissance du micro-dispositif.

1.1. Configuration 3D

Le concept de micro-batterie 3D, consistant à élaborer des électrodes tridimensionnelles de très grande surface spécifique, fait aujourd'hui l'objet d'une très riche littérature [60-68]. L'intérêt de cette micro ou nano-structuration est que le matériau actif se trouve toujours en couche mince, mais en quantité plus importante puisque la surface de l'électrode est augmentée. Cette approche propose d'importants défis scientifiques et techniques comme la réalisation de collecteurs de courant ou d'électrodes structurés, le dépôt conforme de matériaux actifs sur ces nanostructures, l'ajout d'électrolyte, les contacts électriques et parfois la préparation simultanée de l'anode et de la cathode.

Je souhaiterais ainsi développer, dans les années à venir, cette approche tridimensionnelle en m'appuyant sur les très bons résultats déjà obtenus avec nos micro-supercondensateurs 3D. **Mon objectif est d'utiliser les structures métalliques tridimensionnelles élaborées par DHBT ou co-dépôt DHBT (cf. Chapitre IV) avec des facteurs de forme $k > 1000$, pour déposer de manière conforme par ALD une fine couche de matériau de batterie.** Je compte pour cela m'appuyer sur des collaborations nationales (C. Lethien, IEMN et T. Brousse, IMN) et internationale (R. Hahn, IZM Fraunhofer) pour le dépôt des matériaux d'électrode.

1.2. Matériau d'électrode

À l'heure actuelle, le marché du stockage d'énergie de l'électronique portable est de loin dominé par les micro-batteries Li et Li-ion [69]. L'élément lithium possède en effet des propriétés uniques le rendant imbattable pour le stockage et le transport des charges électriques : c'est le plus léger de tous les éléments chimiques solides à température ambiante (densité de 0,53 g/cm³), il possède la capacité théorique la plus élevée (3860 mAh/g) et le plus faible potentiel électrochimique (-3,04 V vs. SHE). Toutes ces caractéristiques combinées font de cette électrode la meilleure en matière de densité d'énergie gravimétrique.

Mais comme mentionné précédemment, cette unité de mesure n'est pas du tout adaptée pour caractériser un stockage d'énergie sur puce. La taille et la compacité étant les premiers critères de sélection, il est impératif de considérer toutes les propriétés normalisées à la

zone d'empreinte sur la puce. Les micro-batteries Li et Li-ion atteignent ainsi leur limite pour les microsystèmes embarqués. Des métaux alternatifs, caractérisés par une énergie gravimétrique inférieure à celle du lithium, possèdent une capacité volumétrique théorique beaucoup plus élevée (Figure 32).

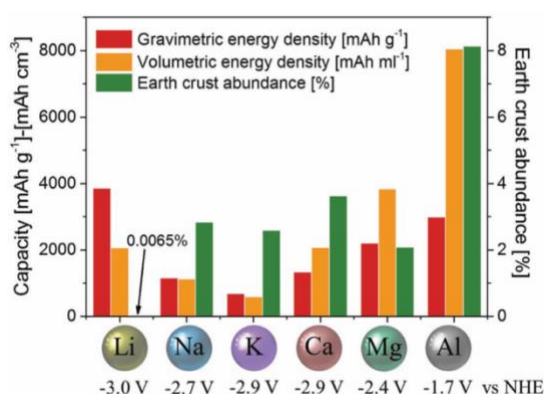


Figure 32 : Comparaison des capacités gravimétriques et volumétrique, du potentiel standard de réduction et de l'abondance dans la croûte terrestre de certains métaux anodiques (d'après [70]).

Dans les prochaines années, mon objectif sera ainsi d'investiguer, en parallèle à mon projet ERC, **différents matériaux d'électrodes possédant des capacités volumétriques supérieures à celles du lithium** dans le contexte bien précis du développement de micro-batteries pour l'électronique embarquée. Je souhaite développer cet axe de recherche en m'appuyant sur des collaborations avec des laboratoires de recherche spécialisés dans les matériaux d'électrode ainsi que sur le recrutement d'un post-doctorant dont la tâche sera uniquement consacrée au développement de ces micro-batteries 3D à forte densité d'énergie surfacique.

2. Micro-supercondensateurs 3D

De nouveaux types d'électrodes, basées sur des architectures tridimensionnelles, ont permis à des micro-supercondensateurs de rivaliser avec les micro-batteries sur le plan des performances énergétiques, tout en maintenant leurs avantages en matière de cyclabilité et de densité de puissance. Ces résultats démontrent de manière indéniable le fort potentiel des micro-supercondensateurs RuO_2 comme composants de stockage pour l'électronique embarquée. Cependant, bien que les capacités spécifiques de ces micro-dispositifs dépassent de 3 ordres de grandeur celles de la plupart des micro-supercondensateurs rapportés dans la littérature, le support poreux est entièrement imprégné par le film épais du matériau pseudocapacitif RuO_2 (Figure 29a et Figure 33a). La synthèse chimique de

couches minces est en effet difficilement contrôlable par voie humide, surtout si l'on souhaite un dépôt conforme sur des structures aussi poreuses. Le matériau actif bloquant une partie significative de la surface du collecteur de courant poreux, une partie importante de l'oxyde de ruthénium n'est donc pas utilisée pour le stockage d'énergie. Par ailleurs, les capacités extraordinaires mesurées s'accompagnent d'une puissance légèrement inférieure à celle des supercondensateurs classiques. Ces micro-supercondensateurs ont également été testés dans un électrolyte H_2SO_4 aqueux, limitant la tension à environ 1 V à cause de la décomposition électrochimique de l'eau à des tensions plus élevées.

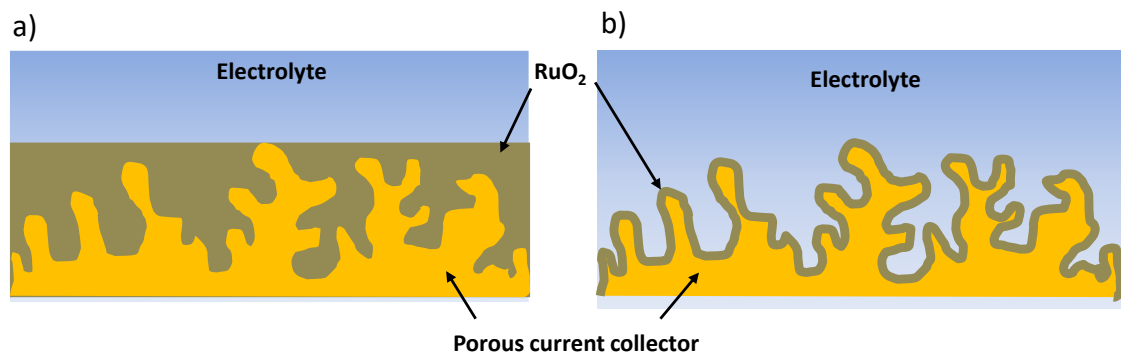


Figure 33 : a) Représentation schématisée d'une couche épaisse de RuO₂ électrodéposée sur un collecteur de courant 3D avec un accès limité aux ions de l'électrolyte et de la quantité de RuO₂ impliquée dans le stockage d'énergie. b) Couche mince de RuO₂ déposée sur un collecteur de courant poreux avec une large surface effective exposée.

Le défi à relever maintenant est d'améliorer la surface effective de l'oxyde de ruthénium afin de surpasser les propriétés des micro-batteries Li. Alors que le lithium est imbattable en matière de densité d'énergie gravimétrique, le ruthénium possède une densité d'énergie volumétrique bien supérieure. Or, comme nous l'avons vu dans ce manuscrit, les performances gravimétriques ne sont pas pertinentes pour caractériser des micro-dispositifs alimentant des microsystemes électroniques embarqués. L'objectif ultime est d'améliorer de manière concomitante l'énergie surfacique et la densité de puissance des micro-supercondenseurs sans sacrifier leur durée de vie. Le verrou technologique est ainsi de déposer de manière conforme une couche très fine de RuO₂ sur des structures à fort rapport de forme. Il convient ainsi de maîtriser l'épaisseur du matériau déposé afin de ne pas complètement "boucher" l'accès de la micro-/nanostructure à l'électrolyte. Une optimisation conjointe des dimensions du squelette 3D et de l'épaisseur du matériau actif apparaît donc nécessaire.

À cet effet, la technique de dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés, plus communément appelée *Atomic Layer Deposition* (ALD), est une technique récente dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ce procédé de dépôt est basé sur l'introduction séquentielle de précurseurs, ce qui permet de fabriquer le matériau monocouche par monocouche et rend la croissance autolimitante et contrôlée par la surface. Cette technique permet donc un contrôle très précis de l'épaisseur du film et permet d'obtenir des revêtements conformes de couches minces sur des substrats complexes (Figure 33b). Cette stratégie assurera une surface exposée incroyablement plus élevée et une utilisation accrue de la matière active, ce qui se traduira par une capacité et une densité d'énergie beaucoup plus élevées pour une surface d'empreinte limitée. Par ailleurs, en plus de faciliter la pénétration de l'électrolyte, les structures 3D poreuses facilitent également le transport des électrons car elles agissent comme des collecteurs de courant, assurant simultanément une faible résistance électrique et donc une forte puissance. Combiné à de nouvelles structures tridimensionnelles extrêmement poreuses, des percées majeures avec des capacités spécifiques atteignant 50 F/cm² (contre actuellement 3 F/cm² [57]) sont attendues, un objectif inimaginable il y a seulement quelques années. Un deuxième objectif audacieux est de faire fonctionner cet oxyde de ruthénium sur une tension de cellule dépassant 1 V, avec un taux négligeable d'auto-décharge et sur une large plage de températures en utilisant un électrolyte sous forme solide à base de liquide ionique protonique.

Dans le cadre de mon projet **ERC 3D-CAP**, je propose une approche pionnière combinant la capacité ultra-élevée d'un oxyde de ruthénium tridimensionnel déposé par ALD avec un électrolyte à base de liquides ioniques protiques sous forme solide. Comme la quantité de stockage d'énergie E est directement proportionnelle à la capacité C et au carré de la tension appliquée V_0 ($E = \frac{1}{2} C \cdot V_0^2$), ce projet devrait donner lieu à une percée avec la réalisation de micro-dispositifs à l'état solide possédant une densité d'énergie inégalée (Figure 34).

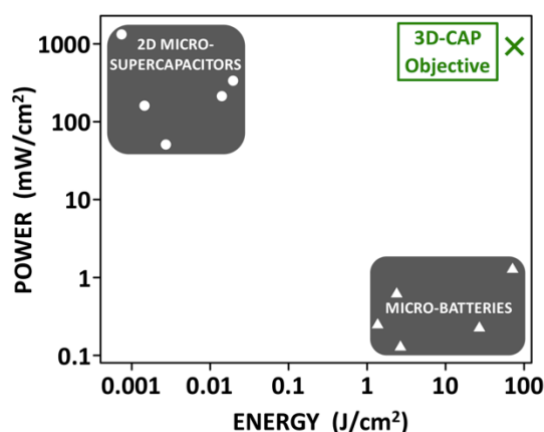


Figure 34 : Objectifs en matière d'énergie et de puissance spécifiques du projet ERC 3D-CAP.

Le projet 3D-CAP est articulé autour de 5 parties détaillées ci-dessous :

2.1. Compréhension du mécanisme de stockage de charge

La compréhension du comportement pseudocapacitif de certains matériaux comme l'oxyde de ruthénium RuO_2 dans un électrolyte modèle sera mise en place en s'appuyant sur la modélisation et la simulation à l'échelle atomique des interactions électrolytes/surfaces. Il s'agira dans un premier temps de définir et de construire des surface modèles de ruthénium à l'aide de calculs DFT (*Density Functional Theory*). Les cas suivants pourront être envisagés : surfaces RuO_2 parfaites (différents clivages, surfaces polaires ou non polaires), défectueuses (lacunes d'oxygène, marches...) ; la teneur potentielle de ces surfaces en groupes OH fera l'objet d'une étude spécifique dans la mesure où il est communément admis qu'un hydroxyde possède des caractéristiques optimales en matière de performance des échanges électrodes/électrolytes. Une deuxième étape consistera dans l'étude fine des interactions entre les espèces électrolytiques, particulièrement les protons, et la surface. Cette étude permettra de déterminer la stœchiométrie et le degré d'hydratation idéaux de l'oxyde de ruthénium $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et permettra un échange crucial pour l'optimisation conjointe des états de surface avec la synthèse d'un électrolyte approprié.

2.2. Fabrication de structures tridimensionnelles

La structuration dynamique par bulles d'hydrogène des collecteurs de courant sera optimisée (composition du bain et techniques électrochimiques) afin d'obtenir un facteur de forme maximisé et une taille des pores optimale pour le dépôt ALD. Cette technique sera

également étendue à différents matériaux métalliques. Le dépôt tridimensionnel par DHBT de ruthénium sera également envisagé.

La lithographie laser basée sur la photo-polymérisation à deux photons sera par la suite utilisée pour construire des structures 3D dans lesquelles le dépôt DHBT s'effectuera (Figure 35). Les canaux créés permettront un accès en profondeur à l'électrolyte. Ces structures 3D serviront pour le dépôt d'oxyde de ruthénium et de matériaux de batterie.

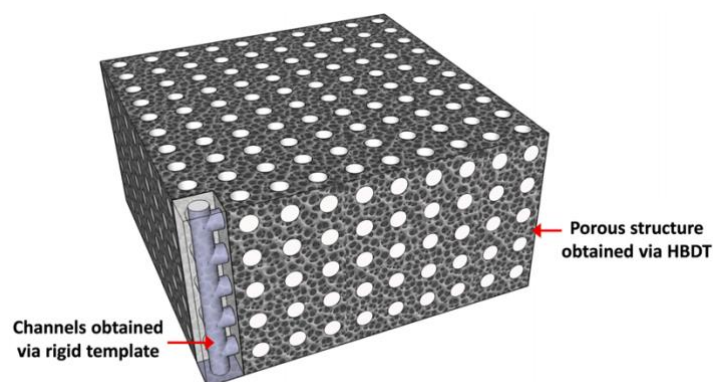


Figure 35 : Représentation schématique d'un collecteur de courant poreux électrodéposé par DHBT à travers un template synthétisé par lithographie 3D laser. Les conduits facilitent l'accès à l'électrolyte à la plus petite porosité.

2.3. Dépôt ALD d'oxyde de ruthénium

Les mécanismes de dépôt ALD du ruthénium métallique, de l'oxyde de ruthénium et **de l'oxyde de ruthénium hydraté** à partir de différents précurseurs chimiques seront étudiés à partir d'une modélisation *ab initio* et de caractérisations *in situ* poussées (spectroscopie infrarouge, ellipsométrie, microbalance à quartz, spectrométrie d'émission optique, XPS, mesures électriques...). Les dépôts réalisés sur substrats plans seront caractérisés électrochimiquement et, pour les dépôts de ruthénium métallique et d'oxyde de ruthénium, oxydés par un protocole électrochimique développé en parallèle. L'épaisseur optimale du dépôt, c'est-à-dire le volume réel d'oxyde de ruthénium impliqué dans le stockage de charge, sera par ailleurs finement déterminé en étudiant de manière très contrôlée différentes épaisseurs ALD.

Ces couches minces seront par la suite déposées par ALD sur les structures poreuses tridimensionnelles en faisant varier différentes épaisseurs. La pénétration des précurseurs ALD au sein d'une structure extrêmement poreuse (avec des facteurs de forme > 1000) est en effet une étape délicate surtout lorsqu'une assistance plasma est utilisée. L'homogénéité

de l'épaisseur et la composition du film, selon la profondeur du dépôt, seront mesurées à partir de coupes FIB, d'XPS et de TEM.

2.4. Développement d'électrolytes solides innovant

Les liquides ioniques (ILs pour *Ionic Liquids*) sont des liquides constitués uniquement de cations et d'anions. Ils sont généralement liquides en dessous de 100°C et possèdent une pression de vapeur saturante très faible. Les liquides ioniques protiques (PILs pour *Protic Ionic Liquids*), formés à partir d'un mélange d'un acide et d'une base de Brönsted, possèdent un proton labile augmentant la conductivité des PILs comparativement aux ILs aprotiques trop visqueux et peu conducteurs. De plus, les liquides ioniques protiques possèdent une plus grande stabilité électrochimique et thermique que le milieu aqueux.

Le travail consistera à synthétiser et étudier différents PILs anhydres. Il s'agira de comprendre notamment comment la différence de pKa entre la base et l'acide ainsi que la structure chimique du PIL influencent ses propriétés et sa réaction (transfert du proton) avec le RuO₂. Des caractérisations physico-chimiques seront réalisées dans le but d'étudier leur comportement électrochimique, plage de potentiel, propriétés thermiques et durée de vie avec différents matériaux d'électrodes (RuO₂, RuO₂ hydraté, C) et comparés avec un liquide ionique aprotique classique. Une série de PILs sera par la suite intégrée dans des micro-supercondensateurs RuO₂ réalisés au LAAS. Les performances de ces composants (gamme de températures, courant de fuite et tension) seront évaluées. Les électrolytes liquides constituent cependant un verrou technologique à la réalisation de micro-supercondensateurs fonctionnels compatibles avec les procédés de micro-fabrication. Il s'agira donc au final de réaliser, à partir de ces PILs, des **ionogels protiques** composés d'une matrice solide dans laquelle sera confiné le PIL.

2.5. Prototypes

Des composants fonctionnels tout solide en configuration planaire et en configuration empilée seront réalisés. Le procédé de micro-fabrication prendra en compte l'encapsulation et sera collectif, c'est-à-dire que de multiples composants seront réalisés simultanément en sein d'une même plaquette. Les micro-dispositifs (micro-supercondensateurs, micro-batteries et micro-dispositifs hybrides) seront déposés sur des substrats Si et également, à plus long terme, sur des substrats flexibles comme le Kapton. Il s'agira enfin de tester ces

micro-dispositifs de stockage de l'énergie électrique dans un environnement système réel, contenant le récupérateur, le capteur et l'électronique associée dans le cas d'un nœud de réseau de capteur autonome.

3. Encadrements

Ce projet de recherche mené principalement au LAAS-CNRS repose sur de nombreuses collaborations internationales et implique de nombreux doctorants et boursiers post-doctoraux tous financés par le projet ERC 3D-CAP.

J'ai l'intention de suivre une formation proposée par la Délégation Régionale du CNRS sur l'encadrement doctoral afin d'accompagner au mieux le parcours des futurs doctorants recrutés dans le cadre de l'ERC sur les plans pédagogique, relationnel et managérial. Il s'agira en outre de mettre en œuvre des outils variés appropriés aux différents temps de la thèse, de l'apprentissage de la recherche à la construction d'un projet professionnel. Je souhaiterais également mettre en place à mi-parcours (18 mois) et de manière informelle une auto-évaluation afin de vérifier si l'étudiant possède les connaissances, les compétences et les aptitudes nécessaires pour entreprendre des travaux de recherche pouvant le mener à l'obtention du diplôme de troisième cycle.

La liste du personnel recruté pour les 5 prochaines années dans le cadre du projet 3D-CAP est détaillée ci-dessous :

- **1 doctorante** (candidate identifiée) sera en charge de la synthèse et l'optimisation des collecteurs de courants tridimensionnels,
- **1 doctorant** en co-tutelle avec l'INRS au Canada (candidat identifié) sera recruté sur l'oxydation électrochimique du ruthénium et le dépôt original de Ru métallique (sans collecteur de courant) nanostructuré par DHBT,
- **1 doctorant** en co-tutelle avec l'UdeM du Canada (candidat non identifié) sera recruté sur l'étude des liquides ioniques protiques gélifiés (ionogels protiques) adapté à l'oxyde de ruthénium hydraté,
- **1 doctorant** (candidat non identifié) sera recruté sur la modélisation DFT du dépôt ALD de précurseurs de Ru ainsi que sur la compréhension du mécanisme de stockage de charge dans les matériaux pseudocapacitifs,

- **1 ingénieur** (1 à 2 ans) sera en charge du dépôt ALD. Ce recrutement est prévu début 2019.
- **1 post-doctorant** (1 an, candidat non identifié) sera en charge du développement de la thématique micro-batteries 3D,
- **1 post-doctorant** (2 à 3 ans) sera en charge de la réalisation de prototypes fonctionnels en configuration planaire et empilée sur substrats souples et Si *via* un procédé collectif de micro-fabrication. Ce recrutement est prévu courant 2019.

En raison du caractère novateur de ce programme de recherche ambitieux du type "*high risk/high gain*", le risque est présent et principalement lié à l'atteinte des objectifs de performance (50 F/cm² sur 2 V, soit 100 J/cm²). Alors que les dispositifs électroniques sont de plus en plus avancés, ils sont encore limités par la puissance et la durée de vie des batteries, qui n'ont pas connu de progrès importants.

Je crois cependant dans la faisabilité de composants rechargeables de stockage d'énergie "*au-delà du Li-ion*" capables de stocker une grande quantité d'énergie, de se charger en quelques secondes et de durer des décennies. Les solutions d'autonomie énergétique basées sur ces composants joueront un rôle décisif pour l'autonomie à long terme de l'électronique embarquée et façonneront de manière significative l'avenir des dispositifs microélectroniques portables et des réseaux de capteurs sans fil dans notre environnement futur quotidien.

Références Bibliographiques

- [1] Thèse de Romain Monthéard, *“Récupération d’énergie aéroacoustique et thermique pour capteurs sans fil embarqué sur avion”* soutenue le 27 novembre 2014 au LAAS-CNRS.
- [2] Y.S. Yoon*, W.I. Cho, J.H. Lim, D.J. Choi, *“Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films”*, Journal of Power Sources, vol. 101, p. 126-129 (2001).
- [3] H.J. In, S. Kumar, Y. Shao-Horn*, G. Barbastathis, *“Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: Electrochemical capacitors with carbon electrodes”*, Applied Physics Letters, vol. 88, 083104 (2006).
- [4] C.C. Ho, D. Steingard, J. Evans, P. Wright, *“Tailoring Electrochemical Capacitor Energy Storage Using Direct Write Dispenser Printing”*, ECS Transactions, vol. 16, p. 35-47 (2008).
- [5] Thèse de Hugo Durou, *“Vers l’autonomie énergétique des réseaux de capteurs embarqués : conception et intégration d’un générateur piézoélectrique et d’un micro-dispositif de stockage capacitif en technologie silicium”* soutenue le 10 décembre 2010 au LAAS-CNRS.
- [6] Thèse de Peihua Huang, *“On-chip micro-supercapacitors based on nano-structured carbon materials”* soutenue le 8 janvier 2013 au LAAS-CNRS.
- [7] D. Pech, M. Brunet*, P.L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, H. Durou, *“Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor”*, Journal of Power Sources, vol. 195, p. 1266-1269 (2010). (> 300 citations)
- [8] D. Pech, M. Brunet*, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, *“Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon”*, Nature Nanotechnology, vol. 5, p. 651-654 (2010). (> 1400 citations)
- [9] D. Pech*, C. Lethien, T. Brousse, *“Nouveaux types d’électrodes pour les microsupercondensateurs”*, Techniques de l'Ingénieur, vol. RE180, p. 1-12 (2017).
- [10] N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech*, *“Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics”*, Nature Nanotechnology, vol. 12, p. 7-15 (2017).
- [11] H. Nishide, K. Oyaizu*, *“Towards Flexible Batteries”*, Science, vol. 319, p. 737-738 (2008).
- [12] M. Brunet, D. Pech, *“Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications”*, Techniques de l'Ingénieur, vol. RE210, p. 1-10 (2012).

-
- [13] D. Pech, M. Brunet*, P.L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, H. Durou, *"Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor"*, Journal of Power Sources, vol. 195, p. 1266-1269 (2010).
- [14] Y. Gogotsi*, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, H.C. Foley, M.W. Barsoum, *"Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size"*, Nature Materials, vol. 2, p. 591-594 (2003).
- [15] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi*, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *"Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer"*, Science, vol. 313, p. 1760-1763 (2006).
- [16] P. Huang, M. Heon, D. Pech, M. Brunet*, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J.D. Hettinger, P. Simon, *"Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips"*, Journal of Power Sources, vol. 225, p. 240-244 (2013).
- [17] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J.K. McDonough, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon*, *"On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range"*, Electrochemistry Communications, vol. 36, p. 53-56 (2013).
- [18] T. Brousse*, D. Bélanger, J.W. Long, *"To Be or Not To Be Pseudocapacitive?"*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, p. A5185-A5189 (2015).
- [19] C.C. Hu*, K.H. Chang, M.C. Lin, Y.T. Wu, *"Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors"*, Nano Letters, vol. 6, p. 2690-2695 (2006).
- [20] D. Pech*, M. Brunet, T.M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, D. Guay, *"Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors"*, Journal of Power Sources, vol. 230, p. 230-235 (2013).
- [21] T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech*, *"High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability"*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, p. 7170-7174 (2014).
- [22] J.H. Lima, D.J. Choi, H.K. Kim, W.I. Choc, Y.S. Yoon*, *"Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO₂ Electrode"*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 148, p. A275-A278 (2001).
- [23] Thèse de Ty Mai Dinh, *"Développement de filières technologiques pour la réalisation de micro-supercondensateurs intégrés sur silicium"* soutenue le 30 octobre 2014 au LAAS-CNRS.

-
- [24] T.M. Dinh, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, N.A. Kyeremateng, D. Pech*, *“Realization of an Asymmetric Interdigitated Electrochemical Micro-Capacitor Based on Carbon Nanotubes and Manganese Oxide”*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, p. A2016-A2020 (2015).
- [25] Y. Gogotsi, P. Simon, *“True performance metrics in electrochemical energy storage”*, Science, vol. 334, p. 917-918 (2011).
- [26] S. Makino, Y. Yamauchi*, W. Sugimoto, *“Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors”*, Journal of Power Sources, vol. 227, p. 153-160 (2013).
- [27] H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P.L. Taberna, M. Brunet*, *“Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy”*, Microsystem Technology, vol. 18, p. 467-473 (2012).
- [28] A. Ferris, B. Reig, A. Eddarir, J.F. Pierson, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech*, *“Atypical Properties of FIB-Patterned RuO_x Nanosupercapacitors”*, ACS Energy Letters, vol. 2, p. 1734-1739 (2017).
- [29] D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger*, *“Concept for charge storage in electrochemical capacitors with functionalized carbon electrodes”*, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 11, p. A202-A205 (2008).
- [30] S. Osswald, M. Have, Y. Gogotsi*, *“Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy”*, Journal of Raman Spectroscopy, vol. 38, p. 728-736 (2007).
- [31] G.L. O’, H. In, E. Crumlin, G. Barbastathis, Y. Shao-Horn*, *“Recent advances in microdevices for electrochemical energy conversion and storage”*, International Journal of Energy Research, vol. 31, p. 548-575 (2007).
- [32] B. Russ, J. Talbot, *“An analysis of the binder formation in electrophoretic deposition”*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 145, p. 1253-1257 (1998).
- [33] N.A. Kyeremateng, T.M. Dinh, D. Pech*, *“Electrophoretic deposition of Li₄Ti₅O₁₂ nanoparticles with a novel additive for Li-ion microbatteries”*, RSC Advances, vol. 5, p. 61502-61507 (2015).
- [34] M. Beidaghi, C. Wang*, *“Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance”*, Advanced Functional Materials, vol. 22, p. 4501-4510 (2012).

-
- [35] J. Lin, C. Zhang, Z. Yan, Y. Zhu, Z. Peng, R.H. Hauge, D. Natelson*, J.M. Tour, *"3-dimensional graphene carbon nanotube carpet-based micro-supercapacitors with high electrochemical performance"*, Nano Letters, vol. 13, p. 72-78 (2013).
- [36] Z.S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen*, *"Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities"*, Nature Communications, vol. 4, p. 2487 (2013).
- [37] B. Shen, J. Lang, R. Guo, X. Xhang, X. Yan*, *"Engineering the electrochemical capacitive properties of micro-supercapacitors based on graphene quantum dots/MnO₂ using ionic liquid gel electrolytes"*, ACS Applied Material Interfaces, vol. 7, p. 25378-25389 (2015).
- [38] A. Ghosh, V.T. Le, J.J. Bae, Y.H. Lee*, *"TLM-PSD model for optimization of enery and power density of vertically aligned carbon nanotube supercapacitor"*, Scientific Reports, vol. 3, p. 2939 (2013).
- [39] W.W. Liu, Y.Q. Feng, X.B. Yan*, J.T. Chen, Q.J. Xue, *"Superior micro-supercapacitors based on graphene quantum dots"*, Advanced Functional Materials, vol. 23, p. 4111-4122 (2013).
- [40] F. Gao*, M.TM Wolfer, C.E. Nebel, *"Highly porous diamond foam as a thin-fiilm micro-supercapacitor material"*, Carbon, vol. 80, p. 833-840 (2014).
- [41] Z.S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen*, *"Photolithographic fabrication of high-performance all-solid-state graphene-based planar micro-supercapacitors with different interdigital fingers"*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, p. 8288-8293 (2014).
- [42] P. Yang, D. Chao, C. Zhu, X. Xia, Y. Zhang, X. Wang, P. Sun, B.K. Tay, Z.X. Shen, W. Mai, H.J. Fan*, *"Ultrafast-charging supercapacitors based on corn-like titanium nitride nanostructures"*, Advanced Science, vol. 3, p. 1500299 (2016).
- [43] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, S. Sadki*, *"Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotress ?"*, Journal of Power Sources, vol. 269, p. 740-746 (2014).
- [44] W.G. Pell, B.E. Conway*, *"Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge"*, Journal of Power Sources, vol. 96, p. 57-67 (2001).
- [45] W. Liu, C. Lu, X. Wang, R.J. Tay, B.K. Tay*, *"High-performance microsupercapacitors based on two-dimensional graphene/manganese dioxide/silver nanowire ternary hybrid film"*, ACS Nano, vol. 9, p. 1528-1542 (2015).

-
- [46] J.R. Miller*, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, "Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance", *Science*, vol. 329, p. 1637-1639 (2010).
- [47] K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan, G. Shi*, "Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac-line filtering", *Scientific Reports*, vol. 2, p. 247 (2012).
- [48] Z. Wu, L. Li, Z. Lin, B. Song, Z. Li, K.S. Moon, C.P. Wong, S.L. Bai*, "Alternating current line-filtering based on electrochemical capacitor utilizing template-patterned graphene", *Scientific Reports*, vol. 5, p. 10983 (2015).
- [49] Z.S. Wu, Z. Liu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen*, "Ultrathin printable graphene supercapacitors with ac line-filtering performance", *Advanced Materials*, vol. 27, p. 3669-3675 (2015).
- [50] Master d'Erwan Bertin, "Croissance de nanostructures par électrodéposition dans une membrane poreuse d'alumine (AAO)" soutenu le 20 septembre 2011 à l'INRS.
- [51] E. Bertin, S. Garbarino, M. Brunet, D. Pech, D. Guay*, "Electrodeposition and Characterization of Pt(100) Nanostructures", *ECS Meeting Abstract*, MA2016-02, 1609 (2016).
- [52] Master de Lotfi Benali Karroubi, "Réalisation de microsupercondensateurs RuO₂ à base de nanostructures de silicium" soutenu le 5 juillet 2017 à l'Université Paul Sabatier.
- [53] L. Benali Karroubi, S. Sadki, P. Gentile, A. Ferris, A. Eddarir, D. Pech*, "3D RuO₂ microsupercapacitor electrodes based on Si nanowires, nanotrunk and nanotrees", 5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE'Cap17), Jena (Allemagne) 10-14 juillet 2017.
- [54] T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech*, "Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors", *Nano Energy*, vol. 10, p. 288-294 (2014).
- [55] H. Gao, K. Lian*, "Advanced proton conducting membrane for ultra-high rate solid flexible electrochemical capacitors", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 21272-21278 (2012).
- [56] Thèse d'Anaïs Ferris, "Structuration de collecteurs de courant d'or pour la réalisation de micro-supercondensateurs à base d'oxyde de ruthénium" soutenue le 8 mars 2017 au LAAS-CNRS.
- [57] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay*, D. Pech*, "3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy", *Advanced Materials*, vol. 27, p. 6625-6629 (2015)

-
- [58] R. Monthéard, M. Bafleur, V. Boitier, J.M. Dilhac, J.M. Lafontan, *"Self-adaptive switched ultracapacitors: a new concept for efficient energy harvesting and storage"*, PowerMEMS, Atlanta (États-Unis) 2-5 décembre 2012.
- [59] J.L. Souquet*, M. Duclot, *"Thin film lithium batteries"*, Solid State Ionics, vol. 148, p. 375-379 (2002).
- [60] R.W. Hart, H.S. White*, B. Dunn, D.R. Rolison, *"3-D Microbatteries"*, Electrochemistry Communications, vol. 5, p. 120-123 (2003).
- [61] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White*, *"Three dimensional battery architectures"*, Chemical Reviews, vol. 104, p. 4463-4492 (2004).
- [62] S.J. Dillon*, K. Sun, *"Microstructural design considerations for Li-ion battery systems"*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 16, p. 153-162 (2012).
- [63] J.H. Pikul, Z.H. Gang, J. Cho, P.V. Braun*, W.P. King*, *"High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes"*, Nature Communications, vol. 4, p. 1732-1737 (2013).
- [64] K. Sun, T.S. Wei, B.Y. Ahn, J.Y. Seo, S.J. Dillon*, J.A. Lewis, *"3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures"*, Advanced Materials, vol. 25, p. 4539-4543 (2013).
- [65] B.L. Ellis, P. Knauth, T. Djenizian*, *"Three-Dimensional Self-Supported Metal Oxides for Advanced Energy Storage"*, Advanced Materials, vol. 26, p. 3368-3397 (2014).
- [66] H. Ning, J.H. Pikul, R. Zhang, X. Li, S. Xu, J. Wang, J.A. Rogers, W.P. King, P.V. Braun*, *"Holographic patterning of high-performance on-chip 3D lithium-ion microbatteries"*, Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 112, p. 6573-6578 (2015).
- [67] S. Ferrari*, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat, *"Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries"*, Journal of Power Sources, vol. 286, p. 25-46 (2015).
- [68] M. Létiche, E. Eustache, J. Freixas, A. Demortière, V. De Andrade, L. Morgenroth, P. Tilmant, F. Vaurette, D. Troadec, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien*, *"Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery"*, Advanced Energy Materials, vol. 7, p. 1601402 (2017).
- [69] L. Liu, , Q. Weng*, X. Lu, X. Sun, L. Zhang, O.G. Schmidt, *"Advances on Microsized On-Chip Lithium Batteries"*, Small, p. 1701847 (2017).

[70] G.A. Elia*, K. Marquardt, K. Hoeppner, S. Fantini, R. Lin, E. Knipping, W. Peters, J.F. Drillet, S. Passerini, R. Hahn*, *“An Overview and Future Perspectives of Aluminium Batteries”*, Advanced Materials (2016).

ANNEXES

Annexe 1 : Liste Complètes des Productions Scientifiques

PUBLICATIONS REVUES

(auteur référent souligné)

- A. Ferris, B. Reig, A. Eddarir, J.-F. Pierson, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, “Atypical properties of FIB-patterned RuO_x nanosupercapacitors”, *ACS Energy Letters*, vol. 2, p. 1734-1739 (2017).
- N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech, “Micro-supercapacitors as miniaturized energy storage components for on-chip electronics”, *Nature Nanotechnology*, vol.12, p. 7-15 (2017).
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, “3D RuO_2 micro-supercapacitors with remarkable areal energy”, *Advanced Materials*, vol. 27, p. 6625-6629 (2015).
- T.M. Dinh, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, N.A. Kyeremateng, D. Pech, “Realization of an asymmetric interdigitated electrochemical micro-capacitor based on carbon nanotubes and manganese oxide”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, p. A2016-A2020 (2015).
- N.A. Kyeremateng, T.M. Dinh, D. Pech, “Electrophoretic deposition of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles with a novel additive for Li-ion microbatteries”, *RSC Advances*, vol. 5, p. 61502-61507 (2015).
- T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, “Hydrous RuO_2 /carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors”, *Nano Energy*, vol. 10, p. 288-294 (2014).
- T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, “High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, p. 7170-7174 (2014).
- P. Huang, D. Pech, R. Lin, J.K. Mc Donough, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, “On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range”, *Electrochemistry Communications*, vol. 36, p. 53-56 (2013).
- D. Pech, M. Brunet, T.M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, D. Guay, “Influence of the configuration of planar interdigital electrochemical micro-capacitors”, *Journal of Power Sources*, vol. 230, p. 230-235 (2013).
- P. Huang, M. Héon, D. Pech, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J.D. Hettinger, P. Simon, “Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips”, *Journal of Power Sources*, vol. 225, p. 240-244 (2013).

- H. Durou, D. Pech, D. Colin, P. Simon, P.L. Taberna, M. Brunet, “Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy”, [Microsystem Technologies](#), vol. 18, p. 467-473 (2012).
- D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, “Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon”, [Nature Nanotechnology](#), vol. 5, p. 651-654 (2010).
- D. Pech, M. Brunet, P.L. Taberna, P. Simon, F. Mesnilgrente, N. Fabre, V. Conédéra, H. Durou, “Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor”, [Journal of Power Sources](#), vol. 195, p. 1266-1269 (2010).
- D. Pech, T. Brousse, D. Bélanger, D. Guay, “EQCM study of electrodeposited PbO_2 : investigation of the gel formation and discharge mechanisms”, [Electrochimica Acta](#), vol. 54, p. 7382-7388 (2009).
- D. Pech, N. Schupp, P. Steyer, T. Hack, Y. Gachon, C. Héau, A.S. Loir, J.C. Sánchez-López, “Duplex SiCN/DLC coating as a solution to improve fretting-corrosion resistance of steel”, [Wear](#), vol. 266, p. 832-838 (2009).
- D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger, “Concept for charge storage in electrochemical capacitors with functionalized carbon electrodes”, [Electrochemical and Solid-State Letters](#), vol. 11, p. A202-A205 (2008).
- D. Pech, P. Steyer, J.P. Millet, “Properties enhancement of passivable materials by a SiO_2 -based coating”, [Corrosion Science](#), vol. 50, p. 1492-1497 (2008).
- P. Steyer, A. Mege, D. Pech, C. Mendibide, J. Fontaine, J.F. Pierson, C. Esnouf, P. Geoudeau, “Influence of the nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel”, [Surface and Coatings Technology](#), vol. 202, p. 2268-2277 (2008).
- A.S. Loir, D. Pech, P. Steyer, Y. Gachon, C. Héau, J.C. Sánchez-López, “Study of the Si chemical bonding on the semiconductive behavior of SiCN coatings and their correlation with anti-corrosion properties”, [Plasma Processes and Polymers](#), vol. 4, p. 173-179 (2007).
- D. Pech, P. Steyer, A.S. Loir, J.C. Sánchez-López, J.P. Millet, “Analysis of the corrosion protective ability of PACVD silica-based coatings deposited on steel”, [Surface and Coatings Technology](#), vol. 201, p. 347-352 (2006).

OUVRAGES

- D. Pech, C. Lethien, T. Brousse, “Nouveaux types d’électrodes pour les micro-supercondensateurs”, [Techniques de l’Ingénieur](#) RE180, p. 1-12 (2017).
- M. Brunet et D. Pech, “Micro-supercondensateurs : enjeux technologiques et applications”, [Techniques de l’Ingénieur](#) RE210, p. 1-10 (2012).

BREVET

- A. Ferris, S. Garbarino, J. Viens, D. Pech, D. Guay, “Porous electrodes for fabrication of microsupercapacitors”, [US patent](#) application N° 62/170,210 (3 juin 2015), [PCT international patent](#) application N° CA2016/050604 (27 mai 2016).

COMMUNICATIONS NATIONALES

(orateur souligné)

- D. Pech, “Micro-supercondensateurs à base d’électrodes 3D pour le stockage de l’énergie”, **Orateur invité** - [Journées Nationales de la Nano Micro Opto-électronique \(JNMO\)](#), Agay, 13-15 juin 2018.
- M. Iachella, B.K. Gunessee, C. Rossi, D. Pech, M. Djafari-Rouhani, Y. Chabal, A. Estève, “Basic mechanisms of ruthenium deposition on Au(111) surface from first principles: atomic versus molecular interaction”, [Workshop GdR RAFALD](#), Montpellier, 7-9 novembre 2017.
- D. Pech, “Microsupercondensateurs : Enjeux et Défis Technologiques”, **Orateur invité** - [Journée Technologique Matériaux pour le stockage de l’énergie](#), Toulouse, 19 septembre 2017.
- D. Pech, “How to increase the areal energy of micro-supercapacitors ?”, **Orateur invité** - [5^{ème} Journées Nationales sur la Récupération et le Stockage d’Energie pour l’alimentation de microsystemes autonomes \(JNRSE’2015\)](#), Orsay, 20-21 mai 2015.
- T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech “Elaboration de micro-condensateurs électrochimiques intégrés sur silicium pour le stockage de l’énergie électrique”, [Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique JNRDM](#), Lille, 26-28 mai 2014.
- T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Pech, M. Brunet, J. Gaudet, D. Guay, “High resolution electrochemical micro-capacitors based on hydrous ruthenium oxide”, [3^{ème} Journées Nationales sur la Récupération d’Energie pour l’Alimentation des Microsystemes Autonomes JNRSE’2013](#), Toulouse, 27-28 mars 2013.

- D. Pech, “Micro-supercondensateurs à forte densité d’énergie et de puissance : l’apport des nanotechnologies”, **Orateur invité** – Journées Nationales Nanosciences et Nanotechnologies (J3N), Bordeaux, 7-9 novembre 2012.
- D. Pech, “Energy storage on chip: realizations and characterizations of micro-supercapacitors”, **Orateur invité** – Journées thématiques : Energie dans les microsystèmes autonomes : enjeux et problématiques, Bidart, 28-29 novembre 2011.
- P.L. Taberna, P. Simon, C. Largeot, J. Chmiola, Y. Gogotsi, M. Brunet, D. Pech, P. Huang, H. Durou, “Micro-supercondensateurs carbone-carbone de haute densité d’énergie”, Journées SEEDS, Toulouse, 3-4 juin 2010.
- D. Pech, H. Durou, P. Huang, M. Brunet, P.L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, “Elaboration et integration de micro-supercondensateurs pour le stockage de l’énergie embarquée”, GdR Micro et Nano Systèmes, Besançon, 18-20 novembre 2009.
- D. Pech, M. Brunet, H. Durou, F. Mesnilgrete, N. Fabre, V. Conédéra, P.L. Taberna, P. Simon, “Fabrication and characterization of carbon micro-supercapacitors elaborated by inkjet deposition”, New Energy Solution in Tours (NEST 2009), Tours, 26-27 mai 2009.
- D. Pech, P. Steyer, J.P. Millet, “Etude par spectroscopie d’impédance électrochimique du caractère protecteur de revêtements PACVD type SiO_x déposés sur acier. Influence d’un dopage en azote”, 19^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques, Paris, 11 décembre 2006.
- D. Pech, P. Steyer, J.P. Millet, “Analyse du comportement protecteur vis-à-vis de la corrosion humide de revêtements CVD base SiO_x . Influence de la nature passivable du substrat”, Matériaux 2006, Dijon, 13-17 novembre 2006.
- D. Pech, P. Steyer, J.P. Millet, “Etude du comportement électrochimique de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma”, 16^{ème} Rencontres Régionales de la Recherche « Recherche et Société », Grenoble, 30 janvier 2006.

COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

(orateur souligné)

- A. Ferris, D. Bourrier, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, “3D RuO_x microsupercapacitors: from porous electrodes to microdevices”, 5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE’Cap17), Jena (Allemagne), 10-14 juillet 2017.
- L. Benali Karroubi, S. Sadki, P. Gentile, A. Ferris, A. Eddarir, D. Pech, “3D RuO_2 microsupercapacitor electrodes based on Si nanowires, nanotrunks and nanotrees”, 5th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEE’Cap17), Jena (Allemagne), 10-14 juillet 2017.

- E. Bertin, S. Garbarino, M. Brunet, D. Pech, D. Guay, "*Electrodeposition and characterization of Pt(100) nanostructures*", [Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science \(PRIME 2016\)](#), Honolulu (USA), 2-7 octobre 2016. Meeting Abstract MA2016-02 1609.
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, "*Potentialities of micro-supercapacitors as energy storage buffers in embedded micro-systems*", [Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS \(DTIP 2016\)](#), Budapest (Hongrie), 30 mai-2 juin 2016. **Proceeding DTIP / IEEE p. 1-4.**
- A. Ferris, J. Viens, S. Garbarino, D. Pech, D. Guay "*On-board energy storage: microsupercapacitor with remarkable areal energy*", [Emerging Technologies: Communications, Microsystems, Optoelectronics, Sensors \(ET CMOS 2016\)](#), Montréal (Canada), 25-27 mai 2016.
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, "*Dealloyed porous Au/RuO₂ electrode for high capacitance micro-supercapacitors*", [5th International Conference on Advanced Capacitors \(ICAC 2016\)](#), Otsu (Japon), 23-27 mai 2016.
- D. Pech, "*Issues and challenges facing micro-supercapacitors*", **Conférence invitée - European Materials Research Society (E-MRS Spring Meeting 2016)**, Lille, 2-6 mai 2016.
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Pech, D. Guay, "*3D RuO₂ micro-supercapacitors with remarkable capacitance and energy*", [Defense Innovation](#), Austin (USA), 1-3 décembre 2015.
- D. Guay, A. Ferris, S. Garbarino, D. Pech, "*Micro-supercapacitors electrodes based on hydrous ruthenium oxide and highly porous Au current collectors: the recipe for high areal capacitance*", [4th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics](#), Aberdeen (Ecosse), 11-13 août 2015.
- D. Pech, A. Ferris, T.M. Dinh, D. Guay, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, "*Nanostructured electrodes for the realization of high-energy density micro-supercapacitors*", [Journées d'Électrochimie 2015](#), Rome (Italie), 6-10 juillet 2015.
- A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, "*Electrodeposition of hydrous RuO₂ on highly rough gold's current collectors for micro-supercapacitors of high areal capacitance*", [4th International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors \(ISEE'Cap15\)](#), Montpellier, 8-12 juin 2015.
- A. Kyeremateng, D. Pech, "*Electrophoretic deposition of Li ion micro battery electrodes*", [Workshop on Micro-battery and Capacitive Energy Harvesting](#), Berlin (Allemagne), 27 avril 2015.
- D. Pech, "*Miniaturization and integration of supercapacitors: technological issues and applications*", **Conférence invitée - 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition**, Vancouver (Canada), 1-5 juin 2014.

- T.M. Dinh, F. Mesnilgrete, V. Conédéra, D. Pech “*Asymmetric interdigitated micro electrochemical capacitors based on multi-walled carbon nanotubes and manganese oxide*”, [97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition](#), Vancouver (Canada), 1-5 juin 2014.
- T.M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, A. Achour, “*High resolution electrochemical micro-capacitors based on oxidized multi-walled carbon nanotubes*”, [PowerMEMS 2013](#), Londres (G.B.), 3-6 décembre 2013. **Journal of Physics: Conference Series 476 (1), (2013) 012106.**
- D. Pech, “*Miniaturization and integration of supercapacitors : technological issues and applications*”, **Orateur invité – Séminaire à CIC Energigune**, Vitoria-Gasteiz (Espagne), 14 juin 2013.
- T.M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, K. Armstrong, J. Gaudet, D. Guay, “*High resolution all-solid-state ruthenium oxide electrochemical micro-capacitor for energy storage*”, [International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors ISEE'Cap13](#), Taormina (Italie), 3-7 juin 2013.
- T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Pech, M. Brunet, J. Gaudet, D. Guay, “*All-solid-state ruthenium oxide electrochemical micro-capacitors*”, [Materials Research Society](#) (MRS Spring Meeting 2013), San Francisco (USA), 1-5 avril 2013.
- K. Armstrong, T.M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, J. Gaudet, D. Guay, “*Ruthenium oxide electrodeposition on titanium interdigitated microarrays for energy storage*”, [Materials Research Society \(MRS Fall Meeting 2012\)](#), Boston (USA), 25-30 novembre 2012. **MRS Symposium Proceedings 1494 (2013).**
- D. Pech, “*Microsupercondensateurs pour le stockage de l'énergie*”, **Orateur invité - 25^{ème} Entretiens Jacques Cartier**, Lyon, 19-20 novembre 2012.
- P. Huang, M. Héon, D. Pech, M. Brunet, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, “*On-chip micro-supercapacitors based on titanium carbide derived carbon films*”, [63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry \(ISE\)](#), Prague (République Tchèque), 19-24 août 2012.
- K. Armstrong, J. Gaudet, M. Brunet, D. Guay, D. Pech, “*Influence of the configuration of RuO₂ thin film electrochemical micro-capacitors*”, [International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors ISEE'Cap11](#), Poznan (Pologne), 12-16 juin 2011.
- M. Brunet, D. Pech, H. Durou , P. Huang , V. Mochalin , Y. Gogotsi , P.L. Taberna, P. Simon, “*Ultra high power carbon-based micro-supercapacitors*”, [International Workshop on Power Supply On Chip \(PWSOC'10\)](#), Cork (Irlande), 13-15 octobre 2010.
- D. Pech, M. Brunet, J. Mc-Donough, T. Ubieta, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, “*Influence of the architecture of micro-supercapacitors on their electrochemical performances*”, [61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry \(ISE\)](#), Nice, 26 septembre - 1^{er} octobre 2010.

- M. Héon, J. Hettinger, D. Pech, M. Brunet, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *"Carbide-Derived Carbon for Thin Film Supercapacitors"*, [Materials Research Society \(MRS Fall Meeting 2009\)](#), Boston (USA), 30 novembre - 4 décembre 2009.
- D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P.L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, *"Miniaturization and integration of carbon-based electrochemical capacitors: technological issues"*, [International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors \(ISEE'Cap09\)](#), Nantes, 29 juin - 2 juillet 2009.
- G. Pognon, D. Pech, C. Martin, T. Brousse, D. Guay, D. Bélanger, *"Enhanced activated carbon electrodes for EDLC: the influence of grafted electroactive molecules"*, [International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors \(ISEE'Cap09\)](#), Nantes, 29 juin-2 juillet 2009.
- D. Bélanger, D. Pech, G. Pognon, T. Brousse, D. Guay, *"Functionalization of carbons by chemical reduction of diazonium cations"*, [Carbon'09](#), Biarritz, 14-19 juin 2009.
- P. Simon, D. Pech, H. Durou, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, *"Nanoporous carbon-based micro-supercapacitor"*, [Materials Research Society \(MRS Spring Meeting 2009\)](#), San Francisco (USA), 13-17 avril 2009.
- M. Brunet, D. Pech, P.L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, V. Conédéra, F. Mesnilgrente, H. Durou, C. Rossi, *"Ink-jet printed carbon-based micro-supercapacitor for integrated energy storage"*, [Materials Research Society \(MRS Fall Meeting 2008\)](#), Boston (USA), 1-5 décembre 2008.
- D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger, *"A new concept for charge storage in electrochemical capacitors with functionalized carbon electrodes"*, [214th Meeting of the Electrochemical Society \(ECS\)](#), Honolulu (USA), 12-17 octobre 2008. **Electrochemical Society 802, 511 (2008).**
- D. Pech, D. Guay, T. Brousse, D. Bélanger, *"Influence of the grafting of a porous carbon electrode on the electrosorption of HSO_4^- anions"*, [213th Meeting of the Electrochemical Society \(ECS\)](#), Phoenix (USA), 18-23 mai 2008. **Electrochemical Society 801, 301 (2008).**
- D. Pech, P. Steyer, A.S. Loir, Y. Gachon, C. Héau, J.C. Sánchez-López, *"Influence of Si-chemical bonding on the semiconductive and anti-corrosion properties of Si-C-N coatings"*, [10th International Conference on Plasma Surface Engineering \(PSE\)](#), Garmish (Allemagne), 10-15 septembre 2006.

Annexe 2 : Sélection de 5 Publications

- 1) D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, **Nature Nanotechnology**, vol. 5, p. 651-654 (2010).
- 2) T.M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, **Nano Energy**, vol. 10, p. 288-294 (2014).
- 3) A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, **Advanced Materials**, vol. 27, p. 6625-6629 (2015).
- 4) A. Ferris, B. Reig, A. Eddarir, J.-F. Pierson, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, **ACS Energy Letters**, vol. 2, p. 1734-1739 (2017).
- 5) N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech, **Nature Nanotechnology**, vol.12, p. 7-15 (2017).

Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon

David Pech^{1,2}, Magali Brunet^{1,2*}, Hugo Durou^{1,2}, Peihua Huang^{1,2,4}, Vadym Mochalin³, Yury Gogotsi³, Pierre-Louis Taberna⁴ and Patrice Simon⁴

Electrochemical capacitors, also called supercapacitors, store energy in two closely spaced layers with opposing charges, and are used to power hybrid electric vehicles, portable electronic equipment and other devices¹. By offering fast charging and discharging rates, and the ability to sustain millions of cycles^{2–5}, electrochemical capacitors bridge the gap between batteries, which offer high energy densities but are slow, and conventional electrolytic capacitors, which are fast but have low energy densities. Here, we demonstrate microsupercapacitors with powers per volume that are comparable to electrolytic capacitors, capacitances that are four orders of magnitude higher, and energies per volume that are an order of magnitude higher. We also measured discharge rates of up to 200 V s^{−1}, which is three orders of magnitude higher than conventional supercapacitors. The microsupercapacitors are produced by the electrophoretic deposition of a several-micrometre-thick layer of nanostructured carbon onions^{6,7} with diameters of 6–7 nm. Integration of these nanoparticles in a microdevice with a high surface-to-volume ratio, without the use of organic binders and polymer separators, improves performance because of the ease with which ions can access the active material. Increasing the energy density and discharge rates of supercapacitors will enable them to compete with batteries and conventional electrolytic capacitors in a number of applications.

The recent boom in multifunction portable electronic equipment and the increasing need for wireless sensor networks for the development of smart environments has raised the problem of developing sufficiently compact and/or flexible energy storage. Designing efficient, miniaturized energy-storage devices that can achieve high energy delivery or harvesting at high discharge rates with a lifetime that matches or exceeds that of the machine being powered remains a challenge⁸. Integrating the storage element as close as possible to the electronic circuit (directly on a chip) is another challenge. Because electrochemical energy storage in batteries occurs by means of volumetric reactions⁹, the charge discharge rate and specific power of the best batteries (lithium-ion) are limited by the rate of solid-state diffusion. Also, the redox reactions and expansion–contraction of the active material limit battery lifetime to just hundreds or thousands of cycles. These problems can only be partially resolved by using nanostructured materials^{10,11}. The properties of thin-film batteries, despite their excellent energy per unit volume, drop dramatically in the microscale range¹².

Electrochemical capacitors (ECs) store energy using an accumulation of ions of opposite charge in a double layer at electrochemically stable, high specific surface area electrodes. The high surface-to-volume ratio of the active material leads to the high

energy and power densities of ECs; this is further enhanced in microsupercapacitors^{13,14}. Porous activated, templated¹⁵ and carbide-derived carbons¹⁶, multi- and single-walled carbon nanotubes¹⁷ and multilayer graphene¹⁸ have been used as the electrode materials in supercapacitors. However, very few studies have been performed using spherical carbon nanoparticles^{19–21}, which do not have the narrow pores that in activated carbons or nanotubes may cause the transport of ions to be the rate-controlling factor limiting the charge/discharge rate. This Letter reports the electrochemical performance of onion-like carbon (OLC) electrodes assembled in a micro-sized device, which was able to cycle at a scan rate of 200 V s^{−1}.

OLCs are quasi-spherical nanoparticles consisting of concentric graphitic shells²². Although there are many methods by which OLCs may be produced, the annealing of detonation nanodiamond powders (Supplementary Fig. S1a–d) is inexpensive and the only widely used method that allows the synthesis of large amounts of OLC²³. In an ideal case, they could be considered as multishell giant fullerenes, but real particles have discontinuous and defective shells when synthesized at temperatures below 1,800 °C (as shown in Supplementary Fig. S1d) or polygonized shells when higher temperatures or longer times are used.

Carbon onions offer a moderate specific surface area (~500 m² g^{−1}; Supplementary Table S1) compared to that of activated carbons, but this surface is fully accessible to ion adsorption (Fig. 1a) because there is no porous network inside the particles. Accordingly, OLCs have demonstrated modest gravimetric capacitance in previous studies, at about one-third that of activated carbons²⁴. Based on these results, we anticipated that the accessible external surface area of the carbon onions would be appealing in the design of thin electrodes for microsystems, where the limited volume available for device integration onto chips drives the technology.

OLC particles were produced by annealing nanodiamond powder at 1,800 °C (Fig. 1b) then deposited from colloidal suspensions using an electrophoretic deposition technique (EPD) onto interdigital gold current collectors patterned on silicon wafers. This method allows electrodes to be prepared without the use of an organic binder (Fig. 1c; see also Supplementary Table S2). An adherent layer of OLC was obtained on the gold current collectors, with a well-defined pattern and no short circuit between the electrodes (Fig. 1d). The microdevice was constructed with 16 interdigital electrodes with thicknesses of 7 μm (eight electrodes per polarity), as shown in Fig. 1e.

Cyclic voltammograms (CVs) were recorded at scan rates from 1 to 200 V s^{−1} to test the power capability of the microsystem. A reproducible and stable capacitive behaviour (up to 10,000

¹CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel Roche, F-31077 Toulouse, France, ²Université de Toulouse, UPS, INSA, INP, ISAE, LAAS, F-31077 Toulouse, France,

³Department of Materials Science Engineering and A.J. Drexel Nanotechnology Institute, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA,

⁴Université Paul Sabatier de Toulouse, CIRIMAT, UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France. *e-mail: mbrunet@laas.fr

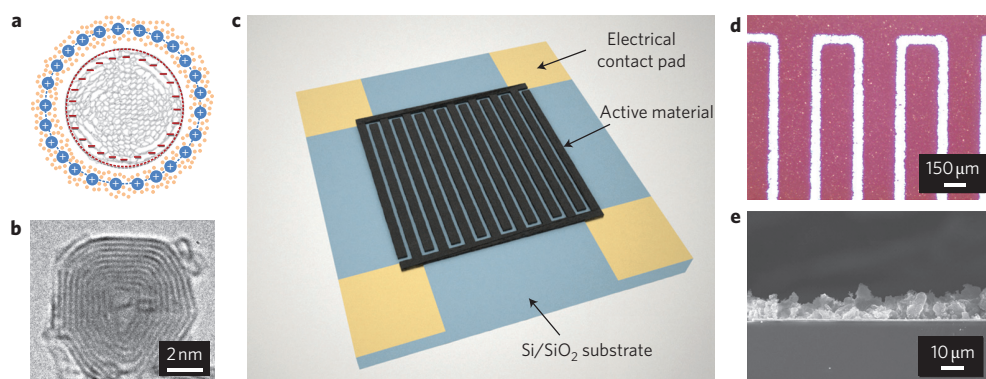


Figure 1 | Design of the interdigital microsupercapacitor with OLC electrodes. **a**, Cross-section of a charged zero-dimensional OLC (grey) capacitor, consisting of two layers of charges (blue and pink) forming the inner and outer spheres, respectively. **b**, Transmission electron microscopy image of a carbon onion produced at 1,800 °C. Lattice spacing between the bent graphitic layers in the onions is close to 0.35 nm. **c**, Schematic of the microdevice (25 mm²). Two gold current collectors made of 16 interdigital fingers were deposited by evaporation on an oxidized silicon substrate and patterned using a conventional photolithography/etching process. Carbon onions (active material) were then deposited by electrophoretic deposition onto the gold current collectors. **d**, Optical image of the interdigital fingers with 100-μm spacing. **e**, Scanning electron microscope image of the cross-section of the carbon onion electrode. A volumetric power density of 1 kW cm⁻³ was obtained with a deposited layer thickness in the micrometre range, not the nanometre range.

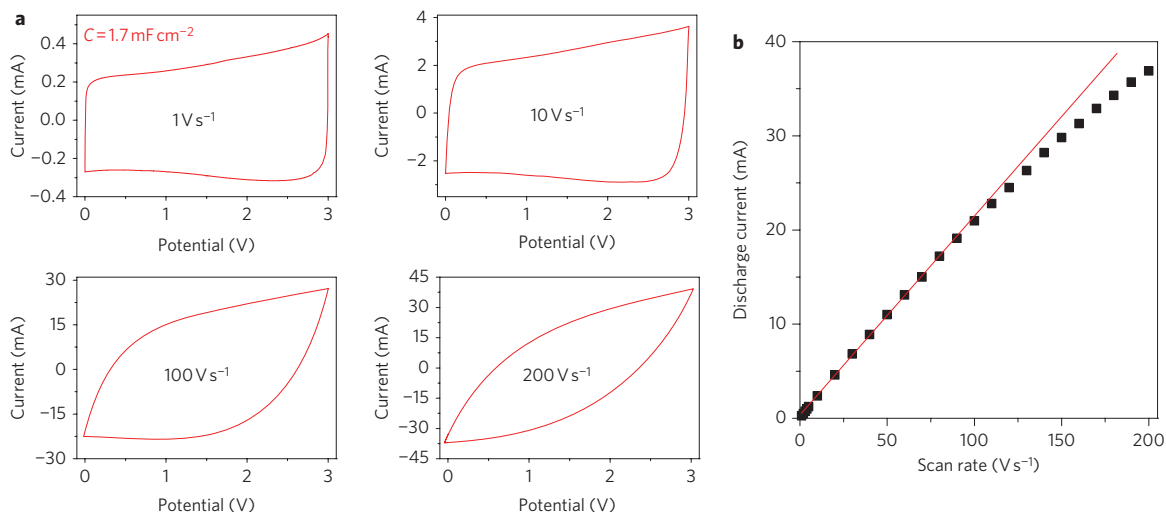


Figure 2 | Electrochemical characterizations of the microdevices. **a**, CVs obtained at different scan rates in a 1 M Et₄NBF₄/anhydrous propylene carbonate on a 16-interdigital electrochemical microcapacitor with a 7-μm-thick OLC deposit. A typical rectangular shape, as expected for double-layer capacitive materials, is observed at an ultrahigh scan rate over a 3 V potential window. **b**, Evolution of the discharge current versus scan rate. A linear dependence is obtained up to at least 100 V s⁻¹ in the capacitive region, indicating an ultrahigh power ability for the microdevices.

cycles; Supplementary Fig. S2) was obtained for the microdevice over a 3 V potential window in a 1 M solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate in propylene carbonate, with a linear dependence of the discharge current on the scan rate and low resistive contributions up to 100 V s⁻¹ (Fig. 2). This scan rate is more than two orders of magnitude higher than any result reported with alternative devices^{15,25}, including microdevices^{13,14} and microcavity electrodes^{26–28}. Furthermore, the more interdigital electrodes per unit area, the more power is extracted from the microdevice. This is explained by a significant reduction in the mean ionic diffusion path between the two electrodes (Supplementary Fig. S3 and Table S2).

The specific capacitance of this microdevice was 0.9 mF cm⁻² at 100 V s⁻¹, which is comparable to values reported in the literature at much lower scan rates (1–100 mV s⁻¹) for electrochemical double-layer microcapacitors (0.4–2 mF cm⁻²)^{13,14,29}. The high scan rate, representative of a high instantaneous power, is thus concomitant with a high specific capacitance, which is explained by the

significant (7 μm) thickness of the active film (Fig. 1). The combination of carbon onions with a fully accessible surface area, with a binder-free deposition technique and a micro-interdigital device design led to this high power/energy performance.

To highlight the effect of the endohedral structure of carbon onions on cell performance, a 5.0-μm-thick high-surface-area activated carbon (AC) (1,700–1,800 m² g⁻¹, Kuraray Chemical Co.) was used as the active material in a microdevice made of 16 interdigital electrodes. The deposition technique and the cell assembly were kept the same. Figure 3a,b shows a comparison of the stack capacitance and energy of microdevices with AC and OLC. Despite a higher capacitance (9.0 F cm⁻³, compared to 1.3 F cm⁻³ for OLC) and a capacitive behaviour up to 1 V s⁻¹ (Supplementary Fig. S4), the capacitance of microdevices with AC fell quickly at a higher scan rate, indicating a severe decrease in the instantaneous power of AC- relative to OLC-based microdevices because of the limitation of ion transfer in the inner porous network of the AC. Both microdevices exhibited a low equivalent series resistance (ESR;

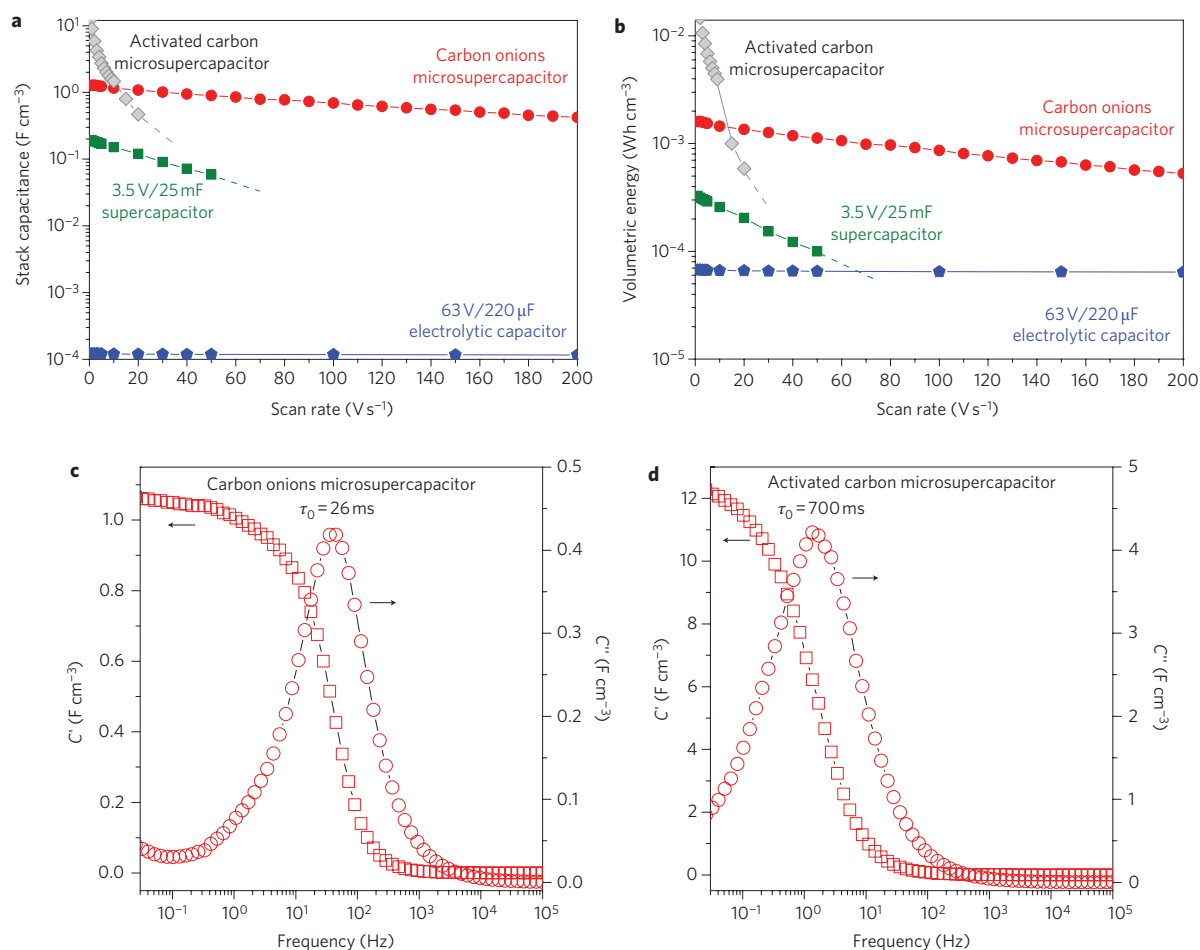


Figure 3 | Comparison of microsupercapacitors and other energy storage devices. **a**, Evolution of the stack capacitance versus scan rate. Carbon onion microsupercapacitors can sustain very high scan rates, like electrolytic capacitors. The stack capacitance is, however, four orders of magnitude higher than that of the electrolytic capacitors. **b**, Evolution of the volumetric energy of different energy-storage devices. **c,d**, Evolution of the real and imaginary part (C' and C'') of the stack capacitance of a 16-interdigital electrochemical microcapacitor based on OLC (**c**) and AC (**d**). An extremely low relaxation time constant τ_0 (26 ms) was obtained for the OLC, revealing fast accessibility of the ions for electrosorption.

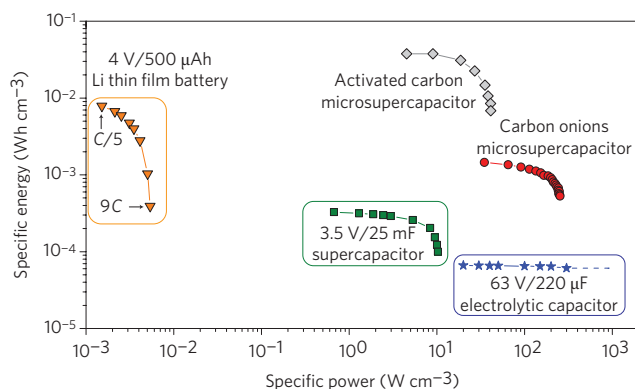


Figure 4 | Comparison, in a Ragone plot, of the specific energy and power density (per cm^3 of stack) of typical electrolytic capacitors, supercapacitors and batteries with the microdevices. All the devices (macro and micro) were tested under the same dynamic conditions. A very high energy density was obtained with the AC-based microsupercapacitor, whereas ultrahigh power density was obtained with the OLC-based microsupercapacitor.

Supplementary Fig. S5), but because the entire outer surface of the OLC is fully accessible to ion adsorption/desorption, it is characterized by an extremely small characteristic relaxation time constant τ_0 of 26 ms (τ_0 being the minimum time needed to discharge all the energy from the device with an efficiency of greater than 50% (ref. 30); Fig. 3c), which is much lower than that of the AC-based microdevice ($\tau_0 = 700$ ms; Fig. 3d) or OLC-based macroscopic devices ($\tau_0 > 1$ s)²⁴. It has been shown theoretically that the positive curvature causes the normalized capacitance to increase with decreasing particle size³¹. Therefore, OLC has the potential for delivering high power and energy as one of the smallest endohedral particles available.

A comparison of the different energy storage devices designed for power microelectronics applications (a 500- μAh thin-film lithium battery, a 25-mF supercapacitor and an electrolytic capacitor of the same absolute capacitance), tested under the same dynamic conditions, is presented in the Ragone plot of Fig. 4. This shows the relationship between the volumetric energy density and power density of the stack (comprising the current collectors, the active material and the separator) for the energy storage devices tested. The specific power and specific energy were calculated by integrating the CVs at different rates (see Supplementary Information for

details). The electrolytic capacitors were able to perform at a very high scan rate, but had a stack capacitance that was four orders of magnitude lower than the microdevices, and a specific energy that was more than one order of magnitude lower. Meanwhile, the lithium battery and conventional supercapacitors could not provide the ultrafast discharge rate demonstrated by the microdevices. Electrochemical microcapacitors with ACs demonstrate an energy density of $1 \times 10^{-2} \text{ Wh cm}^{-3}$ (10 Wh l^{-1} using conventional units). With OLC, a maximum power density is obtained that is 100 times higher, at close to 1 kW cm^{-3} (1 MW l^{-1}). These therefore represent a new generation of devices, approaching the power of electrolytic capacitors, but having orders of magnitude larger energy density. To the best of our knowledge, there are no other devices available, including state-of-the-art microcapacitors³² that show the same performance characteristics.

This finding addresses the need for microscale energy storage in numerous areas where electrolytic capacitors cannot provide sufficient volumetric energy density, such as nomad electronics, wireless sensor networks, biomedical implants, active radiofrequency identification (RFID) tags and embedded microsensors. These applications can be extended to larger devices by scaling up the electrode surface and using high-resolution ink-jet, transfer printing and other high-throughput techniques that are suitable for mass production. Further improvements in the configuration of the patterned electrodes (for example, decreasing the space between the electrodes down to the nanoscale), in the material properties (for example, decreasing the onion size), the density and homogeneity of the deposited electrode, and viscosity/conductivity of electrolytes are expected to allow the design of high-energy supercapacitors with even higher power and energy characteristics.

Received 14 June 2010; accepted 12 July 2010;
published online 15 August 2010

References

- Miller, J. R. & Simon, P. Electrochemical capacitors for energy management. *Science* **321**, 651–652 (2008).
- Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Kluwer, 1999).
- Kötz, R. & Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **45**, 2483–2498 (2000).
- Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta* **53**, 1083–1091 (2007).
- Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.* **7**, 845–854 (2008).
- Sano, N., Wang, H., Chhowalla, M., Alexandrou, I. & Amaratunga, G. A. J. Nanotechnology: synthesis of carbon ‘onions’ in water. *Nature* **414**, 506–507 (2001).
- Gogotsi, Y. (ed.) *Carbon Nanomaterials* (CRC, 2006).
- Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.-L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. *Science* **328**, 480–483 (2010).
- Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
- Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. & Van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Mater.* **4**, 366–377 (2005).
- Woo Lee, S. *et al.* High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nature Nanotech.* **5**, 531–537 (2010).
- Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R. & White, H. S. Three-dimensional battery architectures. *Chem. Rev.* **104**, 4463–4492 (2004).
- In, H. J., Kumar, S., Shao-Horn, Y. & Barbastathis, G. Origami fabrication of nanostructured, three-dimensional devices: electrochemical capacitors with carbon electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 0831041 (2006).
- Pech, D. *et al.* Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **195**, 1266–1269 (2010).
- Kajdos, A., Kvit, A., Jones, F., Jagiello, J. & Yushin, G. Tailoring the pore alignment for rapid ion transport in microporous carbons. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3252–3253 (2010).
- Dash, R. *et al.* Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications. *Carbon* **44**, 2489–2497 (2006).
- Futaba, D. N. *et al.* Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nature Mater.* **5**, 987–994 (2006).
- Li, X. *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.* **9**, 4359–4363 (2009).
- Bushueva, E. G. *et al.* Double layer supercapacitor properties of onion-like carbon materials. *Phys. Status Solidi B* **245**, 2296–2299 (2008).
- Park, S., Lian, K. & Gogotsi, Y. Pseudocapacitive behaviour of carbon nanoparticles modified by phosphomolybdic acid. *J. Electrochem. Soc.* **156**, 921–926 (2009).
- Plonska-Brzezinska, M. E., Palkar, A., Winkler, K. & Echegoyen, L. Electrochemical properties of small carbon nano-onions films. *Electrochim. Solid State Lett.* **13**, 35–38 (2010).
- Ugarte, D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature* **359**, 707–709 (1992).
- Kuznetsov, V. L. *et al.* Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: ultradisperse diamond and onion carbon. *Carbon* **32**, 873–882 (1994).
- Portet, C., Yushin, G. & Gogotsi, Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon* **45**, 2511–2518 (2007).
- Du, C. & Pan, N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition. *Nanotechnology* **17**, 5314–5318 (2006).
- Portet, C., Chmiola, J., Gogotsi, Y., Park, S. & Lian, K. Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochim. Acta* **53**, 7675–7680 (2008).
- Lin, R. *et al.* Microelectrode study of pore size, ion size and solvent effects on the charge/discharge behaviour of microporous carbons for electrical double-layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **156**, 7–12 (2009).
- Lin, R. *et al.* Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores. *Electrochim. Acta* **54**, 7025–7032 (2009).
- Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y. & Gruner, G. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **9**, 1872–1876 (2009).
- Taberna, P.-L., Simon, P. & Fauvarque, J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon–carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **150**, 292–300 (2003).
- Huang, J. *et al.* Curvature effects in carbon nano-materials: exohedral versus endohedral supercapacitors. *J. Mater. Res.* doi: 10.1557/JMR.2010.195 (2010).
- Banerjee, P., Perez, I., Henn-Lecordier, L., Lee, S. B. & Rubloff, G. W. Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotech.* **4**, 292–296 (2009).

Acknowledgements

The authors would like to thank M. Heon, J.-J. Niu and J. McDonough (Drexel University) for experimental help. Raman spectroscopy and TEM analyses were conducted using instruments in the Centralized Research Facility of the College of Engineering, Drexel University. The effort at Drexel University is based upon work supported as part of the Fluid Interface Reactions, Structures and Transport (FIRST) Center, an Energy Frontier Research Center funded by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under award no. ERKCC61. Microdevice fabrication including EPD, and electron microscopy of the deposited material were performed in the technological facilities of LAAS-CNRS. Electrochemical characterization was conducted at CIRIMAT laboratory. Work at LAAS-CNRS was supported by the FRAE (Fondation de Recherche pour l’Aéronautique et l’Espace). P. Huang was supported by a PhD grant from the PRES of the Université de Toulouse. H. Durou was supported by a PhD grant from CNRS (BDI: Bourse Docteur Ingénieur). Collaboration between the participating universities was supported by a Partnership University Fund (PUF) grant.

Author contributions

M.B. and D.P. conceived and designed the experiments for the elaboration of the electrochemical microcapacitors. H.D. was involved in the conception of the microdevice patterns. D.P. established the EPD process. Y.G. was involved in material synthesis and characterization. V.M. carried out the simulation of OLC formation. D.P., P.H., P.L.T. and P.S. performed the electrochemical characterizations. D.P., M.B., P.S. and Y.G. co-wrote the paper, and all authors discussed the results and commented on the manuscript.

Additional information

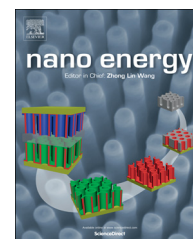
The authors declare no competing financial interests. Supplementary information accompanies this paper at www.nature.com/naturenanotechnology. Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>. Correspondence and requests for materials should be addressed to M.B.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nanoenergy



RAPID COMMUNICATION

Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors



Ty Mai Dinh^{a,b,1}, Amine Achour^{a,b,1}, Sorin Vizireanu^c,
Gheorghe Dinescu^c, Leona Nistor^d, Kevin Armstrong^e,
Daniel Guay^e, David Pech^{a,b,*}

^aCNRS, LAAS, 7 Avenue du colonel Roche, F-31400 Toulouse, France

^bUniv de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France

^cNational Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Magurele, Bucharest 077125, Romania

^dNational Institute for Materials Physics, Magurele, Bucharest 077125, Romania

^eINRS-Énergie, Matériaux, Télécommunications, 1650 boulevard Lionel Boulet, Varennes, QC, Canada J3X 1S2

Received 2 July 2014; received in revised form 29 September 2014; accepted 7 October 2014

Available online 16 October 2014

KEYWORDS

Micro-supercapacitor;
Carbon nanowalls;
RuO₂;
Gel electrolyte

Abstract

Micro-supercapacitors have attracted considerable research attention for on-chip energy storage due to their unique properties and potential applications in various smart electronic devices. Although significant advances have been reported on their power performances, they still cannot compete with micro-batteries in terms of energy densities for mobile, portable and self-powered applications. Herein, we demonstrate the fabrication of vertically aligned carbon nanowalls (CNW) decorated with porous ruthenium oxide as a high-performance electrode for all-solid-state micro-supercapacitors. The decorated CNW electrode, essentially consisting of thin carbon sheets assembled from graphene domains, delivers specific capacitance in excess of 1000 mF cm⁻² (which is three orders of magnitude higher than state-of-the-art micro-supercapacitors) and energy density comparable to that of lithium-ion micro-batteries, but with superior power and cycling stability. Our findings demonstrate a route towards the integration

*Corresponding author at: Univ de Toulouse, LAAS, F-31400 Toulouse, France. Tel.: +33 5 61 33 68 37.

E-mail address: dpech@laas.fr (D. Pech).

¹These authors contributed equally to this work.

of microfabricated supercapacitors combining fast charge/discharge rates with high energy densities.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

The increasing importance of portable and wearable devices incorporating more advanced electronic technologies, as well as the future deployment of wireless sensor networks embedded in our everyday environment has made on-board energy storage a critical issue [1]. In the last decade, the integration of miniaturised electrochemical capacitors (also called supercapacitors) on circuit chips has been the subject of intense research on the account of their excellent charge-discharge rate and long operating life time [2–7]. Although ultrahigh-power micro-sized supercapacitors have been reported [8–14], they still suffer from low energy density that remains far from Li-ion micro-batteries [15–17]. A significant improvement of their volumetric/areal energy density is needed for more challenging applications.

Supercapacitors can be divided into two categories, depending on their charge-storage mechanism. The most common devices rely on the capacitive behaviour of high surface area carbon-based materials. The second category relies on the fast and reversible faradaic surface reactions of pseudo-capacitive materials, mainly transition metal oxides. Hydrous forms of ruthenium dioxide (hRuO₂) currently represent the state of the art among pseudo-capacitive materials, with the highest reported specific capacitance [18]. Its high cost has limited its development for large-size supercapacitors, but the use of this material becomes relevant and promising for micro-supercapacitors as very little amount of active material is required. Moreover, the capacitance of hRuO₂ can be further increased by deposition onto a nanostructured conductive support with high surface area such as carbon nanotubes [19], graphene [20,21] or porous gold [22].

Carbon nanowalls (CNW), also named vertically oriented graphene sheets, are among the most promising materials in the carbon family. They can be described as three-dimensional networks of vertically standing, interconnected 2-D nanostructures consisting of graphene domains overlapping each other. This graphene-based architecture with vertical wall orientation, sharp edges and open structure is associated with a large surface area (in the range of 100–1500 m² g^{−1}) [23], good electronic conductivity [24] and excellent chemical stability [25]. These combined properties make carbon nanowalls superior for various electrochemical applications. Indeed, this nanostructured material has already been adopted in the semiconductor technology, but there have been very few reports for energy storage applications [26,27].

Herein, we demonstrate a new hybrid material based on capacitive CNW decorated with pseudo-capacitive hRuO₂. By adjusting the experimental synthesis conditions of the CNW and the electrodeposition parameters of hRuO₂, we achieved an outstanding specific capacitance of 1097 mF cm^{−2}, which is three orders of magnitude higher than state-of-the-art graphene based micro-supercapacitors [11]. Therefore, hRuO₂-

decorated CNW electrode could be used to fabricate miniaturized energy-storage devices that bridge the massive energy density gap between supercapacitors and batteries, while still retaining extended lifetime and huge power density.

Materials and methods

Fabrication of the composite electrode

An insulating Si₃N₄ layer (80 nm) was first deposited on a silicon wafer. Current collectors were then deposited using the evaporation of a 40 nm Cr/200 nm Pt layer. The CNW layers growth was carried out by PECVD in an Ar/H₂/C₂H₂ radiofrequency plasma jet [28]. The plasma source operated at 400 W power, and 1400 sccm gas flow rate was used to produce, via a nozzle, a directional argon jet in the deposition chamber. Acetylene (1 sccm) and hydrogen (25 sccm) were injected into this jet through a ring placed downstream the nozzle. The deposition proceeded on the heated substrate (700 °C) placed at 5 cm from the injection ring at a pressure of 1.3 mbar.

Electrodeposition of hydrous ruthenium oxide onto the CNW support was afterwards carried out from an aqueous chloride solution composed of 10 mM RuCl₃ · xH₂O in 10^{−1} M KCl/10^{−2} M HCl, and adjusted to pH=2.5 with a 2 M KOH aqueous solution. Cyclic voltammetry (CV) between −300 and +950 mV vs. saturated Ag/AgCl at 50 mV s^{−1} and performed at 50 °C for various number of cycles under stirring conditions was used to induce the growth of the hRuO₂ deposits. All samples were annealed under air at 150 °C for 1 h.

The PVA-H₃PO₄-SiWA polymer precursor solution was prepared by mixing a poly(vinyl alcohol) (PVA, *M_w*=31 000–50 000, 87–89% hydrolyzed) solution with phosphoric acid (H₃PO₄) and SiWA (H₄SiW₁₂O₄₀) in a composition of 1.7 wt% PVA, 1.9 wt% H₃PO₄, 14.4 wt% SiWA and 82 wt% de-ionized water. The conductivity of the solid electrolyte was 6.1 mS cm^{−1} after 24 h (22.2 °C–32% RH).

Material characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Hitachi S-4800 field-emission electron microscope, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using an atomic resolution analytical Jeol JEM-ARM 200F electron microscope operating at 200 kV. Specimens for TEM observations were prepared by extracting CNW/RuO₂ film flakes and transferring them on holey carbon grids. The Raman spectrum was recorded at 532 nm laser excitation wavelength, using a Jasco NRS 7200 apparatus. The surface chemical composition of ruthenium oxide was estimated via X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) using a Thermo Scientific spectrometer operating with a monochromatic Al Kα X-ray source (1486.6 eV).

Electrochemical characterization

The electrochemical characterizations were performed with a SP-240 potentiostat from BioLogic. A three-electrode electrochemical cell with a platinum gauze counter-electrode and a

saturated Ag/AgCl reference-electrode in de-aerated 0.5 M H_2SO_4 electrolyte at room temperature was used for the electrode characterization (exposed area 1 cm^2), and a two-electrode cell with a PVA- H_3PO_4 -SiWA solid electrolyte for the device. Electrochemical Impedance Spectroscopy

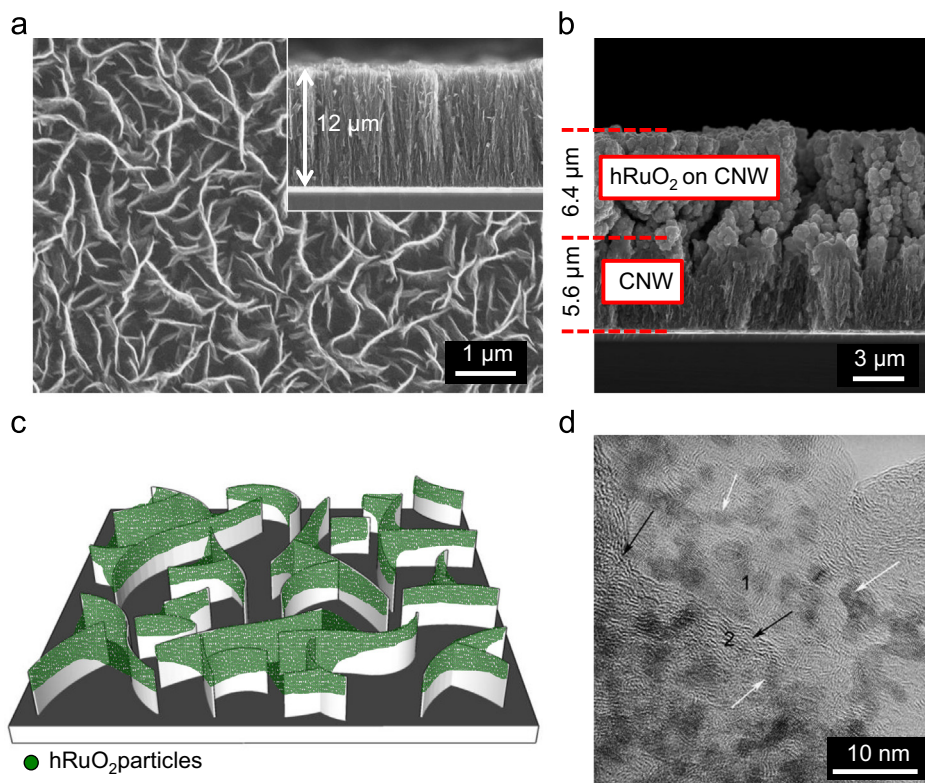


Fig. 1 (a) Scanning electron microscope (SEM) image of a 12 μm -thick CNW film; inset: cross-section revealing the vertically aligned morphology of the CNW film. (b) Cross-section SEM image of a CNW film (bottom) on which hRuO₂ has been electrodeposited on its top. The two materials are distinguishable by their different morphology (cauliflower vs. vertically aligned). (c) Schematic of the vertically-aligned CNW decorated with hRuO₂ particles. (d) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image showing the RuO₂ nanoparticles (some marked with white arrows), lying on the lateral faces (marked 1) and edges (marked 2) of the CNW; black arrows indicate the lattice fringes of the (0 0 2) crystallographic planes visible at the CNW-edges (for more information see Fig. S2).

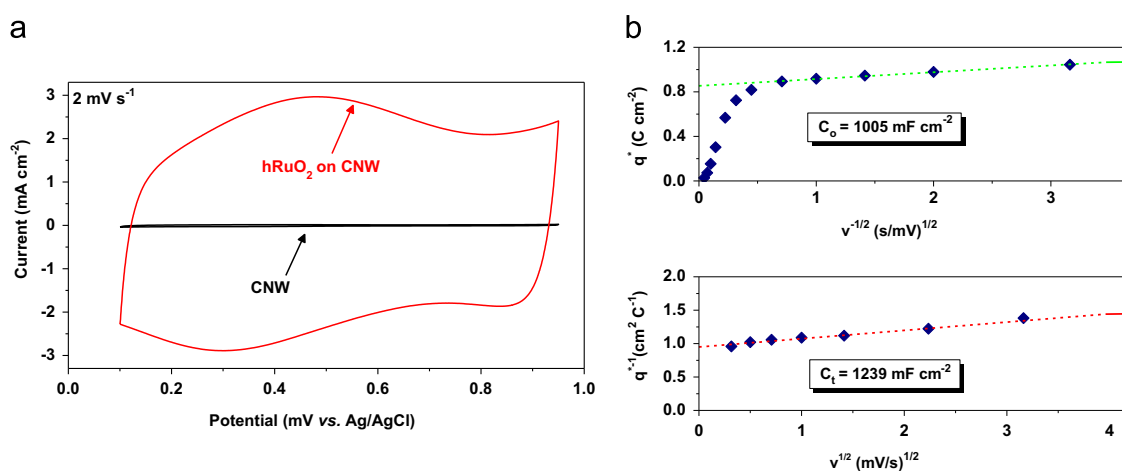


Fig. 2 Electrochemical characterization of a CNW/hRuO₂ electrode. (a) CV of the 12 μm -thick CNW before and after hRuO₂ electrodeposition in de-aerated 0.5 M sulfuric acid electrolyte. (b) Variation of the voltammetric charge (q^*) with respect to the sweep rates.

measurements were carried out at open circuit potential in the 100 kHz to 10 mHz frequency range. The accessibility of the electrolyte to the electroactive material has been investigated by calculating the voltammetric charge (q^*) as a function of the sweep rates (v) according to a procedure developed by Trasatti [29,30]. The value of the outer capacitance (C_o) has been obtained from the extrapolation of q^* to $v=\infty$ from the plot of q^* vs. $v^{-1/2}$, whereas the total capacitance (C_t) has been

estimated from the extrapolation of q^* to $v=0$ from the plot q^*^{-1} vs. $v^{1/2}$.

Results and discussion

Fig. 1a shows the top-view scanning electron microscope (SEM) image of a CNW layer deposited on a silicon wafer (which was precoated with a thin platinum film). The cross-section (inset) shows a 12- μm thick uniform porous film (height of the CNW), with the carbon sheets vertically oriented with respect to the surface of the substrate. It can also be noted that the open spaces between the carbon sheets extend across the layer from the top to the bottom. The porous honeycomb structure consists of interconnected carbon sheets with lengths of 1-2 μm (top view SEM) and thicknesses of 10-50 nm. The graphene-type structure of the CNW is confirmed by Raman spectroscopy (Fig. S1) and transmission electron microscopy (TEM) images (Fig. S2). With electrodeposition, the CNW were covered in-depth, up to 6-7 μm , with the pseudo-capacitive hydrated RuO₂ particles (Fig. 1b and Fig. S3). The particles have sizes in the range of hundreds of nanometers and are agglomerated in a cauliflower morphology (Fig. 1b and Figs. S3 and S4). The nature of the electrodeposited layer is demonstrated by electron diffraction (inset of Fig. S2a) and XPS (Fig. S5). The porous structure of CNW and its high flexibility offer not only

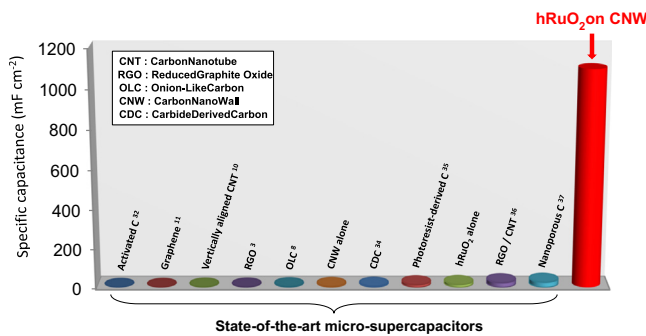


Fig. 3 Comparison of the hybrid CNW/hRuO₂ electrode capacitance with the electrode capacitance of state-of-the-art micro-supercapacitors. (A factor of 4 has been taken into account between the electrode and the cell capacitance).

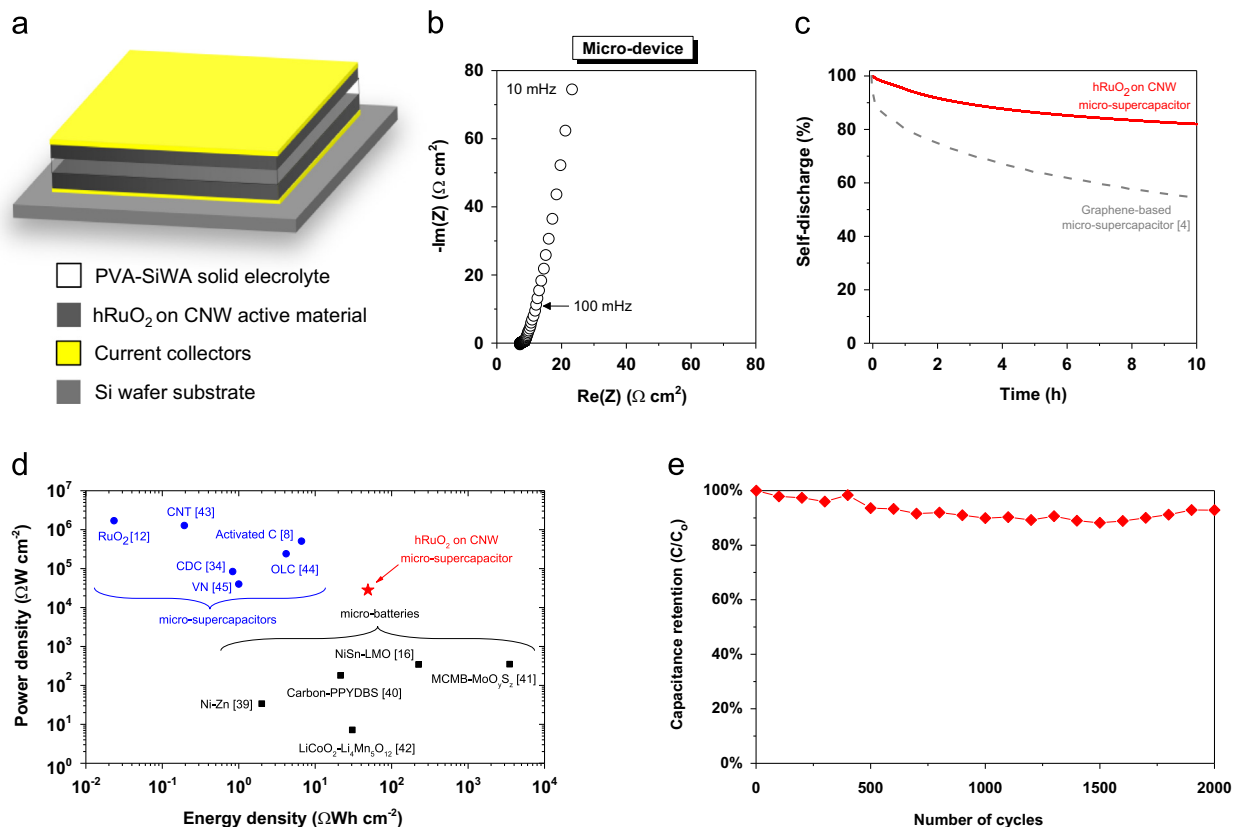


Fig. 4 Characterization of a solid-state micro-supercapacitor based on CNW/hRuO₂. (a) Schematic diagram of on-chip micro-supercapacitor with 2D architecture. (b) Nyquist plot and (c) self-discharge curve of the micro-device. (d) Comparison, in a Ragone plot, of the specific energy and power density of the CNW/hRuO₂-based micro-supercapacitor with state-of-the-art micro-supercapacitors and micro-batteries. (e) Evolution of the relative capacitance vs. the number charge/discharge cycles at 1.5 mA cm⁻².

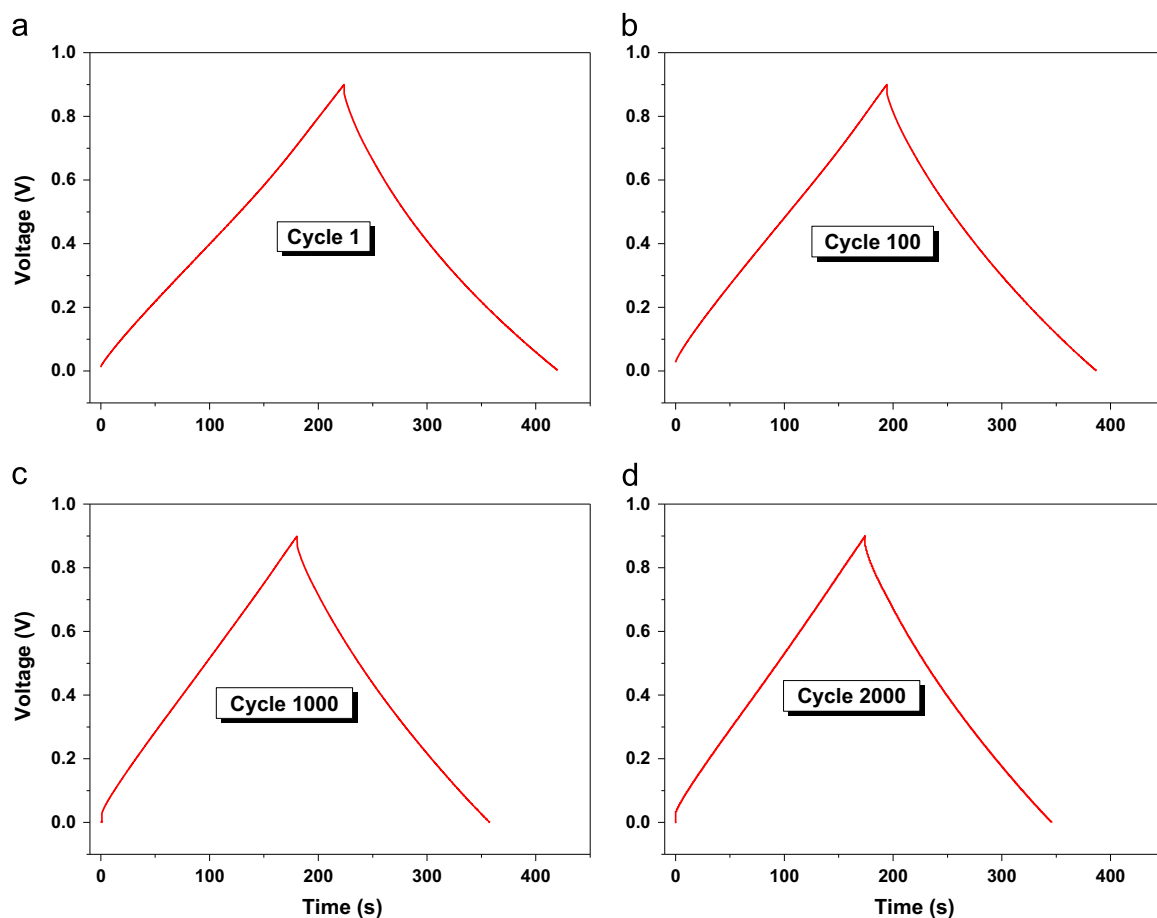


Fig. 5 Galvanostatic charge/discharge curves at 1.5 mA cm^{-2} at different cycles of a solid-state CNW/hRuO₂-PVA/SiWa-CNW/hRuO₂ micro-supercapacitor. (a) 1st cycle. (b) 100th cycle. (c) 1000th cycle. (d) 2000th cycle.

paths for electrolyte penetration, but also space for the volume expansion of the hRuO₂ material without any damage of the connectivity between the grains and the CNW, as represented in the schematic in Fig. 1c. An intimate contact between the hRuO₂ particles and the CNW is observed in the cross-section SEM micrograph hRuO₂/CNW layered structure (Fig. 1b). The interface between the two material types, distinguishable by their different morphology, is not actually defined. This was confirmed by high resolution TEM investigations (Fig. 1d and Fig. S2): the RuO₂ nanoparticles with sizes of 1–3 nm lie on the graphene sheets composing the CNW (the amorphous hRuO₂ nanoparticles display crystalline characteristic as a result of their transformation upon irradiation by the e-beam of the microscope). Moreover, the hRuO₂ particles are distributed evenly, indicating the existence of a large connective area between the carbon wall and the pseudo-capacitive material (Fig. S2b).

The electrochemical performances of the CNW with thicknesses ranging from 900 nm to 12 μm were evaluated using cyclic voltammograms (CV). The specific capacitance of the CNW films increases with increasing thickness, up to 5.7 mF cm^{-2} for the 12 μm -thick CNW (Fig. S6). This value is very close to the value of 18.3 mF cm^{-2} obtained by Achour et al. with titanium nitride/carbon nanotubes electrodes, which is the highest specific capacitance reported for electrodes in micro-supercapacitors [31,32].

Furthermore, high surface area hRuO₂ was afterwards synthesized using a 12 μm -thick CNW as a template (Fig. S7). To our surprise, this hRuO₂/CNW hybrid electrode exhibited an extremely high capacitance of 1094 mF cm^{-2} when cycled at 2 mV s^{-1} in sulfuric acid electrolyte (Fig. 2a), which is to our knowledge, an unprecedented performance for a microfabricated supercapacitor electrode. The value of the outer capacitance (C_o), which is related to the more accessible active surface, reaches 1005 mF cm^{-2} for a total capacitance (C_t) of 1239 mF cm^{-2} (Fig. 2b) [29]. This value is three orders of magnitude higher than that of the state-of-the-art graphene based micro-supercapacitors (0.3 mF cm^{-2} electrode capacitance) [11], and far larger than most micro-supercapacitor electrodes based on other advanced materials (Fig. 3) [33–37].

Fig. S3 shows, for comparison, the morphology of a hRuO₂ thin film deposited on a flat gold substrate using the same experimental conditions. Its thickness is identical to the one deposited on CNW. The deposition kinetics does not seem modified by a change of the substrate, with a hRuO₂ able to grow on a large surface area. The C_o/C_t ratio of the CNW/hRuO₂ electrode (81%) is also very close (and even higher) than the one obtained with hRuO₂ deposited on flat gold substrate (71%, Fig. S8), indicating that, irrespective of the substrate differences for these two electrodes, most of the total storable charge is rapidly accessible.

Fig. S9 shows the Nyquist plots in sulfuric acid electrolyte for the CNW before and after hRuO₂ electrodeposition. For both samples, no leakage current is observed, with a near vertical straight line in the low-frequency region typical of a capacitive behaviour. A negligible equivalent distributed resistance (EDR) and an equivalent series resistance (ESR) of 11.8 $\Omega\text{ cm}^2$ were estimated from the high frequency part of the spectrum of the hRuO₂-free CNW. The ESR slightly decreased to 8 $\Omega\text{ cm}^2$ when decorated with conductive hRuO₂, leading to a maximum specific power of 31.3 mW cm^{-2} .

Vertically-aligned CNW/hRuO₂ electrode has been employed to realize an all-solid-state micro-supercapacitor in a stack configuration using a silicon wafer as a substrate (Fig. 4a). An innovative solid-polymer electrolyte [38], composed of polyvinyl alcohol (PVA), orthophosphoric acid (H₃PO₄) and silicotungstic acid (SiWA) was used to act as a separator and ionic conductor without leakage issues and very low ESR (Fig. 4b). The micro-device exhibits also a very low self-discharge (less than 18% voltage drop after 10 h, Fig. 4c), lower than that of a graphene-based micro-supercapacitor, which is known for good energy retention [4].

To demonstrate the overall performance of the solid-state micro-supercapacitor, a Ragone plot is shown Fig. 4d [39–45]. Remarkably, this solid-state CNW/hRuO₂ micro-supercapacitor delivered a specific energy density of 49 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$ (i.e. 2 $\mu\text{Wh cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), which is higher than recent work reported for micro-supercapacitors [8,12,34,43–45] and comparable to the state-of-the-art lithium ion micro-batteries [16,39–42], but with much higher power and much higher lifetime (up to 2000 cycles of galvanostatic charge/discharge at 1.5 mA cm^{-2} , Fig. 4e and Fig. 5).

Conclusions

The use of vertically-aligned CNW decorated with hRuO₂ particles offers an exceptional potential for micro-supercapacitors by patterning such electrode onto silicon wafers with standard microelectronic processes. For the first time, it is showcased that micro-supercapacitors can compete, in term of specific energy, with micro-batteries to power microelectronic devices such as wireless sensor nodes, active radiofrequency identification (RFID) tags and embedded micro-sensors. These applications can be extended to larger devices by scaling up the electrode surface. Further improvements and optimization of the electrodeposition process for the hRuO₂ should also allow a substantial increase of the capacitance and energy of the device.

Acknowledgements

This work was financially supported by the French National Research Agency (ANR-11-JS09-0018) through the MIDISTOCK project and the Ministry of National Education of Romania (CNCS-UEFISCDI, project numbers PN-II-ID-PCE-2012-4-0629 and PN-II-ID-PCE-2012-4-0362). One of us (D.G.) would like to acknowledge the financial support of the Canada Research Chair program.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.003>.

References

- [1] Z.L. Wang, *Adv. Mater.* 24 (2012) 280–285.
- [2] J. Chmiola, C. Largeot, P.L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* 328 (2010) 480–483.
- [3] W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A.L. Mohana Reddy, L. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Wei, P.M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol* 6 (2011) 496–500.
- [4] M.F. El-Kady, R.B. Kaner, *Nat. Commun* 4 (2012) 1475.
- [5] Q. Meng, H. Wu, Y. Meng, K. Xie, Z. Wei, Z. Guo, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4100–4106.
- [6] I. Nam, G.P. Kim, S. Park, J.W. Han, J. Yi, *Energy Environ. Sci* 7 (2014) 1095–1102.
- [7] S.K. Kim, H.J. Koo, A. Lee, P.V. Braun, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5108–5112.
- [8] D. Pech, M. Brunet, H. Duroy, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol* 5 (2010) 651–654.
- [9] K. Sheng, Y. Sun, C. Li, W. Yuan, G. Shi, *Sci. Rep* 2 (2012) 247.
- [10] A. Ghosh, V.T. Le, J.J. Bae, Y.H. Lee, *Sci. Rep* 3 (2013) 2939.
- [11] Z.-S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun* 4 (2013) 2487.
- [12] D. Pech, M. Brunet, T.M. Dinh, K. Armstrong, J. Gaudet, D. Guay, *J. Power Sources* 230 (2013) 230–235.
- [13] T.M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 7170–7174.
- [14] Z.S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8288–8293.
- [15] H. Zhang, X. Yu, P.V. Braun, *Nat. Nanotechnol* 6 (2011) 277–281.
- [16] J.H. Pikul, H.G. Zhang, J. Cho, P.V. Braun, W.P. King, *Nat. Commun* 4 (2013) 1732.
- [17] N.A. Kyeremateng, *ChemElectroChem* 1 (2014) 1442–1467.
- [18] W. Deng, X. Ji, Q. Chen, C.E. Banks, *RSC Adv* 1 (2011) 1171–1178.
- [19] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* 7 (2008) 845–854.
- [20] Z.S. Wu, G. Zhou, L.C. Yin, W. Ren, F. Li, H.M. Cheng, *Nano Energy* 1 (2012) 107–131.
- [21] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4452.
- [22] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, *Nat. Nanotechnol* 6 (2011) 232–236.
- [23] T.C. Hung, C.F. Chen, W.T. Whang, *Electrochim. Solid-State Lett* 12 (2009) K41–K44.
- [24] D.H. Seo, S. Kumar, K. Ostrikov, *Carbon* 49 (2011) 4331–4339.
- [25] S. Vizireanu, G. Dinescu, L.C. Nistor, M. Baibarac, G. Ruxanda, M. Stancu, D. Ciuparu, *Physica E* 47 (2013) 59–65.
- [26] Z. González, S. Vizireanu, G. Dinescu, C. Blanco, R. Santamaría, *Nano Energy* 1 (2012) 833–839.
- [27] S. Hassan, M. Suzuki, S. Mori, A.A. El-Moneim, *J. Power Sources* 249 (2014) 21–27.
- [28] S. Vizireanu, S.D. Stoica, C. Luculescu, L.C. Nistor, B. Mitu, G. Dinescu, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2010) 034016.
- [29] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263–267.
- [30] D. Baronetto, N. Krstajić, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2359–2362.
- [31] A. Achour, J.B. Ducros, R.L. Porto, M. Boujtita, E. Gautron, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, T. Brousse, *Nano Energy* 7 (2014) 104–113.
- [32] M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci* 7 (2014) 867–884.
- [33] L. Wei, N. Nitta, G. Yushin, *ACS Nano* 7 (2013) 6498–6506.

- [34] P. Huang, M. Heon, D. Pech, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J.D. Hettinger, P. Simon, J. Power Sources 225 (2013) 240-244.
- [35] B. Hsia, M.S. Kim, M. Vincent, C. Carraro, R. Maboudian, Carbon 57 (2013) 395-400.
- [36] M. Beidaghi, C. Wang, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 4501-4510.
- [37] C. Shen, X. Wang, W. Zhang, F. Kang, Sci. Rep 3 (2013) 2294.
- [38] H. Gao, K. Lian, J. Mater. Chem. 22 (2012) 21272-21278.
- [39] F. Chamran, Y. Yeh, H.S. Min, B. Dunn, C. Kim, J. Microelectromech. Syst. 16 (2007) 844-852.
- [40] H.S. Min, B.Y. Park, L. Taherabadi, C. Wang, Y. Yeh, R. Zaouk, M.J. Madou, B. Dunn, J. Power Sources 178 (2008) 795-800.
- [41] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenstein, I. Shechtman, S. Menkin, E. Peled, J. Microelectromech. Syst 14 (2005) 879-885.
- [42] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Electrochim. Acta 56 (2011) 1023-1029.
- [43] T.M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, A. Achour, J. Phys.: Conf. Ser 476 (2013) 012106.
- [44] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J.K. McDonough, M. Brunet, P.L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Electrochem. Commun 36 (2013) 53-56.
- [45] E. Eustache, R. Frappier, R.L. Porto, S. Bouhtiyia, J.F. Pierson, T. Brousse, Electrochem. Commun 28 (2013) 104-106.



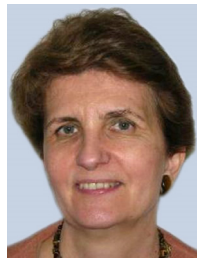
Sorin Vizireanu received the degree in Physics from University of Bucharest in 1999, M.Sc. degree in 2001 and his Ph.D. degree in Plasma Physics in 2008. Since 2001 he is working in the National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Magurele-Bucharest, Romania, the Research Group on Plasma Processes, Materials and Surfaces. His scientific interests are : (i) plasma synthesis and processing of carbon

nanostructures (nanowalls, nanofibers, nanotubes, nanoparticles, hybrid nanomaterials); (ii) various types of plasma configurations for deposition and treatments of materials. He is focusing also on promoting applications of carbon nanowalls: super-hydrophobic/hydrophilic surfaces, biocompatibility, decoration with nanoparticles, field emission, fuel cells, sensors, etc.



Gheorghe Dinescu is Senior Scientist at the National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Magurele, Bucharest, Romania, Leader of the research group "Plasma Processes, Materials and Surfaces" and Professor at Doctoral School of Physics, University of Bucharest. Physicist by background (Faculty of Physics, University of Bucharest), he has multidisciplinary education and experience, given by the studies in

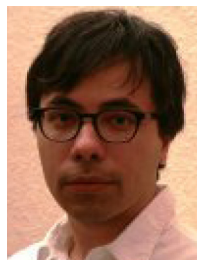
Biophysics (equivalent M.Sc.), specialization in Optics, Spectroscopy, Lasers, Plasma (Ph.D. degree in 1987), and the research activity in plasma physics and material processing. Main research topics are plasmas sources and process development, plasma synthesis of nanomaterials (carbon nanowalls, nanofibers, metallic nanoparticles, and composites), thin film deposition and surface modification.



Leona C. Nistor is Senior Scientist at the National Institute of Materials Physics, Magurele, Bucharest, Romania received the M.Sc. in Physics at the University of Bucharest (1969) and the Ph.D. in Solid State Physics at the Central Institute of Physics, Bucharest (1979). Her scientific interest is focused on the use of high resolution analytical electron microscopy and electron diffraction techniques for microstructural and chemical characterization of materials down to atomic scale; *in situ* studies of transformations induced in the electron microscope by temperature variations; radiation induced defects in materials, interactions of point and extended defects, defect aggregation, formation of nanostructures.



Daniel Guay is a physicist by training who is interested in nanomaterials, electrochemistry and the phenomenon occurring at solid-liquid interfaces, as they pertain to energy and energy-related systems. His activities concentrate on the preparation of conducting metal oxide and metal alloy nanoparticles (0D), nanowires and nanotubes (1D), and film (2D) by pulsed laser deposition and electrodeposition techniques. Also, he is interested in the *in situ* characterization of solid-liquid interface. He holds a Canada Research Chair (Tier 1) in energy-related materials and his work focused on electrocatalysis for various types of fuel cells, CO₂ reduction and materials for supercapacitors and microsupercapacitors.



David Pech is a graduated engineer from Polytech'Paris (Paris 6) in 1999 and received his Ph.D. in Materials Science at INSA de Lyon in 2006. He worked as a post-doc fellow at the University of Montréal (UQAM, Canada), and he is currently a CNRS researcher at LAAS-CNRS, in Toulouse, France. His research centres on the integration of electrical energy storage micro-devices (micro-supercapacitors and micro-batteries).

3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy

Anaïs Ferris, Sébastien Garbarino, Daniel Guay,* and David Pech*

In the last decade, extensive efforts have been devoted to integrated micrometer-sized supercapacitors because of the increasing need for on-board energy supply/storage in wearable microelectronic devices and embedding wireless sensor networks in our everyday environment.^[1–3] Compared to microbatteries, microsupercapacitors can provide high-power delivery and, more importantly, have a much longer operating lifetime.^[4] This comes at the expense of a much lower energy density: until now, microsupercapacitors have fallen far short of powering a wireless sensor node or any microelectronic device. Moreover, for on-chip applications, areal density is more important than volumetric density due to the limited area available for integrating components into a system. It is therefore crucial to consider the capacitance and the energy of microsupercapacitors normalized to their footprint areas. To date, despite their excellent power performances, the reported areal capacitance (i.e., normalized to the surface area) of micrometer-sized electrical double-layer capacitors typically ranges from 0.4 to 16.5 mF cm⁻².^[5–12]

This capacitance could be increased through the utilization of pseudo-capacitive materials, mainly transition metal oxides. These materials' charge storage mechanism relies on rapid and reversible faradaic surface reactions^[13] and offers a means of achieving high energy density at high charge-discharge rate. The most promising pseudo-capacitor material is hydrous ruthenium dioxide (RuO₂·xH₂O) which exhibits high specific capacitance, high electronic conductivity, and long cycle life.^[14] While its high cost has limited its development for large supercapacitors, the use of this material becomes relevant and promising for microsupercapacitors.^[15] Considering the size of the device, the amount of active material involved is limited and cost is mainly determined by the fabrication processes and the assembly of the device. Recently, we reported a specific capacitance of 12.8 mF cm⁻² for an RuO₂-based microsupercapacitor.^[16] Although this capacitance is higher than that obtained with carbonaceous materials, the corresponding areal energy density (0.4 μWh cm⁻²) is still far from that of

Li-ion microbatteries (in the range of mWh cm⁻²). As pseudo-capacitors store their charge in the initial few nanometers from the surface, the performance of microsupercapacitors is limited by the very thin active layer of electrodes. A 3D array of electrode, with high aspect ratio, is therefore necessary to allow more active materials to be loaded per unit area.^[17] An attractive approach to increasing the capacitance is to deposit the pseudo-capacitive material onto a high surface area structured support.^[18–20] Capacitances per surface area, exceeding 100 mF cm⁻², were reported for microsupercapacitors using such 3D structures.^[21–24]

In this study, we have fabricated a porous gold/RuO₂ electrode through a two-step procedure, in which the gold current collectors are sculptured using the hydrogen bubble dynamic template synthesis,^[25–27] followed by the electrodeposition of the hydrous ruthenium oxide. The resulting electrode exhibits unprecedented high capacitance per surface area, in excess of 3 F cm⁻², and—for the first time—an all-solid-state supercapacitor with a specific energy per surface area comparable to that of lithium-ion microbatteries has been achieved, but with superior power and cycling stability. Such porous gold/ruthenium oxide hybrid structured electrode provides an encouraging alternative for integration of high-performance microsupercapacitors onto silicon chips, components in which per-area performance is critical.

Macroporous gold electrodes (i.e., with pore diameters greater than 50 nm) were prepared by electrodeposition onto evaporated gold thin films in the presence of hydrogen tetrachloroaurate (HAuCl₄·4H₂O) acidic solution. At a significant overpotential, vigorous hydrogen bubbling occurs on the surface, disturbing the diffusion layer and the localized current density. This affects the growth morphology and acts as a dynamic template. Scanning electron microscopy (SEM) images, **Figure 1a**, shows the representative results for porous gold deposits consisting of a honeycomb network with interconnected and cross-linked pores. The diameter of the largest pores varies between 20 and 40 μm and pore size increases from the bottom to the top of the substrate. The internal wall structure of these larger pores is composed of multibranching dendrites and nodules, with pores as small as 50 nm. Additional details on the influence of the electrodeposition parameters (initiation and growth times) required to obtain the features outlined in **Figure 1** may be found in **Figures S1 and S2** (Supporting Information). **Figure 1b** displays the corresponding steady-state cyclic voltammograms (CV) obtained for gold substrate (1 cm² geometrical surface) before (black curve) and after electrodepositing the porous gold structure (orange curve). Both CVs exhibit the typical gold electrochemical response in sulfuric acid solution, with a double layer (from -0.2 to 0.5 V vs

A. Ferris, Dr. S. Garbarino, Prof. D. Guay
INRS-énergie, Matériaux, Télécommunications
1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes,
QC J3X 1S2, Canada
E-mail: guay@emt.inrs.ca

A. Ferris, Dr. D. Pech
CNRS, LAAS
7 Avenue du Colonel Roche
Univ de Toulouse, F-31400 Toulouse, France
E-mail: dpech@laas.fr



DOI: 10.1002/adma.201503054

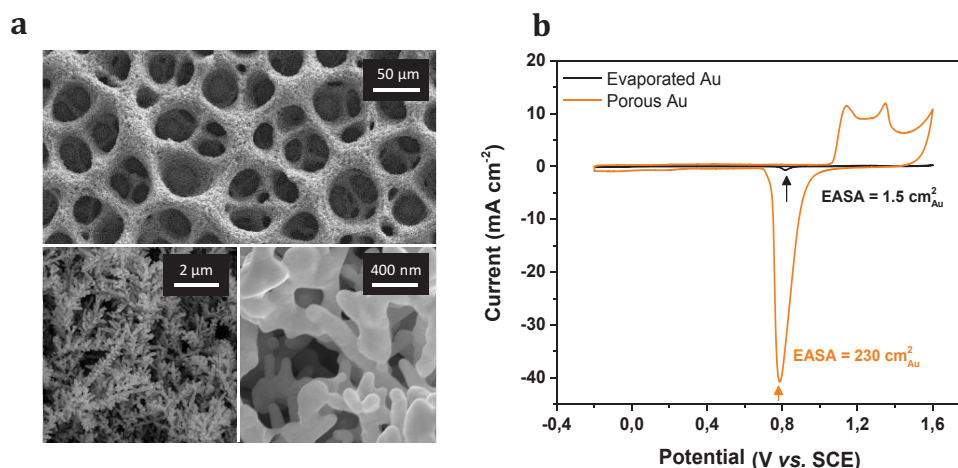


Figure 1. Characterization of the porous gold current collector. a) SEM images at different magnifications of the porous gold showing different levels of pores. b) Cyclic voltammogram of the porous Au compared with an Au thin film, in de-aerated 0.5 M sulfuric acid. The electrochemically active surface area of the porous Au coating is 150 times larger than the Au thin film.

SCE) and a gold oxide formation/reduction (from 0.6 to 1.6 V vs SCE) potential regions. The gold oxide formation only occurs above 1.0 V versus SCE, suggesting this layer has the electrochemical stability required for the subsequent RuO₂ deposition and will provide good mechanical stability at long cycles. In the cathodic sweep, the magnitude of the Au oxide reduction peak, and thus the associated charge, centered at 0.8 V versus SCE, is significantly higher for the porous Au electrode (92 mC) than the gold thin film (0.55 mC). An electrochemical active surface area (EASA) was determined based on the coulombic charge involved in such reduction process,^[28] with reproducible values of 1.5 and 230 cm² for the bare gold and the porous gold deposits, respectively.

Next, electrodeposition of the pseudo-capacitive hydrous ruthenium oxide RuO₂·xH₂O (Figure S3, Supporting Information) onto the porous gold electrode was carried out from an aqueous ruthenium chloride RuCl₃·xH₂O solution by cyclic voltammetry.^[29,30] From the SEM images (Figure 2a and Figure S4, Supporting Information), we note that the pseudo-capacitive hydrated RuO₂·xH₂O particles have been electrodeposited all along the nodule morphology of the porous layer, on the entire thickness from the bottom to the top of the substrate. As the gold surface is fully covered by RuO₂·xH₂O, the surface pore density is smaller and only the open porosity is observed. We then evaluated the electrochemical performances of the electrode made from porous gold current collector covered with RuO₂·xH₂O particles by using cyclic voltammograms (Figure 2b). In sulfuric acid, the CV of the porous Au/RuO₂·xH₂O electrode indicates a roughly rectangular shape, as expected for the electrochemical signature of pseudo-capacitive amorphous RuO₂·xH₂O, with excellent reversibility. The two quasi-symmetric peaks around 0.4 V versus SCE originate from progressive change to the oxidation state of ruthenium, and the electrode exhibits an extremely high capacitance of 3250 mF cm⁻² when cycled at 0.1 mV s⁻¹. This represents a rather impressive value delivered by a microsupercapacitor electrode, as displayed in the state-of-the-art (see Table S1, Supporting Information). This extraordinary capacitance

is accompanied by a lower scan rate ability of the electrode compared with conventional supercapacitors.^[31] To complete the study, the accessibility of charges has been investigated by calculating the voltammetric charge (q^*) as a function of the sweep rates (ν), as described by Trasatti,^[32,33] to identify the outer charge, q_{outer} , related to the more accessible active sites. The value of q_{outer} is obtained from the extrapolation of q^* to $\nu = \infty$ (Figure 2c), whereas the total charge is estimated from the extrapolation of q^* to $\nu = 0$ (Figure 2d). From these extrapolations, we obtained a q_{outer} value of 2.64 C cm⁻² (3.10 F cm⁻²) for a total charge of 2.95 C cm⁻² (3.47 F cm⁻²). Therefore, q_{outer} represents 90% of the total charge, i.e., most of the full storable charge is rapidly accessible, fulfilling a substantial requirement for a supercapacitor. The gravimetric capacitance of the RuO₂·xH₂O deposited onto the porous current collector is estimated to be very close to the theoretic value for hydrous Ru oxide.^[34] The use of a 3D current collector improves the utilization efficiency of the ruthenium oxide and provides short transport/diffusion path lengths for protons and electrons. The equivalent series resistance (ESR) is also very low (1.83 Ω cm²) with a quasi-negligible high-frequency semicircle, as shown in the Nyquist plot (Figure S5, Supporting Information). In the low-frequency region, a sharp increase of the imaginary portion of the impedance is observed with a nearly vertical straight line, as is expected for capacitive behavior with no leakage current.

To assess the performance of this electrode material in a device, we created an all-solid-state microsupercapacitor in a stack configuration integrated on a silicon wafer, using a poly(vinyl alcohol) (PVA)-based electrolyte doped with silicotungstic acid (SiWa). A remarkable cell capacitance of 1220 mF cm⁻² is determined from galvanostatic charge/discharge experiments (Figure 3a) with a very low IR-drop voltage (38 mV at 1.5 mA cm⁻²). The delivered specific energy density estimated from this plot achieves a value of 0.126 mWh cm⁻² (7.9 mWh cm⁻³), and the maximum power density of 7.9 mW cm⁻² (493.8 mW cm⁻³). These results exceed the best devices in terms of specific power with rather impressive specific energy per surface area (see Table S1, Supporting

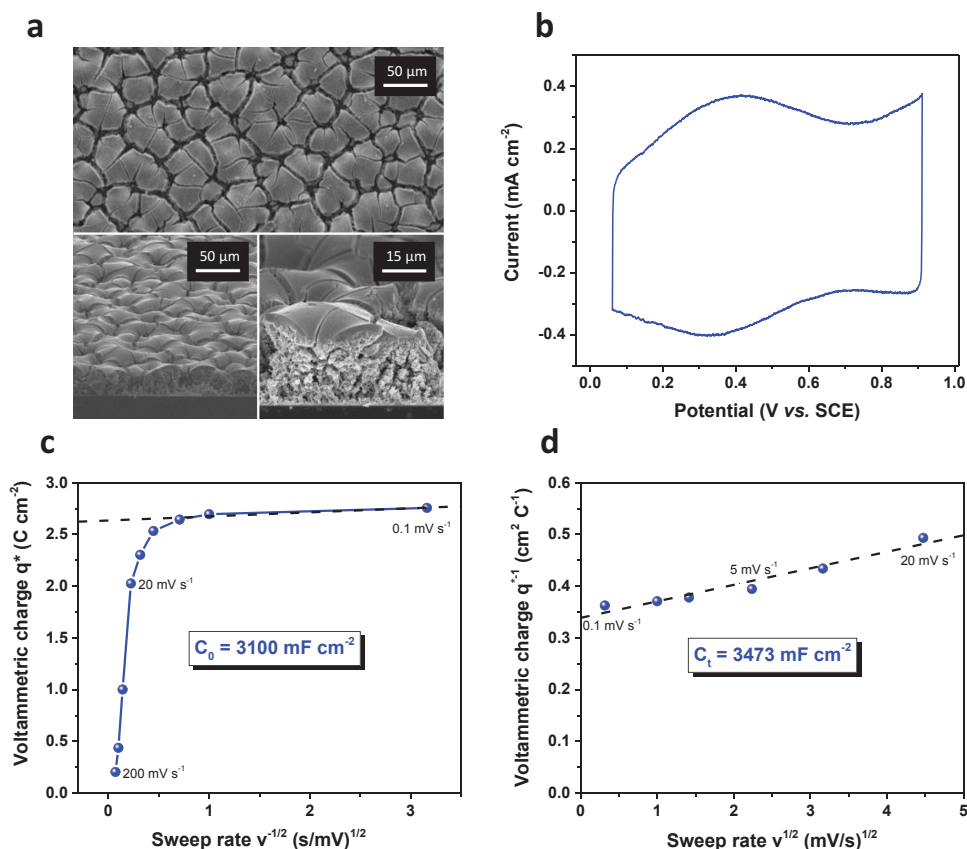


Figure 2. Characterization of the porous Au/RuO₂.xH₂O electrode. a) SEM images (top-view and cross-section) of the electrode obtained after 300 cycles of RuO₂ electrodeposition. b) Corresponding CV at 0.1 mV s⁻¹ in de-aerated 0.5 M sulfuric acid electrolyte. c) Determination of the outer capacitance (C₀) of the electrode. d) Determination of the total capacitance (C_t) of the electrode.

Information). The significant capacitance retention, about 95% after 2000 cycles (Figure 3b), indicates the good cycle life stability for the device. This electrochemical stability hints that the morphology of the porous Au/RuO₂.xH₂O electrode is maintained during repetitive charge/discharge cycling. The structural characteristics of the porous current collectors, synthesized using the hydrogen bubble dynamic template route, provide a mechanical and conductive framework to obtain a durable 3D RuO₂.xH₂O. The microsupercapacitor also exhibits very low self-discharge, with less than 0.01 V h⁻¹ lost after charging (Figure 3c). The performances of the solid-state leakage-free microsupercapacitor are finally demonstrated in a Ragone plot in comparison with commercial and state-of-the-art microbatteries as reported in the literature (Figure 3d).^[35] This porous Au/RuO₂.xH₂O device is positioned remarkably well in terms of power density and lifetime compared to other devices, while its energy density is in the upper range of state-of-the-art microbatteries and in the lower range of commercial Li thin film batteries. In conclusion, with a cost of active material estimated to be less than 10 cents mm⁻², this type of electrode material design is very promising for the integration of microsupercapacitors in wearable electronic devices and self-powered microsystems, in which the key consideration is to minimize footprint occupancy while maximizing the energy. Further improvements in the microfabrication (with current

collectors patterned in interdigital configurations) and electrodeposition process of the porous gold (like AuCu thin films dealloying) should also easily result in microdevices with even higher areal energy.

Experimental Section

Electrode and Device Fabrication: A Ti(100 nm)/Au(400 nm) thin film was deposited by evaporation on an oxidized silicon substrate and electrochemically pretreated by cycling the potential at a scan rate of 100 mV s⁻¹ between -0.3 and 1.7 V versus SCE in 1 M H₂SO₄ until a stable voltammogram was obtained. Electrodeposition of the porous gold was then carried out, from an aqueous solution of 2 × 10⁻³ M HAuCl₄.4H₂O in 2 M H₂SO₄, by applying a potential of -1.5 V versus SCE for 3 min of initiation time, followed by 1 min at open circuit and 40 min of deposition time. Electrodeposition of hydrous ruthenium oxide onto the porous Au was obtained by cycling the electrode between -0.3 and +0.9 V versus SCE at 50 mV s⁻¹ and 50 °C for 300 cycles in a stirring solution containing 5 × 10⁻³ M RuCl₃.xH₂O in 10⁻¹ M KCl/10⁻² M HCl, adjusted to pH = 2.5 with a 2 M KOH aqueous solution. The electrode was then annealed at 150 °C for 1 h. Next, the electrodes were used to design a solid-state device in a stacked configuration, separated by a membrane of cellulose nitrate impregnated with electrolyte. The solid polymer electrolyte was prepared by mixing a PVA (M_w = 31 000–50 000, 87%–89% hydrolyzed) solution with phosphoric acid (H₃PO₄) and SiWa (H₄SiW₁₂O₄₀) in a composition of 1.7 wt% PVA, 1.9 wt% H₃PO₄, 14.4 wt% SiWa, and

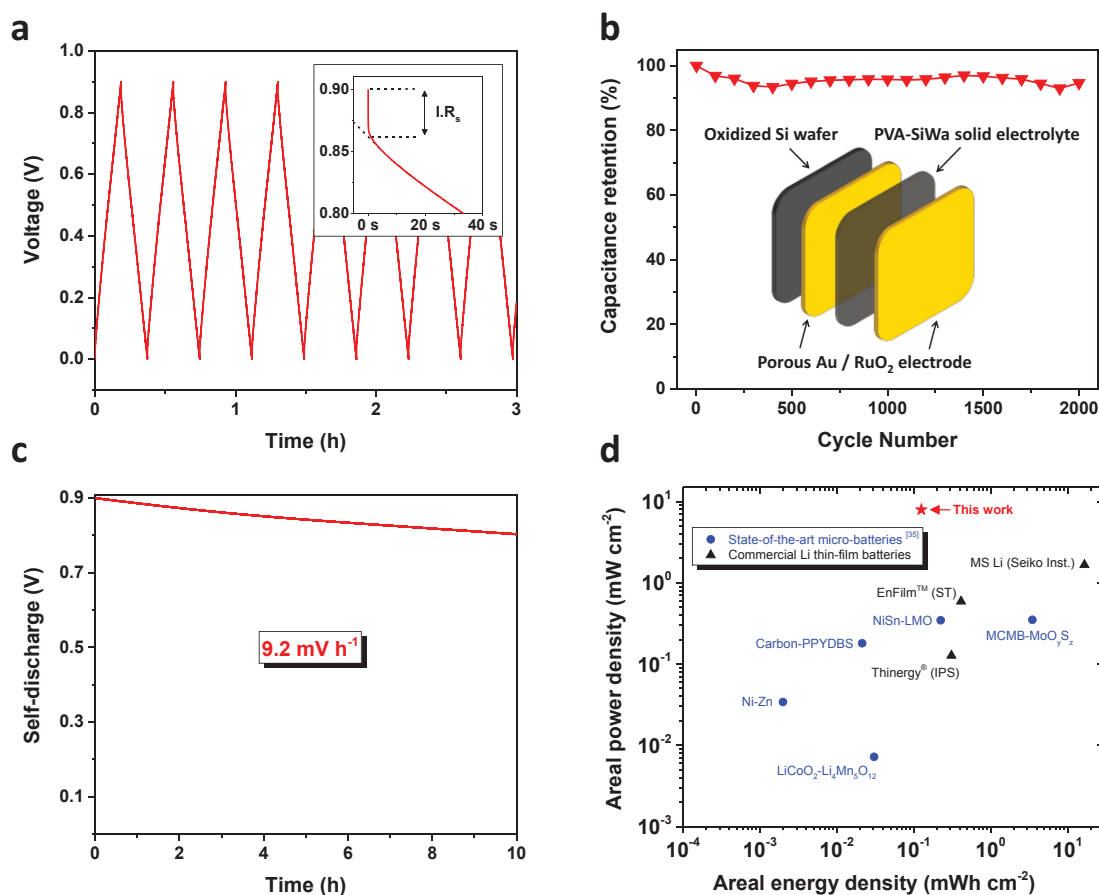


Figure 3. Characterization of the all-solid-state device. a) Galvanostatic charge/discharge curves at 1.5 mA cm^{-2} . b) Evolution of the relative capacitance versus the number of charge/discharge curves cycles at 1.5 mA cm^{-2} . c) Measurement of the self-discharge rate. d) Ragone plot comparison of the specific energy and power per surface area of the porous Au/ $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -based microsupercapacitor with state-of-the-art microbatteries.

82 wt% deionized water.^[36] The conductivity of the solid electrolyte was 6.1 mS cm^{-1} after 24 h (22.2 °C, 32% RH).

Characterizations: The electrochemical characterizations were performed with an SP-240 BioLogic potentiostat. SEM images were obtained using a Hitachi S-4800 field emission electron microscope. The surface chemical composition of ruthenium oxide was estimated via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a Thermo Scientific spectrometer operating with a monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV).

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

This work was partly supported by the French RENATECH network (D.P.) and the Canada Research Chair program (D.G.).

Received: June 24, 2015

Revised: August 15, 2015

Published online: September 30, 2015

- [1] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 280.
- [2] J. G. Koomey, H. S. Matthews, E. Williams, *Annu. Rev. Environ. Resources* **2013**, *38*, 17.1.
- [3] X. Wang, X. Lu, B. Liu, D. Chen, Y. Tong, G. Shen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4763.
- [4] M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 867.
- [5] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1423.
- [6] W. W. Liu, Y. Q. Feng, X. B. Yan, J. T. Chen, Q. J. Xue, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4111.
- [7] P. Huang, D. Pech, R. Lin, J. K. McDonough, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Electrochem. Commun.* **2013**, *36*, 53.
- [8] P. Huang, M. Héon, D. Pech, M. Brunet, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, S. Lofland, J. D. Hettinger, P. Simon, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 240.
- [9] T. M. Dinh, D. Pech, M. Brunet, A. Achour, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *476*, 012106.
- [10] D. Pech, M. Brunet, P. L. Taberna, P. Simon, N. Fabre, F. Mesnilgrente, V. Conédéra, H. Durou, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1266.
- [11] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 651.

- [12] Z. Peng, R. Ye, J. A. Mann, D. Zakhidov, Y. Li, P. R. Smalley, J. Lin, J. M. Tour, *ACS Nano* **2015**, 9, 5868.
- [13] T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A5185.
- [14] W. Deng, X. Ji, Q. Chen, C. E. Banks, *RSC Adv.* **2011**, 1, 1171.
- [15] C. C. Liu, D. S. Tsai, S. Susanti, W. C. Yeh, Y. S. Huang, F. J. Liu, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5768.
- [16] T. M. Dinh, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 7170.
- [17] S. Li, X. Wang, H. Xing, C. Shen, *J. Micromech. Microeng.* **2013**, 23, 114013.
- [18] B. L. Ellis, P. Knauth, T. Djenizian, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3368.
- [19] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 232.
- [20] J. Han, Y. C. Lin, L. Chen, Y. C. Tsai, Y. Ito, X. Guo, A. Hirata, T. Fujita, M. Esashi, M. Gessner, M. Chen, *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500067.
- [21] X. Wang, Y. Yin, X. Li, Z. You, *J. Power Sources* **2014**, 252, 64.
- [22] A. Ponrouch, S. Garbarino, D. Guay, *J. Power Sources* **2013**, 221, 228.
- [23] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4452.
- [24] T. M. Dinh, A. Achour, S. Vizireanu, G. Dinescu, L. Nistor, K. Armstrong, D. Guay, D. Pech, *Nano Energy* **2014**, 10, 288.
- [25] B. J. Plowman, A. P. O'Mullane, P. R. Selvakannan, S. K. Bhargava, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 9182.
- [26] S. Cherevko, C. H. Chung, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 16.
- [27] J. Liu, L. Cao, W. Huang, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3552.
- [28] L. D. Burke, P. F. Nugent, *Gold Bull.* **1997**, 30, 43.
- [29] C. C. Hu, Y. H. Huang, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2465.
- [30] J. J. Jowa, H. J. Lee, H. R. Chena, M. S. Wu, T. Y. Wei, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 2625.
- [31] W. G. Pell, B. E. Conway, *J. Power Sources* **2001**, 96, 57.
- [32] S. Ardizzone, G. Fregorana, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 263.
- [33] J. Gaudet, A. Tavares, S. Trasatti, D. Guay, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1570.
- [34] C. C. Hu, W. C. Chen, K. H. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A281.
- [35] J. H. Pikul, H. G. Zhang, J. Cho, P. V. Braun, W. P. King, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1732.
- [36] H. Gao, K. Lian, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21272.

Atypical Properties of FIB-Patterned RuO_x Nanosupercapacitors

Anaïs Ferris,^{†,‡} Benjamin Reig,[†] Asma Eddarir,[†] Jean-François Pierson,[§] Sébastien Garbarino,[‡] Daniel Guay,^{‡,§} and David Pech^{*,†,§}

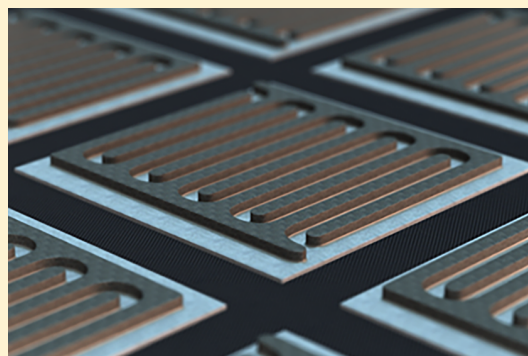
[†]LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, 31400 Toulouse, France

[‡]INRS-Énergie, Matériaux, Télécommunications, 1650 Boulevard Lionel Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2, Canada

[§]Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198), Université de Lorraine, Parc de Saurupt, 54011 Nancy Cedex, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Small-scale electrochemical capacitors, also called microsupercapacitors, have been the subject of intense research in the past few years as miniaturized energy storage components for modern electronics. Although numerous microfabrication processes have been successfully assessed to achieve low-profile supercapacitors with submillimeter-scale features, several advances still need to be made in their performance characteristics to become industrially viable components. Here we report the occurrence of unexpected properties of on-chip supercapacitors when reducing interelectrode spacing down to the nanometer scale. An ultrahigh power concomitant with a high capacitance and energy density, an unforeseeable extended cell voltage, and an impressive lifetime were obtained at such small dimensions with a focused ion beam (FIB)-patterned nanosupercapacitor based on RuO_x pseudocapacitive material. The scaling relationship between miniaturized supercapacitors and electrochemical responses leads to valuable understanding of electrode reactions and rate-limiting steps. This finding offers new opportunities in the design of integrated energy storage devices with improved properties.



While the demand for ever-smaller electronic devices has pushed to the miniaturization of a variety of technologies, energy storage units have lagged behind in this downsizing tendency.¹ Developing energy storage elements for self-powered nanosystems, such as nanoelectromechanical systems (NEMSs)² or wireless nanosensor networks,³ is of critical importance in many areas of applications, ranging from home automation and industrial tracking to healthcare and environmental monitoring. As the size of the power source should be commensurate with the device that it powers, great efforts have been recently devoted to integrating energy harvesting⁴ and storage⁵ nanodevices with the objective to build densely integrated electronic systems having total energy autonomy.

Electrochemical capacitors, also called supercapacitors, are reversible energy storage devices with a high power density, fast charge and discharge rates, and long service life compared to batteries.^{6–8} Nanoscale supercapacitors are consequently of great interest in the development of nanoscale sensor systems requiring the delivery of peak power and long operating lifetime. For nanoscale supercapacitors, it is imperative to consider all reported properties (capacitance, energy, power, etc.) normalized to the footprint area on the chip. However, fabrication of miniaturized planar electrodes at very small scale

is a challenge on its own. Optical lithographic efforts have led to the development of microscopic thin-film supercapacitors;^{9,10} however, the resolution of conventional photolithography techniques is limited by the diffraction of light, which makes it difficult for them to meet the demand of fabricating ultrahigh density integrated devices. Actually, most of the “micro-supercapacitors” reported in the literature have photolithographic feature size well above 10 μm and typical footprint occupancy of $\sim 1\text{ cm}^2$.¹¹ To overcome the size limitation, an interesting approach is to combine optical lithography with the use of focused ion beam (FIB) technology to directly scribe a high-resolution pattern onto a deposited thin-film electrode.¹²

Several carbonaceous^{13–16} and pseudocapacitive materials^{17,18} have been evaluated for miniaturized supercapacitors, considering that the choice of materials is one of the factors that ensure high performance. Among them, ruthenium oxide, RuO_x , appears to be the most promising material owing to its high specific capacitance, highly reversible redox reactions, and long cycling life. Even if its high cost has limited its development for large-size supercapacitors, the use of this

Received: May 22, 2017

Accepted: July 5, 2017

Published: July 5, 2017



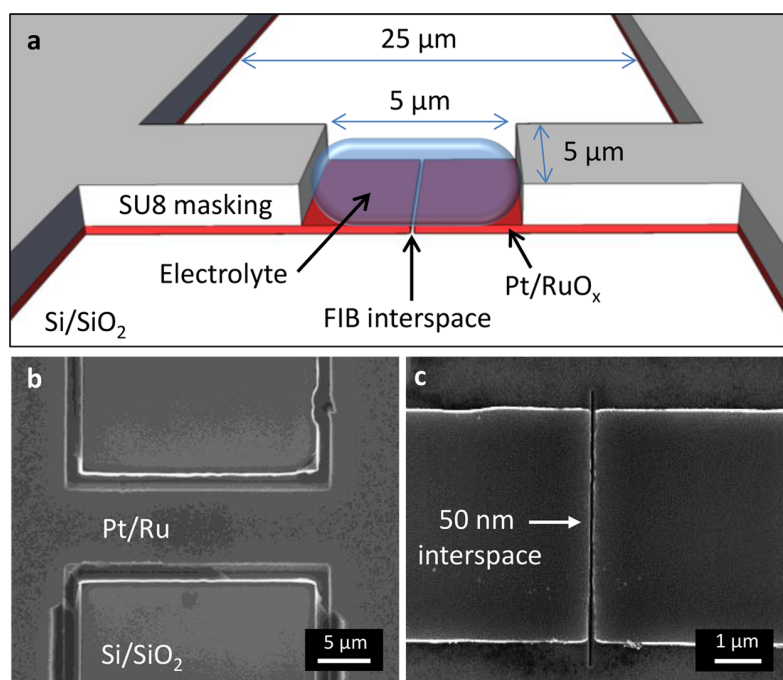


Figure 1. Design of planar nanosupercapacitors with Pt/RuO_x electrodes. (a) Schematic representation of the final nanodevice. (b,c) Scanning electron microscope image at different magnifications before the oxidation of Ru and the deposition of the SU-8 photoresist.

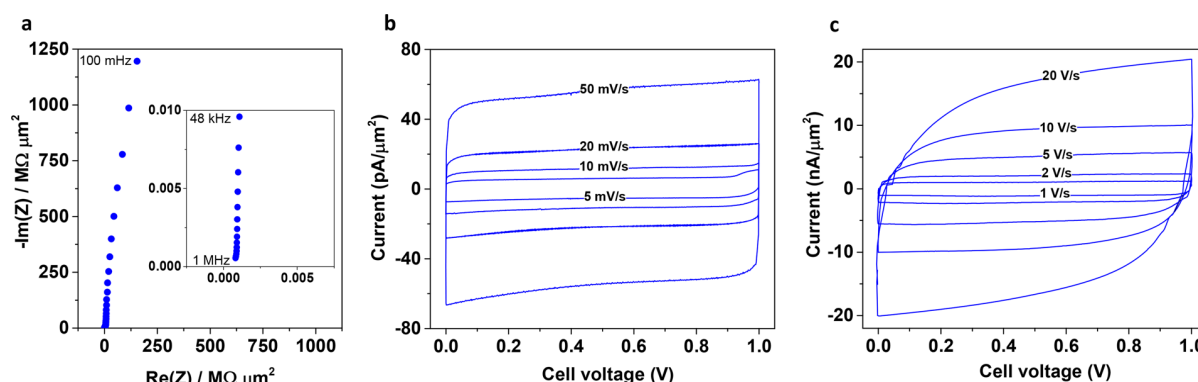


Figure 2. Electrochemical characterization of the nanosupercapacitor soaked in one drop of deaerated H₂SO₄. (a) The Nyquist plot (inset: high-frequency region) displays an exceptionally low ESR of 821 $\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ (8.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$) with a vertical increase of the impedance. (b,c) Both CVs obtained at low (b) and ultrahigh (c) scan rates exhibit a pronounced capacitive behavior, with a cell capacitance value of 40 pF/ μm^2 (4 mF/cm²).

material becomes relevant for miniaturized supercapacitors where only a tiny amount of active material is required.

Here we describe the FIB fabrication of a nanosupercapacitor based on RuO_x that exhibits singular properties. The manufacturing approach allows the diminution of the cell dimension by 6 orders of magnitude (from square centimeters to a few tens of square micrometers) and the reduction of the interelectrode spacing by 2 orders of magnitude (from tens of micrometers to hundreds of nanometers). We show that this scaling down reduces the ohmic losses and improves the energy storage efficiency of the electrochemical devices. We also focus on the anomalous extension of cell voltage observed at very high charge/discharge rate.

A Cr/Pt (40/200 nm) thin film was deposited by evaporation on an oxidized silicon substrate Si/SiO₂ (500 nm), followed by the deposition of a 100 nm thick metallic Ru by magnetron sputtering under a total pressure of 1 Pa without

additional heating.¹⁹ The electrical resistivity of Ru was measured to be $\sim 40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Using a suitable lithographic process and an optimized ion beam (Supporting Information Figures S1 and S2), a narrow gap of 50 nm was created by FIB sputter etching in the thin film of Pt/Ru material with a well-defined pattern, as illustrated in Figure 1. The Ru was then electrochemically oxidized into hydrous RuO_x (Figure S3) before being heat-treated at 150 °C for 1 h. A protective insulating SU-8 masking layer was subsequently deposited to define an electrochemically active surface exposed to the electrolyte, delimiting a final device area of 25 μm^2 (i.e., potentially enabling 4 million units per cm²).

Figure 2a shows the Nyquist plot of the FIB nanosupercapacitor, with an exceptionally low equivalent series resistance (ESR, Figure 2a inset) of 821 $\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ (i.e., 8.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$) and a perfect vertical increase of the impedance in the low-frequency region. The corresponding specific power

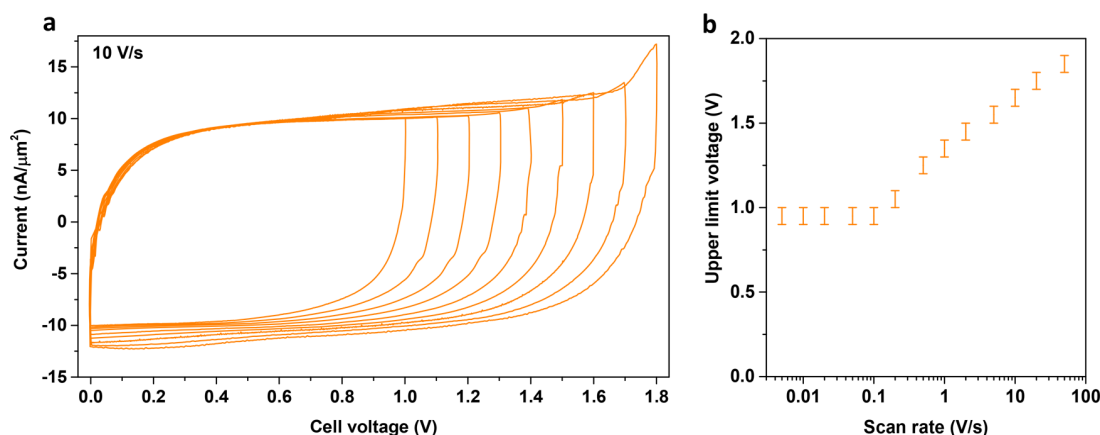


Figure 3. Anomalous extension of the nanosupercapacitor voltage in aqueous H_2SO_4 electrolyte. (a) CVs obtained at 10 V/s in 0.5 M H_2SO_4 . The nanodevice is able to cycle up to 1.7 V with no oxidation/reduction peaks related to water electrolysis. (b) Evolution of the upper limit voltage vs scan rate. The potential threshold moves toward higher values with increasing scan rates.

density is $304 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $30.4 \text{ kW}/\text{cm}^2$) for a cell voltage of 1 V, which is the highest value ever reported for miniaturized on-chip supercapacitors and more than 4 orders of magnitude higher than state-of-the-art microsupercapacitors.^{11,20–23} This prodigious power ability of nanosupercapacitors is explained by the ultrasmall physical separation isolating the positive and the negative electrode, which leads to a dramatic reduction of the cell constant and the ESR, as demonstrated in our previous works.²⁴ However, ultrahigh power values should always be treated with caution. There is a trade-off between power and capacitance, and the ultimate performance improvement is to increase the areal power density without sacrificing the areal energy density of the device.⁹ In the low-frequency region, an increase of the imaginary portion of the impedance is observed with a slope close to 90° , as expected for capacitive behavior with no leakage current. At such high impedance, the contribution of the dielectric capacitance of the underlying SiO_2 layer, C_d , cannot be neglected. The measured capacitance, C , is therefore the sum of two capacitances in parallel, the dielectric capacitance and the pseudocapacitance of the nanosupercapacitor, C_{sc} , so that $C = C_d + C_{sc}$. Taking into account C_d , the cell capacitance deduced from the impedance spectrum at 100 mHz is $180 \text{ pF}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $18 \text{ mF}/\text{cm}^2$), which is an excellent value compared to those reported for thin-film microsupercapacitors.^{9,25} The high specific power of the nanosupercapacitor is thus concomitant with a high specific capacitance and a very low time constant $\tau = \text{ESR} \cdot C$ of 148 ns. The aptitude to combine high areal energy and high areal power density is also illustrated by the ability of the nanosupercapacitor to maintain capacitive behavior at both low (Figure 2b) and ultrahigh scan rates (Figure 2c). At low scan rates, the cyclic voltammograms (CVs) display the quasi-perfect rectangular shape of an ideal capacitor with no ESR. The cell capacitance, estimated from the CV, is $40 \text{ pF}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $4 \text{ mF}/\text{cm}^2$) when cycled at 5 mV/s and is associated with an excellent areal energy density of $20 \text{ pJ}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) for a 1 V cell voltage. The volumetric capacitance is estimated to be around $222 \text{ pF}/\mu\text{m}^3$ (i.e., $222 \text{ F}/\text{cm}^3$), which is slightly lower than the theoretical value of hydrated RuO_x .²⁶ The capacitive behavior was also maintained at ultrahigh voltage scan rates exceeding 20 V/s with good reversibility, as reported for high-power microsupercapacitors designed to meet the specifications of ac line-filtering applications.^{27–30}

Another unexpected consequence of using a nanopatterned supercapacitor is the extent of the cell voltage. We evaluated the electrochemical behavior of the RuO_x -based nanosupercapacitor at 10 V/s with increasing voltage window (Figure 3a). Surprisingly, the nanodevice was able to cycle up to 1.7 V in aqueous sulfuric acid electrolyte with no visible sign of degradation due to water electrolysis. This result challenges the long-held axiom that supercapacitors based on aqueous electrolyte have a restricted operating voltage range of $\sim 1 \text{ V}$ because of the electrochemical decomposition of water at higher potentials.^{31,32} Moreover, an intriguing phenomenon is that the abrupt current increase related to water splitting appears to move toward higher voltage values with increasing scan rates, from $\sim 1 \text{ V}$ at 100 mV/s up to $\sim 1.9 \text{ V}$ at 50 V/s (Figure 3b). Because the stored energy E increases with the square of the voltage ($E = (1/2)C \cdot V_0^2$), this extension of the nanosupercapacitor voltage leads to a 261% increase in energy. As a result, the nanosupercapacitor has far more energy when high power delivery is required in very short times. This behavior is in total disagreement with conventional supercapacitors and microsupercapacitors where the specific energy decreases with an increase in specific power because of kinetic and resistance issues.³³

To understand and analyze this unusual behavior, we have considered the sweep-rate dependence of the recorded current at different cell voltages (from 1 to 1.9 V), as shown in Figure 4. A linear dependency between $\log(\text{current } i)$ and $\log(\text{scan rate } \nu)$ is observed for a cell voltage of 1 V in aqueous sulfuric acid electrolyte. The slope of the $\log(i)$ vs $\log(\nu)$ plot is 0.96 on the whole sweep-rate range (from 50 mV/s to 20 V/s), indicating that the overall response tends to be capacitive, as expected for a pseudocapacitive material tested within the domain of thermodynamic stability of water. When the nanosupercapacitor is tested at much higher voltages, that is, well above the upper limit for water decomposition (H_2O) into oxygen (O_2) and hydrogen (H_2) gas, an additional faradaic current contribution appears. In Figure 4, this is evidenced by a region at low scan rates where $\log(i)$ is independent of scan rate. The faradaic current i_f increases steadily with the cell voltage (from 1.5 to 1.9 V), suggesting that the reaction is under kinetic control.³⁴ Accordingly, for a fixed cell voltage $V_0 \geq 1.5 \text{ V}$, the current response is the sum of two contributions, a pseudocapacitive current (i_c) originating from RuO_x and a

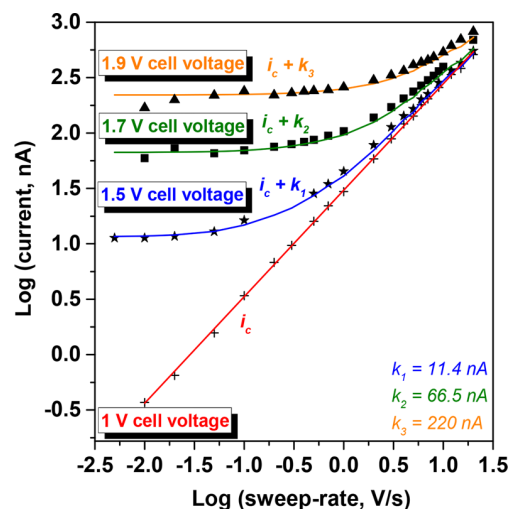


Figure 4. Sweep-rate dependence of the current of the nanosupercapacitor in deaerated 0.5 M H_2SO_4 at different cell voltages. At 1 V, the slope of the plot $\log(i)$ vs $\log(v)$ is 0.96. Above 1 V, the experimental points are fitted by adding on the whole sweep-rate range a constant value k to the capacitive current i_c .

faradaic current (i_f) resulting from water electrolysis. For $V_0 \geq 1.5$ V, we can therefore observe two distinct behaviors according to the sweep-rate: at low and medium scan rates, the faradaic current of water electrolysis prevails on the capacitive current. However, the capacitive current $i_c = f(v)$ gets more and more important with increasing scan rates v and becomes larger than the faradaic contribution at high scan rates (i.e., when $v > i_f/C$). Having a submicrosecond time constant τ of 148 ns, the nanosupercapacitors are moreover able to maintain capacitive behaviors at ultrahigh voltage scan rates v .⁹ This phenomenon explains the atypical extension of the nanosupercapacitor voltage above 1.5 V.

Furthermore, the ability to operate at such a high voltage is illustrated by the remarkable lifetime of the device in harsh conditions, using galvanostatic charge/discharge cycles at $8 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $0.8 \text{ A}/\text{cm}^2$) up to 1.5 V. Figure 5 reveals the incredible stability of the device, with no capacitance loss even after tens of thousands of cycles of charge/discharge. Regarding the galvanostatic cycles, they all exhibit a symmetrical triangular

curve with a nearly linear variation of voltage as a function of time at very high current densities, from 2 to $64 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ (i.e., 0.2 to $6.4 \text{ A}/\text{cm}^2$) with a high specific energy reaching $130 \text{ pJ}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $13 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) for the cell. The potential IR drop at the current switching point is also negligible, confirming the extremely small ESR of the cell, as aforementioned.

In summary, we have demonstrated that supercapacitors undergo remarkable enhancement in their electrochemical performances when passing from micro- to nanodimensions, with unusual and unique properties in terms of specific energy, power, lifetime, and cell voltage. Our FIB-patterned nanosupercapacitor displays a cell capacitance of $180 \text{ pF}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $18 \text{ mF}/\text{cm}^2$) and can deliver an outstanding specific energy per surface area of $325 \text{ pJ}/\mu\text{m}^2$ ($32.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) thanks to full utilization of the active material involved in the charge storage. The nanosupercapacitor exhibits also an ultralow ESR leading to a maximum power density of $304 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ (i.e., $30.4 \text{ kW}/\text{cm}^2$), which is orders of magnitude higher than any result reported with alternative devices. Electrochemical investigations carried out in 0.5 M H_2SO_4 solution also confirmed the possibility to extend, under certain conditions, the operating voltage up to 1.9 V in aqueous solution without any capacitance fade. Although these phenomena arising from nanoengineered supercapacitors have been validated with a RuO_x pseudocapacitive material in aqueous sulfuric acid, the extension of the upper voltage limit could also be obtained with carbonaceous electrode materials and organic electrolytes working well above 2.3 V. Consequently, these nanosupercapacitors open up new horizons in the expanding field of integrated nanoelectronics and nanosystems, such as nomad electronics, autonomous wireless sensor networks, biomedical implants, nanorobotics, NEMSs, active radiofrequency identification (RF-ID) tags, and embedded nanosensors. Moreover, the outstanding peculiarities obtained at very low dimensions can be exploited to design larger energy storage devices with probable improved properties by assembling arrayed nanosupercapacitors on large surfaces. Further improvements in the nanofabrication process with devices patterned in interdigitated configuration should also easily result in nano- and microsupercapacitors with even higher areal energy and power.

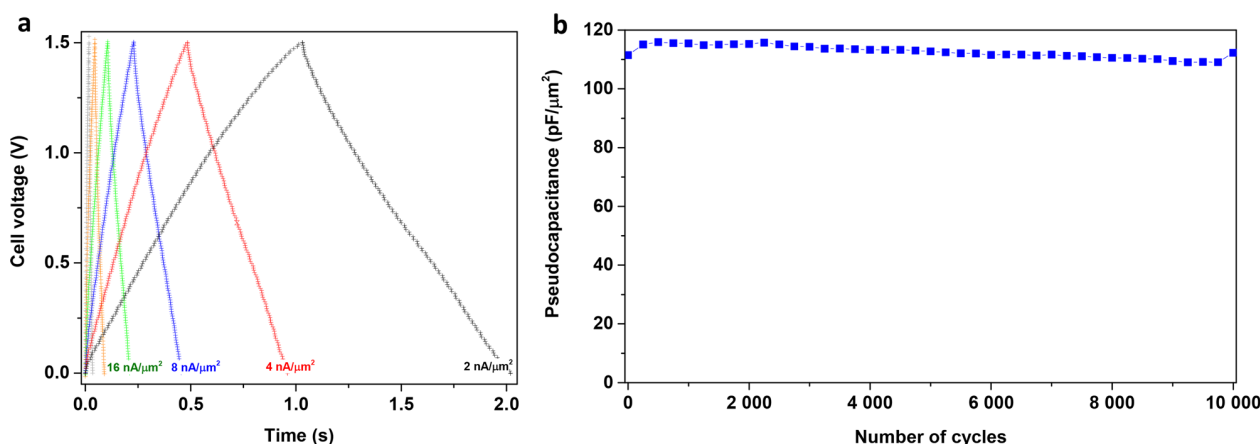


Figure 5. Galvanostatic charge/discharge measurements within a cell voltage of 1.5 V. (a) Even at very high current densities, from 2 to $64 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ (0.2 to $6.4 \text{ A}/\text{cm}^2$), the curves exhibit a symmetrical triangular profile with negligible IR drop. (b) Capacitance retention under the severe operating conditions of $8 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$ ($0.8 \text{ A}/\text{cm}^2$) and 1.5 V.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00435.

Experimental methods, sweep-rate dependence of voltammetric currents, additional figures, and supporting references (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: dpech@laas.fr.

ORCID

Daniel Guay: 0000-0001-5057-959X

David Pech: 0000-0003-1204-5786

Author Contributions

D.P., A.F., and B.R. conceived and designed the experiments for the elaboration of the electrochemical nanocapacitors. J.F.P. was involved in the Ru deposition. S.G., A.F., and D.G. established the electrochemical oxidation of the Ru. A.F. was involved in the photolithographic process and B.R. in the FIB patterning. A.F., A.E., and D.P. performed the electrochemical characterizations. D.P. wrote the paper, and all authors discussed the results and commented on the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by the French RENATECH network and the Canada Research Chair Program.

■ REFERENCES

- Oudenhoven, J. F. M.; Baggetto, L.; Notten, P. H. L. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 10–33.
- Craighead, H. G. Nanoelectromechanical Systems. *Science* **2000**, *290*, 1532–1535.
- Wang, Z. L. Self-Powered Nanosensors and Nanosystems. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 280–285.
- Hu, F.; Cai, Q.; Liao, F.; Shao, M.; Lee, S.-T. Recent Advancements in Nanogenerators for Energy Harvesting. *Small* **2015**, *11*, 5611–5628.
- Lowy, D. A.; Patrut, A. Nanobatteries: Decreasing Size Power Sources for Growing Technologies. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2008**, *2*, 208–219.
- Salunkhe, R. R.; Lin, J.; Malgras, V.; Dou, S. X.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Large-Scale Synthesis of Coaxial Carbon Nanotube/Ni(OH)₂ Composites for Asymmetric Supercapacitor Application. *Nano Energy* **2015**, *11*, 211–218.
- Salunkhe, R. R.; Tang, J.; Kamachi, Y.; Nakato, T.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Asymmetric Supercapacitors Using 3D Nanoporous Carbon and Cobalt Oxide Electrodes Synthesized from a Single Metal-Organic Framework. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6288–6296.
- Salanne, M.; Rotenberg, B.; Naoi, K.; Kaneko, K.; Taberna, P.-L.; Grey, C. P.; Dunn, B.; Simon, P. Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16070.
- Kyeremateng, N. A.; Brousse, T.; Pech, D. Microsupercapacitors as Miniaturized Energy-Storage Components for On-Chip Electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 7–15.
- Qi, D.; Liu, Y.; Liu, Z.; Zhang, L.; Chen, X. Design of Architectures and Materials in In-Plane Micro-supercapacitors: Current Status and Future Challenges. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1602802.
- Dinh, T. M.; Armstrong, K.; Guay, D.; Pech, D. High-Resolution On-Chip Supercapacitors with Ultra-High Scan Rate Ability. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7170–7174.
- Lobo, D. E.; Banerjee, P. C.; Easton, D. E.; Majumder, M. Miniaturized Supercapacitors: Focused Ion Beam Reduced Graphene Oxide Supercapacitors with Enhanced Performance Metrics. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500665.
- Chaikittisilp, W.; Hu, M.; Wang, H.; Huang, H.-S.; Fujita, T.; Wu, K. C.-W.; Chen, L.-C.; Yamauchi, Y.; Ariga, K. Nanoporous Carbons through Direct Carbonization of a Zeolitic Imidazolate Framework for Supercapacitor Electrodes. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7259–7261.
- Salunkhe, R. R.; Kamachi, Y.; Torad, N. L.; Hwang, S. M.; Sun, Z.; Dou, S. X.; Kim, J. H.; Yamauchi, Y. Fabrication of Symmetric Supercapacitors Based on MOF-Derived Nanoporous Carbons. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19848–19854.
- Zhuang, X.; Feng, X. Silicon-Compatible Carbon-Based Micro-Supercapacitors. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6136–6138.
- Huang, P.; Lethien, C.; Pinaud, S.; Brousse, K.; Laloo, R.; Turq, V.; Respaud, M.; Demortière, A.; Daffos, B.; Taberna, P.-L.; et al. On-Chip and Freestanding Elastic Carbon Films for Micro-Supercapacitors. *Science* **2016**, *351*, 691–695.
- Eustache, E.; Douard, C.; Retoux, R.; Lethien, C.; Brousse, T. MnO₂ Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with "Bulk" Carbon Electrodes. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500680.
- Ferris, A.; Garbarino, S.; Guay, D.; Pech, D. 3D RuO₂ Microsupercapacitors with Remarkable Areal Energy. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6625–6629.
- Bouhtiyaa, S.; Lucio Porto, R.; Laïk, B.; Boulet, P.; Capon, F.; Pereira-Ramos, J. P.; Brousse, T.; Pierson, J. F. Application of Sputtered Ruthenium Nitride Thin Films as Electrode Material for Energy-Storage Devices. *Scr. Mater.* **2013**, *68*, 659–662.
- Pech, D.; Brunet, M.; Durou, H.; Huang, P.; Mochalin, V.; Gogotsi, Y.; Taberna, P.-L.; Simon, P. Ultrahigh-Power Micrometre-Sized Supercapacitors Based on Onion-Like Carbon. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 651–654.
- Liu, W. W.; Feng, Y. Q.; Yan, X. B.; Chen, J. T.; Xue, Q. J. Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4111–4122.
- Thissandier, F.; Gentile, P.; Brousse, T.; Bidan, G.; Sadki, S. Are Tomorrow's Micro-Supercapacitors Hidden in a Forest of Silicon Nanotrees. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 740–746.
- Shen, B.; Lang, J.; Guo, R.; Zhang, X.; Yan, X. Engineering the Electrochemical Capacitive Properties of Microsupercapacitors Based on Graphene Quantum Dots/MnO₂ Using Ionic Liquid Gel Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 25378–25389.
- Pech, D.; Brunet, M.; Dinh, T. M.; Armstrong, K.; Gaudet, J.; Guay, D. Influence of the Configuration in Planar Interdigitated Electrochemical Micro-Capacitors. *J. Power Sources* **2013**, *230*, 230–235.
- Beidaghi, M.; Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Micro-Scale Devices: Recent Advances in Design and Fabrication of Micro-Supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 867–884.
- Hu, C. C.; Chen, W. C.; Chang, K. H. How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A281–A290.
- Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C. Graphene Double-Layer Capacitor with AC Line-Filtering Performance. *Science* **2010**, *329*, 1637–1639.
- Sheng, K.; Sun, Y.; Li, C.; Yuan, W.; Shi, G. Ultrahigh-Rate Supercapacitors Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide for AC Line-Filtering. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 247.
- Wu, Z.; Li, L.; Lin, Z.; Song, B.; Li, Z.; Moon, K.-S.; Wong, C.-P.; Bai, S.-L. Alternating Current Line-Filter Based on Electrochemical Capacitors Utilizing Template-Patterned Graphene. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10983.

- (30) Wu, Z. S.; Liu, Z.; Parvez, K.; Feng, X.; Müllen, K. Ultrathin Printable Graphene Supercapacitors with AC Line-Filtering Performance. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3669–3675.
- (31) Zheng, J. P.; Huang, C. K. Electrochemical Behavior of Amorphous and Crystalline Ruthenium Oxide Electrodes. *J. New Mater. Electrochem. Systems* **2002**, *5*, 41–46.
- (32) Dai, Z.; Peng, C.; Chae, J. H.; Ng, K. C.; Chen, G. Z. Cell Voltage Versus Electrode Potential Range in Aqueous Supercapacitors. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9854.
- (33) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- (34) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Method: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: Singapore, 2004.

Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics

Nana Amponsah Kyeremateng¹, Thierry Brousse^{2,3} and David Pech^{1*}

The push towards miniaturized electronics calls for the development of miniaturized energy-storage components that can enable sustained, autonomous operation of electronic devices for applications such as wearable gadgets and wireless sensor networks. Microsupercapacitors have been targeted as a viable route for this purpose, because, though storing less energy than microbatteries, they can be charged and discharged much more rapidly and have an almost unlimited lifetime. In this Review, we discuss the progress and the prospects of integrated miniaturized supercapacitors. In particular, we discuss their power performances and emphasize the need of a three-dimensional design to boost their energy-storage capacity. This is obtainable, for example, through self-supported nanostructured electrodes. We also critically evaluate the performance metrics currently used in the literature to characterize microsupercapacitors and offer general guidelines to benchmark performances towards prospective applications.

The reduction in size, price and power consumption of electronic components, as well as the improvement of the reliability of wireless communication protocols (ZigBee, Bluetooth and Wi-Fi), has opened up new opportunities for wireless sensor networks in a variety of applications, such as home automation, transport surveillance, health control, environmental monitoring and industrial processes tracking^{1,2}. Typically, these networks control hundreds of autonomous microsensors deployed over an area of interest, which independently collect, process and wirelessly transmit physical local data to the network. A critical requirement for these small sensors and network nodes is energy autonomy. Power can be extracted by harvesting energy from renewable sources (light, wind, mechanical vibrations or temperature variations)³, but this requires an energy-storage component to compensate for their intermittency and ensure energetic self-sufficiency over prolonged periods of time.

The harvested energy may be stored in Li-ion microbatteries^{4,5}, but their lifetime (from 500 to 10,000 cycles at best) usually imposes the need for costly and impracticable maintenance; moreover, many systems have limited internal accessibility, restricting periodic parts replacements. For these reasons, and for their intrinsically low power density, most microbatteries are not ideal for the above-mentioned applications, especially for biosensors and implantable biomedical devices.

As an alternative to batteries, supercapacitors have lifetimes of over 100,000 cycles and high power densities. A supercapacitor is an electrochemical capacitor that can store a larger amount of electrical charge compared with an electrolytic capacitor. Instead of using dielectric plates, a supercapacitor stores electrical energy via a capacitive adsorption–desorption of ions⁶ or a pseudo-capacitive Faradaic reaction⁷ between an electrode and an electrolyte. The charge–discharge cycle can be repeated almost indefinitely. Consequently, over the past decade, there has been a great interest in the miniaturization of supercapacitors and their integration on chips or flexible substrates, as energy-storage microdevices for embedded microsystems^{8,9}. Although there is no defined nomenclature yet, the term ‘microsupercapacitor’, by analogy with ‘microbattery’, has been adopted to

describe a miniaturized supercapacitor conceived to be integrated for powering microelectronic applications. This definition has subsequently been extended to supercapacitors with unconventional substrates, such as textile and paper for smart fabrics¹⁰ and flexible electronics¹¹, respectively; their development and applications have been reviewed in recent literature^{12–14}. In this Review, we discuss the progress and the prospects of on-chip microsupercapacitors designed to be assembled onto microelectronic devices; we evaluate the various approaches to process 3D nanostructured electrodes for powering fully autonomous embedded systems; finally, we propose general guidelines to report performances of novel microsupercapacitors.

On-chip integration

As an electrochemical energy-storage device, the basic structure of a miniaturized supercapacitor consists of a positive and a negative electrode separated by an ionic conductor electrolyte. The

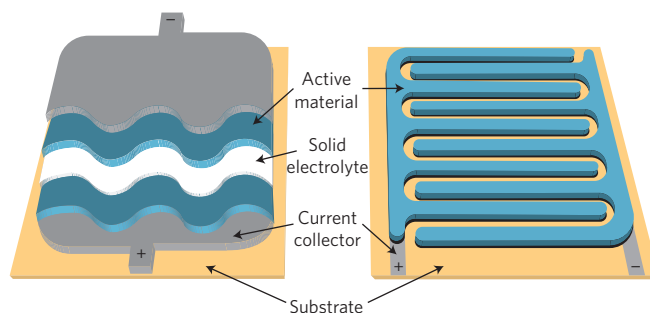


Figure 1 | Schematics of the configurations of microsupercapacitors.

Left: stacked configuration. Microsupercapacitors are fabricated by depositing the current collector, the first electrode material, solid electrolyte, second electrode material and second current collector consecutively on the same footprint area as the substrate, with a current distribution running perpendicularly to the overall thickness. Right: planar configuration. Positive and negative electrodes are positioned next to each other on a current collector pre-patterned on an insulating substrate.

¹LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, 31400 Toulouse, France. ²Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS UMR 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France. ³Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France. *e-mail: dpech@laas.fr

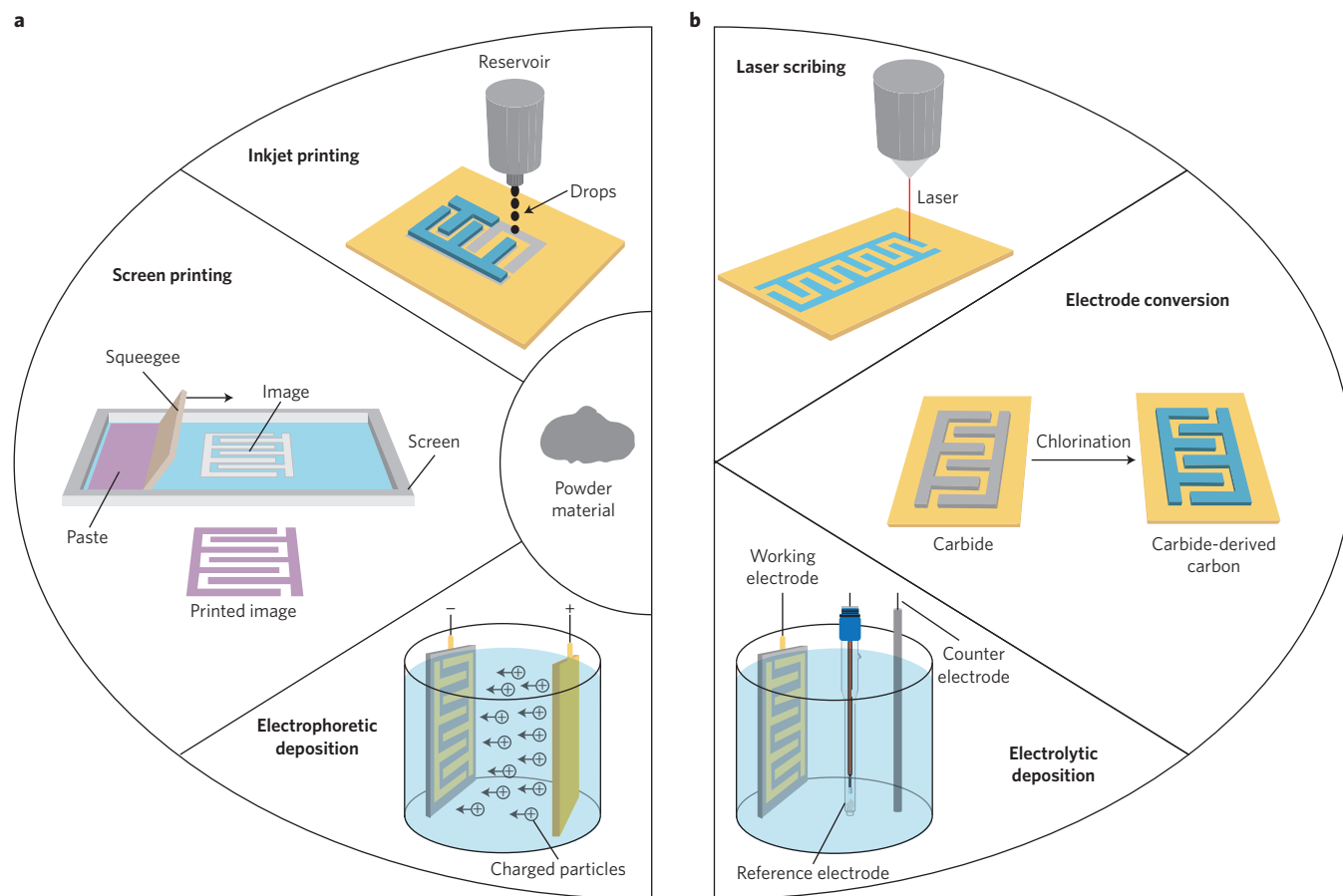


Figure 2 | Typical microfabrication processes for the realization of planar on-chip microsupercapacitors. **a**, Technologies based on the integration of the electrode material within the microdevices starting from an existing powder: a viscous paste or a colloidal suspension is created and locally deposited onto patterned current collectors via inkjet printing, screen printing or electrophoretic deposition. **b**, Technologies based on *in situ* synthesis of the active material: the electrode material is formed by laser irradiation, chemical conversion or electrolytic deposition during the manufacture of the microdevice.

first microsupercapacitors were inspired from the technologies developed for thin-film microbatteries: a glassy solid-state electrolyte (lithium phosphorus oxynitride, LiPON) was sandwiched between two RuO_2 electrodes (Fig. 1; left)^{15–17}. These initial devices suffered from low specific capacitance and low power due to the poor ionic conductivity ($<5 \mu\text{S cm}^{-1}$) and the low polarizability of LiPON. Other microsupercapacitors have since been realized in a planar arrangement with other kinds of electrode material, mostly patterned in interdigitated fingers on insulating substrates (Fig. 1; right)^{18,19}. Being electronically isolated by a physical separation, such electrodes were simply submerged in a liquid electrolyte (aqueous, organic or ionic²⁰) or covered with a solid one. However, as practical applications require the use of leakage-free devices, solid-state or gel-type electrolytes are nowadays preferred²¹. Most of them consist of a mixture of standard electrolytes in water or in organic solvents blended in a polymeric solution. Although the ionic conductivities of these gel-type electrolytes are comparable to liquid electrolytes ($1\text{--}100 \text{ mS cm}^{-1}$), they still suffer from several drawbacks that prevent their wider use in practical devices, including solvent evaporation, which drastically decreases the ionic conductivity, and poor thermal stability of solvents and polymers above 100°C . So far, the most convincing studies have focused on a specific class of gel-type electrolytes, ionogels²², which have also been proven to be efficient in all-solid-state Li-ion batteries²³. Ionogels are classified into physical gels, a simple mixture of ionic liquids and fumed silica^{24,25}, and chemical gels, in which the ionic liquid is trapped in a silica matrix formed under a polycondensation process^{26,27}. To date, the chemical

gel process is the only one that can simultaneously ensure both fair ionic conductivity ($\sim 3 \text{ mS cm}^{-1}$) and good mechanical stability.

As microsupercapacitors utilize the same materials used for supercapacitors²⁸, they benefit from the advances in materials science dedicated to energy-storage devices. Some materials extensively studied for supercapacitors, such as the carbide-derived carbons known for their tunable porosity^{29,30}, have been, subsequently, incorporated to improve the performances of microsupercapacitors^{31–33}. Furthermore, otherwise pricy electrode materials can still be used in miniaturized devices, where cost is mainly determined by the microfabrication process. In fact, the choice of the electrode material to fabricate a microsupercapacitor is not as problematic as the choice of the processing step needed to synthesize or transfer the active material into a micro- or nanostructured film on the current collector.

To date, various approaches have been reported to realize on-chip supercapacitors patterned with submillimetre-scale features with a typical footprint area of 1 cm^2 at most. For the planar configuration, the challenge is to obtain the electrode material locally onto the micro-sized patterns without shorting the positive and negative electrodes³⁴. This difficulty is compounded by the fact that the fabrication method has to be compatible with the ones employed in the semiconductor industry to enable co-integration with other electronic components. The fabrication method will also define the resolution of the pattern, that is, the minimum distance between the adjacent electrodes for an interdigitated configuration, which can range from $500 \mu\text{m}$ down to $5 \mu\text{m}$ (ref. 35).

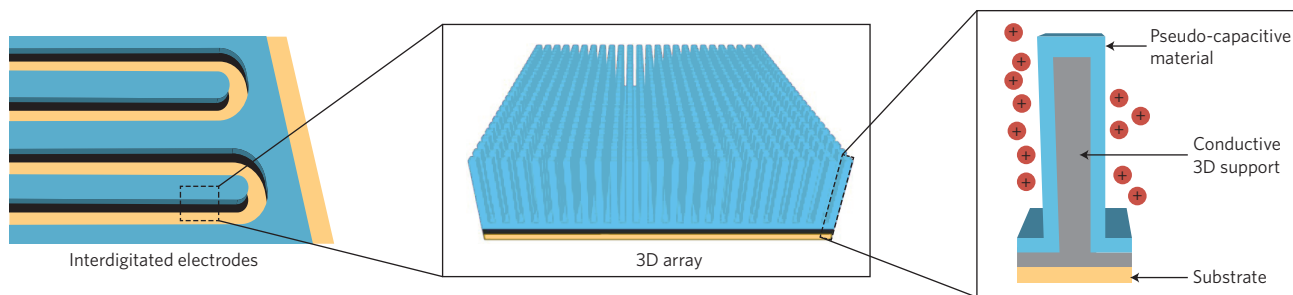


Figure 3 | Schematic representation of an interdigitated microsupercapacitor with an internal 3D architecture. The pseudo-capacitive material is deposited onto a 3D network of vertically aligned structures resulting in increased areal capacitance with reduced footprint.

These fabrication methods can be classified into two categories. The first category (Fig. 2a) relates to technologies based on the transfer of an existing electrode material in powder form onto the miniaturized cell. The powder particles are dispersed in a solvent to form a stable colloidal suspension or a viscous paste, consisting of a mixture of active material, binder, surfactant, charging agent and/or conductive additives. This mixture is then locally deposited onto metallic current collectors — patterned beforehand on the insulating substrate — via different printing methods or via electrophoresis. These techniques, including dispenser³⁶, inkjet printing³⁷, screen printing³⁸, spray coating³⁹ and electrophoretic deposition⁴⁰, have been exploited to realize microsupercapacitor devices based on carbonaceous materials.

In the second category (Fig. 2b), the electrode material is directly synthesized (from solution or by the chemical transformation of a pre-coated material) during the manufacture of the microdevices^{41–43}. This can be done, for example, by focusing a low-power laser onto a graphite oxide thin film to simultaneously reduce it and scribe a graphene pattern^{24,44,45}. The graphene can thus be used directly as an electrode, without the need for binders or current collectors. Microdevices can also be fabricated by patterning and etching a standard material (such as a photoresist^{25,46}, sucrose⁴⁷ or carbide deposits³¹) followed by conversion into a nanoporous carbon, which serves as the active material. Alternatively, the electrode material can be synthesized onto patterned current collectors via electrolytic deposition or electrochemical polymerization. This technique is well suited for the realization of microsupercapacitors based on pseudo-capacitive materials (transition metal oxides^{48–52} or electrically conducting polymers^{53–55}). It allows, moreover, collective fabrication, in which numerous components can be realized in a single step within a single wafer, fulfilling an important requirement for cost-effective mass production. All these second-category approaches lead to self-supported electrodes with exceptionally good adhesion to the current collector and the substrate, and simultaneously eliminate the need for inactive additives, such as conductive, binding or charging agents.

Indeed, all the techniques of the two categories have been successfully employed to produce non-encapsulated microdevices that were either tested in open air or in a controlled glove-box atmosphere. However, to enable fully operational on-chip microdevices, encapsulation remains a fundamental hurdle to overcome, with only a few studies having tried to address this issue. The basic idea is to bond a silicon wafer containing the microsupercapacitor devices to a lid wafer or cover it with a protective coating, while fulfilling the following characteristics: hermeticity to ambient humidity, low processing temperature, chemical compatibility with the electrolyte, and good electrical connections between the sealed components and the external circuitry. Low processing temperature prevents electrolyte evaporation or decomposition and is the most critical constraint at the moment since all established hermetic encapsulation processes (anodic bonding, glass frit bonding, eutectic or diffusion bonding)

are performed at high temperatures⁵⁶. Encapsulation becomes even more complex when liquid electrolytes are involved. The prevailing trend is to develop microsupercapacitors based on solid-state or gel-type electrolytes. Pyrex glass, which has a similar thermal expansion to silicon, is commonly used as the cover wafer and can be sealed with a photosensitive curable resist^{38,57}. A conformal protective inert coating, such as the parylene polymer film, can also be used^{58,59}. Finally, the packaged wafer is diced into individual chips with electrical interconnections. These encapsulation routes will then need to be evaluated and validated to move from laboratory-scale processing to large-scale manufacturing.

Three-dimensional electrodes design

To date, the major flaw of thin-film microsupercapacitors is their low energy density, insufficient to power sensors or other electronic components. This deficiency originates from the low volume of active material, capable of charge storage, used in most thin-film devices. To improve the energetic performances while keeping a low footprint, more active material has to be loaded per unit area of electrode. This calls for thicker electrodes. Hence, the distinction between supercapacitor and microsupercapacitor electrodes may become ambiguous. Certainly, thick electrodes can be employed for a microsupercapacitor as long as the material retains sufficient mechanical stability to sustain prolonged electrochemical reactions and the thickness does not negatively impact the microfabrication process. Another strategy is to fill the electrode material into deep cavities engraved in the substrate using standard etching processes^{38,60,61}.

More recently, following the concept of 3D microbatteries⁶², the dominant trend is to develop microsupercapacitors with 3D electrode architectures: either in the stack or the co-planar configuration. The 3D design simply means having anodes and cathodes with surfaces exposed in the three dimensions instead of the planar surface of conventional thin-film electrodes. A variety of nanostructured morphologies, such as nanowires, nanotubes, nanosheets and nanowalls, have been synthesized to provide high-surface-area materials self-supported on planar current collectors. These architectures provide 3D networks of vertically aligned nanostructures with very good adherence to the substrate, without the use of binders or conductive additives, offering good electrical conductivity, and the opportunity to chemically or electrochemically deposit a thin layer of pseudo-capacitive materials in the out-of-plane dimension without sacrificing the entire porosity of the underlying morphology (Fig. 3). These pseudo-capacitive materials are mainly transition metal oxides or nitrides (for example, RuO_2 , MnO_2 , VN , Mo_xN); their charge-storage mechanism relies on rapid and reversible Faradaic surface reactions involving several oxidation states with overlapping potentials, or randomly accessible redox surface sites. It is worth noting that the term pseudo-capacitive means that the mechanism must give rise to a capacitive-like electrochemical response, that is, a linear dependence of the charge stored with

Table 1 | Performances of state-of-the-art 2D and 3D microsupercapacitor electrodes.

Electrode material	Electrode capacitance (mF cm ⁻²)	Electrode thickness	Electrolyte	Potential window (V)	Device energy (mJ cm ⁻²)	Device power (mW cm ⁻²)	C ₁₀₀₀ /C ₀ (%)	Ref.
Thin-film electrodes								
Si nanowires	<1	–	EMI, TFSI in PC	3.0	<1	225	~100	96
CNT	<1	260 nm	0.5 M H ₂ SO ₄	0.9	<1	1,300	~100	35
OLC	1*	7 μm	1 M Et ₄ NBF ₄ in PC	3.0	1	177	~100	40
AC	11*	5 μm	1 M Et ₄ NBF ₄ in PC	3.0	12	20	~100	40
RuO ₂	13*	100 nm	0.5 M H ₂ SO ₄	0.9	1	1,350*	~100	35
Graphene	16*	25 μm	1 M H ₂ SO ₄	1.0	2*	9	~98	41
PEDOT	36*	2.4 μm	1 M H ₂ SO ₄	0.8	3	–	~90	55
CDC	84*	4.1 μm	2 M EMI, BF ₄ in AN	3.0	188	30	~100	33
Graphene/PANI	326	4.5 μm	PVA-based	1.0	41*	–	~92	54
3D electrodes								
MnO ₂ /Si nanowires	27*	50 μm	Ionic liquid	2.2	33	<1	~95	65
RuO ₂ /Si-SiO ₂ -Au pillars	99	10–80 μm	0.1 M Na ₂ SO ₄	1.0	12	5	95	68
PPy/C rods	162	140 μm	0.1 M KCl	0.8	25	1	56	67
RuO ₂ /Pt nanotubes	320	10–20 μm	0.5 M H ₂ SO ₄	1.35	–	–	–	66
AC/etched cavities	324*	336 μm	1 M Et ₄ NBF ₄ in PC	2.5	257	34	–	38
AC/etched channels	363*	90 μm	1 M NaNO ₃	0.5	11	52	–	60
AC/SU-8 photoresist walls	536*	250 μm	PVA-based	0.8	43	1	~100	61
MnO ₂ /Si microtubes	670	50 μm	0.5 M Na ₂ SO ₄	0.8	–	–	93	69
MnO ₂ /SnO ₂ nanosheets	980	–	1 M Na ₂ SO ₄	0.8	–	–	95	70
MnO ₂ /C/Al nanowall	1,008	–	1 M Na ₂ SO ₄	0.5	127	–	83	72
RuO ₂ /C nanowall	1,239	12 μm	PVA-based	0.9	176	28*	90	63
Graphene/MnO ₂	1,704*	15 μm	1 M Na ₂ SO ₄	0.9	156	–	~100	71
RuO ₂ /porous Au	3,473	80 μm	PVA-based	0.9	454	8	96	64

*Estimated. AC, activated carbon; AN, acetonitrile; CDC, carbide-derived carbon; CNT, carbon nanotube; EMI, TFSI, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; OLC, onion-like carbon; PANI, polyaniline; PC, propylene carbonate; PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene); PPy, poly(pyrrole); PVA, poly(vinyl alcohol). C₁₀₀₀/C₀, capacitance retention after 1,000 charge-discharge cycles.

changing potential within the window of interest. It is worth pointing out that some transition metal oxides or hydroxides (for example, Co₃O₄ and Ni(OH)₂) are falsely presented as pseudo-capacitive materials, where in reality they are high-power battery-type electrodes exhibiting Faradaic redox peaks. Since pseudo-capacitive reactions occur near the surface of the electrode materials, accessibility of the electrolyte to as much surface area as possible is a key parameter for improving the charge-storage capacity. This strategy ensures a high effective surface area and an enhanced active mass utilization, resulting in much higher areal capacitance and energy density. Also, these pseudo-capacitive devices tend to be stable over long periods of time, because only a thin layer of the active material deposited on the 3D structure is involved during cycling. Moreover, besides creating paths for electrolyte penetration, the porous 3D structures also facilitate the transport of electrons because they act as current collectors, ensuring simultaneous low electrical resistance and high capacitance. Furthermore, the porous support can be entirely embedded in a thick film of the pseudo-capacitive material, acting simultaneously as a 3D current collector and a mechanically reinforced framework^{63,64}.

Ordered nanostructures can be grown directly onto conductive substrates by spontaneous self-organization or by exploiting the voids of a rigid or dynamic template. Self-organization — the natural tendency to form structures with long-range order — provides a mechanism for fabricating oriented nanostructures

standing almost vertically on a substrate. This strategy has been used to fabricate 3D microsupercapacitor electrodes based on Si nanowires⁶⁵ or carbon nanowalls⁶³. Predefined spatial orientation and arrangement can also be guided by a template where the size and the shape of the nanostructure arrays are tuned by changing the nature of the template. Anodic aluminium oxide membranes, for example, have been commonly used as hard templates⁶⁶; hydrogen bubbles arising from the reduction of hydrogen ions have been used as dynamic templates for metal electrodeposition, resulting in 3D porous metal films with ramified walls and interconnected or crosslinked mesopores onto which an active material can be deposited⁶⁴. Several lithographic techniques, based on the Si microfabrication technology, have also been investigated to achieve regular arrays of fine features. Some photosensitive polymer materials, such as the SU-8 photoresist, allow the fabrication of high-aspect-ratio 3D patterns and their transfer onto a substrate via selective exposition to a light source. The resulting structures can then be pyrolysed to obtain conductive carbon rods from the photoresist⁶⁷. High-aspect-ratio vertically aligned Si micropillars or Si microtubes can be obtained by micromachining a silicon wafer via selective etching through a protective mask, thus allowing a precise control of the size and dimensions of the microstructures^{50,68,69}. These techniques have permitted various pseudo-capacitive materials to be electrodeposited onto highly ordered 3D patterns^{70–72}.

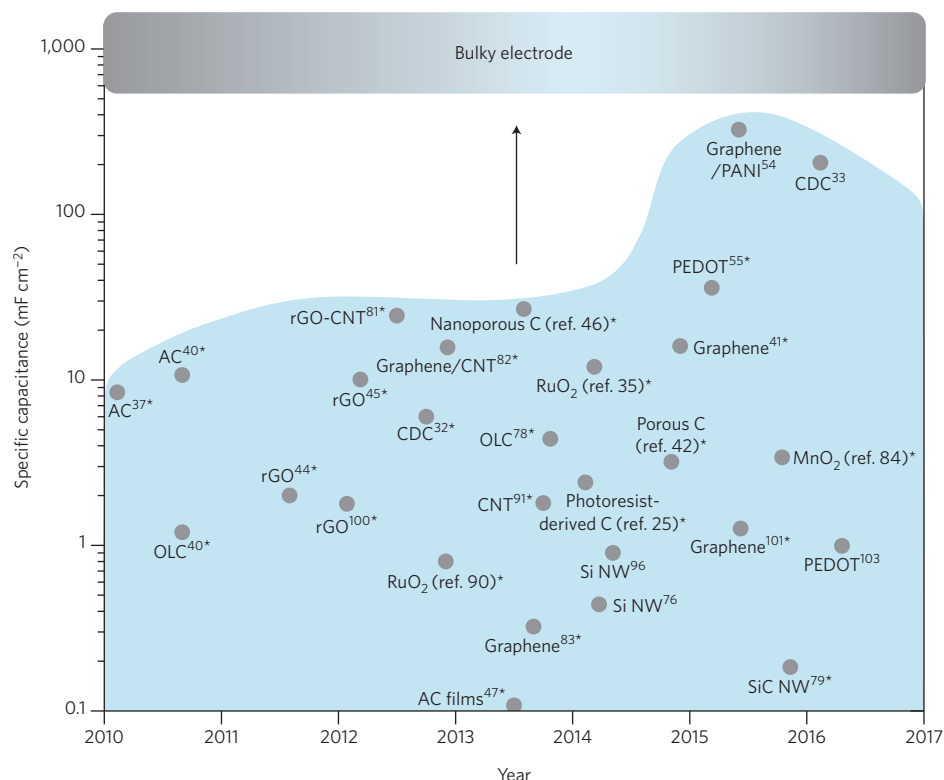


Figure 4 | Comparison of the performances of bulky and 2D thin-film microsupercapacitor electrodes reported over the past years. Irrespective of the electrochemical characterization technique, the areal electrode capacitances of thin-film microsupercapacitors are several orders of magnitude below those of bulky electrodes. *Estimated from device. AC, activated carbon; CDC, carbide-derived carbon; CNT, carbon nanotube; OLC, onion-like carbon; PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene); rGO, reduced graphene oxide; Si NW, Si nanowire.

Performances of 3D microsupercapacitors

Three-dimensional microsupercapacitor electrodes with capacitance per unit area in excess of 0.5 F cm^{-2} , comparable to bulky electrodes, have been recently reported (Table 1). Some of these values have been obtained using a relatively high thickness, which may negatively impact their integration into high-resolution interdigitated patterns; some of them have nonetheless been successfully employed to realize full devices. All these 3D microsupercapacitors have power densities slightly lower than those of 2D thin-film microsupercapacitors, but they sustain an abundant number of charge–discharge cycles and deliver areal energy densities (in J cm^{-2}) outstandingly close to that of Li-ion microbatteries, an improbable goal for conventional 2D thin-film microsupercapacitors.

Commercial microbatteries provide good guidance for microsupercapacitor energy-performance evaluation. Microbatteries usually range from a few square millimetres to tens of square centimetres in size, 100 to 600 μm in thickness (including the substrate, usually silicon wafer), and have power and energy densities on the orders of a few milliwatts and a few Joules per square centimetre, respectively⁷³. However, the frequent comparison of microbatteries and microsupercapacitors should be cautiously done. Microsupercapacitors have to be coupled with a power management circuit and evaluated on a system level. Most microelectronic devices operate with an output low-voltage threshold, $V_{\text{cut-off}}$. Whereas batteries deliver steady voltages during the discharge, the voltage of a supercapacitor decreases linearly with time, reducing the energy they can deliver. Once this cut-off voltage is reached, the remaining energy becomes unusable. It is important to keep in mind that less than half of the energy stored in a supercapacitor is delivered within the first quarter of the voltage window. Besides, the required voltage of electronic gadgets can be very close to or even exceed the upper voltage limit of the supercapacitor. In each case, a d.c.–d.c. boost converter can

complement the microsupercapacitor to amend the voltage, by recovering the remaining energy in the low voltage band; however, this introduces costs and energy losses. Nonetheless, with such a component, the energetic performances of 3D microsupercapacitors and microbatteries will match, and may instigate a widespread use of smart, autonomous embedded microsystems. The successful commercialization of those circuitry solutions will depend on the realizability of 3D electrodes with small-sized substrates and their successful encapsulation for operational devices, via cost-effective silicon-technology-compatible microfabrication processes.

Reporting performance metrics of microsupercapacitors

In the past five years, realizations of microsupercapacitors with excellent energy and/or power properties have been claimed in numerous publications. But even if some metrics seem to support these claims, no proper benchmarking standard is currently available, which results in unreliable comparison of reported performances.

The traditional yardstick to assess the performances of a supercapacitor is to normalize its features (capacitance, energy, power and so on) by the weight and/or volume of the device. But unlike macroscopic devices, a gravimetric attribute is not apt to characterize a microsupercapacitor, because the minute amount of active material involved in the electrode is negligible compared with the weight of the device. A volumetric property (per cm^3) seemed much more suitable since it allowed comparison of different electrode materials regardless of their thicknesses; nevertheless, this metric can provide misleading information when huge differences in thicknesses are involved, since volumetric characteristics will not translate from very thin to thick electrode films. This is particularly true when nanometre-scale electrodes produced via specific techniques, such as atomic layer deposition, are depicted in terms of F g^{-1} or F cm^{-3} . In such cases, the process cannot be up-scaled to

lead to higher electrode thickness; additionally, changing the process to grow thicker electrodes will inevitably cancel the volumetric or gravimetric gain previously demonstrated⁷⁴. Hence, this metric is also no longer appropriate in consideration of recent and future applications, where the microsupercapacitor will be confined in an electronic circuitry and will have, consequently, a limited surface area available.

Therefore, just as for microbatteries, it is crucial to consider the performances of the microsupercapacitor normalized to its footprint area on the chip. A better areal capacitance or a better areal energy can be achieved for a microsupercapacitor in a stack configuration at the expense of the device thickness. Its footprint area being defined by the active surface of only one electrode, the cell capacitance C_{stack} of the microdevice, having symmetric electrodes, is only half of the individual capacitance C of each single electrode in series ($C_{\text{stack}} = C/2$). In a planar configuration, however, the footprint area of the microsupercapacitor includes the active surface areas of both electrodes and an inactive gap surface in between. Even if the non-active gap is minimized, the surface of each electrode will be less than half of the footprint of the planar design. Subsequently, the two electrodes being assembled in series, the areal capacitance of the cell C_{planar} is less than one-fourth of the areal capacitance of one electrode ($C_{\text{planar}} < C/4$).

Figure 4 shows a global perspective of the areal capacitance attainable with planar thin-film microsupercapacitors, regardless of the electrode material and the electrochemical characterization technique. These capacitances are compared with the typical capacitances of macroscopic supercapacitor electrodes. Although scientific research is largely focused on the improvement of the capacitance and energetic performances of microsupercapacitors, their values, ranging from several $\mu\text{F cm}^{-2}$ to hundreds of mF cm^{-2} , are still several orders of magnitude inferior to those reported for bulky supercapacitor electrodes. Other performance characteristics — the size⁷⁵, the maximum operating potential (or cell voltage if it refers to a full device)⁷⁶, the cyclability⁷⁷, the ability to withstand low or high temperatures^{78,79}, the specific power and the self-discharge⁸⁰ — that relate to the applications also deserve consideration when comparing microsupercapacitors.

Supercapacitors are, by definition, powerful devices, that is to say, their energy can be withdrawn at high rates. However, supercapacitors are used primarily with direct currents (d.c.) because with high-frequency alternating currents (a.c.), the resistive contributions related to the porosity of the electrodes dominate. Nevertheless, some studies have reported on the aptitude of interdigitated microsupercapacitors to function at elevated frequencies and maintain capacitive behaviours at voltage scan rates exceeding 100 V s^{-1} , that is, three orders of magnitude higher than those of conventional supercapacitors^{40,81–84}. Such unexpected behaviours were firstly attributed to the combination of various factors: the peculiarity of some electrode materials (such as carbon onions known for their full surface accessibility to ion adsorption–desorption^{85–87}), the absence in some processes of organic binders used for the fabrication of the electrode^{88,89} and/or the use of an optimized configuration. Indeed, it has been demonstrated that a smaller spacing between interdigitated fingers reduces the cell constant and the resistance of the electrolyte⁹⁰, which is a main contributor to the equivalent series resistance. All these parameters lower the cell resistance (R) and significantly reduce the time required for accumulating or delivering energy. Although these elements have an undeniable influence on the output power of the microdevice, this behaviour was persistently ascertained with a wide range of geometric configurations and electrode materials, such as nanoporous carbons^{91–94}, metal nitrides⁹⁵ and silicon⁹⁶, a low cell resistance R was therefore not sufficient to explain such values.

Rather, the cyclic voltammetry equations of supercapacitors⁹⁷ show that the maximum scan rate at which a rectangular shape is still obtained depends on the time constant, given by $\tau = RC$. The

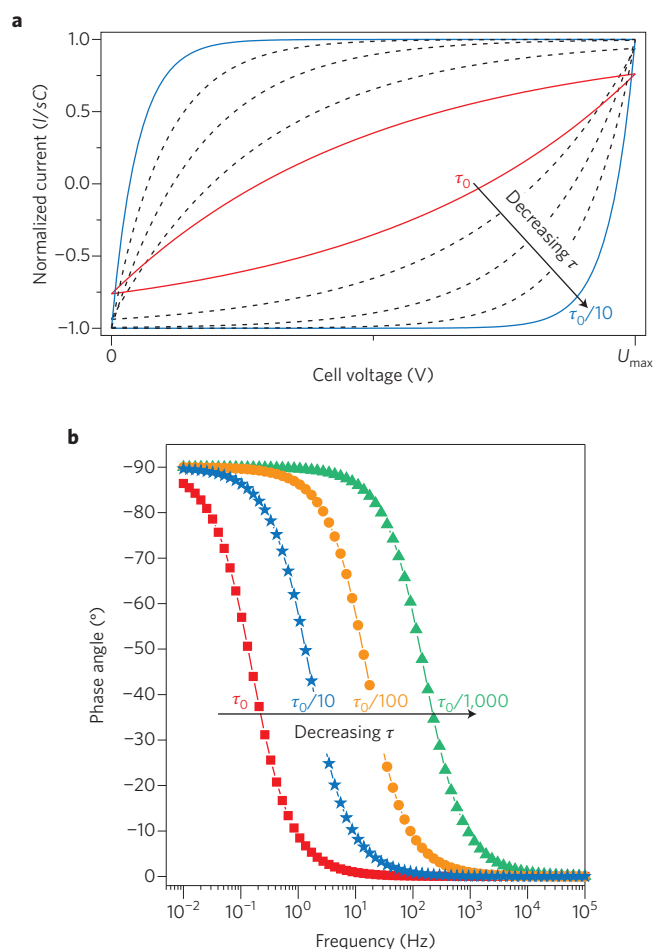


Figure 5 | Influence of the time constant τ on the power characteristics of microsupercapacitors.

a. Calculated cyclic voltammograms (CVs) expressed as normalized current (I/sC) versus the cell voltage (where I is the current, s is the scan rate and C is the capacitance). U_{max} is the maximum cell voltage. All the CVs are compared for the same scan rate s . **b.** Simulation of the impedance phase angle versus frequency with decreasing τ .

lower the τ , the higher the scan rate ability (Fig. 5a). All the same, the ability to maintain a capacitive behaviour at high frequencies, represented by a phase angle close to -90° in the Bode plot, depends also on the time constant τ (Fig. 5b). Consequently, the cycling rate ability and the maximum operating frequency, both indicative of the power of the device, are subordinated to the capacitance value C . As stated above, to date, the specific capacitance (in F cm^{-2}) of the state-of-the-art thin-film microsupercapacitors cannot compete with that of bulky electrodes reported for macroscopic supercapacitors (Fig. 4). Their capacitance C (and consequently their time constant τ) is typically three orders of magnitude lower than that of bulky electrodes ($\tau \approx 1 \text{ s}$). Having a submillisecond time constant^{98,99}, some microsupercapacitors exhibit ultrahigh power and scan-rate ability, because of the very small amount of stored energy to release. There is always a trade-off between power and capacitance: high power characteristics are indicative of poor energetic performances. Microsupercapacitors are not usually employed, like microbatteries, for applications requiring substantial energy storage or supply; but their remarkable power performances widen their domain of applications in the electronic industry, for instance, the replacements of traditional electrolytic capacitors for a.c. line-filtering in a.c.–d.c. converters^{99–103}.

To critically assess the power properties of microsupercapacitors, it is paramount to always specify the power metrics along with the time constant τ and the capacitance value C . It deserves

to be emphasized that the ultimate performance improvement is to increase their areal energy density without sacrificing their inherent areal power density and cycle life. Moreover, in the absence of standardized approaches, the key parameters to be given for relevant comparison of a device to already published data are: (1) the cell design (stack or planar), the surface area of each electrode and the area achieved for the presented device, enabling the gap area in an interdigitated design to be calculated; (2) the thickness of each layer (substrate, adhesion enhancer, current collector, electrolyte and electrode material) and the possibility (or not) to scale up the electrode thickness; and (3) the expression of characteristic properties per the footprint area of the microsupercapacitor.

Outlook

The demand for ever-smaller electronic devices has necessitated the miniaturization of a variety of technologies, but energy-storage units have lagged behind in this trend. Despite their low energy density, microsupercapacitors have better power density and cycle life than microbatteries. Their development is still at an early stage and many challenges remain to be overcome to obtain efficient miniaturized energy-storage components for implantable biomedical devices or 'smart environments' — embedded networks of interconnected sensors co-operating, collecting and exchanging data.

Numerous microfabrication technologies have been evaluated and much progress has been made to improve the areal energy, especially using 3D electrode designs; all the same, several advances still need to be made in the engineering of active materials, and in the micro- or nanofabrication protocols, to ensure cost-effective fabrication of microsupercapacitors with competitive performances. A wafer-level encapsulation process of these electrolyte-based devices is also an indispensable step for the realization of prototypes.

Finally, for implementation in a fully wireless sensor network (containing an energy harvester, a sensor and all the related electronics), microsupercapacitors will have to be correctly sized according to the expected operating profile, and have a long lifetime and a low leakage current. At the same time, research efforts should be devoted to enhancing the resolution and reducing the size of microsupercapacitors with the objective to push further the monolithic integration and the realization of smart multifunctional autonomous system-on-a-chip. To achieve these ambitious goals, we find it imperative that meaningful performance metrics, appropriated to real technological needs, are used when reporting novel microsupercapacitor devices in the literature. This practice will not only avoid misinterpretation and false expectations, but will help concentrate research efforts wherever bottlenecks are found.

Received 21 February 2016; accepted 5 September 2016;
published online 7 November 2016

References

- Wang, Z. L. Self-powered nanosensors and nanosystems. *Adv. Mater.* **24**, 280–285 (2012).
- Koomey, J. G., Matthews, H. S. & Williams, E. Smart everything: will intelligent systems reduce resource use? *Annu. Rev. Environ. Resour.* **38**, 311–343 (2013).
- Wang, Z. L. & Wu, W. Nanotechnology-enabled energy harvesting for self-powered micro-/nanosystems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2–24 (2012).
- Oudenhoven, J. F. M., Baggetto, L. & Notten, P. H. L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: a review of various three-dimensional concepts. *Adv. Energy Mater.* **1**, 10–33 (2011).
- Kyeremateng, N. A. Self-organised TiO₂ nanotubes for 2D or 3D Li-ion microbatteries. *ChemElectroChem* **1**, 1442–1467 (2014).
- Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Kluwer, 1999).
- Brousse, T., Bélanger, D. & Long, J. W. To be or not to be pseudocapacitive. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A5185–A5189 (2015).
- Wu, Z.-S., Feng, X. & Cheng, H.-M. Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage. *Natl Sci. Rev.* **1**, 277–292 (2014).
- Beidaghi, M. & Gogotsi, Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **7**, 867–884 (2014).
- Cima, M. J. Next-generation wearable electronics. *Nat. Biotechnol.* **32**, 642–643 (2014).
- Hong, S. & Myung, S. A flexible approach to mobility. *Nat. Nanotech.* **2**, 207–208 (2007).
- Yuan, L. *et al.* Paper-based supercapacitors for self-powered nanosystems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 4934–4938 (2012).
- Jost, K., Dion, G. & Gogotsi, Y. Textile energy storage in perspective. *J. Mater. Chem. A* **2**, 10776–10787 (2014).
- Zhang, Y.-Z. *et al.* Flexible supercapacitors based on paper substrates: a new paradigm for low-cost energy storage. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 5181–5199 (2015).
- Yoon, Y. S., Cho, W. I., Lim, J. H. & Choi, D. J. Solid-state thin-film supercapacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin films. *J. Power Sources* **101**, 126–129 (2001).
- Lim, J. H., Choi, D. J., Kim, H. K., Cho, W. I. & Yoon, Y. S. Thin film supercapacitors using a sputtered RuO₂ electrode. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A275–A278 (2001).
- Kim, H. K., Cho, S. H., Ok, Y. W., Seong, T. Y. & Yoon, Y. S. All solid-state rechargeable thin-film microsupercapacitor fabricated with tungsten cosputtered ruthenium oxide electrodes. *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 949–952 (2003).
- Sung, J. H., Kim, S. J. & Lee, K. H. Fabrication of all-solid-state electrochemical microcapacitors. *J. Power Sources* **133**, 312–319 (2004).
- Sung, J. H., Kim, S. J., Jeong, S. H., Kim, E. H. & Lee, K. H. Flexible micro-supercapacitors. *J. Power Sources* **162**, 1467–1470 (2006).
- Brandt, A., Pohlmann, S., Varzi, A., Balducci, A. & Passerini, S. Ionic liquids in supercapacitors. *MRS Bull.* **38**, 554–559 (2013).
- Gao, H. & Lian, K. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC Adv.* **4**, 33091–33113 (2014).
- Le Bideau, J., Viau, L. & Vioux, A. Ionogels, ionic liquids based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 907–925 (2011).
- Le Bideau, J., Ducros, J.-B., Soudan, P. & Guyomard, D. Solid-state electrode materials with ionic-liquid properties for energy storage: the lithium solid-state ionic-liquid concept. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4073–4078 (2011).
- El-Kady, M. F. & Kaner, R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nat. Commun.* **4**, 1475 (2012).
- Wang, S., Hsia, B., Carraro, C. & Maboudian, R. High-performance all solid-state micro-supercapacitor based on patterned photoresist-derived porous carbon electrodes and an ionogel electrolyte. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7997–8002 (2014).
- Brachet, M., Brousse, T. & Le Bideau, J. All solid-state symmetrical activated carbon electrochemical double layer capacitors designed with ionogel electrolyte. *ECS Electrochem. Lett.* **3**, A112–A115 (2014).
- Brachet, M. *et al.* Solder-reflow resistant solid-state micro-supercapacitors based on ionogels. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11835–11843 (2016).
- Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
- Gogotsi, Y. *et al.* Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.* **2**, 591–594 (2003).
- Chmiola, J. *et al.* Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science* **313**, 1760–1763 (2006).
- Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors. *Science* **328**, 480–483 (2010).
- Huang, P. *et al.* Micro-supercapacitors from carbide derived carbon (CDC) films on silicon chips. *J. Power Sources* **225**, 240–244 (2013).
- Huang, P. *et al.* On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science* **351**, 691–695 (2016).
- Makino, S., Yamauchi, Y. & Sugimoto, W. Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors. *J. Power Sources* **227**, 153–160 (2013).
- Dinh, T. M., Armstrong, K., Guay, D. & Pech, D. High-resolution on-chip supercapacitors with ultra-high scan rate ability. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7170–7174 (2014).
- Ho, C. C. *et al.* Dispenser printed electrochemical capacitors for power management of millimeter scale lithium ion polymer microbatteries for wireless sensors. In *6th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications* 219–222 (PowerMEMS, 2006).
- Pech, D. *et al.* Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor. *J. Power Sources* **195**, 1266–1269 (2010).
- Durou, H. *et al.* Wafer-level fabrication process for fully encapsulated micro-supercapacitors with high specific energy. *Microsyst. Technol.* **18**, 467–473 (2012).

39. Liu, Z. *et al.* Ultraflexible in-plane micro-supercapacitors by direct printing of solution-processable electrochemically exfoliated graphene. *Adv. Mater.* **28**, 2217–2222 (2016).
40. Pech, D. *et al.* Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon. *Nat. Nanotech.* **5**, 651–654 (2010).
41. Lin, J. *et al.* Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nat. Commun.* **5**, 5714 (2014).
42. In, J. B. *et al.* Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide. *Carbon* **83**, 144–151 (2015).
43. Huang, H.-C., Chung, C.-J., Hsieh, C.-T., Kuo, P.-L. & Teng, H. Laser fabrication of all-solid-state microsupercapacitors with ultrahigh energy and power based on hierarchical pore carbon. *Nano Energy* **21**, 90–105 (2016).
44. Gao, W. *et al.* Direct laser writing of micro-supercapacitors on hydrated graphite oxide films. *Nat. Nanotech.* **6**, 496–500 (2011).
45. El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science* **335**, 1326–1330 (2012).
46. Shen, C., Wang, X., Zhang, W. & Kang, F. Direct prototyping of patterned nanoporous carbon: a route from materials to on-chip devices. *Sci. Rep.* **3**, 2294 (2013).
47. Wei, L., Nitta, N. & Yushin, G. Lithographically patterned thin activated carbon films as a new technology platform for on-chip devices. *ACS Nano* **7**, 6498–6506 (2013).
48. Wang, X. *et al.* Manganese oxide micro-supercapacitors with ultra-high areal capacitance. *Nanoscale* **5**, 4119–4122 (2013).
49. Lang, X., Hirata, A., Fujita, T. & Chen, M. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nat. Nanotech.* **6**, 232–236 (2011).
50. Tian, X. *et al.* Arbitrary shape engineerable spiral micropseudocapacitors with ultrahigh energy and power densities. *Adv. Mater.* **27**, 7476–7482 (2015).
51. Han, J. *et al.* On-chip micro-pseudocapacitors for ultrahigh energy and power delivery. *Adv. Sci.* **2**, 1500067 (2015).
52. Li, L. *et al.* High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene. *Adv. Mater.* **28**, 838–845 (2015).
53. Sung, J.-H., Kim, S.-J. & Lee, K.-H. Fabrication of microsupercapacitors using conducting polymer microelectrodes. *J. Power Sources* **124**, 343–350 (2003).
54. Wu, Z.-S. *et al.* Alternating stacked graphene-conducting polymer compact films with ultrahigh areal and volumetric capacitances for high-energy micro-supercapacitors. *Adv. Mater.* **27**, 4054–4061 (2015).
55. Kurra, N., Hota, M. K. & Alshareef, H. N. Conducting polymer micro-supercapacitors for flexible energy storage and ac line-filtering. *Nano Energy* **13**, 500–508 (2015).
56. Esashi, M. Wafer level packaging of MEMS. *J. Micromech. Microeng.* **18**, 073001 (2008).
57. Marquardt, K. *et al.* Development of near hermetic silicon/glass cavities for packaging of integrated lithium micro batteries. *Microsyst. Technol.* **16**, 1119–1129 (2010).
58. Marquardt, K., Hahn, R., Luger, T. & Reichl, H. Assembly and hermetic encapsulation of wafer level secondary batteries. In *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* 954–957 (IEEE, 2006).
59. Laszczyk, K. U. *et al.* Lithographically integrated microsupercapacitors for compact, high performance, and designable energy circuits. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500741 (2015).
60. Shen, C., Wang, X., Zhang, W. & Kang, F. A high-performance three-dimensional micro supercapacitor based on self-supporting composite materials. *J. Power Sources* **196**, 10465–10471 (2011).
61. Pu, J. *et al.* High-energy-density, all-solid-state microsupercapacitors with three-dimensional interdigital electrodes of carbon/polymer electrolyte composite. *Nanotechnology* **27**, 045701 (2016).
62. Long, J. W., Dunn, B., Rolison, D. R. & White, H. S. Three-dimensional battery architectures. *Chem. Rev.* **104**, 4463–4492 (2004).
63. Dinh, T. M. *et al.* Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors. *Nano Energy* **10**, 288–294 (2014).
64. Ferris, A., Garbarino, S., Guay, D. & Pech, D. 3D RuO₂ microsupercapacitors with remarkable areal energy. *Adv. Mater.* **27**, 6625–6629 (2015).
65. Dubal, D. P. *et al.* 3D hierarchical nanotubular assembly of ultrathin MnO₂ nanoflakes on silicon nanowires for high performance micro-supercapacitors in Li-doped ionic liquid. *Sci. Rep.* **5**, 09771 (2015).
66. Ponrouch, A., Garbarino, S., Bertin, E. & Guay, D. Ultra high capacitance values of Pt@RuO₂ core-shell nanotubular electrodes for microsupercapacitor applications. *J. Power Sources* **221**, 228–231 (2013).
67. Beidaghi, M. & Wang, C. Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes. *Electrochim. Acta* **56**, 9508–9514 (2011).
68. Wang, X., Yin, Y., Li, X. & You, Z. Fabrication of a symmetric micro supercapacitor based on tubular ruthenium oxide on silicon 3D microstructures. *J. Power Sources* **252**, 64–72 (2014).
69. Eustache, E., Douard, C., Retoux, R., Lethien, C. & Brousse, T. MnO₂ thin films on 3D scaffold: microsupercapacitor electrodes competing with “bulk” carbon electrodes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500680 (2015).
70. Liu, Y. *et al.* Enhanced electrochemical performance of hybrid SnO₂@MO_x (M = Ni, Co, Mn) core-shell nanostructures grown on flexible carbon fibers as the supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Chem. A* **3**, 3676–3682 (2015).
71. El-Kady, M. F. *et al.* Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **112**, 4233–4238 (2015).
72. He, S. *et al.* Al/C/MnO₂ sandwich nanowalls with highly porous surface for electrochemical energy storage. *J. Power Sources* **299**, 408–416 (2015).
73. Pikul, J. H., Zhang, H. G., Cho, J., Braun, P. V. & King, W. P. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes. *Nat. Commun.* **4**, 1732 (2013).
74. Gogotsi, Y. & Simon, P. True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science* **334**, 917–918 (2011).
75. Lobo, D. E., Banerjee, P. C., Easton, C. D. & Majumder, M. Miniaturized supercapacitors: focused ion beam reduced graphene oxide supercapacitors with enhanced performance metrics. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500665 (2015).
76. Berton, N. *et al.* Wide-voltage window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte. *Electrochem. Commun.* **41**, 31–34 (2014).
77. Aradilla, D. *et al.* SiNWs-based electrochemical double layer micro-supercapacitors with wide voltage window (4V) and long cycling stability using a protic ionic liquid electrolyte. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 015004 (2015).
78. Huang, P. *et al.* On-chip micro-supercapacitors for operation in a wide temperature range. *Electrochem. Commun.* **36**, 53–56 (2013).
79. Chang, C.-H. *et al.* High-temperature all solid-state microsupercapacitors based on SiC nanowire electrode and YSZ electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 26658–26665 (2015).
80. Conway, B. E., Pell, W. G. & Liu, T. C. Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *J. Power Sources* **65**, 53–59 (1997).
81. Beidaghi, M. & Wang, C. Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4501–4510 (2012).
82. Lin, J. *et al.* 3-dimensional graphene carbon nanotube carpet-based microsupercapacitors with high electrochemical performance. *Nano Lett.* **13**, 72–78 (2013).
83. Wu, Z. S., Parvez, K., Feng, X. & Müllen, K. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities. *Nat. Commun.* **4**, 2487 (2013).
84. Shen, B., Lang, J., Guo, R., Zhang, X. & Yan, X. Engineering the electrochemical capacitive properties of microsupercapacitors based on graphene quantum dots/MnO₂ using ionic liquid gel electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25378–25389 (2015).
85. Mochalin, V. N., Shenderova, O., Ho, D. & Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nat. Nanotech.* **7**, 11–23 (2012).
86. McDonough, J. K. & Gogotsi, Y. Carbon onions: synthesis and electrochemical applications. *Electrochem. Soc. Interface* **22**, 61–66 (2013).
87. Zeiger, M., Jäckel, N., Mochalin, V. & Presser, V. Carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3172–3196 (2016).
88. Russ, B. E. & Talbot, J. B. An analysis of the binder formation in electrophoretic deposition. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1253–1256 (1998).
89. Ji, J. *et al.* Advanced graphene-based binder-free electrodes for high-performance energy storage. *Adv. Mater.* **27**, 5264–5279 (2015).
90. Pech, D. *et al.* Influence of the configuration in planar interdigitated electrochemical micro-capacitors. *J. Power Sources* **230**, 230–235 (2013).
91. Ghosh, A., Le, V. T., Bae, J. J. & Lee, Y. H. TLM-PSD model for optimization of energy and power density of vertically aligned carbon nanotube supercapacitor. *Sci. Rep.* **3**, 2939 (2013).
92. Liu, W. W., Feng, Y. Q., Yan, X. B., Chen, J. T. & Xue, Q. J. Superior micro-supercapacitors based on graphene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4111–4122 (2013).
93. Gao, F., Wolfer, M. T. & Nebel, C. E. Highly porous diamond foam as a thin-film micro-supercapacitor material. *Carbon* **80**, 833–840 (2014).
94. Wu, Z.-S., Parvez, K., Feng, X. & Müllen, K. Photolithographic fabrication of high-performance all-solid-state graphene-based planar micro-supercapacitors with different interdigital fingers. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8288–8293 (2014).
95. Yang, P. *et al.* Ultrafast-charging supercapacitors based on corn-like titanium nitride nanostructures. *Adv. Sci.* **3**, 1500299 (2016).

96. Thissandier, F., Gentile, P., Brousse, T., Bidan, G. & Sadki, S. Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees? *J. Power Sources* **269**, 740–746 (2014).
97. Pell, W. G. & Conway, B. E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge. *J. Power Sources* **96**, 57–67 (2001).
98. Liu, W., Lu, C., Wang, X., Tay, R. J. & Tay, B. K. High-performance microsupercapacitors based on two-dimensional graphene/manganese dioxide/silver nanowire ternary hybrid film. *ACS Nano* **9**, 1528–1542 (2015).
99. Miller, J. R., Outlaw, R. A. & Holloway, B. C. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance. *Science* **329**, 1637–1639 (2010).
100. Sheng, K., Sun, Y., Li, C., Yuan, W. & Shi, G. Ultrahigh-rate supercapacitors based on electrochemically reduced graphene oxide for ac line-filtering. *Sci. Rep.* **2**, 247 (2012).
101. Wu, Z. *et al.* Alternating current line-filtering based on electrochemical capacitor utilizing template-patterned graphene. *Sci. Rep.* **5**, 10983 (2015).
102. Wu, Z. S., Liu, Z., Parvez, K., Feng, X. & Müllen, K. Ultrathin printable graphene supercapacitors with ac line-filtering performance. *Adv. Mater.* **27**, 3669–3675 (2015).
103. Zhang, M. *et al.* An ultrahigh-rate electrochemical capacitor based on solution-processed highly conductive PEDOT:PSS films for ac line-filtering. *Energy Environ. Sci.* **9**, 2005–2010 (2016).

Additional information

Reprints and permissions information is available online at www.nature.com/reprints. Correspondence should be addressed to D.P.

Competing financial interests

The authors declare no competing financial interests.