

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar –
Annaba
Faculté des Sciences



جامعة باجي مختار –
عنابنة
كلية العلوم
قسم الكيمياء

Département de Chimie

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie physique

Par :

Mr HOUSSOU Abdelkrim

Thème :

Elaboration électrolytique et étude des propriétés physiques et structurales des matériaux nanostructurés NiO

Thèse soutenue le 14 / 07/ 2025 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	M ^{me} BENAMIA Fatiha	Prof.	Université Badji Mokhtar- Annaba	Président
02	M ^{me} BOUCHELACHEM Wahiba	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	M ^{me} AMIRAT Samia	Prof.	Université Badji Mokhtar- Annaba	Co-rapporteur
04	M ^{me} DELIMI Amel	MCA	Université 20 Aout- Skikda	Examineur
05	M ^{me} BERRDJEM Yamina	Prof.	Université Badji Mokhtar- Annaba	Examineur
06	M ^{me} BOUKHOUIE Amel	Prof.	Université Badji Mokhtar- Annaba	Examineur

الملخص:

أدى الترسيب الكهربائي في وسط مائي باستخدام قياس التيار الزمني المباشر على قطبين عاملين (ITO) والفولاذ المقاوم للصدأ (SS) إلى إنتاج أغشية رقيقة (ITO/NiO) و (SS/NiO) تُستخدم في مجال تخزين الطاقة، وتطبيقها كأقطاب كهربائية في المكثفات الفائقة. أظهرت دراسة تأثير المادة السابقة باستخدام الفولتميتر الدوري أن وجود النيكل يعزز اختزال النترات عند جهود منخفضة بشكل متزايد مع زيادة درجة الحرارة: -0.90 فولت/ECS عند 20 درجة مئوية، -0.85 فولت/ECS عند 40 درجة مئوية، -0.80 فولت/ECS عند 60 درجة مئوية، و-0.75 فولت/ECS عند 80 درجة مئوية. يوضح هذا الاتجاه أن زيادة درجة الحرارة تُسهّل اختزال النترات عن طريق تحويل جهد الاختزال نحو قيم أقل سلبية. عند 80 درجة مئوية، يُشير تيار الاختزال المُلاحظ إلى أن هذه درجة الحرارة مثالية لترسيب هيدروكسيد النيكل. يُفترض أن تحسّن درجة الحرارة المرتفعة أيضًا من تبلور الرواسب. لتجنب ترسب النيكل المعدني، من الضروري اختيار جهد ترسيب أعلى من -1.1 فولت/ECS. أما بالنسبة لتأثير تركيز النترات على الترسيب الكهربائي، فقد أظهرت قياسات الفولتية الدورية التي أُجريت على تركيزين من $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05 مولار و 0.1 مولار) و KNO_3 (0.1 مولار و 0.2 مولار) أن التغيرات في تركيز النترات تؤثر على جهد الاختزال والتيار وكفاءة الترسيب، مما يسمح بتحسين الظروف للحصول على الخصائص المطلوبة للمادة المترسبة.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، قياس التيار الزمني، الأقطاب الكهربائية العاملة، الأغشية الرقيقة، تخزين الطاقة، المكثفات الفائقة، الفولتميتر الدوري، أكسيد النيكل.

Résumé :

L'électrodéposition en milieu aqueux par la méthode de chronoampérométrie direct sur deux électrodes de travail (ITO) et acier inoxydable (SS) a donné des couches minces (ITO/NiO) et (SS/NiO) qui seront employées dans le domaine de stockage de l'énergie, en les appliquant en tant qu'électrodes dans les supercondensateurs.

L'étude de l'effet du précurseur par la méthode voltampérométrie cyclique a montré que la présence de nickel favorise la réduction des nitrates à des potentiels de plus en plus faibles en augmentant la température: -0,90V/ECS à 20°C, -0,85V/ECS à 40°C, -0,80V/ECS à 60°C et -0,75V/ECS à 80°C. Cette tendance montre que l'augmentation de la température facilite la réduction des nitrates en déplaçant le potentiel de réduction vers des valeurs moins négatives. À 80°C, le courant de réduction observé indique que cette température est optimale pour le dépôt d'hydroxyde de nickel. Une température élevée devrait également améliorer la cristallinité du dépôt. Pour éviter le dépôt de nickel métallique, il est crucial de choisir un potentiel de dépôt supérieur à -1,1V/ECS.

Quand à l'effet de la concentration en nitrate sur l'électrodéposition, les mesures de voltampérométrie cyclique réalisées sur deux concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,05M et 0,1M) et

de KNO_3 (0,1M et 0,2M) ont montré que les variations de concentration en nitrate influencent le potentiel de réduction, le courant, et l'efficacité du dépôt, permettant ainsi d'optimiser les conditions pour obtenir les propriétés désirées du matériau déposé.

Mots clés : Electrodeposition, chronoampérométrie, électrodes de travail, couches minces, stockage de l'énergie, supercondensateurs, voltampérométrie cyclique, oxyde de nickel.

Abstract :

Electrodeposition in an aqueous medium using direct chronoamperometry on two working electrodes (ITO) and stainless steel (SS) yielded thin films (ITO/NiO) and (SS/NiO) that will be used in the energy storage field, applying them as electrodes in supercapacitors.

A study of the precursor effect using cyclic voltammetry showed that the presence of nickel promotes nitrate reduction at increasingly lower potentials with increasing temperature: -0.90 V/ECS at 20°C, -0.85 V/ECS at 40°C, -0.80 V/ECS at 60°C, and -0.75 V/ECS at 80°C.

This trend shows that increasing temperature facilitates nitrate reduction by shifting the reduction potential toward less negative values.

At 80°C, the observed reduction current indicates that this temperature is optimal for nickel hydroxide deposition.

A high temperature should also improve the crystallinity of the deposit.

To avoid metallic nickel deposition, it is crucial to choose a deposition potential above -1.1 V/ECS.

As for the effect of nitrate concentration on electrodeposition, cyclic voltammetry measurements performed on two concentrations of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.05M and 0.1M) and KNO_3 (0.1M and 0.2M) showed that variations in nitrate concentration influence the reduction potential, current, and deposition efficiency, thus allowing optimization of conditions to obtain the desired properties of the deposited material.

Key words: Electrodeposition, chronoamperometry, working electrodes, thin films, energy storage, supercapacitors, cyclic voltammetry, nickel oxide.

Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes et institutions qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

*Tout d'abord, je remercie chaleureusement ma directrice de thèse, Madame la **professeur Wahiba BOUCHELAGHEM**, pour son accompagnement, sa patience et ses conseils éclairés tout au long de ce travail. Son expertise et son soutien ont été inestimables pour l'avancement de mes recherches.*

*Je remercie aussi ma co-encadrante Madame la **professeur Samia AMIRAT**, d'avoir accepté à m'aider dans mes recherches. Pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien indéfectible tout au long de ces années de recherche*

*Je remercie également tous les membres du laboratoire des nanomatériaux-corrosion et traitement de surface (LNCTS), notamment Monsieur le **professeur Rabah REHAMNIA**, pour sa collaboration, son assistance technique, et les échanges fructueux que nous avons partagés. Son expertise et son engagement m'ont aidé à surmonter de nombreux défis.*

*Mes remerciements les plus sincères vont également à Madame la **professeur BENAMIA Fatiha**, d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Mes dames les professeurs : **DELIMI Amel**, **BOUKHOUIE Amel** et **BERRDJEM Yamina** sont vivement remerciées d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Leurs commentaires et instructions m'ont permis de mieux appréhender certains aspects de mon sujet.*

*Je ne saurais oublier Madame **FERKOUS Hana** pour son accompagnement et son aide et ses encouragements, qu'elle trouve ici l'expression de ma grande gratitude et reconnaissance.*

*Enfin, je remercie **mes proches**, en particulier **mes parents**, pour leur patience, leur compréhension et leur soutien indéfectible au cours de ces années. Je leur dois en partie que je suis aujourd'hui.*

À tous, merci infiniment.

Liste des abréviations

(SCE) : super condensateurs électrochimiques

(EDLC) : les condensateurs électriques à double couche

(Ip) : densité de courante crête

(Ia) : la densité de courant moyenne

(ton) : le temps de dépôt

(f) : la fréquence des impulsions

(θ) : le rapport cyclique

Eg : largeur de la bande interdite

EF : Energie du niveau de Fermi

m : la masse de la substance libérée à l'électrode en grammes

Q : la charge électrique totale passée à travers la substance

F (la constante de Faraday) = 96485 C mol⁻¹,

M : la masse molaire de la substance

Z : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction

$\frac{M}{Z}$: correspond à l'équivalent de la substance totale libérée.

EG : équivalent gramme

SC : la capacitance spécifique

CFC : Cubique à faces centrées

Voc : le potentiel de circuit ouvert (open circuit potential)

FTO : Fluor-doped Tin Oxide

VC : la voltampérométrie cyclique

DMF : diméthylformamide

PYR14NO₃ : (nitrate de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium)

PYR14TFSI : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis (trifluorométhanesulfonyl)

SDS : dodécyl sulfate de sodium

MET : Microscopie électronique en transmission

MEB : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

SDS : solution de dodécylsulfate

EDTA : acide éthylène diamine tétra-acétique

PAni : polyaniline

MH : hydrure métallique

BHJ : Bulk heterojunction (cellules photovoltaïques organiques)

UVO : ultraviolet ozone

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

CV : Voltammétrie cyclique

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

CA : chronopotentiométrie

CP : chronoampérométrie

ECS : électrode calomel saturé

DCE : double couche électrique

(SCE) : Supercondensateurs électrochimiques

(EDLC) : Condensateurs électriques à double couche

(SC) : Capacité spécifique

TCOs : Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides)

(F.F) : facteur de forme

(S.C) : semi-conducteurs

FTO : plaque de verre conducteur

(VC) : voltampérométrie cyclique

(SDS) : le dodécyl sulfate de sodium

(PAni) : polyaniline

(BHJ) : Bulk Heterojunction

(EIS) : spectroscopie d'impédance électrochimique

(AFM) : la microscopie à force atomique

Liste des figures

Chapitre I		
Figure I.1	Quelques techniques de dépôt des couches minces.	09
Figure I. 2	Représentation des bandes de conduction, de valence et de la bande interdite dans les conducteurs, semi-conducteurs et isolants.	10
Figure I.3	Structure électronique d'un semi-conducteur intrinsèque (Si) [13].	14
Figure I.4	Schéma descriptif d'une structure de silicium (semi-conducteur extrinsèque du type N).	14
Figure I.5	Schéma descriptif du déplacement des charges positives à travers le réseau atomique.	15
Figure I.6	procédure de dopage d'un semiconducteur du type p	15
Figure I.7	Mécanisme de migration des électrons excédentaires Vers la bande de conduction (dopage du type type n)	16
Figure I.8	(a) Distribution électronique dans la molécule d'oxyde de nickel 'NiO' (b) les niveaux énergétiques de l'orbitale 3d de nickel	20
Figure I.9	Structure de Ni (OH) ₂ , a) la forme α et b) la forme β .	20
Figure I.10	(a) Structure du β-Ni(OH) ₂ bien cristallisé (b) Empilement de type ABAB	21
Figure I.11	Structure des différents types de β-Ni(OH) ₂ : (a) la structure bien cristallisée (sans défauts), (b) la structure présentant des défauts de déformation et (c) la structure présentant des défauts de Croissance.	22
Figure I.12	Structure du α-Ni(OH) ₂	22
Figure I.13	Diagramme de pourbaix E -pH du système nickel à température ambiante.	23

Figure I.15	Schéma présentant les différentes transformations d'hydroxyde de nickel	29
Figure I.16	des images MEB des couches de NiO (1h -300°C.) (a) Potentiel appliqué 0,9V, (b) 1,05 V [45]	30
Figure I.17	Voltampérogramme du film déposé par voie anodique dans une solution de KOH (1M) et de Na ₂ SO ₄ (1M) avec une vitesse de balayage de 25 mV.s ⁻¹ [46].	31
Figure I.18	Les trois étapes de formation des films d'oxyde de nickel [49]. (a) Film déposé à 0,9V, (b) Film déposé à 1,05 V [72]	32
Figure I.19	(a) voltamogramme de la formation du film d'hydroxyde de nickel a 50 mV.s-1 (b) Variation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de nickel en fonction du nombre de cycles [49].	33
Figure I.20	Représentation de la configuration des templates (a) Solution aqueuse avec solvant d'éthylène glycol (<20% en poids) (b) Solution aqueuse avec solvant d'éthylène glycol (≥20% en poids) [49].	34
Figure I.21	Schéma présentant les étapes de formation du film de NiO par l'utilisation des sphères de polystyrène [45].	35
Figure I.22	La morphologie des films de NiO obtenu en utilisant le polystyrène comme agent structurant [51].	36
Figure I.23	Schéma des différentes étapes de la formation du film de NiO par la méthode d'opale inverse à partir des polystyrènes [52]	37
Figure I.24	Images MEB liés au nickel : (a) image 3D de nickel (b) images 3D Ni/NiO [52].	37
Chapitre II		
Figure II.1	Processus d'une réaction électrochimique [6]	53
Figure II. 2	Courbe de potentiel en fonction du temps[18]	55
Figure II.3	Montage expérimentale d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	56
Figure II.4	Image d'un potentiostat pour les mesures électrochimiques.	59
Figure II.5	Courbe de la chronoampérométrie lors du dépôt.	61
Figure II.6	Courbe chronopotentiométrie présentant le signal d'entrée et de	62

	sortie.	
Figure II.7	Voltammétrie cyclique - Illustration des profils de potentiel et de courant(a) Forme du potentiel d'électrode imposé au cours de l'expérience (b) Forme du voltammogramme résultant montrant la réponse en courant	63
Figure II. 8	Le modèle physique du EIS utilisé pour analyser les revêtements.	66
Figure II.9	Schéma du montage expérimental pour les analyses photoélectrochimiques	67
Figure II.10	Spectrophotomètre UV-VIS utilisé pour analyser les films préparés.	69
Figure II.11	Principe d'établissement de la loi de Bragg.	71
Figure II.12	Exemple de spectre de diffraction des rayons x (TiP_2O_7).	72
Figure II.13	Image d'un microscope électronique à balayage (FESEM, JEOL, JSM-6701F).	74
Figure II.14	Image d'un microscope à force atomique.	75
Figure II.15	Microscope électronique à transmission du type Hitachi H-7000.	76
Chapitre III		
Figure III.1	Structure d'oxyde de nickel.	81
Figure III.2	Illustration des recherches effectuées sur le site ' Web of Science ' au cours de 6 ans sur l'oxyde de nickel solaire.	82
Figure III.3	Des couches d'oxydes déposés sur ITO : a) $Ni(OH)_2$ b) NiO	86
Figure III.4	Effet de la température sur la courbe voltampérométrie cyclique du système en absence et en présence de nickel à différentes Températures (a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C et (d) 80°C ($v_b=10$ $mV.s^{-1}$)	87
Figure III.5	Courbes de CV à température de 80°C du système KNO_3 /eau (0,1M et 0,2M) et du système $Ni(NO_3)_2$ /eau (0,05M et 0,1M) ($v_b=10$ $mV.s^{-1}$)	88
Figure III.6	Courbes de CV à 80°C du système (a) KNO_3 et (b) du système $Ni(NO_3)_2$ après 4 cycles. ($v_b=10$ $mV.s^{-1}$)	89
Figure III.7	des images MEB a différentes température (a) sans recuit (b) après traitement thermique à 300°C (c) après traitement thermique à 450°C.	90

Figure III.8	Des images (MET) et la diffraction d'électrons révèlent les détails structurels et la cristallinité de la couche de NiO.	91
Figure III.9	(a) la courbe de transmittance de la couche NiO déposée cathodiquement en milieu aqueux après recuit (b) Courbe de l'absorbance de la couche NiO après recuit.	92
Figure III.10	Détermination géométrique de l'énergie de bande interdite de la couche NiO $(\alpha h\nu)^2$.	93
Figure III.11	Images Voltammogrammes(A, B et C) de l'oxyde de nickel à différentes vitesses de balayage et (D) capacités spécifiques des échantillons à différentes vitesses de balayage.	97
Figure. III.12	(A) Courbes de charge-décharge des nanoparticules NiO/SS avec différentes concentrations à 1 mA/cm ² . (B) Courbes de charge-décharge de l'échantillon N3 avec différentes densités de courant 1, 1,2, 1,4 et 1,6 mA/cm ² .	98
Figure III.13	Diagrammes de Nyquist de N1 (A), N2 (B) et N3 (C) dans l'électrolyte 1 KOH.	99
Figure III.14	Analyse de la stabilité cyclique du N3 électrosynthétisé à une vitesse de balayage de 100 mVs ⁻¹ .	100
Figure III.15	Les images MEB et les analyses EDS des échantillons N1, N2 et N3.	101, 102
Figure III.16	Spectre FTIR de NiO (A) et Ni(OH) ₂ (B)	103
Figure III.17	DRX spectre de N1 (A), N2 (B) et N3 (C).	104

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tableau I.1	Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs [9,10].	10
Tableau I.2	Conductivité de certains métaux [11]	11
Tableau I.3	Caractéristiques de quelques semi-conducteurs du type-p utilisés dans les systèmes photovoltaïques.	18
Tableau I.4	Performances photovoltaïques de différents semi-conducteurs du type p [21-26].	19
Chapitre II		
Tableau II. 1	Les différentes étapes de fonctionnement de la chronoampérométrie.	60
Tableau II.2	Processus de mesure et d'analyse électrochimique – étapes principales	66
Chapitre III		
Tableau I.1	Propriétés structurales de NiO	83
Tableau III.2	Propriétés électriques de NiO	84
Tableau III.3	Propriétés optiques de NiO	84
Tableau III.4	Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel	85
Tableau III.5	Capacité spécifique de N1, N2 et N3 à différentes vitesses de balayage dans du KOH 1M	96

SOMMAIRE

Introduction générale	2
Chapitre I : Synthèse bibliographique	7
I.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	8
I.2 Propriétés des semi-conducteurs.....	9
I.2.1 Largeurs des bandes interdites.....	9
I.2.2 La conductivité	11
I.2.3 La résistance ρ	12
I.2.4 La résistance surfacique RS	12
I.3 Le courant dans les semi-conducteurs	12
I.4 Catégories de semi-conducteurs	13
I.4.1 Les semi-conducteurs intrinsèques	13
I.4.2 Les semi-conducteurs extrinsèques	14
I.4.2.1 Les semi-conducteurs de type N.....	14
I.4.2.2 Les semi-conducteurs de type P.....	15
I.5 Les spécifications des semi-conducteurs de type P	16
I.6 Les semi-conducteurs de type P pour les cellules solaires	17
I.7 Composés à base de nickel.....	17
I.7.1 L'oxyde de nickel « NiO »	17
I.7.2 Hydroxyde de nickel « Ni(OH) ₂ »	20
I.7.3 Oxyhydroxyde de nickel « NiOOH »	22
I.7.4 Influence de la température sur la formation et la morphologie de NiO.....	23
I.8 Méthodes d'élaboration d'oxyde de nickel	24
I.8.1 Méthode Sol-gel.....	24
I.8.2 Sérigraphie.....	25
I.8.3 Dépôt électrique.....	25
I.9 Électrodéposition de films d'hydroxyde/oxyde de nickel.....	25
I.9.1 En milieu aqueux	25
I.9.1.1 Électrodépôt cathodique	25

I.9.1.2	Électrodépôt anodique.....	30
I.9.1.3	Dépôt en balayage de potentiel.....	31
I.9.2	Electrodépot de NiO en milieu anhydride.....	33
I.9.3	Électrodépôt en présence d'agents structurants.....	33
I.9.3.1	Les tensio-actifs	33
I.9.3.2	Cristaux lyotropiques	34
I.9.3.3	Sphères de polystyrènes	35
I.9.3.4	Création d'un film 3D de Ni/NiO par électrodépôt cathodique	37
I.9.3.5	Matériaux hybrides organique/inorganique	38
I.10	Applications de l'oxyde de nickel.....	38
I.10.1	Batteries.....	38
I.10.2	Supercondensateurs.....	39
I.10.3	Matériaux électrochromes	39
I.10.4	Cellules photovoltaïques organiques.....	40
I.11	Conclusion.....	41
	Références	42
Chapitre II	Techniques expérimentales.....	51
II.1	Techniques d'élaboration	52
II.1.1	Méthode électrochimique.....	52
II.1.1.1	Processus d'une réaction électrochimique.....	52
II.1.1.2	Voltampérométrie cyclique.....	54
II.1.1.3	Chronoampérométrie.....	55
II.1.2	Électrodépôt cathodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux.....	56
II.1.2.1	Dispositif expérimental	56
II.1.2.2	Mécanisme réactionnel.....	57
II.1.2.3	Bain électrolytique	58
II.2	Les différentes techniques de caractérisation.....	58
II.2.1	Caractérisation électrochimique	58
II.2.1.1	Chronoampérométrie.....	59
II.2.1.2	Chronopotentiométrie.....	61
II.2.1.3	Voltamétrie cyclique	63

II.2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	65
II.2.2 Caractérisation spectroscopique	67
II.2.2.1 Spectroscopie UV-VIS	68
II.2.3 Caractérisation structurale « Diffraction des rayons X (DRX) »	70
II.2.4 Caractérisation morphologique	72
II.2.4.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB/SEM).....	73
II.2.4.2 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	74
II.2.4.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	75
Références	77
Chapitre III : Résultats et discussions.....	79
III.1 Introduction.....	80
III.2 Structure, importance et propriétés de l'oxyde de nickel.....	81
III.2.1 Structure de l'oxyde de nickel	81
III.2.2 Importance de l'oxyde de nickel.....	82
III.2.3 Propriétés de l'oxyde de nickel.....	83
III.2.3.1 Propriétés structurales.....	83
III.2.3.2 Propriétés électriques.....	83
III.2.3.3 Propriétés optiques	84
III.2.3.4 Propriétés physico-chimiques	84
III.3 Étude du film NiO.....	85
III.3.1 Étude du film NiO/ITO.....	85
III.3.2 Caractérisation électrochimique du film NiO/ITO.....	86
III.3.2.1 Effet du précurseur de nickel	86
III.3.2.2 Effet de la concentration en nitrates à 80°C.....	88
III.3.2.3 Effet du nombre de cycles.....	89
III.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	90
III.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET)	91
III.3.5 Mesures optiques.....	92
III.4 Étude du film NiO/SS (acier inoxydable).....	95
III.4.1 Étude par voltamétrie cyclique.....	96
III.4.2 Étude de la charge-décharge du dépôt.....	98

III.4.3 Spectroscopie électronique d'impédance.....	99
III.4.4 La stabilité cyclique de la capacitance.....	100
III.5 Caractérisation physique	100
III.5.1 Caractérisation morphologique par MEB et EDX	100
III.5.2 Caractérisation FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)	103
III.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	104
Références	106
Conclusion générale	109

Introduction générale

Introduction générale

En raison de la disponibilité limitée de combustibles fossiles et leur impacte sur l'environnement, il est devenu très important de rechercher d'autres sources d'énergie renouvelables utiles et respectueuses de l'environnement telles que l'énergie solaire.

Plusieurs recherches ont été réalisées sur les matériaux semi-conducteurs qui semblent avoir trouvé des solutions radicales à ce problème en remplaçant les sources d'énergie traditionnelles. Les semi-conducteurs sont une classe de matériaux qui ont permis l'expansion des domaines d'applications électrochimiques et électroniques, grâce à leur utilisation dans la conception de capteurs, de condensateurs rédox et catalytiques et de batteries.

Les supercondensateurs font l'objet d'une recherche universelle dans le secteur de stockage d'énergie de la future génération qui exige un style de vie plus naturel et moderne. Ils jouent un rôle pondéral dans les applications d'alimentation électrique telles que les sources d'alimentation à court terme pour les dispositifs électroniques mobiles et les sources d'alimentation auxiliaires pour les véhicules électriques hybrides [1-3]. Les supercondensateurs électrochimiques (SCE) substituent les batteries et les piles à combustible en tant qu'appareil de stockage d'énergie intelligente pour la densité d'énergie spécifique élevée, la puissance et les rapports cycliques élevés. Les SCE peuvent être répartis en deux grandes catégories basées sur des mécanismes de stockage de charge : les condensateurs électriques à double couche (EDLC) et les pseudo-condensateurs. Les EDLC accumulent la charge électrostatiquement par adsorption de la charge à l'interface électrode/électrolyte à l'aide d'électrodes conductrices d'électricité de grande surface. Les pseudo-condensateurs, en revanche, sont basés sur des électrodes électrochimiquement actives qui stockent des charges lors de réactions faradiques qui ont lieu à la surface et dans la matière au voisinage de la surface des électrodes. Les pseudo-condensateurs ont par conséquent une capacité spécifique (SC) beaucoup plus importante que les EDLC. [6-8]. La structure des matériaux d'électrode dans le domaine des supercondensateurs joue un rôle important dans la détermination du rendement électrolytique et de la rentabilité de l'électrode, et donc de l'efficacité capacitive [9]. De cet effet, les matériaux d'électrode de textures poreuses possédants une grande surface spécifique sont préférées. Parmi ces matériaux, les nanostructures poreuses qui peuvent être fabriquées par la méthode d'électrodéposition.

Les oxydes de métaux de transition jouent un grand rôle comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs, ils ont été largement étudiés récemment [11,12]. Parmi ces oxydes, l'oxyde de nickel (NiO) qui est une alternative prometteuse en raison de son activité en tant que matériaux d'électrode, de sa grande capacité spécifique théorique, de son faible coût de fabrication et de son impact environnemental [13]. Cependant, il présente une faible conductivité électrique pouvant entraîner une résistance interne élevée ainsi qu'une mauvaise performance dans les dispositifs électrochimiques [14]. Afin d'améliorer la conductivité électrique des électrodes en oxyde métallique, il a fallu développer différentes stratégies et méthodes de fabrication, comme la synthèse des dépôts électrochimiques qui est une méthode considérablement plus simple et économique [15,16] que les méthodes d'élaboration classiques telles que sol-gel, dépôt chimique, pyrolyse par pulvérisation, évaporation thermique, pulvérisation cathodique.

La variation des différents paramètres d'électrodéposition tel que la température, la concentration d'électrolyte, le pH, la densité de courant, etc., peuvent améliorer les propriétés capacitive et électrochimique de NiO. L'une des méthodes les plus efficaces pour contrôler la composition et les propriétés résultantes des couches minces est l'électrodéposition en courant continu. Les variables contrôlées dans la méthode du courant continu sont : la densité de courant crête (I_p), la densité de courant moyenne (I_a), le temps de dépôt (t_{on}), la fréquence des impulsions (f) et le rapport cyclique (θ). Le courant de pointe est le courant pendant le temps de fonctionnement.

Ce travail de thèse s'intéresse principalement à l'élaboration et à la caractérisation des films semi-conducteurs du type p de NiO par voie électrochimique. En effet, plusieurs techniques ont été proposées dans la littérature pour obtenir des semi-conducteurs du type p adaptés aux cellules solaires et les supercondensateurs mais la voie électrochimique n'a pas été explorée dans ce domaine.

Le manuscrit comporte trois chapitres essentiels :

- Le premier chapitre comporte d'une part une recherche bibliographique sur les semiconducteurs et notamment l'oxyde de nickel, où nous décrivons les différents types de ces derniers, leurs propriétés chimiques, électrochimiques et électroniques ainsi que leurs principales applications. D'autres part nous présentons, les méthodes de synthèse, les propriétés et les applications d'oxyde de nickel 'NiO'.

- Le deuxième chapitre s'étale sur les modes et techniques expérimentales ayant servi à l'étude, à savoir (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie IR, DRX, MEB, MET ...).
- Le troisième chapitre a été consacré à la partie pratique, où a été présentée une description précise de la méthode de préparation et de caractérisation du nouveau matériau d'électrode (NiO/Acier) pour supercondensateurs électrochimiques, ainsi que les résultats et discussions liés à cette étude.
- Enfin, les principaux résultats des travaux seront suivis d'une conclusion générale et des perspectives dans le même cadre.

Références

- [1] C. Y. Hsieh et X.-V. Nguyen, « Design and Performance Evaluation of a PEM Fuel Cell – Lithium Battery–Supercapacitor Hybrid Power Source for Electric Forklifts », *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 11, p. 10449-10461, déc. 2016, doi: 10.20964/2016.12.56.
- [2] D. Arora, K. Gerardin, S. Rael, C. Bonnet, et F. Lopicque, «Process optimization in energy conversion from pemfc when directly hybridized with supercapacitors». 2017.
- [3] M. Arslan-Çarpan, Y. firat, S. Tokgöz, T. Kosukoğlu, et A. Peksoz, «Synthesis and electrochemical characterization of graphene oxide doped polyaniline composite thin films». 2019.
- [4] Y. firat, S. Tokgöz, et A. Peksoz, « Fabrication And Characterization Of Nickel Oxide Thin Films For Smart Glass Applications». 2018.
- [5] D. Arora, K. Gerardin, S. Raël, C. Bonnet, et F. Lopicque, « Effect of supercapacitors directly hybridized with PEMFC on the component contribution and the performance of the system », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 48, juin 2018, doi: 10.1007/s10800-018-1188-0.
- [6] X. Jiao, W. Liu, D. Wu, W. Liu, et H. Song, « Enhanced peroxidase-like activity of Mo doped ceria nanoparticles for sensitive colorimetric detection of glucose », *Analytical Methods*, vol. 10, nov. 2017, doi: 10.1039/C7AY02459B.
- [7] M. Dey et A. Satpati, « Implication of charge transfer property on the supercapacitive performance of manganese oxide originated through different synthesis routes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 849, p. 113366, août 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113366.
- [8] P. Simon et Y. Gogotsi, « Materials for Electrochemical Capacitors », *Nature materials*, vol. 7, p. 845-54, déc. 2008, doi: 10.1038/nmat2297.
- [9] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. G. Maragheh, et M. R. Ganjali, « Enhancing the Supercapacitive and Superparamagnetic Performances of Iron Oxide Nanoparticles through Yttrium Cations Electro-chemical Doping », *Mat. Res.*, vol. 21, p. e20180094, juill. 2018, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2018-0094.
- [10] J. Lin et al., « In Situ Synthesis of Vertical Standing Nanosized NiO Encapsulated in Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors », *Advanced Science*, vol. 5, p. 1700687, déc. 2017, doi: 10.1002/advs.201700687.
- [11] R. Salunkhe et al., « Chemical synthesis and electrochemical analysis of nickel cobaltite nanostructures for supercapacitor applications », *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*, vol. 509, p. 6677-6682, juin 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.136.
- [12] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, et Y. Ma, « Increased electrochemical properties of ruthenium oxide and graphene/ruthenium oxide hybrid dispersed by polyvinylpyrrolidone »,

Journal of Alloys and Compounds, vol. 541, p. 415-420, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.005.

[13] Q. Li et al., « Preparation of NiO Microspheres by Hydrothermal Method and its Electrochemical Capacitive Properties », Materials Science Forum, vol. 814, p. 81-85, mars 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.814.81.

[14] P. Liu et al., « Graphene-based materials for capacitive deionization », J. Mater. Chem. A, vol. 5, juin 2017, doi: 10.1039/C7TA02653F.

[15] Y. Ghalmi et al., « Capacitance performance of NiO thin films synthesized by direct and pulse potentiostatic methods », Ionics, vol. 25, p. 6.25, déc. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-03159-2.

[16] K. Nakaoka, J. Ueyama, et K. Ogura, « Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films », Journal of Electroanalytical Chemistry - J ELECTROANAL CHEM, vol. 571, p. 93-99, sept. 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.05.003.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu, les différents types de semi-conducteurs ainsi que leurs propriétés. Ensuite, nous examinons brièvement les semi-conducteurs du type P. Enfin, nous présentons les propriétés, les applications ainsi que les principales méthodes de préparation d'oxyde de nickel.

I.1 Généralités sur les semi-conducteurs

Les matériaux sont répartis selon leur conductivité électrique en trois grandes catégories: les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

Les conducteurs sont des matériaux qui facilitent le passage du courant électrique grâce à la présence d'électrons libres qui se déplacent aisément à travers le matériau. En raison de cette mobilité des électrons, la résistivité des conducteurs est très faible, généralement inférieure ou égale à $10^{-8} \Omega.m$). La résistivité, qui est l'inverse de la conductivité, mesure la capacité d'un matériau à s'opposer à la circulation des charges électriques. Plus la résistivité est faible, plus un matériau est efficace pour transporter le courant, elle est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{I.1}$$

Tel que : σ est la conductivité et ρ est la résistivité

Par contre les isolants ne transportent pas le courant car ils n'ont pas d'électrons libres et caractérisés par une très grande résistivité ($\rho > 10^6 \Omega.m$).

La conductivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants, les semi-conducteurs ont connu une grande importance depuis leur découverte en XIXe siècle, les études se multiplient plus en plus en raison de leurs propriétés spécifiques, et leurs applications importantes notamment en nanotechnologie.

Les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCOs) sont des matériaux très intéressants car ils présentent à la fois une conductivité électrique avec une grande transparence optique dans le spectre visible. Grâce à ces propriétés, ils trouvent des applications variées et étendues dans de nombreux domaines industriels et technologiques. [1,2].

Le premier TCO observé est l'oxyde de cadmium (CdO), c'était en 1907[3] , sa transparence optique était faible à cause de la faible bande interdite, ce qui a empêché son utilisation pratique. L'utilisation des TCOs a progressé en 1954 avec la découverte de l'oxyde d'indium dopé avec l'étain ($In_2O_3:Sn$ ou ITO) par G. Rupprecht.

Plus tard d'autres couches minces et leurs alliages s'avère de bons TCOs comme : ZnO, SnO₂ et In₂O₃.

Il existe d'autres oxydes métalliques qui sont transparents dans le domaine visible.

Le contrôle de l'épaisseur des couches minces déposées est réalisé par différentes méthodes, les techniques de dépôts sont regroupées dans **la figure I.1**.

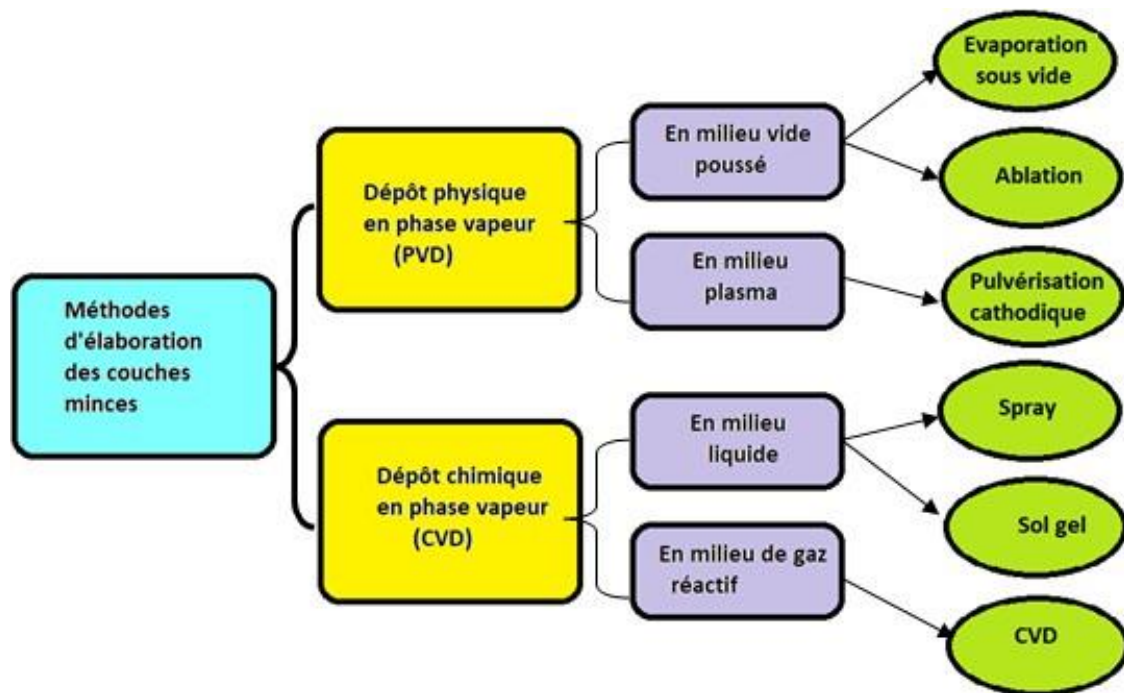


Figure I.1 : Quelques techniques de dépôt des couches minces.

Avant les années 1980, divers oxydes ternaires et multi-composés ont été développés en tant que TCOs (oxydes conducteurs transparents) de type n [4]. Ils sont utilisés dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques [5]. En 1993, H. Sato et son équipe ont découvert le NiO, premier TCO de type p, où les porteurs de charge sont des trous. Cette découverte a élargi les applications des TCOs, notamment dans des technologies avancées comme les cellules solaires [6].

I.2 Propriétés des semi-conducteurs

I.2.1 Largeurs des bandes interdites

Le chevauchement des bandes de valence et des bandes de conduction dans le cas des conducteurs, facilitent le passage du courant. Pour les isolants, l'écart entre les deux bandes

est large, bloquant la conduction. Les semi-conducteurs ont un écart plus petit, environ 1 eV, ce qui limite leur conduction, mais celle-ci varie avec la température, comme pour le germanium et le silicium.[6].

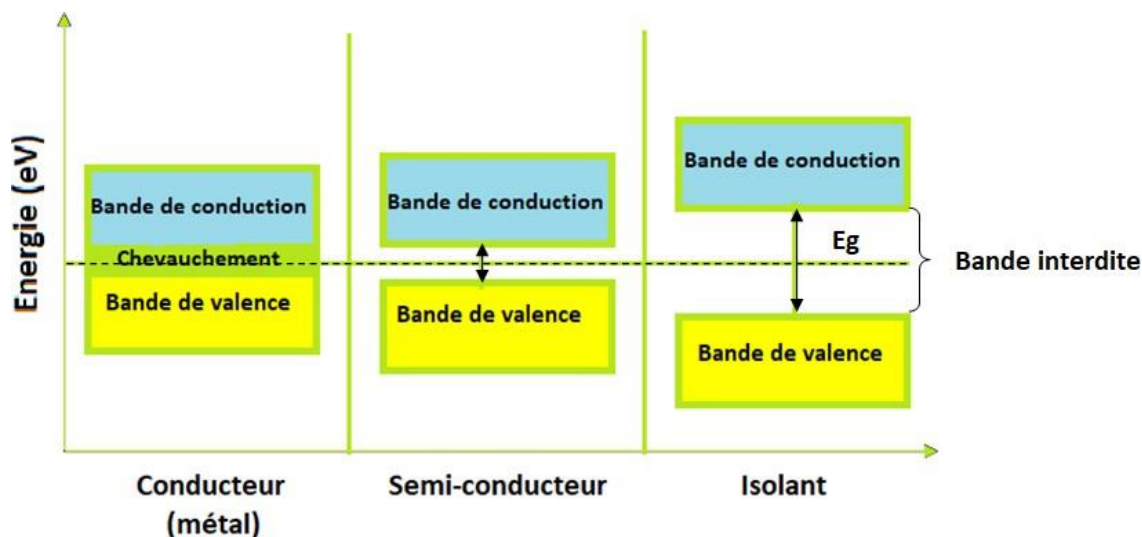


Figure I.2 : Représentation des bandes de conduction, de valence et de la bande interdite dans les conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

Les TCOs contiennent un large gap qui varie entre (3 – 4.2) eV. le **tableau I.1** [7,8] présente ces valeurs qui varient selon la méthode de dépôt suivie.

Tableau.I.1: Largeurs des bandes interdites de quelques TCOs [9,10].

Transparent conducting oxide TCO	bande interdite Gap (eV)
Dioxyde d'étain SnO ₂	[3.6 - 4.2]
Oxyde de zinc ZnO	[3.25 - 3.40]
Oxyde d'indium-étain ITO	[3 - 4.2]>
Oxyde de nickel NiO	[3.6 - 4.0]

I.2.2 La conductivité

La conductivité électrique (σ) comme exprimée dans la formule (I.2), est le produit de la densité des porteurs de charge avec la mobilité des porteurs de charge et la charge élémentaire de l'électron. En d'autres termes, la conductivité dépend à la fois du nombre de charges disponibles, de leur capacité de motiver sous l'effet d'un champ électrique, et de la charge des électrons. Elle s'exprime par siemens par centimètre ($S.cm^{-1}$), souvent notée ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$), où 1 siemens est l'inverse d'un ohm. Cette propriété est cruciale pour comprendre le comportement des matériaux dans les dispositifs électroniques et les applications photovoltaïques.

$$\sigma = n_v \mu_e$$

I.2

(σ : la conductivité électrique ; n_v : la densité des porteurs de charge ; μ_e : la mobilité des porteurs de charge)

Les valeurs de la conductivité de certains types de métaux sont présentées dans le **tableau I.2**

Tableau I.2 : Conductivité de certains métaux [11]

Métal	Conductivité (mS/cm)
Argent	0.614
Cuivre	0.580
Aluminium	0.354
Tungstène	0.181
Nickel	0.117
Chrome	0.077
Acier au carbone	0.055
Plomb	0.045
Acier inoxydable 304	0.014

Les semi-conducteurs se caractérisent par le fait qu'on peut modifier leur conductivité et ceci en leur ajoutant des impuretés. Ce processus, appelé dopage, implique l'incorporation délibérée d'atomes étrangers dans le réseau cristallin du semi-conducteur.

Il existe deux types d'impuretés :

1. Impureté du type N (donneuses) possédant un excès d'électrons
2. Impureté du type P (accepteurs) présentant des emplacements vacants pour les électrons

Ce dopage est donc contrôlé, il peut créer d'autres régions du type N et du type P, formant ainsi des jonctions PN, qui peuvent être utilisés dans les dispositifs électroniques tels que les transistors et les diodes.

I.2.3 La résistivité ρ

La résistivité d'un matériau est également caractérisée par l'inverse de sa conductivité, ce qui en fait un indicateur clé de sa capacité à s'opposer au passage du courant électrique. Elle se mesure en ohms-centimètres ($\Omega \cdot \text{cm}$), une unité qui permet de quantifier la difficulté avec laquelle les électrons peuvent circuler dans le matériau [12] :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n v \mu e} \quad \text{I.3}$$

I.2.4 La résistance surfacique R_s

La résistance surfacique est une propriété électrique importante des oxydes conducteurs transparents (TCO). Elle mesure la capacité d'une couche mince à opposer le passage du courant électrique et est définie comme le rapport entre la résistivité (ρ) du matériau et l'épaisseur (d) de la couche [12] :

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad \text{I.4}$$

I.3 Le courant dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs, le courant électrique est généré par le mouvement des porteurs de charge, notamment les électrons et les trous. Ce mouvement peut être initié par un champ électrique, provoquant un courant de conduction, ou par un gradient de concentration, entraînant un courant de diffusion. Ces deux mécanismes sont essentiels au fonctionnement des dispositifs électroniques tels que les transistors et les diodes.

Le courant de conduction (J) des métaux est proportionnel au champ électrique comme le montre les équations suivantes:

$$\mathbf{J}_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot \mathbf{E} \quad \text{(I.5)}$$

$$\mathbf{J}_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot \mathbf{E} \quad \text{(I.6)}$$

E : Champ électrique

q : Charge de l'électron (Cb)

μ_n : Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ_p : Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ces relations sont applicables seulement quand il s'agit d'appliquer un champ électrique suffisamment faible d'une manière que la vitesse des porteurs de charges soit proportionnelle au champ [12], par conséquent, le courant total s'écrit:

$$J_{tot} = (n\mu_n + p\mu_p) qE = \sigma E \quad (\text{I.7})$$

Ainsi, on obtient les expressions (I.8) et (I.9) correspondantes successivement à la conductivité σ et à la résistivité ρ :

$$\sigma = (n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{I.8})$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{I.9})$$

I.4 Catégories de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs peuvent être classés en deux catégories principales :

- Semi-conducteurs intrinsèques : Ce sont des matériaux semi-conducteurs purs, dont les propriétés électriques dépendent uniquement de leur structure cristalline et de la température.
- Semi-conducteurs extrinsèques : Ces semi-conducteurs contiennent des impuretés ajoutées, appelées dopants, qui modifient leurs propriétés électriques et augmentent leur conductivité.

I.4.1 Les semi-conducteurs intrinsèques

Dans cette catégorie, le matériau est idéal, il ne présente aucun défaut, ses liaisons sont covalentes, comme le cas du silicium et le germanium, chaque élément possède quatre électrons sur sa couche périphérique, ce qui lui permet la formation de quatre liaisons covalentes avec quatre autres atomes qui forment des tétraèdres et par conséquent chacun d'eux se trouve au centre d'un site tétraédrique.

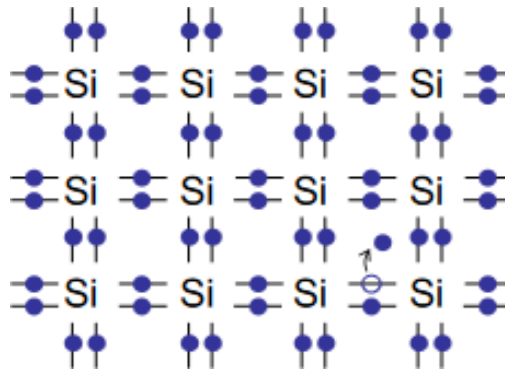


Figure I. 3 : Structure électronique d'un semi-conducteur intrinsèque (Si)[13].

A 0 K le semi-conducteur est isolant, en raison du manque d'électrons libres, de ce fait les matériaux intrinsèques ne sont pas de bons conducteurs.

I.4.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

Ce type de semi-conducteurs est créé par l'ajout d'impuretés aux semi-conducteurs intrinsèques, autrement dit dopage, dans le but de modifier leurs caractéristiques, on distingue deux types [14]:

I.4.2.1 Les semi-conducteurs de type N

Ce type se produit en dopant un semi-conducteur intrinsèque, par exemple le silicium, avec des impuretés donneuses, telles que l'arsenic. Ces impuretés font la différence d'ajouter un électron libre à la bande de conduction et cela va créer une liaison avec le cristal semi-conducteur.

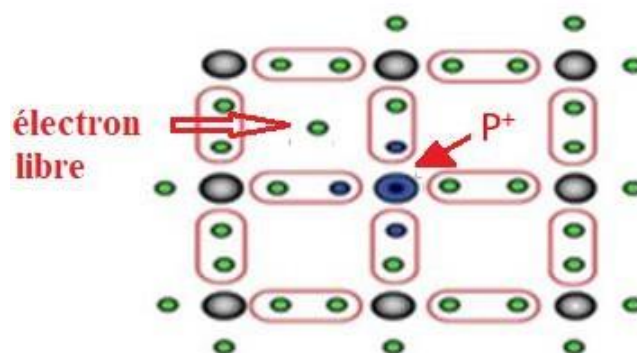


Figure I.4 : schéma descriptif d'une structure de silicium (Semi-conducteur extrinsèque du type N).

I.4.2.2 Les semi-conducteurs de type p

Ce type P est créé en dopant un semi-conducteur intrinsèque, tel que le silicium, avec des impuretés de type accepteur, comme le bore. Ces impuretés créent des trous dans la structure cristalline en acceptant des électrons de la bande de conduction, de cette façon, les impuretés facilitent la conduction électrique par le déplacement des charges positives dans le réseau atomique.

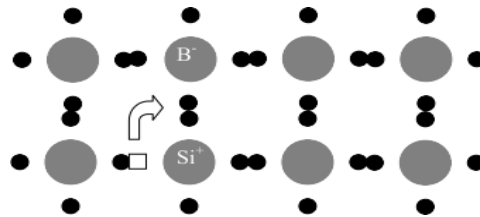


Figure I.5 : Schéma descriptif du déplacement des charges positives à travers le réseau atomique.

Selon le porteur de charge dominant se diffère le semi-conducteur en type n ou type p. Dans un semi-conducteur de type p, les trous (représentant un déficit d'électrons) agissent comme les principaux porteurs de charge. Ces trous se forment dans la bande de valence en raison d'un manque d'électrons, créant ainsi des régions de charge positive. Ces trous peuvent être comblés par des électrons via des excitations thermiques ou électriques, facilitant ainsi le transport de charge. Le mouvement de ces trous équivaut à un courant positif, caractéristique du type p (**figure I.6**).

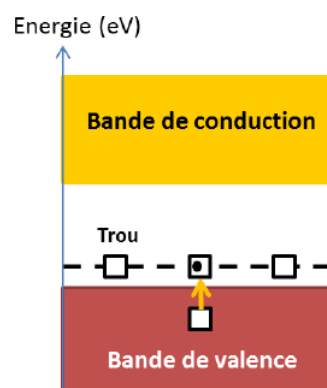


Figure I.6 : procédure de dopage d'un semiconducteur du type p

Dans un semi-conducteur de type n, des électrons excédentaires, présents dans des niveaux d'énergie situés juste sous la bande de conduction, peuvent facilement être excités vers cette bande par une énergie thermique ou une excitation électrique. Une fois dans la bande de conduction, ces électrons deviennent des porteurs de charge mobiles, ce qui permet au semi-conducteur de conduire le courant électrique.

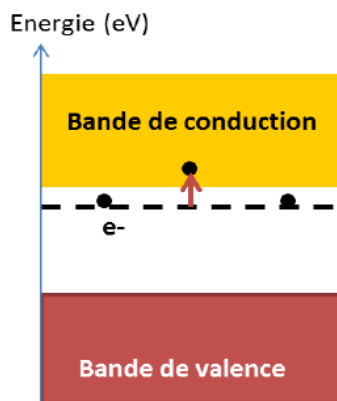


Figure I.7 : mécanisme de migration des électrons excédentaires
Vers la bande de conduction (dopage du type type n)

Ce comportement caractéristique des semi-conducteurs de type n repose sur la prédominance des électrons comme principaux porteurs de charge, assurant ainsi une meilleure conductivité dans des conditions de faible énergie d'activation. (**Figure I.7**).

I.5 Les spécifications des semi-conducteurs du type p

les semi-conducteurs de type n sont nombreux et variés pour les cellules solaires, tels que le TiO_2 , le ZnO , le WO_3 et le SnO_2 [15], [16], [17]. En revanche, les semi-conducteurs de type p le choix est limité pour les utiliser comme des photocathodes des cellules solaires. Ce manque demeure obstacle majeure pour développer de dispositifs efficaces basés sur des matériaux de type p, malgré leur potentiel dans la production d'énergie solaire. Les trous du pigment photosensible doivent être collectés par le semi-conducteur de type p et transportés jusqu'au FTO, Les conditions pour se faire sont les suivantes :

- Résister à la photo corrosion,
- La facilité de la synthèse sous forme de nanoparticules, afin de permettre la formation d'un film à grande surface.
- Avoir une large bande interdite pour éviter au maximum l'absorption des photons proches infrarouges et visibles par le colorant.

- Qu'il soit un excellent transporteur des lacunes [18].

I.6. Les semi-conducteurs de type P pour les cellules solaires

Les semi-conducteurs de type p qui présentent les meilleures performances dans les applications photovoltaïques sont ceux qui ont plusieurs caractéristiques clés. D'abord, ils doivent permettre une bonne conduction des trous, qui sont les principaux porteurs de charge dans ce type de matériau. Ensuite, ils doivent favoriser la génération d'un photocourant élevé, maximisant ainsi l'efficacité de la conversion d'énergie lumineuse en électricité. De plus, un semi-conducteur de type p idéal doit avoir une bande de valence aussi profonde que possible pour optimiser l'absorption des photons et l'extraction des charges. Enfin, il doit permettre d'atteindre des photopotentiels élevés, ce qui est essentiel pour maximiser la tension de sortie dans les dispositifs photovoltaïques [19].

I.7 Composé à base de nickel

I.7.1 L'oxyde de nickel « NiO »

L'oxyde de nickel (NiO) est un matériau prometteur pour les photocathodes, avec un large gap énergétique ($>3,6$ eV) et une bonne aptitude à la nanostructuration, sous forme de films mésoporeux ou de poudres nanostructurées. Cependant, son manque de transparence et son absorption des photons visibles posent problème. Le NiO stœchiométrique est vert en raison des transitions d-d des cations Ni^{2+} , tandis que le NiO non stœchiométrique est de couleur noire, il présente des défauts liés à Ni^{3+} ou au nickel métallique. Huang et al. [19] ont identifié des recombinaisons de charges comme cause du faible facteur de forme (F.F) dans les cellules solaires p à base de NiO. En outre, la position de la bande de valence à 0,30 V/ECS, proche du médiateur (I^-/I_3^- à 0,20 V/ECS), limite le potentiel de circuit ouvert (V_{oc}) à 140 mV.

Adobel et al. [20] se sont intéressés à étudier les défauts de l'oxyde de nickel comme photocathode dans les cellules solaires de type p. Ils sont arrivés à montrer que le faible facteur de forme (F.F) de ces cellules est principalement dû à des recombinaisons de charges entre les trous injectés dans le NiO et le colorant à faible efficacité. Ces recombinaisons limitent les performances globales de la cellule.

Le **tableau I.3** ci-après présente une comparaison des propriétés de différents semi-conducteurs de type p qui pourraient être appliqués dans les photovoltaïques.

Tableau I.3 : Caractéristiques de quelques semi-conducteurs du type-p
Utilisés dans les systèmes photovoltaïques[26].

Semi-conducteur	Band gap energy (eV)	Conductivité électrique (S/cm)	Mobilité électronique ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Potentiel de bande plate (VVB)	Transparence %
NiO	3,54	0,141	0,54	0,35V/ECS	30-40
Cu ₂ O	2,2	--	16,15	-0,18 V/ECS [21]	--
CuO	0,6-1,6	--	—	0,32 V/ECS [22]	--
CuAlO ₂	3,40-3,80	1	90	0,45 V/ECS [23]	70
CuGaO ₂	3,0-3,30	0,065	0,24	0,50 V/ECS [25]	80
CuFeO ₂	3,46	1,600	0,28	0,55 V/ECS [24]	80

La comparaison entre le NiO avec le CuO et les delafossites de cuivre de formule chimique générale : CuMO_2 (avec $M = \text{B, Al, Cr, Fe, Ga...}$), montre que :

Les delafossites sont plus transparents que le « NiO », ils absorbent peu de lumière dans le visible, et que l'oxyde de cuivre Cu_2O peut être également utilisé dans les cellules photovoltaïques du type p. Il se distingue par une mobilité importante des trous et une énergie de bande interdite intrigante (E_g).

Le potentiel de bande plate du CuO est similaire à celui du NiO, mais le CuO présente une faible mobilité des trous et une énergie de bande interdite (E_g) inférieure par rapport aux autres semi-conducteurs, comme indiqué dans le **Tableau I.3**. Ces caractéristiques limitent son efficacité pour certaines applications en comparaison à d'autres matériaux.

Le **Tableau I.4** présente Les différents semi-conducteurs (S.C) possédant les meilleurs rendements solaires du type p rapportés dans la littérature. La cathode avec l'efficacité énergétique la plus élevée est l'oxyde de nickel (NiO). En deuxième position se trouve le CuCrO_2 , avec une efficacité énergétique de 0,48 % et un potentiel de 734 mV, la meilleure valeur rapportée à ce jour.

En troisième position, l'oxyde de cuivre Cu_2O avec un rendement de 0,42 % et une V_{oc} de 710 mV.

Tableau I.4 : Performances photovoltaïques de différents semi-conducteurs du type p [21-26].

Semi Conducteur-p	Colorant	Electrolyte	Tension V_{oc} (mV)	Densité de courant J_{sc} (mA/cm^2)	Fill factor F.F	rendement $\eta(\%)$
NiO	PMI-6T-TPA	$[\text{Fe}(\text{acac})_3]^{0/1-}$	645	7,65	0,51	2,510
Cu_2O	C343	I^3/I^-	710	1,3	0,46	0,420
CuO	ZnPc2	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	251	2,35	0,32	0,191
CuFeO_2	C343	I_3/I^-	365	0,071	0,39	0,010
CuGaO_2	P1	I_3/I^-	199	2,05	0,44	0,182
CuAlO_2	EosinY	PEG	500	1,06	0,52	0,270
CuCrO_2	PMI-6TTPA	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$	734	1,23	0,53	0,480

La décomposition thermique des composés de nickel divalent par pyrolyse conduit souvent à la formation d'oxyde de nickel (NiO), tels que $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et NiCO_3 . La plupart du temps, le produit obtenu n'est pas stœchiométrique qui veut dire que le rapport Ni/O est légèrement différent de 1.

En appliquant un potentiel à l'oxyde de nickel, ses propriétés optiques changent dans le visible. En effet, suite à l'extraction d'électrons (oxydation), l'oxyde de nickel 'NiO' passe rapidement du transparent au noir et vice-versa. La présence du doublet Ni (+II) / Ni(+III) explique ce changement de couleur.

La structure électronique de l'oxyde de nickel obtenu par hybridation et transfert de charge entre les orbitales 3d du nickel et 2p de l'oxygène est illustrée dans la **Figure I.8**.

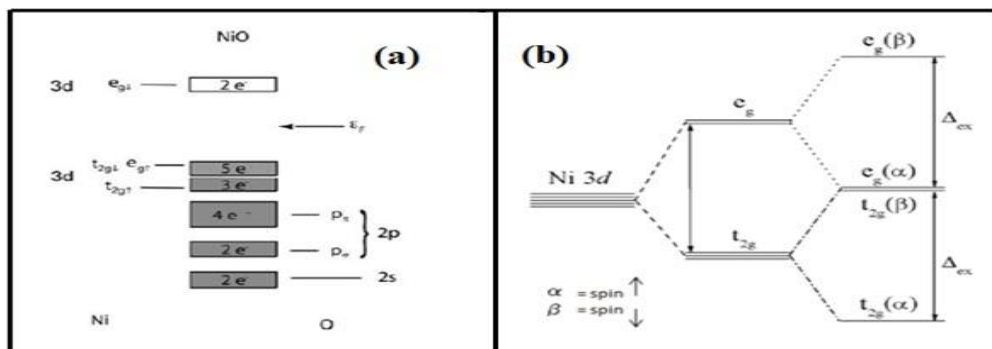


Figure I.8 : (a) Distribution électronique dans la molécule d'oxyde de nickel 'NiO' et (b) les niveaux énergétiques de l'orbitale 3d de nickel

I.7.2 Hydroxyde de nickel « Ni(OH)₂ »

L'hydroxyde de nickel, Ni(OH)₂, est un composé de nickel à l'état d'oxydation +2. Grâce à ses propriétés redox, il est largement utilisé dans différents domaines industriels, notamment dans la fabrication des batteries rechargeables au nickel, comme les batteries Ni-Cd et Ni-MH. Ce matériau est particulièrement apprécié pour sa capacité à stocker et libérer de l'énergie, ce qui en fait un élément clé des technologies de stockage d'énergie. L'hydroxyde de nickel (II) existe sous deux formes polymorphes distinctes : la forme α -Ni(OH)₂ et la forme β -Ni(OH)₂, comme illustré en **figure I.9**. Ces polymorphes diffèrent par leur structure cristalline et leurs propriétés électrochimiques, influençant leur performance dans les applications énergétiques.

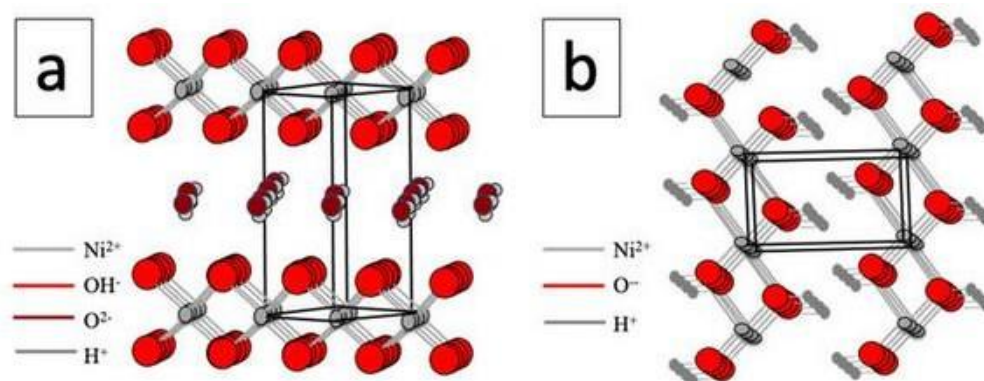


Figure I.9 : Structure de Ni(OH)₂, a) la forme α et b) la forme β .

La forme β de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ possède la même structure que la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qui est stable et bien cristallisée de structure hexagonale. Ses paramètres cristallins sont : $a = b = 0,317 \text{ nm}$ et $c = 0,46 \text{ nm}$. Cette structure est composée de feuillets parallèles d'ions OH^- et Ni^{2+} , la structure présente une séquence d'empilement ABAB [27] construite à partir de plans hexagonaux d'atomes d'oxygène. Les atomes de nickel se situent au centre des sites octaédriques au milieu des couches d'oxygène, par contre, les atomes d'hydrogènes ne sont pas au centre des sites tétraédriques. Cependant, ils sont fortement liés à l'un des quatre atomes d'oxygène entourant le site tétraédrique, comme illustré en **figure I.10**. Cette configuration contribue à la stabilité de la forme β et à ses propriétés spécifiques.

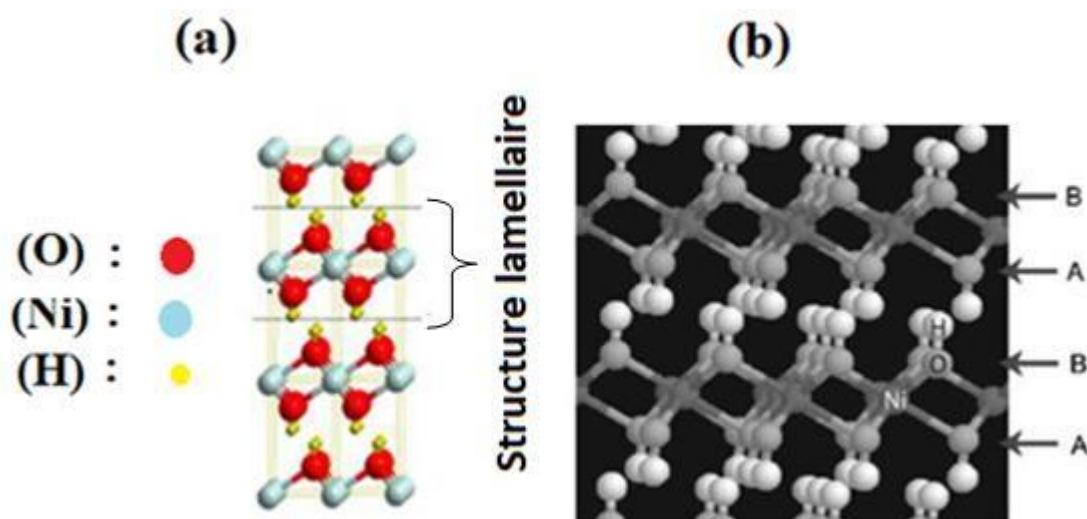


Figure I.10 : (a) Structure du $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé
(b) Empilement de type ABAB

Djafri et al. [28] ont pu mettre en évidence dans leurs études, les différents types de défauts liés à la structure moins cristallisée de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, appelée structure bc (**Figure I.11**).

D'après leurs études, le glissement des feuillets $\text{Ni}(\text{OH})_2$ provoque des défauts de déformations, ce qui produit des séquences cubiques complexes comme ABC : ABABABCACA...CACABCBC...BCABABAB. Tandis que le pivotement des feuillets $\text{Ni}(\text{OH})_2$, il provoque les défauts de croissance, générant une seule séquence CFC, telle que ABABABCBCB..CBCBABABAB [29].

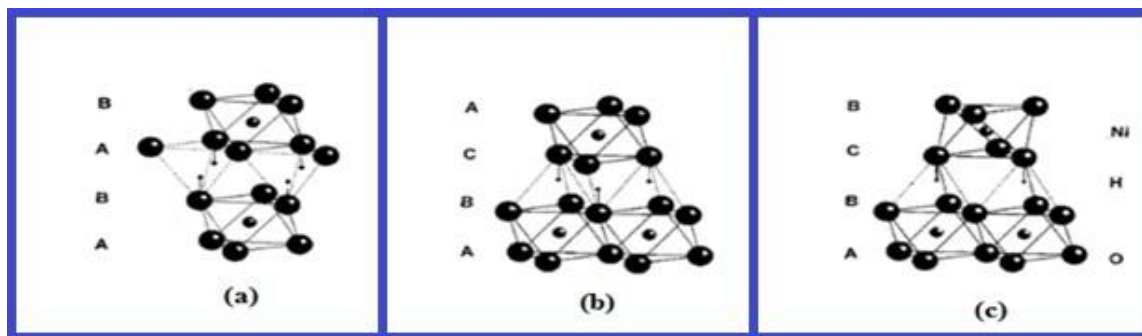


Figure I.11 : Structure des différents types de β -Ni(OH)₂: (a) la structure bien cristallisée (sans défauts), (b) la structure présentant des défauts de déformation et (c) la structure présentant des défauts de Croissance.

Les pics de diffraction x de la forme bc de β -Ni(OH)₂ sont plus intenses que ceux de la forme hexagonale bien cristallisée qui présente des liaisons faibles entre les atomes d'hydrogène et les atomes de nickel, elles deviennent plus marquées en présence de défauts structuraux.

Les spectres Raman de la phase moins cristallisée « bc », montre l'apparition de trois nouveaux pics (3680 cm⁻¹, 3580 cm⁻¹ et 510 cm⁻¹), en plus des pics habituels des phases OH, NiO et NiOH ce qui indique la présence de protons supplémentaires. En revanche, la forme α -Ni(OH)₂, métastable et moins cristallisée, est composée de couches parallèles avec des molécules d'eau intercalées, non incluses dans sa formule. Cette forme se transforme rapidement en β -Ni(OH)₂ non hydraté, dans une solution de KOH (1M).

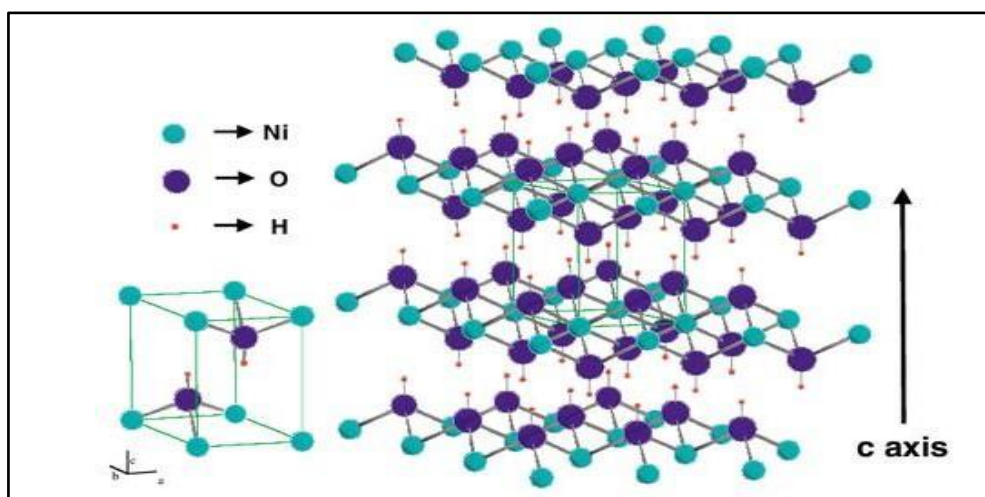
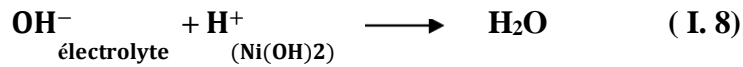
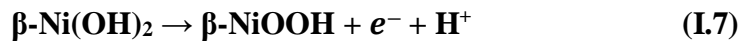


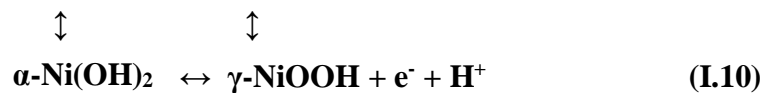
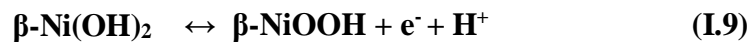
Figure I.12 : Structure du α -Ni(OH)₂ [30].

I.7.3 Oxyhydroxyde de nickel « NiOOH »

L'oxydation de β -Ni(OH)₂, produit l'oxyhydroxyde de nickel du type β , comme suit:



La formation d'oxyhydroxydes de type $\gamma\text{-NiOOH}$ est obtenue par l'oxydation de la forme $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. La réaction de déshydratation des deux phases d'hydroxydes de nickel ($\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ et $\beta\text{-Ni(OH)}_2$) est résumée selon le schéma proposé par Bode et al. en 1969. Cette transformation montre le passage de l'hydroxyde de nickel à l'oxyhydroxyde, en soulignant les différences de comportement entre les phases α et β au cours de l'oxydation et de la déshydratation [32] :



I.7.4 Influence de la température sur la formation et la morphologie de NiO

La **Figure I.13** [33] montre la courbe potentiel-pH d'un système nickel-eau à température ambiante (25°C).

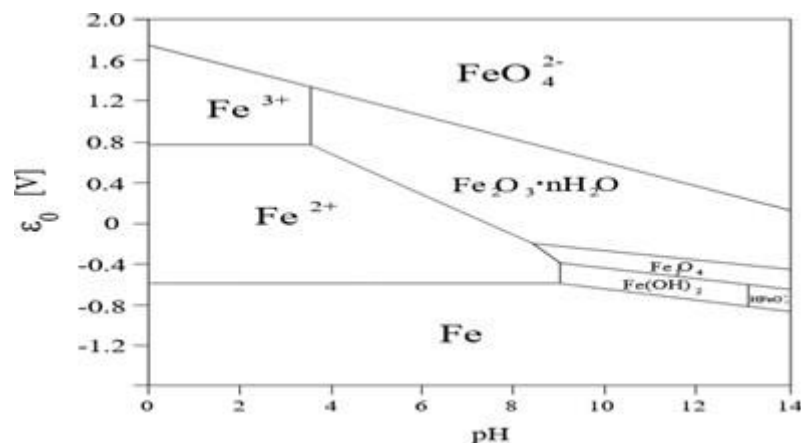


Figure I.13: Diagramme de pourbaix E -pH du système nickel à température ambiante [31].

À température ambiante, l'oxyde de nickel (NiO) ne se forme pas, que ce soit en milieu acide ou basique, comme l'indique le diagramme de Pourbaix. En revanche, un pH basique favorise la formation d'hydroxydes de nickel (Ni(OH)_2) et d'oxydes tels que Ni_2O_3 et NiO_2 , avec des

degrés d'oxydation +III et +IV, qui sont thermodynamiquement stables. L'oxyde de nickel (NiO) est instable à des températures inférieures à 200°C, c'est pourquoi pour l'obtention des films de NiO, un traitement thermique au-delà de cette température des hydroxydes de nickel est nécessaire [34].

Flynn et al.[35] ont constaté en étudiant l'effet de la température de recuit sur la morphologie des plaquettes de Ni(OH)₂ que à une température de 250°C, le Ni(OH)₂ se transforme en NiO, et pour une température entre 250°C et 400°C, il se produit des nanoparticules d'une taille de 9 à 15 nm. La taille des nanoparticules est comprise entre 18 et 25 nm pour un recuit entre 500°C et 600°C, la taille des nanoparticules augmente entre 18 et 25 nm et que le recuit entre 350°C et 550°C provoque l'élargissement des pores, mais au-delà de 600°C, le NiO perd sa porosité.

Les changements de morphologie étaient accompagnés d'une modification de la couleur, passant du vert pour le Ni(OH)₂ au noir (NiO non stœchiométrique), puis au gris clair avec des températures plus élevées. Flynn et al ont recommandé une température d'environ 450°C afin d'obtenir des couches de NiO d'une surface spécifique plus grande et une meilleure mobilité des trous.

I.8 Méthodes d'élaboration d'oxyde de nickel

Le NiO tant que couches minces est obtenu par différentes techniques, parmi ces techniques : la méthode hydrothermale [36], la méthode sol-gel [37], la sérigraphie [38] et l'électro dépôt cathodique ou anodique.

I.8.1. Méthode Sol-gel

En 2001, Boschloo et Hagfeldt [37] ont réussi pour la première fois à déposer une couche mince d'oxyde de nickel par la méthode sol-gel qui repose sur l'hydrolyse de l'acétate de nickel dans le but d'obtenir une solution colloïdale d'hydroxyde de nickel, qui sera déposé par la suite sur une plaque de verre conducteur FTO.

Aux électrodes est collé perpendiculairement, un substrat conducteur et transparent avec 2 bandes de scotch, ce qui permet l'obtention d'une couche fine de NiO. Ensuite, à la surface de la lame du FTO est appliquée une solution colloïdale visqueuse, après le séchage et le retrait des bandes de scotch, la couche subit un traitement thermique de 30 minutes à 450°C sous air.

Ce recuit permet d'améliorer l'adhésion de l'oxyde de nickel (NiO) en décomposant les composants organiques de la pâte, facilitant ainsi la formation d'une couche uniforme et bien cristallisée de NiO sur le verre conducteur. Cette méthode est largement utilisée pour préparer des films minces dans les dispositifs électrochimiques et photovoltaïques

I.8.2. Sérigraphie

La sérigraphie est une méthode très efficace pour préparer des couches dans les cellules solaires à pigment photosensible de type p. Cette technique d'impression a donné d'excellents rendements, notamment avec une photocathode en NiO sérigraphiée qui a permis d'atteindre un record de 2,51 % d'efficacité [38]. La méthode consiste à mélanger le matériau avec un diluant à viscosité appropriée pour former une pâte. Cette pâte est ensuite étalée sur un écran servant de pochoir. Après un recuit thermique approprié, on obtient des couches épaisses de NiO, bien définies et uniformes. La sérigraphie permet ainsi d'obtenir des couches de haute qualité avec une précision élevée, essentielle pour optimiser les performances des cellules solaires.

I.8.3. Dépôt électrique

On peut dans cette méthode, contrôler l'épaisseur et la structure du film ainsi que la masse déposée en ajustant plusieurs facteurs de dépôt, comme : le potentiel appliqué, la température, la composition de la solution, la densité du courant et le temps d'électrolyse [39]. Cette technique peut être réalisée dans des milieux aqueux ou anhydres. Le dépôt électrique implique l'application d'un potentiel et d'un courant, soit cathodique soit anodique. Elle permet également la production de couches nanostructurées en ajoutant des agents structurants à l'électrolyte, ce qui influence la morphologie et les propriétés des couches obtenues.

I.9 Electrodeposition de films d'hydroxyde / oxyde de nickel

I.9.1 En milieux aqueux

I.9.1.1 Electro dépôt cathodique

Le dépôt électrochimique cathodique d'hydroxyde de nickel se réalise à partir des ions OH⁻ produits par : la réduction de l'eau (**réaction I.11**) ou des ions nitrates [40] (**réactions I.12 et I.13**).



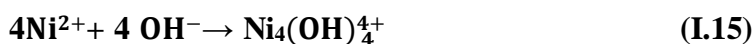


L'hydroxyde de nickel se forme en ajoutant au bain des ions Ni^{2+} provenant de différentes sources tels que : le chlorure de nickel NiCl_2 , les sels de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ...etc.

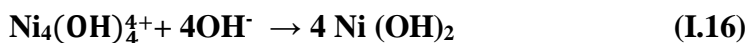


Les deux formes d'hydroxyde de nickel sont : la forme α et la forme β , la première forme est métastable, elle se transforme complètement en β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans une solution de KOH (1M) pendant 30 heures [39], la couche d'hydroxyde subit ensuite un recuit thermique, afin de se transformer en NiO.

La présence des ions Ni^{2+} en solution aqueuse aide à produire plusieurs espèces solubles comme NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, et à des concentrations élevées ($> 0.1 \text{ M}$) en précurseur de nickel, une grande molécule $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ se produit à la surface de l'électrode selon la réaction qui suit (I.15) :



En augmentant la concentration du précurseur de nickel cette espèce reste quasiment stable et il est possible de réagir avec les ions OH^- après optimiser les conditions de dépôt pour donner $\text{Ni}(\text{OH})_2$ selon la réaction (I.16):



La migration des molécules de $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ dans la solution permet leur combinaison avec les ions OH^- , ce qui entraîne la diminution de la masse réelle déposée sur l'électrode. Ce processus permet de contrôler la masse déposée, et néanmoins contribue à améliorer l'efficacité globale du dépôt d'hydroxyde de nickel. La masse théorique est calculée par la loi de Faraday (relation 1.17).

$$m = \left(\frac{Q}{F} \right) \left(\frac{M}{Z} \right) \quad \text{(I.17)}$$

Où: m : masse libérée de la substance

Q : charge électrique totale qui traverse la substance

F : constante de Faraday

M : la masse molaire

Z : nombre d'électrons échangés lors de la réaction

Sternz et al. [41] ont prouvé que lorsque la concentration du précurseur de nickel est réduite en passant de 1M à 0,1M, cela permet d'une part de minimiser considérablement la concentration de l'espèce $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ à la surface de l'électrode, et d'autre part le taux de dépôt augmente de manière notable, avec un facteur d'amélioration de 5. En minimisant la concentration du précurseur, le processus de nucléation devient plus contrôlé, ce qui réduit la formation d'agrégats indésirables à la surface. Simultanément, le dépôt se fait plus rapidement, augmentant ainsi l'efficacité de la méthode.

En utilisant un bain aqueux de molarité (0.1) de nitrate de nickel, Li et al ont observé lors de l'étude de l'effet de la température de dépôt sur la cristallinité et la structure des couches d'hydroxyde de nickel, qui ont été obtenues à -0,7 V/ECS par électrodépôt cathodique, que : à des températures basses (20, 30, 40 et 50 °C), se forme la phase pure $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, tandis qu'à 65 °C, il apparait un mélange de deux phases : $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

Egalement, la morphologie des films est fonction de la température. Elles présentent de minuscules fibres à 20°C, ces derniers commencent à disparaître et se forment des agglomérats à 30 °C. À des températures de 40 et 50 °C, des fissures apparaissent, et les fibres deviennent plus fines et fragiles.

Enfin, à 65 °C, les fissures disparaissent, laissant place à une surface poreuse avec une microstructure en "nid d'abeille" (**Figure I.14**). Ce changement de morphologie et de structure avec la température de dépôt illustre l'importance du contrôle des conditions de dépôt pour ajuster les propriétés des films d'hydroxyde de nickel.

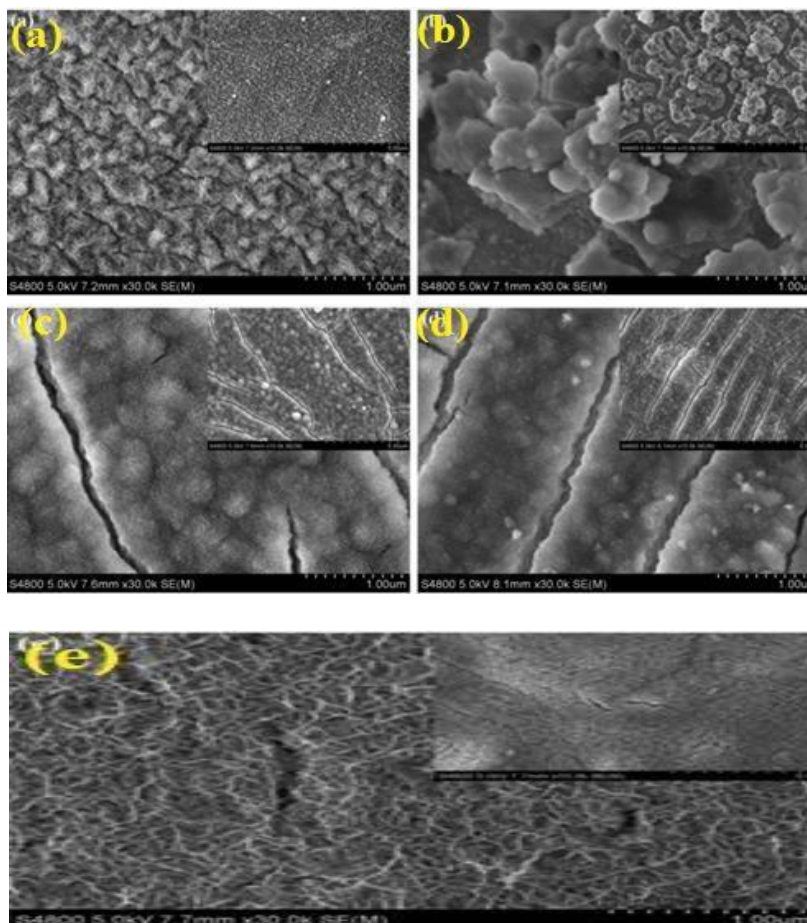
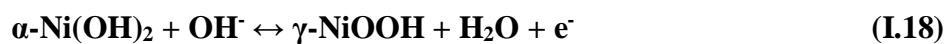


Figure I.14 : Images MEB des couches $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à différentes températures (a) 20°C, (b) 30°C, (c) 40°C, (d) 50°C et (e) 65°C déposées à -0.7V/ECS [42].

Les espèces et les réactions impliquées lors d'un balayage de potentiels ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (VC), comme illustré à la **Figure I.14**, qui montre les films d'hydroxydes obtenus. Les conditions dans lesquelles a été réalisée cette analyse sont les suivantes :

- Solution KOH (1M)
- Potentiel entre -0,05 V et 0,8 V
- Vitesse de balayage de 20 mV/s.

Des pics d'oxydation et de réduction ont été observés par voltampérométrie cyclique pour les films déposés à des températures de : 20 °C, 30 °C et 40 °C, qui correspondent à la **réaction (I.18)** :



De 50°C à 65°C, il commence à apparaître un post pic anodique qui correspond à la transformation de la forme β -Ni(OH)₂ à la forme β -NiOOH.

Le passage d'hydroxyde de nickel d'une phase à une autre est schématisé sur la **Figure I.15** [36] :

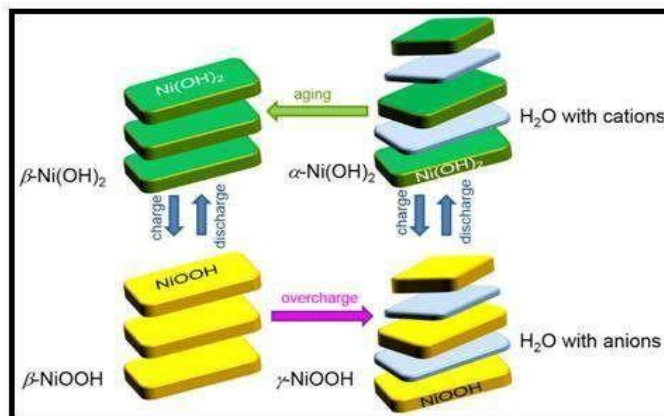


Figure I.15 : Schéma présentant les différentes transformations d'hydroxyde de nickel

La production de films de Ni(OH)₂ a été explorée par Kim et al. [43] par la technique de chronopotentiométrie, ils ont utilisé des solutions de nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂) de concentrations qui varient entre 0,1 M et 0,5 M, et des densités de courant appliquées allant de -0,1 à -4 mA/cm². Leur expérience a montrée que la morphologie des films pouvait être contrôlée par l'augmentation de la densité de courant et la réduction de la concentration de Ni(NO₃)₂, la morphologie de la surface des films devient très poreuse. Donc la texture des films pourrait être contrôlée en fonction des besoins des applications, surtout pour les dispositifs électrochimiques ainsi que les électrodes de batteries.

En appliquant des densités de courant élevées, un dégagement d'hydrogène a été observé, ce qui a limité la densité de courant maximale à -4 mA/cm². Ce dégagement d'hydrogène peut provoquer des défauts structurels ou des variations de la composition des films, ce qui nécessite l'ajustement des conditions de dépôt. Après que les films de Ni(OH)₂ sont formés, un recuit thermique a été réalisé à l'air pendant une heure à des températures comprises entre 200 et 400 °C. Le recuit provoque le séchage des films d'hydroxyde de nickel (par l'évaporation d'eau) ce qui permet sa transformation en oxyde de nickel (NiO), favorisant

ainsi une meilleure cristallisation et une amélioration des propriétés mécaniques et électrochimiques des couches obtenues.

I.9.1 2 Électrodépôt anodique

Le mécanisme réactionnel suggéré dans la littérature de l'électrodépôt anodique est le suivant [44] :



Dans un bain de dépôt de sulfate de nickel, les ions Ni^{2+} s'oxydent en ions Ni^{3+} en appliquant un potentiel ou un courant anodique. Ces ions Ni^{3+} résultants réagissent ensuite avec les ions hydroxydes (OH^-) du milieu aqueux pour former l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH). Ce processus électrochimique (basé sur la migration des ions) permet la croissance des films de NiOOH à la surface de l'électrode. En fin un traitement thermique est nécessaire pour transformer l'oxyhydroxyde en oxyde de nickel (NiO).

Le sulfate de nickel a été utilisé comme précurseur par Wu et al. [45], dans le but de déposer anodiquement l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) à deux potentiels différents : 0,9 V/Ag/AgCl et 1,05 V/Ag/AgCl. Les films obtenus ont une structure poreuse formée de nanopaillettes interconnectées (voir **Figure I.16**).

à des potentiels plus faibles, les pores sont plus grands qui veut dire que le potentiel appliqué influe sur la taille des pores. Après le dépôt, l'oxyde de nickel est obtenu par un recuit thermique à 300°C à l'air.

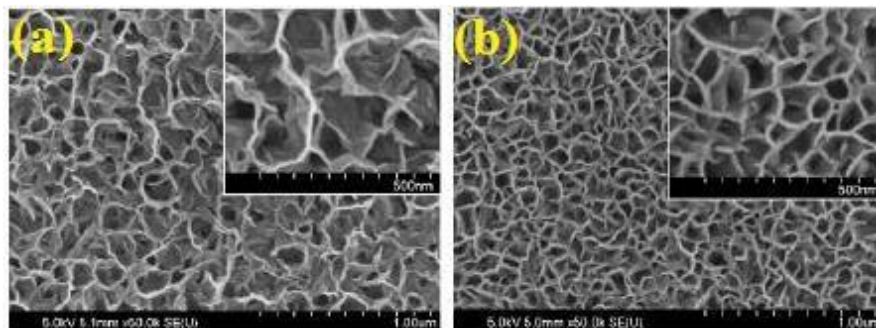
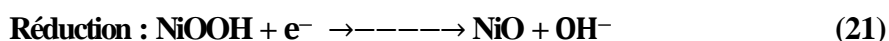
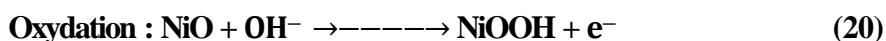


Figure I.16 : des images MEB des couches de NiO (1h -300°C.)
(a) Potentiel appliqué 0,9V, (b) 1,05 V [45]

Une autre technique d'électrodéposition de NiO a été décrite par Tench et Warren en 1983 [46]. Cette technique repose sur la réalisation de l'oxydation à température ambiante pendant 60 minutes, en utilisant une solution aqueuse d'acétate de sodium (0,13 M), de sulfate de nickel (0,13 M) et 0,1 M de sulfate.

Dans une solution de KOH (1M), l'analyse électrochimique effectuée des films de NiO obtenus, révèle un pic d'oxydation lié à l'électrode de référence Ag/AgCl à 0,41V et un pic de réduction lié à Ag/AgCl à 0,32 V. Ces valeurs correspondent au couple rédox NiOOH/NiO, soulignant la réversibilité de la réaction électrochimique entre les 2 phases.



Le voltampérogramme montre aussi un courant capacitif entre 0 et 0,3 V/argent/chlorure d'argent. La DCE du film donne cette capacité (**Figure I. 17**).

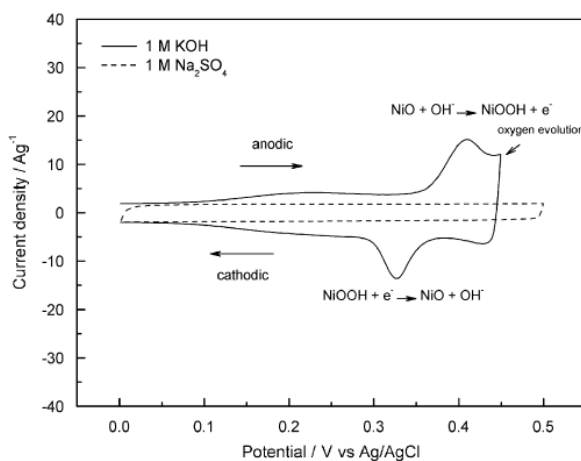


Figure I.17 : Voltampérogramme du film déposé par voie anodique dans une solution de KOH (1M) et de Na₂SO₄ (1M) avec une vitesse de balayage de 25 mV.s⁻¹ [46].

I.9. 1.3 Dépôt en balayage de potentiel

En 1993, McMeeking et al. [47] ont comparé les performances optiques des films d'oxyde de nickel obtenus via un balayage de potentiel, que se soit par la précipitation colloïdale simple ou l'électrodépôt anodique.

Les films produits par électrodépôt anodique ont montré de meilleures propriétés de transmission optique, atteignant à l'état transparent un coefficient de 0,82 et à l'état coloré une valeur de 0,22.

Jagdale et al [48] ont réalisé en 2013, des dépôts d'hydroxyde de nickel dans une plage de potentiel, allant de 0 à -1,2 V/ECS, d'une vitesse de 50 mV/s. Ils ont utilisé comme bain de dépôt une solution aqueuse de nitrate de nickel (0,1 M). Après l'électrodépôt, les films obtenus ont été calcinés à 300°C pendant 90 minutes afin de renforcer leurs propriétés structurales et électrochimiques. Cette approche permet d'optimiser la qualité des films de nickel ce qui élargisse ses applications.

Par balayage de potentiel, la formation des films de NiO passe par trois étapes distinctes (**Figure I.18**) :

- Nucléation : c'est l'étape initiale (a), elle commence avec l'apparition de germes d'oxyde de nickel NiO à la surface de l'électrode.
- Augmentation de la taille des germes : en augmentant le nombre de cycles de balayage, la taille des germes augmente progressivement (b), entraînant une expansion des particules initiales.
- Croissance et agglomération : Au fur et à mesure du processus, les particules continuent de croître, formant des paillettes agglomérées et une structure poreuse caractéristique (c).

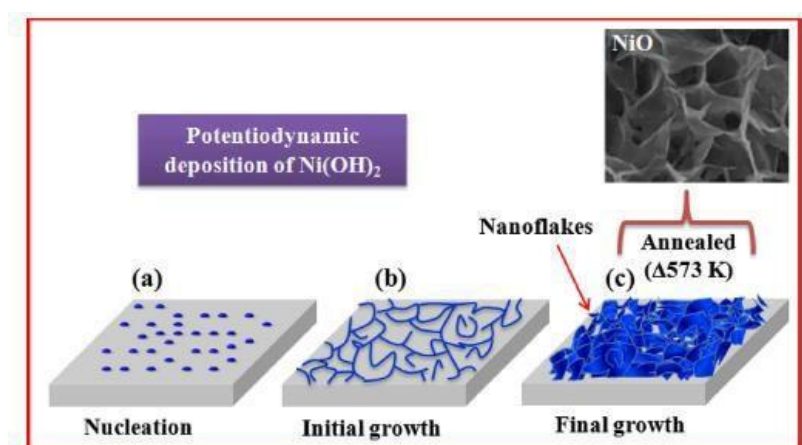


Figure I.18 : Les trois étapes de formation des films d'oxyde de nickel [49].

Dans la **Figure I.19-a**, on trouve le pic cathodique lié à la formation du film d'hydroxyde de nickel, qui apparaît lors du processus de dépôt.

La **Figure I.19-b** montre le changement de l'épaisseur du film avec le nombre de cycles appliqués. La courbe montre que l'épaisseur atteint son maximum après 30 cycles, suggérant qu'au-delà de ce point, l'accumulation de matière diminue ou se stabilise, probablement en raison d'une saturation du processus de croissance.

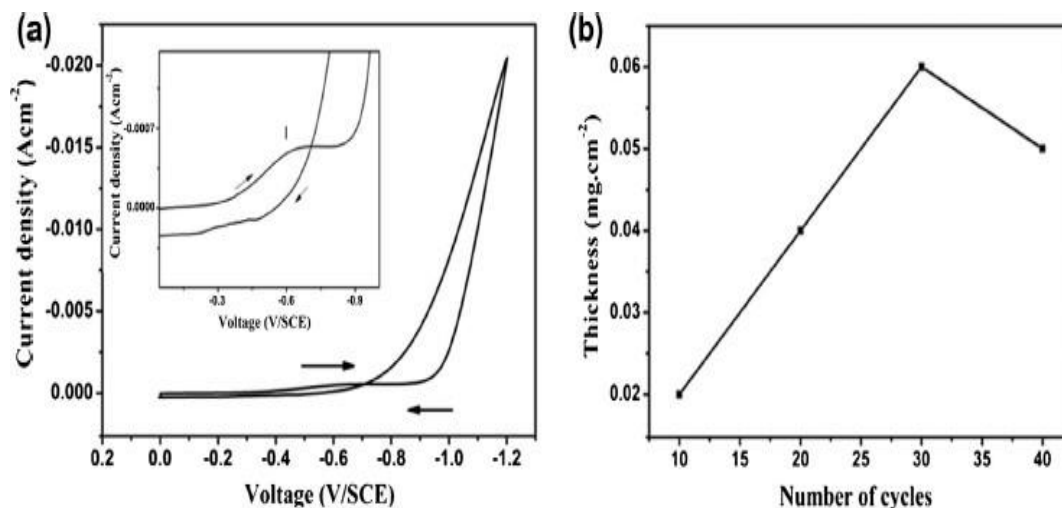


Figure I.19 : (a) Voltamogramme de la formation du film d'hydroxyde de nickel à 50 mV.s⁻¹ (b) Variation de l'épaisseur de la couche d'hydroxyde de nickel en fonction du nombre de cycles [49].

I.9.2. Electro-dépôt de NiO en milieu anhydre

La déposition électrochimique de l'oxyde de nickel est rarement effectuée à l'aide de solvants anhydres. Les recherches antérieures montrent l'utilisation de deux milieux anhydres : le DMF (N, N-diméthylformamide) et les liquides ioniques. Ces milieux pauvres en eau produisent directement l'oxyde de nickel sans passer par un intermédiaire hydroxyde à récupérer.

I.9.3 Electro-dépôt en présence d'agents structurants

Les agents structurants appelés "templates", influent sur la morphologie des structures spécifiques formées, notamment les films poreux. Divers templates ont été utilisés pour obtenir des structures poreuses d'oxyde de nickel selon la littérature. Parmi lesquelles :

I.9.3.1 Les tensio-actifs

Dans un bain de dépôt à base de Ni(NO₃)₂, Tan et al. [49] ont utilisé le dodécyl sulfate de sodium (SDS), qui est un surfactant anionique, seul ou combiné avec un cosurfactant non ionique, comme « template » pour la fabrication de films de nickel. L'interaction

électrostatique entre la tête polaire négative du SDS (S^-) et les cations Ni^{2+} conduit à l'organisation de molécules à l'interface du bain électrolytique. Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué, des structures en couches empilées se forment, l'intervalle entre les couches étant déterminé par la longueur de la chaîne du surfactant. Le bain de dépôt, composé d'eau et d'éthylène glycol, stabilise ces interactions. L'ajout d'un cosurfactant non ionique permet de moduler davantage la structure du film. Cette méthode de dépôt offre un contrôle précis de la morphologie du film, essentiel pour les applications électrochimiques.

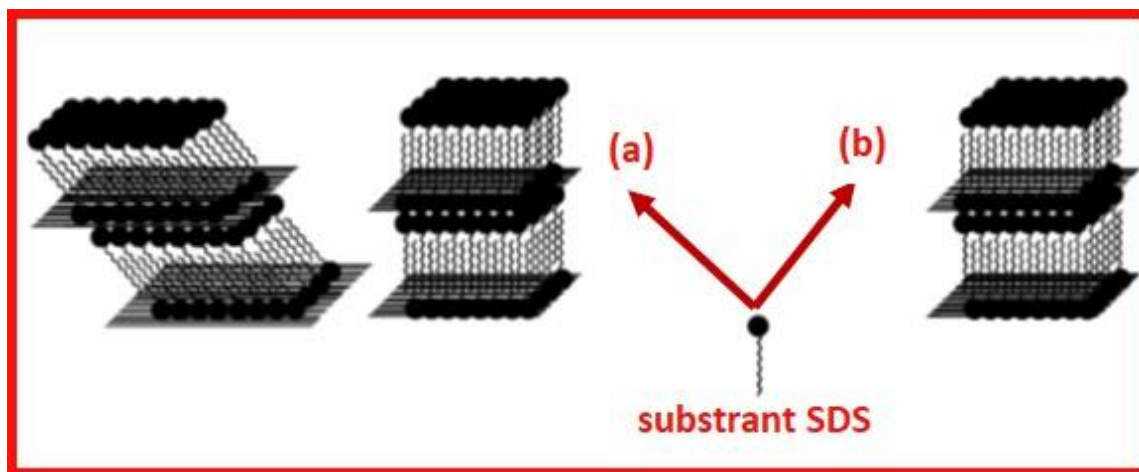


Figure I.20 : Représentation de la configuration des templates (a) Solution aqueuse avec solvant d'éthylène glycol (<20% en poids) (b) Solution aqueuse avec solvant d'éthylène glycol (≥20% en poids) [49].

La diffraction des rayons X montre la présence de deux phases lamellaires distinctes dans les films d'hydroxyde de nickel, correspondantes à deux orientations géométriques différentes du complexe SDS- Ni^{2+} , avec des valeurs d_{001} de 37,4 Å et 28,5 Å. Pour privilégier une seule orientation, il est nécessaire que l'éthylène glycol représente une masse d'au moins 20 % du solvant. Selon le potentiel de dépôt, varie l'allure de la surface des films. À 20% d'éthylène glycol, et en appliquant un potentiel de -0,5 V (Ag/AgCl), il se forme des films possédant une surface spongieuse, tandis qu'à -0,7 V (Ag/AgCl), les films deviennent plus rugueux. Cependant, bien que la géométrie générale du film ne change pas, la vitesse de polymérisation est affectée par le potentiel de dépôt.

I.9.3.2 Cristaux lyotropiques

En utilisant un liquide lyotropique, Zhao et al. [50] ont synthétisé des films de NiO à l'état nanométrique, dont la moitié du liquide est un surfactant non ionique et l'autre moitié est une solution aqueuse de nitrate de nickel et de sodium. À 40°C l'hydroxyde de nickel a été déposé

sous un potentiel de $-0,7$ V/ECS, puis calciné à diverses températures (200°C à 350°C). À 200°C , des traces d'hydroxyde subsistent, mais elles disparaissent à 250°C , où des pics de NiO apparaissent sur le diffractogramme. Les images MET montrent des pores cylindriques bien organisés avant recuit, et une structure poreuse de NiO avec une surface importante après recuit, et que la taille des particules dépend de la température, elle augmente proportionnellement avec cette dernière.

I.9.3.3 Sphères de polystyrènes

Afin de préparer des couches poreuses de NiO, Wu et al. [45] ont utilisé des sphères de polystyrène de 200 nm. Ceci en appliquant un potentiel de 60 V pendant 30 secondes dans une suspension de polystyrène, avec un séchage de 24 heures à température ambiante. Ensuite, pour déposer NiO à la surface d'un substrat couvert de polystyrène, un potentiel anodique de $1,1$ V a été employé. Le bain de dépôt renfermait de l'acétate de sodium, du sulfate de nickel et du sulfate de sodium. Le toluène a été utilisé pour retirer les sphères, enfin, la couche a été calcinée à 300°C pendant une heure, créant une structure poreuse.

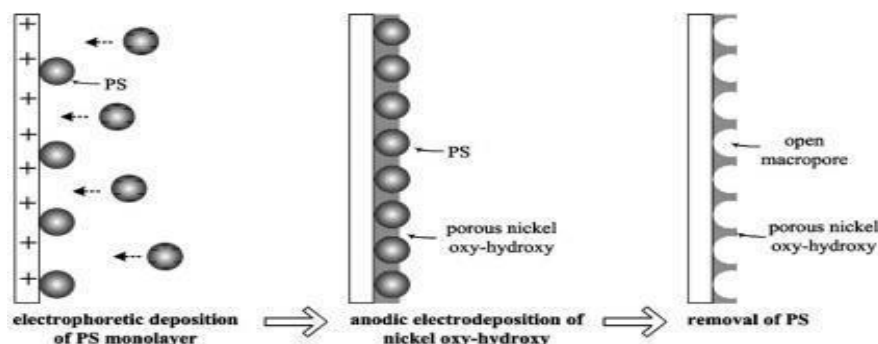


Figure I.21 : Schéma présentant les étapes de formation du film de NiO par l'utilisation des sphères de polystyrène [45].

Le film de NiO formé, après calcination (**figure I. 22-a**) est poreux et nanostructuré, l'agrandissement de l'image MEB (figure I.22-b), montre la présence de macropores de 200 nm de diamètre.

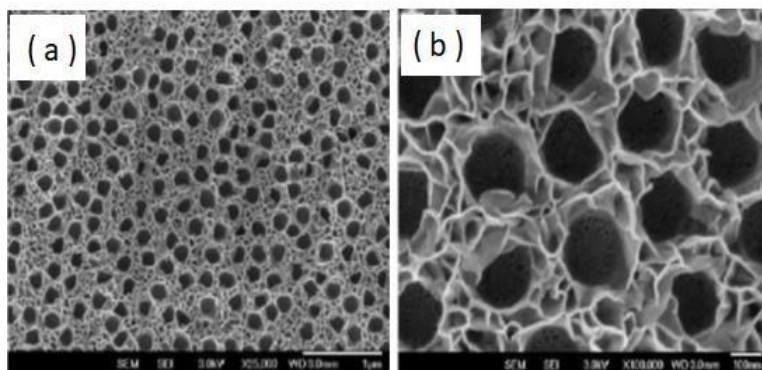


Figure I.22: La morphologie des films de NiO obtenu en utilisant le polystyrène comme agent structurant [51].

Yuan et al. [51] ont utilisé des sphères de polystyrène de 500 nm pour créer une monocouche sur un substrat de verre recouvert d'une couche de film conducteur ITO (oxyde d'étain et d'indium), maintenue à la surface avec une solution de dodécylsodiumsulfate (SDS). Après fixation par chauffage à 110°C, ils ont effectué un électrodépôt de NiO à 0,5 mA/cm² pendant 300 secondes, puis éliminé les sphères avec du toluène et calciné le film à 300°C sous argon.

Braun et al. [85], utilisant des sphères de 1,8 µm, ont contrôlé la porosité et la morphologie des films de Ni et NiO/NiOOH via la méthode de l'opale inverse, obtenant des films poreux bien structurés.

Le protocole de dépôt d'oxyde de nickel décrit par Braun et al, se déroule en plusieurs étapes :

1. Préparer l'agent structurant avec des sphères de polystyrène possédant un diamètre de 1,8 µm.
2. Réaliser un électrodépôt de nickel métallique.
3. Retrait de l'agent structurant pour former une structure en opale inverse de nickel.
4. Électropolissage du nickel.
5. Dépôt d'oxyde de nickel par électrodépôt.

L'oxyde de nickel se dépose ainsi sur la structure métallique, offrant une meilleure adhérence et une collecte efficace des charges, idéale pour des applications dans les batteries. La **Figure I.23** illustre ce processus en utilisant comme agent structurant, des sphères de polystyrène pour former des films de NiO via la méthode d'opale inverse.

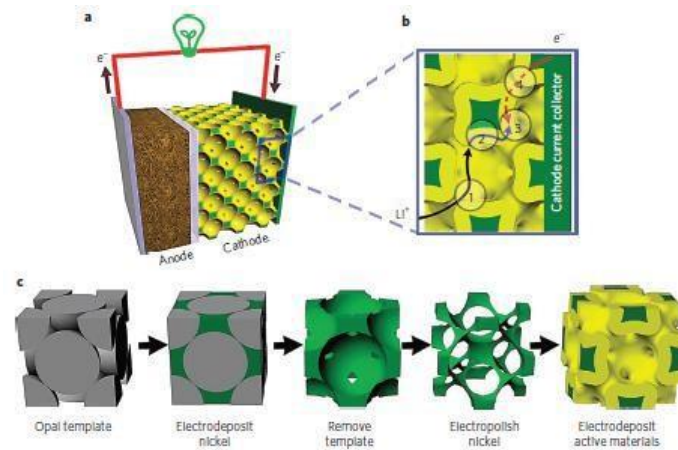


Figure I.23 : Schéma des différentes étapes de la formation du film de NiO par la méthode d'opale inverse à partir des polystyrènes [52]

I.9.3.4. Création d'un film 3D de Ni/NiO par électrodépôt cathodique

wang et al. [52] ont réalisé un électrodépôt cathodique pour créer un film sur une feuille de nickel, en utilisant une solution de NiCl_2 et NH_4Cl à $2,5 \text{ A/cm}^2$ pendant 50 secondes. Un second dépôt de NiO a ensuite été effectué à partir d'un bain chimique contenant du sulfate de nickel et du persulfate de potassium. Le substrat a été immergé pendant 15 minutes à 25°C , puis calciné à 350°C pendant 1h30 sous atmosphère d'argon. (**Figure I.24-b**).

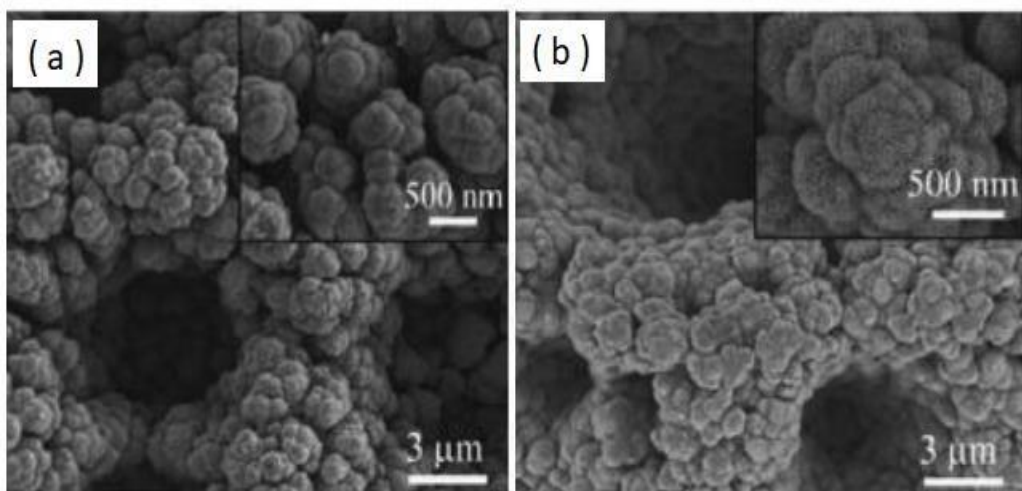


Figure I.24 : Images MEB liés au nickel : (a) image 3D de nickel (b) images 3D Ni/NiO [52].

I.9.3.5. Matériaux Hybrides organique/inorganique

Des chercheurs se sont intéressés aux matériaux hybrides organique/inorganique et aux films composites pour améliorer la conductivité et la thermostabilité. Peng et al. [53] ont déposé un film composite de NiO et polyaniline (PAni) via voltampérométrie cyclique. Le film obtenu, composé d'agrégats de nanoparticules bien dispersées, présentait une bonne stabilité et un transfert efficace d'électrons dans le couple rédox Ni(II)/Ni(III).

Sonavane et al. [54] ont fait un électrodépôt cathodique de films électrochromes de NiO à partir d'une solution aqueuse contenant du chlorure de nickel et du KCl. Après 20 minutes de dépôt, les films présentaient une morphologie poreuse ainsi que des propriétés électrochromes prometteuses. Toutefois, des défauts ont commencé à apparaître après 40 minutes de dépôt.

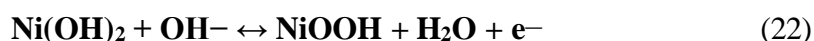
I. 10 Applications de l'oxyde de nickel

Les oxydes de nickel ainsi que les hydroxydes se distinguent par des caractéristiques uniques qui ont offert un large domaine d'application à ces deux composés, spécialement dans le domaine des supercondensateurs, les dispositifs électrochromes ainsi que les cellules photovoltaïques et les batteries. Leur aptitude à stocker et libérer rapidement de l'énergie en fait des matériaux de choix pour les supercondensateurs, où ils améliorent la densité de puissance et l'efficacité du stockage d'énergie. Dans les dispositifs électrochromes, les oxydes de nickel permettent des transitions de couleur sous l'influence d'une tension électrique, contribuant à des applications comme les fenêtres intelligentes. Concernant les cellules photovoltaïques, ces composés offrent des propriétés semi-conductrices qui favorisent une meilleure conversion de l'énergie solaire en électricité. Enfin, dans les batteries, les oxydes et hydroxydes de nickel jouent un rôle crucial en augmentant les performances électrochimiques.

I.10.1 Batteries

Les batteries contenant du nickel, comme : les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd)[55], nickel-hydrure métallique (Ni-MH)[56] et nickel-zinc (Ni-Zn)[57], sont largement utilisées en raison de leurs performances électrochimiques exceptionnelles, par exemple l'oxyde de nickel qui est souvent utilisé comme électrode positive, offrant une excellente capacité de stockage d'énergie. Les batteries NiOH-NiOOH, en particulier, sont réputées pour leur haute densité d'énergie, leur longue durée de vie et leur respect de l'environnement par rapport aux batteries

au cadmium. Le principe de fonctionnement repose sur les réactions redox de l'oxyde de nickel, qui permettent un cycle de charge-décharge efficace. L'oxyhydroxyde de nickel est utilisé comme électrode positive dans les accumulateurs électriques rechargeables, et ses performances dépendent largement de son efficacité. Ces performances sont principalement régies par les réactions électrochimiques suivantes : la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH), et la réaction de réduction inverse, où le NiOOH se reconvertit en Ni(OH)_2 . Ces deux réactions sont essentielles pour le bon fonctionnement de l'accumulateur, assurant le stockage et la libération d'énergie au cours des cycles de charge et de décharge.



Les performances de ces batteries peuvent améliorer d'avantage, par l'incorporation d'autres nouveaux matériaux, tels que le graphène ou bien les nanotubes de carbone. Ainsi, les batteries à base d'oxyde de nickel continuent d'évoluer, trouvant des applications dans divers domaines, des appareils portables aux véhicules électriques[58].

I.10.2 Supercondensateurs

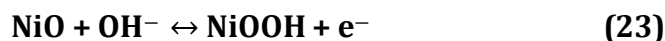
Les supercondensateurs électrochimiques jouent un rôle primordial dans le stockage d'énergie, combinant les avantages des batteries et des condensateurs. L'oxyde de nickel se révèle être un matériau particulièrement prometteur pour les supercondensateurs, surtout sa forme poreuse qui offre une grande surface spécifique, améliorant ainsi la capacité de stockage et les performances des supercondensateurs. L'exploitation de ces propriétés uniques de l'oxyde de nickel, peuvent offrir une capacité accrue et une efficacité améliorée, rendant ce matériau essentiel pour les applications nécessitant un stockage d'énergie rapide et durable[59].

En utilisant un tensio-actif, Yibing et Huang[60] ont réussi à obtenir par voie anodique des films de NiO de capacité spécifique qui atteint 1110 F.g^{-1} . De plus Jahromi et al [61] ont démontré que la forme $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ générée par dépôt électrophorétique au bain-marie de $\text{Ni(NO}_3)_2$ présente d'excellentes performances électrochimiques et une valeur de capacité spécifique très élevée, ce qui la rend adaptée aux supercondensateurs.

I.10.3 Matériaux électrochromes

On appelle matériaux électrochromes, les matériaux qui change réversiblement de couleur sous l'effet d'une stimulation électrique, tel que : l'oxyde de nickel, qui est un excellent électrochrome surtout sous la forme poreuse, par utilisation des sphères de polystyrène autant

que "template", ces matériaux ont montré une efficacité de coloration élevée, atteignant 41 cm²/C à 550 nm, et une commutation rapide entre l'état coloré (3 secondes) et l'état transparent (5 secondes). Grâce à leur surface spécifique importante, ces films offrent un contraste de couleur marqué. Le passage à l'état coloré résulte de l'oxydation du film, tandis que l'état transparent s'obtient par sa réduction, suivant l'une des deux réactions d'oxydo-réduction caractéristiques de ce matériau[61] :↔



L'électrodépôt de films de NiO en milieu organique (DMF) sans utilisation d'agents structurants a donné des films, constitués de grains nanocristallins de 2 à 7 nm, cette taille peut atteindre une épaisseur de 50 nm après 60 secondes de dépôt. Ces grains présentent des propriétés électrochromes remarquables, avec une efficacité de coloration de 52,34 cm²/C à 550 nm, une vitesse de commutation rapide, et une excellente stabilité, maintenant une réversibilité de 92,5 % après 6000 cycles de balayage.

D'après la littérature, plusieurs recherches ont exploré l'électrodéposition des films de NiO en milieu organique (DMF) sans agents structurants, mettant en évidence des résultats prometteurs. Ces films sont composés de grains nanocristallins de NiO, dont la taille varie entre 2 et 7 nm, et possèdent une épaisseur de 50 nm après seulement 60 secondes de dépôt. Les propriétés électrochromes de ces films sont particulièrement intéressantes. En effet, ils présentent une vitesse de commutation similaire à celle mentionnée dans des études précédentes, permettant une transition rapide entre les états coloré et transparent[62].

De plus, leur efficacité de coloration est mesurée à 53,21 cm²/C à une longueur d'onde de 550 nm, ce qui représente une amélioration notable par rapport à d'autres techniques. Ces films démontrent également une remarquable réversibilité électrochrome, maintenue à 91,95% même après 6000 cycles de balayage. Ces caractéristiques suggèrent un potentiel élevé pour des applications dans des dispositifs électrochromes, tels que les fenêtres intelligentes et les écrans adaptatifs, où une performance stable et durable est essentielle.

I.10.4 Cellules photovoltaïques organiques

Le NiO (oxyde de nickel) est un matériau polyvalent largement utilisé en photovoltaïque. Il est capable de transformer l'énergie solaire en électricité, du fait qu'il est utilisé comme photocathode dans les cellules solaires de type p. De plus, il est utilisé comme couche

intermédiaire d'anode dans les cellules photovoltaïques organiques de type Bulk Heterojunction (BHJ).[63].

Les couches intermédiaires de NiO sont souvent déposées par des techniques d'électrodépôt dans des liquides ioniques aprotiques, suivies de traitements thermiques et UVO pour optimiser leurs propriétés électriques.

Ce processus de fabrication permet d'obtenir des cellules avec une tension de circuit ouvert plus élevée et une efficacité accrue par rapport aux technologies traditionnelles utilisant des matériaux comme le PEDOT : PSS. En combinant ces atouts, le NiO joue un rôle essentiel dans le développement de cellules photovoltaïques organiques plus efficaces et durables, contribuant ainsi à l'innovation dans le domaine des énergies renouvelables[64].

I.11. Conclusion

En conclusion, la grande importance d'oxyde de nickel revient à plusieurs facteurs, comme son appartenance à la famille des oxydes transparents et conducteurs, qui présentent des propriétés très intéressantes, en plus, il est caractérisé par sa disponibilité et son faible cout, vue qu'il est introduit dans plusieurs composants, en outre, c'est un bon catalyseur, absorbant et conducteur, il possède une grande capacité et très stable dans le domaine électrochimie, il est même peu toxique et très facile à manipuler. En plus ses applications sont très nombreuses et il constitue donc un matériau clé pour le développement technologique.

C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à étudier et à comprendre les principales caractéristiques de cet oxyde en particulier les nanostructures de NiO et leurs applications pratiques, pour mieux décrire l'interface nanostructures NiO/électrolyte et ceci en se basant sur la littérature et les aspects théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs.

Références

- [1] P. Martin, « Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials », *Introd. Surf. Eng. Funct. Eng. Mater.*, sept. 2011, doi: 10.1002/9781118171899.
- [2] S. KASAP, P. Capper, F. Pascal, et M. J. Deen, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2017. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9.
- [3] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, et E. Fortunato, *Transparent oxide electronics: from materials to devices*. John Wiley & Sons, 2012. [4] A. Qlihaa, « Université Mohammed V -Agdal Faculté des Sciences Rabat THÈSE DE DOCTORAT Meryem IBN GHAZALA »,
- [5] E. L. Boulbar, P.-M. Coulon, et P. Shields, « Investigation of indium gallium nitride facet-dependent nonpolar growth rates and composition for core–shell light-emitting diodes »,
- [6] L. Dumitru, M. Irimia-Vladu, et N. S. Sariciftci, « Biocompatible Integration of Electronics Into Food Sensors », in *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2016. doi: 10.1016/bs.coac.2016.04.009.
- [7] J. Singh, R. Kumar, V. Verma, et R. Kumar, « Structural and optoelectronic properties of epitaxial Ni-substituted Cr₂O₃ thin films for p-type TCO applications », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 123, p. 105483, oct. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105483.
- [8] T. L. Yang, K. Y. Huang, S. Yang, H. Hsieh, et C. Kao, « Growth kinetics of Ag₃Sn in silicon solar cells with a sintered Ag metallization layer », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 123, p. 139-143, avr. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.01.018.

- [9] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, et R. Gheriani, « Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis », *J. Nanomater.*, vol. 2017, p. 1-10, 2017, doi: 10.1155/2017/5204639.
- [10] A. Hima, N. Lakhdar, B. Benhaoua, A. Saadoune, I. Kemerchou, et F. Rogti, « An optimized perovskite solar cell designs for high conversion efficiency », *Superlattices Microstruct.*, vol. 129, p. 240-246, 2019.
- [11] L. Bergerot, « Study of the growth of p-type transparent conducting oxides thin films for transparent electronic or photovoltaic applications », janv. 2015.
- [12] S. M. Cho, J. D. Lee, et H. H. Lee, « Specific resistivity of ohmic contacts to n-type direct band-gap III-V compound semiconductors », *J. Appl. Phys.*, vol. 70, n° 1, p. 282-287, juill. 1991, doi: 10.1063/1.350297.
- [13] « Chimie du solide ». https://public.iutenligne.net/chimie/valls/chimie-du-solide/propri_metaux_3.htm
- [14] M. C. Ridgway, C. J. Glover, G. de M. Azevedo, S. M. Kluth, K. M. Yu, et G. J. Foran, « Structure in amorphous semiconductors: Extrinsic and intrinsic », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 238, n° 1, p. 294-301, août 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.06.066.
- [15] H. Xue et al., « TiO₂ based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 20, p. 201118, mai 2007, doi: 10.1063/1.2741128.

- [16] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, et V. Kumar, « A review on ZnO: Fundamental properties and applications », *Mater. Today Proc.*, vol. 49, p. 3028-3035, janv. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2020.10.238.
- [17] W. Yu-De, C. Zhan-Xian, L. Yan-Feng, Z. Zhen-Lai, et W. Xing-Hui, « Electrical and gas-sensing properties of WO₃ semiconductor material », *Solid-State Electron.*, vol. 45, n° 5, p. 639-644, mai 2001, doi: 10.1016/S0038-1101(01)00126-5.
- [18] N. Rahman et al., « Insight into metallic oxide semiconductor (SnO₂, ZnO, CuO, α -Fe₂O₃, WO₃)-carbon nitride (g-C₃N₄) heterojunction for gas sensing application », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 332, p. 113128, déc. 2021, doi: 10.1016/j.sna.2021.113128.
- [19] F. Odobel et Y. Pellegrin, « Recent Advances in the Sensitization of Wide-Band-Gap Nanostructured p-Type Semiconductors. Photovoltaic and Photocatalytic Applications », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n° 15, p. 2551-2564, août 2013, doi: 10.1021/jz400861v.
- [20] F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, et E. Blart, « New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors: Challenges and Opportunities », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 8, p. 1063-1071, août 2010, doi: 10.1021/ar900275b.
- [21] H. Okumura, K. Sato, et T. Kakeshita, « Electronic structure, defect formation energy, and photovoltaic properties of wurtzite-derived CuGaO₂ », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 16, p. 161584, févr. 2018, doi: 10.1063/1.5011087.
- [22] K. Mizuno et al., « Structural and Electrical Characterizations of Electrodeposited p-Type Semiconductor Cu₂O Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 4, p. C179, févr. 2005, doi: 10.1149/1.1862478.

- [23] R.-S. Yu et H.-H. Yin, « Structural and optoelectronic properties of p-type semiconductor CuAlO₂ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 526, p. 103-108, déc. 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.11.033.
- [24] R.-S. Yu, Y.-F. Lee, et Y.-S. Lai, « Synthesis and Optoelectronic Properties of CuFeO₂ Semiconductor Thin Films », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, n° 12, p. P646, oct. 2016, doi: 10.1149/2.0091612jss.
- [25] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi, et N. Ohashi, « Wurtzite CuGaO₂: A New Direct and Narrow Band Gap Oxide Semiconductor Applicable as a Solar Cell Absorber », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 9, p. 3378-3381, mars 2014, doi: 10.1021/ja501614n.
- [26] Z. Deng et al., « Structural and electrical properties of delafossite CuMO₂ (M=Al, Cr, Y) semiconductors and their exploitation for ozone detection », in *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009: Material and Device Technology for Sensors*, SPIE, août 2009, p. 785-791. doi: 10.1117/12.835093.
- [27] T. Massoud, « Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [28] D. E. Djafri, « Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni(OH)₂ », Thesis, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2023.
- [29] J. Monnier, J. Zhang, F. Cuevas, et M. Latroche, « Atouts et défis des batteries Nickel-Métal Hydrure Ni-MH », *Actual. Chim.*, n° 464, p. 44-51, 2021.
- [30] « L'électrode positive d'hydroxyde de nickel pour batteries alcalines », vol. 93, 1999.

- [31] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, paris, 1963.
- [32] M. Casas-Cabanas, J. Canales-Vázquez, J. Rodríguez-Carvajal, et M. R. Palacín, « Deciphering the Structural Transformations during Nickel Oxyhydroxide Electrode Operation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 18, p. 5840-5842, mai 2007, doi: 10.1021/ja068433a.
- [33] S. P.a, P. K.p, A. S. N, B. Sabu, et T. Varghese, « Effect of calcination temperature on the structural and optical properties of nickel oxide nanoparticles », *Наносистемы Физика Химия Математика*, vol. 5, n° 3, Art. n° 3, 2014.
- [34] V. Srinivasan et J. W. Weidner, « Studies on the Capacitance of Nickel Oxide Films: Effect of Heating Temperature and Electrolyte Concentration », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 3, p. 880, mars 2000, doi: 10.1149/1.1393286.
- [35] C. J. Flynn, S. M. McCullough, L. Li, C. L. Donley, Y. Kanai, et J. F. Cahoon, « Passivation of Nickel Vacancy Defects in Nickel Oxide Solar Cells by Targeted Atomic Deposition of Boron », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 30, p. 16568-16576, août 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b06593.
- [36] Z. Chen, A. Xiao, Y. Chen, C. Zuo, S. Zhou, et L. Li, « Highly porous nickel oxide thin films prepared by a hydrothermal synthesis method for electrochromic application », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, n° 11, p. 1522-1526, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jpcs.2013.05.015.
- [37] W. Guo, K. N. Hui, et K. S. Hui, « High conductivity nickel oxide thin films by a facile sol-gel method », *Mater. Lett.*, vol. 92, p. 291-295, févr. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2012.10.109.

- [38] G. Naponiello et al., « Photoelectrochemical characterization of squaraine-sensitized nickel oxide cathodes deposited via screen-printing for p-type dye-sensitized solar cells », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, p. 911-920, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.171.
- [39] M. A. R. Maulana, Aisyaturridha, S. Cholilah, F. D. Arista, et B. N. Listiyono, « Nickel Oxide (NiO) Thin Film Synthesis via Electrodeposition for Methylene Blue Photodegradation », *Chem. Mater.*, vol. 2, n° 3, Art. n° 3, oct. 2023, doi: 10.56425/cma.v2i3.62.
- [40] B. R. Cruz-Ortiz, M. A. Garcia-Lobato, E. R. Larios-Durán, E. M. Múzquiz-Ramos, et J. C. Ballesteros-Pacheco, « Potentiostatic electrodeposition of nanostructured NiO thin films for their application as electrocatalyst », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 772, p. 38-45, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jelechem.2016.04.020.
- [41] L.-A. Stern et X. Hu, « Enhanced oxygen evolution activity by NiOx and Ni(OH)₂ nanoparticles », *Faraday Discuss.*, vol. 176, n° 0, p. 363-379, mars 2015, doi: 10.1039/C4FD00120F.
- [42] V. S. R. Channu, R. Holze, et B. Rambabu, « Synthesis and characterization of NiO nanoparticles for electrochemical applications », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 414, p. 204-208, nov. 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.08.023.
- [43] M.-S. Kim, T.-S. Hwang, et K.-B. Kim, « A Study of the Electrochemical Redox Behavior of Electrochemically Precipitated Nickel Hydroxides Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 5, p. 1537, mai 1997, doi: 10.1149/1.1837637.
- [44] C.-C. Hu et C.-Y. Cheng, « Anodic deposition of nickel oxides for the nickel-based batteries », *J. Power Sources*, vol. 111, n° 1, p. 137-144, sept. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00296-3.

[45] M.-S. Wu, M.-J. Wang, et J.-J. Jow, « Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 12, p. 3950-3955, juin 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.136.

[46] D. Tench et L. F. Warren, « Electrodeposition of Conducting Transition Metal Oxide/Hydroxide Films from Aqueous Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, n° 4, p. 869, avr. 1983, doi: 10.1149/1.2119838.

[47] Z. Crnjak Orel, M. G. Hutchins, et G. McMeeking, « The electrochromic properties of hydrated nickel oxide films formed by colloidal and anodic deposition », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 30, n° 4, p. 327-337, sept. 1993, doi: 10.1016/0927-0248(93)90110-O.

[48] A. D. Jagadale, V. S. Kumbhar, D. S. Dhawale, et C. D. Lokhande, « Potentiodynamically deposited nickel oxide (NiO) nanoflakes for pseudocapacitors », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 704, p. 90-95, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.06.020.

[49] Y. Tan, S. Srinivasan, et K.-S. Choi, « Electrochemical deposition of mesoporous nickel hydroxide films from dilute surfactant solutions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 10, p. 3596-3604, mars 2005, doi: 10.1021/ja0434329.

[50] D.-D. Zhao, M. W. Xu, W.-J. Zhou, J. Zhang, et H. L. Li, « Preparation of ordered mesoporous nickel oxide film electrodes via lyotropic liquid crystal templated electrodeposition route », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 6, p. 2699-2705, févr. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.053.

- [51] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, Y. B. Chen, J. L. Yang, et S. Y. Guo, « Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 3, p. 1208-1212, janv. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.097.
- [52] H. Wang et al., « An ultrafast nickel–iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials », *Nat. Commun.*, vol. 3, n° 1, p. 917, juin 2012, doi: 10.1038/ncomms1921.
- [53] X.-Y. Peng, X.-X. Liu, P.-J. Hua, D. Diamond, et K.-T. Lau, « Electrochemical codeposition of nickel oxide and polyaniline », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 1, p. 1-7, janv. 2010, doi: 10.1007/s10008-008-0778-x.
- [54] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, et P. S. Patil, « Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition », *J. Alloys Compd.*, vol. 489, n° 2, p. 667-673, janv. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.09.146.
- [55] M. García-Plaza, D. Serrano-Jiménez, J. Eloy-García Carrasco, et J. Alonso-Martínez, « A Ni–Cd battery model considering state of charge and hysteresis effects », *J. Power Sources*, vol. 275, p. 595-604, févr. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.031.
- [56] M. A. Fetcenko et al., « Recent advances in NiMH battery technology », *J. Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 544-551, mars 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.036.
- [57] S.-B. Lai et al., « A promising energy storage system: rechargeable Ni–Zn battery », *Rare Met.*, vol. 36, n° 5, p. 381-396, mai 2017, doi: 10.1007/s12598-017-0905-x.

- [58] Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, et S. Banerjee, « Gas evolution in a flow-assisted zinc–nickel oxide battery », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 15, p. 6583-6587, août 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.025.
- [59] Y. Zheng, H. Ding, et M. Zhang, « Preparation and electrochemical properties of nickel oxide as a supercapacitor electrode material », *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, n° 2, p. 403-407, févr. 2009, doi: 10.1016/j.materresbull.2008.05.002.
- [60] Y. Xie, C. Huang, L. Zhou, Y. Liu, et H. Huang, « Supercapacitor application of nickel oxide–titania nanocomposites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, n° 13, p. 2108-2114, oct. 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.01.018.
- [61] S. P. Jahromi et al., « Influence of particle size on performance of a nickel oxide nanoparticle-based supercapacitor », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 18, p. 14010-14019, janv. 2015, doi: 10.1039/C4RA16776G.
- [62] S. H. Sutar, B. M. Babar, K. B. Pisal, A. I. Inamdar, et S. H. Mujawar, « Feasibility of nickel oxide as a smart electrochromic supercapacitor device: A review », *J. Energy Storage*, vol. 73, p. 109035, déc. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.109035.
- [63] J. R. Manders et al., « Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 23, p. 2993-3001, 2013, doi: 10.1002/adfm.201202269.
- [64] S. Parthiban et al., « Enhanced efficiency and stability of polymer solar cells using solution-processed nickel oxide as hole transport material », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, n° 10, p. 1232-1237, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.06.002.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'une part les différentes méthodes et étapes nécessaires pour la déposition des films, plus précisément la déposition des films d'oxyde de nickel 'NiO', d'autre part nous allons détailler les divers instruments de caractérisation électrochimique, spectroscopique, structurelle et morphologique utilisés dans cette recherche. Pour la caractérisation électrochimique, nous tenant compte de la voltammétrie cyclique (CV), la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces techniques permettent d'analyser les propriétés électrochimiques des matériaux étudiés, telles que leurs réactions de surface et leurs capacités électroactives.

De même nous avons utilisée la spectroscopie UV-Vis, qui offre des informations sur les transitions électroniques et l'absorption de lumière par les échantillons. Aussi la diffraction des rayons x a été utilisée pour la caractérisation structurelle, donnant ainsi des informations détaillées sur les phases présentes dans la structure cristalline des matériaux.

La morphologie des échantillons a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM), offrant une visualisation détaillée de la surface des échantillons avec une résolution élevée. En outre, d'autres techniques avancées telles que la microscopie à force atomique (AFM) ont été employées pour une caractérisation à l'échelle nanométrique, tandis que la microscopie électronique en transmission (MET) a permis d'étudier la structure interne des matériaux avec une grande résolution spatiale.

Ces approches complémentaires ont permis une caractérisation approfondie des matériaux synthétisés, fournissant des données essentielles pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques et leurs structures à différentes échelles.

II.1 Techniques d'élaboration

II.1.1 Méthode électrochimique

II.1.1.1 Processus d'une réaction électrochimiques

La base d'une réaction électrochimique est l'échange d'électrons (réactions d'oxydoréduction) se phénomène se déroule à l'interface de deux systèmes conducteurs (électroniques : électrodes et ioniques : solutions), elle se déroule généralement en plusieurs étapes distinctes (**figure II.1**).

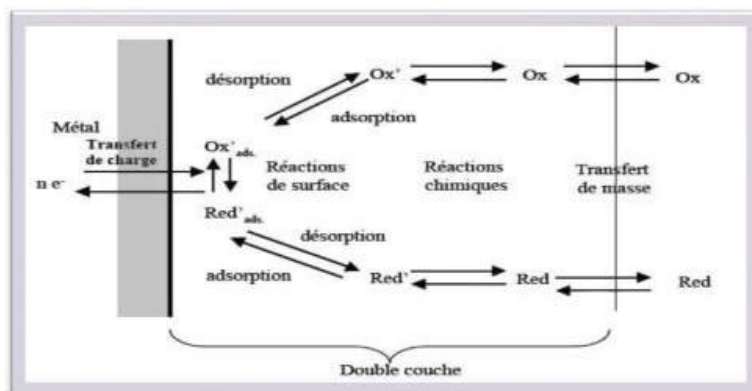


Figure II.1 : processus d'une réaction électrochimique [6].

Notre travail de recherche est basé sur l'utilisation d'oxyde de nickel (NiO), les réactions électrochimiques enfermant cet oxyde et l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) sont les suivantes :

- **Déposition d'oxyde de nickel 'NiO'**

La déposition de NiO peut se faire de plusieurs façons comme : ED (électro-déposition), sol-gel, ou méthode de pulvérisation cathodique. La couche d'oxyde de nickel doit être homogène et adhésive.

- **Immersion de l'électrode**

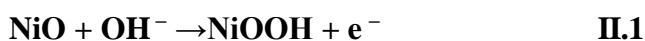
L'électrode est ensuite immergée dans une solution d'électrolyte approprié, généralement une solution alcaline telle que KOH ou NaOH. La conductivité ionique, ainsi que le taux de la réaction électrochimique, tout les deux sont influencés par la concentration de l'électrolyte.

- **Transport des ions vers l'électrode**

Les ions sont en suite transportés par l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode 'NiO', ce transport aura lieu par combinaison de plusieurs méthodes : diffusion, convection et migration.

- **Réactions d'oxydoréduction**

La réaction électrochimique d'oxydation de NiO en NiOOH est la suivante :



Cette réaction a lieu à l'anode, où l'oxyde de nickel est oxydé en oxyhydroxyde de nickel en présence d'hydroxyle (OH^-).

À la cathode, se transforme l'oxyhydroxyde de nickel en hydroxyde de nickel (par réaction de réduction) selon la réaction ci-après, et par désorption d'eau de ce dernier, il se transforme en NiO.



▪ **Transfert des électrons**

Sous l'effet d'un circuit externe, les électrons sont transférés entre les électrodes, le travail électrique est effectué. L'efficacité de ce processus est particulièrement importante pour le dispositif électrochimique en question.

▪ **Réaction produits désorption**

Produit de dégagement : l'oxyhydroxyde ainsi que l'hydroxyde de nickel et autres ions d'hydroxydes formés à la surface de l'électrode ; ils se désorbent de la surface de l'électrode et se diffusent dans l'électrolyte.

▪ **Diffusion de produits**

La diffusion des réactifs électrochimiques loin de la surface de l'électrode, permet un flux continu des réactifs et évite la saturation locale.

▪ **La réversibilité et la durabilité**

À des fins pratiques, il est essentiel que les réactions soient réversibles et stables sur de nombreux cycles. Par requis réversible, nous entendons la transition entre NiO et NiOOH doit se produire maintes et maintes fois sans une dégradation substantielle du matériau de l'électrode.

Par conséquent, en prenant soin des étapes du processus d'une réaction électrochimique, nous pouvons optimiser ses performances[16].

II.1.1.2 Voltampérométrie cyclique

Pour identifier les conditions optimales de dépôt, il est essentiel de tester chaque nouveau bain par voltampérométrie cyclique avant de commencer l'électrodéposition. Cette technique

analytique sophistiquée permet de caractériser en détail les réactions de réduction et d'oxydation se produisant en solution. En appliquant un balayage linéaire du potentiel, on peut observer comment le système réagit à différentes tensions. Dans un cycle fermé, le potentiel varie de manière contrôlée : il commence à un potentiel initial E_0 , monte progressivement jusqu'à un maximum E_{max} , puis descend jusqu'à un minimum E_{min} avant de revenir à E_0 [17]. Ce processus se répète sur plusieurs cycles, chaque série produisant une courbe en forme de triangles, comme illustré à la **Figure II.2**.

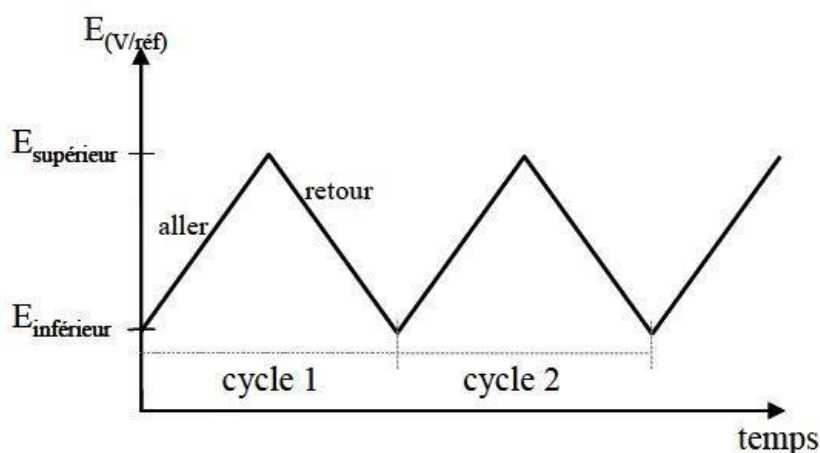


Figure II.2 : Courbe de potentiel en fonction du temps[18]

L'enregistrement de ces cycles permet de déterminer des informations cruciales sur les cinétiques de réaction et les mécanismes électrochimiques. Pour notre étude, nous avons utilisé le logiciel Nova d'Autolab, qui automatise le balayage du potentiel, assurant une précision et une reproductibilité élevées dans les mesures. Cette approche nous permet de raffiner les paramètres de dépôt pour obtenir des résultats optimaux[19].

II.1.1.3 Chronoampérométrie

Dans ce travail, nous avons employé la méthode d'électrodéposition par chronoampérométrie pour contrôler avec précision le processus de dépôt. Cette technique consiste à appliquer un potentiel spécifique et à surveiller l'évolution du courant au fil du temps. La mesure clé ici est la densité de courant cathodique, qui détermine directement la vitesse de dépôt. En maintenant un potentiel constant, on peut observer les variations du courant qui révèlent des informations sur la dynamique du dépôt et la croissance des couches électrodéposées. Cette approche permet d'optimiser les conditions de dépôt en ajustant les paramètres pour obtenir une

uniformité et une qualité maximales des dépôts électrochimiques. Par conséquent, l'électrodéposition par chronoampérométrie offre un contrôle précis et une analyse détaillée des processus en jeu, facilitant l'amélioration des performances et de la fiabilité des revêtements obtenus [20].

II.1.2 Electrodpôt cathodique d'oxyde de nickel en milieu aqueux

II.1.2.1 Dispositif expérimental

Dans cette expérience, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes, la première est l'électrode de travail qui est en verre conducteur recouvert d'ITO ou bien en tôle d'acier inoxydable, la deuxième est une contre-électrode inerte en platine, et la troisième est une électrode de référence en calomel saturé (ECS) à potentiel fixe. Cette configuration permet de contrôler indépendamment le potentiel et le courant, optimisant ainsi l'étude des processus électrochimiques et la caractérisation des dépôts.

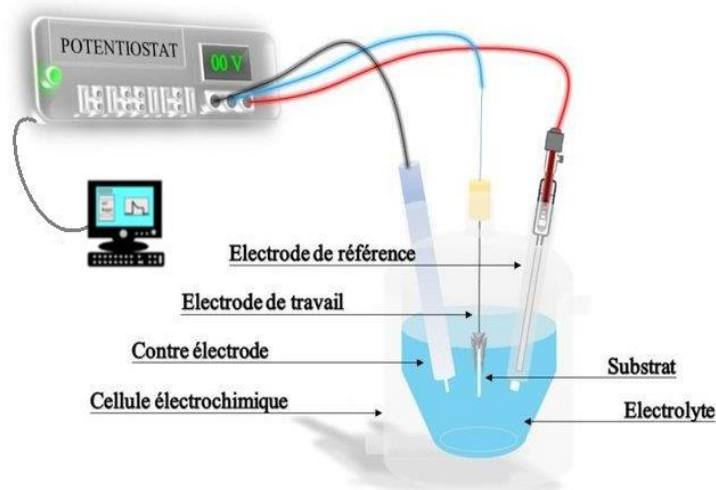


Figure II.3 : montage expérimental d'une cellule électrochimique à trois électrodes

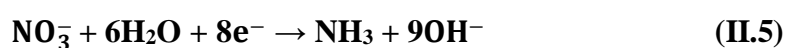
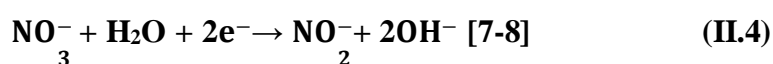
D'après la (**Figure II.3**), le courant dans la cellule, passe entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, également le potentiel est contrôlé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Dans un bain-marie de température stable est plongée la cellule qui est reliée à un potentiostat /galvanostat Autolab PGSTAT 30, l'ensemble est contrôlé par le logiciel "NOVA". Le potentiel de l'électrode de travail, est ajusté automatiquement par le

potentiostat, même lors de l'application d'un courant électrique, assurant une régulation précise des conditions électrochimiques.

L'électrode de travail est en verre conducteur ITO, avec une fine couche de SnO₂ dopé au fluor, offrant une grande résistance à la chaleur. Avant l'électrodéposition, le substrat est soigneusement nettoyé : d'abord avec un détergent, puis il est soumis à une sonication de 10 minutes dans de l'acétone pour éliminer les impuretés organiques, suivie de 5 minutes dans de l'éthanol pour parfaire le nettoyage. Ce processus garantit une surface propre et prête pour l'application de la couche déposée.

II.1.2.2 Mécanisme réactionnel

Pour le bain de dépôt, nous utilisons une solution aqueuse de nitrate de nickel hexahydraté (Ni(NO₃)₂·6H₂O). Dans ce bain, la réduction du solvant, l'eau (réaction II.3), ainsi que des nitrates (réactions (II.4) et (II.5)), engendre la formation d'ions hydroxydes. Cette génération d'ions hydroxydes entraîne une élévation du pH dans les zones interfaciales de la solution. Ce changement de pH peut influencer la cinétique du dépôt et les caractéristiques du film formé, affectant ainsi les propriétés finales du revêtement. Il est donc crucial de surveiller et de contrôler le pH pour assurer la qualité et la cohérence du dépôt électrochimique.



Les ions de nickel présents dans la solutions se combinent avec les ions d'hydroxydes sur le substrat pour former l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂. Pour obtenir la forme d'oxyde de nickel, il suffit d'appliquer un traitement thermique sur les hydroxydes. La réduction des protons aura lieu souvent dans le cas de l'électrodépôt en milieu aqueux. Selon la **réaction (II.6)** :



Cela signifie que cette réaction utilise une partie du courant. Ce dégagement de dihydrogène entraîne des piqûres dans la couche et une réduction du rendement cathodique. Il est conseillé de sélectionner des surtensions suffisamment basses pour réduire l'impact de cette réaction.

II.1.2.3 Bain électrolytique

Pour la préparation des films NiO, l'eau distillée a été utilisée comme solvant dans un bain thermostatique. Les films NiO ont été soumis à des tests électrochimiques dans une solution de KOH à 1M, choisie comme électrolyte support afin de minimiser les effets de migration. Cette méthode garantit des conditions stables et reproductibles pour les mesures électrochimiques.

Les couches minces de NiO ont été préparées à partir de nitrates de nickel hexahydraté, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilisés comme précurseur pour assurer une bonne homogénéité et une pureté chimique optimale dans les films obtenus.

II.2 Les différentes techniques de Caractérisation

II.2.1 Caractérisation électrochimique

L'analyse électrochimique a été réalisée dans la cellule à trois électrodes décrite précédemment.

La préparation de l'électrode de travail en ITO est cruciale pour obtenir des résultats fiables. Elle commence par un nettoyage à l'éthanol pour enlever les contaminants organiques, suivi d'un traitement par ultrasons dans de l'eau distillée pour éliminer les particules fines et les résidus. Ensuite, la plaque est nettoyée avec de l'acétone pour assurer une surface totalement propre. Enfin, elle est séchée à l'air libre avant d'être utilisée dans les expériences. Ce processus de nettoyage est répété avant chaque utilisation de l'électrode afin de garantir la précision et la reproductibilité des mesures électrochimiques.

Un potentiostat du type Voltalab PGZ 301 a été utilisé pour les mesures électrochimiques, spécialement conçu pour l'étude des films de NiO. Il est soutenu d'un micro-ordinateur équipé d'un logiciel permettant la sélection de la technique électrochimique appropriée et le réglage des paramètres opératoires.

Les données recueillies après la réalisation de l'ensemble des tests sont soigneusement traitées et analysées à l'aide de logiciels externes pour garantir leur précision et leur pertinence. Cette étape de traitement des données est cruciale pour interpréter les résultats et tirer des conclusions fiables sur les performances électrochimiques des matériaux étudiés. La **Figure II.4** illustre le montage expérimental utilisé pour ces mesures, mettant en évidence l'agencement des composants et la configuration de la cellule électrochimique.

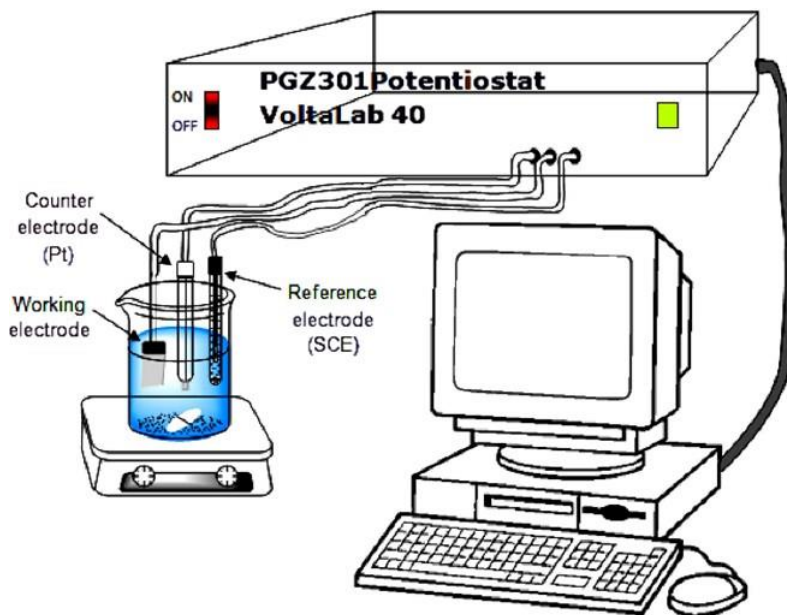


Figure II. 4 : Image d'un potentiostat pour les mesures électrochimiques.

Les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont :

II.2.1.1 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est définie par :

- **L'équation de Cottrell :** Pour un processus contrôlé par diffusion, le courant $i(t)$ est lié au temps t par l'équation de Cottrell :

$$i = n F C \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7})$$

Où n est le nombre d'électrons transférés, F est la constante de Faraday, C est la concentration molaire et D est le coefficient de diffusion.

- **Analyse des courbes courant-temps :** La forme et les caractéristiques des courbes courant-temps peuvent fournir des indications sur le mécanisme de réaction et les processus de transport.

a) Principales caractéristiques de la chronoampérométrie

Cette technique électrochimique est utilisée pour l'étude de la réponse en courant d'un système électrochimique à un changement progressif de potentiel. La chronoampérométrie est

largement utilisée : que se soit dans l'analyse de la cinétique des réactions, ou bien les processus de transport de masse ainsi que les mécanismes des réactions électrochimiques.

Le **tableau II.1** suivant résume les différentes étapes de fonctionnement de la chronoampérométrie.

Tableau II.1 : Les différentes étapes de fonctionnement de la chronoampérométrie.

Étape potentielle	Dans cette étape on applique un potentiel de valeur initiale sur l'électrode, puis on change cette valeur, en maintenant la nouvelle valeur durant un certain temps.
Mesure du courant	après le changement de potentiel, le courant est mesuré en fonction du temps. Il est élevé au début à cause des réactions rapides d'oxydation ou de réduction des espèces auprès de la surface de l'électrode, ainsi qu'à la charge qui résulte de la double couche électrique.
Décroissance du courant	Avec le temps, le courant se réduit lorsque, la concentration des espèces électro actives s'épuise auprès de la surface de l'électrode et que la diffusion devient le processus dominant.

b) Applications de la chronoampérométrie

Cette technique est appliquée pour aider à comprendre :

1. la cinétique d'une réaction, par la connaissance de : l'état initial et l'état final, les phases intermédiaires, le temps et la vitesse de la réaction.
2. L'analyse du transport de masse qui réalise la compréhension des effets de la diffusion.
3. Aide à développer les capteurs afin de détecter d'analytes spécifiques.

c) Avantages de la chronoamperométrie

Parmi les avantages de la chronoamperométrie:

1. C'est une méthode très simple et très facile à mettre en œuvre.
2. Fournit des informations directes sur la cinétique et les mécanismes des réactions électrochimiques.

3. Utile pour l'étude des phénomènes transitoires.

d) Limites de la méthode

1. L'interprétation des résultats peut être complexe si plusieurs processus se produisent simultanément.
2. Nécessite un contrôle précis des conditions expérimentales et des surfaces des électrodes.
3. La chronoampérométrie est un outil précieux en électrochimie, qui fournit des informations détaillées sur le comportement dynamique des systèmes électrochimiques.

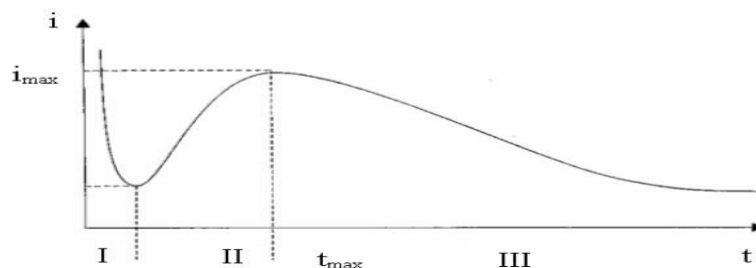


Figure II.5 : Courbe de la chronoampérométrie lors du dépôt.

- La partie **I**, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie **II**, le courant croît en parallèle avec la croissance des germes qui couvrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur I_{max} au moment t_{max} .
- La partie **III**, le courant est limité par la diffusion des espèces électroactives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

II.2.1.2 Chronopotentiométrie

C'est une technique électrochimique utilisée pour étudier les propriétés et les réactions des espèces électro actives, pour cela on impose, à un système électrochimique, un courant constant et on mesure l'évolution du potentiel avec le temps.

Cette technique est généralement utilisée pour le privilège de suivre : le déroulement des réactions électrochimiques qui se produisent à l'électrode de travail ainsi que la courbe de potentiel au fil du temps, ou chaque palier observé correspond à un processus électrochimique

distinct. En 1901, Sand a formulé la première hypothèse pour contrôler ces réactions, donnant une idée importante dans la compréhension de la chronopotentiométrie.

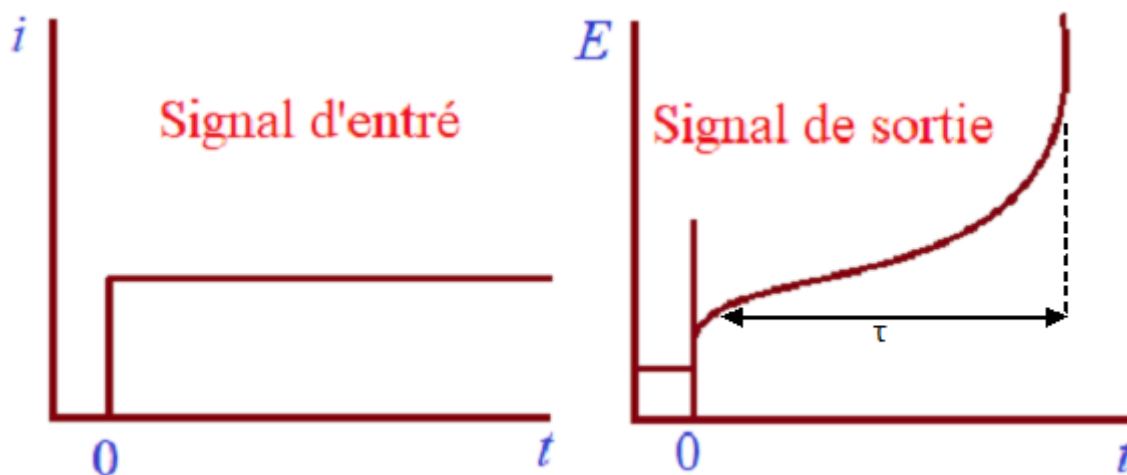


Figure II.6 : Courbe chronopotentiométrie présentant le signal d'entrée et de sortie.

La courbe temps-potentiel se caractérise par deux zones où le potentiel augmente rapidement, indiquant des changements significatifs dans les processus électrochimiques. Un aspect décisif de l'analyse est le temps de transition τ , qui signifie le temps essentiel pour la consommation de toute la concentration de l'espèce électro active auprès de la surface de l'électrode. Selon la loi de Sand, le temps de transition τ est fonction de la densité du courant appliquée.

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0,5 * \pi^{0,5} nFD^{0,5} \quad (\text{II.8})$$

Avec i : la densité de courant (A cm^{-2})

τ : le temps de transition (s)

À partir de cette relation, il est possible de déterminer la limitation de la réaction ce qui permet ensuite le calcul du coefficient de diffusion des espèces électro actives avec grande précision [2]. Les informations importantes que fournira cette analyse sur le mécanisme réactionnel ainsi que les propriétés de diffusion des ions ou molécules, contribuent ainsi à une meilleure compréhension et optimisation des systèmes électrochimiques.

II.2.1.3 Voltamétrie cyclique

Les méthodes voltamétriques examinent l'interaction entre le potentiel appliqué à une électrode et le courant généré au sein d'une cellule électrochimique. Le courant observé fournit des informations sur la vitesse et le mécanisme des réactions électrochimiques, qui permettent l'évaluation qualitative et quantitative des propriétés thermodynamiques et cinétiques, à condition qu'un modèle théorique soit disponible.

En voltamétrie cyclique (CV), le potentiel varie de manière linéaire avec un rythme constant, fréquemment vers des potentiels plus négatifs, ensuite dans le sens inverse, offrant ainsi une vue complète des processus électrochimiques dans les deux directions [3].

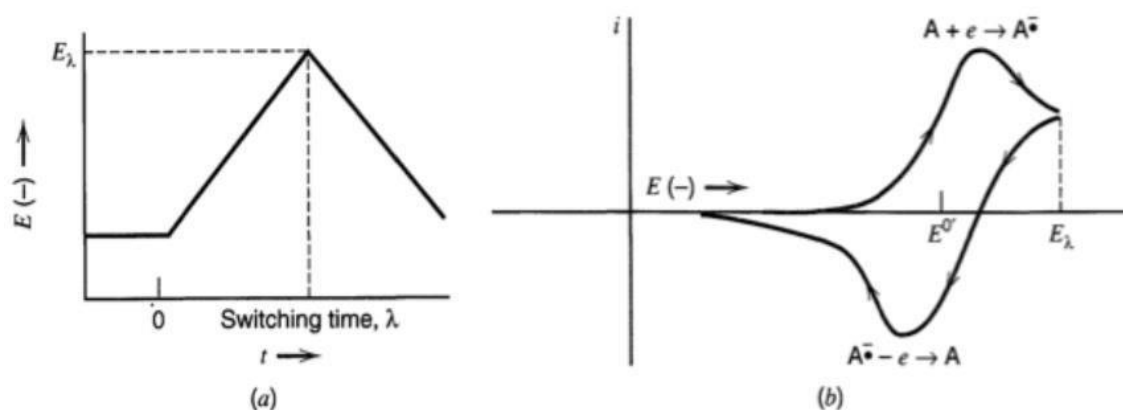


Figure II.7 : Voltammétrie cyclique - Illustration des profils de potentiel et de courant (a) Forme du potentiel d'électrode imposé au cours de l'expérience (b) Forme du voltammogramme résultant montrant la réponse en courant

La vitesse de balayage joue un rôle clé en régulant le régime cinétique des réactions, qu'elles soient réversibles, quasi-réversibles ou irréversibles. En ajustant cette vitesse, il est possible d'examiner les réactions sous différents régimes et de mieux comprendre leurs mécanismes [4]. La voltammétrie cyclique, en raison de sa flexibilité, est applicable à une large gamme d'électrodes et d'électrolytes.

De la courbe i - E , qui inclue les hauteurs des pics de courant cathodique et anodique ainsi que leur ratio et les potentiels E_{pc} et E_{pa} où ces pics apparaissent, et la différence :

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{II.9})$$

Pour le cas d'une réaction réversible de type :



Ces valeurs sont directement liées aux paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions électrochimiques à travers des équations spécifiques. Les paramètres D_O , D_R , γ_O , et γ_R correspondent respectivement aux coefficients de diffusion et aux coefficients d'activité des espèces oxydées (O) et réduites (R). Ces paramètres permettent de caractériser la dynamique de transport des espèces dans la solution et l'efficacité des réactions électrochimiques, influençant ainsi la cinétique et l'équilibre des processus électrochimiques.

[5] :

$$\bullet \quad i_{pc} = 0,446 \left(\frac{F}{RT} \right)^{3/2} n^{3/2} A D_{O1/2} C^*_O v^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

$$\bullet \quad \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1 \quad (\text{II.12})$$

$$\bullet \quad E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \approx \frac{28,5}{n} \text{ mV à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Dont } E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}$$

$$\bullet \quad \Delta E_p \approx 2,3 \frac{RT}{nF} \approx \frac{59}{n} \text{ mV à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{II.14})$$

n : désigné le nombre d'électrons mis en jeu

D_O : coefficient de diffusion

F : constante de Faraday,

v : vitesse de balayage,

R : constante des gaz,

A : est la surface de l'électrode

T : température,

C_O est la concentration de l'espèce oxydée

Il est possible de quantifier les espèces en fonction des paramètres expérimentaux du système étudié en se basant sur le courant de pic (équation 13-14) qui est proportionnel à la concentration des espèces électro actives.

Les voltammogrammes donnent des informations sur la concentration et la hauteur des pics ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques étudiés. D'autres méthodes sont également utilisées pour identifier les espèces oxydées ou réduites, tels que : l'analyse thermique différentielle, l'ajustement de la vitesse de balayage, ainsi que les diagrammes de Pourbaix.

II.2.1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

Parmi les techniques utilisées dans l'étude des propriétés des matériaux est : la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), cette technique puissante permet la détermination des propriétés électrochimiques ainsi que celles des interfaces électrodes-électrolytes. Elle permet d'analyser les apports appropriés des différentes transformations électrochimiques et physiques (tels que : la capacité, la résistance, et les phénomènes de diffusion), afin de connaître le comportement global d'un système électrochimique.

Cette méthode impose l'application d'un potentiel alternatif et faible à l'entrée à l'aide d'une électrode de référence (RE) et une contre-électrode (CE) branchées à un potentiostat. Entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (WE) est mesuré le courant de sorti, permettant le calcul d'impédance (résistance en courant alternatif [6]).

Dans cette configuration, l'électrode de travail peut être représentée par divers composants, comme un boîtier aérosol métallique ou un récipient métallique. Le potentiostat contrôle et mesure précisément les signaux appliqués et les réponses du système, facilitant une analyse détaillée des propriétés électrochimiques du matériau.

La mesure du courant de sortie est effectuée à différentes fréquences souvent entre 100 mHz et 100 KHz, à condition que l'électrolyte ait une conductivité minimale.

Pour quantifier la réponse du revêtement, le modèle utilisé est celui de : RLC (résistance, inductance, capacité). L'évaluation de la qualité du revêtement, se base sur l'évolution des valeurs de la résistance et de la capacité en fonction du temps. Afin de caractériser la stabilité du revêtement en contact prolongé avec l'électrolyte [7], plusieurs mesures sont effectuées à des intervalles réguliers pendant un mois.

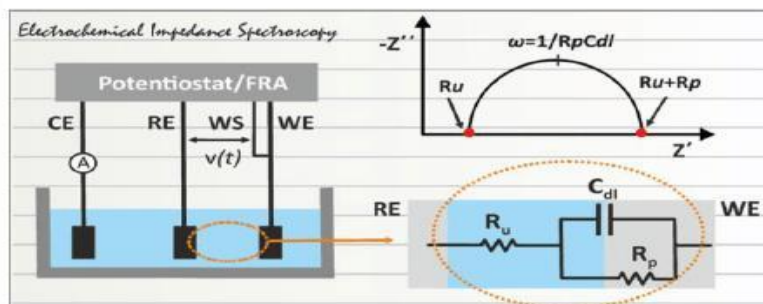


Figure II.8 : Le modèle physique de spectroscopie d'impédance électrochimique utilisé pour analyser les revêtements [7].

L'impédance est une grandeur complexe qui se compose d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. En étudiant la réponse en courant ou en potentiel à différentes fréquences, il est possible de décomposer et d'identifier les contributions individuelles de divers processus électrochimiques et physiques. Cela inclut les résistances, les capacités, et les phénomènes de diffusion présents dans le système.

Les étapes du processus de Mesure et d'analyse sont présentées dans le **tableau II.2** suivant:

Tableau II.2 : Processus de mesure et d'analyse électrochimique – étapes principales

Préparation du Système	Le système électrochimique, incluant les électrodes de référence, de contre-électrode, et de travail, est configuré et immergé dans l'électrolyte approprié.
Application du Signal	Un signal sinusoïdal de faible amplitude est appliqué à une gamme de fréquences sélectionnée.
Mesure de la Réponse	La réponse en courant ou en potentiel est mesurée à chaque fréquence.
Calcul de l'Impédance	Les données mesurées sont utilisées pour calculer l'impédance complexe du système.
Analyse des Données	Les résultats sont fréquemment montrés sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode, ils permettent de reconnaître les différents éléments électrochimiques et leur comportement à diverses fréquences.

Cette technique sert à caractériser les propriétés des matériaux électrochimiques, juger la performance des batteries et celle des supercondensateurs, poursuivre et analyser les processus de corrosion, aussi d'améliorer les capteurs électrochimiques. Cette technique a une grande capacité à fournir des informations détaillées sur les mécanismes réactionnels et les propriétés des matériaux en fait un outil précieux pour la recherche et le développement dans divers domaines scientifiques et industriels [8].

II.2.2 Caractérisation Spectroscopique

La technique photoélectrochimique repose sur la mesure et l'analyse du photocourant pour caractériser divers matériaux ou systèmes. Son principe fondamental implique l'utilisation de lumière monochromatique pour illuminer la couche à analyser. La détection du photocourant se fait par une méthode de détection synchrone, communément appelée technique de blocage, permettant d'extraire efficacement le signal désiré. Le photocourant est défini comme la différence entre le courant mesuré lorsqu'il y a illumination et celui mesuré en absence de lumière. Cette différence permet de déterminer des propriétés importantes du matériau étudié, telles que la réactivité électrochimique sous illumination, l'efficacité de conversion photoélectrique, et d'autres caractéristiques pertinentes pour des applications dans les domaines de l'énergie solaire, des capteurs photoélectrochimiques et des dispositifs optoélectroniques [9].

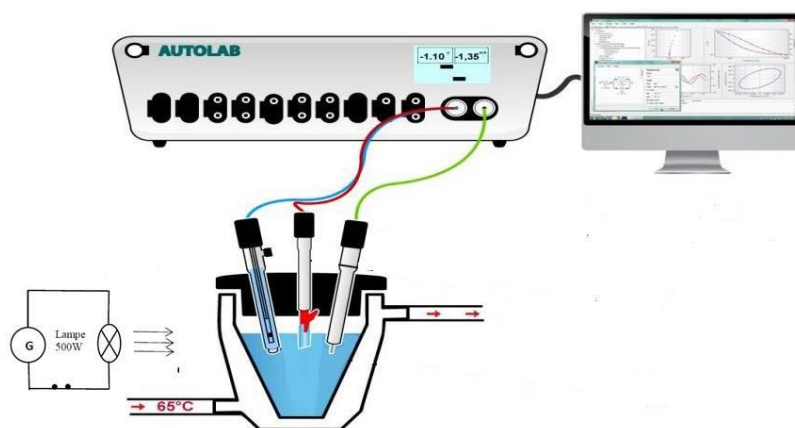


Figure II. 9 : Schéma du montage expérimental
Pour les analyses photoélectrochimiques.

II. 2.2.1 Spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible connue sous l'abréviation (UV-Vis) est une méthode d'analyse qualitative et quantitative à la fois. Son principe de base repose sur l'absorption de l'énergie électromagnétique par les molécules lors de transitions électroniques vers des niveaux d'énergie plus élevés. Dans la région de l'ultraviolet, les longueurs d'onde sont exprimées en nanomètres (nm), généralement entre 200 et 380 nm [10]. L'absorption est mesurée en nombres d'ondes (cm^{-1}). La région proche de l'ultraviolet est transparente à l'atmosphère et permet l'utilisation de matériel optique en quartz pour les mesures (**figure II.10**).

Lorsque les électrons de valence absorbent de l'énergie, ils passent à un état excité. Les spectres d'absorption des molécules organiques se situent principalement dans les domaines visibles et ultraviolets. Un spectrophotomètre compare l'énergie transmise à l'énergie incidente pour chaque longueur d'onde. Les états excités sont généralement de courte durée, et l'énergie absorbée peut être convertie en énergie thermique ou réémise par fluorescence ou phosphorescence. La quantité d'énergie absorbée pendant l'excitation est déterminée par la fréquence du rayonnement incident, selon la relation :

$$E = h\nu \quad (\text{II.15})$$

Cette relation est une formule fondamentale en physique qui relie l'énergie d'un photon à sa fréquence, sachant que :

- E : l'énergie du photon
- h : la constante de Planck, qui vaut approximativement 6.626×10^{-34} (J·s)
- ν : la fréquence du rayonnement électromagnétique

Cette équation signifie que l'énergie d'un photon est directement proportionnelle à la fréquence de la lumière. En d'autres termes, plus la fréquence de la lumière est élevée, plus l'énergie du photon est grande.



Figure II.10 : Spectrophotomètre UV-VIS utilisé pour analyser les films préparés.

La longueur d'onde nécessaire pour provoquer une transition est inversement proportionnelle à l'énergie mise en jeu, selon l'équation :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.16})$$

Une lumière de longueur d'onde plus courte transporte donc plus d'énergie qu'une lumière de longueur d'onde plus longue. Dans la région ultraviolette, où les longueurs d'onde sont courtes, il faut plus d'énergie pour induire des transitions électroniques, contrairement à la région visible. Cette relation est utilisée en spectroscopie UV-Vis pour analyser la structure et la concentration des molécules, et dans la conception de dispositifs optoélectroniques tels que les lasers et les détecteurs de lumière.

L'intensité d'une bande spectrale est souvent quantifiée par le coefficient d'extinction molaire ε , selon la loi de Beer-Lambert [11]. Cette loi, exprimée par :

$$A = \varepsilon C l \quad (\text{II.17})$$

Où :

- A est l'absorbance (sans unité),
- ε est le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
- C'est la concentration de la solution (en $\text{mol} \cdot L^{-1}$),
- l est la longueur du trajet de la lumière à travers la solution (en cm).

Cette formule, présente la relation entre la lumière, la longueur du trajet et l'absorbance, elle permet la caractérisation des molécules et l'identification des concentrations de chaque substance en solution, notamment pour des concentrations élevées, avec des solutions non-homogènes, et lorsque la lumière utilisée est poly chromatique.

II.2.3 Caractérisation Structurale « Diffraction des Rayons X (DRX) »

La diffraction des rayons X est un outil robuste et polyvalent servant à la détermination des structures cristallines, par l'identification rapide des phases contenues dans la maille du matériau, sa maille élémentaire et ses paramètres cristallins, elle peut même aller plus loin par le calcul des paramètres cristallins et l'identification des positions atomiques et des distances interatomiques. Elle démontre des informations très utiles et significatives liées à la structure cristalline, comme l'orientation préférentielle des cristaux, la taille des grains ainsi que le pourcentage de cristallinité et la quantification des phases, c'est une méthode non destructive, rapide et précise, vu sa efficacité, elle intervient dans tous les domaines de la recherche, y compris la médecine, la science des matériaux, la physique, la géologie, la chimie et l'ingénierie, ce qui prouve sa puissance, sa grande polyvalence et son importance industrielle [12].

Les échantillons cristallins sont construits à partir de motifs (atomes, ions ou molécules) qui se répètent dans les trois directions de l'espace, après exposition aux rayons x de ces derniers, les pics les plus intenses du diffractomètre obtenu sont comparés à des pics référentiels dans la base de donnée ce qui permet l'identification des phases du matériau étudié.

Cette technique est très utile pour quantifier des matériaux cristallins inconnus dans divers domaines tels que la géologie, la science des matériaux, la pharmacologie, les sciences de l'environnement, l'ingénierie générale et la biologie.

Par conséquent, il est possible d'irradier un matériau polycristallin avec un faisceau de rayons X afin de déterminer sa structure cristallographique. Dans certains plans atomiques cristallins, les rayons X monochromatiques sont partiellement réfléchis (**Figure II.11**).

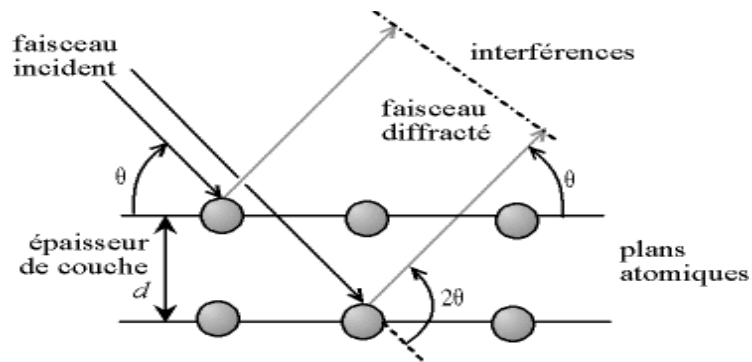


Figure II.11 : Principe d'établissement de la loi de Bragg.

Les rayons x ne seront diffractés que si:

- La matière est cristalline, ce qui signifie que l'organisation des motifs dans la matière est régulière et périodique.
- et que la loi de BRAGG suivante soit vérifiée.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.18})$$

Avec :

n : l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de l'anticathode

d : distance interréticulaire (distance entre les plans atomiques du cristal)

θ : angle d'incidence des rayons X.

Le diffractogramme obtenu (**figure II.12**), nous donne des informations sur l'angle θ , ce qui permet en appliquant la loi de BRAGG, d'aboutir à la distance interréticulaire d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{II.19})$$

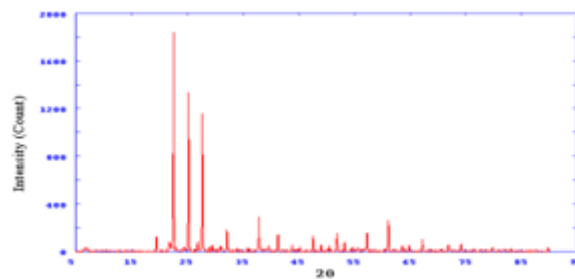


Figure II.12 : Exemple de spectre de diffraction des rayons x (TiP_2O_7).

Ainsi, en utilisant des logiciels spéciaux qui facilitent les calculs nous obtenons des informations sur la structure cristalline du matériau, le groupe spatial, la disposition atomique, les phases spécifiques et d'autres propriétés structurales du cristal, ce qui est essentiel pour la recherche et les applications dans divers domaines scientifiques et industriels [13].

Cette méthode est essentielle pour distinguer les différentes formes d'un même composé cristallin, mais ne s'applique pas aux composés amorphes. Chaque phase cristalline produit des pics de diffraction caractéristiques dans des directions spécifiques, formant une signature distinctive.

Dans notre étude nous avons réalisé un enregistrement des rayons x des films de NiO sur une plage angulaire de 10° à 80° de 2θ , d'un pas de 0.02° par seconde, ce qui permet d'identifier avec précision la composition et la nature des phases cristallines présentes dans notre échantillon.

II.2.4 Caractérisation Morphologique

La caractérisation morphologique utilise le microscope pour visualiser des surfaces à haute résolution, révélant des détails microscopiques jusqu'à l'échelle nanométrique. Il permet quant à lui d'étudier des sections minces de matériaux à une échelle atomique, offrant des informations sur la structure interne et la composition chimique. Aussi il mesure les forces entre une sonde et la surface d'un échantillon, offrant une visualisation 3D des structures à l'échelle nanométrique et une cartographie des propriétés mécaniques. Cette analyse est cruciale dans les domaines scientifiques et industriels pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

II.2.4.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB/SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB) représente une avancée majeure dans l'observation détaillée des surfaces. Son principe fondamental repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons très fin, qui scanne la surface de l'échantillon pour produire des images à très haute résolution. Un faisceau d'électrons primaires anime les électrons de la couche externe, engendrant suivant la technique utilisée soit des signaux de rétrodiffusion ou bien des électrons secondaires, et parfois des rayons X. Cette méthode offre un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm, permettant de visualiser des détails extrêmement fins.

La MEB est une technique qui offre une perspective détaillée de la topographie à différentes échelles et donne des informations précieuses qui aident à comprendre le comportement des matériaux vis-à-vis le processus expérimentale utilisé. Elle est largement utilisée dans la recherche scientifique et industrielle pour l'analyse des matériaux, la caractérisation des nanostructures, l'étude des surfaces biologiques, et même l'inspection des matériaux en ingénierie [14]. En combinant la MEB avec les techniques de la microanalyse comme la spectrométrie d'électrons dispersés en énergie (EDS), elle permet la connaissance de la composition chimique des échantillons, ce qui fait d'elle un instrument indispensable.

En outre, la MEB joue un rôle essentiel dans le développement de nouveaux matériaux, où la visualisation précise des structures à l'échelle micro et nano est cruciale pour comprendre les propriétés et optimiser les performances. Elle contribue également à l'avancement des domaines tels que la nanotechnologie, la biologie cellulaire, et l'étude des matériaux pour les dispositifs électroniques et optiques. En résumé, la microscopie électronique à balayage représente une technologie indispensable pour explorer et comprendre la complexité des surfaces à une échelle microscopique avancée [15].



Figure II.13: Image d'un microscope électronique à balayage (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Les films NiO obtenu dans notre travail de recherche ont été caractérisés par un modèle d'équipement appelé « FESEM, JEOL » (**Figure II.13**).

II.2.4.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les changements de hauteur et les caractéristiques mécaniques des surfaces sont mesurés avec précision, en utilisant une technologie très avancée qui est l'AFM (microscopie à force atomique). Cette dernière fonctionne à l'aide des forces atomiques, elle utilise un cantilever équipé d'une pointe très fine à son extrémité (**Figure II.14**). Les interactions des forces atomiques entre l'échantillon et la pointe sont mesurées dès que cette dernière s'approche de la surface de l'échantillon (à une distance de quelques nanomètres). Ces interactions peuvent inclure les forces électrostatiques, les forces de Van der Waals, ou même des liaisons chimiques spécifiques dans certains cas [16].

Le contrôle du mouvement du cantilever est souvent réalisé par le système de balayage de haute précision, afin de cartographier la topographie de la surface avec une résolution sub-nanométrique. En plus de mesurer la rugosité de la surface, l'AFM peut également fournir des informations sur la conductivité électrique, la force magnétique locale et d'autres propriétés physiques à l'échelle nanométrique [17]. Cette capacité en fait un outil précieux dans divers domaines comme la nanotechnologie, la biophysique et les matériaux avancés.

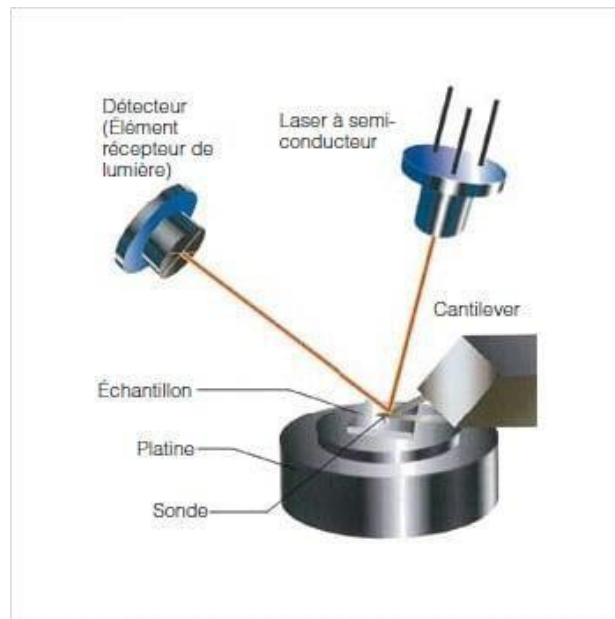


Figure II.14: Image d'un microscope à force atomique.

L'AFM est particulièrement utile pour étudier des échantillons sensibles ou délicats, tels que les matériaux biologiques ou les polymères, sans altérer leur structure. Il est également utilisé pour examiner des surfaces technologiques complexes, telles que celles des dispositifs microélectroniques et des matériaux en couches minces. En permettant une analyse en temps réel avec une grande sensibilité et une résolution élevée, l'AFM ouvre la voie à la technologie et au progrès des recherches scientifiques dans de nombreux domaines.

II.2.4.3 Microscopie Électronique en Transmission (MET)

La MET (microscopie électronique en transmission) est une technique de caractérisation qui offre la possibilité de voir l'intérieure d'une structure. En frappant des échantillons par un faisceau d'électrons, des images de hautes résolutions des structures internes de ces derniers sont obtenus. Le principe est basé sur l'accélération des électrons à des énergies élevées, ce qui leur permet de traverser l'échantillon, créant par cette interaction une image projetée sur un écran ou un détecteur. De ce fait la différence entre la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (MET), c'est que la première analyse la surface des échantillons, tandis que la deuxième examine les structures internes en deux dimensions. La MET nécessite des échantillons très fins et offre une résolution supérieure grâce à la courte longueur d'onde des électrons. Elle est utilisée pour l'étude des matériaux, la biologie, la chimie et la physique. Le volume d'interaction dans la MET est

beaucoup plus petit, permettant des détails fins invisibles avec d'autres techniques de microscopie.



Figure II.15: Microscope électronique à transmission du type Hitachi H-7000.

Le type de microscopie (MET) utilisé, dans nos études est celui de Hitachi H-7000 (**Figure II.15**), sa condition de fonctionnement est l'utilisation d'une tension d'accélération de 75 kV.

Références

- [1] L. Heerman et A. Tarallo, « Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 470, n° 1, p. 70-76, juill. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00221-1.
- [2] E. Daviddi, K. L. Gonos, A. W. Colburn, C. L. Bentley, et P. R. Unwin, « Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM) Chronopotentiometry: Development and Applications in Electroanalysis and Electrocatalysis », *Anal. Chem.*, vol. 91, n° 14, p. 9229-9237, juill. 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b02091.
- [3] L. D. Burke et O. J. Murphy, « Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of RuO₂ electrodes », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 96, n° 1, p. 19-27, févr. 1979, doi: 10.1016/S0022-0728(79)80299-5.
- [4] F. Harnisch et S. Freguia, « A Basic Tutorial on Cyclic Voltammetry for the Investigation of Electroactive Microbial Biofilms », *Chem. – Asian J.*, vol. 7, n° 3, p. 466-475, 2012, doi: 10.1002/asia.201100740.
- [5] J. Heinze, « Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. *New Analytical Methods (25)* », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 23, n° 11, p. 831-847, 1984, doi: 10.1002/anie.198408313.
- [6] H. S. Magar, R. Y. A. Hassan, et A. Mulchandani, « Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications », *Sensors*, vol. 21, n° 19, Art. n° 19, janv. 2021, doi: 10.3390/s21196578.
- [7] B. Pejčić et R. De Marco, « Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 28, p. 6217-6229, sept. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.025.
- [8] B.-Y. Chang et S.-M. Park, « Electrochemical Impedance Spectroscopy », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, n° Volume 3, 2010, p. 207-229, juill. 2010, doi: 10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
- [9] G. Hodes, I. D. J. Howell, et L. M. Peter, « Nanocrystalline Photoelectrochemical Cells: A New Concept In Photovoltaic Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 11, p. 3136, nov. 1992, doi: 10.1149/1.2069045.

- [10] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [11] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, et S. Huang, « Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides », *AIP Adv.*, vol. 2, n° 3, p. 032146, août 2012, doi: 10.1063/1.4747817.
- [12] M. Frentrup et al., « X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 43, p. 433002, sept. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa865e.
- [13] N. E. Widjonarko, « Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films », *Coatings*, vol. 6, n° 4, Art. n° 4, déc. 2016, doi: 10.3390/coatings6040054.
- [14] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, et D. Joy, « Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM) », in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou et Z. L. Wang, Éd., New York, NY: Springer, 2007, p. 1-40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [15] B. J. Inkson, « 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization », in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, et H.-G. Herrmann, Éd., Woodhead Publishing, 2016, p. 17-43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [16] Y. Seo et W. Jhe, « Atomic force microscopy and spectroscopy », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 71, n° 1, p. 016101, déc. 2007, doi: 10.1088/0034-4885/71/1/016101.
- [17] D. Johnson, D. L. Oatley-Radcliffe, et N. Hilal, « Chapter 7 - Atomic Force Microscopy (AFM) », in *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, et D. Oatley-Radcliffe, Éd., Elsevier, 2017, p. 115-144. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00007-3.
- [18] C. Y. Tang et Z. Yang, « Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM) », in *Membrane Characterization*, N. Hilal, A. F. Ismail, T. Matsuura, et D. Oatley-Radcliffe, Éd., Elsevier, 2017, p. 145-159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Parmi les semi-conducteurs les plus performants au monde est L'oxyde de nickel. Ce dernier peut être synthétisé par différentes techniques comme la sérigraphie, la synthèse hydrothermale et le procédé sol-gel. Ces méthodes ont montré des performances électrochimiques optimales et une bonne reproductibilité.

Dans ce cadre notre intérêt majoritaire dans cette étude était de rivaliser avec ces méthodes par la production de couches d'oxyde de nickel à l'échelle nanométrique et possédant une grande surface spécifique avec une stœchiométrie contrôlée et ceci par la méthode d'électrodéposition, dans cette méthode électrochimique de synthèse, la quantité, la qualité et la vitesse de dépôt sont contrôlés par la variation de un ou plusieurs paramètres de synthèse comme : le pH du bain , le courant et le temps de dépôt ,le potentiel et la température.

En jouant sur ces paramètres, des modifications de la structure peuvent parvenir et peuvent aussi affecter les caractéristiques physico-chimiques du dépôt. De plus, l'aspect de couches minces obtenues est influencé par les agents structurants qui peuvent être ajoutés ce qui peut améliorer la porosité des couches. Tous ces paramètres ainsi que le faible coût d'oxyde de nickel et ses nombreux avantages tels que : la vitesse de dépôt élevée, la bonne uniformité et le contrôle précis de l'épaisseur des films, nous ont motivés à mener cette étude.

Notre synthèse des couches de NiO a été réalisée en se basant sur les conditions de synthèse décrites dans la littérature et cela en utilisant des potentiels cathodiques et anodiques dans un bain aqueux.

Ce chapitre propose d'abord un rappel de la structure de l'oxyde de nickel (NiO), en mettant en lumière son importance dans le domaine photovoltaïque. Nous abordons cet aspect en nous appuyant sur un large éventail de publications, qui témoignent de l'intérêt croissant pour ce matériau dans diverses applications. Ensuite, nous détaillons les résultats obtenus lors des dépôts de NiO en milieu aqueux, ainsi que les caractérisations réalisées, notamment par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. Les couches d'oxyde de nickel ainsi obtenues sont exploitées pour élaborer des nanomatériaux de type p, afin d'évaluer leurs performances électrochimiques. Enfin, nous présenterons et discuterons les résultats relatifs aux performances de ces nanomatériaux.

III.2 Structure, importance et propriétés d'oxyde de nickel

III.2.1 Structure d'oxyde de nickel

'NiO' est un minéral rare connu sous le nom 'bunsenite', il est très facile à synthétisé en utilisant des composés contenant du nickel comme les oxydes et les hydroxydes de nickel (voir chapitre I). Il possède la même structure que NaCl, donc structure CFC (cubique à faces centrées), de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et un paramètre de maille 'a' égale à 0,417 nm [2,4] (Figure III. 1).

Où les ions d'oxygène occupent les sommets et les centres des faces, tandis que les ions de nickel occupent les centres des cubes et les milieux des arêtes.

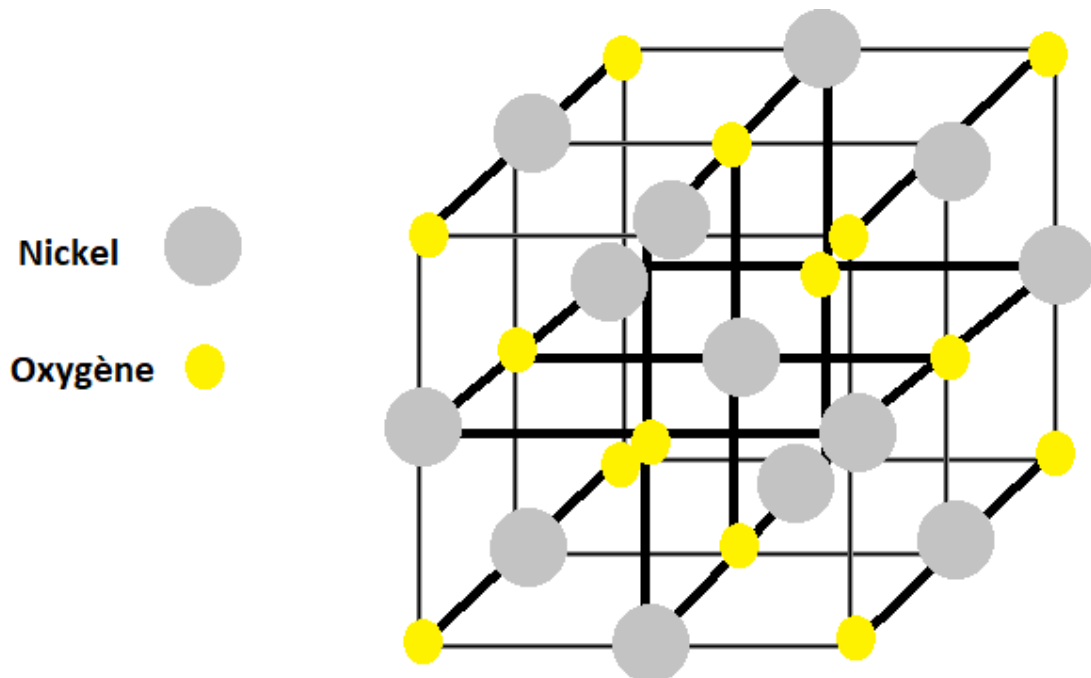


Figure III.1 : Structure d'oxyde de nickel.

L'oxyde de nickel est considéré comme l'un des composés les plus importants en raison de ses propriétés distinctes, de sa facilité d'obtention et de son faible coût, toutes ces caractéristiques l'on offert un large domaine d'application, ce qui est confirmé par les nombreuses études et publications effectuées chaque année.

III.2.2 Importance d'oxyde de nickel

Après la découverte des remarquables propriétés optiques et électriques de l'oxyde de nickel en 1959, ainsi que sa bonne stabilité thermique, il a suscité une intense activité de recherche [1]. Cet intérêt croissant est dû à sa capacité à offrir des performances supérieures dans divers dispositifs technologiques. Par exemple, ses excellentes caractéristiques en tant que semi-conducteur de type p le rendent particulièrement adapté pour les cellules solaires et autres applications photovoltaïques.

La **figure III.2** montre l'évolution exponentielle du nombre de publications liées à cet oxyde dans le domaine photovoltaïque, atteignant plus de 550 publications entre 2011 et 2016. Cette croissance rapide reflète l'engagement de la communauté scientifique à explorer et à exploiter infiniment cet oxyde. L'oxyde de nickel a également montré une grande efficacité dans le secteur photovoltaïque ainsi que dans les supercondensateurs, où ses propriétés électrochimiques favorisent le stockage et la libération rapide d'énergie[2].

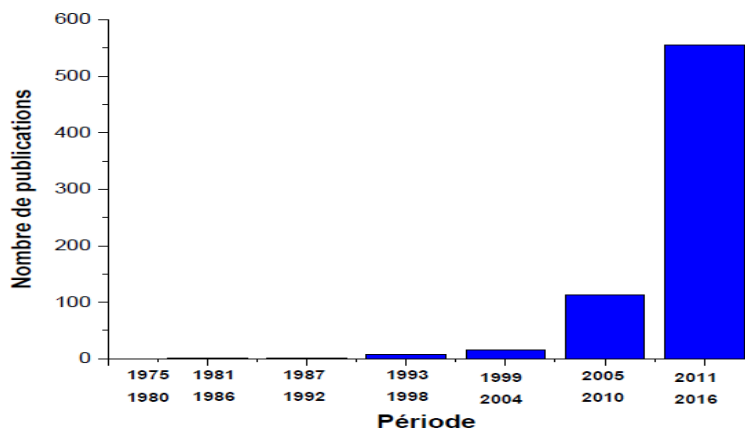


Figure III.2 : Illustration des recherches effectuées sur le site ' Web of Science' au cours de 6 ans sur l'oxyde de nickel solaire.

En outre, l'oxyde de nickel est appliqué dans des dispositifs électrochromes, où sa capacité à changer de couleur sous l'effet d'une tension électrique permet la fabrication de fenêtres intelligentes et de miroirs à luminosité variable. Son rôle dans la catalyse, en particulier pour les réactions d'oxydation, le rend précieux pour diverses applications industrielles et environnementales.

Le grand nombre de publications et de recherches réalisé sur cet oxyde montre son importance dans le progrès des technologies durables et avancées. Les recherches en cours continuent à explorer ses propriétés uniques et à développer des méthodes pour améliorer

encore ses performances et son efficacité dans diverses applications. Cela témoigne l'intérêt durable et la pertinence croissante d'oxyde de nickel dans les domaines de la science des matériaux et de l'ingénierie des dispositifs [3].

III.2.3 Propriétés d'oxyde de nickel

III.2.3.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales correspondantes à l'oxyde de nickel sont reportées dans le **tableau III.1**

Tableau I.1: Propriétés structurales de NiO [4-6].

Formule de l'oxyde	NiO
Origine	Bunsénite
Composition de la maille élémentaire	4 cations de nickel avec 4 anions d'oxygène
Structure	Cubique.CFC.
Paramètres linéaires et angulaires de la maille	$a=b=c$ et $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$.
Groupe spatial	Fm $\bar{3}$ m
Z	4
Le rayon ionique de (Ni ⁺²)	72.0 Pm.
Le rayon ionique de (O ⁻²)	140 Pm
Valeur du paramètre cristallin	$a = 4.177 \text{ \AA}$
Réseau	(Ni ⁺²) : cation, (O ⁻²) L'anion.

III.2.3.2 Propriétés électriques

Les études des propriétés électriques du semi-conducteur extrinsèque de type p (NiO) [7], ont montrées une variation de la conductivité entre $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 500K et $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 30K. Il est isolant sous sa forme stœchiométrique et possédant une forte résistivité à la température ambiante [8]. Dans le **tableau III.2** sont résumés des valeurs expérimentales de quelques propriétés électriques d'oxyde de nickel « NiO » :

Tableau III.2: Propriétés électriques de NiO [8-10].

Type de conductivité	P.
Conductivité électrique σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹	0,1 - 1.
Mobilité μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	0,1 - 1.
Coefficient de Hall (cm^3/C)	5 - 120.
Densités électroniques N (cm^3)	10^{18} - 10^{19} .
Energie de bande interdite E_g(eV)	3,6 – 4.
Constante diélectrique	11,9.

III.2.3.3 Propriétés optiques

L'oxyde de nickel est l'un des matériaux possédant un large gap entre : 3.6 et 4 eV, c'est un matériau caractérisé par sa transparence dans le domaine du visible, entre 40 et 80 % , cette caractéristique lui permet le classement parmi les oxydes transparents conducteurs (TCO), dont les propriétés optiques sont résumés dans le **tableau III.3 [11-14]**.

Tableau III.3 : Propriétés optiques de NiO

Indice de réfraction	2.33
Energie des photons	III eV

III.2.3.4 Propriétés physico-chimiques

Dans le **tableau III.4** nous avons regroupés quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel.

Tableau III.4 : Quelques propriétés physicochimiques d'oxyde de nickel [15,16].

Solubilité	Insoluble dans l'eau
	Soluble dans les acides et dans l'ammoniaque
Masse molaire	74,69 g/mol.
Température de fusion	1955-2090 (°C).
Densité	6,6 - 7,45.
Enthalpie de formation ΔH à 298k	-240 KJ/mole d'atome.
Entropie S°	38.00 (KJ-1.mol-1).
Température d'ébullition	>2000 (°C).
Masse atomique moyen	27.35 (g).

III.3 Etude du film NiO

III.3.1 Etude du film NiO/ITO

Dans le but d'avoir des résultats précis et reproductibles, l'étude du film a été réalisée, en variant plusieurs paramètres qui peuvent influencer la cinétique de la réaction comme la température de la solution, la concentration du précurseur de nickel qui garantit la disponibilité des ions métalliques à déposer, le potentiel de la borne négative du balayage, déterminant l'étendue du domaine potentiel exploré et les réactions électrochimiques induites, sans oublier le nombre de cycles de voltampérométrie, ce paramètre qui permet le suivi des évolutions des propriétés électrochimiques ainsi que la stabilité du dépôt en fonction des répétitions. Ces ajustements garantissent une analyse approfondie du comportement du système et une optimisation des meilleures conditions de dépôt.

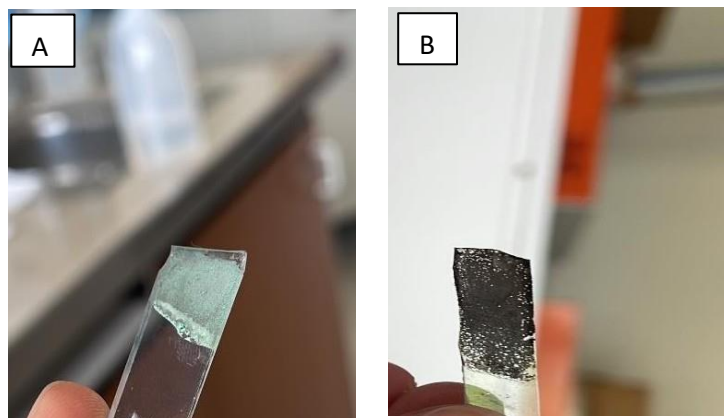


Figure III.3 Des couches d'oxydes déposés sur ITO :
a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ b) NiO

III.3.2 Caractérisation électrochimique du film NiO/ITO

III.3.2.1. Effet de précurseur de nickel

Dans cette partie, nous voulons savoir l'influence du précurseur par la méthode voltampérométrie cyclique, en utilisant deux solutions :

la première contient les nitrates de potassium KNO_3 de concentration : 0,2M et la deuxième les nitrates de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de concentration : 0,1M. Nous prélevons la même concentration pour les deux solutions en appliquant la voltampérométrie cyclique sur une surface de l'électrode ITO égale à : $1 \times 1 \text{ cm}^2$, dans un intervalle de potentiel de -1,5 à 0,6 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s et à différentes températures : 20, 40, 60 et 80 °C (**figure III. 4**).

La figure montre la présence de deux vagues de réduction : la première vague résulte de la réduction des nitrates et la seconde résulte de la réduction du Ni^{2+} en nickel métallique Ni. Il est également noté que le courant de réduction augmente avec la température dans un bain de nitrate de nickel, avec une augmentation marquée à 80°C par rapport aux températures inférieures.

En présence de nickel, la réduction des nitrates commence à des potentiels de plus en plus faibles à condition que la température augmente. Les potentiels initiaux de réduction sont observés à -0,90V/ECS à 20°C, -0,85V/ECS à 40°C, -0,80V/ECS à 60°C et -0,75V/ECS à 80°C. Cette tendance montre que l'augmentation de la température facilite la réduction des nitrates en déplaçant le potentiel de réduction vers des valeurs moins négatives. De plus, à un potentiel de -1,1V/ECS, qui correspond à la deuxième vague de réduction, des traces noires

apparaissent sur le substrat d'oxyde d'indium-étain (ITO) à des températures de 60°C et 80°C. Ces traces sont vraisemblablement dues à la formation de nickel métallique noir, résultant de la réduction du nickel (II).

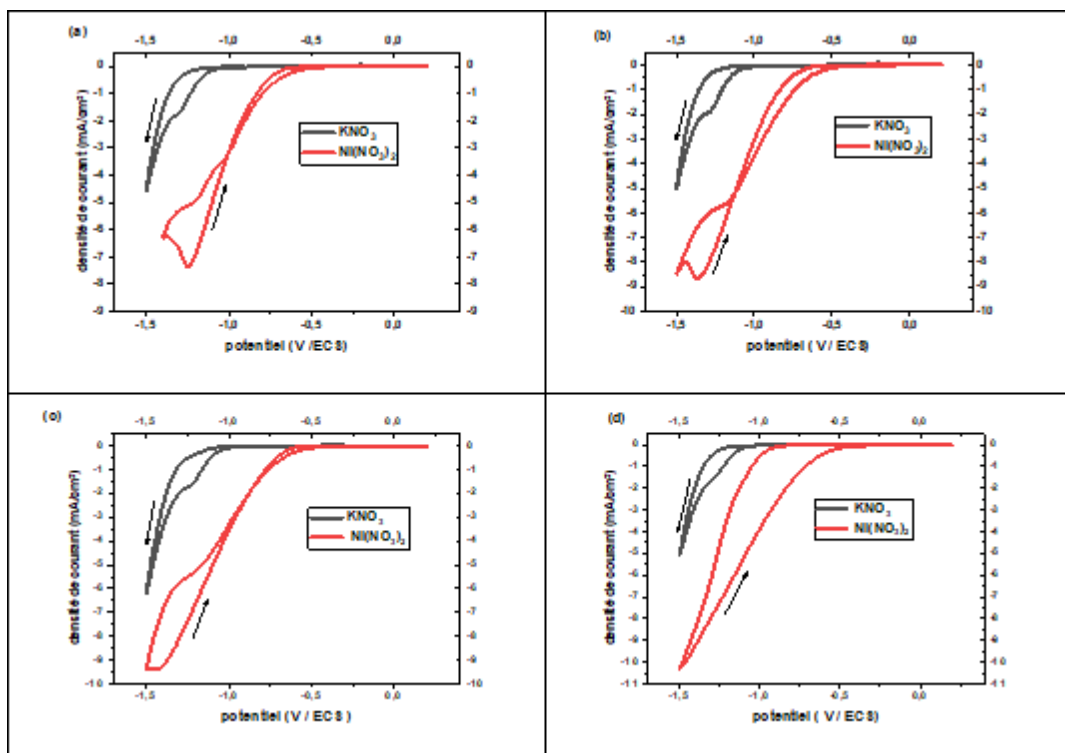


Figure III.4 : Effet de la température sur la courbe voltampérométrie cyclique du système en absence et en présence de nickel à différentes Températures (a) 20°C, (b) 40°C, (c) 60°C et (d) 80°C ($v_b=10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Cette observation suggère une conversion significative du nickel (II) en nickel métallique à des températures plus élevées, indiquant une plus grande efficacité de la réduction à ces conditions. L'apparition des dépôts noirs pourrait également être un indicateur de la précipitation du nickel métallique, influençant ainsi les propriétés électrochimiques et physiques du substrat. Ces résultats soulignent l'importance de la température dans les processus électrochimiques et ses effets sur le comportement des matériaux et des réactions en solution.

À 80°C, le courant de réduction observé indique que cette température est optimale pour le dépôt de l'hydroxyde de nickel. Une température élevée devrait également améliorer la

crystallinité du dépôt. Pour éviter le dépôt de nickel métallique, il est crucial de choisir un potentiel de dépôt supérieur à $-1,1\text{V/ECS}$.

III.3.2.2 Effet de la concentration en nitrates à 80°C

Dans cette partie, nous étudions l'effet de la concentration en nitrate sur l'électrodéposition, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à deux concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($0,05\text{M}$ et $0,1\text{M}$) et de KNO_3 ($0,1\text{M}$ et $0,2\text{M}$). La **Figure III.5** présente les résultats de ces comparaisons. Les variations de concentration en nitrate influencent le potentiel de réduction, le courant, et l'efficacité du dépôt, permettant ainsi d'optimiser les conditions pour obtenir les propriétés désirées du matériau déposé.

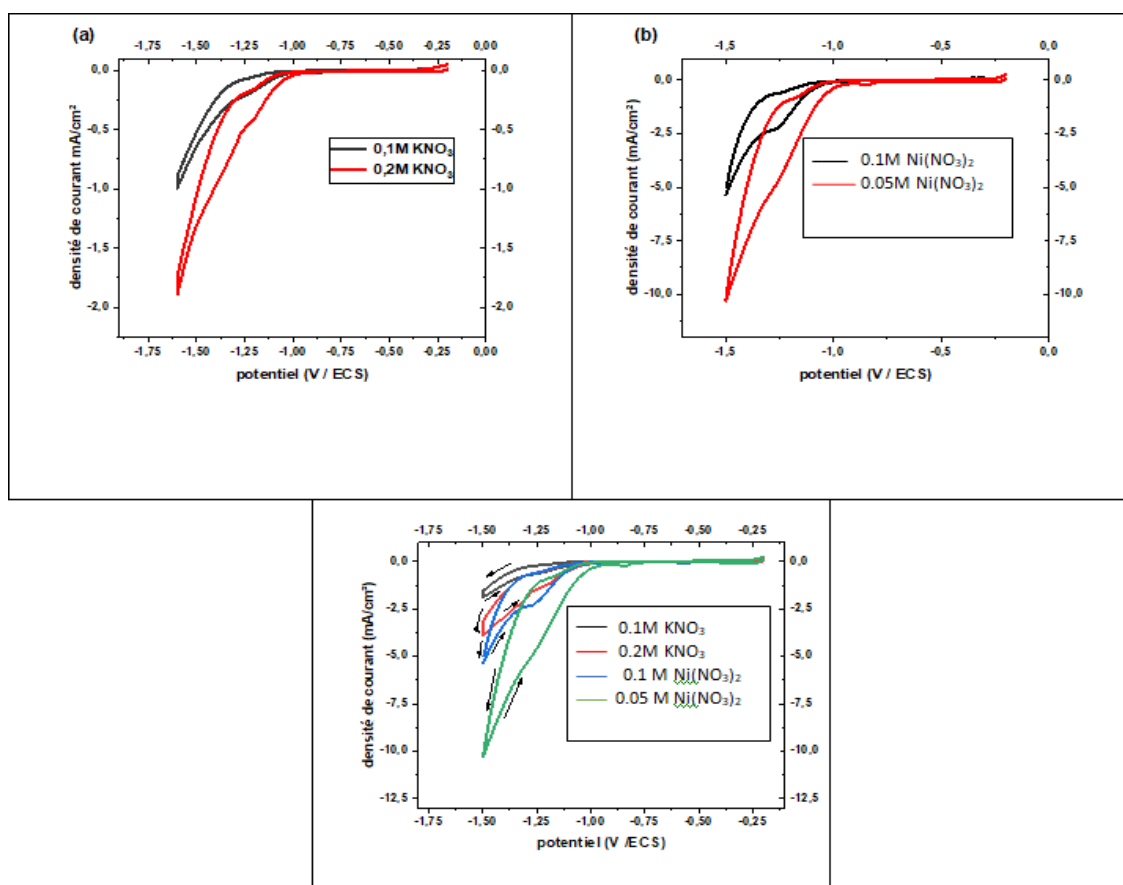


Figure III.5 : Courbes de CV à température de 80°C du système KNO_3/eau ($0,1\text{M}$ et $0,2\text{M}$) et du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{eau}$ ($0,05\text{M}$ et $0,1\text{M}$) ($v_b=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les courbes obtenues indiquent que le courant de dépôt augmente proportionnellement à la concentration en nitrates des précurseurs. Ainsi, en réduisant la concentration de nitrate de nickel de moitié, le courant de dépôt est également diminué de moitié. Cela se traduit par un dépôt théorique d'environ la moitié de la quantité d'hydroxyde de nickel comparé à une concentration plus élevée. En outre, le potentiel de réduction des nitrates devient plus cathodique, passant de $-0,75\text{V/ECS}$ à une concentration de $0,2\text{M}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à $-0,85\text{V/ECS}$ à une concentration de $0,1\text{M}$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Pour les expériences, une concentration de $0,1\text{M}$ de nitrate de nickel a été choisie.

Cette relation linéaire souligne l'importance de la concentration des précurseurs dans le contrôle de la quantité de matériau déposé. Une concentration plus faible entraîne une diminution de l'efficacité de dépôt, influençant ainsi la masse et la structure du dépôt final. Ces résultats démontrent que l'ajustement précis de la concentration en nitrates est un paramètre important pour contrôler les propriétés du matériau déposé, comme l'épaisseur et la composition.

III.3.2.3 Effet du nombre de cycles

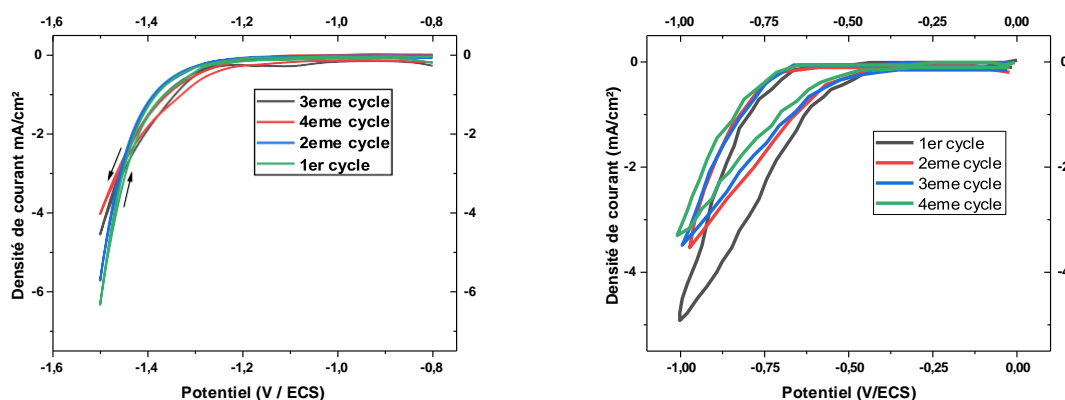


Figure III.6: Courbes de CV à 80°C du système (a) KNO_3 et (b) du système $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ après 4 cycles. ($v_b=10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

La courbe de réduction des nitrates reste constante après quatre cycles dans la plage de potentiel $[-1,5 ; 1\text{V/ECS}]$ en l'absence de nickel. La limite inférieure de balayage a été fixée à -1V/ECS en présence de nickel pour éviter la formation de nickel métallique. Dès le deuxième cycle, on observe une diminution du courant dans la plage de potentiel $[-1 ; 1\text{V/ECS}]$ pendant la réduction. Cela signifie que l'électrode devient progressivement moins efficace pour la

réduction des nitrates à chaque cycle. Cette perte d'électroactivité peut être attribuée au dépôt de matière sur l'électrode, ce qui altère sa surface active au fil des balayages successifs. L'accumulation de dépôts pourrait ainsi inhiber la réaction de réduction, entraînant une diminution de la performance de l'électrode.

Au deuxième cycle du système KNO_3 , un comportement quasi-réversible a été observé autour de 0,6V/SCE, correspondant au couple rédox Ni(II)/Ni(III). Cependant, cette quasi-réversibilité disparaît au 3ème et 4ème cycle. La vague d'oxydation de Ni(II) à Ni(III) devient plus prononcée et se décale légèrement vers un potentiel d'oxydation plus élevé, tandis que le pic de réduction de Ni(III) en Ni(II) reste presque constant en amplitude et en position. La charge augmente progressivement avec le nombre de cycles dans la zone positive. Après le pic de réduction, une vague est observée, attribuée à la réaction d'évolution de l'oxygène (OER). Ces observations indiquent qu'une couche de Ni(II) est bien déposée même avec une limite de balayage à -1V. Les pics rédox bien définis du couple Ni(II)/Ni(III) confirment la présence de ce dépôt, ce qui justifie le choix d'un dépôt à -1V/ECS.

III.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Dans les environnements aquatiques, lorsque les couches de NiO sont soumises à une électrodéposition cathodique, elles présentent une structure hautement poreuse comprenant des nanoparticules interconnectées. Cependant, après calcination à 450°C pendant 30 minutes, les couches deviennent plus densément emballées par rapport à celles calcinées à 300°C durant une heure (**Figure III.7**).

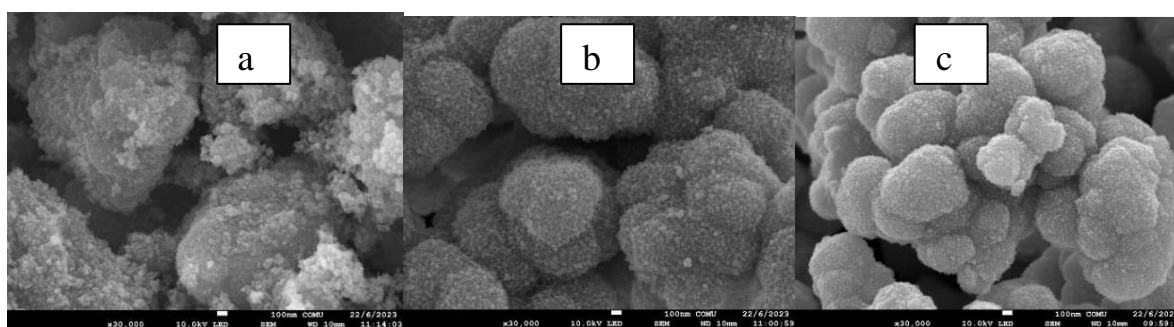


Figure III.7 : des images MEB a différentes température (a) sans recuit (b) après traitement thermique à 300°C (c) après traitement thermique à 450°C.

A partir des observations de la **figure III.8**, pour le cas de la couche calcinée à 450°C présente des fissures dans la coupe NiO qui a été électrodéposée cathodiquement dans un milieu aqueux après revêtement thermique. En conséquence, la couche manque d'uniformité et pose

des difficultés pour établir un contact efficace avec son substrat. Les fissures qui permettent un contact direct entre l'électrolyte et l'ITO dans les cellules aggravent encore davantage ce problème, entraînant une détérioration importante des performances en raison de processus de recombinaison des porteurs de charges.

III.3.4 Microscopie électronique à Transmission (MET)

Des tests de la couche électrodéposée cathodiquement à $-1V/ECS$ ont été réalisés à l'université de Canakkale (COMU) à l'aide de la microscopie électronique de transmission (TEM). L'analyse a été effectuée après une pause de 4 secondes dans un milieu aqueux pour observer les changements immédiats de la structure. Ensuite, l'échantillon a été recuit à $450^{\circ}C$ pendant 30 minutes pour étudier les modifications structurelles post-traitement thermique. Ces observations ont permis de comprendre la microstructure de la couche électrodéposée ainsi que les effets du recuit sur ses propriétés. L'utilisation de la TEM a été essentielle pour visualiser en détail les transformations survenues à l'échelle nanométrique, fournissant des informations précieuses sur la cristallinité et la morphologie de la couche après les différents traitements.

Les résultats des examens sont présentés à la **figure III.8**, la couche de NiO a été préparée par électrodépôt cathodique dans un milieu aqueux, puis recuite à $450^{\circ}C$ pendant 30 minutes.

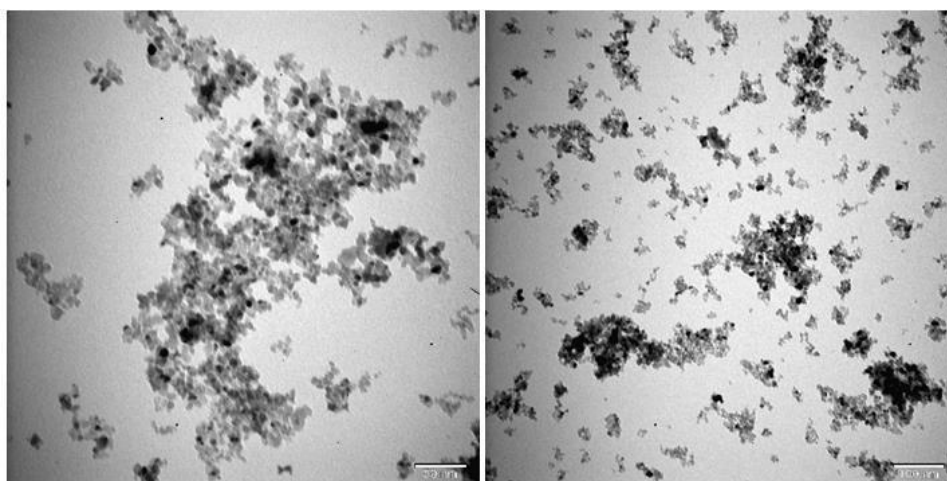


Figure III.8 : Des images (MET) et la diffraction d'électrons révèlent les détails structurels et la cristallinité de la couche de NiO.

Les examens réalisés ont révélé des grains de petite taille, d'environ 3 nm de largeur, avec des variations de contraste indiquant des régions plus ou moins sombres. Ces variations suggèrent des différences dans la densité ou la composition locale. Le cliché de diffraction d'électrons montre la présence de particules de NiO sous forme de taches brillantes, indiquant une certaine cristallinité, bien que faible. L'absence de motifs de diffraction caractéristiques de phases distinctes confirme que le matériau est essentiellement constitué de NiO, sans traces de nickel métallique ou d'autres composés. La couche de NiO a été préparée par électrodépôt cathodique en milieu aqueux, suivie d'un recuit à 450°C pendant 30 minutes. Ce processus a entraîné la formation d'une structure faiblement cristalline, avec des zones sombres dans les clichés MET probablement dues à l'agglomération de grains de NiO non stœchiométriques. Ces observations suggèrent une microstructure hétérogène, où des variations dans la composition chimique ou la structure locale pourraient influencer les propriétés électriques et optiques du matériau.

III.3.5 Mesures optiques

Initialement, la couche présente une teinte verte avant de subir le processus de recuit. Après le recuit, la couleur de la couche change pour devenir brune. Ce changement de couleur est associé à une diminution de la transparence de la couche, un phénomène qui peut être observé à travers une légère fluctuation de la transparence sur toute la gamme des longueurs d'onde du spectre visible. Cette variation peut être attribuée à des modifications dans la structure microcristalline ou à l'interaction des composants chimiques de la couche avec l'environnement au cours du processus de recuit.

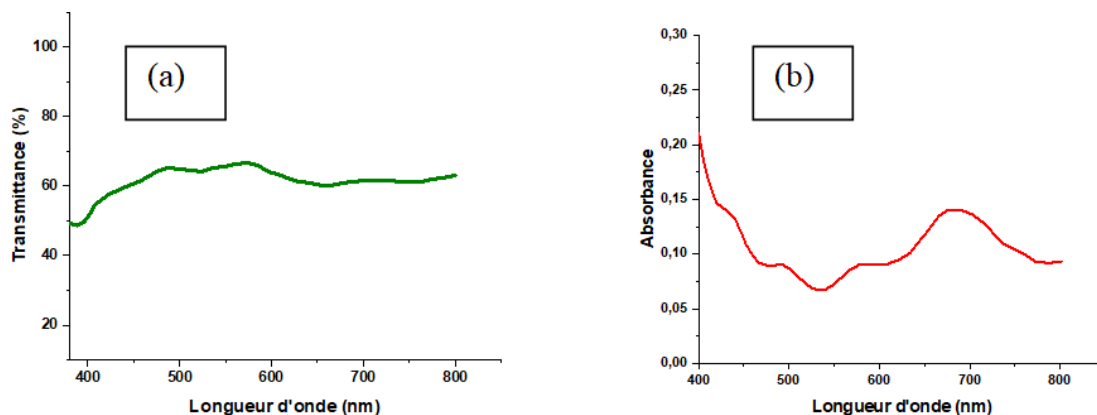


Figure III.9 : (a) la courbe de transmittance de la couche NiO déposée cathodiquement en milieu aqueux après recuit (b) Courbe de l'absorbance de la couche NiO après recuit.

Les courbes de transmittance (**Figure III.9-a**) indiquent que les dépôts étaient relativement transparents avant le recuit. Cette transparence est significative car elle permet de mieux comprendre les propriétés optiques initiales du matériau.

Afin de déterminer la bande interdite (gap) du composé déposé, nous avons tracé la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (**Figure III.10**). Cette méthode, couramment utilisée dans les études de matériaux semi-conducteurs, permet de révéler la valeur de l'énergie de la bande interdite en identifiant le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies ($h\nu$). Ce point critique nous informe sur les propriétés électroniques du matériau, telles que sa capacité à absorber la lumière et à conduire des électrons.

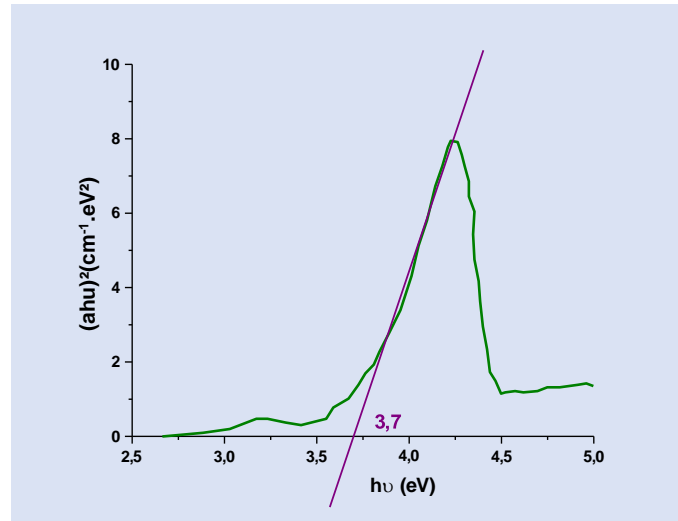


Figure III.10 : Détermination géométrique de l'énergie de bande interdite de la couche NiO $(\alpha h\nu)^2$

L'absorbance se calcule par la formule suivante **III.1** :

$$a = \log_{10} \left(\frac{100}{R(\%) + T(\%)} \right) \quad \text{III.1}$$

R(%) : la réflectance totale

T(%) : la transmittance totale de la couche.

Dans la région des ultraviolets, la courbe d'absorption montre un pic d'absorption marqué, indiquant une forte absorption des photons à ces longueurs d'onde. Un autre phénomène notable est la présence d'une bande d'absorption autour de 680 nm, correspondant au champ rouge du spectre visible. Cette caractéristique est souvent associée à des transitions électroniques spécifiques dans le matériau. De plus, dans le domaine visible, des franges d'interférence sont observées, ce qui peut être attribué à la variation de l'épaisseur de la couche ou à des effets de couche mince.

La teinte brune de la couche est due à son absorption de l'ensemble du spectre visible. Cette absorption large entraîne une diminution de la réflexion et une dominance des tons bruns, ce qui est souvent le signe d'une absorption étendue des photons de différentes énergies.

Pour évaluer la bande interdite (gap) du composé déposé, nous avons tracé la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Cette approche permet d'extraire l'énergie de la bande interdite en identifiant le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des énergies. Ce paramètre est important pour comprendre les propriétés électroniques et optiques du matériau, telles que son comportement en tant que semi-conducteur et son potentiel d'application dans des dispositifs optoélectroniques.

En effet nous avons la **relation III.2** :

$$\alpha h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad \text{III.2}$$

Avec : $h\nu = \frac{1240}{\lambda}$

Const : est une constante

$n=2$ pour une transition directe et $n=0,5$ pour une transition indirecte. La transition dans NiO est directe.

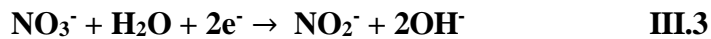
La **Figure III.12** indique que l'énergie de bande interdite du dépôt est d'environ 3,7 eV.

La valeur est cohérente avec les valeurs de NiO présentées dans les publications[**21**], [**22**].

III.4 Etude du film NiO/SS acier inoxydable

L'électrodéposition d'oxyde de nickel sur des substrats en acier inoxydable a été réalisée en utilisant des solutions aqueuses de nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à différentes concentrations : N1 (0,5M), N2 (1M) et N3 (1,5M). Les substrats subissent d'abord une préparation de surface par polissage au papier émeri jusqu'à une finition rigoureuse puis un nettoyage dans un bain ultrasonique d'acétone, ensuite dans une solution de HNO_3 , et enfin dans de l'eau désionisée pendant 10 min.

Dans un bain, nous ajoutons du KOH (1M) à chacune des solutions aqueuses de nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ pour maintenir le pH au-dessus de 7,5. L'acier inoxydable de dimension 1 cm x 2 cm a été utilisé comme électrode de travail, le fil de platine comme électrode auxiliaire et l'électrode Ag/AgCl comme électrode de référence. Un potentiel de 1V est élevé pendant 20 min afin d'obtenir des couches homogènes et bien adhérentes d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel est obtenue par la réduction électrochimique d'une solution aqueuse de nitrate de nickel. La réduction des nitrates entraîne l'électro-génération d'ions hydroxydes selon l'équation **III.3** suivante :



$$E^0 = 0,01\text{V}$$

Les ions hydroxydes provoquent une forte augmentation du pH à proximité de la surface de l'électrode, accompagnée d'une précipitation d'hydroxyde de nickel, c'est-à-dire



Ces dernières couches nécessitent un traitement thermique de recuit à 300°C pendant 2 heures pour assurer la décomposition de l'hydroxyde et obtenir la couche d'oxyde de nickel homogène et bien adhérente au NiO.

III.4.1 Etude par voltamétrie cyclique

Le **tableau III.5** présente la capacité spécifique de N1, N2 et N3 à différentes vitesses de balayage dans du KOH 1M.

Tableau III.5 : Capacité spécifique de N1, N2 et N3 à différentes vitesses De balayage dans du KOH 1M.

Scan Rate (mV/s)	Specific Capacitance (F/g)		
/	<i>N1: 0.5M</i>	N2: 1M	N3: 1.5M
5	397.2	412.5	514.4
10	329.4	356.0	334.6
20	262.6	291.8	268.2
50	200.0	210.4	205.9
100	164.7	165.9	170.6

La figure suivante (**figure III.11**) présente des images Voltammogrammes (a,b et c) de l'oxyde de nickel à différentes vitesses de balayage dans l'électrolyte KOH 1M, et l'image (D) des capacités spécifiques des échantillons à différentes vitesses de balayage.

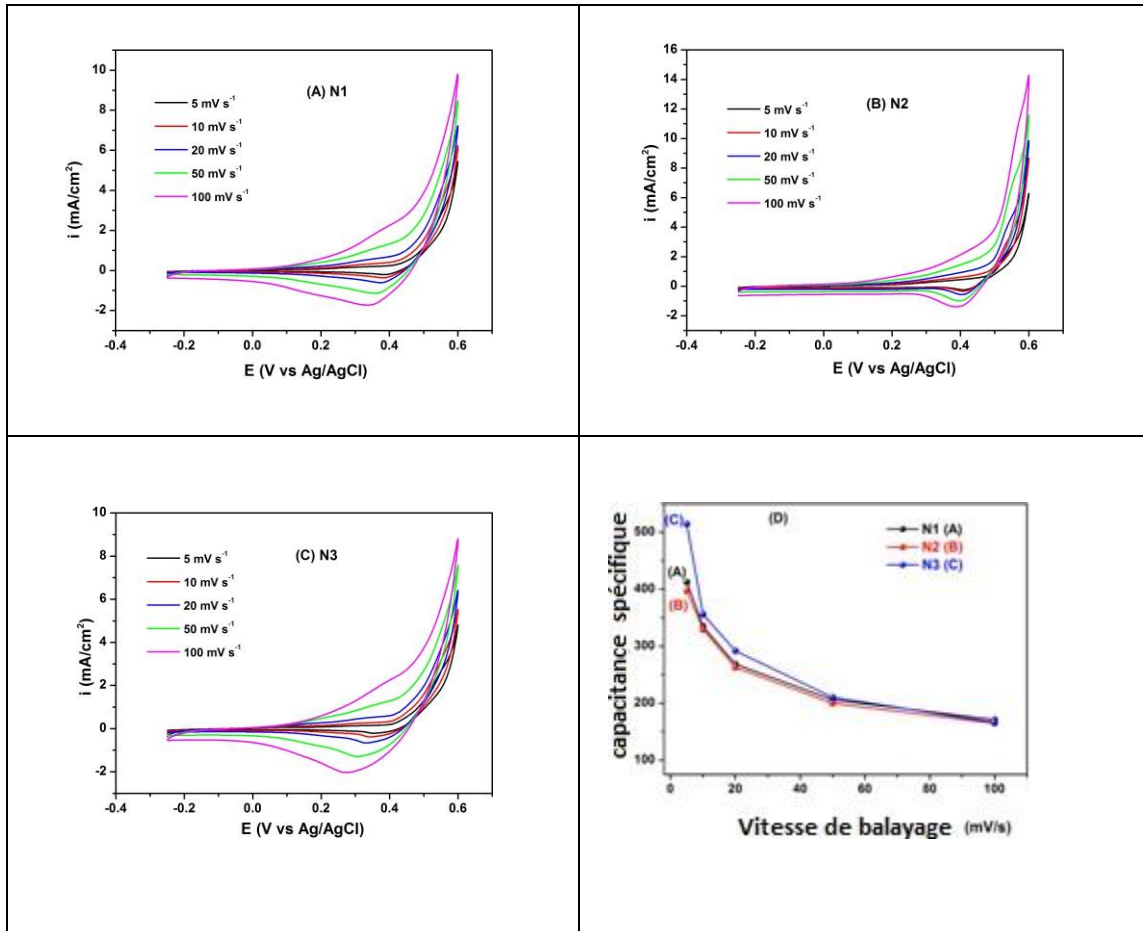


Figure. III.11 : Images Voltammogrammes(A, B et C) de l'oxyde de nickel à différentes vitesses de balayage et (D) capacités spécifiques des échantillons à différentes vitesses de balayage.

L'équation (III.5) suivante est utilisée pour calculer la capacité spécifique :

$$SC = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2 (E_1 - E_2) mv} \quad (III.5)$$

Où m est le poids du matériau placé sur l'électrode de travail, SC désigne la capacité spécifique, $E_2 - E_1$ indique la fenêtre de potentiel, $\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$ désigne la charge voltampérométrique acquise par intégration de la courbe CV, et v représente la vitesse de balayage.

Les courbes CV des trois films de NiO générés à trois concentrations distinctes de 0,5M, 1M et 1,5M sont présentées dans la **figure III.14 (a)**. Ces trois échantillons ont été collectés à différentes vitesses de balayage dans une gamme de potentiel de -0,2 à 0,6 V/S dans un électrolyte aqueux KOH 1 M. L'échantillon N3 améliore les performances capacitives avec 514 F/g et convient mieux à la diffusivité des ions de l'électrolyte dans les fractures. Les

caractéristiques pseudocapacitives, qui sont principalement contrôlées par des processus redox faradiques, sont indiquées par une paire de pics cathodiques et anodiques dans les courbes CV.

Les graphiques montrent quelques pics d'oxydoréduction notables qui ont été formés par les réactions faradiques du NiO. Le mécanisme qui se produit pendant le test est généralement compris comme étant la réaction suivante [23] :



Chaque graphique montre un transport d'électrons pratiquement réversible, ce qui prouve que le mécanisme d'oxydoréduction est la base principale de la capacité rapportée [24]. En outre, l'échantillon N3 présente l'aire intégrale la plus élevée des boucles CV, tandis que l'échantillon N1 présente l'aire intégrale la plus faible.

III.4.2 Etude de la charge-décharge du dépôt

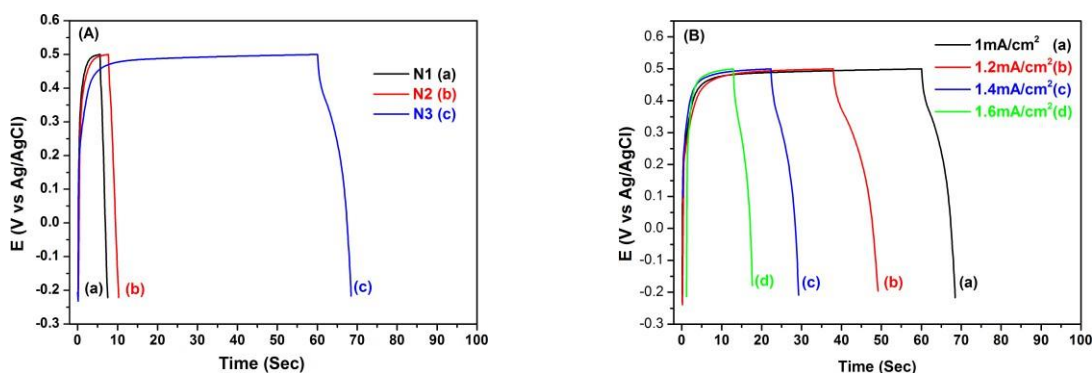


Figure III.12. (A) Courbes de charge-décharge des nanoparticules NiO/SS avec différentes concentrations à 1 mA/cm². (B) Courbes de charge-décharge de l'échantillon N3 avec différentes densités de courant 1, 1,2, 1,4 et 1,6 mA/cm².

La courbe de décharge de l'échantillon N3 est présentée à la **figure III.12 (B)** pour différentes densités de courant (1,6 ; 1,4 ; 1,2 et 1 mA/cm²) dans la plage de potentiel de -0,2 à 0,45 V. Les échantillons ont été prélevés à différentes concentrations dans un électrolyte KOH 1 M.

$$\text{SC} = \text{I} \cdot \text{t} / (\text{V} \cdot \text{m}) \quad (\text{III.7})$$

Où I est le courant de décharge, t est le temps de décharge, V est la chute de potentiel pendant la décharge, et m est la masse de l'oxyde de nickel, la relation (13) est utilisée pour calculer la

capacité spécifique [30]. Il est évident que le film d'oxyde de nickel produit à 1,5M a la capacité spécifique la plus élevée, ce qui est cohérent avec les résultats du test CV. Avec l'augmentation ou la diminution de la concentration, il y a une nette réduction de la capacité spécifique. Cela s'explique :

Le revêtement des nanoparticules avec un réseau lâche permet aux électrolytes de pénétrer dans toute la matrice d'oxyde de l'électrode d'oxyde de nickel produite en nitrate 1,5M, augmentant ainsi la zone d'interface solide-liquide. Après la formation de la couche d'oxyde, une concentration continue à la concentration maximale peut conduire à une augmentation de la taille des grains, et donc à une augmentation de la surface spécifique et de l'interaction avec les processus chimiques de surface, indiquant une riche capacité [25].

En outre, les morphologies de surface des oxydes de nickel et les diagrammes XRD, présentés ultérieurement en témoignent. Ces données démontrent une augmentation considérable de l'agglomération et de la taille des particules à des concentrations extrêmement élevées.

III.4.3 Spectroscopie électronique d'impédance

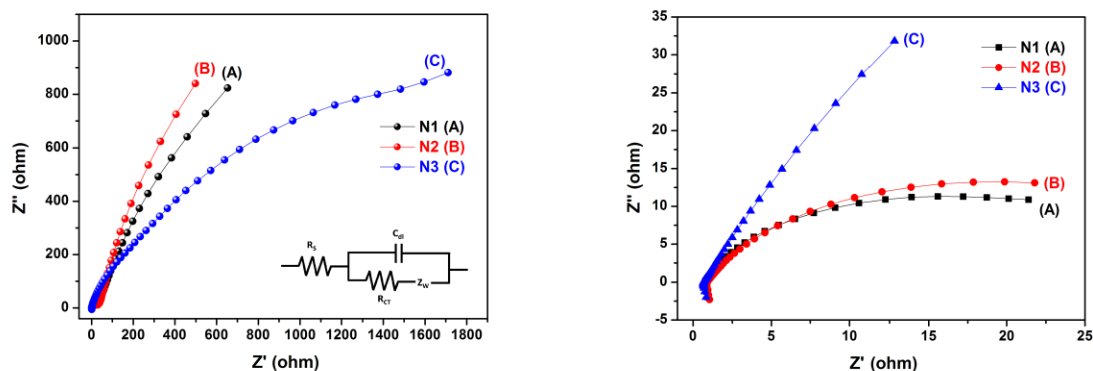


Figure III.13 : Diagrammes de Nyquist de N1 (A), N2 (B) et N3 (C) dans l'électrolyte 1 KOH.

L'analyse EIS est l'une des techniques essentielles pour examiner le comportement de base du matériau d'électrode pour les supercondensateurs. La **figure III.13** présente les spectres EIS de l'électrode à film d'oxyde de nickel pour les 3 échantillons.

La gamme de fréquences à un potentiel de polarisation de 0,45 V est comprise entre 10-1 Hz et 104 Hz. Les spectres peuvent être ajustés à l'aide du circuit équivalent comme indiqué dans l'encadré de la **figure III.13**. La résistance de la solution, la capacité de la double couche,

l'impédance de diffusion de Warburg, la résistance de transfert de charge et la pseudo-capacité de Faraday sont représentées respectivement par les lettres R_s , C_{dl} , Z_w , R_{ct} et CF .

Trois processus primaires qui se produisent successivement dans les plages de hautes, moyennes et basses fréquences peuvent dominer le comportement de l'impédance [26]. Les courbes à haute fréquence sont presque parfaitement parallèles à l'axe réel. Cela suggère que la résistance de contact du film de nanoparticules est très faible. La ligne à 45° indique que la diffusion des ions se fait principalement dans la structure poreuse de l'électrode dans la gamme des fréquences moyennes [27]. La partie imaginaire des courbes d'impédance s'approche clairement d'une ligne verticale aux basses fréquences, confirmant un comportement capacitif optimal de l'électrode à film d'oxyde de nickel à nanoparticules.

III.4.4 La stabilité cyclique de la capacitance

La stabilité électrochimique est un paramètre très important pour connaître le comportement faradique des supercondensateurs. La **figure III.14** montre la stabilité cyclique du film N3 à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} .

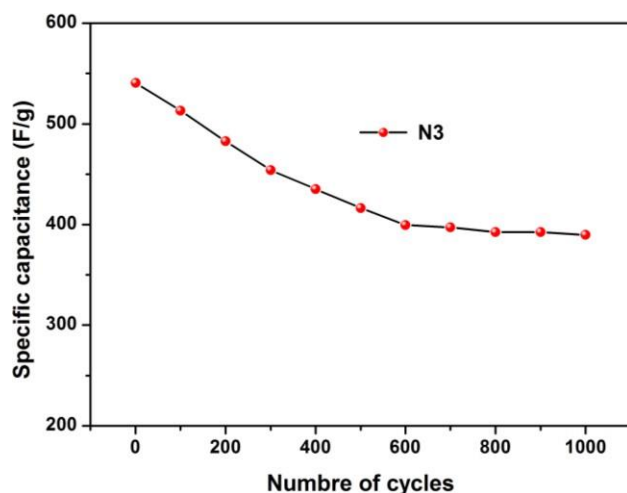


Figure III.14 : Analyse de la stabilité cyclique du N3 électrosynthétisé à une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} .

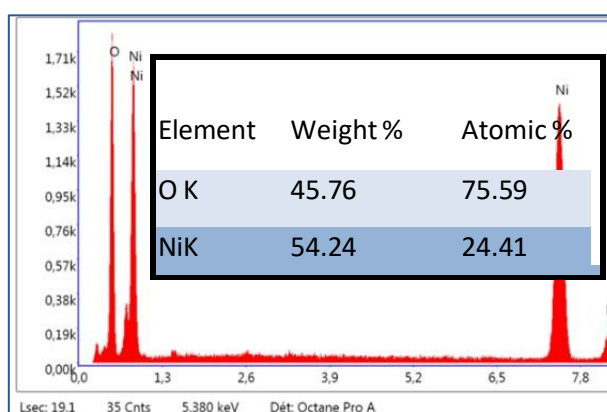
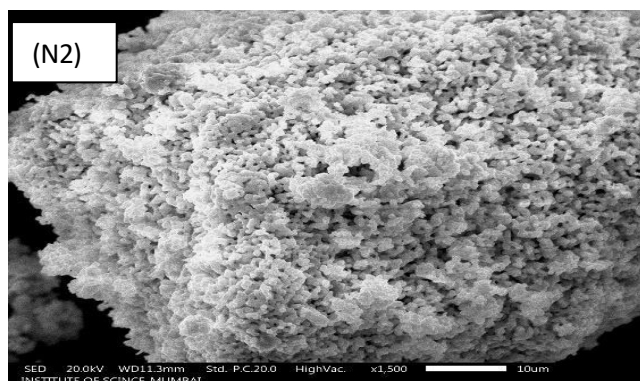
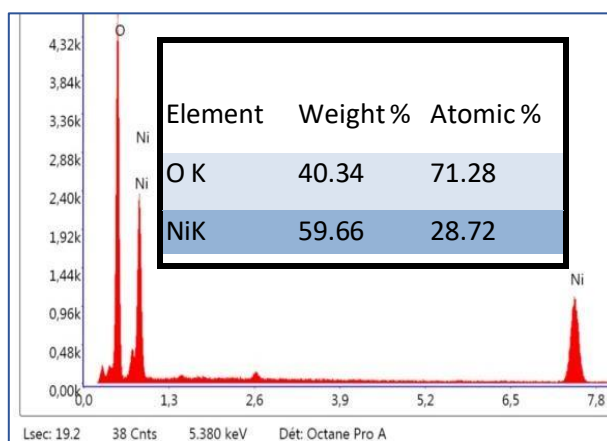
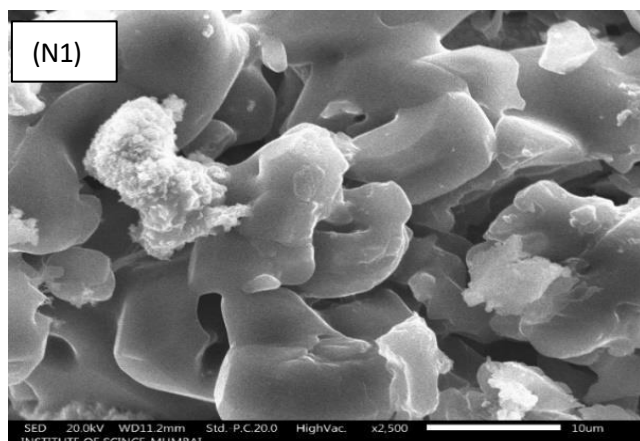
Dans cette courbe de stabilité, les nanoparticules de NiO ont été obtenues par la technique CV qui est répétée plusieurs fois dans un milieu KOH 1M et à une vitesse élevée de 100 mV/s . Après plusieurs répétitions, la capacité spécifique est mesurée. La figure montre la variation de la SC en fonction du nombre de cycles effectués. Une diminution de 540 F/g à 400 F/g suivie d'un plateau de stabilité. Il en résulte une perte de 26% de sa valeur initiale après 1000 cycles de répétition. Cette dernière perte est due à la dégradation du matériau balayé à grande

vitesse. Par conséquent, au-delà de 800 cycles l'électrode de NiO présente une stabilité électrochimique très importante.

III.5 Caractérisation physique

III.5.1 Caractérisation morphologique par MEB et EDX

L'étude morphologique de l'oxyde de nickel électrodéposé sur la surface de l'acier a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une sonde élémentaire (EDX) qui permet l'analyse chimique semi-quantitative (**figure III.15**). La figure montre des images MEB d'un non-matériau d'oxyde de nickel multidimensionnel, présentant une forme sphérique avec une distribution de taille uniforme des nanoparticules de NiO sur la surface de l'acier, qui fournit une surface spécifique élevée, ce qui est important pour l'application dans les supercondensateurs. La taille moyenne des grains des nanoparticules de NiO est d'environ 100 nm. En outre, l'analyse EDX a fourni l'analyse élémentaire et la cartographie des nanoparticules présentes sur la tôle d'acier.



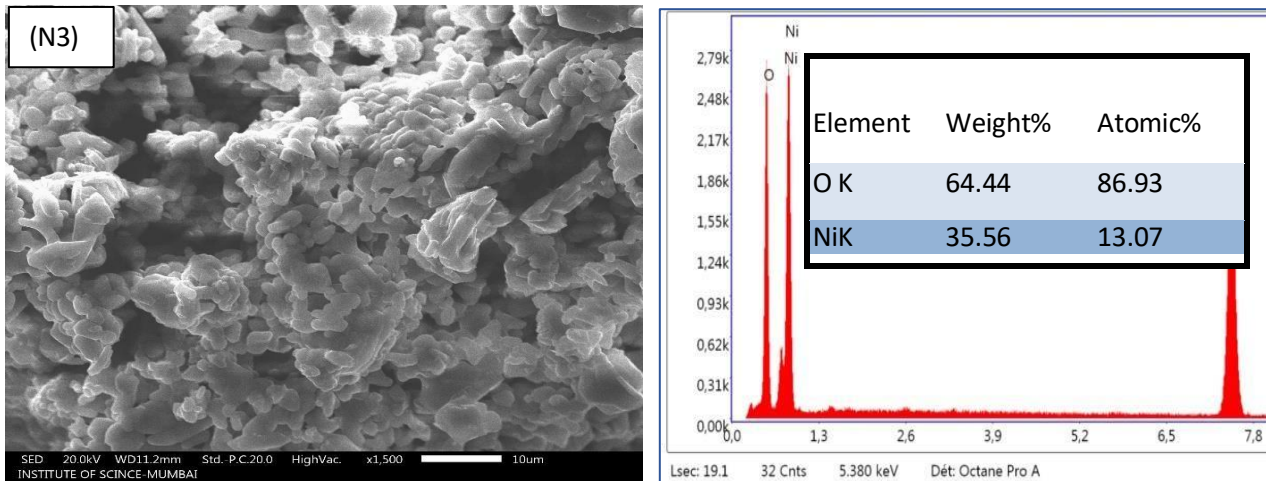


Figure III.15. Les images MEB et les analyses EDX des échantillons N1, N2 et N3.

D'après ces résultats, seuls des atomes de nickel et d'oxygène sont présents à la surface. L'observation attentive des images MEB des différentes concentrations des échantillons d'oxyde de nickel N1, N2 et N3 à plusieurs grossissements montre une variation de la structure morphologique en fonction de la variation de la concentration du précurseur.

Dans un premier temps, et pour les faibles concentrations, de petites paillettes de particules de NiO se sont formées aléatoirement pour l'échantillon N1 avec une taille n'excédant pas 0,11µm. Ceci confirme que le taux de croissance des particules est très faible. En revanche, pour l'échantillon N2, on constate que le taux de croissance augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration et atteint 0,21µm.

Ensuite, pour l'échantillon N3, avec l'augmentation de la concentration, les petits flocons fusionnent avec les flocons tubulaires en augmentant la largeur des flocons, donnant une forme sphérique aux particules de taille ~0,30 µm qui présente la majeure partie de l'image. Ainsi, la présence des petites paillettes et des paillettes tubulaires est dispersée mais en quantité négligeable par rapport à la forme sphérique.

La surface fissurée présente des pores dans les flocons sphériques interconnectés avec la présence d'autres formes présentant une grande surface active de matériaux NiO [33]. Une grande surface avec trop de pores de nanoparticules permet d'augmenter la capacité spécifique des matériaux.

La **figure III.15** présente les images MEB et les spectres EDX des 3 échantillons en poids et en pourcentage atomique, d'après les spectres on remarque que les pics présents correspondent uniquement soit au nickel « Ni », soit à l'oxygène « O ». Également l'augmentation de la concentration influe sur l'intensité des pics de Ni et de O (l'intensité du pic augmente avec l'augmentation du concentration). dans l'échantillon N1 le taux d'oxygène est beaucoup plus élevé que le nickel avec une différence d'environ 30%. Pour l'échantillon N2, avec l'augmentation de la molarité, la teneur en nickel augmente de façon similaire, et la différence diminue jusqu'à ~20%. Enfin, dans l'échantillon N3 avec une molarité élevée, la différence diminue jusqu'à 10 % en poids. Ici, l'analyse EDX indique que la composition principale de la surface est le nickel et l'oxygène. En outre, le taux de croissance des nanomatériaux d'oxyde de nickel sur le substrat en acier inoxydable 304 est dû à la molarité de la solution.

III.5.2 Caractérisation FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)

La **figure III.16** montre un spectre FTIR de nanoparticules NiO et Ni(OH)₂ synthétisées sur la feuille SS.

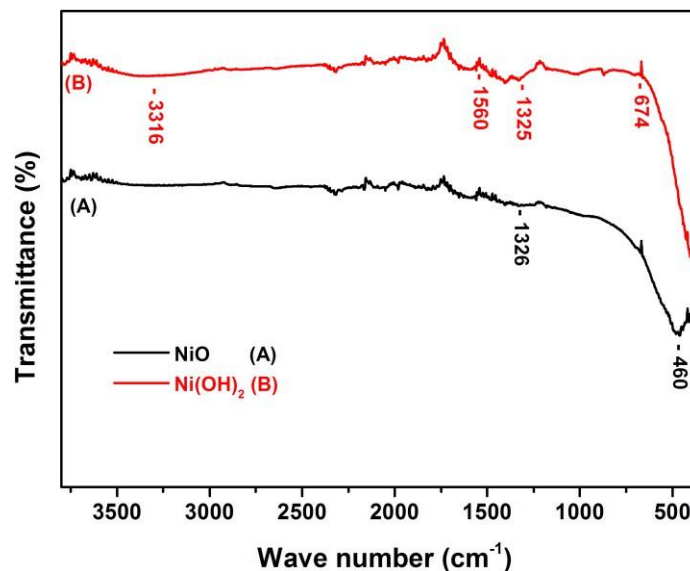


Figure III.16. Spectre FTIR de NiO (A) et Ni(OH)₂ (B)

Il est évident que les vibrations d'allongement et de déformation du groupe hydroxyde – OH apparaissent autour de 3300 et 1560 cm^{-1} .

Une bande forte et aiguë est observée à 1325 cm^{-1} qui correspond à l'anion carbonate et est due à l'absorption du gaz CO_2 atmosphérique.

De plus, la bande observée à 674 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupe Ni-O-H [28].

Pour le spectre NiO, il n'y a aucune trace des modes de vibration -OH et une bande claire et tranchante est observée à 460 cm^{-1} , ce qui indique la présence du lien Ni-O. Ce résultat confirme que les nanoparticules Ni(OH)_2 sont devenues NiO sur la feuille d'acier.

III.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons x (DRX)

L'analyse structurale réalisée par diffraction des rayons X sur une plage angulaire de 20° à 80° pour les échantillons d'oxyde de nickel préparés (N1, N2 et N3) est présentée sur la **figure III.17**.

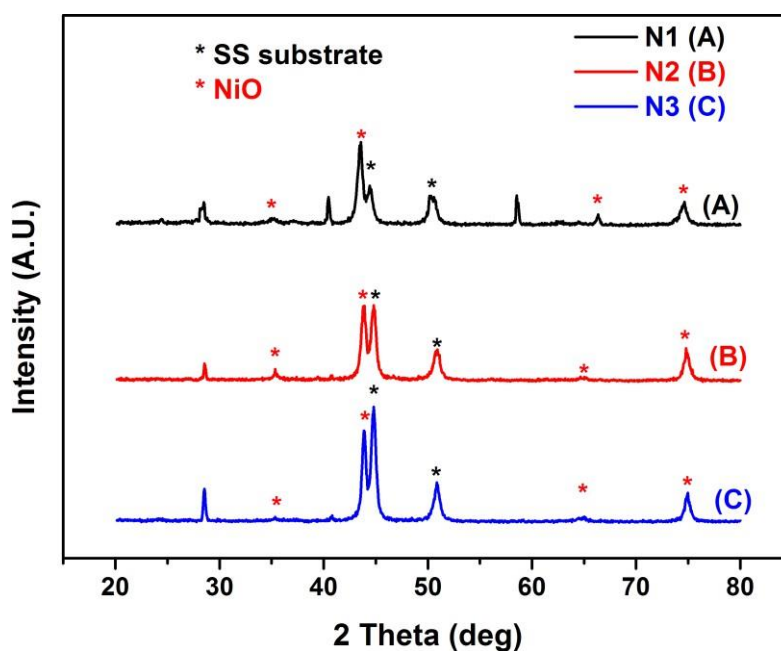


Figure III.17 : DRX spectre de N1 (A), N2 (B) et N3 (C).

Selon la littérature, les pics apparaissant sur les trois diagrammes à $35,39^\circ$, $43,38^\circ$, $64,75^\circ$ et $75,00^\circ$ correspondent à l'oxyde de nickel "NiO". Les deux pics apparaissant aux angles $44,60^\circ$ et $50,77^\circ$ indiquent les pics du substrat SS [29]. L'interprétation du diagramme des rayons X

(XRD) révèle que la structure est cubique avec un paramètre de réseau de 4,1680 Å et un groupe spatial Fd-3 m. Ces données observées s'accordent bien avec les normes standard de l'OCDE. Ces données observées concordent bien avec la carte standard Xpert Highscore 96-101-0094. De même, les pics d'orientation correspondent bien à la carte JCPDS numéro 78-0423 rapportée par Rakshit et.al pour NiO[30].

Références

- [1] R. Paulose, R. Mohan, et V. Parihar, « Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour—A brief review », *Nano-Struct. Nano-Objects*, vol. 11, p. 102-111, juill. 2017, doi: 10.1016/j.nanoso.2017.07.003.
- [2] S. S. Narender, V. V. S. Varma, C. S. Srikar, J. Ruchitha, P. A. Varma, et B. V. S. Praveen, « Nickel Oxide Nanoparticles: A Brief Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications », *Chem. Eng. Technol.*, vol. 45, n° 3, p. 397-409, 2022, doi: 10.1002/ceat.202100442.
- [3] G. A. Niklasson et C. G. Granqvist, « Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 2, p. 127-156, déc. 2006, doi: 10.1039/B612174H.
- [4] J. Abenez Acuña, I. Perez, V. Sosa, F. Gamboa, J. Elizalde, R. Farías, D. Carrillo, J. Enríquez, A. Burrola, P. Mani, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 231, 2021, 166509.
- [5] S. Le. Pévédic, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [6] A. Bouzoubaa, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI 2008.
- [7] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université badji mokhtar annaba, 2008.
- [8] B. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou, J. Bernede, 90, 2006, 1381-1392.
- [9] Y. Kokubun, Y. Amano, Y. Meguro, S. Nakagomi, *Thin Solid Films*, 601, 2016, 76-79.
- [10] A. El Sayed, *Physica B*, 600, 2021, 412601.
- [11] Z. Chen, T. Dedova, I. Oja Acik, M. Danilson, M. Krunk, *Applied Surface Science*, 548, 2021, 149118.
- [12] T. Massoud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [13] Nickel et ses oxydes - Edition : Juin 2019.
- [14] D. Park, Thèse de doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010.
- [15] Y. Zhao, X. Zhanga, X. Chena, W. Li, L. Wanga, Z. Li, J. Zhao, F. Endres, Y. Li, *Electrochimica Acta*, 367, 2021, 137457.
- [16] J. Zeng, Y. Wang, K. Rajan, Z. Xiao, R. Ur Rehman Sagar, P. Liu, *Solar Energy*

- Materials & Solar Cells, 226, 2021, 111070. [17] B. J. Venton et Q. Cao, « Fundamentals of fast-scan cyclic voltammetry for dopamine detection », *Analyst*, vol. 145, n° 4, p. 1158-1168, févr. 2020, doi: 10.1039/C9AN01586H.
- [18] T. Lanez, S. El Mahdi, et A. Moussa, Détection du plomb dans le khôl traditionnel par voltampérométrie. 2011.
- [19] J. Heinze, « Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. *New Analytical Methods (25)* », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 23, n° 11, p. 831-847, 1984, doi: 10.1002/anie.198408313.
- [20] Y. Ghalmi et al., « Capacitance performance of NiO thin films synthesized by direct and pulse potentiostatic methods », *Ionics*, vol. 25, n° 12, p. 6025-6033, déc. 2019, doi: 10.1007/s11581-019-03159-2.
- [21] D. Bogachuk et al., « Rethinking Electrochemical Deposition of Nickel Oxide for Photovoltaic Applications », *Sol. RRL*, vol. 8, n° 2, p. 2300750, 2024, doi: 10.1002/solr.202300750.
- [22] Y. Ghalmi et al., « Enhancement of the capacitance properties and the photoelectrochemical performances of P3HT film by incorporation of nickel oxide nanoparticles », *Ionics*, vol. 25, n° 6, p. 2903-2912, juin 2019, doi: 10.1007/s11581-018-2781-2.
- [23] R. S. Kate, S. A. Khalate, et R. J. Deokate, « Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review », *J. Alloys Compd.*, vol. 734, p. 89-111, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.262.
- [24] H. Wu et H. Wang, « Electrochemical Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticulate Films on Nickel Foils for High-performance Electrode Materials of Supercapacitors », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, p. 4405-4417, mai 2012, doi: 10.1016/S1452-3981(23)19549-6.
- [25] J.-W. Lang, L.-B. Kong, W.-J. Wu, Y.-C. Luo, et L. Kang, « Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors », *Chem. Commun.*, n° 35, p. 4213-4215, août 2008, doi: 10.1039/B800264A.
- [26] T.-Y. Wei, C.-H. Chen, H.-C. Chien, S.-Y. Lu, et C.-C. Hu, « A Cost-Effective Supercapacitor Material of Ultrahigh Specific Capacitances: Spinel Nickel Cobaltite Aerogels from an Epoxide-Driven Sol–Gel Process », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 3, p. 347-351, 2010, doi: 10.1002/adma.200902175.

- [27] V. Mini et H. Devendrappa, « Polyaniline/Nickel Oxide—a Core/Shell Structured Nanocomposite as Electrode Material in Supercapacitor Applications », *Mater. Today Proc.*, vol. 5, n° 11, Part 2, p. 23148-23155, janv. 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.11.045.
- [28] Y. Ren et al., « Hydrothermal Synthesis of β -Ni(OH)₂ Nanoplates as Electrochemical Pseudocapacitor Materials », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, n° 12, p. 12236-12243, déc. 2012, doi: 10.1016/S1452-3981(23)16540-0.
- [29] S. Ci, Z. Wen, Y. Qian, S. Mao, S. Cui, et J. Chen, « NiO-Microflower Formed by Nanowire-weaving Nanosheets with Interconnected Ni-network Decoration as Supercapacitor Electrode », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 11919, juill. 2015, doi: 10.1038/srep11919.
- [30] S. Rakshit, S. Ghosh, S. Chall, S. S. Mati, S. P. Moulik, et S. C. Bhattacharya, « Controlled synthesis of spin glass nickel oxide nanoparticles and evaluation of their potential antimicrobial activity: A cost effective and eco friendly approach », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 42, p. 19348-19356, oct. 2013, doi: 10.1039/C3RA42628A.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la littérature, plusieurs travaux, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques par différentes techniques de déposition.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés principalement à l'élaboration et à la caractérisation des films semi-conducteurs du type p de NiO par voie électrochimique dans le but d'étudier l'influence de la variation de plusieurs paramètres et conditions de dépôt sur la forme et la qualité de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) électrodéposées qui vont être employées dans le domaine de stockage de l'énergie, en les appliquant en tant qu'électrodes dans les supercondensateurs.

L'électrodéposition de cet oxyde dans un milieu aqueux a été réalisée avec la méthode de chronoampérométrie direct sur deux électrodes de travail (ITO) et acier inoxydable (SS) afin de former un matériau d'électrode. Les couches minces (ITO/NiO) et (SS/NiO) ainsi synthétisés ont subi un éventail de tests morphologiques, optiques et électrochimiques.

L'étude de l'effet du précurseur par la méthode voltampérométrie cyclique a montré que la présence de nickel favorise la réduction des nitrates à des potentiels de plus en plus faibles en augmentant la température: $-0,90\text{V/ECS}$ à 20°C , $-0,85\text{V/ECS}$ à 40°C , $-0,80\text{V/ECS}$ à 60°C et $-0,75\text{V/ECS}$ à 80°C . Cette tendance montre que l'augmentation de la température facilite la réduction des nitrates en déplaçant le potentiel de réduction vers des valeurs moins négatives.

À 80°C , le courant de réduction observé indique que cette température est optimale pour le dépôt d'hydroxyde de nickel. Une température élevée devrait également améliorer la cristallinité du dépôt. Pour éviter le dépôt de nickel métallique, il est crucial de choisir un potentiel de dépôt supérieur à $-1,1\text{V/ECS}$.

Quand à l'effet de la concentration en nitrate sur l'électrodéposition, les mesures de voltampérométrie cyclique réalisées sur deux concentrations de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($0,05\text{M}$ et $0,1\text{M}$) et de KNO_3 ($0,1\text{M}$ et $0,2\text{M}$) ont montré que les variations de concentration en nitrate influencent le potentiel de réduction, le courant, et l'efficacité du dépôt, permettant ainsi d'optimiser les conditions pour obtenir les propriétés désirées du matériau déposé.

Une concentration plus faible entraîne une diminution de l'efficacité de dépôt, cela souligne l'importance de la concentration des précurseurs dans le contrôle de la quantité de matériau

déposé influençant ainsi la masse et la structure du dépôt final. Ces résultats démontrent que l'ajustement précis de la concentration en nitrates est un paramètre important pour contrôler les propriétés du matériau déposé, comme l'épaisseur et la composition.

La courbe de réduction des nitrates reste constante après quatre cycles dans la plage de potentiel [-1,5 ; 1V/ECS] en l'absence de nickel. La limite inférieure de balayage a été fixée à -1V/ECS en présence de nickel pour éviter la formation de nickel métallique.

Ces observations indiquent qu'une couche de Ni(II) est bien déposée même avec une limite de balayage à -1V. Les pics rédox bien définis du couple Ni(II)/Ni(III) confirment la présence de ce dépôt, ce qui justifie le choix d'un dépôt à -1V/ECS.

Les couches de NiO soumises à une électrodéposition cathodique présentent une structure hautement poreuse comprenant des nanoparticules interconnectées. Par contre la couche calcinée à 450°C, présente des fissures dans la coupe NiO ce qui empêche d'établir un contact efficace avec son substrat.

Le cliché de diffraction d'électrons (TEM) confirme la formation de particules de NiO d'environ 3 nm sous forme de taches brillantes, sans traces de nickel métallique ou d'autres composés. Le recuit à 450°C pendant 30 minutes a entraîné la formation d'une microstructure hétérogène et moins cristalline probablement dues à l'agglomération de grains de NiO non stœchiométriques.

Les courbes de transmittance indiquent que les dépôts étaient relativement transparents avant le recuit. Cette transparence est significative car elle permet de mieux comprendre les propriétés optiques initiales du matériau.

Pour évaluer la bande interdite (gap) du composé déposé, nous avons tracé la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Cette approche permet d'extraire l'énergie de la bande interdite, la courbe obtenue indique que l'énergie de bande interdite du dépôt est d'environ 3,7 eV qui est cohérente avec les valeurs de NiO présentées dans les publications[21], [22].

Les essais morphologiques sont conçus pour examiner la configuration structurelle du nouveau matériau déposé. Pour les essais optiques, ils ont été effectués afin de confirmer efficacement les effets générés par le NiO incorporé. Des tests électrochimiques ont été réalisés pour évaluer les performances électrochimiques des films de matériaux NiO, et par

conséquent, évaluer leur performance en tant que matériaux de base pour les supercondensateurs et les cellules solaires.

Des caractérisations électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la charge-décharge galvanostatique ont été réalisées pour déterminer les capacités de supercondensateurs des films ITO/NiO et SS/NiO.

L'analyse morphologique (MEB) et l'analyse chimique semi-quantitative (EDX) montre un non-matériau d'oxyde de nickel multidimensionnel, présentant une forme sphérique d'une taille moyenne de grains d'environ 100 nm avec une distribution de taille uniforme sur la surface de l'acier, ce qui fournit une surface spécifique élevée, et par conséquent convient pour l'application dans les supercondensateurs.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie électronique à transmission (MET) indiquent la formation d'une structure poreuse de NiO, sous la forme de nanoparticules interreliées pour les couches minces préparées sur la surface de l'ITO.

L'interprétation des diagrammes de rayons X (XRD) d'oxyde de nickel électrodéposé révèle la formation d'une structure cubique de paramètre de réseau égal à : 4,1680 Å, possédant un groupe spatial Fd-3m. Ces résultats s'accordent bien avec la norme standard de l'OCDE, et concordent bien avec la carte standard Xpert Highscore 96-101-0094. De même, les pics d'orientation correspondent bien à la carte JCPDS numéro 78-0423 rapportée par Rakshit et al pour NiO[30].

Ces analyses confirment la déposition d'une quantité importante d'oxyde de nickel sous forme de nanoparticules en phase cubique à la surface de l'ITO, ainsi que celle de l'acier. Les pics caractéristiques de l'oxyde de nickel n'apparaissent qu'après un traitement thermique sous air. Ce qui prouve que le NiO déposé est légèrement cristallisé.

La caractérisation spectroscopique UV-Vis des NPs ITO/NiO indique que les NPs de NiO ont la longueur d'onde pour le bord d'absorption de et leur bande interdite de 3,7 eV. Les spectres FT-IR des NPs NiO ont montré un pic d'absorption vibratoire net uniquement en raison de la liaison NiO. Ce résultat favorise les réactions de transfert de charge en augmentant la surface active.

Les mesures de capacité spécifique par les méthodes électrochimiques (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et charge-décharge galvanostatique) des couches minces de NiO synthétisées par électrodéposition, présente des performances meilleures quand on optimise les paramètres de dépôt. Les résultats montrent aussi une augmentation de la capacité spécifique des couches minces (SS/NiO) avec l'augmentation de la concentration du NiO.

Les résultats obtenus se sont avérés intéressants, tant sur le plan de la recherche fondamentale que sur celui des perspectives applicatives. En effet, ces travaux confirment les potentialités réelles qu'offre l'oxyde de nickel pour les applications techniques modernes, notamment dans le développement de supercondensateurs performants et la conception de cellules solaires. Par ailleurs, le dopage de l'oxyde de nickel avec d'autres composés, tels que le polyaniline (PANI) et le graphène, offre des avantages supplémentaires en améliorant les propriétés électrochimiques et la conductivité du matériau. Ces modifications permettent d'optimiser les performances des dispositifs, rendant l'oxyde de nickel dopé encore plus adapté pour des applications de pointe dans les technologies énergétiques.

