

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Option: Electrochimie des matériaux

Par

GHALMI Yasser

THÈME

Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques

Soutenue le 20/07/2019 devant le Jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HABELHAMES Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
NAAMOUNE Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
MOKRANI Cheikh	M.C.A	Univ. M. B. Msila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	M.C.A	Univ. B. I. B.B.A	Membre invité

Remerciements

Le présent travail a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur Belkacem NESSARK. Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Farid HABELHAMES mon directeur de thèse d'avoir encadré les travaux. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je le remercie également pour m'avoir intégré dans son laboratoire de recherche ; Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux.

Je suis honoré que Monsieur Ahmed ZOUAOUI, Professeur de l'Université de Sétif 1 préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

Je remercie les professeurs Cheikh. MOKRANI, Farid. NAAMOUNE et Ahmed BAHLOUL, qui m'ont fait l'honneur d'être les Examineurs de ce manuscrit.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je remercie tous les collègues du laboratoire avec lesquels j'ai beaucoup discuté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord mes parents qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement, mes frères, mes sœurs et ma femme. N'oublions pas non plus leur aide durant mes études. Je leur dois en partie que je suis aujourd'hui.

Merci à vous tous.

Tables des matières

Introduction générale.....	1
Références	4

CHAPITRE I : Revue bibliographiques

I.1. Généralité sur les semi-conducteurs	5
I.1.1. Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur	5
I.1.2. Les Courants dans les semi-conducteurs.....	6
I.1.3. Types des semi conducteurs	7
I.1.3.1. Semi conducteurs intrinsèques	7
I.1.3.2. Semi conducteurs extrinsèques.....	8
I.1.4. Structure de bande et niveau de fermi	9
I.2. Oxyde de nickel	11
I.2.1. Production de NiO	11
I.2.2. Propriétés de NiO	11
I.2.2.1. propriétés structurale	11
I.2.2.2. Propriétés électriques et magnétiques.....	12
I.2.2.3. Propriétés optiques	13
I.3. Applications de NiO	14
I.3.1. Cellules photovoltaïques	14
I.3.2. Oxyde Transparent Conducteur (TCO)	15
I.3.3. Capteurs de gaz.....	16
I.3.4 Batteries	16
I.3.5. Les supercondensateurs.....	17
I.3.5.1. Principe de fonctionnement d'un supercodensateur.....	17

I.3.5.2. Types des supercondensateurs	18
I.3.6 Matériaux électrochromes	19
I.4. Les semi-conducteurs à base du polymère organique	20
I.4.1. Le poly (3-hexylthiophène) (P3HT)	20
I.4.2. Propriété de P3HT	21
I.5. Matériaux hybrides organique/inorganique	21
I.5.1. Définition des matériaux hybrides.....	21
I.5.2. Préparation d'un matériau hybride	22
I.6. Notions sur l'électrodéposition.....	23
I.6.1. Mécanismes d'électrodéposition	24
I.6.2. Aspect cinétique	25
I.6.2.1. Le transfert de masse	25
I.6.2.2. Le transfert de charge	25
I.6.2.3. Aspects théoriques de l'électrocristallisation.....	26
I.6.3. Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts	27
I.7. Electrodeposition en mode pulsé	28
I.7.1. Principe	28
I.7.2. Paramètres du régime pulsé.....	30
I.8.1. Electrodeposition de l'oxyde de nickel	31
I.8.1.1. L'électrodéposition cathodique	31
I.8.1.2. L'électrodéposition anodique.....	34
Références bibliographiques.....	36

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II.1. Produits Chimiques	41
II.1.1. Solvants et électrolyte supports	41
II.1.2. Réactifs.....	41

II.2. Techniques Expérimentales	42
II.2.1. Depot par spin-coating	42
II.2.2. Techniques d'électrochimiques	42
II.2.2.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	43
II.2.2.2. Chronoampérométrie.....	45
II.2.2.3. Chronopotentiométrie.....	46
II.2.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
II.2.2.5. La technique photoélectrochimique	49
II.2.3. Spectroscopie UV-visible.....	49
II.2.4. Diffraction des rayons X	52
II.2.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	53
II.2.6. Microscope électronique en transmission (MET)	54
II.2.7. Microscopie à force atomique (AFM)	55
Références bibliographiques.....	57

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des couches minces de NiO

III.1. Electrosynthèse des couches minces d'oxyde de nickel (NiO).....	59
III.1.1. Electrosynthèse d'un couche mince de NiO en mode continu	59
III.1.2. Electrosynthèse des couches minces NiO en mode pulsé.....	60
III.2. Caractérisation des couches minces de NiO	62
III.2.1. Caractérisation structurale par DRX.....	62
III.2.2. Caractérisation morphologique par MEB et MET	63
III.2.3. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)	65
III.2.4. Caractérisation électrochimique des films NiO	66
III.2.4.1. Caractérisation des films par voltampérométrie cyclique.....	66
III.2.4.2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique.	68

III.2.4.3. Caractérisation des films par spectrométrie d'impédance électrochimique ...	69
III.2.4.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge	70
III.2.4.5. Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge chronopotentiométrique	72
III.2.4.6. Cyclage charge/décharge chronopotentiométrique:.....	73
Références bibliographiques.	75

Chapitre IV : Caractérisation électrochimique

IV.1. Electrosynthèse l'oxyde de nickel (NiO)	76
IV.2. Synthèse des films de P3HT et P3HT-NiO.	76
IV.3. Caractérisation des films composites P3HT-NiO	76
IV.3.1. Caractérisation structurale par DRX	76
IV.3.2. Caractérisation morphologique par MEB	77
IV.3.3. Caractérisation morphologique par AFM.....	78
IV.3.4. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)	79
IV.3.5. Caractérisation électrochimique des films (P3HT/NiO)	80
IV.3.5.1. Caractérisation des films composites par voltampérométrie cyclique	80
IV.3.5. 2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique.....	82
IV.3.5.3. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance électrochimique .	83
IV.3.5.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films – courbes charge- décharge.....	86
IV.3.5.5 Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge chronopotentiométrique.....	87
IV.3.5.6. Mesure des photocourants	88
Références bibliographiques.....	91
Conclusion générale.....	93

Liste des figures

Chapitre I : Recherche Bibliographique

Figure I.1 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants

Figure I.2 : Structure de semi conducteur intrinsèque

Figure I.3 : Structure de semi conducteur extrinsèque type n

Figure I.4 : Structure de semi conducteur extrinsèque type p

Figure I.5 : Diagramme de bandes et distribution de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques et dopés

Figure I.6: Structure cristalline de NiO (structure cubique à face centrée)

Figure I.7: Représentation des niveaux d'énergie de NiO.

Figure I.8 : Principe de la conversion photovoltaïque.

Figure I.9: Schéma de la structure d'une cellule solaire.

Figure I.10 : Principe de développement des supercondensateurs.

Figure I.11 : Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

Figure I.12: Structure du P3HT

Figure I.13 : Réseau interpénétré

Figure I.14 : Nanocomposite particulaire

Figure I.15: Représentation du contact électrode/électrolyte avec les différentes régions.

Figure I.16: Régime de courant pulsé simple.

Figure I.17: Régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant.

Figure I.18: Régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant.

Figure I.20 : Schéma de transport des espèces participant à l'électrodéposition de Ni(OH)₂

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Figure II.1 : structure moléculaire de P3HT.

Figure II.2 : schéma de la méthode spin-coating.

Figure II.3 : Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.

Figure II.4 : Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique

Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe chronoampérométrie typique.

Figure II.6 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

Figure II.7 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Figure II.8 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Figure II. 9 : Montage expérimental utilisé pour les tests photocourant.

Figure II.10 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Figure II.11 : spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

Figure II-12: Principe d'établissement de la loi de Bragg.

Figure II.13: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Figure II.14: Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).

Figure II.15: Principe d'un microscope à force atomique.

Figure II.16: Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation

Figure III.1: Courbe d'électrodéposition (chronoampérométrie) du film de NiO à potentiel $E=0,91$ V/ECS.

Figure III.2 : Courbe d'électrodéposition (chronoampérométrie) des couches minces de NiO en régime pulsée (A) $t_{on}=1s$, (B) $t_{on}=3s$.

Figure III.3 : Spectres DRX de (a) FTO, (b) FTO/NiO- (N1), (c) FTO/NiO-(N3) et (d) FTO/ NiO-(N2).

Figure III.4 : Images MEB (à gauche) et images MET (à droite) des couches FTO/ NiO: (A, B) -N1, (C, D) -N3 et (E, F)-N2.

Figure III.5 : Spectres UV-visible des films minces FTO/NiO (N1, N2, N3)

Figure III.6 : Détermination de l'énergie de bande interdite de la couche NiO déposée anodiquement en mode direct et pulsée.

Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques des couches minces FTO/NiO (N1, N2, N3) dans une solution KOH (1M) à différentes vitesses de balayage.

Figure III.8 : Capacité spécifique de FTO/NiO (N1, N2, N3), à différentes vitesses de balayage.

Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de FTO/NiO (N1, N2, N3) dans une solution électrolytique de KOH (1M).

Figure III.10 : Courbes de charge-décharge galvanostatiques des couches minces NiO (N1, N2, N3) à déférente densité de courant dans une solution KOH (1M) de 0,1 à 0,4V/ECS.

Figure III.11 : Capacité spécifique de NiO (N1, N2, N3), à différentes densités de courant.

Figure III.12: Evolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cyclage charge/décharge galvanostatiques, effectués dans une solution KOH (1M) à une densité de courant de 5 A/g entre 0,1V et 0,4V pour les films de FTO/NiO (N1, N2, N3)

Chapitre IV : Caractérisation Electrochimique

Figure IV.1: Diffractogrammes de rayons X des films minces ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO.

Figure IV.2 : Images MEB de ITO/P3HT (A) et ITO/P3HT-NiO (B).

Figure IV.3 : Images AFM de ITO/P3HT (A), ITO/P3HT-NiO 1% (B), ITO/P3HT-NiO 5% (C) et ITO/P3HT-NiO 10% (D).

Figure IV.4: Spectres UV-visible des films minces ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO.

Figure IV.5 : Voltammogrammes cycliques des films P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) enregistrés pour différentes vitesses de balayage.

Figure IV.6: Capacité spécifique de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%), à différentes vitesses de balayage

Figure IV.7 : Diagrammes de Nyquist de P3HT+NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M).

Figure IV.8 : Courbes de charge/décharge galvanostatiques des films ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1%, 5%, 10%) à différentes densités de courant dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) de 0,3 à 0,8 V/ECS.

Figure IV.9: Capacités spécifiques de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%), obtenues pour différentes densités de courant.

Figure IV.10 : Variation de la densité de courant en fonction du temps relative au ITO/P3HT+NiO (0%, 1%, 5% et 10%) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) à un potentiel imposé de -1 V/ECS, obtenue en absence et en présence de la lumière.

Figure IV.11 : Densité des photocourants en fonction du potentiel imposé de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) en présence de la lumière (100 mW.cm^{-2})

Liste des tableaux

Chapitre I : Recherche bibliographique

Tableau I.1 : Classement des matériaux selon la conductivité

Chapitre III: Synthèse et Caractérisation

Tableau III.1: paramètre électrodéposition en régime pulsée.

Tableau III.2 : Les valeurs de capacité spécifique, l'énergie et la puissance des films NiO (N1, N2, N3) à une densité de courant de $0,5\text{Ag}^{-1}$.

Chapitre IV : Caractérisation électrochimique

Tableau IV.1 : Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à ITO/P3HT-NiO (0%, 1%, 5% et 10%).

Introduction générale

Introduction générale

Dans les dernières années, la demande accrue de sources d'énergie renouvelables a retenu toute l'attention, en raison de la disponibilité limitée de combustibles fossiles. Afin de résoudre ce problème, les recherches portant sur les dispositifs photovoltaïques organiques semblent être l'un des problèmes susceptibles de remplacer les sources d'énergie classiques. Outre leur taux de conversion élevé, les cellules photovoltaïques organiques sont faciles à fabriquer, économiques, légers et respectueux de l'environnement par rapport aux sources classiques d'énergie. D'autre part, les systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries électrochimiques et les piles à combustible et les supercondensateurs attirent également l'attention des chercheurs.

Les supercondensateurs font l'objet d'une recherche universelle en tant que moyenne de stockage d'énergie de nouvelle génération dans le style de vie naturel moderne. Ils jouent un rôle de plus en plus important dans les applications d'alimentation telles que les sources d'alimentation à court terme pour les appareils électroniques mobiles et les sources d'alimentation auxiliaires pour les véhicules électriques hybrides [1-3]. Les supercondensateurs électrochimiques (SCE) remplacent les batteries et les piles à combustible en tant que dispositifs de stockage d'énergie intelligents pour la densité d'énergie élevée et la puissance ainsi que pour les cyclages élevés [4,5]. Les SCE peuvent être divisés en deux catégories principales sur la base des mécanismes de stockage de charge : les condensateurs électriques à double couche (EDLC) et les pseudo condensateurs. Les EDLC stockent la charge de manière électrostatique par adsorption de charge à l'interface électrode/électrolyte en utilisant des électrodes électriquement conductrices de grande surface [2]. Les pseudo-condensateurs, quant à eux, sont basés sur des électrodes électrochimiquement actives qui stockent des charges lors des réactions faradiques se produisant à la surface et dans la masse à proximité de la surface des électrodes. Les pseudo-condensateurs possèdent par conséquent une capacité spécifique (CS) bien supérieure à celle des EDLC [6-8].

La structure des matériaux d'électrode dans les pseudocondensateurs joue un rôle important dans la détermination de l'accessibilité à l'électrolyte et de la stabilité de l'électrode, et donc de la performance capacitive [9]. De cette manière, des matériaux d'électrode poreux texturés ayant une grande surface spécifique sont souhaités. Les nanostructures poreuses peuvent être fabriquées par la méthode d'électrodéposition [4,10].

Des recherches sur les oxydes de métaux de transition utilisés comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs ont récemment été menées [11,12]. Parmi ceux-ci, l'oxyde de nickel

(NiO) 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 et de mauvaises performances dans les dispositifs électrochimiques [14]. Une façon d'améliorer la conductivité électrique des électrodes en oxyde métallique consiste à développer différentes stratégies et méthodes de préparation. La synthèse des dépôts électrochimiques 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.

Plusieurs paramètres d'électrodéposition tel que la température, la concentration d'électrolyte, le pH, la densité de courant, etc., peuvent être varier pour améliorer les propriétés capacitive et photoélectrochimique 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 pulsé (ECP). Le ECP est une alternative intéressante par rapport à l'électrodéposition en courant continu (ECD) pour améliorer/modifier la qualité des couches minces [17,18]. Les variables contrôlées dans la méthode du courant pulsé sont : la densité de courant crête (I_p), la densité de courant moyenne (I_a), le temps de dépôt (t_{on}), le temps de repos (t_{off}), la fréquence des impulsions (f) et le rapport cyclique (θ). Le courant de pointe est le courant pendant le temps de fonctionnement.

Le composant de base le plus connu des dispositifs photovoltaïques organiques est le poly (3-hexylthiophène) (P3HT) qui fait toujours l'objet de recherches en termes de modification de la configuration électrochimique par addition ou incorporation d'autres produits chimiques. Ainsi, plusieurs chercheurs du monde entier ont étudié le P3HT en tant que donneur d'électrons (semi-conducteur de type p) dans des OPV afin d'améliorer l'efficacité de la conversion d'énergie [19-21] et récemment dans des supercondensateurs en raison de leurs propriétés capacitives prometteuses. L'aspect le plus avantageux du P3HT est la facilité de dissolution dans une large gamme de solvants organiques, ce qui permet son dépôt sur une grande surface après différentes techniques de dépôt telles que le dépôt par pulvérisation, le revêtement par centrifugation et le revêtement par immersion.

Ce travail de thèse s'intéresse particulièrement à la synthèse et à la caractérisation des films semi-conducteurs de type p de NiO par voie électrochimique. En effet, plusieurs méthodes ont été

proposées dans la littérature pour obtenir des semi-conducteurs de type p adaptés aux cellules solaires et les supercondensateurs mais la voie électrochimique n'a pas été explorée dans ce domaine. Le présent manuscrit est organisé en quatre chapitres

- Le chapitre I de ce manuscrit porte sur une étude bibliographique dont la première partie est consacrée aux semi-conducteurs notamment à celui de l'oxyde de nickel et les matériaux composites, décrivant leurs propriétés chimiques, optiques et électroniques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie concerne les méthodes d'électrodéposition et présente les protocoles expérimentaux de l'électrodépositions de l'oxyde de nickel en mode pulsé et en mode direct rapportés dans la littérature.

- Le deuxième chapitre s'étale sur les modes et techniques expérimentales ayant servi à l'étude, à savoir (spin-coating, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance, Chronoampérométrie, chronopotentiométrie, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie , DRX, MEB, MET, AFM).

- Le chapitre III est dédié à l'électrodéposition de l'oxyde de nickel en milieu aqueux en se basant sur la méthode de chronoampérométrie direct et de chronoampérométrie pulsée. Les couches obtenues ont été caractérisées par la DRX, la AFM, le MEB, le MET, les mesures optiques et la caractérisation électrochimique pour l'application dans les supercondensateurs électrochimiques.

- Enfin, dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la caractérisation optique, electrochimique et photo-électrochimique des nouveaux matériaux d'électrode (P3HT+NiO) déposés sur une électrode transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) pour l'application dans les supercondensateurs électrochimiques et le photocourent.

Enfin, les principaux résultats de ce travail seront résumés dans une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] K. Gérardin, S. Raël, C. Bonnet, D. Arora, F. Lopicque, *Fuel Cell*. 18 (2018) 315.
- [2] Z. Zi-Bo, H. Ke-Jing, W. Xu, *Nano Energy*. 47 (2018) 89.
- [3] S. Li, W. Paul, F. Kaiwu, N. Zhang, *Energy*. 142 (2018) 436.
- [4] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, M.E. Jouad, J. *Electroanal. Chem.* 818 (2018) 26.
- [5] R.J. Deokate, R.S. Kalubarme, P. Chan-Jin, C.D. Lokhande, *Electrochim. Acta*, 214 (2017) 378.
- [6] P. Cao, L. Wang, Y. Xu, Y. Fu, X. Ma, *Electrochim. Acta*. 157 (2015) 359.
- [7] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghib, C.M. Julien, *J. Power Sources*. 240 (2013) 267.
- [8] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. (2009) 320.
- [9] M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, *J. Mater. Sci. -Mater. Electron*. 28 (2017) 8144,
- [10] J. Lin, H. Jia, H. Liang, S. Chen, Y. Cai, J. Qi, C. Qu, J. Cao, W. Fei, J. Feng, *Adv. Sci*. 5 (2018) 1700687.
- [11] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, V.S. Jamdade, C.D. Lokhande, *J. Alloys Compd.* 492 (2010) 26.
- [12] S.H. Oh, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3834-3839.
- [13] Y. Wang, Y. Xia, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 3223.
- [14] M. Jing, C. Wang, H. Hou, Z. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang, X. Ji, *J. Power Sources*. 298 (2015) 241.
- [15] S. Koussi-Daouda, O. Majerusa, D. Schamingb, T. Pauporté, *Electrochim. Acta*. 219 (2016) 638.
- [16] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 93.
- [17] M. Lakhdari, F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 84 (2018) 21102.
- [18] I.H. Lo, J.Y. Wang, K.Y. Huang, J.H. Huang, W.P. Kang, *J. Power. Sources*. 308 (2016) 29.
- [19] M.D. Irwin, D.B. Buchholz, A.W. Hains, R.P.H. Chang, T.J. Marks, *PNAS*, 105 (2008) 2783.
- [20] A. Chapel, S.B. Dkhil, S. Therias, J.L. Gardette, D. Hannani, G. Poize, M. Gaceur, S.M. Shah, P.W.W. Chung, C.V. Ackermann, O. Margeat, A. Rivaton, J. Ackermann, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 155 (2016) 7.
- [21] R. Gonçalves, F.C. Moraes, E.C. Pereira, *Carbon* 109 (2016) 57.

Chapitre I : Revue bibliographique

Chapitre I

Revue Bibliographique

Ce chapitre sera consacré dans la première partie à la description des matériaux semi-conducteurs particulièrement l'oxyde de nickel et le poly (3-hexylthiophène), nous présentons les principales méthodes de préparation de ces matériaux, leurs propriétés et leurs applications. Dans la seconde partie, de ce chapitre nous présentons les matériaux composites à base de semi-conducteurs organiques-inorganiques. A la troisième partie, nous considérons brièvement une étude bibliographique a la notion sur l'électrodéposition ; mode directe et pulsée.

I.1. Généralité sur les semi-conducteurs

I.1.1. Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur

a) **Les conducteurs** sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et la dernière bande occupée est partiellement remplie avec une très bonne conductivité électrique. Par exemple on obtient que les métaux sont les plus bons conducteurs (Ag, Cu, Al ...)

b) **Les isolants sont** caractérisés par une hauteur de la bande interdite plus grande que les conducteurs et les bandes d'énergie les plus faibles sont entièrement pleines avec une mauvaise conductivité. Par exemple le diamant.

c) **Les semi-conducteurs** Ce sont en principe des isolants car on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c'est à dire la hauteur de la bande interdite d'un semi-conducteur est faible (≈ 1 eV) alors qu'elle est notable pour les vrais isolants. La conduction d'un semi-conducteur est faible et varie beaucoup avec la température. Par exemple le silicium et le germanium.

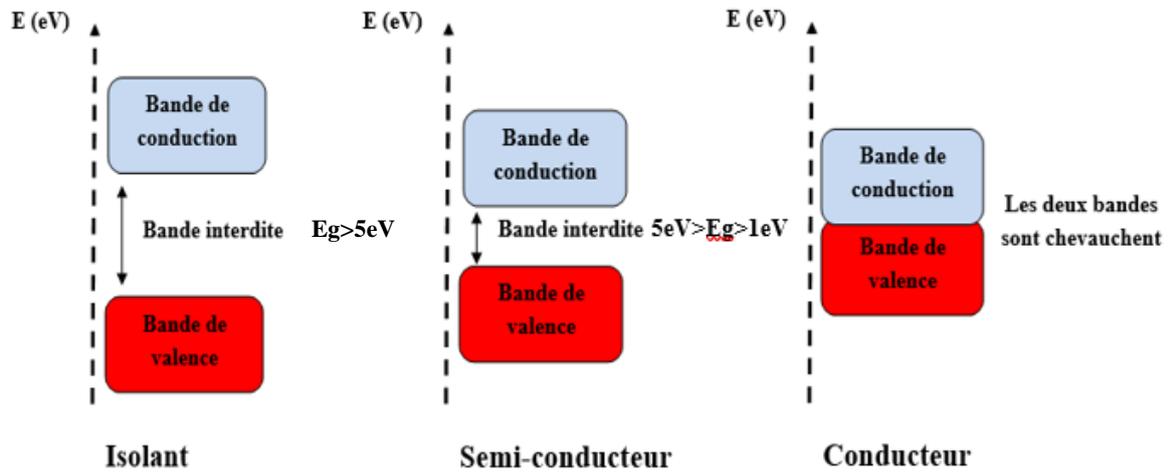


Figure I.1 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [1].

Tableau I.1 : Classement des matériaux selon la conductivité [2]

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolants
σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\geq 10^2$	$10^{-9} - 10^2$	$< 10^{-9}$

I.1.2. Courants dans les semi-conducteurs

Les courants dans le semi-conducteur résultent du déplacement des porteurs de charge, électrons et trous, sous l'action de différentes forces, l'origine de ces forces étant un champ électrique (courant de conduction) ou un gradient de concentration (courant de diffusion) [3]. Le courant de conduction (J) est le courant que l'on rencontre dans les métaux et qui est proportionnel au champ électrique :

$$J_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \quad (I.1)$$

$$J_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \quad (I.2)$$

E : Champ électrique

q : Charge de l'électron (cb)

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

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

Ces relations sont valables pour des champs électriques suffisamment faibles pour que la vitesse des porteurs reste proportionnelle au champ. Le courant total s'écrit alors [3]:

$$J_{tot} = q(n\mu_n + p\mu_p)E = \sigma E \quad (\text{I.3})$$

Ainsi, la conductivité $\sigma(T)$ et la résistivité $\rho(T)$, sont données par :

$$\sigma(T) = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (\text{I.4})$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (\text{I.5})$$

I.1.3. Types des semi conducteurs

I.1.3.1. Semi conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque c'est un matériau idéal ne possédant ni défaut physique ni défaut chimique, si on prend par exemple le silicium ou le germanium possèdent 4 électrons sur leurs couches périphériques, c'est à dire que chaque atome est entouré symétriquement de 4 atomes (structure tétraédrique), Ils forment des liaisons covalentes. Le semi-conducteur est alors isolant à 0 K car aucun électron n'est libre. Le matériau intrinsèque est un très mauvais conducteur.

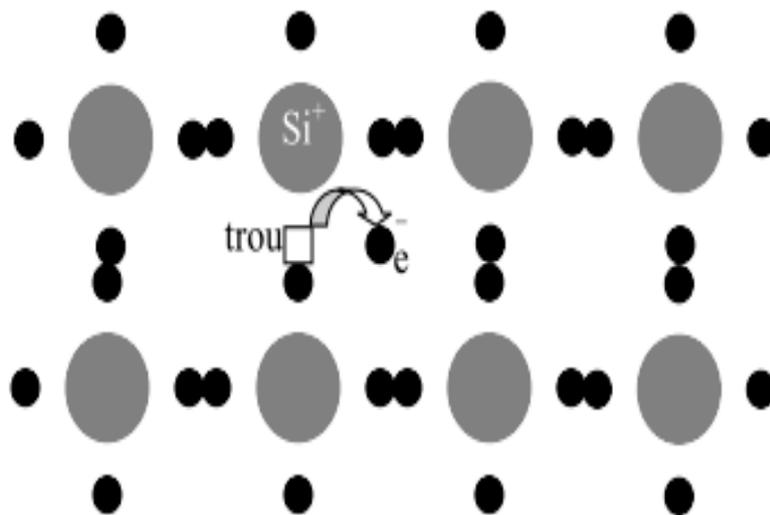


Figure I.2 : Structure de semi conducteur intrinsèque

I.1.3.2. Semi conducteurs extrinsèques

Les semi conducteurs intrinsèques n'ont pas une grande utilité en tant que tels ; ils servent de base aux semi conducteurs dopés : on y rajoute des impuretés pour modifier leur comportement. Il existe deux types de semi conducteurs extrinsèques [4]:

- Les semi-conducteurs du type n qui sont formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. Quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction.

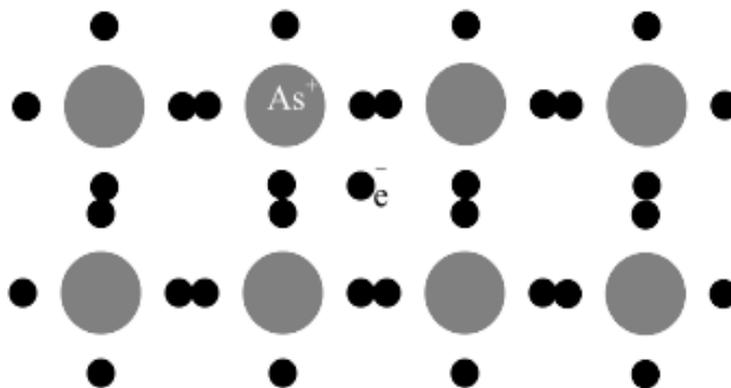


Figure I.3 : Structure de semi conducteur extrinsèque type n

- Les semi-conducteurs de type p qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence.

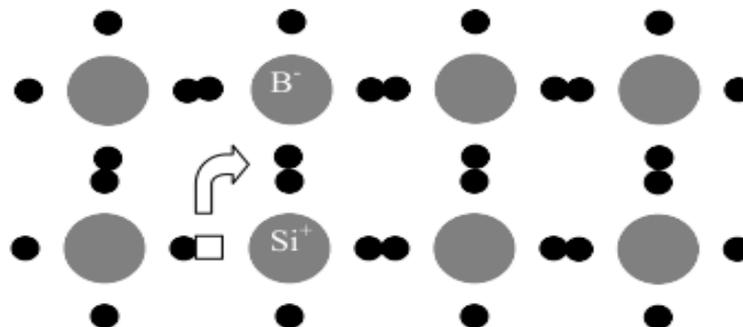


Figure I.4 : Structure de semi conducteur extrinsèque type p

I.1.4. Structure de bande et niveau de fermi

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

A $T=0$ les électrons occupent les orbitales moléculaires individuelles des bandes selon le principe de construction. Si chaque atome fournit un électron s , les orbitales les plus basses sont occupées, l'orbitale occupée la plus haute à $T=0$ est appelée niveau de Fermi ; elle se trouve près du centre de la bande [5].

Aux températures supérieures à $T=0$, la population P des orbitales est donnée par la distribution de Fermi-Dirac, une version de la distribution de Boltzmann qui tient compte du fait qu'un niveau ne peut être occupé que par deux électrons au maximum. Cette distribution est de la forme :

$$P = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (I.6)$$

Où : μ est le potentiel chimique

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

Aux énergies élevées ($E \gg \mu$), on peut négliger le terme 1 du dénominateur de la distribution de Fermi-Dirac, et la population pour $T > 0$ ressemble à une distribution de Boltzmann dans la mesure où elle diminue exponentiellement lorsque l'énergie augmente [5]

$$P = e^{-(E-\mu)/kT} \quad (I.7)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque parfait, E_F se situe au milieu de la bande interdite. En réalité, les matériaux semi-conducteurs sont dopés soit naturellement à cause d'un certain nombre d'imperfections (impuretés, vacances, atomes interstitiels, dislocations) au cours de leur élaboration, soit intentionnellement. Le dopage consiste à introduire des électrons supplémentaires par substitution d'atomes.

Supposons qu'on substitue des atomes de valence n (par exemple. Silicium - 4) par des atomes de valence $n+1$ (phosphore -5). Sous l'application d'un champ électrique, ces électrons

vont facilement migrer vers des niveaux d'énergie supérieure, assurant la conduction électrique. De la même manière, on peut considérer que les vacances en oxygène dans un oxyde semi-conducteur agissent comme des donneurs d'électrons. La non-stœchiométrie (due par exemple à un excès d'ions métalliques) induit une conduction par les électrons. Ces semi-conducteurs sont notés de type n (les porteurs majoritaires sont des charges négatives). L'ajout de ces électrons supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction (**figure I.5**).

Si par contre, aux atomes de valence n (silicium -4), on substitue des atomes de valence n-1 (bore - 3), on crée des matériaux accepteurs d'électrons. On parle de génération de trous dans la bande de valence. Ces matériaux sont notés p. Dans ce cas le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence.

Sur ces trois figures sont présentés la distribution de Fermi et le diagramme de bandes. L'amplitude de ces déplacements est fonction de la concentration en donneurs ou accepteurs.

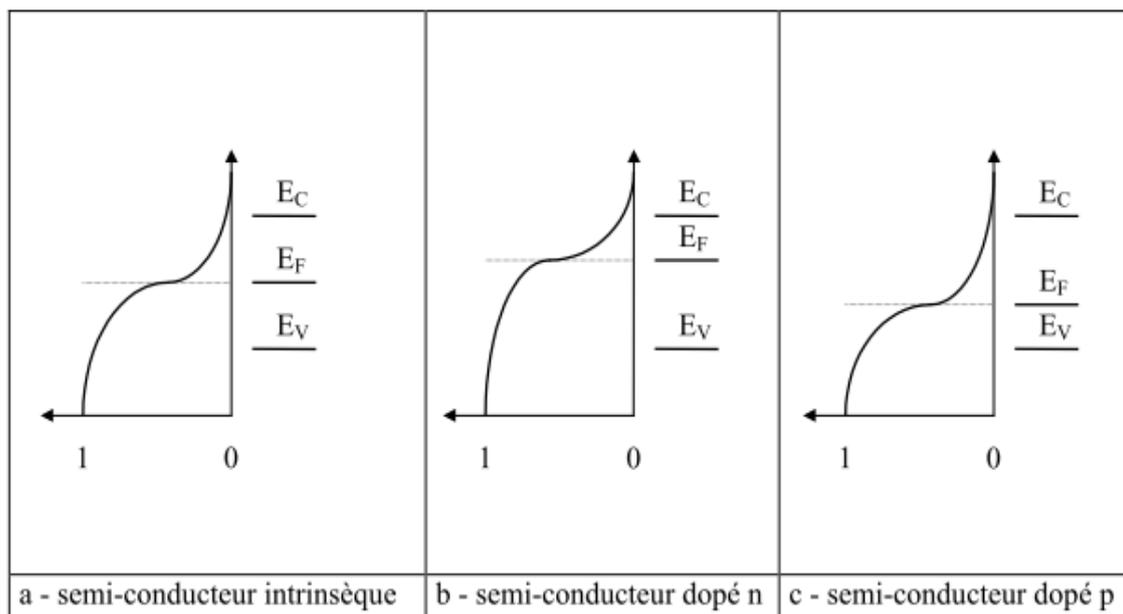


Figure I.5 : Diagramme de bandes et distribution de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques et dopés

Cette variation de la position du niveau de Fermi en fonction de la nature des impuretés (ou des dopants) et de leur densité, est un fait important car des réactions d'oxydation ou de réduction sur des oxydes semi-conducteurs vont entraîner un changement du niveau de Fermi qui se traduira par une variation de la résistance électrique du semi-conducteur.

I.2. Oxyde de nickel

Les oxydes de métaux de transition de la première rangée font partie des séries de matériaux les plus intéressantes, présentant de grandes variations dans les propriétés physiques liées à la structure électronique. Tels que L'oxyde de nickel (II), l'un des semi-conducteurs antiferromagnétiques les plus favorisés et constitue la base de la vaste gamme d'applications. En conséquence, il a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques au cours des dernières années.

I.2.1. Production de NiO

L'oxyde de nickel NiO peut être préparé par plusieurs méthodes [6] :

- La méthode la plus simple et la plus réussie de préparation est par pyrolyse d'un alliage des composés de nickel (II) tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, ce qui donne une poudre vert clair.
- La Synthèse de NiO Par chauffage de nickel au-dessus de 400 ° C, la poudre de nickel réagit avec l'oxygène pour donner de NiO.
- Dans certains procédés industriels, l'oxyde de nickel est réalisé par chauffage d'un mélange de poudre de nickel et de l'eau à 1000 ° C, la vitesse de cette réaction peut être augmentée par l'ajout de NiO.
- La Synthèse de l'oxyde de nickel par chauffage le métal (Ni) aux présences de l'oxygène (peut produire une poudre gris/noire qui indique la non-stœchiométrie).

I.2.2. Propriétés de NiO

L'oxyde de nickel possède un ensemble des propriétés (magnétiques, optiques, électriques et chimiques) qui permettent d'utiliser dans divers application:

I.2.2.1. Propriétés structurales

Le monoxyde de nickel (NiO) cristallise dans la structure-type NaCl, les ions Ni(II) et O(-II) occupant des sites octaédriques (structure cubique à face centrée), avec une densité volumique 6.67 (g/cm³) et Groupe spatial **Fm3m** [7] , Le paramètre de maille a=4.177 °A [8] soit 18% plus grand que celui du nickel métallique [9]

Le plan (100) est un plan mixte composé de 50% de Ni et de 50% de O. La face (111) est une face polaire donc non stable par contre la face (100) est une face non polaire donc stable [8].

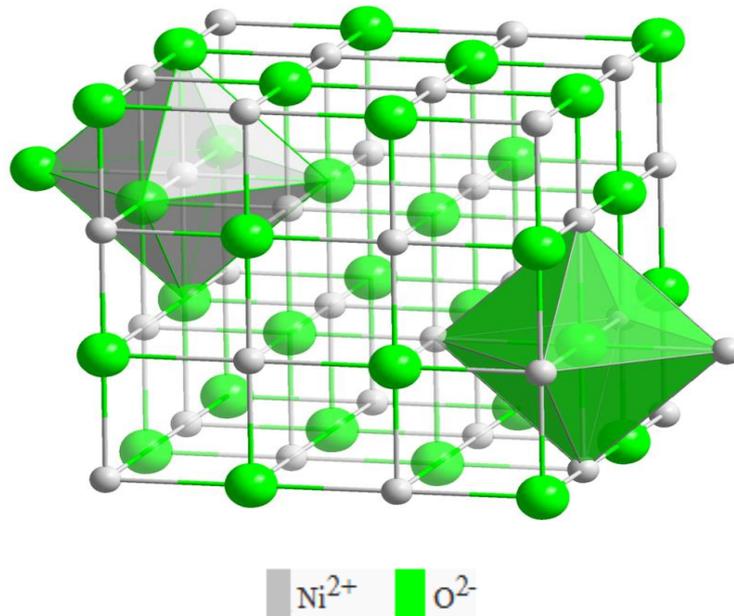


Figure I.6: Structure cristalline de NiO (structure cubique à face centrée)

La stabilisation d'un oxyde de nickel fortement non stœchiométrique, la non-stœchiométrie est accompagnée par un changement de couleur du vert au marron/noire en raison de l'existence d'une valence mixte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ au sein du matériau résultant de postes vacantes de Ni. Cela conduit à une conductivité de type p [10]

II.2.2.2. Propriétés électriques et magnétiques

Les oxydes de métaux de transition sont caractérisés par des structures de bande, selon les valeurs des bandes interdites l'oxyde présentera un caractère isolant ou semi-conducteur. Le monoxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec une large bande interdite s'étendant de 3.6 à 4 eV [11]. Ayant une faible conductivité de type p, il n'est pas possible de faire les cristaux stœchiométriques de NiO ; ils sont toujours déficitaires en métal (excès d'oxygène) par rapport à la composition stœchiométrique [12].

Le déficit en ions Ni^{2+} est compensé par la présence d'ions Ni^{3+} pour maintenir la neutralité électrique.

En outre un électron peut sauter d'un ion Ni^{2+} et ainsi de proche en proche ce qui explique le caractère semi-conducteur du composé non stœchiométrique. La seule conduction possible de NiO doit faire intervenir les défauts de la structure et intervenir par saut [13].

L'oxyde de nickel parmi les métaux de transition qui forme une famille importante par leur application. Leur propriété magnétique est due à la présence d'une bande d'énergie

dite «bande d». Les fonctions d'onde de type 3d sont relativement localisées au voisinage du noyau atomique. La bande d pouvant contenir n totale de 10 électrons et sa largeur étant de l'ordre de 5eV [14].

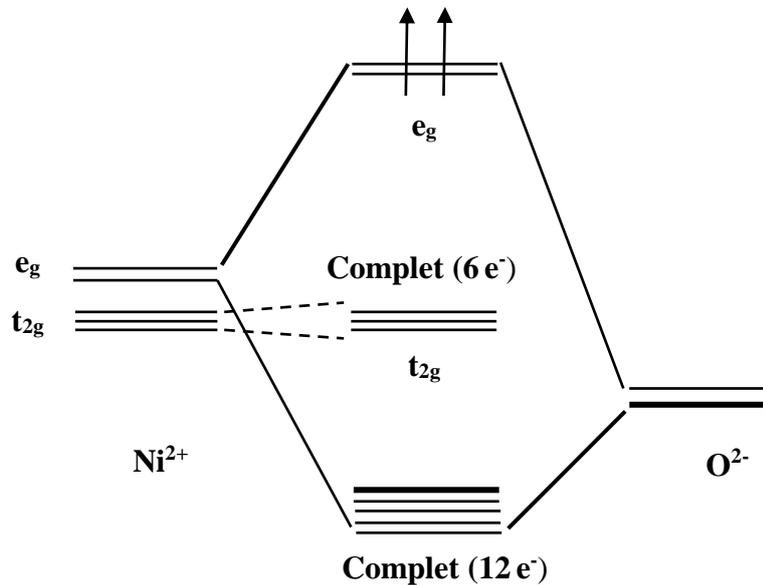


Figure I.7: Représentation des niveaux d'énergie de NiO.

Le niveau d'énergie de sous couche électronique 3d responsable du magnétisme était légèrement supérieur à celui de la sous couche de conduction 4s [14].

Les configurations électroniques de nickel et de l'oxygène sont : Ni : 3d⁸, O : 2p⁴ [15].

I.2.2.3. Propriétés optiques

Le composé NiO est un semi-conducteur transparent au rayonnement ultraviolet (UV), visible et proche infrarouge [11]. La bande interdite optique a été estimée à environ 4eV, et l'indice de réfraction à 2.33 à des photons d'énergie 2 eV [12].

Zhao et al [16] ont constaté que les couches minces de NiO qui déposée par voies électrochimiques et dopées avec Cu elles présentent de bonnes propriétés électrochromiques par rapport à la couche NiO non dopé ; une variation de la transmittance entre l'état décoloré et l'état coloré est notée à environ 80% dans la gamme de longueur d'onde de 350-600 nm.

I.3. Applications de NiO

NiO a une variété d'applications et des applications spécialisées généralement la distinction entre « chimique », qui est un matériau relativement pur pour des applications spéciales, et « qualité métallurgique », qui est principalement utilisé pour la production d'alliages.

I.3.1 Cellules photovoltaïques

Un panneau solaire c'est le seul moyen connu actuellement pour convertir directement la lumière en électricité, (a été découvert en 1839 par le physicien français Becquerel)

Le fonctionnement de la cellule solaire est basé sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire par la création d'une force électromotrice liée à l'absorption d'énergie lumineuse dans un solide. Les éléments qui assurent le déroulement optimum du processus sont les semi-conducteurs [17]. Les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique.

La transformation de l'énergie solaire en énergie électrique est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsque les photons heurtent une surface mince d'un semi-conducteur, ils transfèrent leur énergie aux électrons de la matière. Ceux-ci se mettent alors en mouvement dans une direction particulière, créant ainsi un courant électrique, comme le montre la (**Figure I.8**).

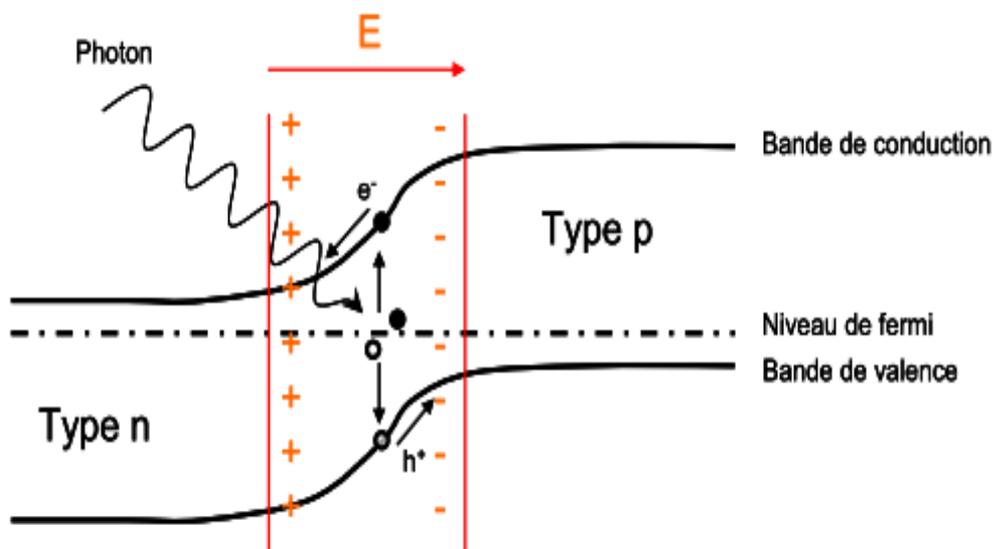


Figure I.8 : Principe de la conversion photovoltaïque.

Le NiO est utilisé comme photocathode dans les DSSCs de type p mais aussi comme anode sous forme de couche intermédiaire dans les cellules photovoltaïques organiques de type BHJ (Bulk heterojunction) [19]. Cette couche intermédiaire, qui a été obtenue à partir d'un électrodépôt cathodique dans un liquide ionique aprotique suivi d'un traitement thermique et d'un traitement UVO, a montré une performance électrique supérieure à celle de cellules utilisant le PEDOT : PSS et a permis d'augmenter la tension de circuit ouvert jusqu'à 630 mV au lieu de 611 mV dans le cas du PEDOT : PSS.

Récemment, des couches de NiO ont été utilisées comme couches de transport de trou dans des cellules solaires à pérovskites hybrides avec un rendement supérieur à 16% [18,20].

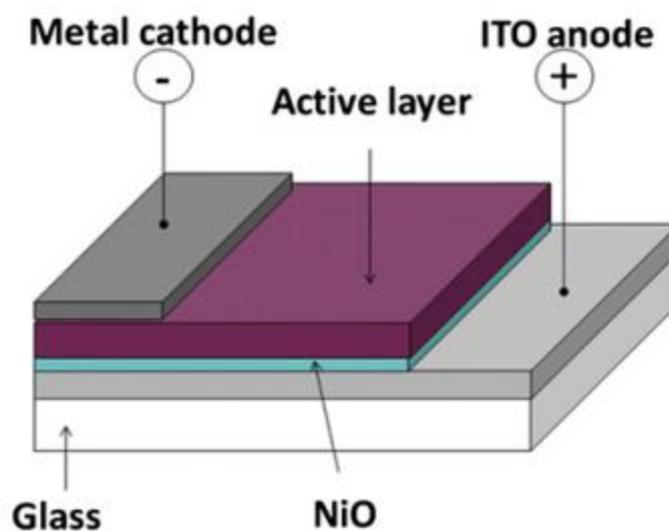


Figure I.9: Schéma de la structure d'une cellule solaire [a].

I.3.2. Oxyde Transparent Conducteur (TCO)

De nombreux matériaux sont actuellement utilisés comme TCO, nous citons : In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), ZnO , Cd_2SnO_4 , SnO_2 ,...etc [66]. L'obtention de tels matériaux présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique constitue un enjeu industriel important. Le facteur de qualité Q d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport entre la conductivité électrique et l'absorbance optique dans le visible. Les résultats Benzarouk [21] montrent que les couches minces de NiO élaborée par pulvérisation peuvent être utilisés comme TCO dans les cellules solaires.

I.3.3. Capteurs de gaz

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques utilisées comme capteurs de gaz. La première concerne les types n (conduction par électrons : par exemple SiO_2). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz). La seconde famille regroupe les types p (conduction par trous : par exemple NiO). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. Comme par exemple qui est à base de NiO [22]

I.3.4. Batteries

En 1902, l'inventeur américain Thomas Edison a fabriqué la fameuse batterie utilisant des électrodes fer-nickel immergées dans une solution alcaline. Par la suite, plusieurs travaux ont été menés en se basant sur le principe d'Edison sur ce type de batteries. Hongjie Dai et son équipe [23] ont par exemple développé une nouvelle batterie Ni-Fe en incorporant du graphène et des nanotubes de carbone dans les électrodes.

La batterie nickel- hydrure métallique a attiré beaucoup d'attention vu sa longue durée de vie ainsi que son énergie spécifique et sa puissance spécifique élevées [24]. Cet accumulateur électrique rechargeable utilise l'oxyhydroxyde de nickel comme électrode positive, ses performances sont souvent liées à l'efficacité de cette électrode. Elle est donc gouvernée par la réaction d'oxydation de l'hydroxyde de nickel et la réaction de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel.

Les oxydes de nickel sont également utilisés comme anode dans les batteries au lithium qui sont omniprésentes de nos jours dans beaucoup d'appareils électriques et électroniques [25].

L'hydroxyde de nickel est très utilisé comme électrode dans les batteries alcalines telles que les batteries nickel-fer (Ni-Fe), nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-hydrure métallique (Ni-MH), nickel-zinc (Ni-Zn) [26].

I.3.5. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs électrochimiques sont devenus des composants importants pour le stockage d'énergie. Leur densité de puissance et leur densité d'énergie sont intermédiaires entre les batteries et les condensateurs. Les piles et les batteries possèdent une grande densité d'énergie mais une faible densité de puissance. Les supercondensateurs se placent, aussi bien en termes d'énergie que de puissance, entre ces deux types de systèmes de stockage de l'énergie. Les oxydes des métaux de transition dont certains sont conducteurs possèdent un grand nombre d'états d'oxydation. C'est la raison pour laquelle ils peuvent être préparés d'une grande surface spécifique. Les oxydes métalliques sont donc de bons matériaux pour développer les supercondensateurs. Le mode de synthèse de ces oxydes influe sur leurs propriétés (surface spécifique, cristallinité, conductivité...) et donc sur leurs propriétés électrochimiques. L'oxyde de nickel est considéré comme un matériau supercapacitif prometteur notamment dans le cas des films poreux de NiO qui donnent une meilleure capacité grâce à la surface spécifique importante. L'électrodéposition anodique réalisée par Wang et Wu [28] en présence d'un tensio-actif a permis d'obtenir des films de NiO de capacité spécifique allant jusqu'à 1110 Fg^{-1} . Fu et al [29] ont montré que la forme $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ préparée par électrodéposition à partir d'un bain aqueux de $\text{Ni(NO}_3)_2$ possède des performances électrochimiques excellentes ainsi qu'une valeur de capacité spécifique très élevée, ce qui permet de l'utiliser dans les supercondensateurs.

I.3.5.1. Principe de fonctionnement d'un supercondensateur

Le principe de base des supercondensateurs repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre conducteur électronique solide et conducteur ionique liquide, propriétés découvertes par le physicien Hermann Von Helmholtz en 1853. Le stockage d'énergie s'effectue par distribution des ions de l'électrolyte, au voisinage de la surface de chaque électrode, sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone de charge d'espace appelée double-couche électrique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres. Quant à la fonction diélectrique, elle est assurée par les molécules du solvant de l'électrolyte. Un supercondensateur peut donc être schématisé par deux capacités représentatives des charges stockées, connectées en séries par le biais d'une résistance associée à l'électrolyte (**figure I.10**). Contrairement au condensateur électrolytique où l'effet capacitif n'est développé qu'à l'anode) [27].

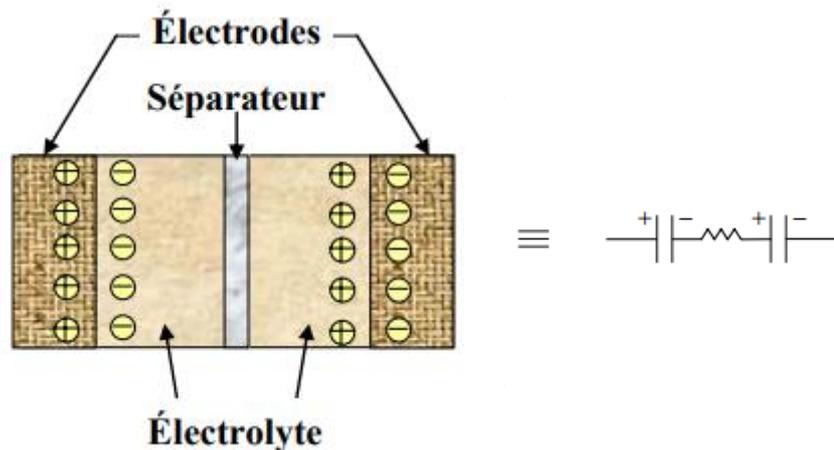


Figure I.10 : Principe de développement des supercondensateurs.

I.3.5.2. Types des supercondensateurs:

On peut classer les supercondensateurs en deux groupes suivant la nature des électrodes :

- **Supercondensateurs à stockage d'énergie électrostatique**

Ces supercondensateurs fonctionnent selon un principe du type électrostatique : l'électricité est stockée par accumulation d'ions dans la couche double électrique existant à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de véritables réactions chimiques permet une excellente réversibilité, et donc une durée de vie, théoriquement infinie, de plus de 100 000 cycles en pratique. Citons deux autres particularités de ces supercondensateurs :

- Le stockage d'énergie principalement électrostatique leur confère une puissance spécifique potentiellement élevée, typiquement d'un seul ordre de grandeur inférieure à celle des condensateurs électrolytiques,
- Le faible coût des procédés de fabrication et surtout de la matière première.

Les supercondensateurs à charbon actif sont les plus développés industriellement. Le charbon actif possède une surface spécifique très élevée qui davantage augmenté avec les structures à base de nanotubes.

- **Supercondensateurs à stockage d'énergie électrochimique**

Cette technologie utilise des matériaux d'électrodes permettant d'obtenir une interface électrode électrolyte pseudo-capacitive. Deux types de matériaux sont utilisés :

- Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques stockent de l'énergie par une réaction chimique à la surface des électrodes. Ceci entraîne un transfert de charge et on

parle alors de pseudo-capacité. L'oxyde métallique le plus utilisé est le dioxyde de ruthénium (RuO_2). Ce système fonctionne en milieu acide (H_2SO_4) et présente une faible résistance interne. Cependant, le coût très élevé des oxydes métalliques les cantonne à des applications militaires ou spatiales.

- Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs stockent de l'énergie par des processus de dopage des polymères. Ceux-ci possèdent des capacités entre 200 et 300 F/g. Cependant, le dopage impliquant un transfert de charge, il s'agit encore une fois de pseudo-capacité. Ces systèmes de supercondensateurs sont les plus récents et ne sont pas encore au niveau du développement industriel car de nombreux problèmes subsistent, parmi lesquels le coût de synthèse, la mise en œuvre, la cyclabilité ...

I.3.6 Matériaux électrochromes

Les matériaux électrochromes ont la propriété de changer réversiblement de couleur et d'adapter leur réponse optique sous l'effet d'une stimulation électrique. L'oxyde de nickel possède des propriétés électrochromes importantes notamment quand il est poreux a été largement étudié en tant que matériau électrochrome anodique avec de l'oxyde de tungstène, ou bien comme matériau électrochrome cathodique, dans les dispositifs électrochromes complémentaires. Des travaux d'électrodéposition des films de NiO [30] utilisant comme « template » des sphères de polystyrène ont montré l'efficacité de coloration élevée de ces films nanostructurés ($41 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$) à 550 nm ainsi qu'une vitesse de commutation rapide entre l'état coloré (3s) et l'état transparent (5s). Aussi, la surface spécifique élevée des films permet d'avoir un contraste de couleur important. L'état coloré correspond à l'oxydation du film et l'état transparent est dû à sa réduction selon les deux réactions d'oxydo-réduction possibles suivantes [31] [32]:



D'autres travaux d'électrodépôt de films de NiO [33] ont été réalisés en milieu organique (DMF) sans agents structurants et ont permis d'obtenir des films composés de grains de NiO nano-cristallins (2-7 nm de taille) de 50 nm d'épaisseur après 60 s de dépôt et ayant des propriétés électrochromes intéressantes avec la même vitesse de commutation que citée ci-

dessus, une efficacité de coloration de $52,34 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ à 550 nm et une réversibilité électrochrome de 92,5% même après 6000 cycles de balayage.

I.4. Les semi-conducteurs à base du polymère organique conducteur

La plupart des polymères organiques conducteurs produits sont d'excellents isolants électriques. Les polymères conducteurs, ou plus précisément polymères conducteurs intrinsèques (PCI), presque toujours organiques, possèdent des liens délocalisés (souvent dans un groupe aromatique) qui forment une structure similaire à celle du silicium. Presque tous les polymères conducteurs connus sont des semi-conducteurs grâce à leur structure en bandes, La principale différence entre les polymères conducteurs et les semi-conducteurs inorganiques est la mobilité des électrons, jusqu'à récemment bien inférieure au sein des polymères conducteurs - un fossé que la science ne cesse de réduire.

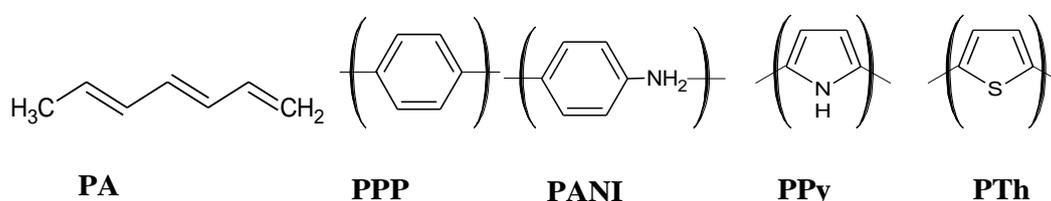


Figure I.11 : Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

I.4.1. Poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est un polymère semi-conducteur de type *p* (donneur d'électrons). Structurellement, il appartient aux polythiophènes et est activement étudié dans le cadre de la conception de diodes électroluminescentes organiques [34] et de cellules photovoltaïques en polymères performantes en mélangeant le P3HT avec un accepteur d'électrons pour avoir la conversion photovoltaïque, notamment avec le PCBM (matériau de type *n*) [35], des nanotubes de carbone ou des nanoparticules métalliques.

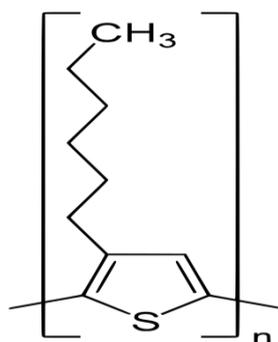


Figure I.12: Structure du P3HT

I.4.2. Propriétés de P3HT

Le poly(3-hexylthiophène) a été considéré jusqu'à peu comme un des matériaux les plus intéressants. En effet, il combine des propriétés très intéressantes : une bonne solubilité dans les solvants usuels et une grande mobilité des trous (supérieure à $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [36-38], mobilité largement dépendante de sa cristallinité, de l'orientation des chaînes du polymère et de son poids moléculaire ; le P3HT possède aussi une bonne capacité d'auto-organisation [39]. Cependant le gap énergétique est assez faible, $E_g \sim 1,9 \text{ eV}$, et n'offre pas un recouvrement optimisé avec le spectre solaire. Il est en effet important de noter que seule une fraction de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre peut être absorbée du fait du gap énergétique des matériaux organiques. Le gap énergétique typique d'un polymère conjugué se situe entre 2 et 3,5 eV ce qui limite l'absorption de l'énergie solaire. Il a par exemple été calculé que le P3HT ($E_g = 1,9 \text{ eV}$) est seulement capable d'absorber à peu près 46 % du nombre de photons incidents [40] et ceci seulement dans la gamme de longueur d'onde 350 - 650 nm. Développer un polymère qui pourrait capter tous les photons en dessous de 1,1 eV permettrait l'absorption de 77 % de l'énergie solaire incidente à la surface de la terre [41]. Pour pallier ce problème, d'importants efforts de recherche ont été orientés vers la synthèse de polymères conjugués de faible gap énergétique dits « low band gap » qui absorbent beaucoup plus l'énergie solaire.

Le P3HT est un polymère semi-conducteur dont les propriétés de transport dépendent de l'orientation de l'empilement des chaînes polymères par rapport au substrat et donc de la nature des phases cristallines du matériau sous forme de film mince. Le transport d'une charge positive ou négative (appelée polaron) par une chaîne polymère induit une distorsion de la chaîne [42, 43] et la présence de défauts structuraux (rupture de doubles liaisons, repliement de la chaîne, dislocations...) ainsi que le faible couplage entre les chaînes de polymères entraînent une localisation importante des porteurs de charge. Ainsi, le transport interchaîne par « hopping » [44, 45] est prépondérant par rapport au transport intra chaîne limitée qui ne peut pas induire un déplacement macroscopique des charges.

I.5. Matériaux hybrides organique/inorganique

I.5.1. Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Les hybrides organique/inorganique ou les films composites ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs car ils permettent de profiter des avantages de deux

composants qui, quand ils sont combinés, améliorent la conductivité et la thermostabilité du matériau. De ce point de vue, la combinaison des semi-conducteurs organiques et inorganiques, plus précisément des polymères conjugués et des nanoparticules de semi-conducteurs, semble très intéressante.

I.5.2. Préparation d'un matériau hybride

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées [46, 47]:

➤ La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré (**Figure I.13**) sans avoir recours à de fortes interactions (i.e. liaisons covalentes).

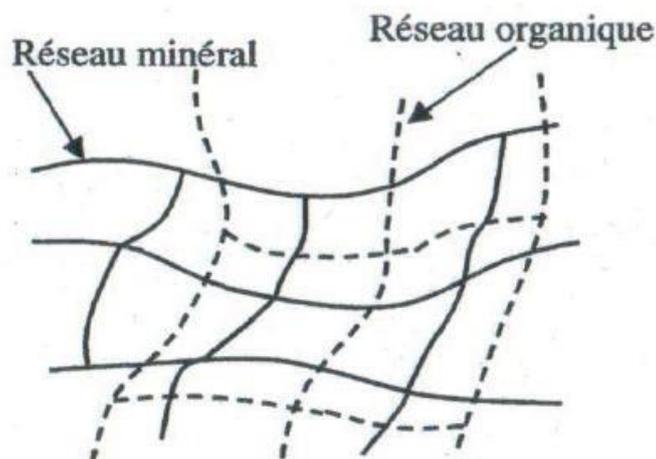


Figure I.13 : Réseau interpénétré

➤ La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la Figure I.14. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

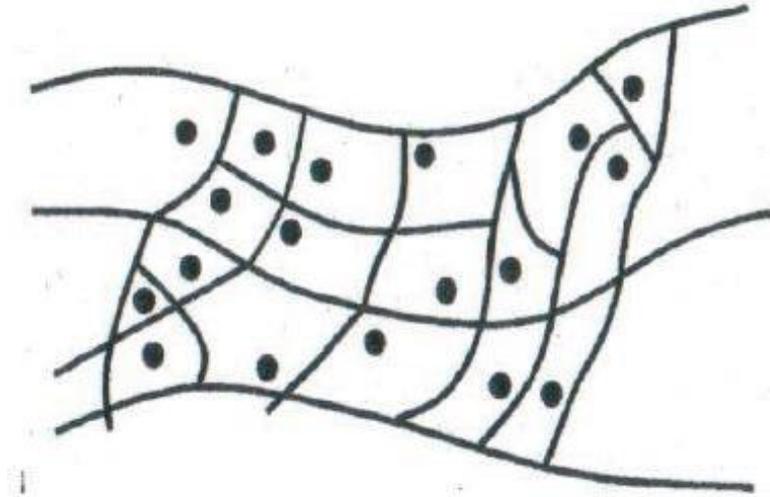


Figure I.14 : Nanocomposites particulaire

Les procédés d'élaboration des matériaux hybrides sont essentiellement de deux types les procédés par voie chimique et ceux par voie physique. Les premiers utilisent notamment les méthodes telles que CVD (Chemical Vapor Deposition) ou sol-gel. Les seconds utilisent des méthodes PVD (Physical Vapor Deposition), faisceau d'électrons ou ablation laser.

Le cas le plus simple pour combiner des matériaux est de les mélanger. Un avantage notable est que les solvants pour les polymères conducteurs sont principalement les mêmes que ceux utilisés pour la dispersion des nanoparticules ce qui permet ainsi de co-déposer les deux constituants par des techniques telles que le spin-coating (c'est-à-dire Elaboration du film par rotation du substrat) ou par la méthode de dip-coating (c'est-à dire Par trempage du substrat dans la solution).

I.6. Notions sur l'électrodéposition

L'électrodéposition est une voie de synthèse très utilisée pour l'élaboration consiste à imposer un courant électrique ou un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique pour former des couches minces d'un métal, d'oxyde ou bien d'hydroxyde métallique sur un substrat conducteur électrique. Elle permet de contrôler les propriétés des matériaux déposées à savoir : la stœchiométrie, l'épaisseur, la morphologie, la résistance à la corrosion, la tolérance de la chaleur, le taux de dopage, le type de conductivité ou encore la valeur du gap.

I.6.1. Mécanismes d'électrodéposition

Le processus d'électrodéposition peut être décrit de manière simplifiée par les étapes suivantes [48, 49]:

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode
- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la **Figure I.15** dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent où se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...).

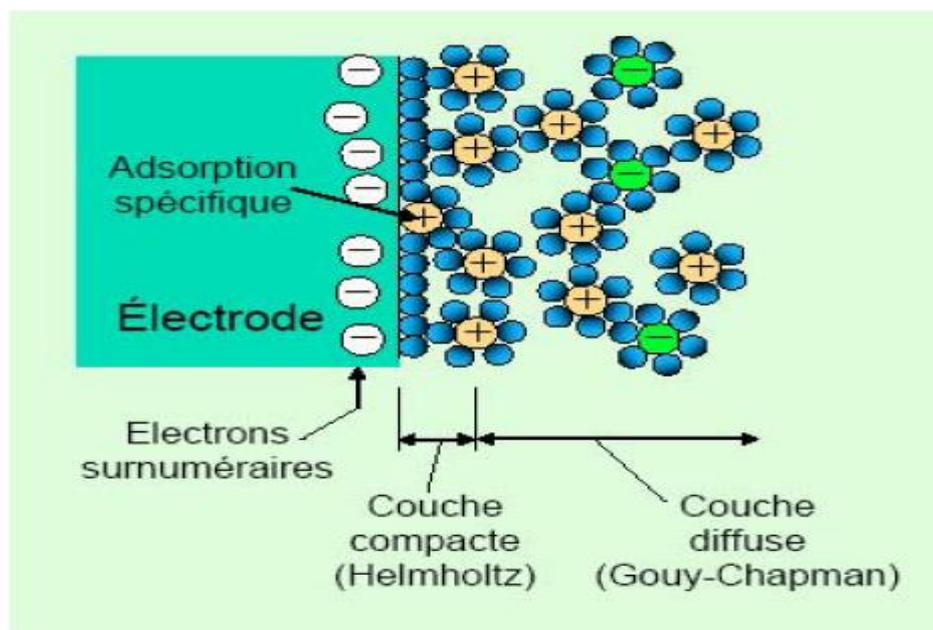


Figure I.15: Représentation du contact électrode/électrolyte avec les différentes régions.

I.6.2. Aspect cinétique

I.6.2.1. Le transfert de masse

La réaction d'une espèce (anion ou cation) sur les électrodes (perte ou gain d'électrons) entraîne une modification locale de la concentration de cette espèce dans la solution au voisinage de l'électrode. La compensation de cette variation se fait par transport d'une quantité équivalente de soluté vers l'électrode. Ce transport peut se faire par [50]

a) La migration : c'est le déplacement des ions sous l'effet de champ électrique appliqué à deux électrodes.

b) La diffusion : c'est le mouvement des espèces liées à la variation de concentration résultant de la production de la réaction électrochimique.

c) La convection : c'est un déplacement d'origine mécanique soit : naturelle (gradients de température...) Ou forcé (agitation mécanique de solution...).

Rappelons que nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion.

I.6.2.2. Le transfert de charge

Depuis plusieurs décennies de divergences relatives au transfert de charge aux électrodes demeurent et deux courants se confrontent, la plus ancienne datant des années 50 [51]. Cette théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se réduisent (perdent leur charge). Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adotome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouveaux cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petit crist

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [38,39]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se réduit. La plus

grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charge s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

I.6.2.3. Aspects théoriques de l'électrocristallisation

La formation d'un dépôt électrolytique peut se décomposer en deux processus principaux :

a) La nucléation

La première étape du dépôt est la formation de clusters. La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. Les adions (ou adatomes) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [54].

La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres. Le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second terme fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe. [55]

b) la croissance

La deuxième étape du dépôt est la croissance des germes qui peut être influencée par la vitesse de diffusion des adatomes à la surface, la population d'adatomes et la surtension. Une faible diffusion des adatomes à la surface, une forte population d'adatomes et une forte surtension favoriseraient la création de nouveaux germes [55,56].

Selon le modèle de Stranski-Krastanov [57], Le début de croissance s'effectue suivant un mode bidimensionnelle (2D), initiée par la formation de noyaux 2D et la croissance bidimensionnelle de ceux-ci. Ce mode de croissance peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat et que le désaccord paramétrique est faible. Pour ensuite passer à une croissance 3D c'est à dire les germes s'organisent sous formes d'îlots qui ensuite par un phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue, par exemple lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes du film et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue.

I.6.3. Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt final dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tel que :

- La densité de courant ou la surtension imposée affecte fortement la structure et la morphologie des films électrodéposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [58]. L'utilisation d'une surtension élevée permettrait d'obtenir des dépôts de surface lisses, et permettrait aussi d'affiner la taille de grain en augmentant la vitesse de nucléation.
- La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse [59] sont susceptibles à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ...
- La température d'électrolyse: la température peut également jouer un rôle important sur les propriétés structurales de dépôts, puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle vont conduire à une augmentation de la taille de grain [60].
- La nature du métal à déposer: des dépôts à forte taille de grains sont obtenus pour des métaux ayant des points de fusion peu élevés et inversement les faibles tailles de grains sont obtenues pour des métaux présentant des points de fusion élevés.
- La nature du substrat et son état de surface: Selon Bergstresser et al [61], les défauts structuraux (taille de grains, macles, ...) sont accentués par le transport de masse à la surface de cathode. La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt.
- Dans le but d'augmenter l'adhérence, le compactage de la couche d'oxydes électrodéposée et de prévenir la fissuration des dépôts, des additifs jouant le rôle de coagulant ou agglomérant sont ajoutés dans le bain d'électrodéposition. On note que la taille et la surface spécifique des particules des dépôts dépendent de la quantité d'additifs ajoutée. Plusieurs travaux rapportent que la taille de grain et la microstructure sont affectées par l'adsorption d'espèces qui inhiberaient la croissance des films. Watanabe [62], a montré que l'inhibition est due à la présence à la surface de l'électrode d'espèces (molécules, atomes ou ions) qui s'adsorbent sur certains sites, entravent les processus cathodiques et déterminent la microstructure des dépôts.

I.7. Électrodéposition en mode pulsé

I.7.1. Principe

Dans le procédé d'électrodéposition par impulsions [63], le potentiel ou le courant est alterné rapidement entre deux valeurs différentes, ce qui provoque une série d'impulsions d'amplitude prédéterminée.

L'électrodéposition en mode pulsé est une technique souvent signalée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la qualité des dépôts et les propriétés mécaniques et physiques des films ainsi que d'augmenter la vitesse de déposition [64]. L'utilisation de cette technique permet donc d'élargir considérablement le champ d'application de l'électrodéposition (diminution des effets de bords, affinement de la structure sans ajouts d'additifs, ...).

Pratiquement, tous les métaux et alliages sont cités comme pouvant tirer bénéfice de cette technique au niveau de propriétés aussi variées que l'aspect, la structure, la répartition de l'épaisseur, la dureté, la composition ou la pureté des dépôts.

Cette technique de synthèse consiste à faire varier le courant ou le potentiel au cours du temps, fournissant ainsi des paramètres supplémentaires comme la forme, la fréquence ou l'amplitude du signal. Les régimes électriques modulés préconisés dans la littérature relèvent généralement de formes simples. Les plus usuels sont représentés dans la Figure 10.

➤ Le régime de courant pulsé simple (**Figure I.16**) : un courant cathodique I_c est imposé pendant un temps t_c et le circuit est ouvert pendant un temps t , représentant une pause à courant nul. Dans ce type de régime, le temps cathodique t_{off} est plus couramment appelé dans la littérature t_{on} .

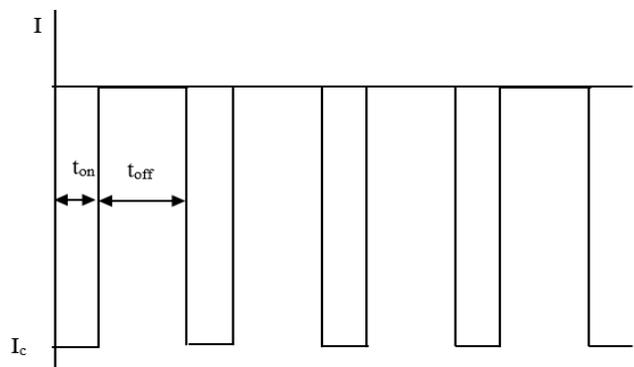


Figure I.16: Régime de courant pulsé simple.

➤ Le régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant (**Figure I.17**) est défini par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c et un courant anodique I_a , de signe opposé, imposé pendant un temps t_a .

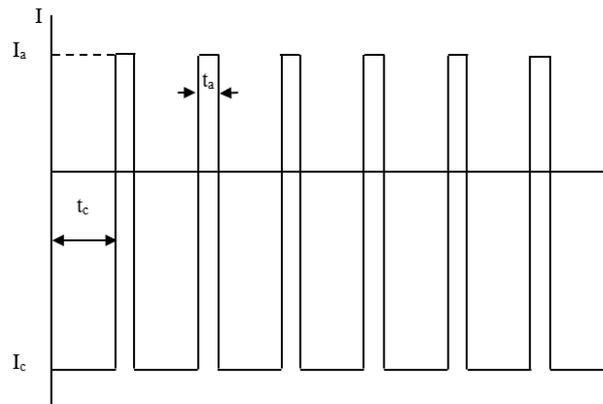


Figure I.17: Régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant.

➤ Le régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant (**Figure I.18**) : ce régime est une combinaison des deux premiers. En effet, ce régime se caractérise par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c , puis par un courant anodique I_a imposé pendant un temps t_a et finalement une pause à courant nul pendant un temps t_{off} .

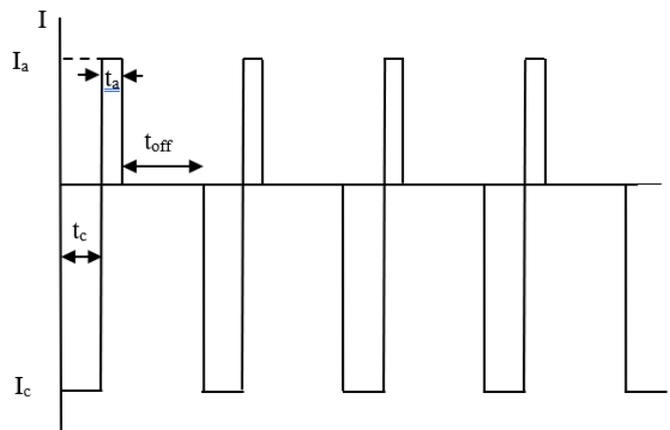


Figure I.18: Régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant.

Ces différents régimes sont utilisés selon le but recherché. En effet, les différentes performances que peuvent apporter la synthèse en mode pulsé ne relèvent pas des mêmes caractéristiques du régime électrique. Ainsi, les caractéristiques électriques optimales permettant d'améliorer l'aspect et la répartition de l'épaisseur ne seront pas les mêmes selon qu'il s'agit de remédier à une mauvaise répartition des lignes de courant ou à un renouvellement insuffisant de l'interface électrode-électrolyte. Il convient donc, en premier lieu, de rechercher

les raisons pour lesquelles le régime continu est insuffisant et d'identifier l'influence de chaque paramètre du régime choisi sur les différentes propriétés des dépôts étudiés.

I.7.2 Paramètres du régime pulsé

L'électrodéposition en courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires comparativement à l'électrodéposition en courant continu où seul le potentiel ou la densité de courant appliquée lors de la synthèse est modulable [64, 65].

Les paramètres électriques pour un régime pulsé simple sont les suivants :

- Temps de l'impulsion (t_{on})
- Temps de repos (relaxation) (t_{off})
- Densité de courant impulsionnelle cathodique (j_p)

A partir de ces paramètres, nous pouvons exprimer deux autres paramètres :

- Densité de courant moyenne (j_m) :
$$j_m = j_p * \theta \quad (I.10)$$

- Rapport cyclique (θ) :
$$\theta = (t_{on}/(t_{on}+t_{off})) * 100 \quad (I.11)$$

- Fréquence (f) :
$$f = 1/(t_{on}+t_{off}) \quad (I.12)$$

De nombreuses comparaisons ont été réalisées entre les films synthétisés en mode pulsé et ceux réalisés par électrodéposition en régime continu. Il est donc intéressant d'étudier plus précisément les travaux se rapportant à ces comparaisons.

La littérature fait mention de nombreux travaux d'études réalisés concernant les métaux [66-69], les semi-conducteurs [70-73], et les matériaux composites [74-77]. En effet, ces matériaux présentent de nombreuses propriétés pouvant s'appliquer à la réalisation de cellules solaires ou à la protection anticorrosion.

Un grand nombre de semi-conducteur tel que ZnO, TiO₂, SnS, CdTe [71, 73, 78-80] sont élaborés à l'état de couche mince par électrodéposition, et notamment en mode pulsé. Car elle permet de contrôler les propriétés des semi-conducteurs tels que la stœchiométrie, la morphologie, le taux de dopage, le type de conductivité ou encore la valeur du gap. Certaines de ces études ont cependant montré que les films présentaient parfois un aspect dendritique [78], donnant ainsi des propriétés de qualité moyenne des propriétés optiques plus élevées que pour des films élaborés en mode continu [73].

I.8. Electrodeposition de l'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel est un matériau qui peut être obtenu par diverses voies de synthèses. De multiples travaux ont été rapportés sur son obtention. La méthode d'électrodeposition présente l'avantage de pouvoir contrôler l'épaisseur, la masse la morphologie et la structure du film en jouant sur plusieurs paramètres de dépôt tels que : la densité de courant, le potentiel appliqué, la température, la composition de la solution et le temps de dépôt [81]. L'électrodeposition de l'oxyde de nickel peut se faire en milieu aqueux ou en milieu anhydre. Il peut avoir lieu en appliquant un potentiel/courant cathodique ou un potentiel/courant anodique. Nous dressons dans le paragraphe suivant les principaux protocoles expérimentaux de l'électrodeposition cathodique et anodique des hydroxydes et d'oxydes de nickel reportés dans la littérature.

I.8.1. Electrodeposition cathodique

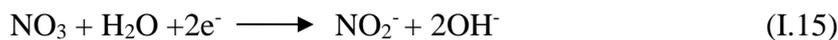
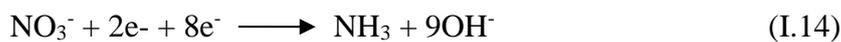
Il a été rapporté que les nanostructures poreuses peuvent être fabriquées par électrodeposition cathodique tout en faisant buller H_2 à la surface de la cathode [82,83].

Sonavane et al. [84] ont préparé des films de NiO électrochromes par électrodeposition cathodique dans un bain aqueux de chlorure de nickel (0,5 M) et de KCl (0,1M). Le nickel dans bain d'électrodeposition était complexé par l'EDTA et le pH était ajusté à 8 par ajout d'une solution de KOH. L'électrodeposition était réalisée sur un substrat de FTO à la température ambiante, sous des conditions potentiostatiques et à différents temps de dépôt : 20 min, 30 min, 40 min et 50 min. Les films de NiO étaient obtenus directement sans un traitement thermique. Le film obtenu après 20 minutes de dépôt présentait une morphologie poreuse et possédait des propriétés électrochromes et électrochimiques intéressantes. Le film de NiO obtenu après 30 minutes de d'électrodeposition était plus compact. A partir de 40 minutes de dépôt, les auteurs ont observé la présence de fissures dans le film.

En fait, l' H_2 agit comme un modèle dynamique pour les processus de dépôt et de croissance. M. Aghazadeh et coll [85] appliquée des conditions de formation de bulles H_2 pendant le dépôt cathodique par impulsions pour obtenir des structures d'hydroxyde de nickel poreuses, puis calcinées pour obtenir un échantillon d'oxyde. Le dépôt par impulsions a été effectué à $t_{on} = 1$ s et $t_{off} = 1$ s avec $i = 50$ mA cm⁻² dans un bain 0,005M Ni(NO₃)₂ à 80 ° C. De cette manière, on souhaite des matériaux d'électrode poreux avec une texture et de grandes surfaces.

Une étude a été menée par I-Hsiang Lo et al [86] afin de déterminer la densité de courant de dépôt préférée pour l'électrodéposition à impulsions de Ni(OH)₂, les effets d'autres paramètres d'impulsions, notamment le temps d'impulsion (c'est-à-dire que le courant est activé), le temps de relaxation (c'est-à-dire le courant est coupé), et Le nombre de cycles de dépôt sur les performances capacitives des électrodes nanocomposites a été systématiquement étudié.

En milieu aqueux, c'est l'hydroxyde de nickel qui est déposé sur l'électrode. L'oxyde de nickel est obtenu suite à un traitement thermique. Le principe du dépôt électrochimique cathodique de l'hydroxyde de nickel consiste en la génération des ions OH⁻ soit par la réduction de l'eau selon la réaction (I.13), soit par la réduction des ions nitrates [87] selon les réactions (I.14) et (I.15)



L'électrodéposition cathodique de l'hydroxyde de nickel nécessite la présence d'ions nickel (II) introduits dans le bain sous la forme de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.H₂O, d'acétate de nickel [Ni(CH₃COO)₂], de sulfate de nickel NiSO₄.6H₂O, de chlorure de nickel NiCl₂.NH₄Cl [88] ou NiCl₂/O₂ [89], La réaction de dépôt est la suivante:



D'autres précurseurs peuvent être utilisés pour générer les espèces OH⁻ tels que l'eau oxygénée [90] ou encore l'oxygène moléculaire [66] selon la réaction (I.17) :



La formation cathodique de l'hydroxyde métallique Ni(OH)₂ peut être expliquée par l'augmentation du pH à la surface de l'électrode [91]. Le transport des espèces Ni²⁺ vers la surface de l'électrode est contrôlé par la concentration de ces espèces en solution et par la température de dépôt alors que la formation des OH⁻ est contrôlée par la densité de courant échangée [92]. Le nitrate de nickel Ni(NO₃)₂ est le précurseur de nickel le plus utilisé dans l'électrodéposition de l'hydroxyde/oxyde de nickel et le plus cité dans la littérature. La méthode

de l'électrodéposition nécessite le transport de plusieurs espèces à travers la couche d'hydroxyde de nickel (**Figure I.19**). Les molécules d'eau et les ions NO_3^- doivent se déplacer vers l'intérieur de la couche et les espèces NO_2^- et OH^- doivent migrer vers le bain de dépôt. Les ions OH^- retrouvent les ions Ni^{2+} en solution et forment ainsi l'hydroxyde de nickel [92].

L'hydroxyde formé suite à l'électrodéposition en milieu aqueux est généralement le $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ car cet hydroxyde permet le transport des différentes espèces chimiques grâce aux larges espaces libres entre les feuillets contrairement à l'hydroxyde $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ qui a une structure plus compacte [92]. Etant donné que l'hydroxyde $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ est métastable, la transformation complète de ce dernier en $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ se fait en 30 heures dans une solution de KOH (1M) [92]. Un recuit thermique de la couche d'hydroxyde s'avère essentiel pour obtenir l'oxyde de nickel [93].

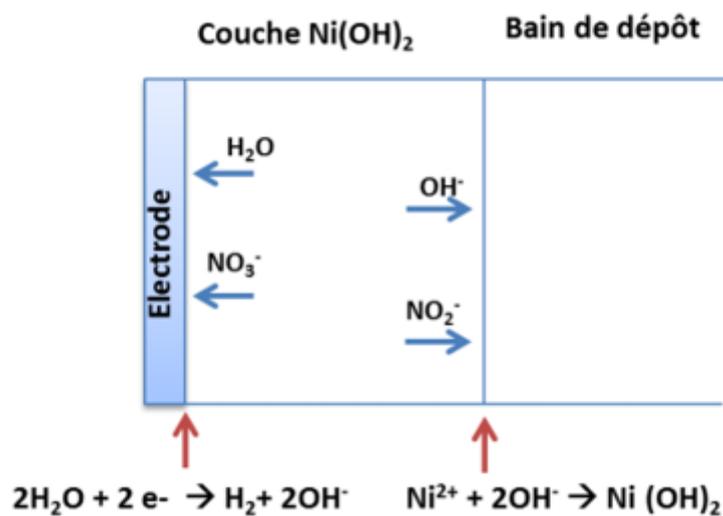


Figure I.19 : Schéma de transport des espèces participant à l'électrodéposition de Ni(OH)_2 .

L'effet de la température de dépôt sur la structure et la nature cristalline de la couche d'hydroxyde déposée par électrodéposition cathodique a été étudié par Li et al. [94]. Ils ont utilisé un bain aqueux de nitrate de nickel (0,1 M) pour réaliser des dépôts à $-0,7\text{V/ ECS}$, à différentes températures : 20°C , 30°C , 40°C , 50°C et 65°C . A des basses températures c'est la forme $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pure qui est obtenue alors qu'à 65°C il y a formation d'un mélange de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ et de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. La température de dépôt a également une influence sur la morphologie des films d'hydroxyde de nickel. A une température de 20°C , la structure des films est composée de fibres minuscules. En augmentant la température, ces fibres commencent à disparaître pour donner des agglomérats à 30°C . A des températures de 40°C et de 50°C , les fibres deviennent plus fines et plus fragiles qu'à 20°C et il y a apparition de fissures. A 65°C ,

les fissures disparaissent et la surface du film devient poreuse avec une microstructure en « nid d'abeille ».

Kim et al. [95] ont préparé des films de Ni(OH)₂ par chronopotentiométrie à partir d'une solution de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂ de 0,1M à 0,5 M avec une densité de courant allant de -0,1 à -4 mA/cm². Ils ont observé que la surface de Ni(OH)₂ passe d'une morphologie dense à une morphologie très poreuse en augmentant la densité de courant et en baissant la concentration de Ni(NO₃)₂. La morphologie des surfaces des films est ainsi contrôlée. La densité de courant maximale appliquée est de -4 mA/cm² car au-delà, un dégagement d'hydrogène a été observé. Les films d'oxyde de nickel sont obtenus après un recuit thermique des couches à l'air à différentes températures allant de 200 à 400°C pendant une heure.

I.8.2. Electrodeposition anodique

Le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature de l'électrodeposition anodique est le suivant [96] :

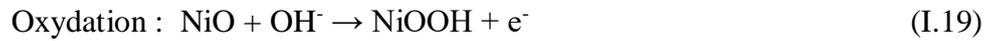


En effet, les ions Ni²⁺ provenant de sulfate de nickel dissous dans le bain de dépôt subissent une oxydation suite à l'imposition d'un potentiel ou d'un courant anodique pour se transformer en ions Ni³⁺, qui entrent en contact avec les OH⁻ du milieu aqueux pour donner l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH). L'oxyde de nickel est obtenu suite à un traitement thermique.

Wu et al. [97] ont utilisé le sulfate de nickel comme précurseur de nickel pour déposer anodiquement le NiOOH à deux potentiels différents 0,9 V/ Ag/AgCl et 1,05 V/ Ag/AgCl. La morphologie obtenue était poreuse, constituée de nanopaillettes interconnectées (Figure 18). La taille des pores dépendait du potentiel appliqué lors de l'électrodeposition. Plus le potentiel était bas, plus les pores étaient grands. Un recuit thermique à 300°C pendant une heure sous air était nécessaire pour obtenir l'oxyde de nickel.

La méthode de chronopotentiométrie a été également utilisée en oxydation [96, 98] dans une solution aqueuse composée de 0,13M d'acétate de sodium, 0,13M de sulfate de nickel et 0,1 M de sulfate de sodium en appliquant un courant anodique constant pendant 60 minutes à température ambiante. La composition du bain retenue est celle de Tench and Warren (1983) [99].

Une caractérisation électrochimique des films de NiO [98] dans une solution de KOH 1M et pour une gamme de potentiels allant de -0,2 à 0,45 V/ Ag/AgCl fait apparaître un pic d'oxydation à 0,41 V/ Ag/AgCl et un pic de réduction à 0,32 V/ Ag/AgCl correspondant au couple rédox NiOOH/NiO, selon les réactions suivantes :



En 1983, Tench et Warren [102] ont utilisé le balayage de potentiel pour faire des électrodépositions anodiques d'hydroxyde de nickel. Le bain de dépôt était composé de 0,13M d'acétate de sodium, 0,13M de sulfate de nickel et 0,1 M de sulfate de sodium. Un balayage de potentiel entre 0,3V et 1,1V a été appliqué pour obtenir un film de Ni(OH)₂/NiO(OH).

Références bibliographiques

- [1] J. P. Colinge, C. A. Colinge, physics of semiconductor devices, kluwer academic publishers, (2002) 16.
- [2] H. T. Grahn, Introduction to Semiconductor Physics, world scientific publishing Co. Pte. Ltd, (1999).
- [3] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, (1981) p30.
- [4] N. Sato, Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Elsevier, (1998) p 29.
- [5] D.F. Shriver, P.W. Atkins, Chimie inorganique, Boeck université, (1999) p107.
- [6] A. Samer, Thèse de doctorat, université de pierre et Marie Curie PARIS VI, (2008).
- [7] S. Stanescu, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2002).
- [8] S. Le Pevedic, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie PARIS VI (2007).
- [9] A. Bouzoubaa, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie- ParisVI,2008.
- [10] P. D. Hoon, Thèse de doctorat, Université de BORDEAUX 1, 2010.
- [11] A. Venter, J. R. Botha, South African Journal of Science,107 (2011) 1-6.
- [12] P. kofstad, oxidation of metals, 44 (1995) 3-27.
- [13] J. F. Le Maréchal, UMR ICAR groupe COAST, Université Lyon 2 (2004).
- [14] M. Gerl, J. P. Issi, Traité des matériaux - Volume 8 - Physique des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
- [15] P. S. Bagus, R. Broer, C. De Graaf. W.C. Nieuwpoort, J. Elec. Spectr. Rel. Phen., 98 (1999) 303-319.
- [16] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, Applied surface science, 257 (2011) 3974-3979.
- [17] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. N. Bhattacharya, Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells, Springer, (2016).
- [18] W. Yu, L. Shen, S. Ruan, F. Meng, J. Wang, E. Zhang, W. Chen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 98 (2012) 212-215.
- [19] T. Ripolles-sanchis, A. Guerrero, E. Azaceta, R. Tena-zaera, G. Garcia-belmonte, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 117 (2013) 564–568.

- [20] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y. (Michael) Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N. De Marco, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, 11 (2016) 1–8.
- [21] H. Benzarouk, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, (2008).
- [22] C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [23] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Mefford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 917–918.
- [24] W. Zhang, W. Jiang, L. Yu, Z. Fu, W. Xia, M. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 473–480.
- [25] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, J. L. Yang, Y. B. Chen, and S. Y. Guo, *Electrochem. commun.*, 12 (2010) 890–893.
- [26] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu, H. Li, *RSC Adv.*, 2 (2012) 1074–1082.
- [27] F. Belhachemi, Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de lorraine, France (2001).
- [28] M. Wu, M. Wang, *Chem. Commun*, 46 (2010) 6968–6970.
- [29] G. Fu, Z. Hu, L. Xie, X. Jin, Y. Xie, Y. Wang, Z. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 1052–1062.
- [30] Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, Y. B. Chen, J. L. Yang, S. Y. Guo, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 1208–1212.
- [31] G. Cai, J. Tu, C. Gu, J. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S. Shi, X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 4286–4292.
- [32] M. Wu, C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 33109.
- [33] S. U. Ge, S. Meiqin, S. U. N. Wuzhu, C. A. O. Lixin, L. I. U. Wei, M. A. Dewen, C. Na, Z. Lili, W. Jing, L. I. U. Xiaoyun, *Sci. China Technol. Sci.*, 55 (2012) 1545–1550.
- [34] M. Valadares, I. Silvestre, H. D. R. Calado, B. R. A. Neves, P. S. S. Guimarães et L. A. Curya, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 571-574.
- [35] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyng, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 2150.
- [36] V. Mihailetschi, K.K. Van Duren, P. Blom, J.C. Hummelen, R. Janssen, J. Kroon, M. Rispen, W. Verhees, M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 699.
- [37] A.M. Ballantyne, L. Chen, J. Dane, T. Hammant, F.M. Braun, M. Heeney, W. Duffy, I. McCulloch, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 2373-2380.
- [38] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* 280 (1998) 1741-1744.

- [39] V. Shrotriya, J. Ouyang, R.J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chemical Physics Letters* 411 (2005) 138-143.
- [40] C. Soci, I.W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C.J. Brabec, A.J. Heeger, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 632-636.
- [41] S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chemical Reviews* 107 (2007) 1324-1338.
- [42] C. Deibel, V. Dyakonov, *Reports on Progress in Physics*, 73 (2010) 096401.
- [43] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, eds. *Polymer Electronics*, Oxford University Press, 22 (2013).
- [44] O. Rubel, S. D. Baranovskii, P. Thomas, S. Yamasaki, *Physical Review B*, 69 (2004). 014206.
- [45] V. I. Arkhipov, E.V. Emelianova, G.J. Adriaenssens, *Physical Review B*, 64 (2001) 125125.
- [46] J. Livage, *De l'art du feu à la chimie douce*, Academie des Sciences, 2002,
http://www.academiesciences.fr/conferences/seances_solennelles/pdf/discours_Livage_17_06_02.pdf
- [47] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* , 6 (1996) 511-525.
- [48] J. Amblard, *Electrocristallisation -Aspects fondamentaux-*, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [49] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice*, Elsevier (2004) p 353.
- [50] D. Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox*, De Boeck, (2007) p50.
- [51] W. Lorenz, *Z. Naturforsch*, 9a, (1954) 716.
- [52] J. Bockris, G. A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York (1967) p 27.
- [53] J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) 340-352.
- [55] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena*, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559–2574.
- [54] M. Paunovic, *Fundamentals of electrochemical deposition*, The Electrochemical Society, (1998) p 113.
- [56] J-C. Puipe, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243.

- [57] P. Schmuki, S. Virtanen, *Electrochemistry at the Nanoscale*, University of Erlangen-Nuernberg, (2009) p. 51
- [58] P. Costa, *Nanomatériaux -Structure et élaboration-*, Techniques de l'Ingénieur, M4026 (2001).
- [59] P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique –Caractéristiques-*, Techniques de l'Ingénieur, M1610 (2003).
- [60] H. Natter, R. Hempelmann, *Electrochim. Acta.* 49 (2003) 51-61.
- [61] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, *Proc. TMS Fall Meet.* (1995) 115.
- [62] T. Watanabe, *Nano-Plating Microstructure Control: Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. Elsevier, UK (2004) p 82.
- [63] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3313-3322.
- [64] B. Nguyen, *Electrodéposition par courants pulsés*, Techniques de l'ingénieur M1627 (1998).
- [65] P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-*, Techniques de l'Ingénieur M1611 (2003).
- [66] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, L. G. Wang, 6 (2010): 1743-1748.
- [67] D. Landolt, A. Marlot, *Surface and Coatings Technology*, 169 (2003): 8-13.
- [68] D. Melciu, N. Maidee, *Pulse-Electroplating: Process Parameters and Their Influence on the Formed Microstructure*, Chalmers university of technology gothenburg, Sweden (2015).
- [69] N.J. Gerein, J.A. Haber, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17372-17385.
- [70] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F. B. Mohamad, M. Izaki, *Electrochemistry*, 79 (2011) 831-837.
- [71] M. Lakhdari, F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 84 (2018) 21102.
- [72] I.H. Lo, J.Y. Wang, K.Y. Huang, J.H Huang, W.P. Kang, , *J. Power. Sources.*, 308 (2016) 29-36.
- [73] R.K. Sharma, G. Singh, A.C. Rastogi, *Solar Ener. Mat. Solar Cells* 82, (2004) 201-215.
- [74] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochem. Comm.*, 5 (2003) 220-224.
- [75] W. Wang, F-Y. Hou, H. Wang, H-T. Guo, *Script. Mater.*, 53 (2005) 613-618.
- [76] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7362-7371.
- [77] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5910-5916.

- [78] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Siguira, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, D. wohrle, *Chem. Lett.*, 27 (1998) 599-600.
- [79] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *Solar En. Mat. Solar Cells*, 75 (2003) 427-432.
- [80] S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6775–6781
- [81] Y. Wang, D. Zhao, Y. Zhao, C. Xu, and H. Li, *RSC Adv.*, 2 (2012) 1074–1082.
- Alloys Compd.*, 489 (2010) 667–673.
- [82] T. Nguyen, M. Boudard, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta* **202** (2016) 166-174.
- [83] B.J. Plowman, L.A. Jones, S.K. Bhargava, *Chem. Commun.* **51** (2015) 4331.
- [84] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, P. S. Patil, J.
- [85] M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, , *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 28 (2017) 8144-8154.
- [86] I. H. Lo, J. Y. Wang, K. Y. Huang, J. H. Huang, W. P. Kang, *Journal of Power Sources* 308 (2016) 29-36.
- [87] R. S. Jayashree and P. V. Kamath, *J. Power Sources*, 93 (2001) 273–278.
- [88] X. Yan, X. Tong, J. Wang, C. Gong, M. Zhang, L. Liang, *Mater. Lett.*, 106 (2013) 250–253.
- [89] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, H. Seong, *Mater. Lett.*, 101 (2013) 65–68.
- [90] G. Cai, J. Tu, C. Gu, J. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S. Shi, X. Wang, *J. Mater. Chem. A.*, 1 (2013) 4286–4292.
- [91] F. Lantelme, A. Seghioer, A. Derja, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 907–913.
- [92] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, R. A. Huggins, *Solid State Ionics*, 86 (1996) 841–847.
- [93] H. Zhu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C Lett.*, 111 (2007) 17455–17458.
- [94] Y. M. Wang, D. D. Zhao, Y. Q. Zhao, C. L. Xu, H. L. Li, *RSC Advances*, 2 (2012) 1074–1082.
- [95] K. Nam, K. Kim, *J. Electrochem.*, 149 (202) 346–354.
- [96] M. Wu, C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 33109.
- [97] M. Wu, Y. Huang, J. Jow, W. Yang, C. Hsieh, H. Tsai, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2921–2926.
- [98] M. Wu, Y. Huang, C. Yang, J. Jow, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 4153–4159.
- [99] D. Tench, L. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 869–872.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II :

Techniques expérimentales

Le deuxième chapitre porte sur la description de l'ensemble des dispositifs de caractérisation électrochimique, spectroscopique, structurale et morphologique.

Les techniques de caractérisation électrochimique utilisées en la présente étude comprennent la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La technique spectroscopique c'est la spectroscopie UV-Vis. La technique structurale, quant à elle, est un mode de caractérisation basé sur le principe de la diffraction des rayons X (DRX) par le matériau à étudier. En tant que techniques incontournables à ce type d'étude, les techniques morphologiques dont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique en transmission (MET) ont également servi à la caractérisation des matériaux synthétisés.

II.1. Produits Chimiques

II.1.1. Solvants et électrolytes supports

Les tests électrochimiques des films composites (P3HT/NiO) ont été effectués dans l'acétonitrile et le perchlorate de lithium (LiClO_4), tandis que ceux des films de NiO dans une solution KOH (1M). Lesdits produits, proviennent de la firme Sigma-Aldrich.

II.1.2. Réactifs

- Nous avons utilisé sulfate de nickel (NiSO_4) comme précurseur dans la préparation des couches minces de NiO, et le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) pour préparer les films composites P3HT-NiO.

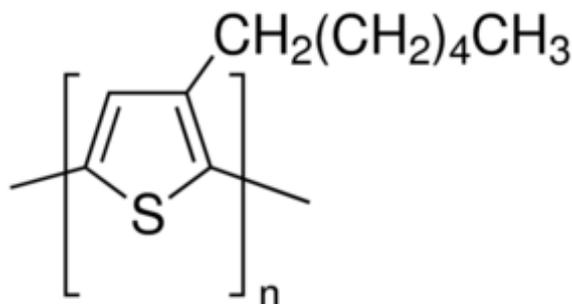


Figure II.1 : structure moléculaire de P3HT.

II.2. Techniques Expérimentales

Les techniques électrochimiques, analytiques et spectroscopiques employées en cette étude comprennent la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (MET), la spectrométrie UV- visible, la diffraction des rayons X.

II.2.1. Dépôt par spin-coating

Le spin-coating est une technique utilisée pour réaliser des couches minces sur des surfaces planes. D'une manière générale, quelques gouttes d'une solution sont déposées au centre du substrat, maintenu au porte échantillon grâce à une dépression d'air provoquée par effet Venturi. Le substrat tourne ensuite à une vitesse de 500 tpm afin que la solution contenant le polymère à déposer s'étale par force centrifuge (Figure II-2).

L'épaisseur du film formé dépend de plusieurs facteurs. Certains facteurs sont liés à la méthode de réalisation comme l'accélération ou la vitesse de rotation du substrat. De manière générale, plus la vitesse ou l'accélération est importante et plus l'épaisseur du film est faible. D'autres facteurs sont liés au matériau à déposer. La concentration en matériau à déposer, sa masse molaire, la viscosité de la solution, la volatilité du solvant sont des paramètres qui influencent l'épaisseur finale du dépôt.

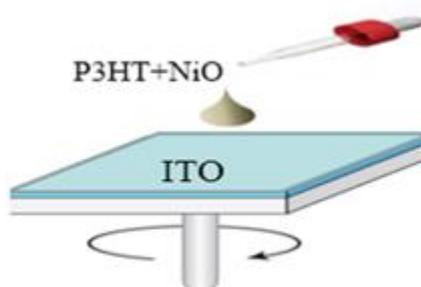


Figure II.2 : schéma de la méthode spin-coating.

II.2.2. Techniques Electrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre contenant la solution d'électrolyse dans laquelle sont plongées trois électrodes. Une plaque d'FTO. L'électrode de référence est du modèle calomel saturé en KCl (ECS) et l'électrode

auxiliaire est une plaque de platine. L'électrode de travail constituée d'une plaque d'FTO est d'abord rincées par l'éthanol, ensuite sous ultrasons avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin séchées à l'air libre. Le nettoyage de l'électrode est effectué avant chaque manipulation afin de garantir la fiabilité des résultats. Pour ce qui est du dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques, celui-ci comprend un potentiostat du type Voltalab PGZ 301, pour l'étude des films de NiO et ITO/P3HT-NiO, assisté par micro-ordinateur et doté d'un logiciel permettant à la fois de sélectionner la technique électrochimique ciblée et de fixer les paramètres opératoires, à savoir, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la charge-décharge galvanostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données fournies à l'issue de l'ensemble des tests sont traitées puis acquises sur support externe. Le montage utilisé est représenté par la Figure II.3.

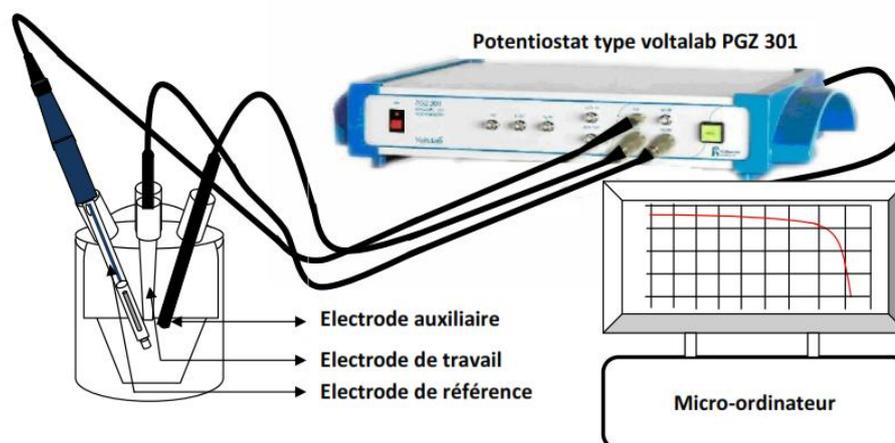


Figure II. 3 : Montage expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.

Les techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont :

II.2.2.1. voltampérométrie cyclique

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée [1-5]. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode/électrolyte. De manière générale, toute solution contenant des espèces électroactives est employée dans un électrolyte support totalement dissocié permettant la saturation de la solution et le déplacement des espèces électroactives en régime de diffusion pure [1].

Pour réaliser une voltammétrie cyclique, il est nécessaire d'appliquer à l'électrode un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel E_1 et E_2 prédéterminées. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif. L'opération est menée à une vitesse constante appelée vitesse de balayage pendant lequel la variation du courant est enregistrée. Un balayage complet aller-retour du potentiel appliqué à la même vitesse est appelé cycle [2]. Il en est généralement répété plusieurs fois ou balayages répétitifs. Sur le plan graphique, Les courbes présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelé voltammogramme (figure II.4).

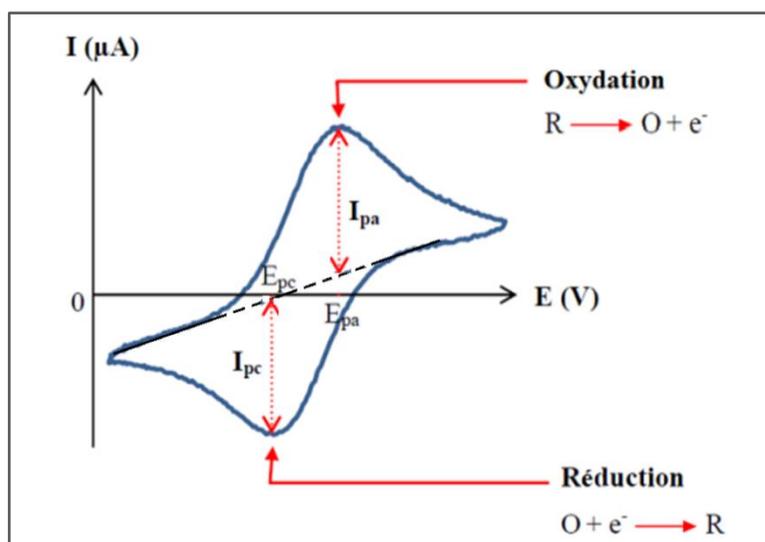


Figure II.4 : Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique [4].

Les voltammogrammes résultants comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail. L'analyse de ces voltammogrammes permet de déterminer les mécanismes, le nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ainsi que le processus de transport contrôlant ces réactions. Les expériences sont réalisées dans des solutions non-agitées au moyen d'électrodes fixes de dimensions millimétriques telles que la diffusion normale soit la forme prédominante de transport de masse vers l'électrode. Au début de l'expérience, en raison du faible courant, il ne se produit aucune réaction redox. Or, avec la croissance du potentiel imposé au voisinage de l'électrode, se des réactions d'oxydation accompagnées de formation d'espèces réduites donnant lieu à un transfert d'électrons à l'électrode de travail. Les espèces réduites diffusent vers l'électrode de travail. Au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel imposé, le transfert d'électrons s'accélère entraînant ainsi la croissance de l'intensité du courant détecté qui croît à son tour jusqu'à une

valeur maximale due à l'appauvrissement graduel en réactifs de la solution à proximité de l'électrode. A ce stade, le phénomène de diffusion des espèces réduites se rétracte. [3-6].

II.2.2.2. Chronoampérométrie

Par rapport à la voltamétrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas des dépôts métalliques avec formation d'une nouvelle phase. Cette méthode consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Elle permet à l'aide des modèles théorique, de mettre quantitativement en évidence les phénomènes de nucléation puis de croissance cristalline [7]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [8].

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

avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

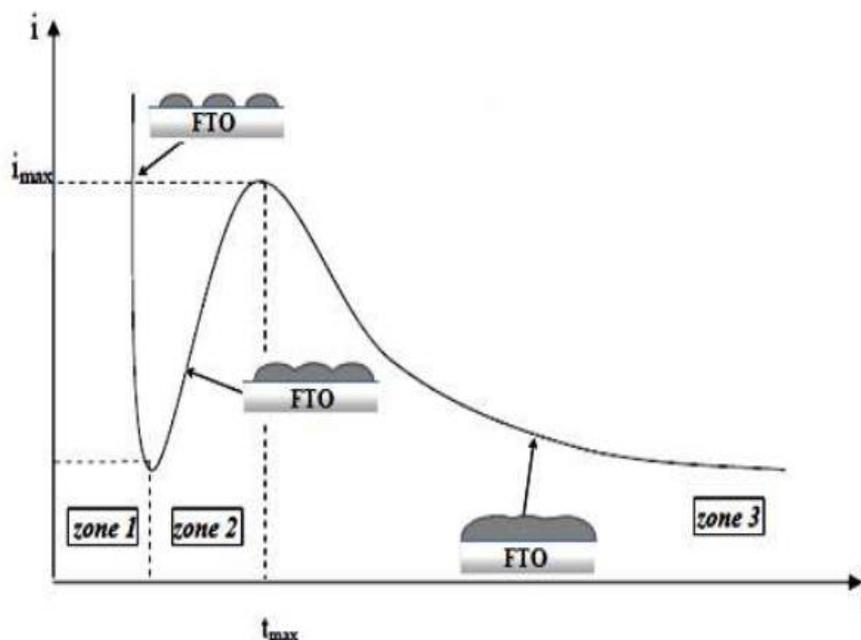


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe chronoampérométrique typique.

Cette courbe typique peut être divisée en trois zones de temps [9, 10] :

- **Zone 1** : le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation
- **Zone 2** : une augmentation du courant est observée. Cette augmentation correspond à la croissance des germes ainsi formés
- **Zone 3** : fait état de la diffusion des ions dans la solution atteint l'étape limite de la réaction

II.2.2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t , sous une densité de courant i (A/cm^2) imposée, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. Cette variation dépend du changement de concentration de l'espèce étudiée au sein de l'électrode (figure II.6) [11, 12].

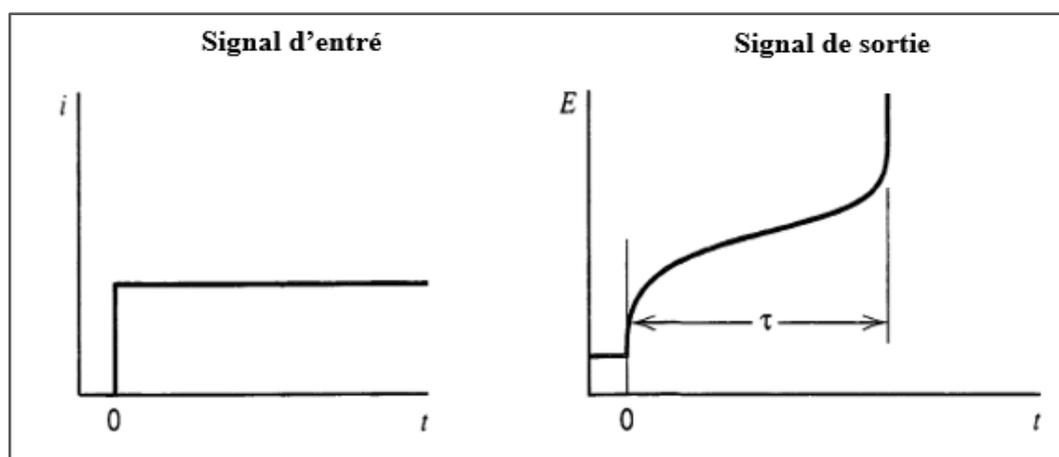


Figure II.6 : Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

La méthode chronopotentiométrique est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réactions se déroulant à l'électrode de travail. En fait, chaque palier observé est associé à un processus électrochimique [3]. La première théorie gérant ces réactions fut développée par Sand en 1901 [13]. Les deux secteurs de temps durant lesquels le potentiel augmente rapidement sont

caractéristiques de la courbe temps-potentiel. D'un point de vue analytique, un temps de transition τ est important ; il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive s'annule au voisinage de l'électrode, le temps de transition τ dépendra alors de la densité de courant selon la loi de Sand [3, 14-16] :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0,5 * \pi^{0,5} nFD^{0,5} \text{ (II.2)}$$

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

τ : le temps de transition (s)

Une fois cette relation est satisfaite, il sera possible de démontrer la limitation de la réaction et calculer le coefficient de diffusion.

II.2.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution. La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif de faible amplitude et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω), la résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, l'on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [17,18] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

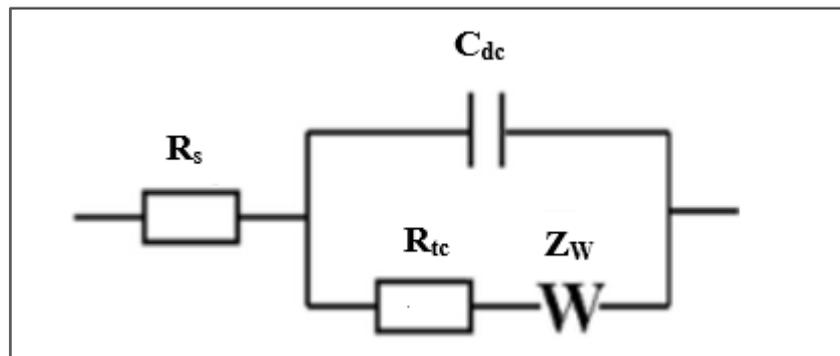


Figure II.7 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Le circuit comprend :

R_{Ω} : résistance électrolytique.

R_{ct} : résistance de transfert de charge.

C_{dc} : capacité de la double couche.

Z_w : impédance de diffusion de Warburg

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. La courbe de Nyquist représentée en la figure (II.8) montre la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge.

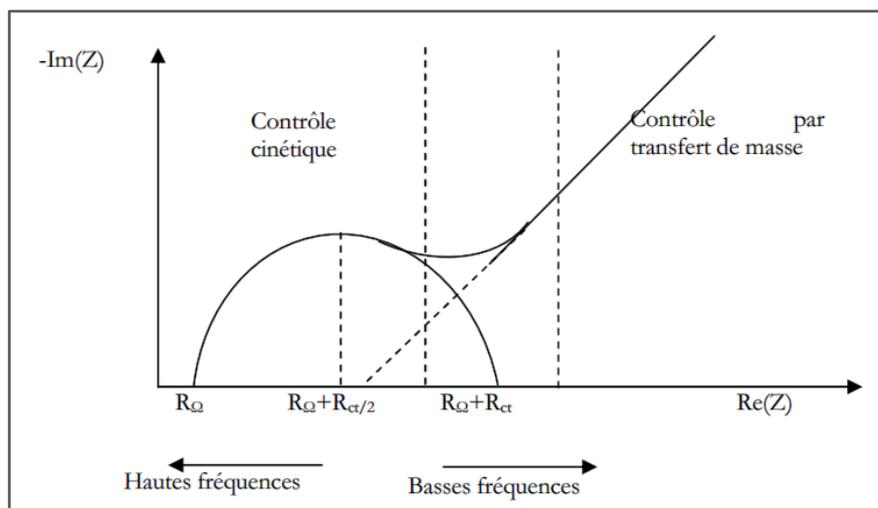


Figure II.8 : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Le cas intermédiaire relatif à un modèle purement capacitif ou résistif conduit à l'obtention d'un demi-cercle à partir duquel il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses

permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Or, aux basses fréquences, l'intersection dudit demi-cercle avec l'axe des abscisses fournit une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_{tc}) [19]. De ce à fait, la résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_{i=0}$) à une amplitude de 10 mV et dans un domaine de fréquence compris entre 100kHz et 100mHz pour l'analyse des films synthétisé.

II.2.2.5. Technique photoélectrochimique

La caractérisation par la technique photoélectrochimique est basée sur la mesure et l'analyse du photocourant. Son principe consiste à éclairer la couche à caractériser, avec de la lumière monochromatique, et d'en extraire le photocourant par la technique de détection synchrone, appelée également la technique du lock-in. Le photocourant est défini comme la différence entre le courant mesuré sous illumination et celui mesuré à l'obscurité.

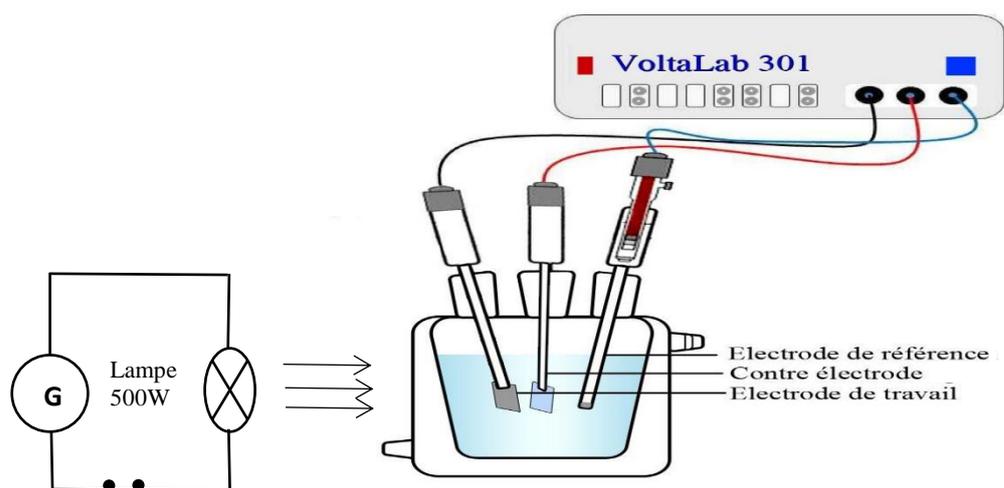


Figure II. 9 : Montage expérimental utilisé pour les tests photocourant.

II.2.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est reposée sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la

radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes λ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

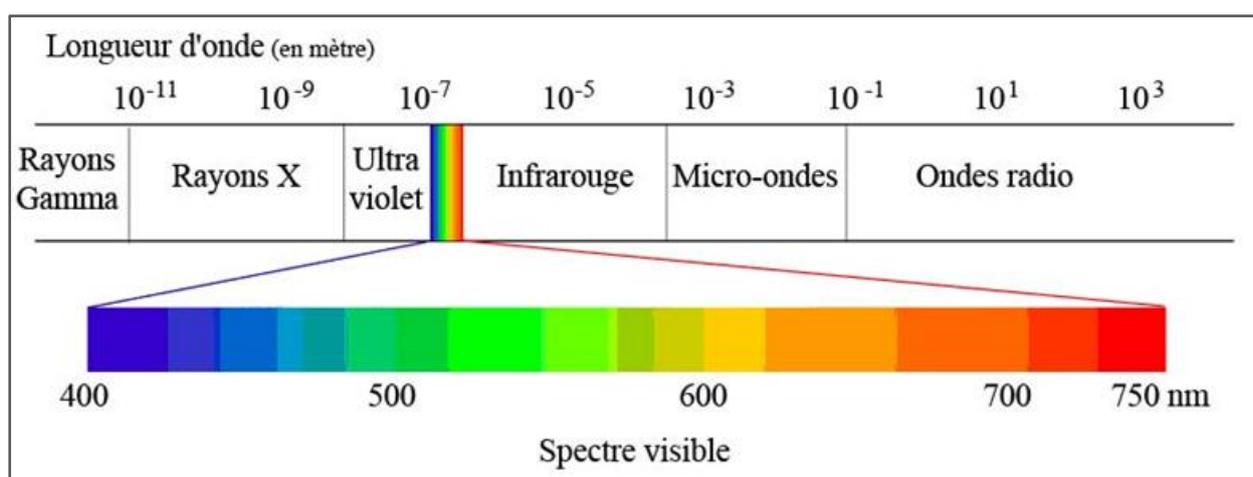


Figure II.10 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [20]. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

Où :

ΔE : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h: Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

ν : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

C: Vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ elles fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ à partir de la loi de Beer-Lambert [21]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot L = A \quad (\text{II.4})$$

Où :

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

E : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.



Figure II.11 : spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

L'analyse des films composites préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau UV-1800 (Shimadzu) (Figure II.10).

II.2.4. Diffraction des rayons X

Les rayons -X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde entre 0.01 et 5nm. L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (Figure II.12).

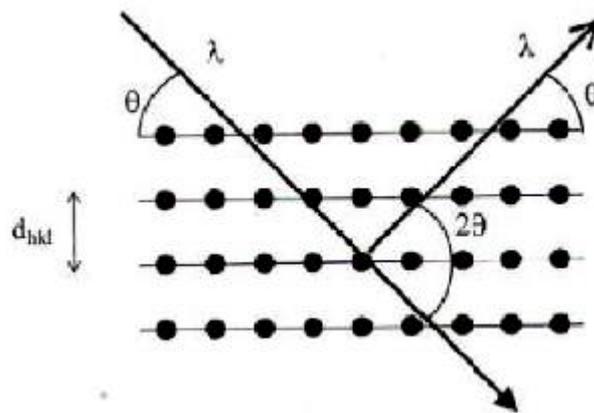


Figure II-12: Principe d'établissement de la loi de Bragg.

Les analyses de DRX de la poudre de graphène et de graphite ont été réalisées à l'aide du diffractomètre Rigaku modèle RINT 2100 avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Les déplacements du détecteur et de l'échantillon sont assurés par deux moteurs. Les conditions de focalisation sont atteintes lorsque le détecteur situé au bord du cercle se déplace à la vitesse double (2θ) de celle de l'échantillon situé au centre du cercle goniométrique. Les rayons diffractés sont transformés en signaux mesurables.

Sur un diffractogramme X, l'information est déduite à partir des raies caractéristiques du composé recherché. Leurs positions en angle 2θ et leur intensité figurent également sur le diagramme en nombre de photons. Les diffractogrammes X présentés au le présent travail ont été réalisés sous des conditions d'enregistrement telles que le pas est de à $0,05^\circ$ et l'angle 2θ compris entre 10° et 80° . Toutes les analyses ont été menées à température ambiante.

II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément au sein le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.

Les équipements dont nous avons disposés sont de deux modèles l'un du type FESEM, JEOL, JSM-6701F. Nous en sommes servis pour la caractérisation des films NiO et P3HT+NiO.



Figure II.13: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

II.2.6. Microscopie Electronique en transmission (MET)

En ce qui concerne la microscopie Electronique en transmission (MET), le principe est similaire à celui du MEB, sauf que pour le MET, le volume d'interaction est beaucoup plus petit. En mode transmission, il existe deux types de microscopes électroniques. L'un étant le Microscopie Electronique en Transmission (MET), celui-ci fournit une image globale d'un objet mince traversé par des électrons rapides et le mode en balayage, ou une petite sonde explore l'objet (STEM-Scanning Transmission Electron Microscope). Les microscopes modernes ont de plus en plus tendance à permettre ces deux modes d'utilisation. Pour pouvoir être examiné, l'échantillon doit être stable sous vide et suffisamment mince pour transmettre les électrons.

La microscopie électronique à transmission (MET), du modèle Hitachi H-7000, fonctionne à une tension d'accélération de 75 kV (Figure II.14).

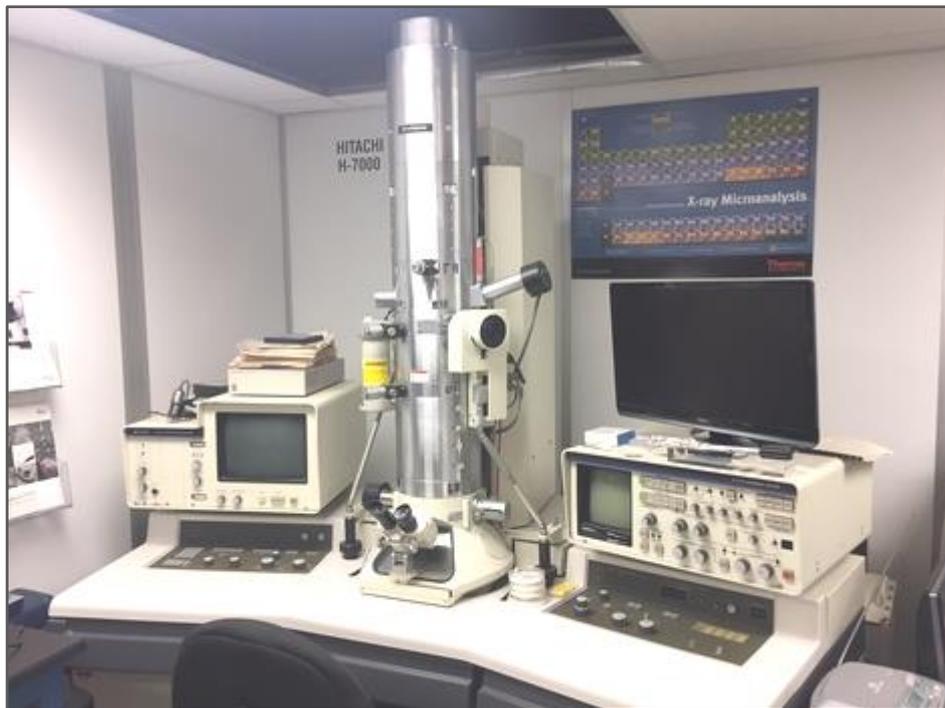


Figure II.14: Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7000).

II. 2. 7. Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM constituée une méthode non-topographie d'un échantillon donné. De là, on peut complémentaires par rapport aux techniques microscopiques comme la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par une pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals,

électrostatique, magnétique, chimique ...etc, le levier peut être défléchi. Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau Laser émergent de la diode est focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photodétecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [22].

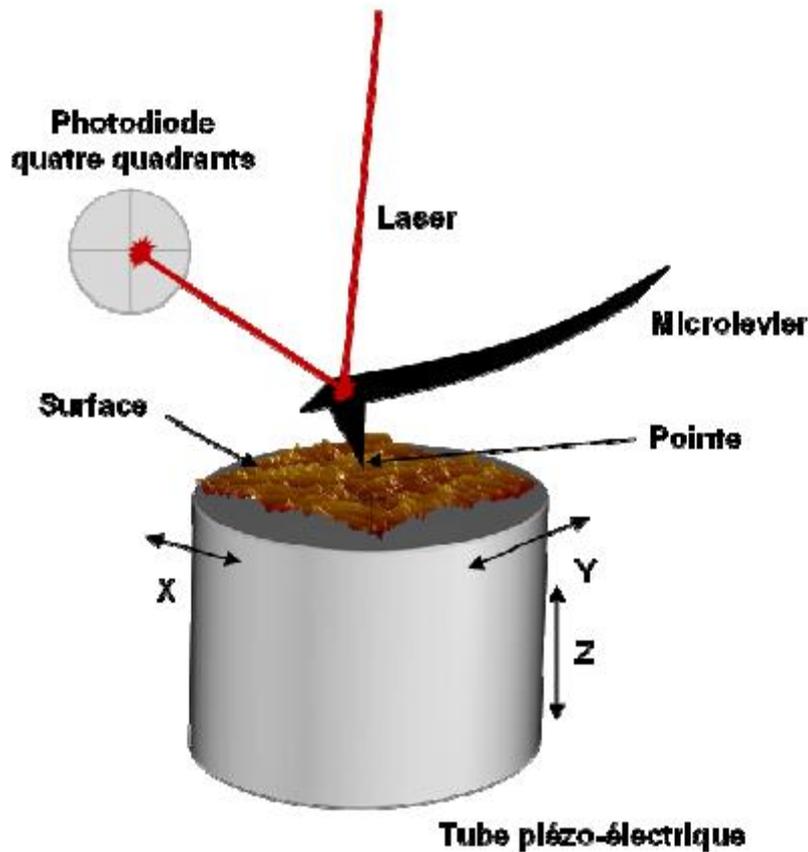


Figure II.15: Principe d'un microscope à force atomique.

- **Le fonctionnement d'un AFM [23,24]**

Dans cette partie nous allons présenter les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM:

Mode contact : Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

Mode non-contact : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

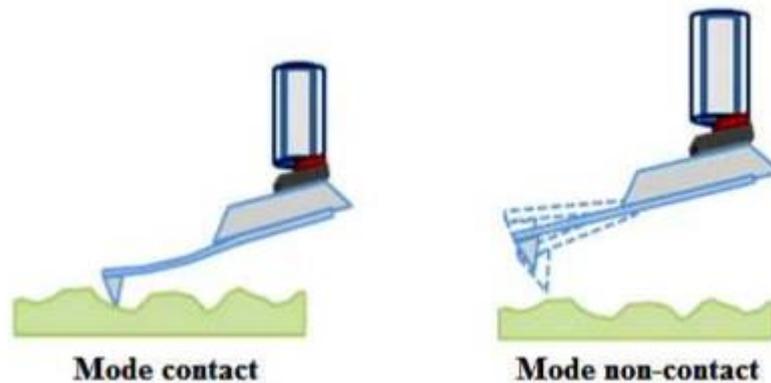


Figure II.16: Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode sans contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique [25].

Références bibliographiques

- [1] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [2] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [3] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [4] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [5] F. Harnisch, S. Freguia, Chemistry. Asian Journal of chemistry.7 (2012) 466.
- [6] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [7] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [8] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [9] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.
- [10] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochem. Acta.51 (2005) 1941.
- [11] S.I. Pyun, H.C. Shin, J.W. Lee, J.Y. Go, Monographs in Electrochemistry. (2012).
- [12] A. J. Bard, Anal. Chem. 33 (1961) 11.
- [13] D. R. Browning, W.H. Lee, G.J. Hills, J. Broadhead, Ed. Masson & Cie. (1972).
- [14] K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 195 (1985) 51.
- [15] T. Ohzuku, K. Sawai, T. Hirai, Memoirs of the School of Engineering, Okayama University, 18 (1984).
- [16] A. Leseur, Rapport CEA-R-3793, Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux-roses, (1969).
- [17] Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1, 1-13.
- [18] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [19] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry. 91(1987) 6663.

[20] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "Identification spectrométrique de composés organique", Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5^{ème} édition (1998).

[21] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).

[22] S. Decossas, Thèse de Doctorat. Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).

[23] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).

[24] H-Q. Li, "The common AFM modes", (1997).

[25] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des couches minces de NiO

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation des couches minces de NiO

Au présent chapitre nous présenterons les protocoles de synthèse de l'oxyde de nickel NiO par électrodeposition direct (mode continu) et par électrodeposition pulsé. En suite, nous procéderons à la description des caractérisations structurales, morphologiques, spectroscopiques et électrochimiques des produits synthétisés.

III.1. Electrosynthèse des couches minces d'oxyde de nickel (NiO)

III.1.1. Electrosynthèse d'un couche mince de NiO en mode continu

Le montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical). Les électrodes que nous avons utilisées sont les suivantes:

- Electrode de travail: c'est une électrode en verre conducteur FTO (SnO₂ dopé en Fluor: **FTO**) avec un épaisseur d'environ 100nm.
- Electrode de référence: c'est une électrode au calomel saturée (**ECS**), dont le potentiel par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène (ENH) à 25 est + 0,244 V.
- Electrode auxiliaire: c'est une tige de graphite disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

Le bain de dépôt contenant 0,1M du sulfate de nickel (Ni₂SO₄.6H₂O), le sulfate de sodium (Na₂SO₄) à une concentration de 0,1M a été ajouté dans la solution comme électrolyte support pour assurer une bonne conductivité électrique et 0,1M d'acétate de sodium (CH₃COONa). L'acétate de sodium joue le rôle de solution tampon pour garder le pH entre 5,5 et 7,5 durant l'électrodéposition [1,2]. Ce bain est maintenu à 65°C pendant la formation du dépôt sur l'électrode.

L'électrodéposition a été réalisée en milieu aqueux. L'eau peut être réduite par voie électrochimique, ce qui peut conduire à la formation d'hydroxyde et d'oxyde de nickel [3,4].



Le mécanisme de réaction proposé dans la littérature pour l'électrodéposition anodique est indiquée dans l'équation (III.2), Les ions Ni²⁺ provenant du sulfate de nickel se dissolvent dans le bain de dépôt. Ils subissent une oxydation suite à l'application d'un potentiel ou d'un

courant anodique pour se transformer en ions Ni^{3+} , qui entrent en contact avec le milieu aqueux OH^- pour donner de l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH). [5].

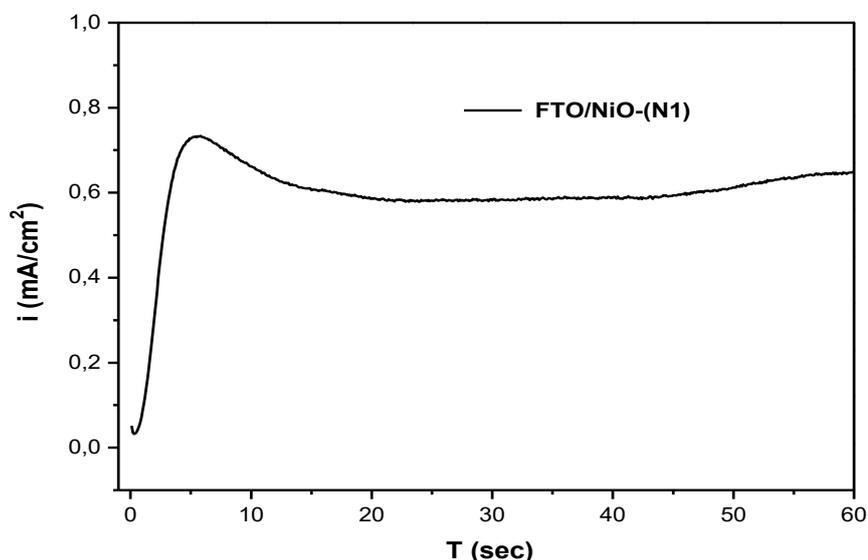
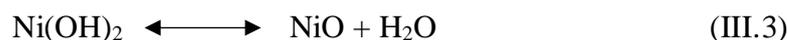


Figure III.1: Courbe d'électrodéposition (chronoampérométrie) du film de NiO à potentiel $E=0,91$ V/ECS.

L'oxyde de nickel est obtenu après traitement thermique. Les films d'hydroxyde ont été chauffés à 100 °C pendant 1 heure pour donner du NiO.



III.1.2. Electrosynthèse des couches minces NiO en mode pulsé

Des tests de dépôt ont été réalisés en appliquant un potentiel positive constant dans la région d'oxydation des Ni^{2+} (dépôt du film). Ceux-ci n'ont pas été concluants en termes d'adhérence et de robustesse du film déposé. Nous sommes donc passés au dépôt pulsé pour essayer de limiter les contraintes mécaniques, la période de non-dépôt permettant dans ce cas une relaxation de la couche [6,7].

L'électrodéposition de NiO en régime pulsé est réalisé à $0,91$ V/ ECS pendant 1 ou 3 secondes suivi d'un temps de repos à $0,1$ V/ECS pendant 100 ms. La boucle se répète n fois selon le nombre d'itérations appliqué. La surface est limitée à 1cm^2 . Les paramètres appliqués sont présentés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1: paramètre d'électrodéposition en régime pulsé.

Paramètre	t_{on}	t_{off}	E_{on} (V/ECS)	E_{off} (V/ECS)	Nombre de cycle	Frequence (f)	Rapport cyclique (θ)
FTO/NiO-(N2)	1s	100ms	0,91	0,13	900	0,90	90,90
FTO/NiO-(N3)	3s	100ms	0,91	0,13	300	0,32	96,77

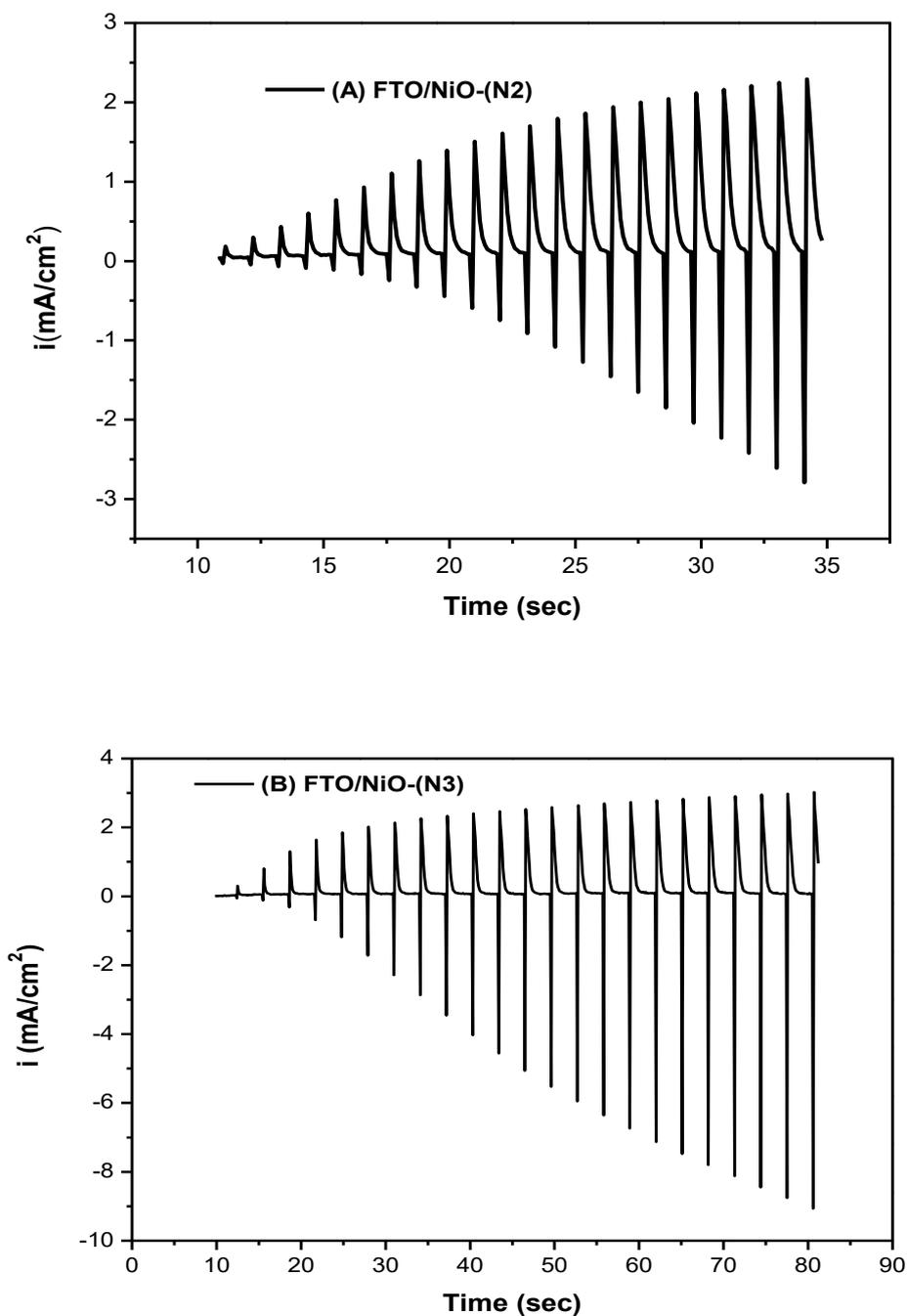


Figure III.2 : Courbe d'électrodéposition (chronoampérométrie) des couches minces de NiO en régime pulsée (A) $t_{on}=1s$, (B) $t_{on}=3s$.

III.2. Caractérisation des couches minces de NiO

III.2.1. Caractérisation structurale par DRX

La figure III.3 montre les spectres de diffraction des rayons X des couches minces de NiO développées par électrodéposition direct (ED) et électrodéposition pulsée (EP) à différentes t_{on} . Les spectres des rayons X sont présentés après soustraction des pics de SnO₂:F (FTO) ceci d'après la fiche JCPDS 00-001-0657. Les résultats montrent des pics de faible intensité à 37°, 43° et 62° correspondant respectivement aux faces (111), (200) et (220) selon la fiche JCPDS 01-073-1519 [8, 9]. On remarque d'après ces résultats que la cristallinité et l'orientation préférentielle dépendent du temps de dépôt. L'intensité de diffraction sur film mince (200) augmente avec la diminution de la t_{on} .

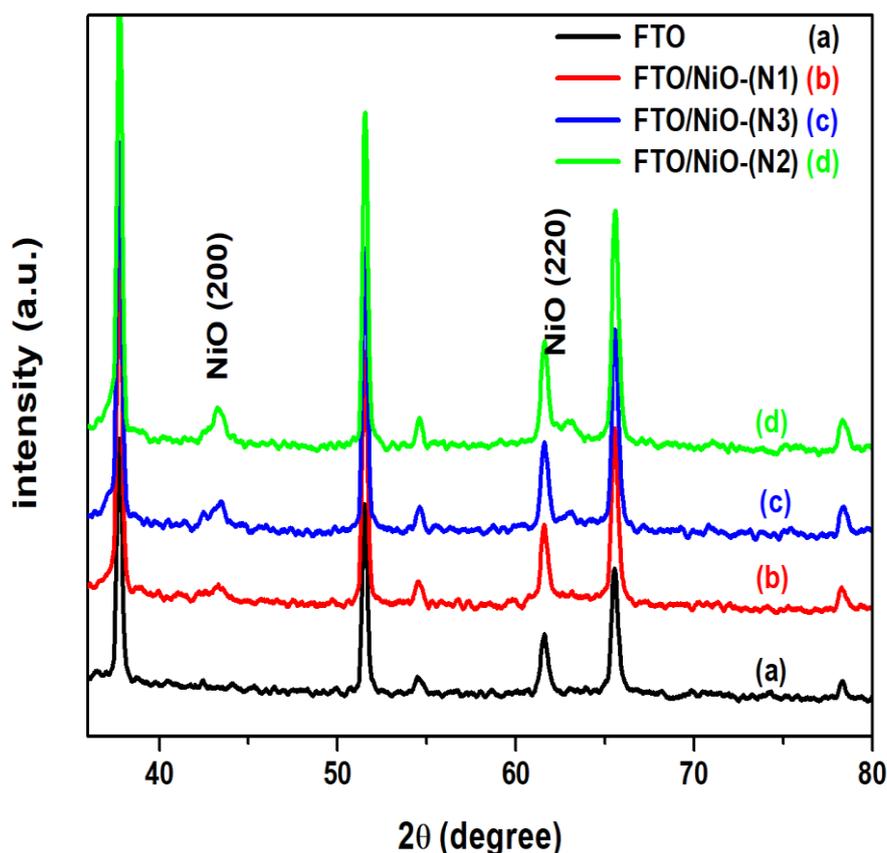


Figure III.3 : Spectres DRX de (a) FTO, (b) FTO/NiO- (N1), (c) FTO/NiO-(N3) et (d) FTO/ NiO-(N2).

III.2.2. Caractérisation morphologique par MEB et MET

La morphologie des différents produits a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique à transmission (MET). La figure III.4 montre la morphologie de surface de films d'oxyde de nickel déposés dans les modes ED et PE. Les films d'oxyde de nickel présentent une morphologie de surface significativement différente en fonction des paramètres utilisés. Nous remarquons que la surface de NiO passe d'une morphologie dense à une morphologie très poreuse lorsque le temps de dépôt impulsométrique (t_{on}) décroît. La morphologie des surfaces des films est ainsi contrôlée, une diminution de t_{on} à 1s modifie la morphologie de la surface du film à une texture poreuse avec une taille de pore à l'échelle nanométrique, ce qui conduit à la formation de grandes cavités. Une telle morphologie peut entraîner une grande surface spécifique pour l'interface électrode/électrolyte [3,6,10], un grand rapport (volume/espace) pour le matériau d'électrode actif et un trajet raccourci pour la pénétration de l'électrolyte. Ces caractéristiques peuvent améliorer la diffusion de l'électrolyte et la mouillabilité du matériau d'électrode pour des performances super-capacitives améliorées. Wu et al. [11] ont utilisé du sulfate de nickel comme précurseur du nickel pour déposer anodiquement du NiOOH à deux potentiels différents: 0,9V/Ag/AgCl et 1,05V/Ag/AgCl. La morphologie poreuse résultante est constituée de nanopaillettes interconnectées. La taille des pores dépend du potentiel appliqué lors de l'électrodéposition: plus le potentiel est bas, plus les pores sont gros.

Les images MET illustrent la formation de fibres de NiO synthétisés en mode pulsé à haute fréquence, les fibres deviennent plus fines qu'à $t_{on}=1s$ par rapport au matériau NiO synthétisé par DE. Ces nanofils assurent un contact entre les grains de NiO.

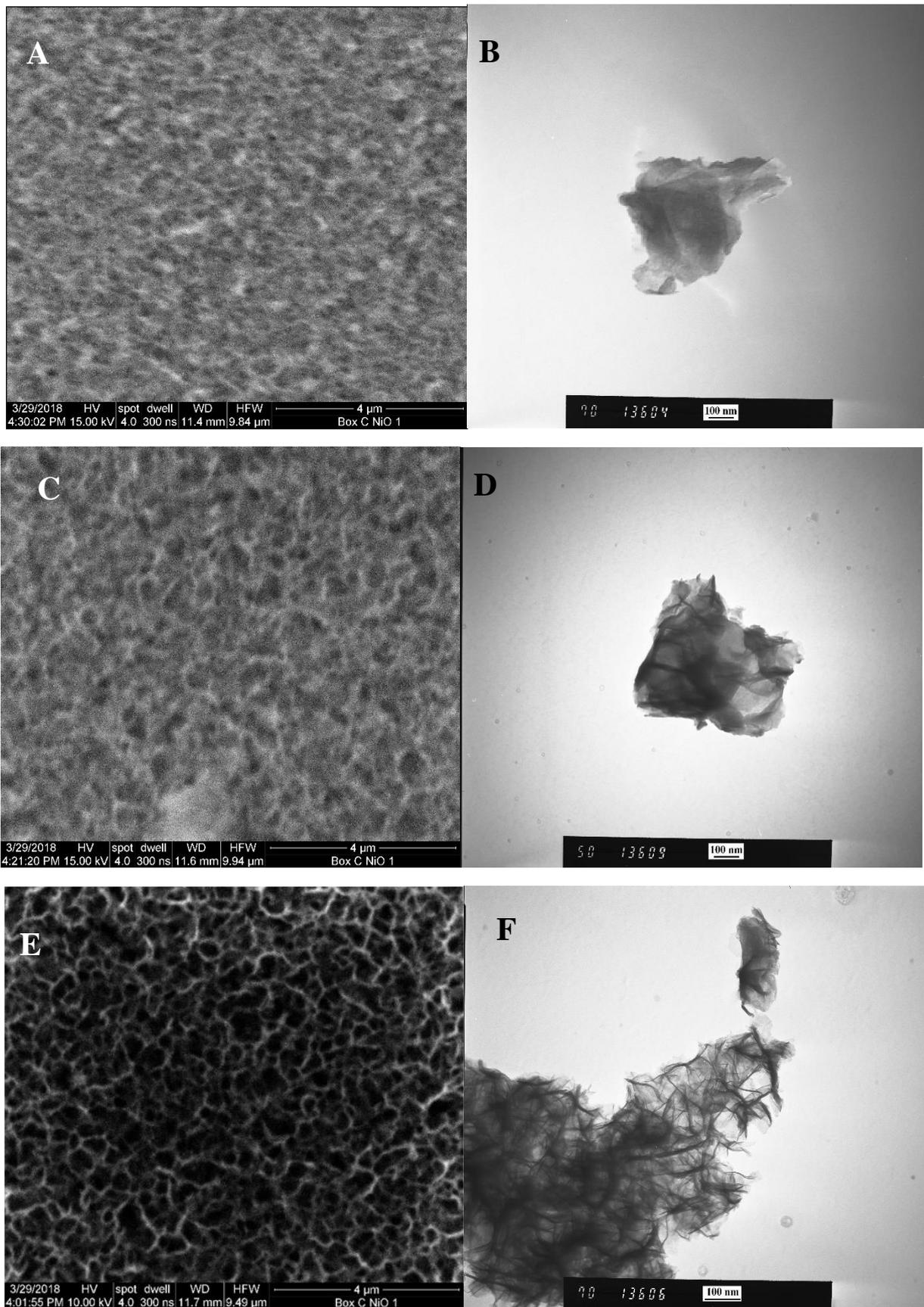


Figure III.4 : Images MEB (à gauche) et images MET (à droite) des couches FTO/ NiO: (A, B) -N1, (C, D) -N3 et (E, F)-N2.

III.2.3. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)

Des mesures optiques ont été effectuées sur les couches de NiO déposées par oxydation anodique et présentées dans les figures III.5 et III.6. La courbe d'absorbance présente un pic d'absorption intense dans la zone de l'ultra-violet et une bande d'absorption vers 680nm (Figure III.5). Les valeurs de l'absorbance obtenues par électrodéposition en mode pulsé sont meilleures que celles obtenues avec le NiO déposé par le mode direct.

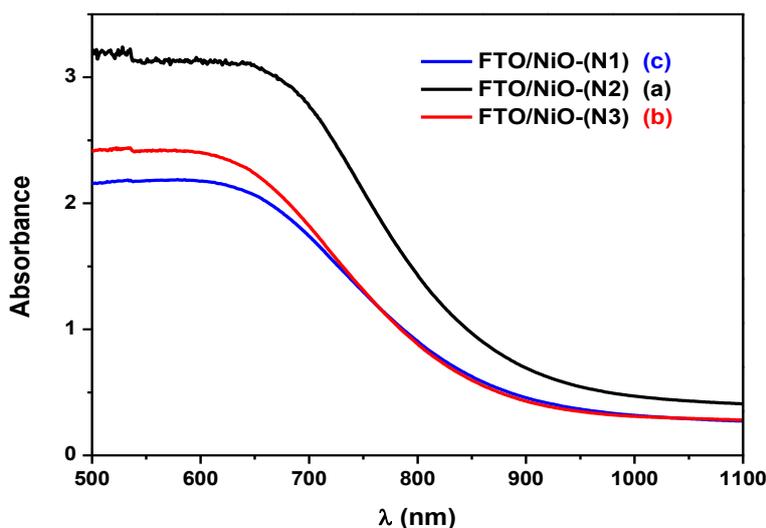


Figure III.5 : Spectres UV-visible des films minces FTO/NiO (N1, N2, N3)

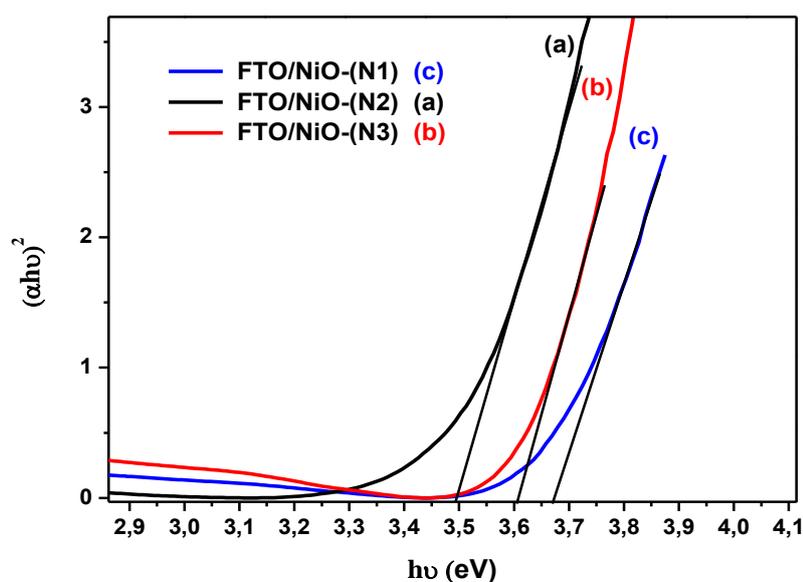


Figure III.6 : Détermination de l'énergie de bande interdite de la couche NiO déposée anodiquement en mode direct et pulsé.

Les mesures optiques nous ont permis de déterminer l'énergie de bande interdite de la couche de NiO déposée en milieu aqueux par imposition d'un potentiel anodique en mode pulsé et en mode direct (Figure III.6).

Pour déterminer le gap du composé déposé, nous avons tracé la courbe (αhv) en fonction de hv . En effet nous avons l'équation (III.4) :

$$(\alpha hv)^2 = A (hv - E_g) \quad (III.4)$$

Avec :

A : est une constante

$n=2$ pour une transition directe et $n=0,5$ pour une transition indirecte.

La transition dans NiO est directe. D'après la figure III.13, l'énergie de bande interdite du dépôt se situe à environ 3,69 eV. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de NiO présentées dans la littérature [12-14].

III.2.4. Caractérisation électrochimique des films NiO

III.2.4.1. Caractérisation des films par voltampérométrie cyclique

Les performances électrochimiques des couches minces de NiO ont été examinées par voltampéromètre cyclique dans une configuration à trois électrodes utilisant du KOH (1M) [15] dans un domaine de potentiel allant de 0 à 0,55 V/ECS à différentes vitesses de balayage : 5, 10, 20, 30 et 50 mV/s.

Les voltampérogrammes cycliques correspondants aux couches minces d'oxyde de nickel déposés à différentes vitesses de balayage sont présentés à la Figure III.7. Tous les échantillons présentent lors du balayage de potentiel positif un pic anodique et lors du balayage de potentiel négatif une large vague cathodique correspondant respectivement à l'oxydation et la réduction de l'espèce électroactive, Un tel processus suggérant un comportement électrochimique du type batterie est attribué à la réaction rédox faradique de NiO/NiOOH [4,9] comme suit:



La couche mince FTO/NiO- (N2) montre la plus grande capacité de stockage de décharge. Nous remarquons que l'augmentation de la fréquence du mode pulsé augmente la capacité spécifique des couches minces de NiO par rapport au mode continu. Les courbes voltampérométrie cycliques des couches minces de NiO indiquent la bonne réversibilité. En d'autres termes, le NiO se comporte comme un matériau pseudocapacitif ou semblable à une pile.

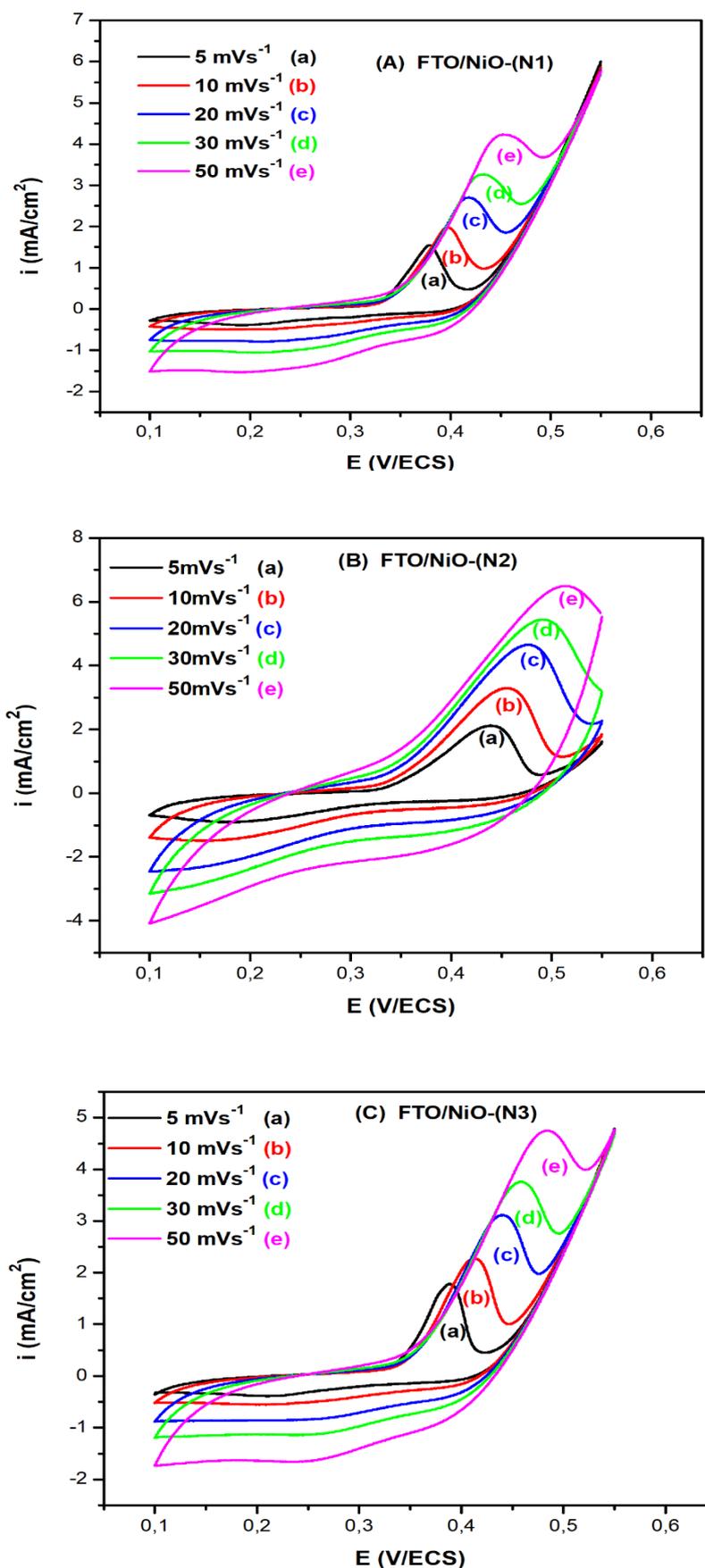


Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques des couches minces FTO/NiO (N1, N2, N3) dans une solution KOH (1M) a différentes vitesses de balayage.

III.2.4.2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique

La Figure III.8 représente les courbes de capacité spécifique en fonction des différentes vitesses de balayage des couche minces de NiO obtenues par électrodeposition direct et par électrodeposition pulsé. La capacité spécifique est évaluée à l'aide de l'équation (III.6).

$$CS = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{2 (E_1 - E_2) mv} \quad (III.6)$$

CS: capacité spécifique (F/g).

$E_2 - E_1$: domaine de potentiel en voltampérométrie cyclique

$\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE$: Charge voltampérométrique obtenue par intégration de courbe en VC.

m: poids du matériau déposé sur l'électrode de travail.

v = vitesse de balayage.

La couche mince FTO/NiO (N1) préparée par électrodéposition direct indique une capacité spécifique d'environ 150 Fg^{-1} à 5 mVs^{-1} . Par contre, nous avons relevé une augmentation significative de la capacité spécifique estimées respectivement à 580 et 250 Fg^{-1} à 5 mVs^{-1} pour les deux couches minces FTO/NiO (N2) et FTO/NiO (N3) préparé par électrodéposition pulsé.

Nous notons, par la même, que l'ensemble des couches minces manifestent une diminution de capacité spécifique en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage. Néanmoins, il est à noter que, parmi les trois, la couche mince FTO/NiO (N2) s'est avéré de meilleure capacité spécifique.

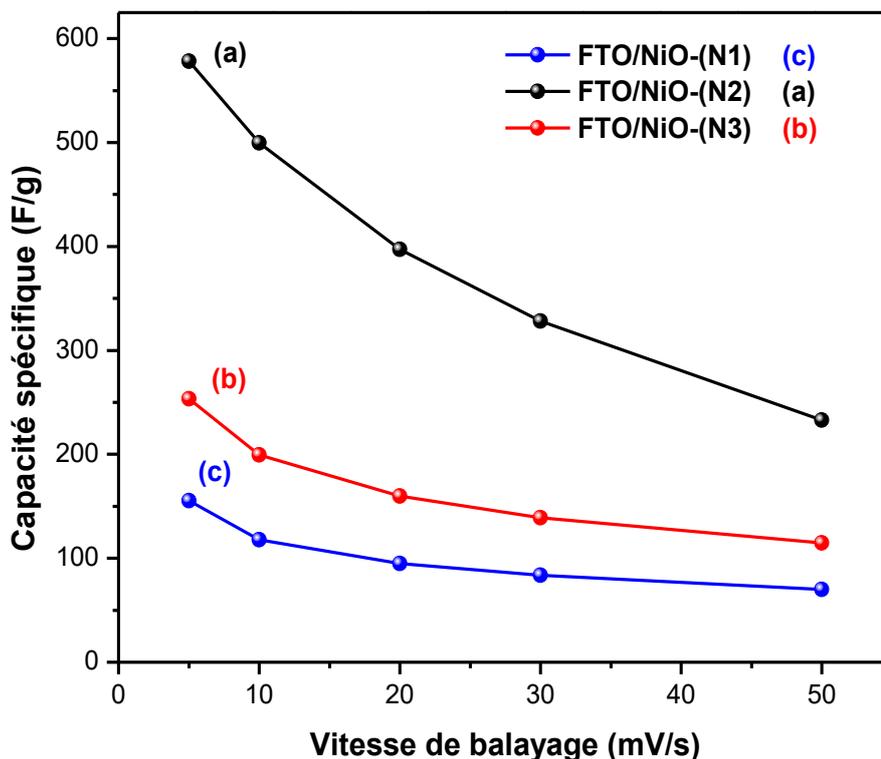


Figure III.8 : Capacité spécifique de FTO/NiO (N1, N2, N3), à différentes vitesses de balayage.

III.2.4.3. Caractérisation des films par spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée à différents potentiels appliqués dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 50 mHz. La figure III.9 présente les diagrammes d'impédance des échantillons de FTO/NiO (N1, N2, N3) dans une électrolyte KOH (1M). Les spectres consistent en un demi-cercle à haute fréquence suivi d'une ligne droite à basse fréquence. La résistance de la solution R_s et la résistance de transfert de charge R_{ct} peuvent être obtenues à partir du diagramme de Nyquist,

Les spectres d'impédance électrochimique montrent que les couches minces des matériaux obtenus en mode pulsé présentent une conductivité meilleure par rapport à ceux synthétisés en mode continu.

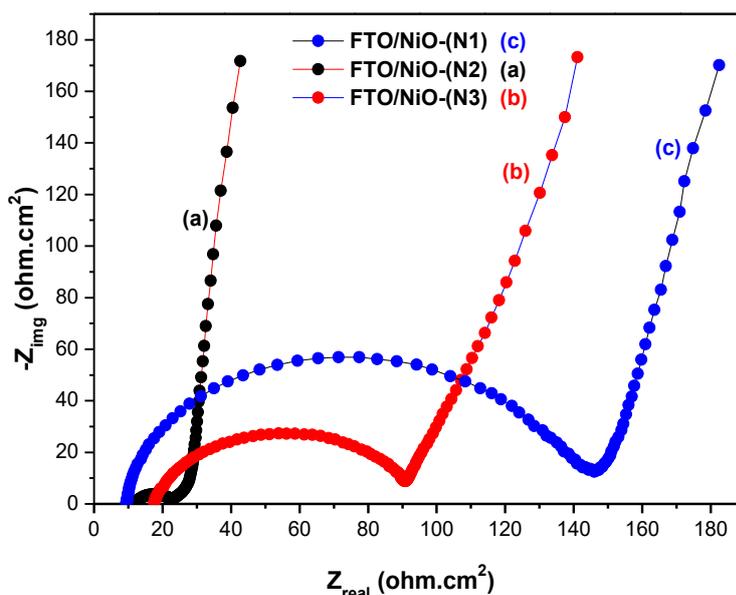


Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de FTO/NiO (N1, N2, N3) dans une solution électrolytique de KOH (1M).

III.2.4.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films par charge-décharge

Des parcelles de charge-décharge ont ensuite été utilisées pour évaluer la capacité spécifique des couches minces élaborées à des densités de courant différentes (0,5, 1, 2, 3 et 5Ag^{-1}) avec une fenêtre potentielle de 0,1-0,4 V/ECS.

Les courbes de la capacité spécifique à différentes densités de courant sont représentés à la figure III.10. Les courbes enregistrées montrent que le potentiel de charge/décharge présente une réponse linéaire avec le temps. Cela indique une bonne réversibilité pendant les processus de charge et de décharge, démontrant ainsi un comportement capacitif exceptionnel. Tous les matériaux d'électrode présentaient deux niveaux de chute de tension, avec une décharge rapide dans la région du potentiel initial et un autre relativement lent dans la deuxième région du potentiel, signifiant des performances électrochimiques supérieures. On constate également qu'avec l'augmentation de la densité de courant, les temps de décharge diminuent de tous les matériaux d'électrode.

Parmi les matériaux testés, la couche mince FTO/NiO-(N2) ont montré le temps de décharge le plus élevé, montrant la meilleure capacité spécifique, comme le montrent les analyses VC et SIE. Les nanoparticules FTO/NiO-(N2) ont atteint la capacité spécifique la plus élevée, à savoir 1000Fg^{-1} , à une densité de courant de $0,5\text{Ag}^{-1}$. D'autre part, FTO/NiO-(N3) et FTO/NiO-(N1) ont respectivement atteint des valeurs de capacités spécifiques de 350

et 230 Fg^{-1} à la même densité de courant. Les courants de réponse élevée sont observés pour le film composite FTO/NiO-(N2) qui présente une capacité spécifique significativement supérieure à FTO/NiO (N1 et N3), ceci est dû à la structure de porosité du couche mince FTO/NiO-(N2) qui permet la diffusion de l'électrolyte au sein de l'électrode et augmente la surface de contact électrode/électrolyte.

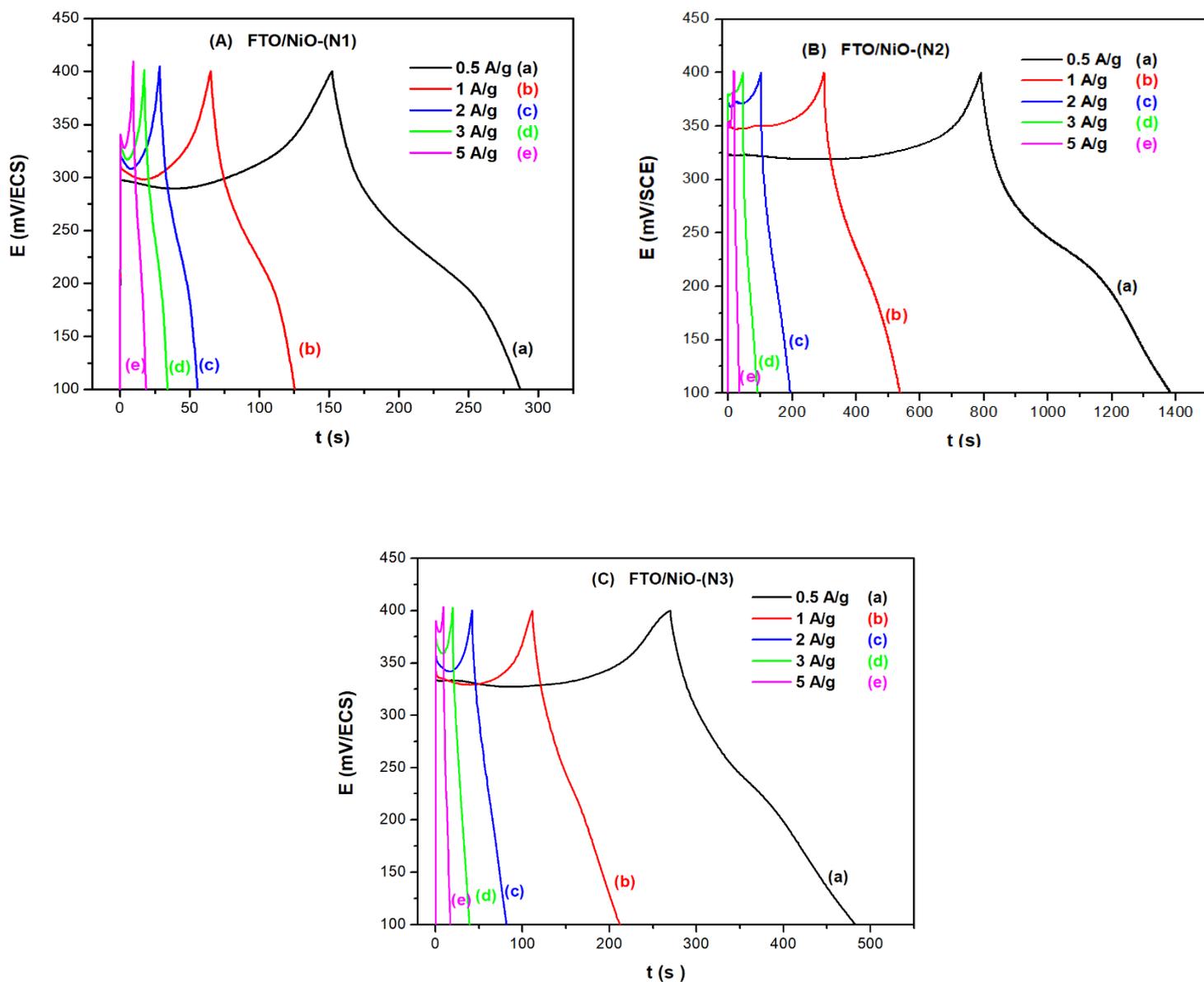


Figure III.10 : Courbes de charge-décharge galvanostatiques des couches minces NiO (N1, N2, N3) à déferente densité de courant dans une solution KOH (1M) de 0,1 à 0,4V/ECS.

III.2.4.5. Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge chronopotentiométrique

La capacité gravimétrique de ces matériaux a été calculée à l'aide de la formule (III.7) [16]

$$C_s = \frac{I * t}{\Delta V * m} \quad (\text{III. 7})$$

CS : Capacité spécifique (F/g)

I : Courant de décharge (mA/cm²)

t : Temps de décharge (sec)

ΔV : Fenetre potentielle en chrnopetentiométrie.

m : Masse de matière active sur l'électrode de substrat (mg)

La Figure III.11 représente les courbes de capacité de charge et décharge chronopotentiométrique des couches minces obtenues pour différentes densités de courant (0,5, 1, 2, 3 et 5 Ag⁻¹). Les électrodes ont montré que les valeurs de la capacité diminuaient avec une augmentation de la densité de courant et également la stabilité de valeur de la capacité spécifique dans les densités de courant élevées.

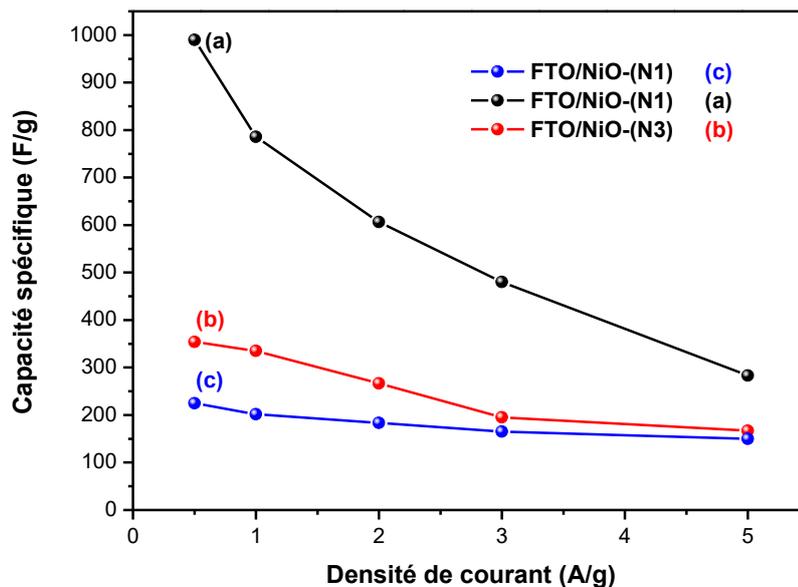


Figure III.11 : Capacité spécifique de NiO (N1, N2, N3), à différentes densités de courant.

$$P = E/t \quad (\text{III.9})$$

Les électrodes fabriquées sont capables de délivrer les énergies (E) et les densités de puissance (P) à $0,5\text{Ag}^{-1}$ comme illustrées dans le tableau III.2. Les données confirment les caractéristiques de hautes performances des structures en NiO poreux préparées.

Tableau III.2 : Valeurs de capacités spécifiques, l'énergie et la puissance des films FTO/NiO (N1, N2, N3) à une densité de courant de $0,5\text{Ag}^{-1}$.

Electrode	FTO/NiO-(N1)	FTO/NiO-(N3)	FTO/NiO-(N2)
E (WhKg⁻¹)	7,2	11,7	45
P (WKg⁻¹)	192	198,67	275,04

Références bibliographiques

- [1] H. Zhang, X. Yu, P. V Braun, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2011) 277.
- [2] M. Wu, C. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 33109.
- [3] M.S. Wu, C.H. Yang, M.J. Wang, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 155-161.
- [4] S. Koussi-Daouda, O. Majerusa, D. Schamingb, T. Pauporté, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 638-646.
- [5] M. Wu, C. Yang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 33109–1.
- [6] M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* 28 (2017) 8144-8154.
- [7] I.H. Lo, J.Y. Wang, K.Y. Huang, J.H Huang, W.P. Kang, *J. Power. Sources.* 308 (2016) 29-36.
- [8] M.S. Wu, Y.A. Huang, C.H. Yang, J.J. Jow, *Int J Hydrog Energy.* 32 (2007) 4153.
- [9] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, *J Alloys Compd.* 489 (2010) 667.
- [10] K. Nakaoka, J. Ueyama, K. Ogura, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 93-99.
- [11] M. Wu, Y. Huang, J. Jow, W. Yang, C. Hsieh, H. Tsai, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 2921–2926.
- [12] H. B. Kim, H. Kim, H. S. Sohn, I. Son, H. Seong, *Mater.Lett.*, 101 (2013) 65.
- [13] Q. Wu, Y. Shen, L. Li, M. Cao, F. Gu, L. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 411.
- [14] H. Zhu, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C Lett.*, 111 (2007) 17455.
- [15] M. Mondal, B. Das, P. Howli, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay, *J. Electroanal. Chem.* 813 (2018) 116.
- [16] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, *ACS Nano* 4 (2010) 1337.

**Chapitre IV : Synthèse & caractérisation
des films composites P3HT-NiO**

Chapitre IV : Synthèse & caractérisation des films composites P3HT-NiO

Au présent chapitre nous présenterons les protocoles de synthèse des films composites à base de ITO/P3HT-NiO. Ensuite, nous procéderons à la description des caractérisations structurales, morphologiques et spectroscopiques des films synthétisés. En somme, il s'agit de scruter ces résultats afin de situer le niveau de performance des dits échantillons au moyen de tests conventionnels en l'occurrence la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance, la chronopotentiométrie et mesure des photocourants.

IV.1. Electrosynthèse l'oxyde de nickel (NiO)

L'oxyde de nickel (NiO) a été élaboré électrochimiquement par chronoampérométrie direct en appliquant un potentiel constant de 0,91 V/ECS sur (FTO) pendant 1 heure (le bain et les conditions d'élaboration ont été présentés en chapitre III). Le dépôt du NiO a été nettoyé avec l'eau distillée et raclé avec une lame et la poudre résultante a été recuite à 500°C pendant 1 heure.

IV.2. Synthèse des films de P3HT et P3HT-NiO

Des substrats en verre revêtus d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) avec une épaisseur de 100 nm ont une résistivité d'environ 25 Ω/m^2 et une transmittance moyenne dans le visible de 93% ont été nettoyés par l'eau distillée, l'éthanol et l'acétone dans un bain ultrason pendant 15 minutes.

Les films ITO/P3HT-NiO ont été élaborés par spin-coating, quelques gouttes d'une solution de P3HT dissout dans le chlorobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) avec différentes quantités de NiO ajoutés (1, 5 et 10%) sont agitées pendant 24h et déposées au centre des substrats d'ITO. Les substrats tournent ensuite à une vitesse de 500 tpm pendant 30s afin que la solution contenant le polymère à déposer s'étale par force centrifuge. Les films revêtus par centrifugation ont été recuits à 80°C à l'air pendant 10 min.

IV.3. Caractérisation des films composites P3HT-NiO

IV.3.1. Caractérisation structurale par DRX

Afin de confirmer l'incorporation de NiO dans la matrice de P3HT la technique de diffraction de rayons X (DRX) a été utilisée. Les diagrammes DRX de ces films sont présentés à la figure IV.1. Le diagramme DRX de ITO/P3HT (1, 5 et 10%) montre que les

nanostructures de NiO sont incorporées selon la phase cubique dans la matrice de P3HT où les pics sont indiqués à 37° , 43° et 62° . On peut noter aussi qu'aucun pic correspondant au NiO n'a été observé pour le film de ITO/P3HT seul. Cela confirme l'incorporation de nanoparticules de NiO dans les films de P3HT.

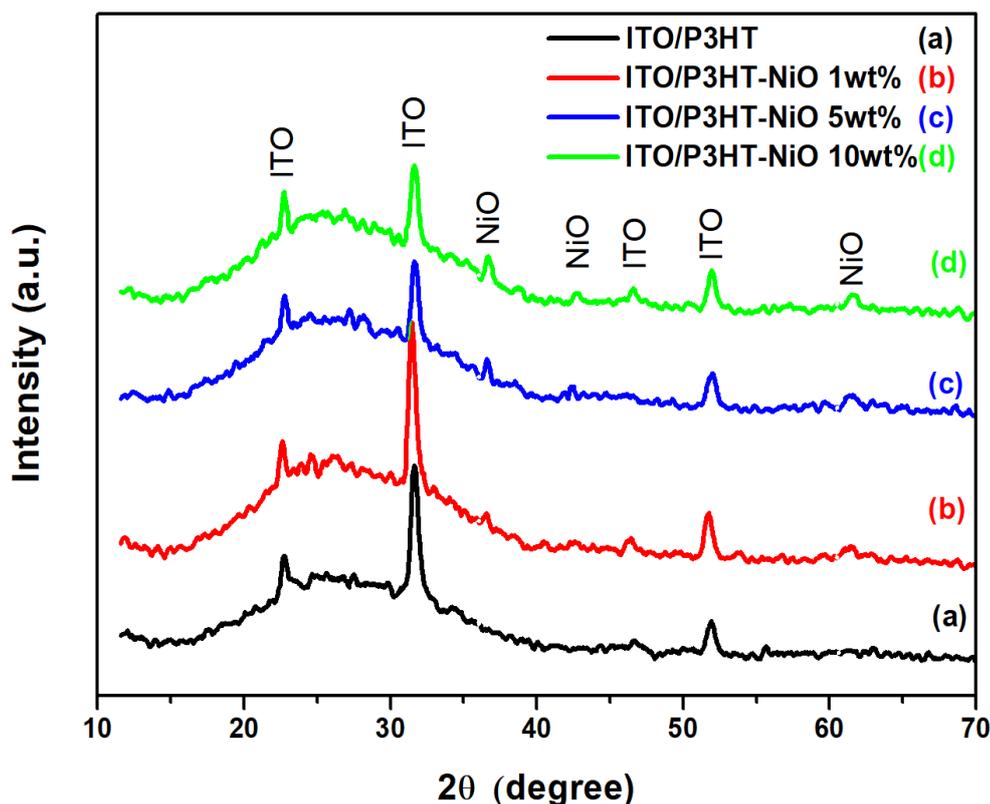


Figure IV.1: Diffractogrammes de rayons X des films minces ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO.

IV.3.2. Caractérisation morphologique par MEB

L'aspect de la surface des dépôts a été étudié également par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images des dépôts obtenues sur des substrats d'ITO sont présentées sur la figure IV.2. D'après ces images, il semble clairement que la morphologie des films de P3HT est fortement dépend de la teneur du NiO incorporée. Le film composite P3HT-NiO de la figure IV.2 (B) présente de grands domaines cristallins que le film de P3HT seul (figure IV.2 (A)). Certains matériaux entourant NiO se manifestent clairement, ce qui est attribué à la fixation de chaînes polymères P3HT sur les grains d'oxyde de nickel [1,2].

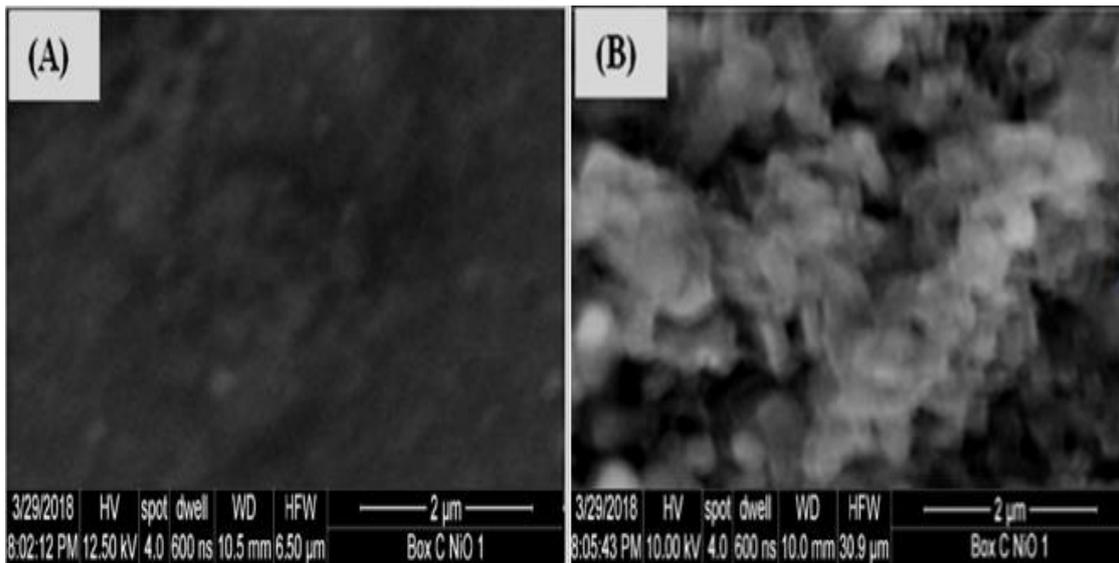


Figure IV.2 : Images MEB de ITO/P3HT (A) et ITO/P3HT-NiO (B).

IV.3.3. Caractérisation morphologique par AFM

La figure IV.3 montre les images AFM 3D des films minces de ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO. La rugosité de surface des mélanges de ITO/P3HT (0, 1, 5 et 10%) est respectivement de 4,42 nm, 9,32 nm, 10,13 nm et 18,27 nm. La rugosité de surface des films augmente avec l'addition de NiO jusqu'à 10% en poids. Les films composites présentent une morphologie granulaire relativement nette avec une taille de grain uniforme, suggérant la présence d'une structure de grain nanométrique dans les films composites [3–6]. Il est reconnu que la morphologie de la surface et les interfaces des films minces jouent un rôle important pour les hautes performances de P3HT.

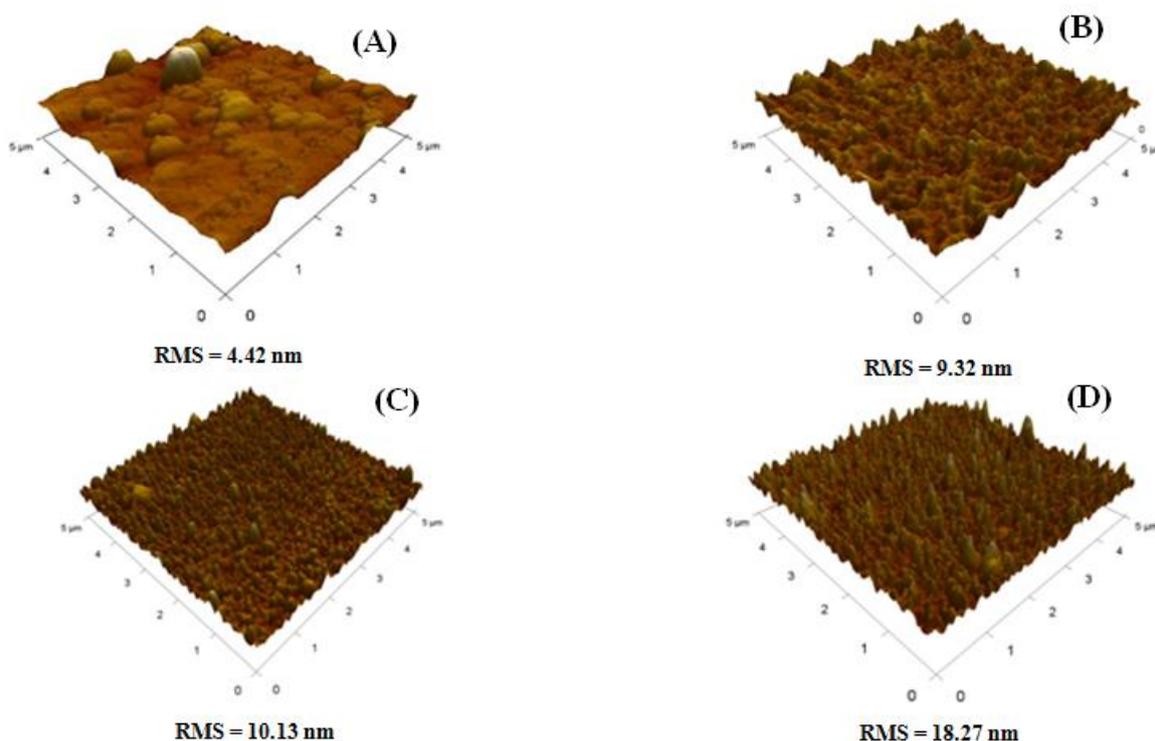


Figure IV.3 : Images AFM de ITO/P3HT (A), ITO/P3HT-NiO 1% (B), ITO/P3HT-NiO 5% (C) et ITO/P3HT-NiO 10% (D).

IV.3.4. Caractérisation optique par spectroscopie (UV-Vis)

Les spectres d'absorption UV-visible des films composites ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO (1, 5 et 10%) sont présentés dans la figure IV.4. Tous les films présentent trois bandes d'absorption caractéristiques à 610, 550 et 525 nm de longueur d'onde, qui sont conformes à la littérature [7–9]. Le pic d'absorption de l'échantillon ITO/ P3HT-NiO 10% à 300 nm peut être attribué à l'oxyde de nickel cubique (NiO) [10–12]. Ce pic n'apparaît pas dans les autres spectres (1 et 5%) en raison de la faible concentration en NiO. La bande d'absorption observée dans la région d'ultraviolet correspondant aux matériaux composites augmente avec la concentration de NiO. Ce changement dans l'allure des spectres, résulte de la présence des particules de semiconducteur inorganique. Il ressort de ceci que l'incorporation de NiO dans le film conduit à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un nouveau matériau composite ayant d'autres propriétés optiques. L'augmentation de l'absorbance peut être attribuée à l'augmentation de la surface active par l'introduction de nanoparticules de NiO. Celui-ci traduit un changement physicochimique de la structure du film de polymère

formé sur l'électrode, résultant de l'incorporation de NiO. Ceci suggère une interaction entre les nanoparticules de NiO et le P3HT.

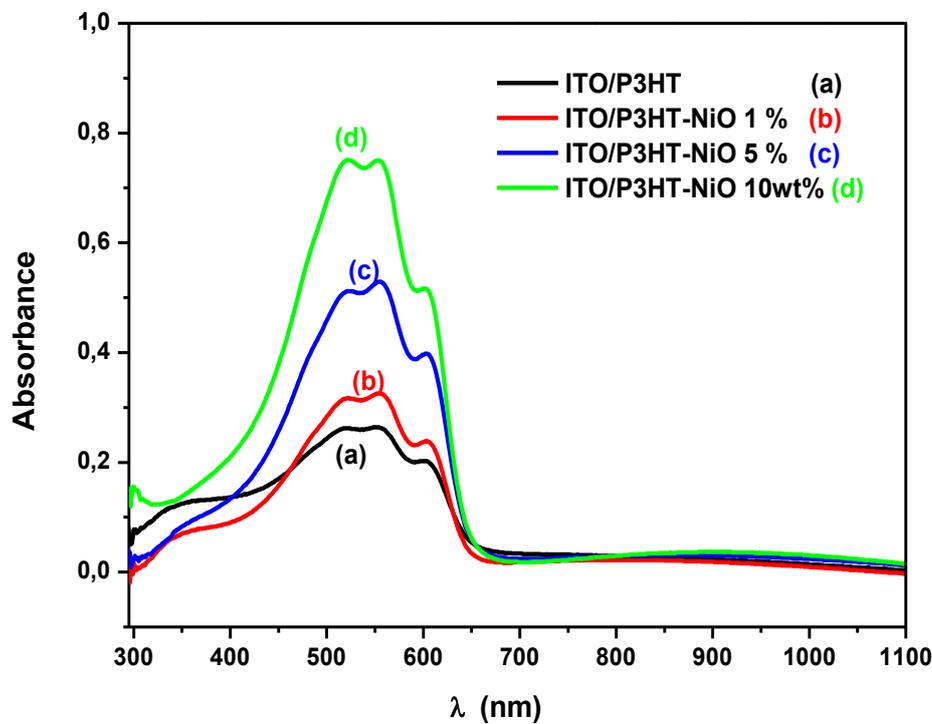


Figure IV.4: Spectres UV-visible des films minces ITO/P3HT et ITO/P3HT-NiO.

En ce quatrième chapitre, seront donnés les résultats des tests électrochimiques effectués sur les films de matériaux composites des ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1%, 5%, 10%) et des couche minces FTO/NiO synthétisés par chronopotentiometrie direct et pulsé. En somme, il s'agit de scruter ces résultats afin de situer le niveau de performance des dits échantillons au moyen de tests conventionnels en l'occurrence la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et la chronopotentiométrie.

IV.3.5. Caractérisation électrochimique des films (P3HT/NiO)

IV.3.5.1. Caractérisation des films composites par voltampérométrie cyclique

La figure IV.5 montre les voltamogrammes cycliques correspondants aux films composites ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%) dans la domaine de potentiel de 0,3 à 0,8 V par rapport au ECS enregistrés pour différentes vitesses de balayage 10, 25, 50 et 100 mV/s. Nous remarquons que les voltamogrammes cycliques des matériaux d'électrode ont une

forme presque rectangulaire [13]. Par rapport au film ITO/P3HT, tous les films composites ITO/(P3HT+NiO) montrent une augmentation des zones de charge-décharge de voltamétrie cyclique, en raison de la masse accrue de NiO incorporée dans la matrice polymère.

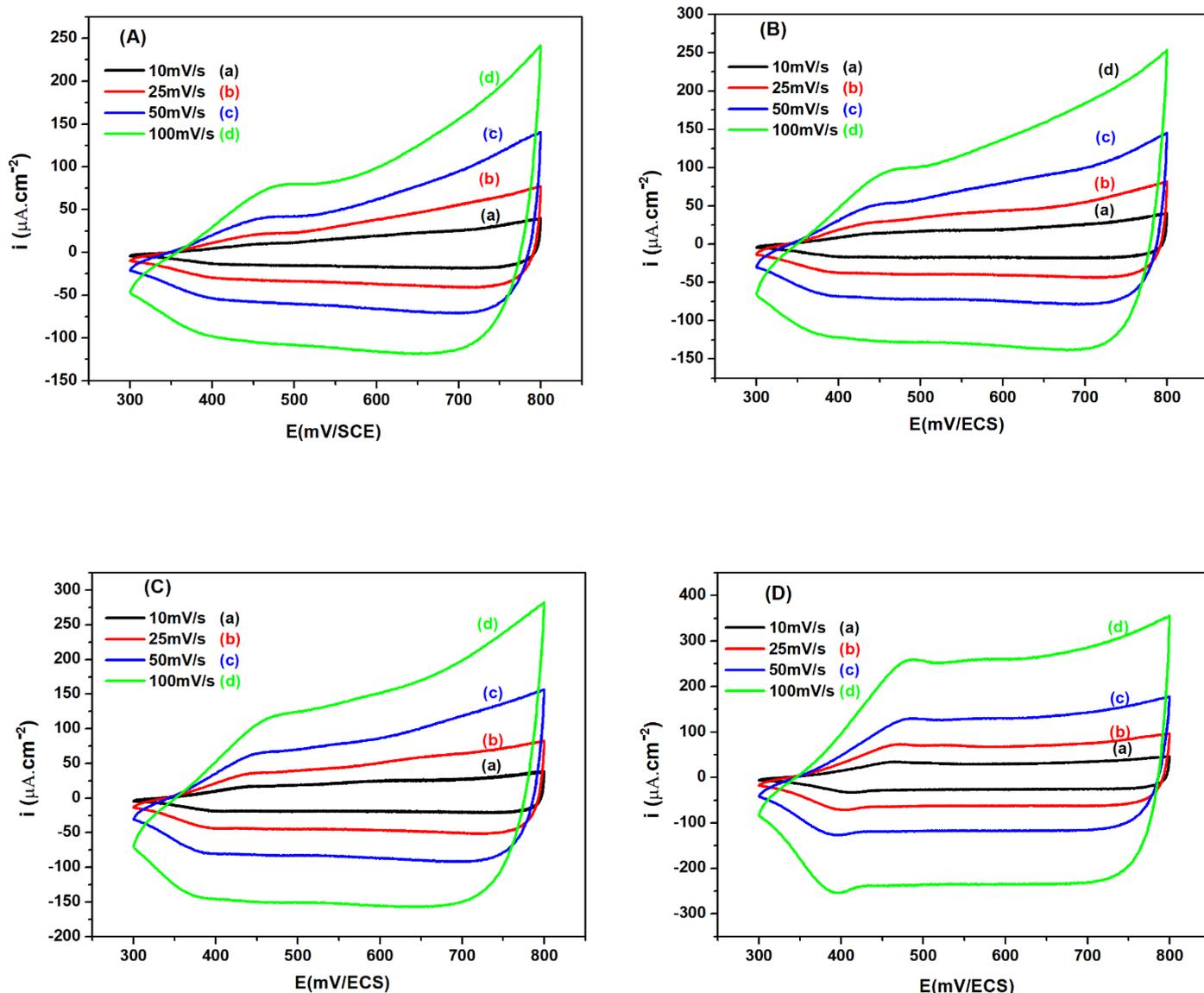


Figure IV.5 : Voltammogrammes cycliques des films P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) enregistrés pour différentes vitesses de balayage.

Sur le plan purement expérimental, les courants de réponse élevés de la voltampérométrie cyclique sont observés en test du film composite ITO/P3HT+NiO 10%. Ce type de courants élevés indique une capacité spécifique significativement supérieure à celle du film ITO/P3HT. Effectivement, les électrodes des films composites ITO/P3HT+NiO intègrent une pseudocapacité élevée du P3HT, permettant ainsi une performance électro-capacitive meilleure.

IV.3.5. 2. Détermination de la capacité spécifique par voltampérométrie cyclique

La capacité spécifique des films composites ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%) en fonction des différentes vitesses de balayage est illustrée par la figure IV.6.

Le film ITO/P3HT indique une capacité spécifique d'environ 14 Fg^{-1} à 10 mVs^{-1} . Suite à l'incorporation des nanoparticules du NiO, nous avons relevé une augmentation significative de la capacité spécifique estimées respectivement à 16, 19 et 25 Fg^{-1} pour les trois films composites ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%). Pour ce qui est du film ITO/P3HT est d'une capacité spécifique la plus faible par rapport à celles des films ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%).

Nous notons, par la même, que l'ensemble des films manifestent une diminution de capacité spécifique en fonction de l'augmentation de la vitesse de balayage. Néanmoins, il est à noter que, parmi les quatre, le film composite ITO/P3HT+NiO 10% s'est avéré de meilleure capacité spécifique. Ce gain de capacité pourrait être attribué à la présence du NiO au sein du P3HT qui permet un transport rapide et efficace d'électrons et ions au niveau de la surface de l'électrode.

Les surfaces engendrées par les courbes de VC lors du balayage de potentiel positif ou négatif qui, elles, montrent une forme rectangulaire et devient de plus en plus importante lorsqu'on augmente la vitesse de balayage, les pics sont très peu intenses et mal définis. Ceci est dû à la résistance interne et interfaciale élevée, offerte par le matériau de l'électrode, suggérant la formation d'EDLC (Electrostatic double-layer capacitors) [14]. En EDLC, un voltampérogramme cyclique (VC) rectangulaire idéal implique la meilleure performance du film.

Le NiO améliore la capacité du P3HT. Cependant, en raison de la propriété d'empilement des nanoparticules de NiO et de la nature hydrophobe du P3HT [13], la capacité de stockage de charges de polymère seul P3HT est inférieure à celle des matériaux composite P3HT/NiO. Comme dans le cas d'un échantillon P3HT+NiO, des surfaces

hautement rugueuses du composite sont produites car elles sont plus accessibles aux ions électrolytes que celles de l'échantillon P3HT seul, Pour cette raison, une valeur de capacité spécifique plus élevée dans le cas des échantillons de P3HT+NiO est obtenue par rapport à celle de l'échantillon P3HT seul.

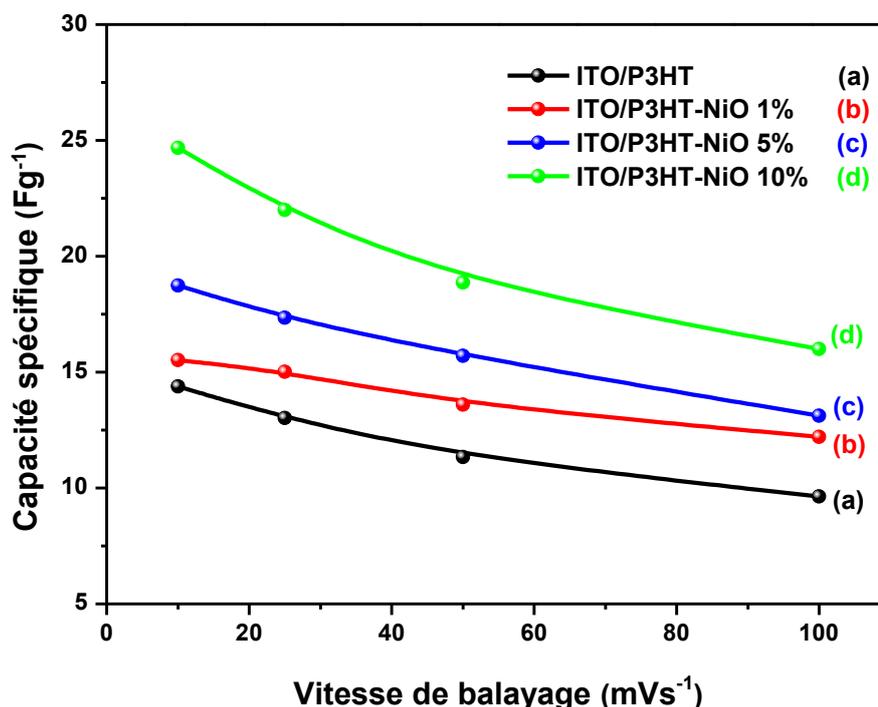


Figure IV.6: Capacité spécifique de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%), à différentes vitesses de balayage

IV.3.5.3. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance des films composites ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1%, 5% et 10%) mesurés au potentiel d'abandon (potentiel à circuit ouvert) 0,1V/ECS, sont présentés dans la figure IV.7, les films ont été étudiés dans une solution CH₃CN+LiClO₄ (0,1M). Les diagrammes de Nyquist ont été enregistrés dans la bande de fréquences allant de 100 KHz à 50 MHz sous une tension alternative de 10 mV. Les diagrammes montrent que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation de la teneur en NiO dans le polymère conducteur P3HT. Cela montre que la résistance de transfert de charge diminue dans les films

composites, de $4906 \Omega\text{cm}^2$ pour ITO/P3HT à $784 \Omega\text{cm}^2$ pour ITO/P3HT+NiO1%, $128 \Omega\text{cm}^2$ pour ITO/P3HT+NiO5% et $70,85 \Omega\text{cm}^2$ pour ITO/P3HT+NiO10%. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.1. L'insertion de NiO dans P3HT augmente considérablement la conductivité du polymère.

tableau IV.1 : Valeurs des paramètres électriques d'impédance correspondant à ITO/(P3HT+NiO 0%, 1%, 5% et 10%).

Elément	ITO/P3HT	ITO/P3HT-NiO 1%	ITO/P3HT- NiO 5%	ITO/P3HT- NiO 10%
$R_1 (\Omega.\text{cm}^2)$	65,16	50,24	61,08	63,77
$R_2 (\Omega.\text{cm}^2)$	4906	784	128	70,85
Q_2 ($\mu\text{F}.\text{cm}^2$)	68,98	$38 \cdot 10^{-5}$	$19,1 \cdot 10^{-1}$	$35,6 \cdot 10^{-1}$

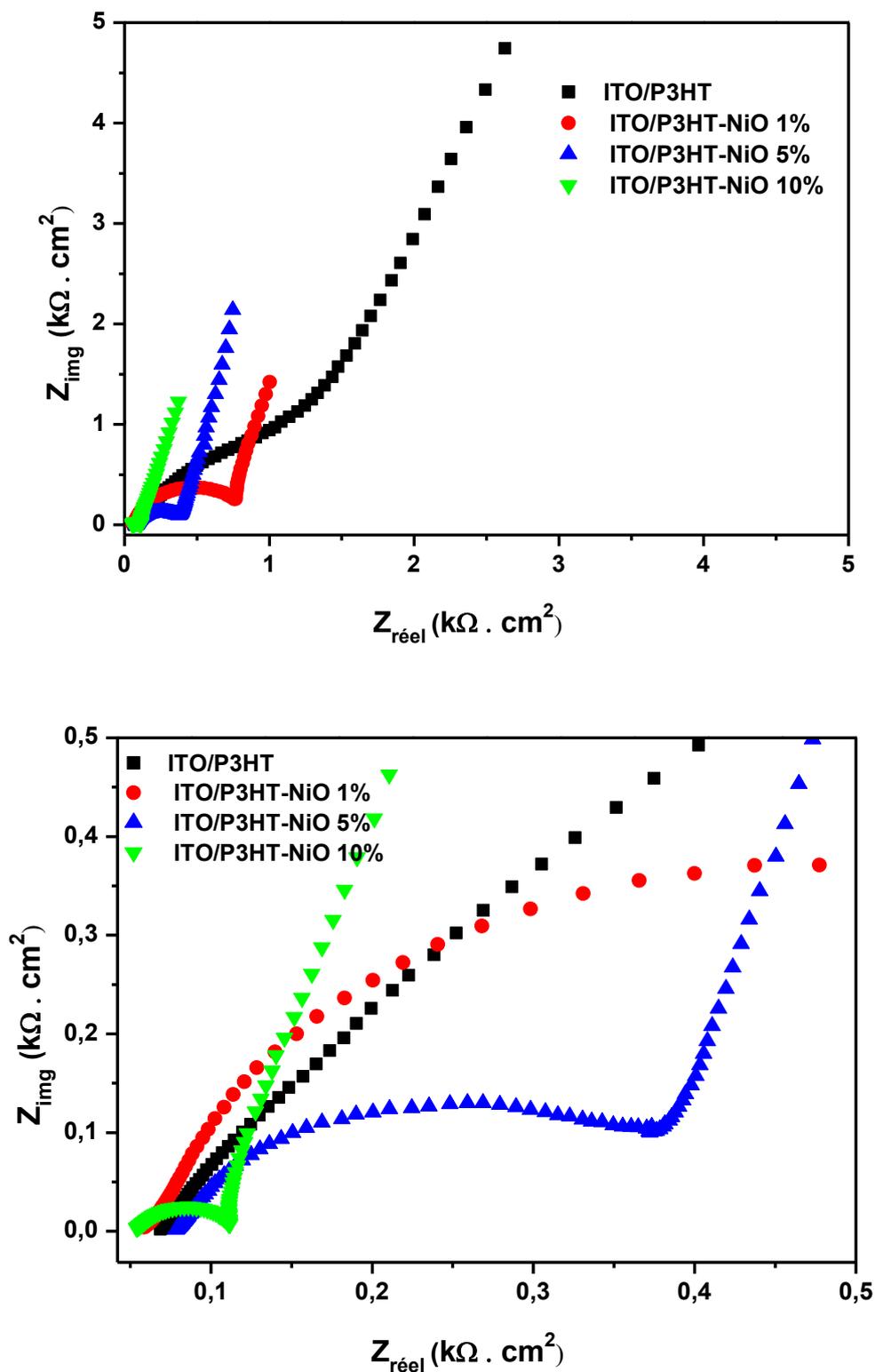


Figure IV.7 : Diagrammes de Nyquist de P3HT+NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M).

IV.3.5.4. Caractérisation chronopotentiométrique des films – courbes charge-décharge

La caractérisation chronopotentiométrique des films ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%) par charge-décharge permet de situer leur capacité spécifique. A cet effet, les films ont été soumis à des tests chronopotentiométriques de charge-décharge conduits sous différentes densités de courant et dans un intervalle de potentiel compris entre 0,3 et 0,8 V/ECS. Une courbe de décharge/charge typique est en forme de triangulaire, ce qui suggère une réponse linéaire de potentiel en fonction du temps dans le processus de décharge/charge qui témoigne d'une bonne réversibilité du fonctionnement, indiquant un excellent comportement capacitif. Les matériaux d'électrode subissent deux phases distinctes de chute de tension avec décharge rapide dans la zone de potentiel primaire et lente dans la seconde zone de potentiel. Cela s'est avéré significatif en termes de performances électrochimiques.

Les figures IV.8 montrent clairement que les courbes de décharge sont presque linéaires dans toute la plage de potentiel [15,16]. Cependant, la courbe de décharge pour les films composites fabriqués à partir de P3HT montre deux échelons de tension, La première est associée à la capacité électrique à double couche (EDLC) avec un temps de décharge court, tandis que la dernière est associée à la combinaison de la capacité EDLC et de la capacité faradique [17].

Ainsi, la chute de tension «IR» pour l'échantillon ITO/P3HT est beaucoup plus élevée que celle des échantillons ITO/P3HT+NiO et elle est énorme pour un échantillon P3HT à une densité de courant relativement plus élevée. Une « chute IR » plus élevée dans le cas de l'échantillon ITO/P3HT implique que la résistance interne de l'échantillon est supérieure à celle de l'échantillon ITO/P3HT+NiO [18]. En raison de cette propriété, mis à part la valeur élevée de la capacité spécifique, le matériau composite P3HT+NiO est meilleur que P3HT pour la fabrication d'un supercondensateur [17].

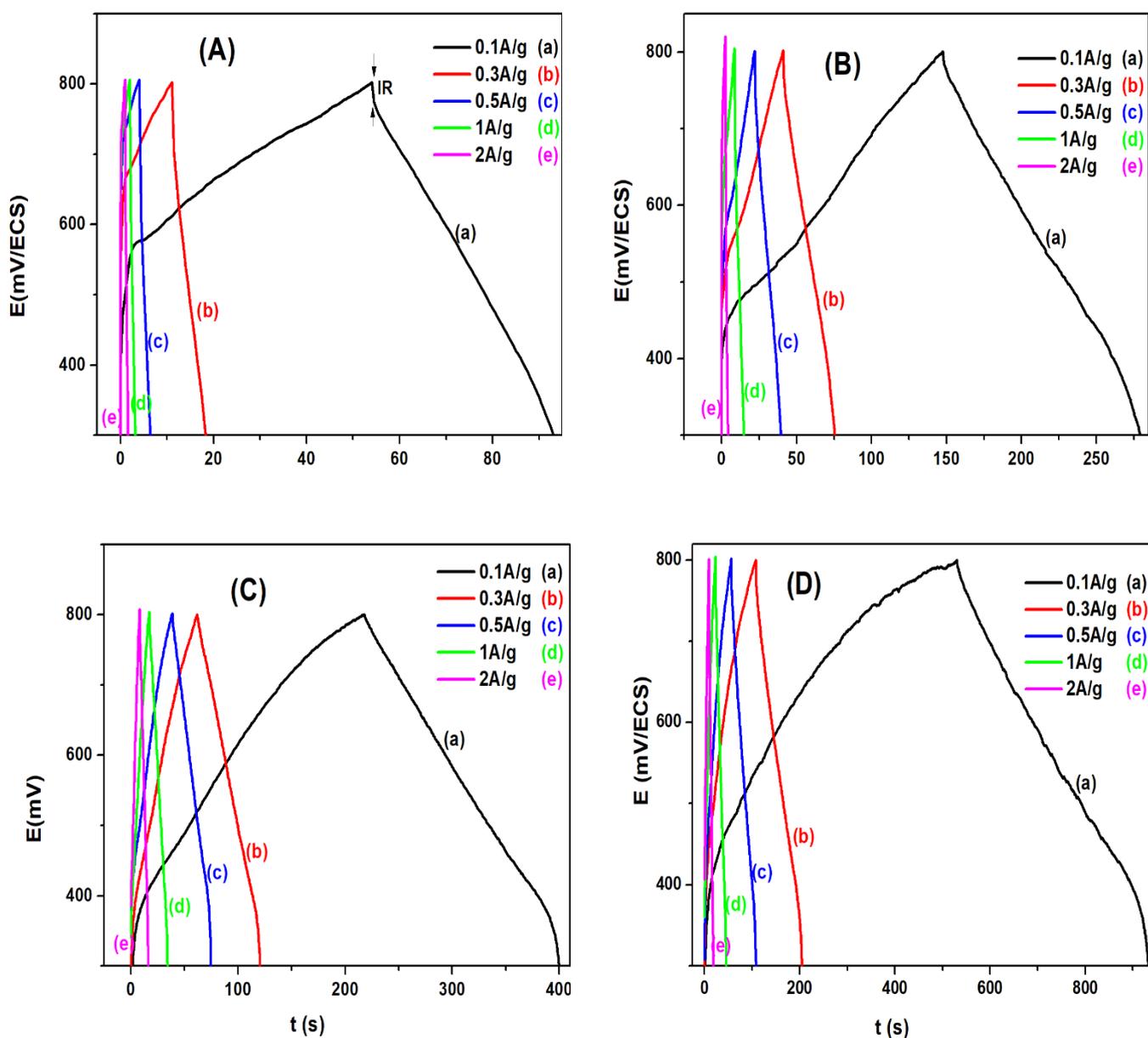


Figure IV.8 : Courbes de charge/décharge galvanostatiques des films ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1%, 5%, 10%) à différentes densités de courant dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) de 0,3 à 0,8 V/ECS.

IV.3.5.5 Détermination de la capacité spécifique par charge/décharge chronopotentiométrique

La Figure IV.9 représente les courbes de capacité de charge et décharge chronopotentiométrique des matériaux composites obtenues pour différentes densités de courant (0,1, 0,2, 0,5, 1 et 2 Ag^{-1}). Les électrodes composites ont montré que les valeurs de la

capacité diminuaient avec une augmentation de la densité de courant et également la stabilité de valeur de la capacité spécifique dans les densités de courant élevées.

Les valeurs de capacités spécifiques à une densité de courant de $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ pour les échantillons ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1, 5 et 10%) sont respectivement de $20,8 \text{ Fg}^{-1}$, $26,2 \text{ Fg}^{-1}$, 38 Fg^{-1} et $81,4 \text{ Fg}^{-1}$. Les principales raisons d'obtenir une valeur aussi élevée de capacité spécifique sont principalement dictées par les deux facteurs. D'une part, l'EDLC découle de la séparation des charges à l'interface électrode-électrolyte [19]; L'incorporation de NiO dans le P3HT augmente sa rugosité (RMS) et donc la surface [17] indiquant un bon contact avec l'électrolyte et, par conséquent, la valeur élevée de la capacité a été obtenue à partir de la charge accumulée à l'interface électrode-électrolyte. D'autre part la pseudo-capacité apparaît lorsque la réaction faradique rapide a lieu au niveau du matériau de l'électrode [20,21].

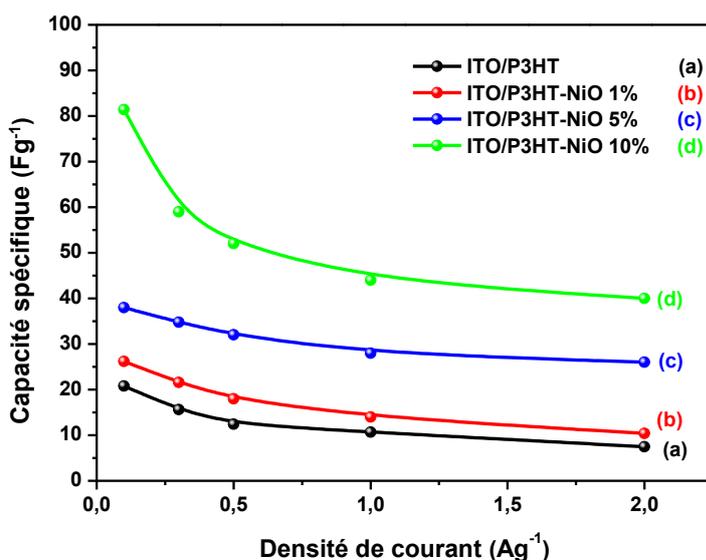


Figure IV.9: Capacités spécifiques de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%), obtenues pour différentes densités de courant.

IV.3.5.6. Mesure des photocourants

Figure IV.10 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps des électrodes de ITO/P3HT et ITO/(P3HT+NiO) dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}+\text{LiClO}_4$ (0,1 M) à un potentiel imposé de $-1\text{V}/\text{ECS}$ avec une excitation par la lumière polychromatique de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ chaque 20 secondes. Pour tous les échantillons, le photocourant augmentent avec le potentiel cathodique appliqué. Ceci est tout à fait cohérent pour un semi-conducteur de type p

[22-26]. L'amplitude du photocourant augmente principalement avec la teneur en NiO du film composite. Il y a une augmentation de plus de 5 fois de courant photo-généré pour un taux de 10% de NiO. Ce résultat est en accord avec les résultats d'impédance, où les valeurs de résistance du matériau composite P3HT+NiO sont inférieures à celle de P3HT. De plus, les résultats montrent une forte interaction entre les deux molécules capables de changer la morphologie du système. Deux mécanismes différents peuvent expliquer l'amélioration présentée à la figure IV.10: la première, une charge est générée dans les deux matériaux en raison des propriétés semi-conductrices de chacun (type p) [24] et le deuxième, l'amélioration de la réponse électrochimique pourrait également être attribuée à un changement de morphologie, c'est-à-dire qu'une augmentation de la surface électroactive du matériau composite pourrait se produire. Ces mécanismes bénéficient d'une amélioration des interactions intermoléculaires et d'une augmentation de la surface interfaciale, ce qui améliore les propriétés photoélectrochimiques, favorisées par les changements morphologiques observés des matériaux étudiés.

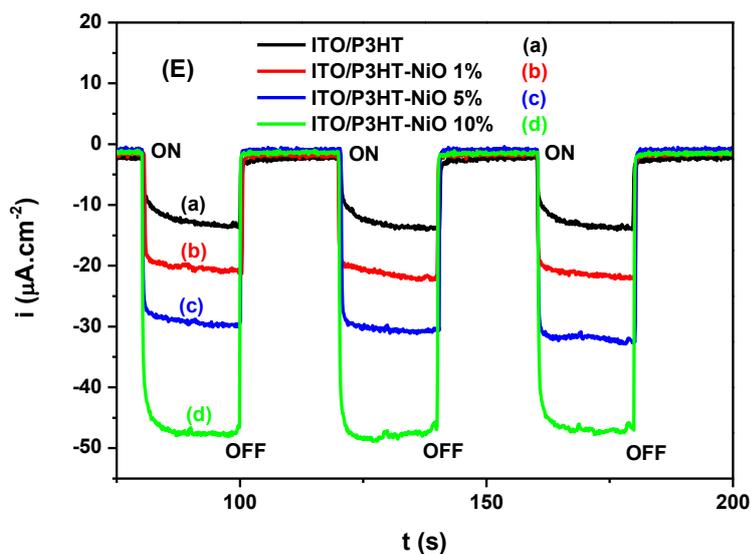


Figure IV.10 : Variation de la densité de courant en fonction du temps relative au ITO/P3HT+NiO (0%, 1%, 5% et 10%) dans le $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) à un potentiel imposé de -1 V/ECS, obtenue en absence et en présence de la lumière.

La variation de densité de photocourant en fonction de potentiel correspondant aux électrodes de ITO/P3HT et ITO/P3HT+NiO (1%, 5% et 10%) immergé dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) enregistrée sur un domaine de potentiel compris entre -1,2V et +1V/ECS, en présence d'une lumière polychromatique avec une intensité d'éclairement de

100 mW/cm², est montré dans la figure IV.11. Comme le montre les courbes, on remarque que les photocourants sont négatifs dans le domaine des potentiels négatifs et ils sont nulle pour des valeurs de potentiels imposées positifs. Ceci suggère que le matériau composite obtenu se comporte comme un semi-conducteur de type p.

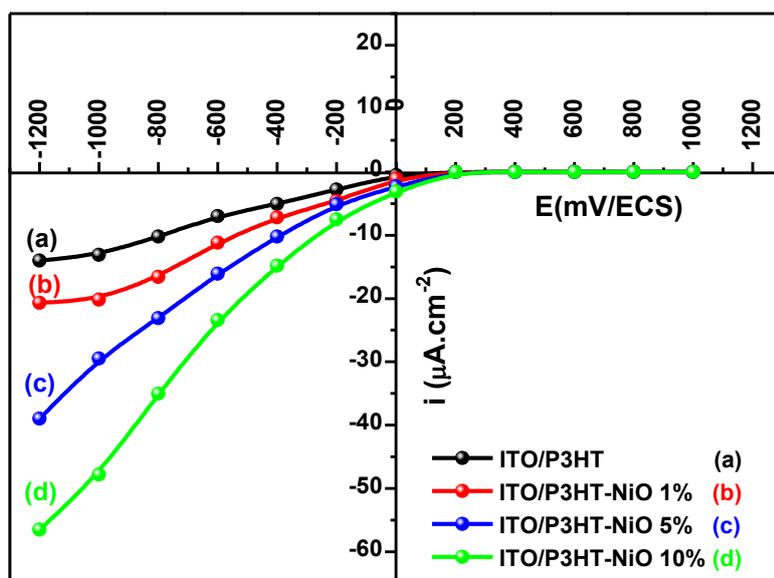


Figure IV.11 : Densité des photocourants en fonction du potentiel imposé de P3HT/NiO (0%, 1%, 5%, 10%) dans CH₃CN/LiClO₄ (10⁻¹ M) en présence de la lumière (100 mW.cm⁻²)

References bibliographiques

- [1] K. Manoli, L.M. Dumitru, M.Y. Mulla, M. Magliulo, C.D. Franco, M.V. Santacroce, G. Scamarcio, L. Torsi, *Sensors*. 14 (2014) 16869.
- [2] P. Giannopoulos, A.K. Andreopoulou, P. Lianos, A. Nikolakopoulou, L. Sygellou, J.K. Kallitsis, *J Mater Chem*. 2 (2014) 20748.
- [3] F. Wu, Y. Shan, R. Wang, L. Zhu, *Org Electron*. 31 (2016) 171.
- [4] V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, *Nanoscale Res Lett*. 9 (2014) 467.
- [5] G. Tullii, A. Desii, C. Bossio, S. Bellani, M. Colombo, N. Martino, M.R. Antognazza, G. Lanzani, *Org Electron*. 46 (2017) 88.
- [6] T. Adhikari, S.R. Bobbara, J.M. Nunzi, O. Lebel, *Org Electron*. 53 (2018) 74.
- [7] U. Bielecka, P. Lutsyk, K. Janus, J. Sworakowski, W. Bartkowiak, *Org Electron*. 12 (2011) 1768.
- [8] H. Chang, P. Wang, H. Li, J. Zhang, D. Yan, *Synth Met*. 184 (2013) 1.
- [9] S.R. Gollu, R. Sharma, G. Srinivas, S. Kundu, D. Gupta, *Org Electron*. 15 (2014) 2518.
- [10] A.A. Al-Ghamdi, W.E. Mahmoud, S.J. Yaghmour, F.M. Al-Marzouki, *J Alloys Compd* 486 (2009) 9.
- [11] J. Wang, L. Wei, L. Zhang, C. Jiang, E.S.W. Kong, Y. Zhang, *J Alloys Compd* 22(2012) 8327.
- [12] M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb, *Mater Sci Semicond Process*. 16 (2013)1747.
- [13] A. Gupta, A.J. Akhtar, S.K. Saha, *J Mater. Chem Phys*, 140 (2013) 1-6.
- [14] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals, Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [15] A. Nishino, *J. Power Sources* 60 (1996) 137.
- [16] A. Burke, *J. Power Sources* 91 (2000) 37.

- [17] Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, G. Shi, ACS Nano 4 (2010) 1963.
- [18] L. Hu, J.W. Choi, Y. Yang, S. Jeong, F. La Mantia, L.F. Cui, Y. Cui, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106 (2009) 21490.
- [19] Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang, H. Xu, Y. Guo, et al., Mat. Chem. Phys. 80 (2003) 704.
- [20] P. Simon, Y.Y. Gogotsi, Nat. Mater. 7 (2008) 845.
- [21] E.R. Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Beguin, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 229.
- [22] F. Habelhames, L. Lamiri, W. Zerguine, B. Nessark, Mater. Sci. Semicond. Process, 16 (2013) 727–731.
- [23] F. Habelhames, W. Zerguine, L. Lamiri, B. Nessark, H. Derbal-Habak, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 26 (2013) 373-377.
- [24] R. Gonçalves, F.C. Moraes, E.C. Pereira, Carbon, 109 (2016) 57e64
- [25] T.H. Kim, H.J. Jeon, J.W. Lee, Y.C. Nah, Electrochem. Commun, 57 (2015) 65-69.
- [26] F. Hab Elhames, B. Nessark, N. Boumaza, A. Bahloul, D. Bouhafs, A. Cheriet, Synth. Met 159 (2009)1349–1352.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la méthode d'électrodéposition pour obtenir l'oxyde de nickel (NiO), qui est considéré comme un semi-conducteur de type p. Cet oxyde est déjà utilisé dans les cellules solaires sous forme de couche mince et dans les supercondensateurs. A cet effet, différentes modes opératoires électrochimiques pour l'électrosynthèse de l'oxyde de nickel en milieu aqueux ont été proposés dans ce travail. Ces films d'oxydes ont été appliqués dans le domaine de stockage de l'énergie, en les utilisant comme électrode dans les supercondensateurs.

L'électrodéposition de l'oxyde de nickel (NiO) en milieu aqueux a été effectuée selon deux méthodes différentes, la chronoampérométrie direct et la chronoampérométrie en mode pulsé.

L'oxyde de nickel a été ensuite gratté et récupéré de l'électrode de travail sur laquelle a été déposé. Cette poudre d'oxyde de nickel a été incorporée dans le film du polymère conducteur, le poly (hexyl-3 thiophène) (P3HT) pour former un matériau composite P3HT+NiO. Les couche minces (FTO/NiO) et les films composites (ITO/P3HT-NiO) ainsi synthétisés ont subi un éventail de tests morphologiques, optiques et électrochimiques. L'objectif des tests morphologiques ont pour objet l'examen de la configuration structurale du nouveau matériau obtenu. Pour ce qui est des tests optiques, ceux-ci ont été conduits afin de confirmer de manière effective les effets générés par le NiO incorporé. Les tests électrochimiques, quant à eux, visent à situer le niveau de qualité des films composites et, par conséquent, évaluer leurs performances en tant que matériaux de base destinés à la conception de supercondensateurs et la conception des cellules solaire.

Une caractérisation électrochimique (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et charge-décharge galvanostatique) a été effectuée pour déterminer les performances en supercondensateurs de films P3HT+NiO et de films de NiO.

Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET) indiquent la formation d'une morphologie poreuse de NiO, sous forme des nanoparticules interconnectées pour les couches minces préparées par mode pulsée.

Les analyses physicochimiques réalisées notamment par diffraction des rayons X ont démontré la présence de l'oxyde de nickel sous forme des nanoparticules en phase cubique sur la surface des films de P3HT.

Les images prises par microscopie à force atomique (AFM) ont démontré que la rugosité de surface des films augmente avec l'addition de NiO jusqu'à 10% en poids. Le film composite de P3HT+NiO présente une morphologie granulaire, relativement nette, avec une taille de grain uniforme, suggérant la présence d'une structure de grain nanométrique dans le film composite. Une telle morphologie témoigne de la formation d'une grande surface spécifique pour l'interface électrode/électrolyte qui a conduit à l'amélioration des performances photoélectrochimiques et capacitatives des films composites P3HT+NiO.

La caractérisation spectroscopique UV-Vis des films composites ITO/(P3HT+NiO) indique une modification dans la matrice polymérique en raison de l'incorporation de NiO. Cette modification dans les propriétés physicochimiques, morphologiques des films composites 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 préparé par électrodéposition pulsé, présente des performances meilleures que celle préparé par électrodéposition direct. Les résultats montrent aussi une augmentation de la capacité spécifique des films composites ITO/(P3HT+NiO) avec l'incorporation du NiO jusqu'à 10%. Les différentes couches ont subi des tests de mesures photocourants et les résultats ont démontré que les films de P3HT modifiées par incorporation de NiO régénèrent des photocourants plus élevés que ceux obtenus avec les films non modifiés.

Les résultats obtenus à l'issu du présent travail se sont avérés intéressants tant sur le plan investigation que sur le plan perspectif. Cela dit, les résultats en main confirment de toute certitude les possibilités réelles qu'offrent les films composites dans le domaine des applications techniques en général et pour la conception de supercondensateurs performants et la conception des cellules solaire.

Résumé

Ce travail concerne la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde de nickel par électrodéposition direct et pulsé sur des électrodes en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). L'oxyde de nickel a été utilisée pour préparer des films composite (P3HT-NiO) sur des électrodes d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) par la méthode spin-coating. L'analyse des propriétés électrochimiques, morphologique de FTO/NiO et ITO/(P3HT+NiO) a été réalisée par différentes techniques DRX, AFM, MEB, MET, et spectroscopie UV-visible. Les couches minces FTO/NiO et les films composites ITO/(P3HT-NiO) ont été pris comme exemple en vue de leur application comme matériaux actifs dans les supercondensateurs. Les performances électrochimiques ont été évaluées par voltampérométrie cyclique, tests de charge-décharge galvanostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et mesure de photocourant. La capacité spécifique obtenue pour le NiO préparé par électrodéposition direct est d'environ 250 Fg^{-1} , cette valeur a été augmentée jusqu'à 1000 Fg^{-1} pour le film de NiO préparé par électrodéposition pulsé à 5 Ag^{-1} . Le résultat obtenu montre qu'il y a une augmentation en photocourant plus de 5 fois pour un taux de 10% de NiO pour le film composite ITO/(P3HT-NiO) par rapport à ITO/P3HT seul.

Mots clés: NiO, P3HT, matériau composite, électrodéposition pulsé, photocourant, supercondensateur.

Summary:

This work concerns the synthesis and characterization of nickel oxide thin films by direct and pulsed electrodeposition on FTO electrodes. Nickel oxide was used to prepare composite films (P3HT-NiO) on ITO electrodes by the spin-coating method. The analysis of the electrochemical, morphological properties of FTO/NiO and ITO/(P3HT-NiO) was performed by various DRX, AFM, MEB, MET, and UV-visible spectroscopy techniques. FTO / NiO thin films and ITO / (P3HT-NiO) composite films were used as examples for their application as active materials in supercapacitors. Electrochemical performances were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests, electrochemical impedance spectroscopy (SIE) and photocurrent measurement. The specific capacity obtained for the direct electroplated NiO is about 250 Fg^{-1} , this value was increased up to 1000 Fg^{-1} for the NiO film prepared by electrodeposition pulsed at 5 Ag^{-1} . The result obtained shows that the photocurrent increases 5 times for a rate of 10% of NiO for the film ITO/(P3HT-NiO) compared to ITO/P3HT alone.

Key words: NiO, P3HT, composite material, pulsed electrodeposition, photocurrent, supercapacitor.

ملخص

في هذا العمل قمنا بتوليف وتوصيف أغشية رقيقة من أكسيد النيكل عن طريق التوضيع الكهربائي المباشر والتوضيع النبضي على أقطاب من أكسيد القصدير المطعمة بالفلور (FTO). تم استخدام أكسيد النيكل في تحضير أغشية مركبة (P3HT-NiO) على أقطاب من أكسيد القصدير المطعمة بالإنديوم (ITO) بواسطة طريقة الطلاء الدوراني. تم إجراء توصيف الخواص الكهروكيميائية والمورفولوجية لـ FTO/NiO و ITO/(P3HT+NiO) من خلال تقنيات التحليل الطيفي DRX و AFM و MEB و MET والأشعة فوق البنفسجية المختلفة. تم استخدام الأفلام الرقيقة FTO / NiO والأفلام المركبة ITO / (P3HT-NiO) كأمثلة لتطبيقها كمواد نشطة في المكثفات الفائقة ، وتم تقييم الأداء الكهروكيميائي بواسطة قياس الجهد الدوري واختبارات تفريغ الشحنة الجلفانية. ، منحني الاعاقة الكهروكيميائية (EIS) وقياس التيار الكهروضوئي. تبلغ السعة الكهروكيميائية التي تم الحصول عليها من NiO المطلي بالكهرباء مباشرة حوالي 250 Fg^{-1} ، وتمت زيادة هذه القيمة إلى 1000 Fg^{-1} لفيلم NiO الذي تم اعداده بعملية التوضيع الكهربائي النبضي عند 5 Fg^{-1} . تظهر النتيجة التي تم الحصول عليها أن هناك زيادة في التيار الكهروضوئي أكثر من 5 مرات عند اضافة 10٪ من NiO للفيلم المركب ITO / (P3HT-NiO) مقارنةً بـ ITO / P3HT وحده.

الكلمات المفتاحية: NiO، P3HT، مواد مركبة، طلاء كهربائي، photocurrent، مكثفات فائقة .

