

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Kasdi-Merbah Ouargla
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Thèse

Présentée pour l'obtention d'un diplôme de Doctorat (LMD) 3^{ème} cycle

Spécialité : Génie des Procédés

Option : Procédés et Systèmes Industriels

Par :

Dhiya Elhak DJAFRI

**Elaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de
Ni(OH)₂**

Soutenue publiquement le : **10/10/2023**

Devant le jury composé de :

N. Chennouf	Professeur	Université Kasdi-Merbah Ouargla	Président
D. Zerrouki	Professeur	Université Kasdi-Merbah Ouargla	Rapporteur
A. Henni	Professeur	Université Kasdi-Merbah Ouargla	Co-rapporteur
A. Belloufi	Professeur	Université Kasdi-Merbah Ouargla	Examineur
B. Goudjil	MCA	Université Kasdi-Merbah Ouargla	Examineur
K. Mansouri	MCA	Université de Ghardaïa	Examineur

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire dynamique d'interaction et réactivité des systèmes (DIRS) dans l'Université Kasdi Merbah-Ouargla sous la supervision du Pr. Zerrouki Djamel et Pr. Henni Abdallah.

D'abord, je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce grand et puissant travail, notamment le professeur Zerrouki Djamel, mon directeur de thèse, qui n'a jamais hésité à apporter tout son soutien et son assistance pour parvenir à ces résultats. J'ai vraiment apprécié ses grands efforts scientifiques et ses compétences pratiques. J'adresse aussi mes plus sincères remerciements au co-directeur de ma thèse, Pr. Henni Abdullah, qui m'a suivi pas à pas tout au long de ce travail de recherche. Je lui offre ma plus grande gratitude pour m'avoir apporté une partie de sa richesse en connaissances en électrochimie et son sens de la recherche.

Mes vifs remerciements et ma profonde gratitude au Monsieur Chennouf Nasreddine, pour m'avoir accordé le privilège d'être Président du Jury.

Bien sûr, cette recherche n'a pas été réalisée par moi seul ; c'était plutôt le produit d'un effort collectif. J'exprime ma gratitude à tous mes collègues du laboratoire DIRS, avec qui j'ai eu de nombreux échanges et plaisanté. Je tiens particulièrement à souligner leurs merveilleuses qualités humaines, qui ont rendu ces années de travail inoubliables.

Au-delà des limites du cadre scientifique de ce travail, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mes parents, frères et sœurs pour leur soutien indéfectible et leur confiance en moi tout au long de ce long parcours académique.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cet effort, que ce soit directement ou indirectement.

Table des matières

Introduction générale	1
Références	4

CHAPITRE I. Généralités

I.1 Introduction	8
I.2 Semi-conducteurs	8
I.2.1 Matériaux conducteurs-isolants-semi conducteurs.....	8
I.2.2 Caractéristiques générales des semi-conducteurs	9
I.2.2.1 Bandes d'énergie	9
I.2.2.2 Conduction par trou ou par électron.....	10
I.2.3 Types de semi-conducteurs.....	10
I.2.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques (ou élément).....	10
I.2.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques (dopé).....	11
I.2.3.3 Matériaux semi-conducteurs formulés: oxide et hydroxide métallique	12
I.3 Matériaux électrochromes	13
I.3.1 Histoire de l'électrochromisme	13
I.3.2 Fonctionnement d'un système électrochromique	14
I.3.2.1 Électrodes conductrices transparentes	15
I.3.2.2 Électrolyte	16
I.3.2.3 Couches électrochromes	17
I.3.3 Types d'électrochromes	17
I.3.4 Applications des matériaux EC.....	20
I.3.4.1 Verres/fenêtres intelligents	20
I.3.4.2 Rétroviseurs de voiture.....	22

I.3.4.3	Affichages EC.....	22
I.3.4.4	Vêtements et appareils portables.....	22
I.4	Hydroxide de nickel, Ni(OH) ₂	23
I.4.1	Les phases réduites Ni(OH) ₂	23
I.4.2	Les phases oxydées NiO(OH).....	24
I.4.2.1	β-NiO(OH).....	25
I.4.2.2	γ-NiO(OH).....	25
I.5	Elaboration du Ni(OH) ₂	25
I.5.1	Précurseur à base de l'ion nitrate NO ₃	26
I.5.2	Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	28
I.5.3	Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts.....	28
I.5.4	Applications de Ni(OH) ₂	29
I.5.4.1	Les supercondensateurs.....	29
I.5.4.2	Électrocatalyseurs.....	30
I.5.4.3	Dispositifs électrochromiques.....	31
I.6	Références.....	32

CHAPITRE II. Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1	Introduction.....	42
II.2	Electrodéposition.....	42
II.2.1	Théorie électrochimique : double couche.....	42
II.2.2	Mécanisme réactionnel.....	46
II.2.3	Traitement de surface du substrat.....	47
II.2.4	Appareillages.....	47
II.2.5	Conditions de l'électrodéposition.....	48
II.3	Méthodes de caractérisation.....	49

II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX).....	49
II.3.2 Spectroscopie photoélectronique par rayons X	51
II.3.3 La spectrophotométrie UV-Visible	53
II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.3.5 Caractérisation électrochimique	55
II.3.5.1 La voltammétrie cyclique	56
II.3.5.2 La chronoampérométrie	58
II.3.5.3 Chronopotentiométrie	59
II.3.6 Mesure de photocourant ; photodétection	60
II.3.7 Le contraste et le changement de densité optique.....	60
II.3.8 Efficacité de la coloration.....	60
II.4 Références.....	61

CHAPITRE III. Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Effet du temps d'électrodéposition de Ni(OH) ₂	64
III.1.1 Etude par voltammétrie cyclique	64
III.1.2 Etude par chronopotentiométrie	66
III.1.3 Morphologie	68
III.1.4 Propriétés optiques.....	70
III.1.5 Propriétés électrochromic.....	70
III.2 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	76
III.2.1 Etude par voltammétrie cyclique	77
III.2.2 Caractérisation structurale des couches élaborées	78
III.2.3 Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB + EDX).....	79
III.2.4 Caractérisations optiques des couches élaborées.....	82

Table des matières

III.2.5 Propriétés électrochromes	85
III.3 Effet du mode d'électrodéposition de Ni(OH) ₂	93
III.3.1 Etude par chronoampérométrie	93
III.3.2 Propriétés électrochromic	94
III.4 Références.....	98
Cntroduction générale	104

Liste des figures

CHAPITRE I. Généralités

Figure I.1: Diagrammes des trois types d'énergie des matériaux9

Figure I.2: Transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction 10

Figure I.3: Apparition d'un électron et d'un trou libre lors d'une rupture de liaison covalente 10

Figure I.4 : Silicium dopé au phosphore. a. $T = 0$ K. b. $T \neq 0$ K..... 11

Figure I.5: Silicium dopé au bore a. $T = 0$ K. b. $T \neq 0$ K. 12

Figure I.6: Schéma d'un système électrochromique multicouche 15

Figure I.7: Système périodique des éléments. Les cases ombrées différemment indiquent les métaux de transition avec des oxydes capables d'afficher un électrochromisme cathodique et anodique clair..... 19

Figure I.8: Applications des dispositifs EC. (a) Conception de la fenêtre EC. (b) Fenêtre commutable intelligente appliquée dans les avions Boeing produits par SmartTints. (c) Lunettes EC. (d) Miroir à gradation automatique basé sur l'électrochrome. (e) Technologies Prelonic et (f) Siemens 21

Figure I.9: Illustration des phases α -Ni(OH)₂ et β -Ni(OH)₂..... 24

Figure I.10: Diagramme de mouvement des espèces participant à l'électrodéposition de Ni(OH)₂..27

CHAPITRE II. Dispositifs et techniques expérimentaux

Figure II.1: Schéma présentant la couche formée à l'interface électrode-électrolyte43

Figure II.2 : Modèle la double couche électrique d'après Helmholtz43

Figure II.3: Représentation du modèle de Gouy-Chapmann à l'interface de la double couche ...44

Figure II.4: Représentation du modèle de Stern.....45

Figure II.5: Le modèle de Grahame de la région à double couche45

Figure II.6: Mécanisme d'une réaction électrochimique46

Figure II.7: Représentation schématique du dispositif expérimental de l'électrodéposition du Ni(OH)₂..... 48

Figure II.8: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.....49

Figure II.9: représentation schématique des réflexions des plans adjacents à l'intérieur du cristal.50

Figure II.10: Schéma du principe de l’XPS52

Figure II.11: Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale54

Figure II.12: Représentation schématique de la poire de diffusion55

Figure II.13: Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.
.....57

Figure II.14: La forme générale d'une courbe voltamétrique et ses variables caractéristiques58

Figure II.15: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination59

CHAPITRE III. Résultats expérimentaux et discussions

Figure III.1 : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur ITO dans des solutions aqueuse contenant différentes espèces chimiques: (a) 0,1 M KCl, (b) 0,1 M KCl + 0.1 M NiCl₂, (c) 0,1 M KCl + 20 mM H₂O₂ et (d) 0,1 M KCl + 20 mM H₂O₂ + 0.1 M NiCl₂ avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ à T = 70°C.....65

Figure III.2: a) Evolution de la densité du courant avec le temps au cours de l’électrodéposition de Ni(OH)₂, b) Variation de la concentration des ions lors du dépôt et c) Photo d’un film de Ni(OH)₂ obtenu après l’électrodéposition67

Figure III.3: Les étapes de dipositions des couches de NiO68

Figure III.4: Images MEB des couches Ni(OH)₂ déposées à différentes période de temps a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min69

Figure III.5: Spectres de transmittance des couches de Ni(OH)₂ obtenues à différents périodes de déposition70

Figure III.6: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les échantillons déposés pendant 15, 30, 60, 90 et 120 min dans un électrolyte de 0,1 M KOH, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s..
.....71

Figure III.7: Intensité du pic de réduction72

Figure III.8: Transmittance optique à l'état initial, coloré et décoloré enregistrée pour tous les échantillons obtenus à différents temps de déposition dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 800 nm73

Figure III.9: Photographies des échantillons dans l’état initial, coloré et décoloré74

Figure III.10: (a) Le contraste optique (ΔT) de différents films de Ni(OH)₂ à 550 nm. (b) Le changement de densité optique (ΔOD).....75

Figure III.11: Voltammogrammes cycliques réalisés sur l'ITO avec un électrolyte composé de 0,1

M NiCl ₂ , 0,1 M KCl et H ₂ O ₂ à une vitesse de balayage de 10 mV s ⁻¹	77
Figure III.12: Diffractogrammes de rayons X de Ni(OH) ₂ électrodéposé à différentes concentrations d'H ₂ O ₂ . Les pics marqués par astérisques correspondent à l'ITO.	78
Figure III.13: Micrographies MEB des réseaux de nanoflakes de Ni(OH) ₂ élaborés à différentes concentrations de H ₂ O ₂ : (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80 mM.....	80
Figure III.14: EDS d'une couche mince de Ni(OH) ₂	81
Figure III.15: (a) Spectres XPS des NF Ni(OH) ₂ purs obtenus à différentes concentrations de H ₂ O ₂ . Spectre XPS déconvolué au niveau du cœur pour (b) Ni 2p et (c) O 1s	82
Figure III.16: (a) Spectres de transmission des NF Ni(OH) ₂ sur ITO obtenus à différentes concentrations de H ₂ O ₂ , (b) La variation (αhν) ² en fonction de l'énergie hν des photons	83
Figure III.17: Les valeurs obtenues d'énergie de gap en fonction de concentration d'H ₂ O ₂	84
Figure III.18: Réponse photocourant des NF Ni(OH) ₂ sur ITO obtenue à 60 mM d'H ₂ O ₂	85
Figure III.19: Voltammogrammes cycliques de couches minces de Ni(OH) ₂ à différentes concentrations de H ₂ O ₂ dans 0,1 M KOH. Vitesse de balayage : 10 mV/s.....	85
Figure III.20: Intensité du pic de réduction	86
Figure III.21: Spectres de transmission des films de Ni(OH) ₂ à l'état déposé ; décolorés et colorés déposés avec différentes concentrations de H ₂ O ₂ : (a) 20, (b) 40, (c) 60 et (d) 80 mM.....	87
Figure III.22: Photographies numériques de l'état déposé, coloré et décoloré de l'échantillon de Ni(OH) ₂	87
Figure III.23: (a) Le contraste optique (ΔT) de différents films de Ni(OH) ₂ à 550 nm. (b) Le changement de densité optique (ΔOD).....	88
Figure III.24: Voltammogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage contre l'électrode de référence ECS dans l'électrolyte 1(M) KOH.....	90
Figure III.25: Voltammogrammes cycliques a) après le 25 ^{ème} cycle b) comparaison entre les cycles 1,5,15,20,22 et 25, vitesse de balayage 20 mV/s.....	91
Figure III.26: Évolution de l'intensité de pic de réduction en fonction du nombre de cycles	92
Figure III.27: Courants transitoires lors de l'électrodéposition par chronoampérométrie du Ni(OH) ₂ sur ITO	94
Figure III.28: VC enregistré pour les échantillons de Ni(OH) ₂ préparé en mode chronoampérométrie et chronopotentiométrie dans une solution KOH (0.1 M) avec vitesse de balayage 10 mV/s.....	95

Figure III.29: La transmission optique (de 300 à 800 nm) des films d' Ni(OH)_2 électrodéposé par chronoampérométrie et chronopotentiométrie à l'état tel que déposé, coloré et décoloré, b) Le contraste optique (ΔT) de différents films de Ni(OH)_2 à 550 nm, c) Photographies des échantillons dans l'état coloré.....96

Liste des tableaux

CHAPITRE I. Généralités

Tableau I.1 : Les principaux oxydes métalliques électrochromes avec anodique et cathodique coloration avec leurs couleurs associées18

CHAPITRE II. Dispositifs et techniques expérimentaux

Tableau II-1: Composition de l'électrolyte pour l'électrodéposition de Ni(OH)_249

CHAPITRE III. Résultats expérimentaux et discussions

Tableau III-1: Variation des paramètres électrochromic des films d' Ni(OH)_2 à différentes valeurs du temps de déposition75

Tableau III-2: les valeurs de rapport de concentration atomique entre les atomes Ni et O.....81

Tableau III-3: Résumé des propriétés EC obtenues à partir de tous les échantillons89

Tableau III-4: Les conditions opératoires de chaque mode.....93

Tableau III-5: Comparaison les propriétés EC entre les deux modes opératoire.....96

Introduction générale

Introduction

La consommation d'énergie sous toutes ses formes continue d'augmenter en raison de la croissance démographique et du développement économique des pays émergents. La consommation de combustibles fossiles est importante dans la mesure où elle contribue à la production de quantités importantes de CO₂, ce qui a pour effet d'augmenter les températures de surface mondiales en raison de l'effet de serre. Il est indéniable qu'il y a eu un réchauffement global généralisé à travers le monde entier basé sur les changements de température qui ont été observés au cours du siècle dernier. Les climatologues s'accordent à dire qu'il y a actuellement une augmentation de la quantité de chaleur à l'échelle mondiale, quels que soient ses indicateurs, que ce soit du point de vue du recul du front des glaciers, de la morphologie des cernes de croissance des arbres, ou simplement en termes de fluctuations de température [1].

Il est donc difficile d'exclure les facteurs anthropiques comme les principales causes du réchauffement climatique.

Il y a encore ceux qui doutent que l'activité humaine soit responsable de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre (GES), malgré la preuve du contraire des mesures au niveau terrestre. Quoi qu'il en soit, les besoins énergétiques de l'humanité ne cessent de croître. La consommation d'énergie a augmenté à plusieurs milliers de térawatts en conséquence et une population croissante qui est habituée à un certain niveau de vie [2,3]. Il est donc nécessaire de trouver un moyen de réduire les effets des GES afin d'encourager l'utilisation de toutes nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables.

Lorsque l'on considère la pléthore d'utilisations possibles des nanotechnologies, une lueur d'optimisme se dessine au loin. Le lecteur peut en localiser une variété à cet égard dans un livre de G.B. Smith et C.G. Grandvist [4]. La quantité d'énergie utilisée pourrait être considérablement réduite si la technologie devait être utilisée pour des causes environnementales, entre autres, car une grande partie de celle-ci est utilisée par nos structures. En effet, pour assurer notre confort, entre 30 et 40 % de l'énergie est donnée pour répondre à nos besoins de climatisation, chauffage, ventilation, etc. [5]. Comme nous passons la plupart de notre temps à l'intérieur, les fenêtres favorisent la continuité de notre santé psychologique en préservant notre lien avec le monde extérieur. Il n'est donc pas surprenant que les tendances actuelles en matière de conception

architecturale s'orientent vers la création d'espaces dans lesquels les fenêtres occupent un pourcentage croissant de la surface totale d'un bâtiment [6].

Récemment, plusieurs technologies considérées comme écoénergétiques ont attiré l'attention du monde entier [7–9]. Parmi les dispositifs d'économie d'énergie, on trouve les dispositifs électrochromiques, qui sont des composants respectueux de l'environnement qui peuvent ajuster la quantité de lumière entrant par les fenêtres des bâtiments. [10–12]. Cela peut réduire considérablement la consommation d'énergie du bâtiment [13]. Les systèmes électrochromiques ont également été largement utilisés dans les voitures, les avions, les capteurs, les fenêtres intelligentes, les écrans et les applications militaires. [14–16].

Plusieurs matériaux inorganiques et organiques présentent des propriétés électrochromes [17,18]. Les matériaux électrochromiques sont capables de passer d'un état incolore à un état coloré de manière réversible et persistante suite à une réduction ou une oxydation électrochimique [19]. Les oxydes et hydroxydes métalliques offrent des matériaux intéressants pour les dispositifs électrochromiques en raison de leur stabilité environnementale, de leur faible consommation d'énergie, de leur efficacité de coloration élevée, de leurs bonnes performances de cyclage [20,21] et de leur effet mémoire dans des conditions de circuit ouvert [7,22].

Parmi ces nombreuses matières actives électrochimiques, l'hydroxyde de nickel (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est un excellent matériau pour les applications précédemment citées [23]. À ce jour, les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été synthétisés avec succès par un certain nombre de méthodes de traitement telles que la précipitation chimique [24], synthèse sol-gel [25], vieillissement chimique [26], synthèse solvothermique [27], processus hydrothermique [28], électrodialyse [29], et processus d'électrodéposition [30], etc. L'électrodéposition est une voie de synthèse largement utilisée pour former des couches minces d'un métal, d'un oxyde ou d'un hydroxyde métallique sur un substrat électriquement conducteur. Il offre des avantages assez intéressants [31–33] parmi eux : (i) la morphologie et l'épaisseur du film sont faciles à contrôler, (ii) la simplicité et le faible coût du processus de production et (iii) la facilité à réaliser des films minces de grande surface. Il existe de nombreuses recherches sur l'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en milieu aqueux conduisant à la formation d'oxyhydroxydes ou de couches d'hydroxydes de nickel. La principale réaction d'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est la génération d'ions OH^- soit par la réaction de réduction de H_2O , d'oxygène moléculaire [34] ou d'ions nitrate [35,36].

La caractérisation électrochimique et le développement de couches minces d'hydroxyde de nickel sur un support transparent (ITO) pour des applications électrochromes ont été notre objectif au cours de ce travail. L'effet du potentiel et de courant appliqué lors de l'électrodéposition de Ni(OH)₂ ainsi que la concentration de H₂O₂ sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électrochimiques ont été étudiés.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Il y a une synthèse bibliographique dans le premier chapitre. Il comporte des généralités sur les semi-conducteurs, des généralités sur les matériaux électrochromiques et leurs domaines d'applications et une partie sur les propriétés d'hydroxyde de nickel.

La discussion des procédures expérimentales utilisées dans la création des différentes couches minces de Ni(OH)₂ est le seul objectif du deuxième chapitre. Ainsi, les différentes techniques de caractérisations électrochimique, structurale, morphologique, électrique et optique sont également décrites.

Le troisième chapitre décrit les résultats de l'étude de l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène, le temps de déposition, le courant et le potentiel imposé et sur les propriétés des couches minces d'Ni(OH)₂ élaboré. Ainsi que une comparaison entre le mode d'électrodéposition galvanostatique et potentiostatique sur les différentes propriétés physico-chimiques d'Ni(OH)₂.

Enfin, une conclusion générale mettant en évidence les principaux résultats de cette étude conclut cette thèse.

Références bibliographiques:

- [1] K. Dong, G. Hochman, Y. Zhang, R. Sun, H. Li, H. Liao, CO₂ emissions, economic and population growth, and renewable energy: empirical evidence across regions, *Energy Econ.* 75 (2018) 180–192.
- [2] C.G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices, *Thin Solid Films.* 564 (2014) 1–38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>.
- [3] R.E. Smalley, Future global energy prosperity: the terawatt challenge, *Mrs Bull.* 30 (2005) 412–417.
- [4] Z. Yang, C. Fang, Y. Fang, Y. Zhou, F. Zhu, Electrodeposited nickel hydroxide on the reduced graphene oxide with high capacitance, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1574–1581.
- [5] P. Huovila, *Buildings and climate change: status, challenges, and opportunities*, (2007).
- [6] C.G. Granqvist, Oxide electrochromics : An introduction to devices and materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 99 (2012) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.021>.
- [7] M. Iqbal, J. Ma, N. Ahmad, K. Hussain, M.S. Usmani, Promoting sustainable construction through energy-efficient technologies: an analysis of promotional strategies using interpretive structural modeling, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03082-4>.
- [8] R. Yao, J. Li, B. Zuo, J. Hu, Machine learning-based energy efficient technologies for smart grid, *Int. Trans. Electr. Energy Syst.* (2021). <https://doi.org/10.1002/2050-7038.12744>.
- [9] S. Nundy, A. Mesloub, B.M. Alsolami, A. Ghosh, Electrically actuated visible and near-infrared regulating switchable smart window for energy positive building: A review, *J. Clean. Prod.* 301 (2021) 126854. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126854>.
- [10] L. Su, M. Fraaß, L. Wondraczek, Design Guidelines for Thermal Comfort and Energy Consumption of Triple Glazed Fluidic Windows on Building Level, *Adv. Sustain. Syst.* 5 (2021) 2000194. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000194>.
- [11] M. Aburas, H. Ebendorff-Heidepriem, L. Lei, M. Li, J. Zhao, T. Williamson, Y. Wu, V.

- Soebarto, Smart windows – Transmittance tuned thermochromic coatings for dynamic control of building performance, *Energy Build.* 235 (2021) 110717. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110717>.
- [12] M. Dabbagh, M. Krarti, Energy performance of switchable window insulated shades for US residential buildings, *J. Build. Eng.* 43 (2021) 102584. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102584>.
- [13] K. Allen, K. Connelly, P. Rutherford, Y. Wu, Smart windows—Dynamic control of building energy performance, *Energy Build.* 139 (2017) 535–546. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.12.093>.
- [14] A. Henni, Y. Bouznit, D. Zerrouki, D. Selloum, *Electrochromics for Smart Windows*, in: *Funct. Smart Mater.*, CRC Press, First edition. | Boca Raton, FL : CRC Press, 2020. |, 2020: pp. 1–18. <https://doi.org/10.1201/9780429298035-1>.
- [15] Y.E. Firat, A. Peksoz, Efficiency enhancement of electrochromic performance in NiO thin film via Cu doping for energy-saving potential, *Electrochim. Acta.* 295 (2019) 645–654. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.166>.
- [16] W. Wu, M. Zhou, D. Li, S. Li, Z. Yang, Z. Huo, Y. Wu, Y. Tan, X. Han, C. Pan, A. Pan, A novel visible light sensing and recording system enabled by integration of photodetector and electrochromic devices, *Nanoscale.* 13 (2021) 9177–9184. <https://doi.org/10.1039/D1NR01805A>.
- [17] D. Choi, M. Son, T. Im, S.-H. Ahn, C.S. Lee, Microstructure control of NiO-based ion storage layer with various sized NiO particles to evaluate the electrochromic performance, *Mater. Chem. Phys.* 249 (2020) 123121. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123121>.
- [18] L. Chang, Y. Hou, J. Bai, H. Xu, Y. Zhang, S. Miao, C. Wang, Optoelectronic/memory storage properties of triphenylamine-based dual-function electrochromic materials, *Mater. Chem. Phys.* 275 (2022) 125196. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125196>.
- [19] C.G. Granqvist, P.C. Lansåker, N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, E. Avendaño, Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices,

- Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 93 (2009) 2032–2039. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.026>.
- [20] P. Jittiarporn, S. Badilescu, M.N. Al Sawafta, L. Sikong, V.-V. Truong, Electrochromic properties of sol–gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 2 (2017) 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.08.005>.
- [21] J. Liu, S.Y. Chiam, J. Pan, L.M. Wong, S.F.Y. Li, Y. Ren, Solution layer-by-layer uniform thin film dip coating of nickel hydroxide and metal incorporated nickel hydroxide and its improved electrochromic performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 185 (2018) 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.044>.
- [22] I.H. Lo, J.Y. Wang, K.Y. Huang, J.H. Huang, W.P. Kang, Synthesis of Ni(OH)₂ nanoflakes on ZnO nanowires by pulse electrodeposition for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*. 308 (2016) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.041>.
- [23] M. Aghazadeh, Cathodic Electrochemical Deposition of Nanostructured Metal Oxides/Hydroxides and their Composites for Supercapacitor Applications: A Review, *Anal. Bioanal. Electrochem*. 11 (2019) 211–266.
- [24] T.-H. Tsai, H.-W. Chou, Y.-F. Wu, Removal of nickel from chemical plating waste solution through precipitation and production of microsized nickel hydroxide particles, *Sep. Purif. Technol*. 251 (2020) 117315.
- [25] W. Xing, F. Li, Z. Yan, G.Q. Lu, Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide, *J. Power Sources*. 134 (2004) 324–330.
- [26] M. Osińska, T. Stefanowicz, D. Paukszta, Nickel hydroxide ageing time influence on its solubility in water acidified with sulphuric acid, *J. Hazard. Mater*. 112 (2004) 177–182.
- [27] A.A. Khaleed, A. Bello, J.K. Dangbegnon, M.J. Madito, O. Olaniyan, F. Barzegar, K. Makgopa, K.O. Oyedotun, B.W. Mwakikunga, S.C. Ray, Solvothermal synthesis of surfactant free spherical nickel hydroxide/graphene oxide composite for supercapacitor application, *J. Alloys Compd*. 721 (2017) 80–91.
- [28] S.R. Yousefi, D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures and flame retardant poly vinyl alcohol and cellulose acetate

- nanocomposites, *J. Nanostructures*. 6 (2016) 80–85.
- [29] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy analysis of new nickel hydroxide obtained by electrodialysis, *J. Power Sources*. 87 (2000) 125–136.
- [30] M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors, (2014) 1569–1584. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2381-7>.
- [31] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, S. Walter, A. Azizi, N. Fenineche, Effect of H₂O₂ concentration on electrochemical growth and properties of vertically oriented ZnO nanorods electrodeposited from chloride solutions, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 585–590. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.046>.
- [32] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, R. Nechache, Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 31 (2015) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.011>.
- [33] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, *Solid State Sci.* 98 (2019) 106039.
- [34] S. Koussi-Daoud, O. Majerus, D. Schaming, T. Pauporté, Electrodeposition of NiO Films and Inverse Opal Organized Layers from Polar Aprotic Solvent-Based Electrolyte, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.074>.
- [35] R. Oesten, P. Wilde, R.A. Huggins, The mechanism of electrodeposition layers and operation of Ni(OH)₂, *Solid State Ionics*. 88 (1996) 841–847.
- [36] L.A. Hutton, M. Vidotti, A.N. Patel, M.E. Newton, P.R. Unwin, J. V. MacPherson, Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1649–1658. <https://doi.org/10.1021/jp109526b>.

CHAPITRE I. Généralités

I.1 Introduction

Dans ce chapitre bibliographique, nous décrivons le fonctionnement des systèmes électrochromes, introduisons les systèmes multicouches actuels et les systèmes en développement, et détaillant enfin les caractéristiques de ce qui représente l'objet de cette étude.

Le texte est divisé en trois parties—la partie I couvre les généralités sur les matériaux semiconducteurs ; La partie II présente notions générales sur les matériaux électrochromiques et la partie III traite les différents propriétés de Ni(OH)₂ et leur applications.

I.2 Semi-conducteurs

I.2.1 Matériaux conducteurs - isolants - semi conducteurs

❖ Matériaux conducteurs

Une substance qui transmet facilement le courant électrique est appelée conducteur. Les matériaux à un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, qui ont des atomes avec un seul électron de valence librement attaché à l'atome, sont les meilleurs conducteurs. Ces électrons de valence mal tenus peuvent rapidement devenir des électrons libres et se séparer de l'atome correspondant. En conséquence, les matériaux conducteurs ont un grand nombre d'électrons libres, et lorsqu'ils se déplacent tous dans le même sens, le courant est créé. La résistivité électrique des conducteurs est de l'ordre de 10^{-9} Ω -m. Il est influencé par la température, les impuretés, les éléments d'alliage et la déformation plastique [1].

❖ Matériaux isolants

Une substance qui ne conduit pas le courant électrique dans des conditions normales est appelée isolant. Contrairement aux conducteurs, les isolants les plus efficaces sont constitués de plusieurs éléments. Étant donné que les électrons de la bande de valence sont solidement liés aux atomes, très peu d'électrons sont libres pour se déplacer dans les isolants [1].

❖ Matériaux Semi-conducteurs

Un semi-conducteur est une substance ayant les propriétés électriques d'un isolant, mais avec une probabilité suffisamment élevée pour qu'un électron puisse encore contribuer à un courant électrique modeste. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur se situe quelque part entre celle des isolants et des métaux [1].

I.2.2 Caractéristiques générales des semi-conducteurs

I.2.2.1 Bandes d'énergie

Pour rappel, les électrons de valence sont confinés dans une bande représentée par le niveau d'énergie de la couche de valence d'un atome. Lorsqu'une source externe fournit suffisamment d'énergie supplémentaire, un électron peut sortir de la couche de valence et devenir un électron libre, occupant la bande de conduction.

Un écart d'énergie fait référence à la différence entre les niveaux d'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction. Cet écart représente la quantité d'énergie nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Une fois qu'un électron se déplace dans la bande de conduction, il devient libre de se déplacer et n'est plus associé à un atome particulier.

La Figure I.1 illustre le diagramme d'énergie pour les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. Dans la section a), la bande interdite entre les bandes d'énergie est significative. Les électrons de valence ne peuvent pas passer dans la bande de conduction, sauf dans des conditions extrêmes où le matériau est soumis à de très hautes tensions. Dans la section b), le semi-conducteur a une petite bande interdite qui permet à certains électrons de passer dans la bande de conduction, créant des électrons libres. En revanche, la section c) affiche des bandes d'énergie qui se chevauchent dans le conducteur, indiquant que les matériaux conducteurs ont toujours de nombreux électrons libres [2].

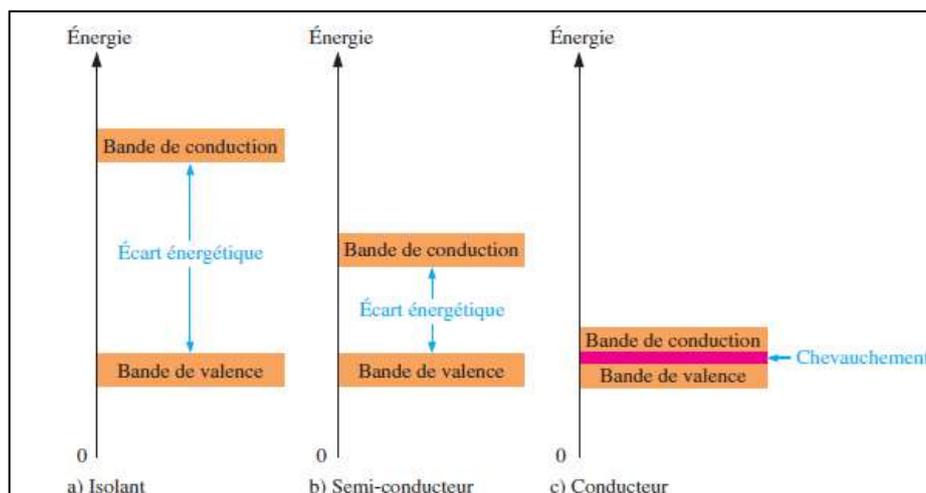


Figure I.1: Schéma illustrant les trois catégories d'énergie pour les matériaux [2].

La bande interdite des semi-conducteurs varie généralement de quelques dixièmes d'électronvolts (eV) à environ 3 eV. Si la bande interdite est comprise entre 2 et 3 eV, on dit

que les semi-conducteurs ont une large bande interdite, et s'il est d'environ 4 eV ou plus, le matériau est considéré comme un isolant [1].

I.2.2.2 Conduction par trou ou par électron

Si suffisamment d'énergie (thermique ou lumineuse) est appliquée, elle peut rompre une liaison de valence, arrachant un ou plusieurs électrons dans le processus. Selon le modèle de bande d'énergie utilisé, cela revient à déplacer un ou plusieurs électrons d'un état situé dans la bande de valence vers un état situé dans la bande de conduction (figure I.2). En conséquence, l'électron devient "libre" (il ne fait plus partie d'une liaison cristalline) et peut à la place participer à la conduction électrique.

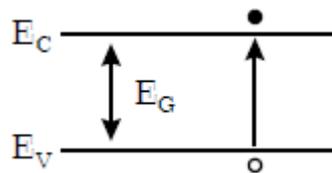


Figure I.2: Transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

L'apparition d'une case (place) vide dans la bande de valence, qui peut être occupée par un autre électron de la bande de valence, coïncide avec l'apparition d'un électron libre dans la bande de conduction (qui est devenu libre en rompant une liaison). La figure I.3 fournit une illustration de ce phénomène. Il y a une charge positive placée dans cet espace vacant, qu'elle appelle un trou [1].

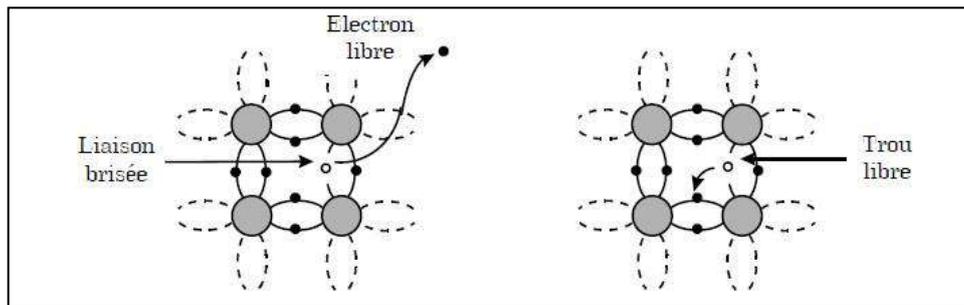


Figure I.3: Génération d'un électron et d'un trou libre lors de la rupture d'une liaison covalente[1].

I.2.3 Types de semi-conducteurs

I.2.3.1 Semi-conducteurs intrinsèques (ou élément)

Un semi-conducteur dit intrinsèque si le cristal n'est pas contaminé (volontairement ou non) par des impuretés pouvant altérer la concentration en porteurs de charge libres. A une

autre température de 0 K, les électrons peuvent devenir "libres". Autrement dit, les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. Les semi-conducteurs intrinsèques ne sont d'aucune utilité pratique car ils nécessitent une tension extrêmement élevée ($\approx 10^8$ V) pour la conduction à travers la bande interdite. Par conséquent, ils sont dopés pour fabriquer des semi-conducteurs extrinsèques [1,2].

I.2.3.2 Semi-conducteurs extrinsèques (dopé)

En introduisant certaines impuretés dans les matériaux semi-conducteurs, il est possible de modifier le nombre de porteurs de charge libres, de sélectionner le type de conduction (via des électrons ou des trous) et de contrôler la conductivité de l'électricité. Deux catégories de semi-conducteurs extrinsèques existent [1].

a) Semi-conducteurs de type N

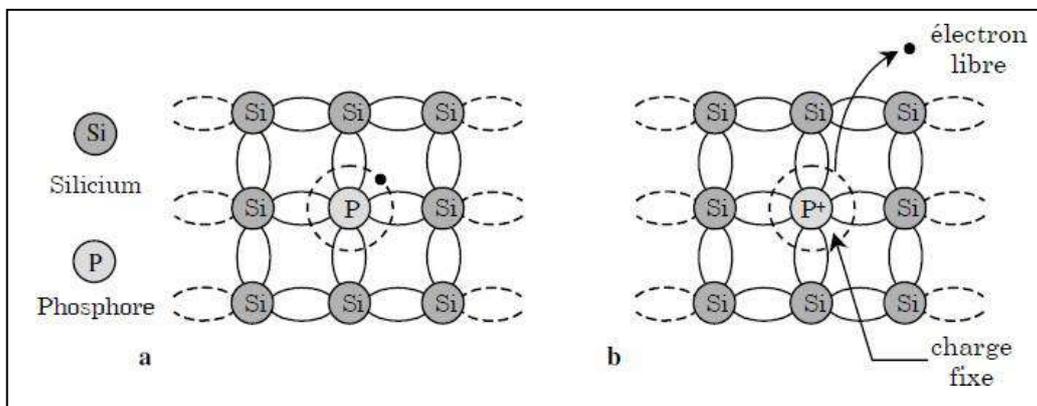


Figure I.4 : Silicium dopé au phosphore. a. $T = 0$ K. b. $T \neq 0$ K [1].

Dans de tels matériaux, des atomes (ou impuretés) de type donneur (électron) sont introduits (généralement en petites quantités) pour faciliter la conduction par les électrons plutôt que par les trous. Si le cristal d'origine a des atomes de la colonne IV_A, le nouveau cristal peut contenir des atomes de la colonne V_A. La Figure I.4 montre un exemple de silicium (Si) dopé au phosphore (P) avec cinq électrons dans la couche externe.

L'atome de phosphore reçoit un électron de chacun des quatre atomes de silicium voisins, qui à leur tour mettent en commun leurs cinq électrons environnants. Le cinquième électron de l'atome de phosphore peut être libéré par un apport d'énergie faible (0,04 eV), par exemple parce que la température n'est pas de 0 K. (Figure I.4.a) [1].

b) Semi-conducteurs de type P

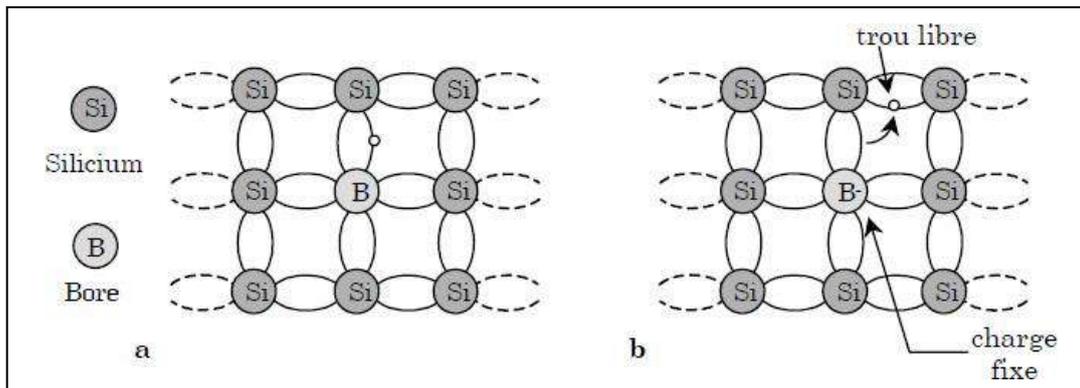


Figure I.5: Silicium dopé au bore a. $T = 0$ K. b. $T \neq 0$ K [1].

L'impureté est dans ce cas du type accepteur d'électrons et correspond aux atomes de rang III_A du cristal composé des atomes de rang IV_A. Un aperçu de ce qu'il advient d'un cristal de silicium dans lequel il a inséré des atomes de bore est présenté à la figure I.5. L'atome de bore reçoit sept électrons sur la coque externe à la suite de son interaction avec ses quatre voisins, mais cela est insuffisant pour qu'il soit stable, il est donc incité à échanger l'un de ces électrons contre un voisin proche qui peut alors en prendre un à l'un de ses voisins, etc. Une quantité minimale d'énergie est nécessaire pour cela, et les vibrations thermiques du cristal peuvent la fournir puisque le bore est ionisé négativement (charge fixe) et aide à transférer un trou (libre) d'atome en atome [1].

I.2.3.3 Matériaux semi-conducteurs formulés: oxyde et hydroxide métallique

Les oxydes métallique semi-conducteurs représentent une classe de matériaux uniques en raison de leurs propriétés de transport de charge électronique par rapport aux semi-conducteurs covalents conventionnels tels que le silicium (Si). Les oxydes métallique semi-conducteurs sont des composés de valence avec un degré élevé de liaison ionique. Leur minimum de bande de conduction (MBC) et leur maximum de bande de valence (MBV) se composent principalement de l'orbitale métal (M) ns et oxygène (O) 2p, respectivement. L'interaction entre les orbitales de métal et d'oxyde entraîne une disparité significative du transport des porteurs de charge. En général, les orbitales M ns sont hautement dispersives tandis que celle de O 2p est localisée, ce qui se traduit par une masse effective plus petite pour les électrons par rapport aux trous. Les oxydes métallique semi-conducteurs typiques, tels que In₂O₃, ZnO et SnO₂, ainsi que leurs solutions solides, sont principalement de type n. D'autre part, afin d'obtenir une conductivité de type p dans les oxydes métalliques, la masse effective du trou doit être nettement inférieure. Cela nécessite un MBV plus dispersif. La clé pour

réaliser un MBV dispersif dans un oxyde métallique est de concevoir des matériaux avec des cations métalliques qui introduisent des états occupés d ou s près du MBV. Jusqu'à présent, plusieurs familles d'oxydes métalliques se sont révélées être des semi-conducteurs de type p prometteurs. L'oxyde de nickel (NiO) est le premier oxyde transparent conducteur (TCO) de type p connu depuis 1993. Les oxydes à base de Cu(I) comprennent Cu_2O et CuMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Ga}$ ou In) ont également attiré beaucoup d'attention en tant que semi-conducteurs de type p [3,4].

L'hydroxyde de Ni est un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de $\sim 3,6$ à $\sim 3,9$ eV, tandis que la phase oxy-hydroxyde est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite de $\sim 1,7$ à $1,8$ eV. Une absorption supplémentaire proche de $1,5$ eV a également été observée pour l'oxy-hydroxyde de Ni. La structure électronique de l'hydroxyde présente des caractéristiques similaires à celles de NiO, ce qui est normal car ils ont la même nature de transfert de charge entre les états Ni 3d et O 2p [5].

I.3 Matériaux électrochromes

Les matériaux chromiques sont des matériaux qui présentent un changement de couleur réversible suite à une stimulation externe tel que la température (thermochromisme) et lumière (photochromisme). La source des changements de couleur est la variation des spectres d'absorption des matériaux dans la région UV-visible-proche infrarouge [6,7]. Outre les stimuli mentionnés ci-dessus, l'oxydation et la réduction de certaines substances lors de l'application d'une polarisation électrique peuvent également conduire à des changements photo-optiques et l'obtention des couleurs distincts. Ce phénomène est connu sous le nom d'« électrochromisme » . Les matériaux électrochromes (EC) présentent généralement des changements de couleur entre deux états colorés ou entre un état coloré et un état blanchi. Les matériaux qui révèlent des teintes colorées dans leurs états oxydés ou réduits sont appelés coloration anodique ou cathodique, respectivement. Plusieurs matériaux EC qui existent dans plusieurs états redox révèlent la capacité unique de basculer entre plusieurs états colorés. C'est ce qu'on appelle le polyélectrochromisme. Les matériaux EC sont hautement applicables dans les fenêtres intelligentes et la technologie d'affichage optique [8,9].

I.3.1 Histoire de l'électrochromisme

Le premier dispositif EC a été publié par Deb en 1969, où il a démontré le changement de couleur contrôlé et réversible avec l'utilisation de trioxyde de tungstène (WO_3) [10]. Depuis lors, de nombreuses classes de matériaux EC et de dispositifs correspondants ont été

signalés, qui comprennent des oxydes métalliques, des viologènes et des polymères conjugués. En raison de leurs changements de couleur faciles dans la région visible, les matériaux EC étaient très recherchés et utilisés pour les applications d'affichage optique. Les premières recherches aux États-Unis, en Union soviétique, au Japon et L'Europe sur les matériaux CE ont été motivés par leurs applications potentielles dans les écrans d'information. Il y a eu d'intenses efforts de recherche au cours de la première moitié des années 1970 dans plusieurs grandes entreprises internationales telles que IBM [11,12], RCA aux États-Unis [13,14] ainsi que Canon au Japon [15], et Philips aux Pays-Bas [16]. Au fil des ans, l'électrochromisme continue de recevoir une large attention dans le domaine de la recherche fondamentale. Au milieu des années 1980, l'intérêt pour les matériaux EC a de nouveau été stimulé compte tenu de l'application potentielle dans la technologie de fenestration, considérée comme un moyen d'obtenir une meilleure efficacité énergétique dans les bâtiments. La nouvelle technologie de fenêtre « intelligente » pourrait faire varier la transmission de la lumière et de l'énergie solaire, entraînant des économies d'énergie et un confort intérieur. Par la suite, les percées dans l'ingénierie et les techniques de fabrication des appareils permettent à l'électrochromisme d'aller au-delà des applications traditionnelles telles que les fenêtres intelligentes et les écrans optiques vers des applications émergentes telles que l'électronique portable et les technologies liées à la défense [17,18].

I.3.2 Fonctionnement d'un système électrochromique

Les matériaux EC subissent des changements de couleur lors de l'application d'un champ électrique. Généralement, le mécanisme des activités EC implique l'oxydation et/ou la réduction électrochimique des matériaux EC, entraînant des changements dans la bande interdite optique, qui se reflètent ainsi dans les changements de couleur observés. Dans la plupart des cas, une alimentation constante en courant électrique est nécessaire pour maintenir une certaine couleur associée à un état électro-oxydé ou réduit. Cependant, certains matériaux nécessitent une consommation de courant presque nulle pour maintenir un certain état de couleur, ce que l'on appelle "l'effet de mémoire". En règle générale, les matériaux EC existent sous forme de films minces dans les dispositifs EC, ce qui leur permet d'être en contact étroit avec les électrodes et les électrolytes pour que le courant électrique circule à travers les dispositifs. Un dispositif à couche mince EC adopte normalement une structure multicouche comme illustré à la figure I.6, qui peut être utilisée pour adapter les propriétés optiques d'un dispositif lors de l'application d'une tension et revenir à l'état d'origine lorsque la polarité de la tension est inversée. Un bon contact électrique entre les couches est nécessaire pour assurer

une bonne stabilité et des performances EC.

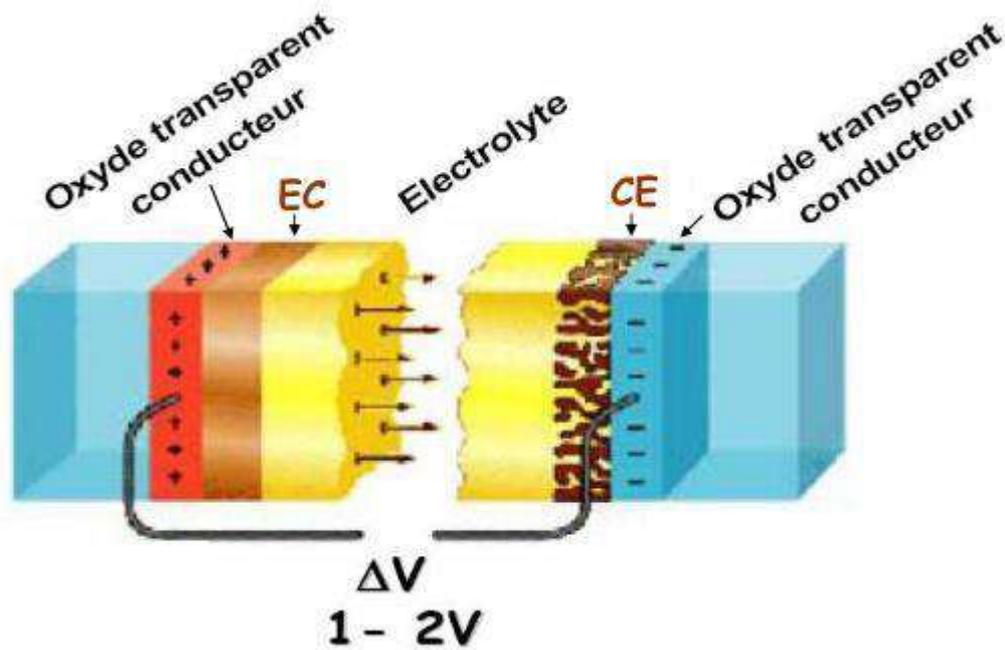


Figure I.6: Schéma d'un système électrochromique multicouche [19]

Les principaux objectifs actuels en science des matériaux liés à l'électrochrome sont les suivants :

I.3.2.1 Électrodes conductrices transparentes

Généralement, les électrodes conductrices électroniques transparentes situées de part et d'autre du système sont en ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$). Depuis plusieurs années, ce matériau fait l'objet d'un travail de recherche absolument remarquable. Les électrodes ITO permettent d'établir une différence de potentiel au sein du système. Les couches minces d'ITO sont généralement déposées sur un substrat de verre. Leur absorption dans le visible est généralement inférieure à 2% et leur facteur de réflexion dans l'infrarouge dépasse 90%. Ils combinent une faible résistivité ($\sim 1,10^{-4} \Omega/\text{cm}$) avec une excellente transmission (plus de 85 % à 90 %) et une bonne durabilité. Le dépôt sur des substrats souples peut introduire des risques de fissuration et de délaminage, induisant une diminution de la conductivité électrique. L'électrode ITO peut être remplacée par d'autres semi-conducteurs transparents tels que $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{ZnO}:\text{In}$, $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ou $\text{SnO}_2:\text{F}$ [20]. Des films métalliques très minces avec une transparence élevée, une conductivité électrique et une résistance à la pression mécanique plus élevées que les couches d'oxyde peuvent également être considérés comme des TCO. Lansaker et al. [21] ont proposé un matériau transparent conducteur constitué d'une couche d'or de très faible épaisseur (<10 nm) insérée entre deux films de TiO_2 . Cette multicouche avait une transmission de 80% et une

résistivité de l'ordre de 10^{-4} Ω/cm . Leftheriotis et al. [22] ont rapporté un matériau conducteur transparent ZnS/Ag/ZnS assurant également une bonne transmission ($>70\%$) à une longueur d'onde de 550 nm. Des revêtements à base de carbone sont également possibles tels que les nanotubes [23,24] et le graphène [25,26] et pourraient devenir intéressants à l'avenir pour l'optimisation des dispositifs EC. Les caractéristiques de ces matériaux, telles que la stabilité chimique, la conductivité électrique et la transparence en font une alternative d'électrode prometteuse pour le dispositif EC [27].

I.3.2.2 Électrolyte

L'électrolyte doit combiner une bonne conductivité ionique avec un minimum de conductivité électrique pour éviter les courts-circuits. Dans les applications EC, une transparence élevée dans le spectre solaire et une stabilité élevée sous irradiation ultraviolette (UV) sont d'autres exigences strictes. Pour le laminage dans un dispositif réel, l'électrolyte doit également posséder de bonnes propriétés adhésives. La conductivité ionique dans les électrolytes est assurée par des protons (H^+) ou des ions de métaux alcalins tels que Li^+ , Na^+ ou K^+ . En raison du petit diamètre et de la grande mobilité, H^+ et Li^+ sont préférés dans les fenêtres EC. L'électrolyte peut être liquide, gel ou solide [28,29]. Généralement, l'électrolyte liquide est préparé en dissolvant du sel dans un solvant et la concentration est simplement ajustée. Les électrolytes liquides possèdent une mobilité ionique élevée et peuvent ainsi améliorer la dynamique de commutation des fenêtres EC. Cependant, le problème de fuite des électrolytes liquides peut les gêner pour les applications à grande surface. L'électrolyte solide inorganique est plus stable que les électrolytes liquides et sert parfois de couche protectrice dans les fenêtres EC [30].

Les électrolytes polymères suscitent beaucoup d'intérêt dans la recherche pour les applications de fenêtre EC en raison de leurs grandes mémoire en circuit ouvert et de leurs changements de couleur uniformes [31]. Il existe de nombreux avantages de ce type d'électrolyte, par exemple, dans le processus de fabrication de stratification, deux substrats flexibles peuvent être facilement combinés en raison de la viscosité réglable des électrolytes polymères. Les électrolytes polymères les plus couramment utilisés dans les fenêtres EC sont à base de PMMA, d'oxyde de polyéthylène (PEO), d'oxyde de polypropylène (PPO), de polypropylèneglycol (PPG), d'acétate de polyvinyle (PVA), etc. [32]. Ils peuvent être fabriqués sous forme de gel ou de solide selon les exigences de fabrication [33,34].

I.3.2.3 Couches électrochromes

Il existe de nombreuses exigences pour la couche électrochromique :

La modulation optique doit être suffisamment élevée pour être reconnue par un observateur ayant une vision normale,

- Le temps de réponse doit être rapide,
- La conductivité ionique et électronique doit être élevée,
- La structure doit être perméable pour permettre une insertion facile des ions (H^+ , Li^+).

Plus de détails sur les couches électrochromes sont mentionnés dans les paragraphes suivants.

I.3.3 Types d'électrochromes

Les matériaux qui présentent un comportement électrochromique sont appelés électrochromes. En général, les électrochromes peuvent être classés en trois grands types (Type I, Type II et Type III) en fonction des états physiques qu'ils adoptent lorsqu'ils existent dans leurs états neutres et lors de réactions électrochimiques.

Les électrochromes de type I existent dans leurs états de solution tout au long de l'opération électrochromique. Dans de tels systèmes, le matériau électrochrome soluble diffuse vers la surface de l'électrode et subit un processus de transfert d'électrons à l'interface solide-liquide pour révéler un changement de couleur. Cela peut être sous forme d'oxydation à l'anode ou de réduction à la cathode. Après, l'espèce ayant réagi diffuse loin de l'électrode au sein de l'électrolyte.

Les électrochromes de type II sont solubles dans leurs états initiaux. Lorsqu'ils sont sous forme neutre, ces matériaux apparaissent généralement incolores. Lors du fonctionnement électrochrome, l'espèce diffuse vers l'électrode et subit un transfert d'électrons pour s'oxyder ou se réduire. Lors du transfert d'électrons, l'espèce devient insoluble et forme un dépôt coloré à la surface de l'électrode.

Les électrochromes de type III existent sous forme de solides à tout moment pendant le processus électrochromique, quels que soient leurs états redox. Ils se présentent sous forme de particules ou de films minces. Ces matériaux sont généralement déposés sur la surface de l'électrode pour former une couche électroactive [11]. Parmi ces matériaux on trouve les oxydes semi-conducteurs formés d'un métal de transition (Ni, Mo, W etc.) ; voir le tableau

I.1. Ces matériaux ont la capacité de changer de couleur selon le degré d'oxydation du cation.

Tableau I.1 : Les principaux oxydes métalliques électrochromes avec anodique et cathodique coloration avec leurs couleurs associées

Type de coloration	Métal	Forme oxydée	Forme réduite
Cathodique	Bismuth	Bi_2O_3 (Transparent)	$\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Noir-marron)
	Molybdenum	MoO_3 (Transparent)	M_xMoO_3 (Bleu foncé)
	Niobium	Nb_2O_5 (Transparent)	$\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Bleu)
	Titanium	TiO_2 (Transparent)	M_xTiO_2 (Bleu-gris)
	Tungsten	WO_3 (Transparent)	M_xWO_3 (Bleu foncé)
Anodique	Nickel	NiOOH (Marron)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Transparent)
	Iridium	$\text{IrO}_2\text{H}_2\text{O}$ (Bleu-gris)	$\text{Ir}(\text{OH})_3$ (Transparent)
	Cobalt	Co_3O_4 (Noir-marron)	$\text{M}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ (Jaune clair)
	Manganese	MnO_2 (Noir-marron)	$\text{M}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ (Jaune clair)
Cathodique et anodique	Vanadium	V_2O_5 (Marron-jaune)	$\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (Bleu clair)

Il existe principalement deux sortes d'oxydes EC : ceux dits « cathodiques » et colorants sous insertion ionique, et les « anodiques » qui se colorent sous extraction ionique. La figure 1.7 montre les éléments avec des propriétés EC anodiques et cathodiques.

H																				He
Li	Be														B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		

Coloration cathodique (diagonale haut-droite)

Coloration anodique (diagonale bas-droite)

Figure I.7: Système périodique des éléments. Les cases ombrées différemment indiquent les métaux de transition avec des oxydes capables d'afficher un électrochromisme cathodique et anodique clair [35].

➤ Matériaux de coloration cathodique :

Ces matériaux semi-conducteurs typiquement de type n prennent une couleur lors de la réduction. Dans cette catégorie, le trioxyde de tungstène a été le premier oxyde métallique à être identifié pour ses caractéristiques électrochromiques. C'est encore, de loin, l'espèce de matériau électrochromique la plus étudiée [36].

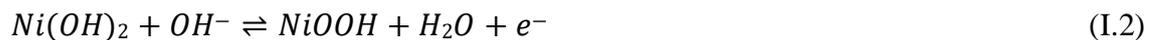
➤ Matériaux de coloration anodique :

Ces matériaux semi-conducteurs typiquement de type p se colorent lors de l'oxydation [36].

La première substance de cette catégorie à être explorée était l'oxyde d'iridium, initialement pour ses utilisations dans les piles alcalines et plus tard dans le domaine des dispositifs électrochromiques [37].



Les recherches sur l'hydroxyde de nickel a ensuite progressé en raison du coût exorbitant de cet oxyde. Cet hydroxyde a une couleur basée sur la réaction suivante [38,39]:



➤ Matériaux optiquement passifs de coloration permanente:

Quel que soit l'état dans lequel le matériau est inséré, les matériaux dits optiquement passifs conservent souvent une couleur faible. Il n'existe pas de matériau totalement neutre ; il y a toujours une trace de coloration visible, comme dans le cas de l'oxyde de vanadium, V_2O_5 ,

qui passe du jaune pâle au gris clair lorsque des ions Li^+ sont insérés électrochimiquement. La modification de la quantité d'oxydation cationique pour les matériaux colorés en permanence comme l'oxyde de cobalt entraîne divers états colorés [40].

Tous les matériaux électrochromes existent dans différentes phases et ont une structure cristalline, polycristalline ou amorphe associée à différents mécanismes colorés/blanchis. En effet, de nos jours, l'intérêt se porte de plus en plus sur les dispositifs électrochromes à base de films minces WO_3 et « NiO » en raison de leur coloration complémentaire (bleu pour le « WO_3 » réduit et marron pour le « NiO » oxydé) . Des travaux intensifs ont d'abord été rapportés sur des dispositifs rigides (à base de verre) , puis sur des dispositifs flexibles (à base de film polyester). Si les couches minces de NiO subissent un fort effet électrochrome dans l'électrolyte KOH, elles montrent, malheureusement, une faible durabilité au cyclage dans un tel électrolyte [5].

I.3.4 Applications des matériaux EC

Au cours des dernières décennies, Les matériaux et dispositifs EC ont été largement appliqués dans un certain nombre de domaines, en particulier les écrans d'information, les miroirs à réflectance variable, les fenêtres intelligentes et les surfaces à émittance variable. Les matériaux et dispositifs EC peuvent être appliqués sur des surfaces translucides, transparentes ou miroir, et la quantité de lumière absorbée, réfléchiée ou traversante peut être modulée par contrôler le courant électrique traversant les appareils. En général, tous les appareils EC peuvent être classés en fonction de leur mode de fonctionnement : transmission ou réflexion [41,42].

I.3.4.1 Verres/fenêtres intelligentes

L'une des applications les plus importantes de la technologie EC est le verre et les fenêtres intelligentes. De telles fenêtres EC peuvent basculer de manière réversible entre les états transparents et opaques et à travers différents degrés d'opacité simplement en faisant varier le potentiel électrique appliqué. En tant que tel, la quantité de lumière extérieure, l'éblouissement et de rayonnement solaire (d'où la chaleur de l'extérieur) entrant par la fenêtre peut être modulé facilement. Ceci, à son tour, conduit à des économies potentielles d'énergie et de coûts car la dépendance de l'éclairage intérieur et du contrôle de la température (par exemple, la climatisation) est réduite. De même, l'intimité à l'intérieur peut être maintenue à la demande de l'utilisateur, simplement en faisant passer la fenêtre intelligente de transparente à opaque, éliminant ainsi le besoin de stores ou de rideaux. Les fenêtres intelligentes ont été

utilisées dans les bâtiments, les véhicules et même dans les avions. La taille du marché du verre CE était estimée 2,59 milliards de dollars en 2020, ce qui représente un taux de croissance annuel composé de plus de 10 %. Le principal avantage du verre intelligent EC est qu'il ne nécessite de l'énergie électrique que pendant la commutation. En revanche, les technologies alternatives telles que les dispositifs à particules en suspension et les dispositifs à cristaux liquides à dispersion de polymère nécessitent l'application d'une puissance continue afin de maintenir le verre dans un état transparent. La figure I.8 montre la configuration et le mécanisme d'une fenêtre EC. Dans la configuration, la fenêtre fonctionne comme une cellule électrochimique dans laquelle deux vitres conductrices sont séparées par un matériau électrolytique. À une tension en circuit ouvert, les électrodes de travail et les contre-électrodes sont transparentes, laissant passer à la fois la chaleur et la lumière. La fenêtre EC existe donc en « mode clair ». La fenêtre EC peut passer en « mode froid », où la chaleur est bloquée tout en laissant passer la lumière naturelle avec la réduction de la tension à un niveau intermédiaire. Enfin, à des potentiels électriques inférieurs, la fenêtre EC se convertit en « mode sombre », bloquant efficacement la transmission de la chaleur et de la lumière naturelle [43].

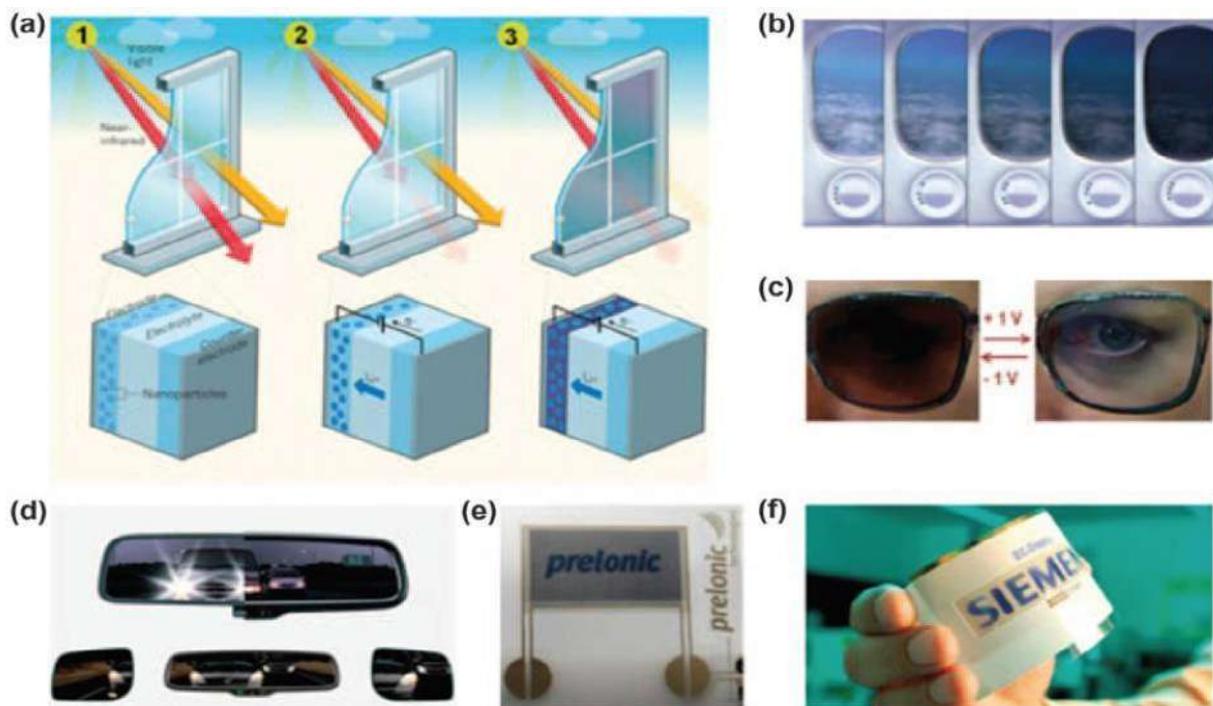


Figure I.8: Applications des dispositifs EC. (a) Conception de la fenêtre EC. (b) Fenêtre commutable intelligente appliquée dans les avions Boeing produits par SmartTints. (c) Lunettes EC. (d) Miroir à gradation automatique basé sur l'électrochrome. (e) Technologies Prelonic et (f) Siemens [43].

I.3.4.2 Rétroviseurs de voiture

La technologie EC a également été appliquée dans les rétroviseurs anti-éblouissants à atténuation automatique pour automobiles. Ces rétroviseurs ont des capteurs intégrés qui peuvent détecter l'éblouissement des phares des véhicules suivants. Les capteurs intégrés des rétroviseurs à atténuation automatique EC sont généralement des caméras ou des photodétecteurs à photodiode, qui envoient le signal à un microprocesseur. La détection d'un fort éblouissement enverra une charge à travers un gel EC, qui s'assombrit efficacement pour réduire l'éblouissement et l'inconfort du conducteur, améliorant ainsi sécurité routière. Aucun réglage manuel du rétroviseur n'est ainsi requis par le conducteur, qui peut se concentrer sur les conditions de conduite et de la route. L'un de ces produits est le miroir Gentex, dont des millions ont été vendus depuis 1974 [44].

I.3.4.3 Affichages EC

Les écrans EC produisent des couleurs de manière soustractive, par interaction avec la lumière transmise ou réfléchiée par une source lumineuse externe. Ceci contraste avec un tube à rayons cathodiques ou un affichage à diode électroluminescente qui émet de la lumière. À partir des années 1980, le développement constant des matériaux EC a produit des matériaux qui peuvent présenter des changements de couleur de l'incolore à diverses couleurs (comme le rouge, le vert et le bleu, ou le cyan, le magenta et le jaune). Cela a ainsi ouvert la possibilité de générer des affichages EC en couleur [45]. En outre, ils peuvent également être fabriqués à l'aide de procédés d'impression sur des substrats flexibles, ce qui rend peu coûteux dispositifs tels que les e-papers possibles. L'une des formes les plus courantes d'affichage EC serait probablement dans les horloges et montres numériques. Un exemple récent d'écran EC à matrice active entièrement imprimé sur un substrat flexible qui utilise des transistors à couche mince de nanotubes de carbone comme fond de panier a été signalé. Bien que cet écran n'ait que 6*6 pixels, il démontre le potentiel important des écrans EC pour fournir des dispositifs à faible coût et de grande surface sur des substrats flexibles [46].

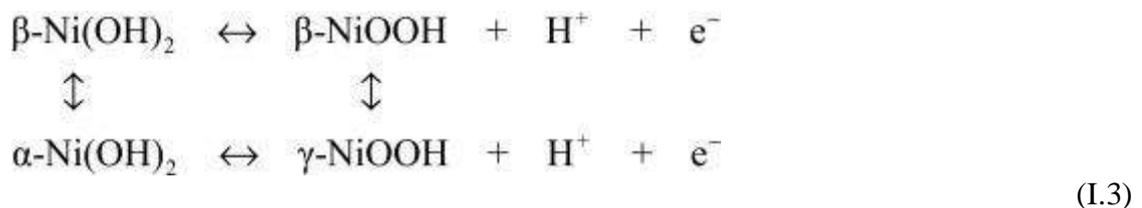
I.3.4.4 Vêtements et appareils portables

La technologie EC a également été appliquée aux vêtements portables tels que les lunettes. Comme les verres de transition, les verres EC pour lunettes et lunettes de soleil peuvent basculer entre les états clairs et sombres, protégeant efficacement les utilisateurs contre rayonnement UV excessif et réduire l'inconfort des yeux sous un soleil éclatant. Cependant, la différence entre les verres de transition et les verres/lunettes EC réside dans le

fait que les premiers ont une fonction de gradation automatique en raison des propriétés photochromiques des verres, tandis que les seconds fonctionnent avec une petite entrée électrique et sont contrôlés par l'utilisateur. Cela signifie que les utilisateurs peuvent passer à un mode « lunettes de soleil » sombre, par exemple, dans un environnement ombragé, ce que les lunettes de transition à gradation automatique ne peuvent pas faire. Néanmoins, la fonction de gradation automatique des objectifs EC peut également être activée à l'aide de photodétecteurs et de microcontrôleurs. La faible tension de fonctionnement et la consommation d'énergie des appareils EC implique qu'une seule batterie peut alimenter un appareil pour des milliers de commutateurs. De plus, la cinétique de commutation des verres EC est comparativement plus rapide que celle des verres photochromiques, et les verres peuvent basculer entre plusieurs couleurs [47,48].

I.4 Hydroxide de nickel, Ni(OH)₂

L'hydroxyde de nickel a une structure hexagonale qui consiste en un empilement hexagonal d'ions hydroxyle avec Ni²⁺ occupant des rangées alternées de sites octaédriques. Il est bien connu que l'hydroxyde de nickel a deux polymorphes à l'état réduit dénommés α et β-Ni(OH)₂, et deux autres sont à l'état oxydé, à savoir γ-NiOOH et β-NiOOH [49,50], comme proposé initialement par Bode et al. [51].



I.4.1 Les phases réduites Ni(OH)₂

La phase β est la brucite isostructurale (Mg(OH)₂) et se présente naturellement sous la forme du minéral téofrastite [52,53]. Cette forme polymorphe peut se caractériser structurellement par une cellule unitaire hexagonale compacte (ABAB), où les ions Ni²⁺ occupent les sites octaédriques dans un réseau hexagonal d'atomes d'oxygène. Dans cette structure, les atomes d'hydrogène occupent des sites tétraédriques formés par des atomes d'oxygène dans la région interlamellaire (HO₄), pour former des lamelles unies. En conséquence, le β-Ni(OH)₂ est considéré comme un matériau cristallin, anhydre, stœchiométrique et neutre, où le plan des lamelles est disposé perpendiculairement à l'axe cristallographique *c*. Ses paramètres de réseau sont *a* = 3,12 et *c* = 4,6 Å (figure I.9), qui correspondent à la distance Ni-Ni dans la lamelle et dans deux lamelles vicinales,

respectivement. Il est important de noter que le paramètre c est lié à la distance du plan basal « d » qui est couramment utilisée pour différencier les polymorphes $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Il faut noter que la phase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ est une phase électriquement isolante et donc difficile à charger. Cette caractéristique joue un rôle important sur le comportement électrochimique des électrodes de Nickel.

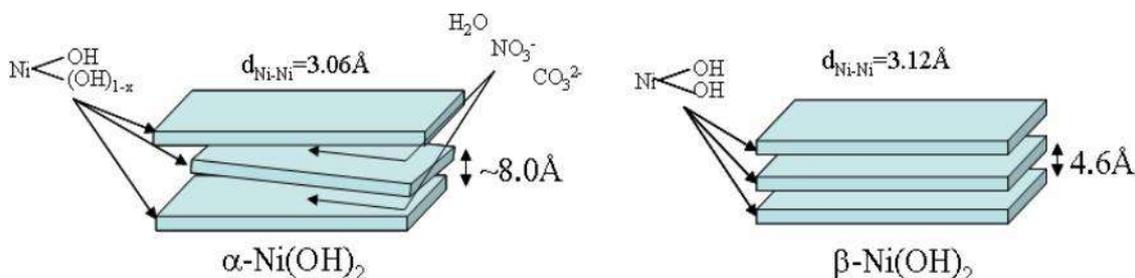


Figure I.9: Illustration des phases $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

La forme $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ présente également une structure cristalline hexagonale analogue à celui de la brucite. Cependant, contrairement au matériau de la phase β , $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ présente une déficience en ions OH^- , ayant ainsi des lamelles hydratées chargées positivement, et peut être mieux décrit par la formule $[\text{Ni}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^x$, où le degré d'hydratation (n) varie dans l'intervalle $0,41 \leq n \leq 0,7$ [54,55]. Bien que le matériau soit intrinsèquement hydraté, les molécules d'eau sont généralement omises de la formule écrite, c'est-à-dire que le matériau est simplement représenté par $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [55]. Les molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillelet sont mobiles. En fait, l'eau peut agir comme une « colle amorphe » qui maintient les couches de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ensemble. De ce fait, les couches adjacentes ont peu ou pas tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres. Cette orientation aléatoire des couches est connue sous le nom de structure "turbostratique" [54,55]. La charge positive de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ doit être contrebalancée par l'intercalation d'anions dans la région interlamellaire. De nombreux articles ont montré que les anions intercalés entre les feuilletts d'espacement (d) jouent un rôle important. Par conséquent, pour $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, contenant du NO_3^- ou du CO_3^{2-} (figure I.9), la distance interlamellaire est typiquement de $7,8 \leq c \leq 8,2 \text{ \AA}$, alors que ce même matériau contenant un anion beaucoup plus gros $[(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2)_2]^{2-}$ intercalé présente des valeurs de $c = 13,2 \text{ \AA}$. Cela correspond à une expansion de 65% de la structure d'origine [56].

I.4.2 Les phases oxydées $\text{NiO}(\text{OH})$.

La phase oxyhydroxyde est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite d'environ 1,7 à 1,8 eV [57]. Bien qu'elles aient été étudiées à partir des représentations décrites pour les phases réduites, il existe encore de nombreuses discussions à leur sujet.

Comme pour les phases de Ni(OH)_2 , il existerait deux formes caractérisées par des distances interlamellaires bien distinctes: $\beta\text{-NiO(OH)}$ et $\gamma\text{-NiO(OH)}$. Elles peuvent être obtenues par oxydation chimique ou électrochimique des phases réduites. Contrairement aux phases réduites, les phases oxydées sont conductrices [58,59].

I.4.2.1 $\beta\text{-NiO(OH)}$

$\beta\text{-NiO(OH)}$ dérive directement de la forme $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Elle cristallise dans le système hexagonal dont les paramètres sont : $a = 2,8 \text{ \AA}$ et $c = 4,8 \text{ \AA}$. Les atomes d'oxygène s'arrangent selon un empilement hexagonal ABAB. L'accroissement de la distance interlamellaire de 4,6 à 4,8 \AA résulte des répulsions électrostatiques créées par les oxygènes adjacents qui ont perdu leurs protons. La distance Ni-Ni qui correspond au paramètre a décroît légèrement. Cela peut être attribué à la contraction attendue des liaisons Ni-O du fait de l'oxydation des cations nickels [60].

I.4.2.2 $\gamma\text{-NiO(OH)}$

La phase $\gamma\text{-NiO(OH)}$ peut être obtenue à partir des phases α mais aussi par suroxydation des phases $\beta\text{-NiO(OH)}$. La dénomination $\gamma\text{-NiO(OH)}$ englobe un grand nombre de composés dont la formule générale est : $\text{H}_x\text{B}_y\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x, y < 1$). Elle adopte la même symétrie que la phase $\alpha\text{-Ni(II)}$: symétrie rhomboédrique correspondant probablement à un empilement ABCCA d'oxygène. La surcharge du $\beta\text{-NiO(OH)}$ entraîne la création de Ni_4^+ et le départ consécutif de protons. Dans ce cas, la phase γ correspond à un état supérieur d'oxydation qui peut atteindre 3,75. La déprotonation induit des répulsions fortes et l'éclatement de l'espace inter-feuillet. Des molécules d'eau s'absorbent alors, ainsi que des cations, notamment des K^+ , qui viennent se substituer aux protons. La distance interlamellaire devient supérieure à 7 \AA , alors que la distance Ni-Ni, qui correspond au paramètre (a) se maintient autour de 2,8 \AA [60].

I.5 Elaboration du Ni(OH)_2

Il existe d'innombrables méthodes de préparation de matériaux à base d'hydroxyde de nickel. Par conséquent, trouver une méthode pour préparer un échantillon avec les propriétés appropriées peut être une tâche longue et accablante. Les propriétés recherchées peuvent inclure la phase (α ou β), la cristallinité (désordre de défaut d'empilement, pureté, etc.), la morphologie du produit (porosité, nanostructure, etc.) et la forme générale (poudre en vrac, film mince sur un substrat conductrice, etc.). En général, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ peut être préparé en grandes quantités par précipitation chimique ou en couche mince sur un substrat de grande

surface par imprégnation-précipitation. Une grande variété de matériaux poreux et structurés à l'échelle micro/nano peuvent être préparés par synthèse sol-gel, en tant que matériau en vrac ou déposés sur un substrat par centrifugation ou trempage (α ou β). Des matériaux β -Ni(OH)₂ de haute pureté peuvent être produits par vieillissement chimique de α -Ni(OH)₂. Des quantités en vrac de α - ou β -Ni(OH)₂ micro ou nano structuré peuvent être produites par synthèse hydrothermique et solvothermique [61].

Les méthodes électrochimiques, à la fois des dépôts anodiques et cathodiques ont également été appliquées pour la synthèse des hydroxydes métalliques [62,63]. La fabrication électrochimique présente une voie facile pour la préparation des hydroxydes métalliques nanostructurés avec diverses morphologies [64]. De plus, des nanostructures composites des hydroxydes métalliques peuvent être facilement obtenues avec des avantages de simplicité, de faible température de préparation, de rendement élevé, de faible coût et de respect de l'environnement. À cet égard, le dépôt électrochimique cathodique (DEC) via l'électrogénération de OH⁻ a été utilisé pour préparer divers hydroxydes métalliques, et le DEC a été introduit comme un moyen simple et facile pour les nanomatériaux hydroxydes métalliques. Dans la fabrication cathodique, la structure d'hydroxyde est établie sur l'électrode cathodique par réaction chimique de Mn⁺ avec les ions OH⁻ générés. En effet, la majorité de ces techniques ont un point commun et principale qu'est la production des ions OH⁻ à partir de la réduction cathodique de différents précurseurs : nitrates (NO₃⁻), l'oxygène moléculaire (O₂) et de l'eau oxygénée (H₂O₂). Des ions nickel (II) sous 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 ou NiCl₂/O₂ doivent être présents pour l'électrodéposition cathodique d'hydroxyde de nickel [65,66].

I.5.1 Précurseur à base de l'ion nitrate NO₃⁻

Les ions nitrate peuvent être employés comme précurseur pour l'électrodéposition de Ni(OH)₂ en couches minces. Le nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂) est à la fois utilisé comme précurseur des ions Ni²⁺ et OH⁻. La réaction de formation des OH⁻ est la suivante [67,68]:



La réaction de dépôt est la suivante :



L'augmentation du pH à la surface de l'électrode est la raison de la formation cathodique de l'hydroxyde métallique Ni(OH)₂. La concentration de ces espèces en solution et la

température de dépôt régissent le transit des espèces Ni^{2+} à la surface de l'électrode, tandis que la densité de courant échangé contrôle la production d' OH^- . Le nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2$ dans le dépôt électrolytique d'hydroxyde/oxyde de nickel est le précurseur de nickel le plus utilisé et le plus fréquemment mentionné. Le mouvement de diverses espèces à travers la couche d'hydroxyde de nickel est nécessaire au processus d'électrodéposition (Figure I.10). Alors que les espèces NO_2^- et OH^- doivent migrer vers le bain de dépôt, les molécules d'eau et les ions NO_3^- doivent se déplacer à l'intérieur de la couche. L'hydroxyde de nickel est créé lorsque les ions OH^- se combinent avec les ions Ni^{2+} en solution [69].

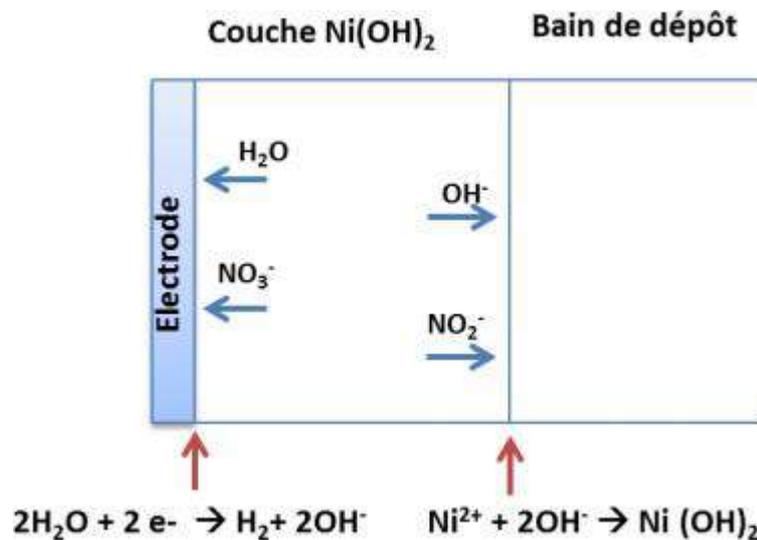


Figure I.6: Diagramme de mouvement des espèces participant à l'électrodéposition de $Ni(OH)_2$

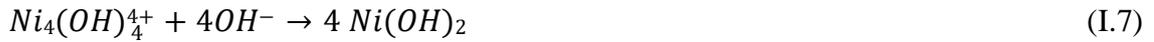
Contrairement à l'hydroxyde de $\beta-Ni(OH)_2$, qui a une structure plus compacte, l'hydroxyde qui résulte de l'électrodéposition en milieu aqueux est souvent $\alpha-Ni(OH)_2$ car cet hydroxyde permet le mouvement des différentes espèces chimiques du fait de la taille des espaces ouverts entre les feuilles. L'hydroxyde de $\alpha-Ni(OH)_2$ étant métastable, il peut être complètement converti en $\beta-Ni(OH)_2$ dans une solution de KOH (1M) en 30 heures [69].

Dans une solution aqueuse, les ions Ni^{2+} peuvent générer un certain nombre d'espèces solubles, notamment $NiOH^+$, $Ni(OH)_3^-$ et $Ni_4(OH)_4^{2-}$. Selon la réaction (I.6), une molécule plus grosse appelée $Ni_4(OH)_4^{4+}$ se développe à la surface de l'électrode à des concentrations élevées de précurseur de nickel (supérieures à 0,1 M) [70].



A des concentrations élevées en précurseur de nickel, cette espèce est stable. L'espèce

$Ni_4(OH)_4^{4+}$ peut réagir avec d'autres ions OH^- dans certaines conditions de dépôt pour produire $Ni(OH)_2$, selon la réaction:



Streinz et al. [69] ont démontré qu'en abaissant la concentration du précurseur de nickel de 1 M à 0,1 M, il était possible de diminuer considérablement la quantité de $Ni_4(OH)_4^{4+}$ à la surface de l'électrode.

I.5.2 Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Par comparaison avec l'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène est très soluble dans l'eau ce qui permet d'éviter tous les problèmes liés à l'utilisation de gaz (O_2). Le peroxyde d'hydrogène, comme l'oxygène moléculaire, produit uniquement des ions hydroxyde consommés ultérieurement pour la formation de $Ni(OH)_2$.

Ca et al. [54] dans leur expérience, ils ont utilisé un liquide ionique (DES) homogène et translucide à base de chlorure de choline et d'éthylène glycol dans un rapport molaire de 1 (ChCl): 2 (EG). Le liquide ionique produit comprenant 0,3 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,1 M $KMnO_4$ et 0,1 M H_2O_2 a constitué le bain de dépôt. A potentiel constant (-1 V) et à des températures variables (70°C, 80°C et 90°C), les dépôts ont été réalisés sur des plaques de verre/ITO. Le film de NiO qui s'est formé à 70°C était composé de granulés homogènes qui ont été divisés par des vides. Les dépôts, constitués de minuscules nanoparticules, sont plus compacts à mesure que la température augmentait. Cela s'explique par le fait que la viscosité du DES diminue à mesure que la température augmente. De plus, à mesure que la température augmente, la nucléation s'accélère, ce qui est mauvais pour le développement des germes.

I.5.3 Influence de paramètres d'électrodéposition sur les dépôts

Li et al. [55] ont étudié comment la température de dépôt affecte la structure cristalline et la composition de la couche d'hydroxyde par électrodéposition cathodique. Ils ont effectué des dépôts à -0,7 V/ECS dans un bain aqueux de nitrate de nickel (0,1 M) à différentes températures, dont 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C et 65 °C. Un mélange de α - $Ni(OH)_2$ et β - $Ni(OH)_2$ sont obtenues à 65°C, tandis que la forme pure α - $Ni(OH)_2$ est obtenue à basse température. La forme des films d'hydroxyde de nickel est également influencée par la température de dépôt. Les films ont une structure faite de fibres microscopiques à une température de 20 °C. A 30°C, ces fibres commencent à disparaître au fur et à mesure que la température monte et donnent naissance à des agglomérats. Par rapport à 20°C, les fibres deviennent plus fines et plus cassantes entre 40°C et 50°C, et des fissures commencent à

apparaître. La surface du film devient poreuse avec une microstructure "en nid d'abeille" vers 65°C, et les fissures disparaissent.

En utilisant la chronopotentiométrie, Kim et al. [71] ont réalisé des films de Ni(OH)₂ à partir d'une solution de 0,1 M à 0,5 M de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂ avec une variation dans la densité de courant de -0,1 à -4mA/cm². En augmentant la densité de courant et en diminuant la concentration de Ni(NO₃)₂, ils ont découvert que la surface de Ni(OH)₂ passe d'une forme dense à une forme très poreuse. Ainsi, la forme des surfaces des films est gérée. La densité de courant maximale utilisée est de -4 mA/cm² puisque tout ce qui dépasse cela a été vu comme émettant de l'hydrogène. Les couches sont recuites thermiquement à l'air pendant une heure à différentes températures entre 200 et 400°C pour produire les films d'oxyde de nickel. En augmentant la densité de courant et en diminuant la concentration de Ni(NO₃)₂, ils ont découvert que la surface de Ni(OH)₂ passe d'une forme dense à une forme très poreuse. De cette manière, la morphologie de surface du film est contrôlée. La densité de courant maximale utilisée est de -4 mA/cm² puisque tout ce qui dépasse cela a été vu comme émettant de l'hydrogène. Les couches sont recuites thermiquement à l'air pendant une heure à différentes températures entre 200 et 400°C pour produire les films d'oxyde de nickel.

I.5.4 Applications de Ni(OH)₂

I.5.4.1 Les supercondensateurs

Parmi de nombreux matériaux électro-actifs, l'hydroxyde de nickel est un candidat prometteur pour une utilisation dans les supercondensateurs [72]. Jusqu'à présent, les deux formes d'hydroxyde de nickel (c'est-à-dire α - et β -Ni(OH)₂) avec différentes morphologies ont été préparées par dépôt électrochimique et leurs performances ont été étudiées. Par exemple, des nanoparticules ultrafines d'hydroxyde de nickel ont été déposées par électrodéposition à partir de 0,005 M NiCl₂ à une température de bain de 10°C. Les nanoparticules fines préparées ont montré une valeur de capacité de 740 F g⁻¹ dans la plage de fonctionnement de 0 à 0,55 V par rapport à Ag/AgCl [73]. Par la même méthode, des films d'hydroxyde de nickel sur une feuille de Ni a également été rapportée par Fu et al. [69]. Le film préparé était composé de α -Ni(OH)₂ de type particule, qui présentait une capacité spécifique de 2595 F g⁻¹. Des nanofeuillets de Ni(OH)₂-MnOx en forme de pétale ont été fabriqués par co-déposition cathodique à partir de solutions Mn²⁺/Ni²⁺ [74]. Ces nanofeuilles, assemblées dans le dispositif de supercondensateur symétrique, ont conduit à une densité d'énergie de 17,36 Wh kg⁻¹ à la densité de puissance de 249 W kg⁻¹ et 1,8 Wh kg⁻¹ à 5,01 kW kg⁻¹, respectivement.

Étant donné qu'un hydroxyde métallique avec une faible cristallinité ou une phase amorphe peut entraîner plus de canaux de transport qu'un hydroxyde hautement cristallin, certains rapports sur la fabrication et les propriétés électrochimiques des hydroxydes métalliques amorphes sont publiés. Tong et ses collègues [75] ont effectué des recherches sur les hydroxydes amorphes de nickel et de cobalt. Ils ont appliqué une méthode électrochimique pour préparer des nanosphères d'hydroxyde de nickel amorphe, présentant une capacité spécifique élevée (2188 F g⁻¹). Les pseudocondensateurs asymétriques en hydroxyde de nickel amorphe avaient une capacité élevée (153 F g⁻¹), une densité d'énergie élevée (35,7 Wh kg⁻¹ à une densité de puissance de 490 W kg⁻¹) et une très longue durée de vie (97 % et 81 % de rétention de charge après 5 000 et 10 000 cycles, respectivement) [76].

I.5.4.2 Électrocatalyseurs

De toute évidence, l'utilisation de l'énergie électrique pour séparer l'eau en hydrogène et oxygène est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus attrayantes pour produire l'énergie renouvelable [77,78]. Cependant, l'électrolyse de l'eau à grande échelle est fortement entravée en raison de l'énorme surpotentiel et la perte d'efficacité significative pour la demi-cellule de la réaction d'évolution de l'oxygène (REO)[79,80]. Bien que les matériaux à base de métaux nobles (par exemple Ir, Pt) soient actuellement considérés comme des catalyseurs REO à haute efficacité, leur faible abondance de terre et leur coût élevé limitent leur utilisation généralisée [81,82]. Par conséquent, ces dernières années, divers électrocatalyseurs REO efficaces et peu coûteux (tels que Fe, Co, Ni et Mn) avec des performances REO élevées (faible potentiel d'apparition, activité élevée et bonne stabilité) dans les électrolytes basiques ont été largement étudiés [83–90]. Parmi eux, les hydroxydes de nickel et l'oxyhydroxyde de nickel ont été étudiés en tant que catalyseurs pour la réaction d'évolution de l'oxygène (REO) [91,92], ils présentent une activité catalytique très prometteuse dans les milieux alcalins. Une autre raison clé pour une étude approfondie de Ni(OH)₂ est que l'état d'oxydation élevé de Ni^{III/IV} peut servir d'espèce active pour les catalyseurs de REO [93] Par exemple, Ye et al. [94] ont préparé des hybrides Ni(OH)₂-Au comme catalyseurs de REO et ont considérablement amélioré les performances de REO en améliorant la génération d'espèces actives Ni^{III/IV}. Les modifications des catalyseurs d'(oxy)hydroxyde de nickel pour améliorer les performances des REO sont principalement axées sur l'amélioration de l'activité intrinsèque, l'exposition de sites plus actifs et la promotion du transfert de charge par dopage [95,96]. Le dopage par Fe dans l'(oxy)hydroxyde à base de nickel a été démontré comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour améliorer l'activité REO. Boettcher et ses collaborateurs ont découvert que

l'incorporation intentionnelle et/ou accidentelle de Fe améliorerait considérablement l'activité catalytique de l'(oxy)hydroxyde de nickel. Ils ont démontré que l'introduction de Fe affecte la structure électronique de NiOOH et exerce une activation par transfert de charge partielle sur Ni [97].

I.5.4.3 Dispositifs électrochromiques

Les matériaux à base d'oxyde de nickel, en particulier l'hydroxyde de nickel, sont considérés comme un matériau électrochrome inorganique solide de type III idéal. C'est parce qu'il a de bons changements de couleur et de contraste subissant un changement optique rapide d'une couleur verte décolorée transmettant la lumière à un aspect opaque, brun-noir lorsqu'il est cyclé électrochimiquement à l'oxyhydroxyde de nickel [98,99]. Les dispositifs électrochromiques à hydroxyde produisent des matériaux suffisamment stables pour subir un nombre minimum de cycles redox sans dégradation significative.

Les performances de l'hydroxyde de nickel diminuent avec le temps en raison de modifications permanentes des volumes de cellule unitaire et induit une contrainte structurelle qui évolue en contrainte mécanique et forme des fissures dans les films minces en formation. Cela se produit généralement par déshydratation, vieillissement vers des formes cristallines supérieures ou suroxydation en oxydes de nickel [100,101]. Les dispositifs électrochromiques doivent également avoir une durée de vie raisonnable de 20 ans, ce qui équivaut à un minimum de 10 000 cycles pour les miroirs intelligents et 100 000 cycles pour les fenêtres intelligentes. Le dopage cationique a été présenté comme une méthode pour stabiliser fortement les films d'oxyde de nickel afin d'obtenir un nombre de cycles plus élevé sans baisse significative des performances avec des exemples de matériaux préparés avec de l'iridium(IV), de l'aluminium(III), du cobalt(II) et cuivre (II) donnant ~ 100 000 cycles de basculement entre l'état coloré et l'état blanchi [102–105].

I.6 Références

- [1] D.A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, McGraw-hill, 2003.
- [2] K.M. Gupta, N. Gupta, *Semiconductor Materials: Their Properties, Applications, and Recent Advances*, in: *Adv. Semicond. Mater. Devices*, Springer, 2016: pp. 3–40.
- [3] K.M. Gupta, N. Gupta, *Advanced electrical and electronics materials: processes and applications*, John Wiley & Sons, 2015.
- [4] H. He, *Metal oxide semiconductors and conductors*, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814930-0/00002-5>.
- [5] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 127–156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>.
- [6] A. Seeboth, D. Lotzsch, R. Ruhmann, O. Muehling, *Thermochromic Polymers—Function by Design*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 3037–3068.
- [7] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators*, *Chem. Rev.* 114 (2014) 12174–12277.
- [8] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Electrochromic systems and the prospects for devices*, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783–793.
- [9] C.H. Lu, M.H. Hon, C.Y. Kuan, I.C. Leu, *A complementary electrochromic device based on W18O49 nanowire arrays and Prussian blue thin films*, *RSC Adv.* 6 (2016) 1913–1918. <https://doi.org/10.1039/c5ra16056a>.
- [10] S. V Vasilyeva, P.M. Beaujuge, S. Wang, J.E. Babiarz, V.W. Ballarotto, J.R. Reynolds, *Material strategies for black-to-transmissive window-type polymer electrochromic devices*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 1022–1032.
- [11] I.F. Chang, B.L. Gilbert, T.I. Sun, *Electrochromic systems for display applications*, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 955.
- [12] I.F. Chang, *Electrochromic and electrochromic materials and phenomena*, Springer, 1976.
- [13] B.W. Faughnan, R.S. Crandall, M.A. Lampert, *Model for the bleaching of WO3*

- electrochromic films by an electric field, *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975) 275–277.
- [14] R.S. Crandall, B.W. Faughnan, Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages, *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 95–97.
- [15] Y. Hajimoto, T. Hara, Coloration in a WO₃ film, *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 228–229.
- [16] J. Bruinink, Electrochromic display devices, *Nonemissive Electrooptic Displays*. (1976) 201–221.
- [17] C.M. Lampert, ELECTROCHROMICS-HISTORY, TECHNOLOGY, AND THE FUTURE, in: *Solid State Ionics Trends New Millenn.*, World Scientific, 2002: pp. 411–422.
- [18] S. Fletcher, The definition of electrochromism, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 3305–3308.
- [19] C.G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens, Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances, *Thin Solid Films*. 442 (2003) 201–211.
- [20] C. conductors as solar energy materials: A panoramic reviews G. Granqvist, Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 91 (2007) 1529–1598.
- [21] P.C. Lansåker, J. Backholm, G.A. Niklasson, C.-G. Granqvist, TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin films: Novel metal-based transparent conductors for electrochromic devices, *Thin Solid Films*. 518 (2009) 1225–1229.
- [22] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, Integrated low-emittance–electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 61 (2000) 107–112.
- [23] F.J. Berger, T.M. Higgins, M. Rother, A. Graf, Y. Zakharko, S. Allard, M. Matthiesen, J.M. Gotthardt, U. Scherf, J. Zaumseil, From broadband to electrochromic notch filters with printed monochiral carbon nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 11135–11142.
- [24] K. Yanagi, R. Moriya, Y. Yomogida, T. Takenobu, Y. Naitoh, T. Ishida, H. Kataura, K. Matsuda, Y. Maniwa, Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2811–2814.

- [25] K. Mallikarjuna, H. Kim, Highly transparent conductive reduced graphene oxide/silver nanowires/silver grid electrodes for low-voltage electrochromic smart windows, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2018) 1969–1978.
- [26] J. Wu, D. Qiu, H. Zhang, H. Cao, W. Wang, Z. Liu, T. Tian, L. Liang, J. Gao, F. Zhuge, Flexible electrochromic V₂O₅ thin films with ultrahigh coloration efficiency on graphene electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) D183.
- [27] H. Wang, M. Barrett, B. Duane, J. Gu, F. Zenhausern, Materials and processing of polymer-based electrochromic devices, *Mater. Sci. Eng. B*. 228 (2018) 167–174.
- [28] L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4370–4387.
- [29] K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618.
- [30] S.J. Yoo, J.W. Lim, Y.-E. Sung, Improved electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte protective layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 90 (2006) 477–484.
- [31] C.G. Granqvist, Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 99 (2012) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.021>.
- [32] V.K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P.S. Lee, X. Lu, Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4071–4096.
- [33] J. Zhang, L. Yue, P. Hu, Z. Liu, B. Qin, B. Zhang, Q. Wang, G. Ding, C. Zhang, X. Zhou, Taichi-inspired rigid-flexible coupling cellulose-supported solid polymer electrolyte for high-performance lithium batteries, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6272.
- [34] A.M. Stephan, K.S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 5952–5964.
- [35] A. Cannavale, P. Cossari, G.E. Eperon, S. Colella, F. Fiorito, G. Gigli, H.J. Snaith, A. Listorti, Forthcoming perspectives of photoelectrochromic devices: A critical review, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2682–2719. <https://doi.org/10.1039/c6ee01514j>.
- [36] C.G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, Elsevier, 1995.
- [37] S. Gottesfeld, J.D.E. McIntyre, G. Beni, J.L. Shay, *Electrochromism in anodic iridium*

- oxide films, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 208–210.
- [38] S. Koussi-Daoud, O. Majerus, D. Schaming, T. Pauporté, Electrodeposition of NiO Films and Inverse Opal Organized Layers from Polar Aprotic Solvent-Based Electrolyte, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.074>.
- [39] L.A. Hutton, M. Vidotti, A.N. Patel, M.E. Newton, P.R. Unwin, J. V. MacPherson, Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1649–1658. <https://doi.org/10.1021/jp109526b>.
- [40] L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone, A.M. Salvi, RF sputtered electrochromic V2O5 films, *Opt. Mater. (Amst).* 27 (2004) 307–313.
- [41] R. Zheng, Y. Wang, J. Pan, H.A. Malik, H. Zhang, C. Jia, X. Weng, J. Xie, L. Deng, Toward easy-to-assemble, large-area smart windows: all-in-One cross-linked electrochromic material and device, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 27526–27536. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02337>.
- [42] W. Wu, M. Zhou, D. Li, S. Li, Z. Yang, Z. Huo, Y. Wu, Y. Tan, X. Han, C. Pan, A. Pan, A novel visible light sensing and recording system enabled by integration of photodetector and electrochromic devices, *Nanoscale.* 13 (2021) 9177–9184. <https://doi.org/10.1039/D1NR01805A>.
- [43] P. Yang, P. Sun, W. Mai, Electrochromic energy storage devices, *Mater. Today.* 19 (2016) 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007>.
- [44] N.R. Lynam, Electrochromic automotive day/night mirrors, *SAE Trans.* (1987) 891–899.
- [45] H. Kai, W. Suda, Y. Ogawa, K. Nagamine, M. Nishizawa, Intrinsically stretchable electrochromic display by a composite film of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and polyurethane, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 19513–19518.
- [46] X. Cao, C. Lau, Y. Liu, F. Wu, H. Gui, Q. Liu, Y. Ma, H. Wan, M.R. Amer, C. Zhou, Fully screen-printed, large-area, and flexible active-matrix electrochromic displays using carbon nanotube thin-film transistors, *ACS Nano.* 10 (2016) 9816–9822.
- [47] A.M. Österholm, D.E. Shen, J.A. Kerszulis, R.H. Bulloch, M. Kuepfert, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, Four shades of brown: tuning of electrochromic polymer blends toward

- high-contrast eyewear, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 1413–1421.
- [48] M. Kateb, S. Safarian, M. Kolahtouz, M. Fathipour, V. Ahamdi, ZnO–PEDOT core–shell nanowires: An ultrafast, high contrast and transparent electrochromic display, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 145 (2016) 200–205.
- [49] M. Aburas, H. Ebendorff-Heidepriem, L. Lei, M. Li, J. Zhao, T. Williamson, Y. Wu, V. Soebarto, Smart windows – Transmittance tuned thermochromic coatings for dynamic control of building performance, *Energy Build.* 235 (2021) 110717. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2021.110717>.
- [50] S. Krehula, M. Ristić, C. Wu, X. Li, L. Jiang, J. Wang, G. Sun, T. Zhang, M. Perović, M. Bošković, Influence of Fe (III) doping on the crystal structure and properties of hydrothermally prepared β -Ni (OH)₂ nanostructures, *J. Alloys Compd.* 750 (2018) 687–695.
- [51] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat, *Electrochim. Acta*. 11 (1966) 1079–1087.
- [52] R. Pourfaraj, S.Y. Kazemi, S.J. Fatemi, P. Biparva, α -and β -CoNi binary hydroxides nanostructures: Synthesis, characterization, and application as heterogeneous catalysts, *J. Solid State Chem.* 265 (2018) 248–256.
- [53] X. Ma, Z.-H. Li, X.-L. Jing, H.-K. Gu, H. Tian, Q. Dong, P. Wang, R. Liu, B. Liu, Q.-J. Li, Pressure-induced isostructural phase transition in α -Ni (OH)₂ nanowires, *Chinese Phys. B*. 28 (2019) 66402.
- [54] R.S. McEwen, Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1782–1789.
- [55] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015) 20140792.
- [56] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: A review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015). <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>.
- [57] M.K. Carpenter, D.A. Corrigan, Photoelectrochemistry of nickel hydroxide thin films, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1022.

- [58] R.S. Jayashree, P. Vishnu Kamath, Suppression of the $\alpha \rightarrow \beta$ -nickel hydroxide transformation in concentrated alkali: Role of dissolved cations, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 1315–1320. <https://doi.org/10.1023/A:1013876006707>.
- [59] Y.W. Li, J.H. Yao, C.J. Liu, W.M. Zhao, W.X. Deng, S.K. Zhong, Effect of interlayer anions on the electrochemical performance of Al-substituted α -type nickel hydroxide electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 2539–2545.
- [60] P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A. De Guibert, Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides, *J. Power Sources.* 8 (1982) 229–255.
- [61] M. Dixit, G.N. Subbanna, P.V. Kamath, Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis: a novel chemical route to the α -hydroxides of nickel and cobalt, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1429–1432.
- [62] G.-R. Li, H. Xu, X.-F. Lu, J.-X. Feng, Y.-X. Tong, C.-Y. Su, Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage, *Nanoscale.* 5 (2013) 4056–4069.
- [63] L. Tsui, G. Zangari, Electrochemical synthesis of metal oxides for energy applications, *Electrodepos. Surf. Finish.* 57 (2014) 217–239.
- [64] M. Aghazadeh, Cathodic electrodeposition of ZrO₂: impact of current density on the crystal structure, composition and morphology, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) E53.
- [65] F. Barde, M.R. Palacin, Y. Chabre, O. Isnard, J.-M. Tarascon, In situ neutron powder diffraction of a nickel hydroxide electrode, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3936–3948.
- [66] N. Minkova, M. Krusteva, G. Nikolov, Spectroscopic study of nickel hydroxyde, nickel carbonate-hexahydrate and nickel hydroxocarbonate, *J. Mol. Struct.* 115 (1984) 23–26.
- [67] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, Nickel hydroxide electrodeposition from nickel nitrate solutions : mechanistic studies, 93 (2001) 273–278.
- [68] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, R.A. Huggins, The mechanism of electrodeposition and operation of Ni (OH)₂ layers, *Solid State Ionics.* 86 (1996) 841–847.
- [69] G.R. Fu, Z.A. Hu, L.J. Xie, X.Q. Jin, Y.L. Xie, Y.X. Wang, Z.Y. Zhang, Y.Y. Yang, H.Y. Wu, Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its

- electrochemical performances for supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1052 – 1062.
- [70] C.C. Streinz, A.P. Hartman, S. Motupally, J.W. Weidner, The Effect of Current and Nickel Nitrate Concentration on the Deposition of Nickel Hydroxide Films, 142 (1995) 1084–1089.
- [71] K.-W. Nam, K.-B. Kim, A study of the preparation of NiO x electrode via electrochemical route for supercapacitor applications and their charge storage mechanism, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A346.
- [72] J.P. Cheng, J. Zhang, F. Liu, Recent development of metal hydroxides as electrode material of electrochemical capacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 38893–38917. <https://doi.org/10.1039/C4RA06738J>.
- [73] M. Aghazadeh, A.N. Golikand, M. Ghaemi, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 8674–8679. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.144>.
- [74] Z. Zeng, P. Sun, J. Zhu, X. Zhu, Porous petal-like Ni (OH) ₂- MnO_x nanosheet electrodes grown on carbon fiber paper for supercapacitors, *Surfaces and Interfaces.* 8 (2017) 73–82.
- [75] H.B. Li, M.H. Yu, F.X. Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C.X. Wang, Y.X. Tong, G.W. Yang, Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7.
- [76] Y. Fu, J. Song, Y. Zhu, C. Cao, High-performance supercapacitor electrode based on amorphous mesoporous Ni (OH) ₂ nanoboxes, *J. Power Sources.* 262 (2014) 344–348.
- [77] J. Luo, J.-H. Im, M.T. Mayer, M. Schreier, M.K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S.D. Tilley, H.J. Fan, M. Grätzel, Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts, *Science* (80-.). 345 (2014) 1593–1596.
- [78] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2060–2086.
- [79] B.S. Yeo, A.T. Bell, Enhanced activity of gold-supported cobalt oxide for the electrochemical evolution of oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5587–5593.

- [80] C. Huang, T. Ouyang, Y. Zou, N. Li, Z.-Q. Liu, Ultrathin NiCo₂P_x nanosheets strongly coupled with CNTs as efficient and robust electrocatalysts for overall water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 7420–7427.
- [81] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Correction to solar water splitting cells, *Chem. Rev.* 111 (2011) 5815.
- [82] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16977–16987.
- [83] L. Trotochaud, J.K. Ranney, K.N. Williams, S.W. Boettcher, Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17253–17261.
- [84] S. Pintado, S. Goberna-Ferrón, E.C. Escudero-Adán, J.R. Galán-Mascarós, Fast and persistent electrocatalytic water oxidation by Co–Fe Prussian blue coordination polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13270–13273.
- [85] M.W. Louie, A.T. Bell, An investigation of thin-film Ni–Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12329–12337.
- [86] D. Chen, C. Chen, Z.M. Baiyee, Z. Shao, F. Ciucci, Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices, *Chem. Rev.* 115 (2015) 9869–9921.
- [87] Z. Fan, Z. Luo, Y. Chen, J. Wang, B. Li, Y. Zong, H. Zhang, Synthesis of 4H/fcc-Au@M (M= Ir, Os, IrOs) Core-Shell Nanoribbons For Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction, *Small*. 12 (2016) 3908–3913.
- [88] L. Wu, Q. Li, C.H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, S. Sun, Stable cobalt nanoparticles and their monolayer array as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7071–7074.
- [89] K.-Y. Niu, F. Lin, S. Jung, L. Fang, D. Nordlund, C.C.L. McCrory, T.-C. Weng, P. Ercius, M.M. Doeff, H. Zheng, Tuning complex transition metal hydroxide nanostructures as active catalysts for water oxidation by a laser–chemical route, *Nano Lett.* 15 (2015) 2498–2503.
- [90] J. Ping, Y. Wang, Q. Lu, B. Chen, J. Chen, Y. Huang, Q. Ma, C. Tan, J. Yang, X. Cao, Self-assembly of single-layer CoAl-layered double hydroxide nanosheets on 3D

- graphene network used as highly efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7640–7645.
- [91] T. Kang, K. Kim, M. Kim, J. Kim, Electronic structure modulation of nickel hydroxide and tungsten nanoparticles for fast structure transformation and enhanced oxygen evolution reaction activity, *Chem. Eng. J.* 418 (2021) 129403.
- [92] L.-M. Cao, Q.-C. Cao, J. Zhang, X.-Y. Zhu, R.-Z. Sun, Z.-Y. Du, C.-T. He, Electrochemically Controlled Synthesis of Ultrathin Nickel Hydroxide Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Evolution, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 3365–3374.
- [93] G. Liu, P. Li, G. Zhao, X. Wang, J. Kong, H. Liu, H. Zhang, K. Chang, X. Meng, T. Kako, Promoting active species generation by plasmon-induced hot-electron excitation for efficient electrocatalytic oxygen evolution, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 9128–9136.
- [94] Z. Liu, N. Li, H. Zhao, Y. Zhang, Y. Huang, Z. Yin, Y. Du, Regulating the active species of Ni(OH)₂ using CeO₂: 3D CeO₂/Ni(OH)₂/carbon foam as an efficient electrode for the oxygen evolution reaction, *Chem. Sci.* 8 (2017) 3211–3217. <https://doi.org/10.1039/C6SC05408K>.
- [95] Z. Liu, N. Li, H. Zhao, Y. Zhang, Y. Huang, Z. Yin, Y. Du, Regulating the active species of Ni(OH)₂ using CeO₂: 3D CeO₂/Ni(OH)₂/carbon foam as an efficient electrode for the oxygen evolution reaction, *Chem. Sci.* 8 (2017) 3211–3217.
- [96] B. Kim, A. Oh, M.K. Kabiraz, Y. Hong, J. Joo, H. Baik, S.-I. Choi, K. Lee, NiOOH exfoliation-free nickel octahedra as highly active and durable electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction in an alkaline electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 10115–10122.
- [97] L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney, S.W. Boettcher, Nickel–iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6744–6753.
- [98] R.J. Mortimer, M.Z. Sialvi, T.S. Varley, G.D. Wilcox, An in situ colorimetric measurement study of electrochromism in the thin-film nickel hydroxide/oxyhydroxide system, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 3359–3367.
- [99] D.C.C. Cutler, Development of thin-film nickel hydroxide electrochromic materials using in situ microfocus XAFS and XRD techniques, (2017).

- [100] K. Lawson, Synthesis of layered metal hydroxide materials containing nickel, cobalt and copper, (2021) 237. <https://repository.lboro.ac.uk/account/articles/14717142>.
- [101] Q. Liu, Q. Chen, Q. Zhang, Y. Xiao, X. Zhong, G. Dong, M.-P. Delplancke-Ogletree, H. Terryn, K. Baert, F. Reniers, X. Diao, In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 646–653. <https://doi.org/10.1039/C7TC04696K>.
- [102] S. Arman, Electrochromic materials for display applications: An introduction, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 4 (2001).
- [103] R.-T. Wen, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Strongly improved electrochemical cycling durability by adding iridium to electrochromic nickel oxide films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 9319–9322.
- [104] J. Shi, L. Lai, P. Zhang, H. Li, Y. Qin, Y. Gao, L. Luo, J. Lu, Aluminum doped nickel oxide thin film with improved electrochromic performance from layered double hydroxides precursor in situ pyrolytic route, *J. Solid State Chem.* 241 (2016) 1–8.
- [105] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, Optical and electrochemical properties of Cu-doped NiO films prepared by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3974–3979. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.160>.

CHAPITRE II. Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1 Introduction

Il existe de nombreuses méthodes de production de couches minces disponibles aujourd'hui. Celles-ci peuvent être divisées en quatre groupes : transformation sol-gel (revêtement par centrifugation et trempage), électrochimique (électrodéposition), phase vapeur physique (PVD) et phase vapeur chimique (CVD).

En mettant en évidence les détails pertinents pour l'étude en cours, nous décrirons d'abord les caractéristiques de l'électrodéposition dans ce chapitre. Une deuxième partie présentera ensuite les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour préciser les caractéristiques physico-chimiques des couches minces produites.

Dans ce chapitre, diverses méthodes de caractérisation sont utilisées et expliquées, y compris la microscopie électronique à balayage pour déterminer la morphologie et la diffraction des rayons X pour la détermination de la phase structural. Les aspects chimiques sont caractérisés par la spectroscopie de dispersion d'énergie des photons X (EDX), tandis que les propriétés optiques sont accessibles par spectrophotométrie. Enfin, des analyses électrochimiques s'intéressent à l'étude des propriétés électrochromique.

II.2 Electrodéposition

II.2.1 Théorie électrochimique : double couche

Des doubles couches électriques se forment lorsque deux phases conductrices se rencontrent à une interface. Généralement, une des phases acquiert une valeur positive excès de charge sur sa surface, qui est compensé par une contre-charge de même amplitude et de signe opposé sur l'autre phase. Des exemples bien connus sont les interfaces entre deux métaux avec des fonctions de travail différentes, de deux semi-conducteurs avec conductivités de type -n et -p, et d'une électrode (conducteur électronique) en contact avec une solution d'électrolyte (conducteur ionique) (Figure II.1) [1].

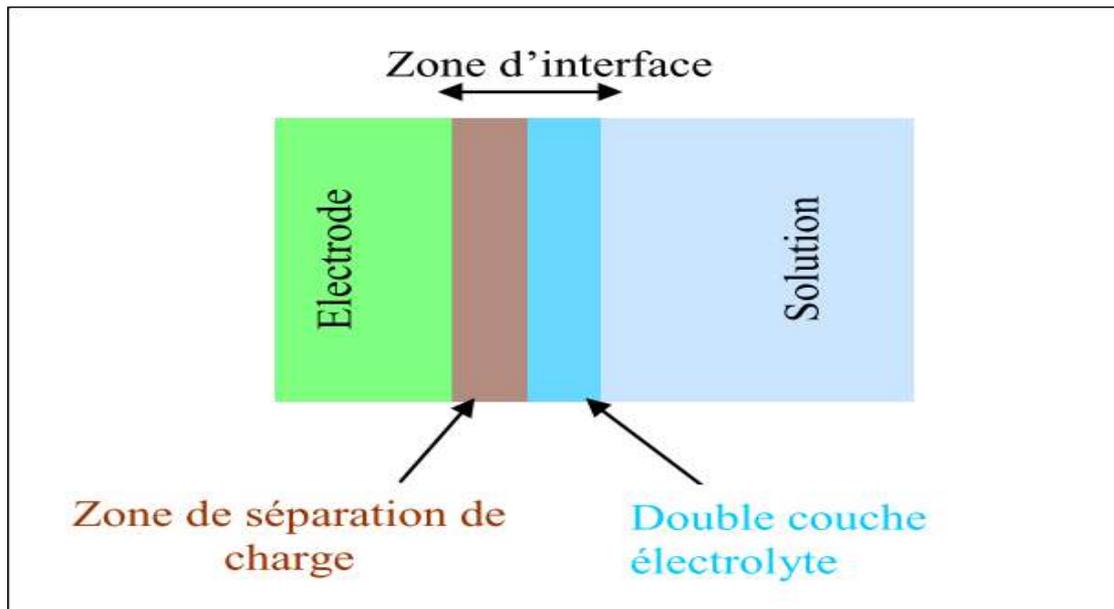


Figure II.1: Schéma présentant la couche formée à l'interface électrode-électrolyte.

Il existe plusieurs traitements théoriques de l'interface solide-liquide. Nous examinerons quelques-uns des plus courants, pas tellement du point de vue de la nécessité de les utiliser ! mais plus du point de vue de ce qu'ils peuvent nous dire.

En 1879, Helmholtz [2] a créé le premier modèle, cette théorie est une approximation la plus simple selon laquelle la charge de surface est neutralisée par des contre-ions de signe opposé placés à un incrément de L_H loin de la surface. Cette zone L_H peut avoir une largeur allant jusqu'à 1 nm. Dans ce cas, l'interface fonctionne comme un condensateur plan. Le potentiel de charge de surface est dissipé linéairement de la surface vers les contre-ions satisfaisant la charge. La distance, d (L_H), sera celle au centre du contre-ions.

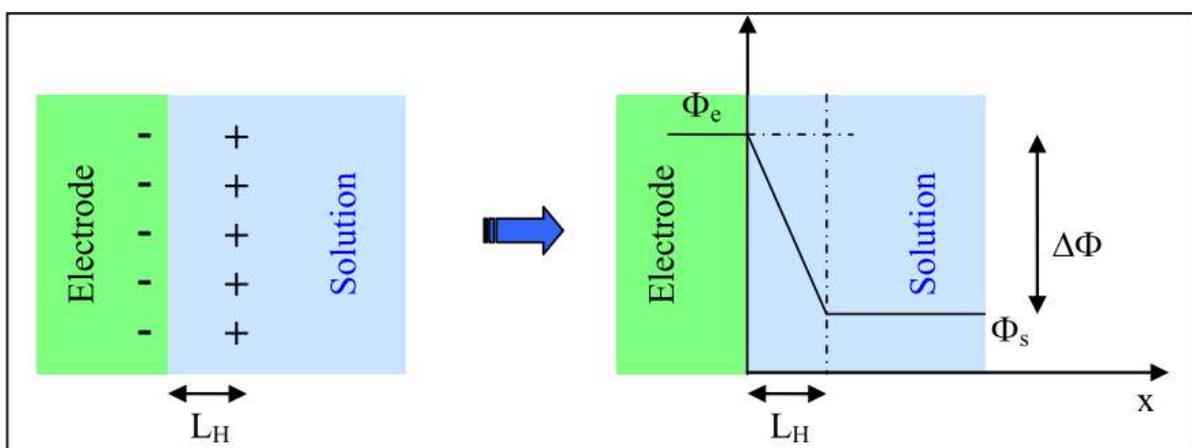


Figure II.2 : Modèle la double couche électrique d'après Helmholtz [3].

Le modèle original de Helmholtz a subi des améliorations majeures entre 1910 et 1913 grâce à Gouy et Chapman [4]. Ils ont découvert que, dans certaines circonstances, la concentration en ions dans la solution d'électrolyte peut affecter la capacité de la double couche. L'agitation thermique des ions provoque ce comportement. Ils ont supposé que la distribution des ions en solution soit conforme à l'équation de Poisson unidimensionnelle et à la loi de Boltzmann. Dans ce modèle étendu, une couche de contre-ions non solvatés qui a été déposée sur la surface de l'électrode provoque une chute exponentielle du potentiel de surface. La couche diffuse est le nom donné à celle-ci. Ce modèle est schématisé dans la figure II.3.

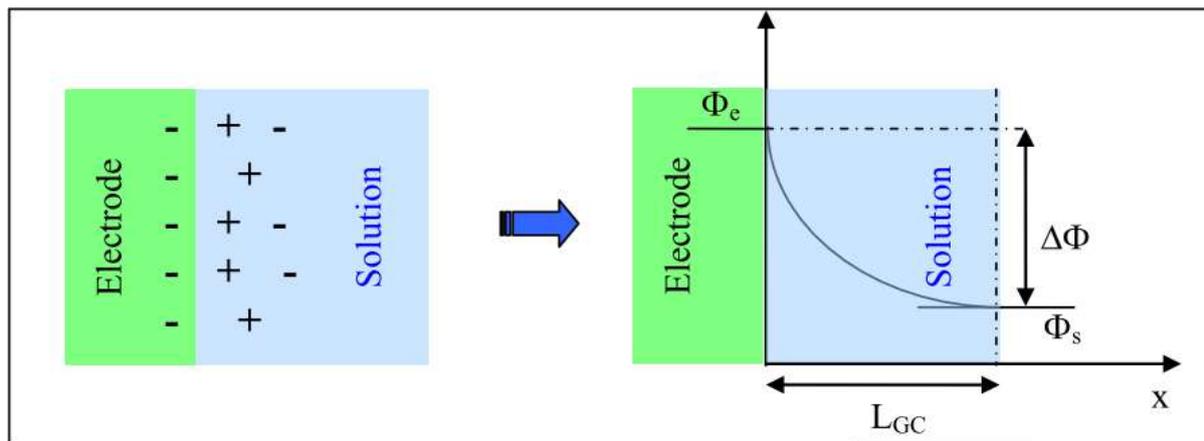


Figure II.3: Représentation du modèle de Gouy-Chapman à l'interface de la double couche [3].

Stern a intégré les deux premiers modèles en 1924 [4,5]. La double couche est formée afin de neutraliser la surface chargée et, à son tour, provoque un potentiel électrocinétique entre la surface et tout point de la masse du liquide en suspension. Cette différence de tension est de l'ordre du millivolt et est appelée potentiel de surface. L'amplitude du potentiel de surface est liée à la charge de surface et à l'épaisseur de la double couche. Lorsque nous quittons la surface, le potentiel chute à peu près linéairement dans la couche de Stern, puis de manière exponentielle à travers la couche diffuse, se rapprochant de zéro à la limite imaginaire de la double couche. La courbe de potentiel est utile car elle indique l'intensité de la force électrique entre les particules et la distance à laquelle cette force entre en jeu.

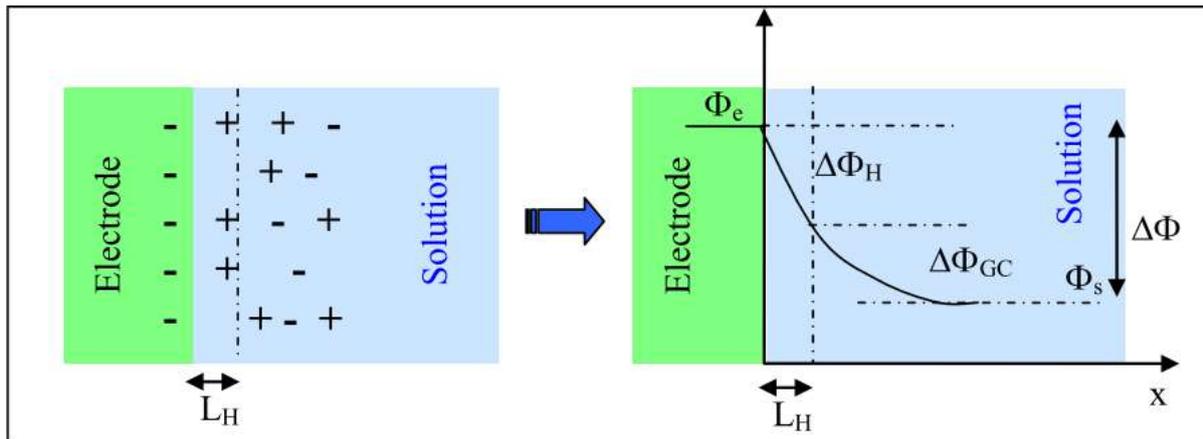


Figure II.4: Représentation du modèle de Stern [3].

Plus tard, Grahame [6,7] a développé un modèle électrique à double couche basé sur le travail de Stern et illustré à la figure II.5 dans des conditions de cations spécifiquement adsorbés sur la surface de l'électrode. Ce modèle est constitué de trois régions : plan interne de Helmholtz (PIH), plan externe de Helmholtz (PEH) et « couche diffuse ». Dans l'PIH, les molécules de solvant ainsi que les ions désolvatés peuvent s'adsorber sur la surface de l'électrode. Alors que les ions solvatés peuvent s'approcher de la surface de l'électrode uniquement jusqu'à l' PEH. Par conséquent, l'interaction entre l'électrode et les ions solvatés principalement via la force électrostatique à longue portée et les ions solvatés les plus proches sont appelés « ions adsorbés non-spécifiquement ».

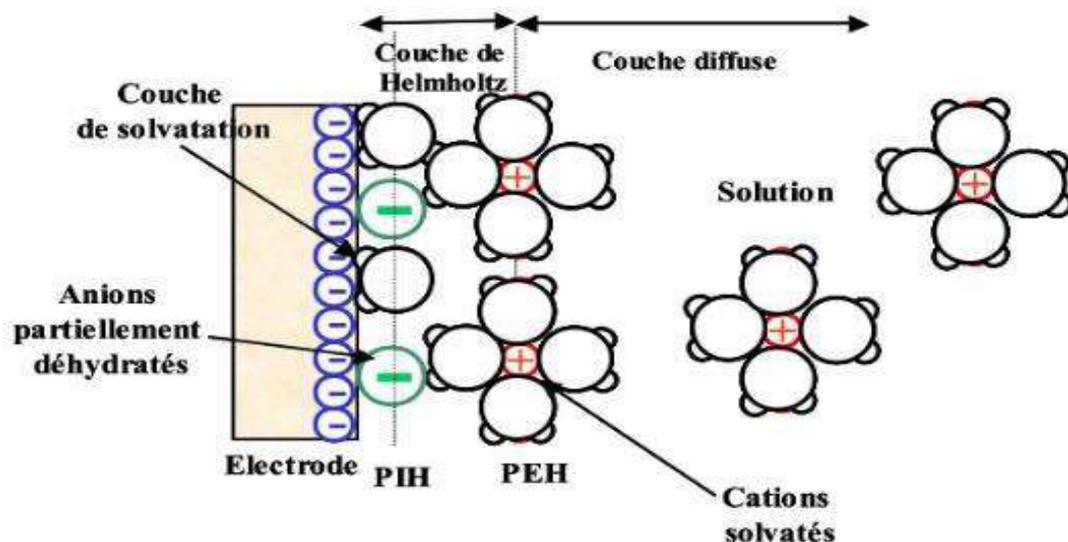


Figure II.5: Le modèle de Grahame de la région à double couche [3].

II.2.2 Mécanisme réactionnel

L'électrochimie est l'étude de la relation entre le changement chimique et le travail électrique. Les lois fondamentales de l'électrochimie peuvent être divisées en deux parties principales, une partie thermodynamique et une partie cinétique. La situation la plus fréquente en l'électrochimie est une molécule dissoute dans un électrolyte avec une électrode solide. Les processus chimiques et électriques qui se produisent à l'interface électrode/solution lorsqu'il y a transfert de charge entre les phases, sont ensuite étudiés. L'exemple le plus simple est le transfert d'électrons entre l'espèce oxydée, O, et l'espèce réduite, R, lorsqu'elles sont toutes les deux en solution. La figure II.6 présente les différentes étapes d'une réaction électrochimique générale.

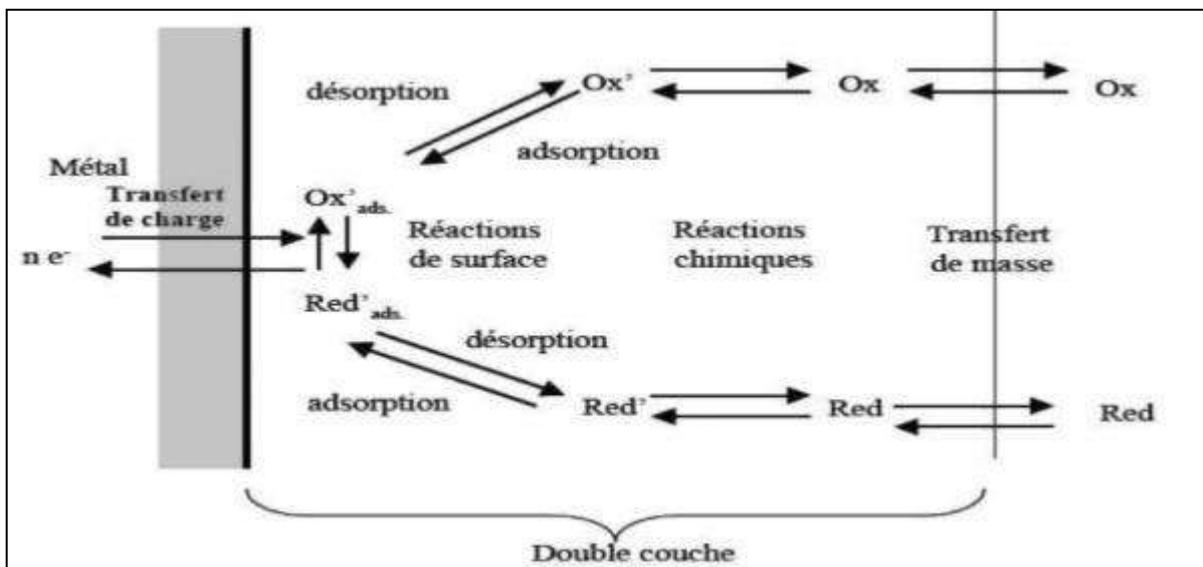


Figure II.6: Mécanisme d'une réaction électrochimique [8].

- **Transport de masse**

Le transport de masse de matière dans une solution se produit à partir de différences de potentiel électrique ou chimique entre deux emplacements ou à partir du mouvement d'un volume à travers la solution. Les trois modes sont divisés en :

Migration : Mouvement d'un corps chargé dans un gradient de potentiel électrique.

Diffusion : mouvement d'une espèce dans un gradient de potentiel chimique (c'est-à-dire un gradient de concentration).

Convection : causée par l'agitation ou le transport hydrodynamique. La convection peut être naturelle (provoquée par des gradients de densité) ou forcée (agitation). Des régions

stagnantes, un écoulement laminaire et un écoulement turbulent le caractérisent.

• **Transfert de charge** : Ce sont les réactions d'oxydo-réduction impliquant un transfert d'électrons qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce transfert de charges peut être subdivisé en plusieurs étapes :

- Adsorption des ions solvatés sur la surface du substrat,
- Désolvatation des ions,
- Diffusion et la liaison de l'ion adsorbé à un site actif sur la cathode, suivie de l'agrégation de ces atomes pour former un germe cristallin.

• **La cristallisation** : l'incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique. Enfin, le développement cristallin d'un dépôt est la conséquence de la conjonction de deux processus [8]:

1. La nucléation (formation des germes)
2. La croissance cristalline de ces germes.

II.2.3 Traitement de surface du substrat

Pour déposer les couches minces de Ni(OH)_2 , nous avons utilisé des substrats en verre à base d'oxyde d'étain dopé par l'indium (ITO). Les surfaces de ces substrats ne doivent pas comporter aucun défaut de surface en particulier les rayures et les défauts de planéité.

Avant leur utilisation, tous les substrats font l'objet d'un traitement spécifique selon les étapes suivantes :

- ❖ Immersion dans l'acétone (BioChem) pendant 10 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- ❖ Immersion dans l'éthanol (Sigma-Aldrich) pendant 10 minutes, pour éliminer les traces de graisse et d'impuretés collées à la surface du substrat, puis un rinçage à l'eau distillée.
- ❖ En fin, un séchage à l'air libre comme dernière étape.

II.2.4 Appareillages

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT204 piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 1.10, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil. La cellule électrochimique est en verre PYREX munie

d'une double paroi (pour fixer la température de travail) et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des électrodes. Cette cellule d'une capacité de 100 ml contenant l'électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes utilisées : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence comme illustré dans la figure II.7.

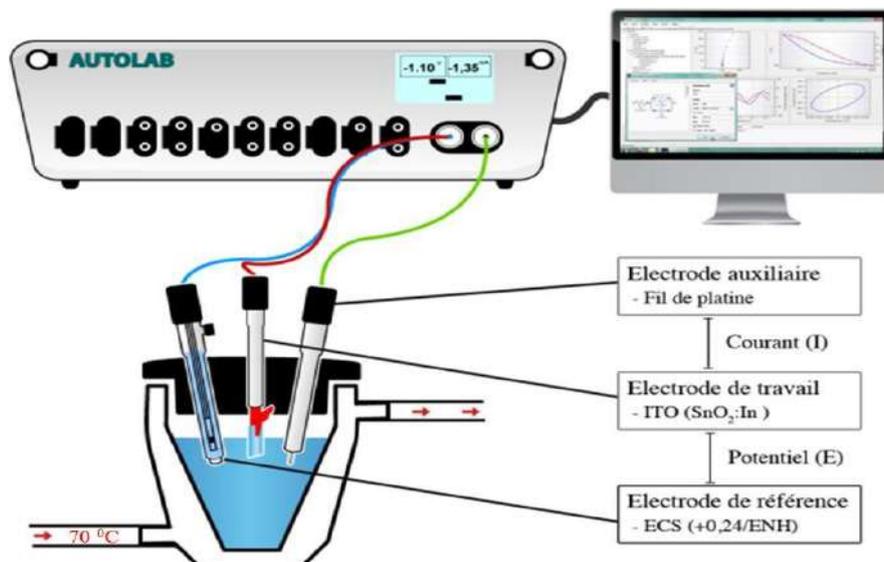


Figure II.7: Représentation schématique du dispositif expérimental de l'électrodéposition du $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Les électrodes utilisées sont :

- L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température de 25°C est égal à 0,244 V/ENH.
- L'électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode) est une électrode de platine (Pt) pure à 99% de 1 cm^2 de surface, qui assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.
- L'électrode de travail (ET) : nous avons choisi un verre semi-conducteur (de type n) transparent comme électrode de travail (ITO : Indium Tin Oxide) avec une surface de 1 cm^2 . La face conductrice de cette électrode de travail est constituée de l'oxyde d'étain et de l'oxyde d'indium ($\text{SnO}_2:\text{In}$), elle transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible. C'est une électrode optiquement transparente.

II.2.5 Conditions de l'électrodéposition

Les couches de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été obtenues par voie électrochimique à partir d'un bain dont la composition est résumée dans le tableau II.1.

Tableau II-1: Composition de l'électrolyte pour l'électrodéposition de Ni(OH)₂.

Constituants	Concentration (M)	pH	Température (°C)
KCl (BioChem)	0,1	5-6	70 °C
NiCl ₂ (BioChem)	0,1		
H ₂ O ₂ (BioChem)	Entre (20 et 80) × 10 ⁻³		

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux puisque les longueurs d'onde des rayons X (entre 0,2 et 10 nm) sont comparables à l'espacement interatomique des solides cristallins. La technique mesure l'espacement moyen entre les couches ou les rangées d'atomes. La DRX nous permet de déterminer l'orientation d'un monocristal ou d'un grain et de mesurer la taille et la forme de petites régions cristallines [9].

En DRX, un faisceau collimaté de rayons X est diffusé par le réseau périodique de l'échantillon, du fait des interactions des photons avec les électrons du matériau selon un processus de diffusion élastique et cohérent [10].

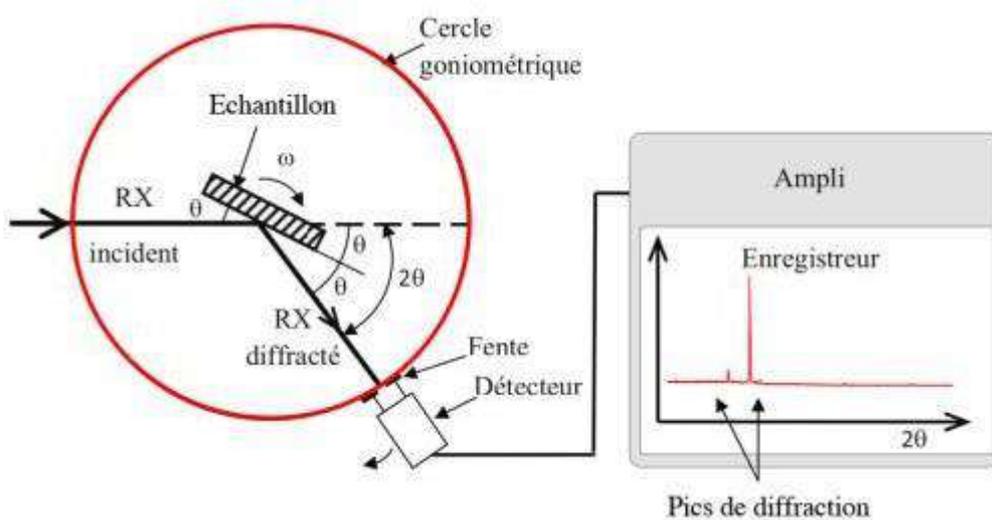


Figure II.8: Dispositif expérimental de la technique de diffraction des rayons X.

Chaque matériau cristallin a une structure atomique discrète qui, lors de l'irradiation avec des rayons X, provoque une interférence constructive et destructive du faisceau de rayons X diffusé, générant un diagramme de diffraction unique qui présente plusieurs points nets, appelés pics de diffraction de Bragg. La DRX de l'échantillon cristallin révèle la présence de pics bien définis à des angles de diffusion spécifiques, tandis que l'échantillon amorphe montre un maximum d'intensité qui s'étend sur plusieurs degrés (2θ) [10]. La diffraction des rayons X par un cristal est décrite par la loi de Bragg qui relie la longueur d'onde des rayons X à l'espacement interatomique, et est donnée par l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde des rayons X, d est l'espacement interplanaire générant la diffraction et θ est l'angle de diffraction [9].

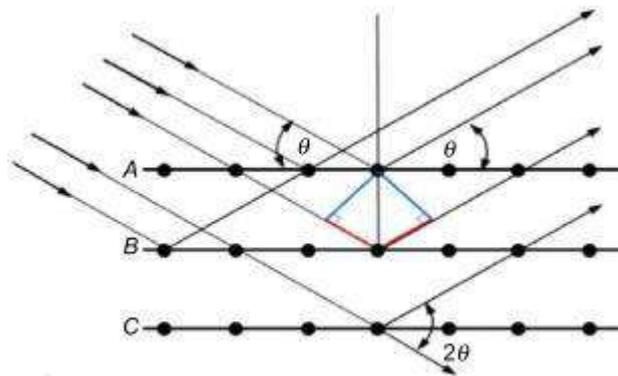


Figure II.9: représentation schématique des réflexions des plans adjacents à l'intérieur du cristal [10].

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement du réseau dans un échantillon cristallin. Ces rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. En balayant l'échantillon sur une plage d'angles de 2θ , toutes les directions de diffraction possibles du réseau doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. La conversion des pics de diffraction en espacements d permet l'identification du composé car chaque composé a un ensemble d'espacements d uniques. En règle générale, cela est réalisé en comparant les espacements d avec des modèles de référence standard.

Les rayons X sont générés lorsque des particules chargées électriquement avec une énergie suffisante sont accélérées vers une anode. Pour la génération d'un faisceau de rayons X, un tube à vide est nécessaire où un faisceau d'électrons, produit par un filament chauffé, est

collimaté et accéléré par un potentiel électrique de 20 à 45 kV. Ce faisceau d'électrons est dirigé vers l'anode métallique. L'anode est maintenue dans une chambre à vide poussé pour éviter les collisions entre les particules d'air et les électrons incidents ou les photons X émis. L'absorption des rayons X qui traversent le matériau dépend du poids atomique des éléments présents dans le matériau. Les rayons X sont détectés par le détecteur et les signaux sont traités avec un microprocesseur ou électroniquement. Un spectrographe est obtenu en modifiant l'angle entre la source, l'échantillon et le détecteur [9,11].

DRX est en général utile pour les cristallites à l'échelle nanométrique avec des diamètres inférieurs à 100–200 nm puisque l'élargissement du pic est négligeable pour les particules plus grosses. D'autre part, pour les très petites particules d'un diamètre inférieur à 2–3 nm, l'élargissement du pic devient si important que la largeur du pic ne peut pas être mesurée avec précision ou même parfois détectée. En général, DRX est moins informatif pour les particules anisotropes et les particules avec une distribution de taille non uniforme, donc dans de tels cas, il doit être interprété avec des analyses supplémentaires telles que XPS [9,12].

II.3.2 Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), également connue sous le nom de spectroscopie de photoémission à rayons X, est une technique d'analyse de surface spectroscopique quantitative utilisée pour déterminer la composition élémentaire, l'état chimique et électronique des atomes dans un matériau, avec une sensibilité atomique de 0,1 % à 1 % [13,14]. XPS donne des informations élémentaires et chimiques pour tous les éléments présents à la surface d'un échantillon à l'exception de H et He. XPS peut également être utilisé pour estimer les états d'oxydation des éléments présents dans un matériau avec une analyse de profondeur moyenne d'environ 1 à 10 nm [12]. Par conséquent, XPS est une technique sensible de surface non destructive puissante qui permet d'étudier la chimie de surface des nanoparticules, des matériaux nanostructurés, des surfaces, des revêtements et des films minces [14].

L'XPS utilise les rayons X pour émettre des électrons à partir des orbitales centrales des éléments. Une source de rayons X, souvent $AlK\alpha$ ou $MgK\alpha$, interagit avec la surface de l'échantillon, ce qui entraîne l'émission d'un électron au niveau du cœur avec une énergie de liaison fixe. L'énergie cinétique et le nombre de photoélectrons émis par la surface de l'échantillon sont ensuite mesurés à l'aide d'un analyseur d'énergie électronique. À partir de l'énergie cinétique, l'énergie de liaison des électrons peut être déterminée à l'aide de l'équation

suivante

$$E_{liaison} = E_{photon} - E_{cinétique} + \Phi$$

où $E_{liaison}$ est l'énergie des électrons émis, E_{photon} est l'énergie des photons X, $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique des électrons émis mesurée par l'analyseur d'énergie électronique, et Φ est le travail de sortie de l'analyseur d'énergie électronique [10,14].

Le spectre d'énergie des photoélectrons montre les structures électroniques des atomes puisque chaque élément produit un ensemble de pics XPS à des valeurs d'énergie de liaison caractéristiques. En général, l'énergie de liaison augmente en augmentant le numéro atomique des éléments, étant à peu près proportionnelle au carré du numéro atomique [13].

L'XPS fonctionne généralement dans des conditions de vide poussé ou d'ultravide, cependant, l'XPS à pression ambiante a récemment été développé dans lequel les échantillons ont été mesurés à des pressions intermédiaires de quelques dizaines de millibars. L'XPS mesure les photoélectrons des atomes qui se trouvent à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon et est un outil utile pour la caractérisation des surfaces fournissant des informations qui ne peuvent pas être obtenues par des techniques avec un volume d'analyse plus profond, comme SEM-EDX [14].

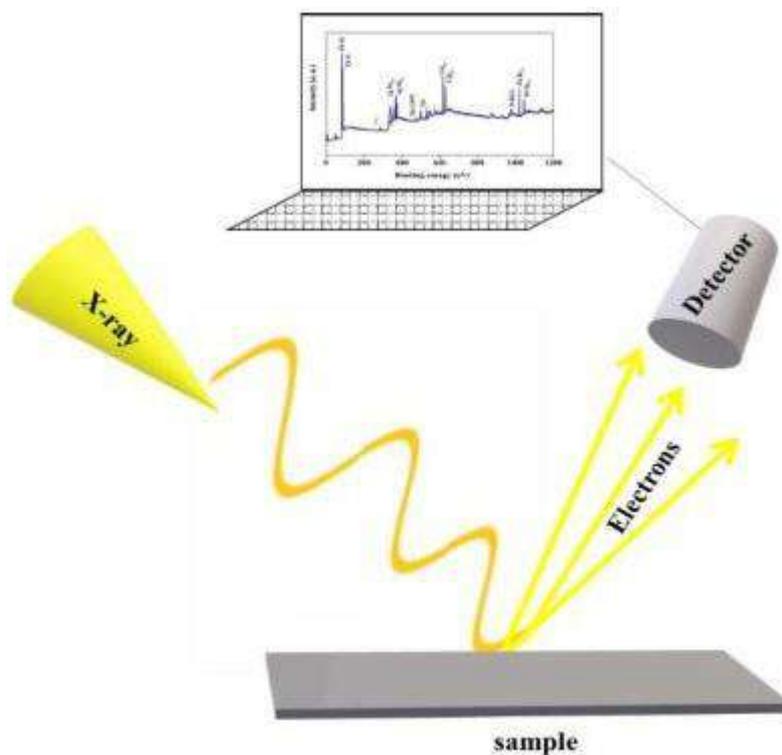


Figure II.10: Schéma du principe de l'XPS

Les nanoparticules et les matériaux nanostructurés présentent souvent des propriétés optiques très sensibles à leur taille, leur forme, leur état d'agglomération et leur concentration. La spectroscopie ultraviolet-visible est l'une des techniques optiques les plus utiles pour étudier les propriétés optiques des nanomatériaux, nous permettant de révéler des caractéristiques importantes des nanomatériaux, sans les modifier ou les endommager de manière notable, car ce sont des techniques sans contact et non invasives [14,15].

II.3.3 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis, également connue sous le nom de spectroscopie d'absorption électronique, est basée sur la mesure de la lumière absorbée en raison des transitions électroniques dans un échantillon et est largement utilisée dans la caractérisation des nanomatériaux. La longueur d'onde (λ) de la lumière requise pour les transitions électroniques se situe généralement dans la région ultraviolette (200–390 nm) et visible (390–780 nm) du spectre de rayonnement électromagnétique [16].

En spectroscopie UV-Vis, l'intensité de la lumière (I) qui traverse l'échantillon est mesurée. Lorsque le faisceau lumineux traverse une solution, une partie de celui-ci peut être absorbée, tandis que le reste sera transmis à travers la solution. Le rapport de l'intensité de la lumière transmise (I) à l'intensité de la lumière incidente (I_0) entrant dans l'échantillon à une longueur d'onde fixe est appelé transmittance (T) ($T = \frac{I}{I_0}$), tandis que le logarithme négatif de la transmission est appelé absorbance (A) ($A = -\log T$). L'énergie du rayonnement absorbée est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état d'énergie supérieur de l'électron. En général, la transition électronique de la plus haute orbitale moléculaire occupée à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée est favorisée [14,16,17].

Un spectrophotomètre est l'instrument utilisé pour mesurer la transmittance ou l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique et se compose d'une lampe au deutérium et au tungstène, respectivement pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet et du visible, d'une cellule d'échantillon, d'une sonde de référence cellule, un détecteur et un monochromateur (Figure. II.11). En spectroscopie UV-Vis, la lumière polychromatique générée à partir de la source est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, qui transmet sélectivement une bande étroite de lumière. Cette lumière passe ensuite à travers la zone d'échantillonnage vers le détecteur. L'absorbance de l'échantillon est déterminée en mesurant l'intensité de la lumière atteignant le détecteur après

avoir traversé l'échantillon (cellule d'échantillon) et en la comparant à l'intensité de la lumière qui atteint le détecteur sans traverser l'échantillon (cellule de référence) [11].

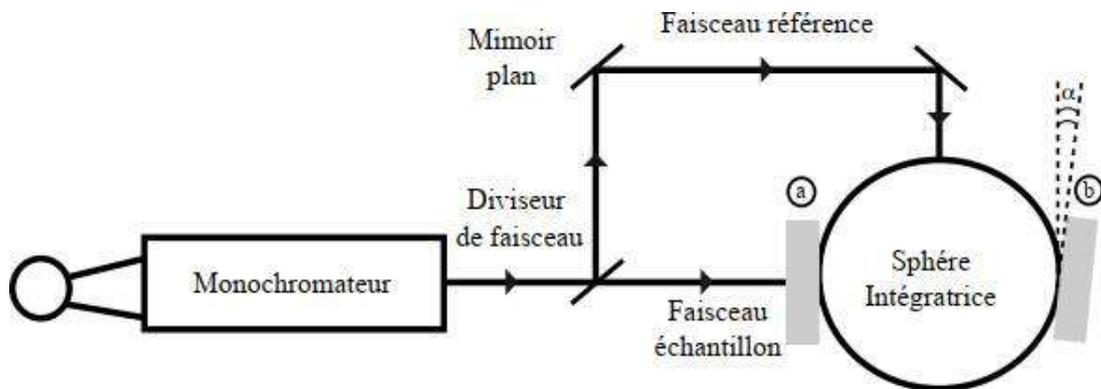


Figure II.11: Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale (en plaçant l'échantillon en position a).

La spectroscopie UV-Vis est une technique rapide, simple et sensible qui peut fournir des informations précieuses sur les nanomatériaux. Il peut être utilisé pour étudier la taille et l'état d'oxydation des nanotubes de carbone ou pour déterminer la taille et la forme des nanoparticules métalliques. La largeur de bande du spectre d'absorption, l'intensité et le pic de longueur d'onde de la résonance plasmonique de surface des nanoparticules métalliques dépendent de leur composition, de leur taille, de leur forme et de leur état d'agrégation [11,15,18].

II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique d'imagerie de surface, qui génère des images à haute résolution et à fort grossissement d'un échantillon en balayant sa surface avec un faisceau d'électrons focalisé. Le SEM peut résoudre jusqu'à 1 nm et grossir jusqu'à 400 000 × [19].

Le faisceau d'électrons incident, avec une charge négative, interagit avec le matériau qui a une disposition spécifique et des nuages d'électrons et produit divers signaux reflétant le détail topographique et la composition atomique de la surface de l'échantillon balayé [9]. Le faisceau d'électrons incident provoque l'émission de rayons X par les atomes à la surface de l'échantillon, d'électrons rétrodiffusés élastiquement (ou primaires), d'électrons inélastiques secondaires et d'électrons Auger. Les électrons secondaires sont les plus précieux pour obtenir la morphologie/topographie de l'échantillon. À partir des électrons secondaires, des images

haute résolution peuvent être produites révélant des détails d'environ 1 à 5 nm, tandis que les rayons X caractéristiques sont utilisés par une technique connue sous le nom d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour identifier la composition élémentaire et les électrons Auger sont utilisés dans les techniques d'analyse de surface [9,11,20].

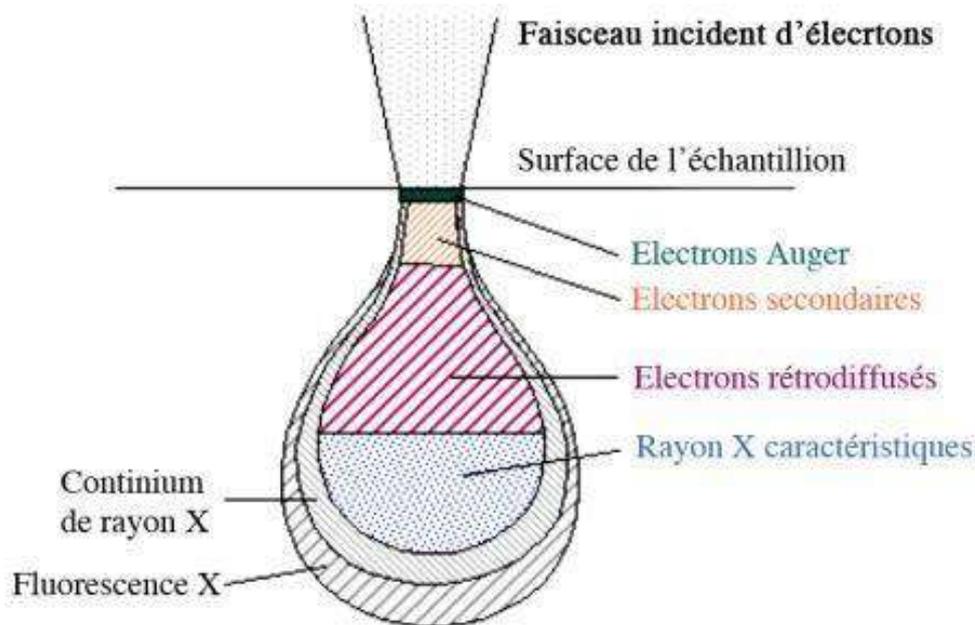


Figure II.12: Représentation schématique de la poire de diffusion.

Les électrons passent d'abord à travers deux ou plusieurs lentilles électromagnétiques qui focalisent le faisceau d'électrons en un petit point, qui détermine la résolution de l'instrument (plus le point est petit, plus la résolution est élevée). Ensuite, le faisceau fin d'électrons est balayé à travers l'échantillon par des bobines de balayage, tandis qu'un détecteur compte le nombre d'électrons secondaires de faible énergie, ou d'autres rayonnements, émis depuis la surface de l'échantillon. L'image est affichée sur un tube cathodique par la méthode tramée. L'image affichée est une carte de distribution de l'intensité du signal émis depuis la zone scannée de l'échantillon. L'instrument fonctionne sous un vide poussé pour produire le faisceau d'électrons à haute énergie car les électrons ne peuvent parcourir qu'une petite distance dans l'air [9].

II.3.5 Caractérisation électrochimique

Afin d'échanger un électron avec un conducteur électronique, qui peut être un liquide ou un solide métallique (tel que l'or, le platine ou le graphite), des composés chimiques spécifiques (matériaux ou solutions) sont utilisés dans les procédures électroanalytiques

(mercure, aluminium fondu, etc.). Un relais peut en outre être un support ionique solide, liquide, non miscible, poreux séparé par une interface ou de type gel. Des techniques électroanalytiques peuvent être utilisées pour étudier ce matériau conducteur électronique, appelé électrode. La substance chimique est le second objet d'investigation(s). L'électroactivité est la capacité d'une espèce chimique à échanger des électrons avec une autre espèce chimique ou une électrode.

Une méthode électroanalytique consiste à imposer un courant ou un potentiel électrique entre deux électrodes immergées dans un milieu gazeux, liquide ou solide contenant la substance à examiner, seule ou en combinaison avec d'autres substances.

Les objectifs d'une approche électroanalytique peuvent être variés :

1. Calculer la surface active d'une électrode dont la surface ne peut que partiellement échanger d'un ou plusieurs électrons avec un certain matériau.
2. Calculer la quantité d'une substance électroactive présente dans le milieu.
3. Déterminer le "potentiel redox" d'une substance dans un milieu. Des tableaux donnent la liste de ce potentiel électrique propre à chaque espèce chimique.
4. Calculer le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive pour déterminer sa propriété de diffusivité.
5. Étudier les mécanismes impliqués dans les échanges électroniques. Étudier la réaction chimique qui se produit sur les surfaces, dans les milieux ou lors de l'adsorption-désorption sur les électrodes

II.3.5.1 La voltammétrie cyclique

L'étude de la relation qui s'établit entre le potentiel E et le courant i qui traverse une cellule électrochimique quand ce potentiel est imposé sur une électrode est à la base des techniques de voltamétrie. En mesurant le courant, nous pouvons mieux comprendre le mécanisme et la vitesse de diverses réactions impliquées dans un processus d'électrode, et ces informations peuvent nous aider à déterminer des paramètres qualitatifs ou quantitatifs, tels que la thermodynamique et la cinétique. Cependant, pour effectuer de telles déterminations, un modèle théorique du processus doit être disponible.

La voltamétrie cyclique (CV) consiste à appliquer un potentiel qui varie linéairement avec le temps (voir la Figure II.13) à une vitesse de balayage constante, initialement dans une direction (généralement vers des potentiels négatifs) puis dans la direction opposée, en une seule expérience. Cette méthode de balayage permet d'observer facilement le comportement

d'un système à différents potentiels et, par conséquent, de repérer les différentes espèces électroactives. La capacité de voir à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, ainsi que la réversibilité des processus, résulte de l'inversion du sens de variation du potentiel. De plus, la vitesse de balayage fournit une méthode directe de régulation du régime cinétique de la réaction (régime réversible, quasi-réversible ou irréversible), et sa fluctuation permet l'observation de la réaction sous différents régimes et le diagnostic de ses mécanismes. La méthode de voltamétrie cyclique peut être utilisée avec tout type d'électrode et d'électrolyte.

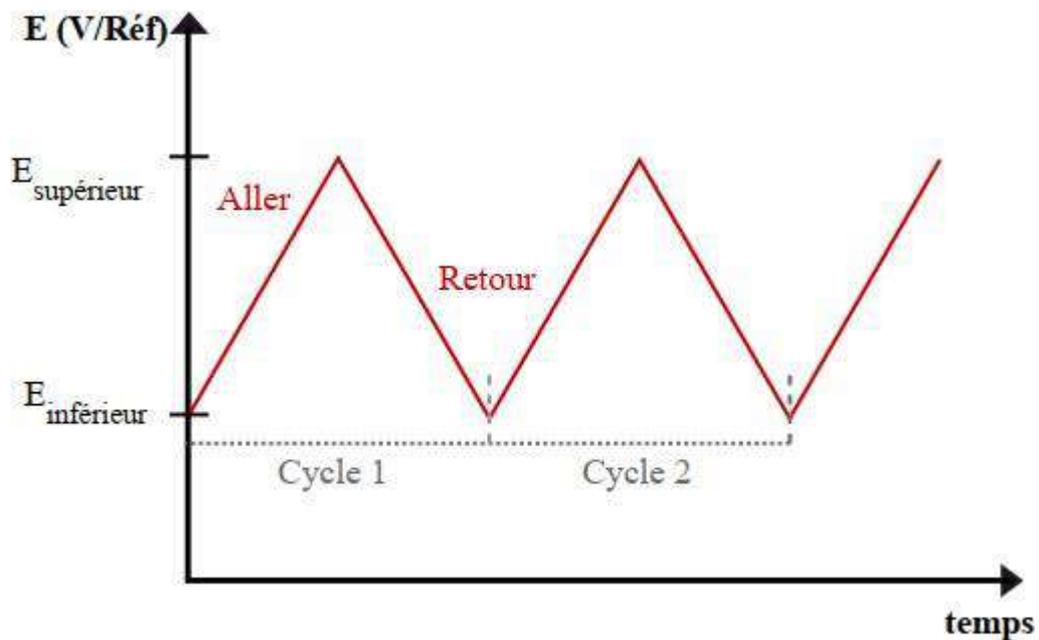


Figure II.13: Variation du potentiel entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage.

La figure II.14 montre la forme générale de la courbe voltamétrique, ainsi que ces grandeurs clés, où :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

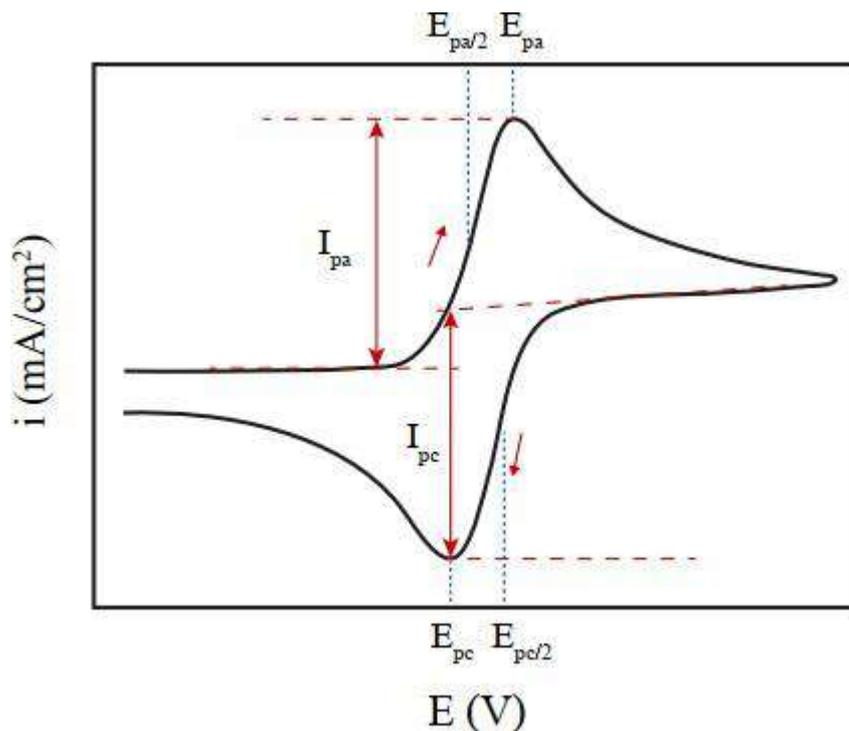


Figure II.14: La forme générale d'une courbe voltamétrique et ses variables caractéristiques.

II.3.5.2 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer une tension constante à l'électrode de travail et à observer l'évolution du courant dans le temps. Lorsque de nouvelles phases se forment sur l'électrode, cette approche est particulièrement intéressante car elle permet de mettre en évidence les processus de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [21]. L'équation de Cottrell [22] donne l'expression du courant en fonction du temps dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion.

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

Où :

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

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

D : Coefficient de diffusion (cm².s⁻¹).

C : Concentration interfaciale (mol.cm⁻³).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination (figure II.15) comprend généralement trois zones distinctes [23,24]:

- ❖ Zone 1 : Correspond au temps nécessaire pour la formation des premiers germes et à la charge électrique de la double couche.
- ❖ Zone 2 : Correspond au développement de ces germes.
- ❖ Zone 3 : Correspond la diffusion des ions laquelle est l'étape limite de la réaction.

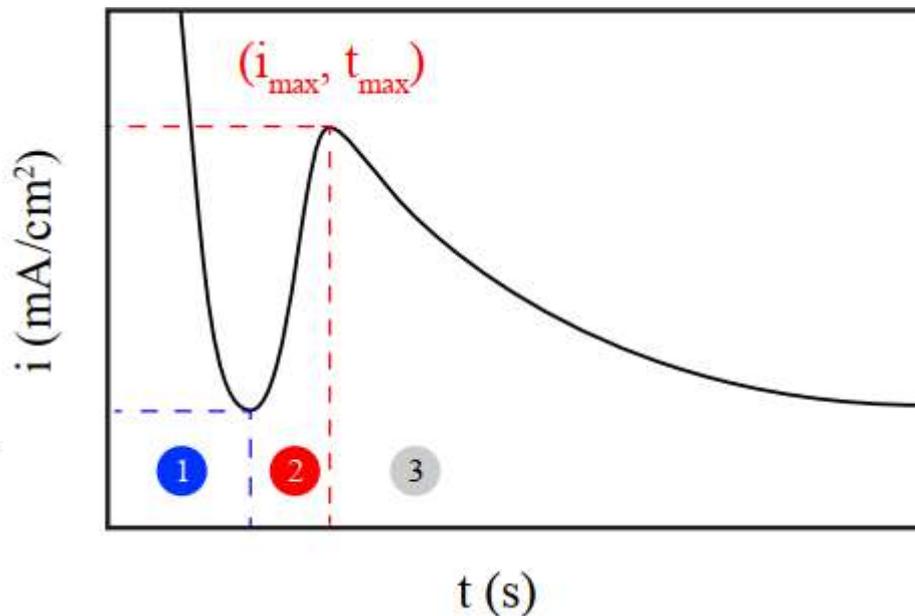


Figure II.15: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination.

II.3.5.3 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie, est une technique électrochimique dans laquelle un courant contrôlé, généralement un courant constant, est amené à circuler entre deux électrodes ; le potentiel d'une électrode est contrôlé en fonction du temps par rapport à une électrode de référence appropriée. La solution est généralement, mais pas nécessairement, non agitée et contient un excès d'électrolyte de support de sorte que la diffusion est le principal mécanisme de transport de masse.

Lorsqu'il y a une réaction électrochimique qui se produit uniquement par diffusion, elle provoque une modification temporaire de l'espèce électroactive. Cette altération provoque une modification de la réponse de l'électrode indicatrice à toute stimulation électrique appliquée, et cette modification peut être observée dans le temps. Ces observations sont enregistrées sous

la forme d'un graphique de la réponse dans le temps, appelé chronopotentiogramme, qui est généré à l'aide d'une chronopotentiométrie à courant constant.

II.3.6 Mesure de photocourant ; photodétection

Cette approche repose sur l'identification d'un courant électrique qui survient après qu'un échantillon est exposé à une source de lumière monochrome. L'absorption des photons par l'échantillon génère des paires électron-trou, qui à leur tour génèrent le courant. Le photocourant provient du mouvement de ces porteurs.

II.3.7 Le contraste et le changement de densité optique

La caractéristique de la façon dont les humains perçoivent visuellement les choses est appelée couleur. Cette perception se produit lorsque les cellules coniques de l'œil humain sont stimulées par un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde visibles à l'œil humain, et qu'elles sont traitées par le cerveau. Les caractéristiques du rayonnement électromagnétique comprennent son intensité et sa longueur d'onde. Lorsque la longueur d'onde tombe dans le spectre visible, qui est la gamme de longueurs d'onde qui peuvent être perçues par les êtres humains (environ de 390 nm à 700 nm), on parle de "lumière visible". La couleur de la lumière visible perçue par les humains est déterminée par la longueur d'onde, ce qui signifie que différentes longueurs d'onde correspondent à différentes couleurs [25].

Le contraste optique d'un film EC est la différence de transmission entre l'état blanchi et l'état de coloration sous une longueur d'onde spécifique, car la transmission est décrite en%, donc le contraste optique est également décrite en % et pour le changement de densité optique $\Delta OD(\lambda)$ est défini comme suit [26,27] :

$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_b}{T_c}$$

II.3.8 Efficacité de la coloration

Un autre paramètre important pour les films EC est l'efficacité de coloration (CE). Il est défini comme le changement de densité optique (ΔOD) obtenu par une certaine quantité de charge insérée par unité de surface (Q). l'efficacité de la coloration est obtenu comme suit [28]:

$$CE(\eta) = \frac{(\Delta OD)_{\lambda=550 \text{ nm}}}{Q}$$

II.4 Références

- [1] A.J. Bard, H.D. Abruna, C.E. Chidsey, L.R. Faulkner, S.W. Feldberg, K. Itaya, M. Majda, O. Melroy, R.W. Murray, The electrode/electrolyte interface-a status report, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7147–7173.
- [2] G.C. Gschwend, A. Olaya, H.H. Girault, How to polarise an interface with ions: the discrete Helmholtz model, *Chem. Sci.* 11 (2020) 10807–10813.
- [3] H. Ho, T. Etude, Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d'impédance électrochimique , de gravimétrie et d'angle de contact, 2013.
- [4] W. Bu, D. Vaknin, A. Travesset, How accurate is Poisson-Boltzmann theory for monovalent ions near highly charged interfaces?, *Langmuir.* 22 (2006) 5673–5681. <https://doi.org/10.1021/la053400e>.
- [5] M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons, *Carbon Lett.* 1 (2001) 117–128.
- [6] R. Parsons, The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments, *Chem. Rev.* 90 (1990) 813–826.
- [7] S. Baldelli, Probing electric fields at the ionic liquid– electrode interface using sum frequency generation spectroscopy and electrochemistry, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 13049–13051.
- [8] M. Djawida, Mesures des Caractéristiques d'un Dispositif Microélectronique à Base D'oxyde . Investigation des Nanostructures ., 2020.
- [9] P.H. Salame, V.B. Pawade, B.A. Bhanvase, Characterization tools and techniques for nanomaterials, in: *Nanomater. Green Energy*, Elsevier, 2018: pp. 83–111.
- [10] D.G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, A.F. Craievich, X-ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials, in: *Nanocharacterization Tech.*, Elsevier, 2017: pp. 111–182.
- [11] D. Titus, E.J.J. Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle characterization techniques, in: *Green Synth. Charact. Appl. Nanoparticles*, Elsevier, 2019: pp. 303–319.
- [12] R.D. Holbrook, A.A. Galyean, J.M. Gorham, A. Herzing, J. Pettibone, Overview of nanomaterial characterization and metrology, in: *Front. Nanosci.*, Elsevier, 2015: pp.

- 47–87.
- [13] S. Ohara, T. Adschiri, T. Ida, M. Yashima, T. Mikayama, H. Abe, Y. Setsuhara, K. Nogi, M. Miyahara, K. Kaneko, Characterization Methods for Nanostructure of Materials, in: Nanoparticle Technol. Handb., Elsevier, 2008: pp. 267–315.
- [14] A. Barhoum, M.L. García-Betancourt, Physicochemical characterization of nanomaterials: Size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties, in: Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures, Elsevier, 2018: pp. 279–304.
- [15] A.K. Nair, A. Mayeen, L.K. Shaji, M.S. Kala, S. Thomas, N. Kalarikkal, Optical characterization of nanomaterials, in: Charact. Nanomater., Elsevier, 2018: pp. 269–299.
- [16] C.J. Chirayil, J. Abraham, R.K. Mishra, S.C. George, S. Thomas, Instrumental techniques for the characterization of nanoparticles, in: Therm. Rheol. Meas. Tech. Nanomater. Charact., Elsevier, 2017: pp. 1–36.
- [17] G. George, R. Wilson, J. Joy, Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials, in: Spectrosc. Methods Nanomater. Charact., Elsevier, 2017: pp. 55–72.
- [18] P. Alessio, P.H.B. Aoki, L.N. Furini, A.E. Aliaga, C.J.L. Constantino, Spectroscopic techniques for characterization of nanomaterials, in: Nanocharacterization Tech., Elsevier, 2017: pp. 65–98.
- [19] R.A. Shanks, Characterization of nanostructured materials, in: Nanostructured Polym. Blends, Elsevier, 2014: pp. 15–31.
- [20] Z.L. Wang, J.L. Lee, Electron microscopy techniques for imaging and analysis of nanoparticles, in: Dev. Surf. Contam. Clean., Elsevier, 2008: pp. 531–584.
- [21] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution Tome2 Paris; Ed, (1993).
- [22] C.M.A. Brett, O. Brett, A.M. Electrochemistry, Principles, methods and applications, (1993).
- [23] B. Trémillon, Électrochimie analytique et réactions en solution: traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation: manuel d'enseignement: niveau 2e et 3e cycles et formation d'ingénieurs, Réactions En

- Solut. Masson. (1993).
- [24] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martínez, Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 1941–1951.
- [25] C. Chen, W. Mei, W. Yu, L. Zeng, Y. Tsang, Z. Chao, X. Liu, Enhanced sunlight-driven photocatalytic property of Mg-doped ZnO nanocomposites with three-dimensional graphene oxide/MoS₂ nanosheet composites, *RSC Adv.* 8 (2018) 17399–17409.
- [26] J. Zhang, J.P. Tu, X.H. Xia, Y. Qiao, Y. Lu, An all-solid-state electrochromic device based on NiO / WO₃ complementary structure and solid hybrid polyelectrolyte, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1840–1845. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.025>.
- [27] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, G. Duan, B. Cao, W. Cai, H. Zeng, G. Duan, Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates, 073516 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.2188132>.
- [28] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 628–633. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.009>.

CHAPITRE III. Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Effet du temps d'électrodéposition de Ni(OH)₂

Pour étudier comment le temps de dépôt affecte les différentes caractéristiques des couches de Ni(OH)₂ nanostructurées, nous avons préparé des électrolytes avec des quantités identiques de KCl, H₂O₂ et NiCl₂. L'électrodéposition de Ni(OH)₂ a été réalisée dans des conditions galvanostatiques à une température constante de 70°C.

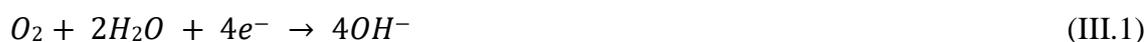
III.1.1 Etude par voltammétrie cyclique

Pour faire un dépôt électrochimique, de nombreux facteurs d'électrolyse doivent être pris en considération, notamment la composition du substrat de l'électrode de travail, le type d'électrolyte utilisé, la concentration d'ions métalliques présents dans le bain électrolytique, le niveau de pH du milieu, la température et le courant ou le potentiel imposé.

Pour établir ces facteurs, nous avons d'abord examiné les performances électrochimiques de notre substrat (ITO) par voltamétrie cyclique. Grâce à des tests préliminaires et à l'analyse des voltammogrammes, nous avons identifié les paramètres les plus efficaces et établi les conditions optimales pour produire les dépôts souhaités et les réactions possibles.

La figure III.1 montre des voltammogrammes cycliques enregistrés sur un substrat en verre transparent (ITO) dans des bains électrolytiques : (a) électrolyte support seul (KCl : 0,1 M), (b) KCl et le précurseur de NiCl₂ (0,1 M), (c) KCl et le précurseur des ions hydroxyles (H₂O₂ : 20 mM) et (d) les trois espèces KCl, NiCl₂ et H₂O₂ ensemble. Les valeurs des concentrations de chaque espèce chimique, le pH, ainsi que la température sont indiqués sur le tableau II.1. Dans cette partie, les voltammogrammes ont été enregistrés en partant d'un potentiel de 0,1 V/ECS en faisant diminuer le potentiel pour étudier les processus cathodiques probables et en inversant le sens de balayage vers -1 V/ECS pour explorer la partie anodique.

Le voltammogramme relatif au substrat dans l'électrolyte support seul (KCl; courbe III.1(a)) se caractérise par des courants cathodiques et anodiques relativement très faibles. Durant le balayage aller, un petit épaulement se manifeste vers -0,9 V/ECS qui peut être attribué à la réduction de l'oxygène dissout dans la solution électrolytique selon la réaction suivante [1]:



Pendant le balayage retour, seul un courant capacitif traverse l'électrode travail. Dans l'intervalle de potentiel exploré : entre -1 et 0,1 V/ECS, l'ITO montre une grande stabilité

électrochimique et peut être utilisé, par la suite, dans ce domaine dans l'étude électrochimique.

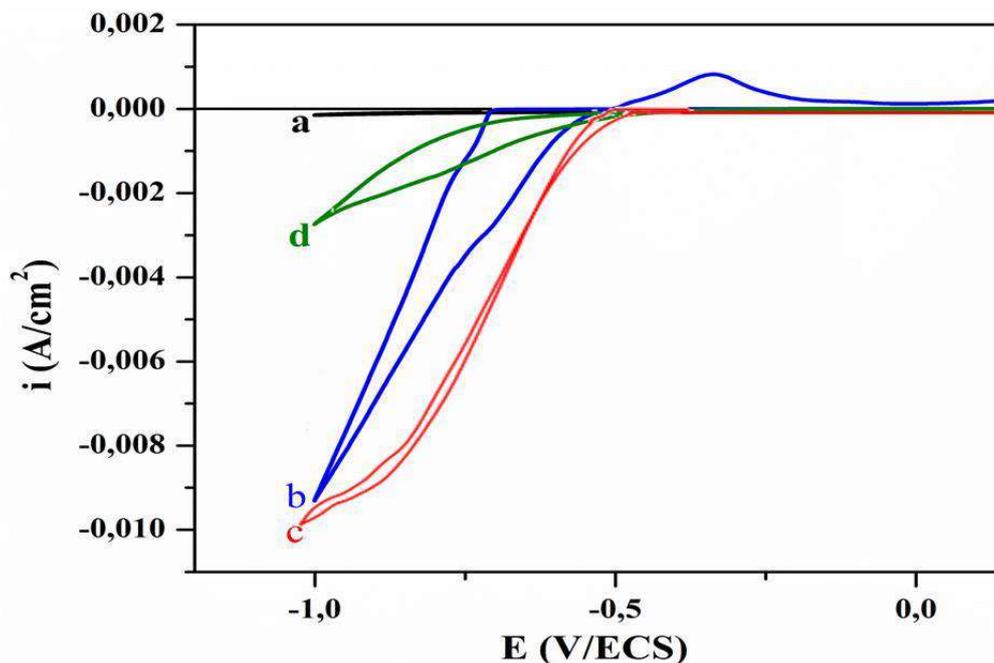


Figure III.1 : Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur ITO dans des solutions aqueuse contenant différentes espèces chimiques : (a) 0,1 M KCl, (b) 0,1 M KCl + 0,1 M NiCl₂, (c) 0,1 M KCl + 20 mM H₂O₂ et (d) 0,1 M KCl + 20 mM H₂O₂ + 0,1 M NiCl₂ avec une vitesse de balayage de 10 mV.s⁻¹ à T = 70°C.

La courbe III.1(b) obtenue en utilisant l'électrolyte (b) se caractérise par l'apparition d'un pic cathodique lors du balayage aller, relatif vraisemblablement à la réduction des ions Ni²⁺ en nickel métallique selon la réaction III.2. Au cours du balayage retour, un pic anodique se manifeste entre -0,4 et -0,2 V/ECS traduisant l'oxydation du nickel métallique formé lors du balayage aller. Au-delà de -0,2 V/ECS, le courant qui traverse la cellule devient très faible et correspond au courant capacitif.



Le voltamogramme enregistré dans l'électrolyte (c : courbe III.1(c)) montre, durant le balayage cathodique, une nette augmentation du courant faradique à partir de -0,6 V/ECS. Ceci est vraisemblablement dû à la réduction des molécules du peroxyde d'hydrogène en formant des ions hydroxydes selon la réaction suivante [1]:



Le courant cathodique relatif à la réaction de réduction de l'oxygène moléculaire dissout, dans cette région de potentiel, est négligeable devant celui de la réduction de H₂O₂. Lorsque le sens de balayage est inversé, le courant reste négatif mais la branche retour de la courbe III.1(c) est au-dessous de celle du balayage aller.

Pour le bain électrolytique (d), la courbe III.1(d) montre également une seule branche cathodique relative à la réduction du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, aucun courant anodique n'est décelable dans les conditions expérimentales utilisées. Ceci est expliqué par le fait que les ions Ni^{II} de la solution électrolytique réagissent avec les OH⁻, provenant de la réduction de H₂O₂, et s'adsorbent sur la surface du substrat pour former du Ni(OH)₂ selon la réaction suivante [2]:



Un effet (comportement) similaire a été observé dans notre étude antérieure sur l'électrodéposition de ZnO sur un substrat ITO en utilisant H₂O₂ comme source d'ions hydroxyle [3].

III.1.2 Etude par chronpotentiométrie

La courbe de dépôt (potentiel-temps) sont présentées sur la figure III.2a. Le temps de dépôt était de 2 h et la densité de courant de dépôt était de -0,1 mA cm⁻². Le dépôt électrochimique est contrôlé par des phénomènes de transfert de charge et de transport de matière. Dans les premiers temps de dépôt, une chute de potentiel est observée. Ce potentiel de chute correspond à la charge de la double couche à l'interface ITO-électrolyte, montrant le transfert de charge des ions électro-actifs lors de l'électrodéposition. Puis le potentiel augmente pour atteindre une valeur fixe (-0,68 V). Lors de l'électrodéposition de Ni(OH)₂, la concentration en H₂O₂ en tant que précurseur était faible (20–80 mM) afin d'assurer une bonne formation électrochimique des ions OH⁻ à l'interface de l'électrode. Pour une concentration élevée en H₂O₂, Ni₄(OH)⁴⁺ peut se déposer sur l'électrode de travail et empêché la formation d'ions OH⁻ [4].

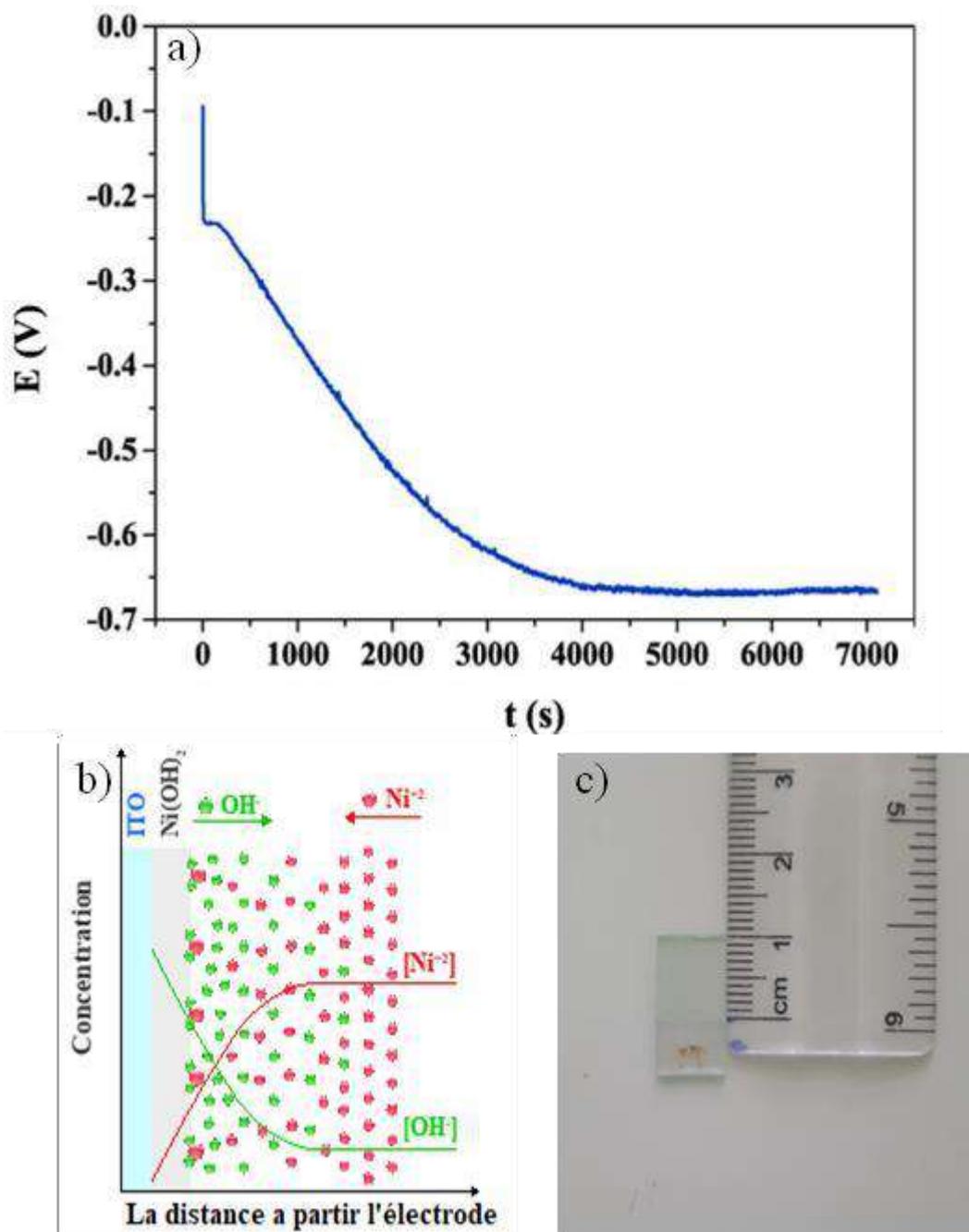


Figure III.2 : a) Evolution de la densité du courant avec le temps au cours de l'électrodéposition de Ni(OH)₂, b) Variation de la concentration des ions lors du dépôt et c) Photo d'un film de Ni(OH)₂ obtenu après l'électrodéposition.

Généralement, l'explication de la formation cathodique d'hydroxyde de nickel est due à l'augmentation du pH près de l'électrode (Figure III.2b). Le pH local de l'électrolyte est augmenté avec la génération d'ions hydroxydes et un précipité chimique de Ni(OH)₂ sur le substrat ITO est observé.

L'équipe dirigée par Jagadale [5] a mené une expérience de dépôt d'hydroxyde de nickel en 2013. La plage de balayage potentielle utilisée dans l'expérience était de 0 à -1,2 V/ECS, et la vitesse de balayage était de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le bain de dépôt utilisé était une solution aqueuse de nitrate de nickel à une concentration de 0,1M. Les films déposés ont ensuite été soumis à une calcination à 300°C pendant 90 minutes. Le processus de formation de films de NiO par balayage de potentiel peut être décrit en trois étapes, comme illustré à la figure III.3:

- La nucléation devient visible au début du processus de dépôt (a),
- À mesure que le nombre de cycles augmente, la taille des graines augmente (b),
- Le processus de croissance entraîne la formation de structures poreuses et de flocons agglomérés (c).

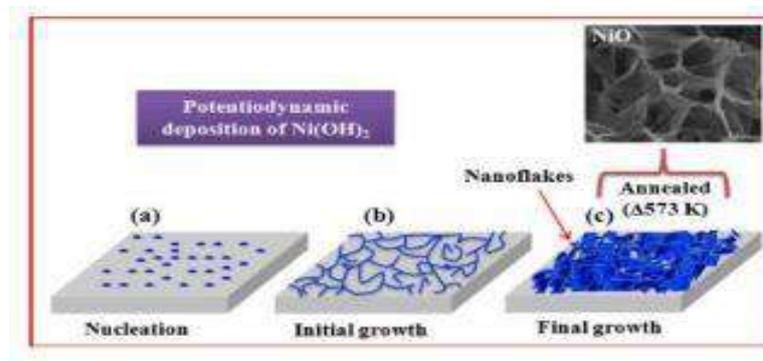


Figure III.3 : Les étapes de disposition des couches de NiO [5]

III.1.3 Morphologie

La figure III.4 représente des micrographies de Ni(OH)₂ nanostructurées électrodéposées à différents temps obtenues par MEB. Ils sont tous présentes une morphologie uniforme et poreuse. Le film devient plus compact et dépourvu de pores lorsque le temps de dépôt est porté à 90 min. Par la suite, des fissures sévères sont observées pour l'échantillon déposé pendant 120 min. La nature fissurée des films plus épais est attribuée à la contraction de séchage due à la contrainte de traction.

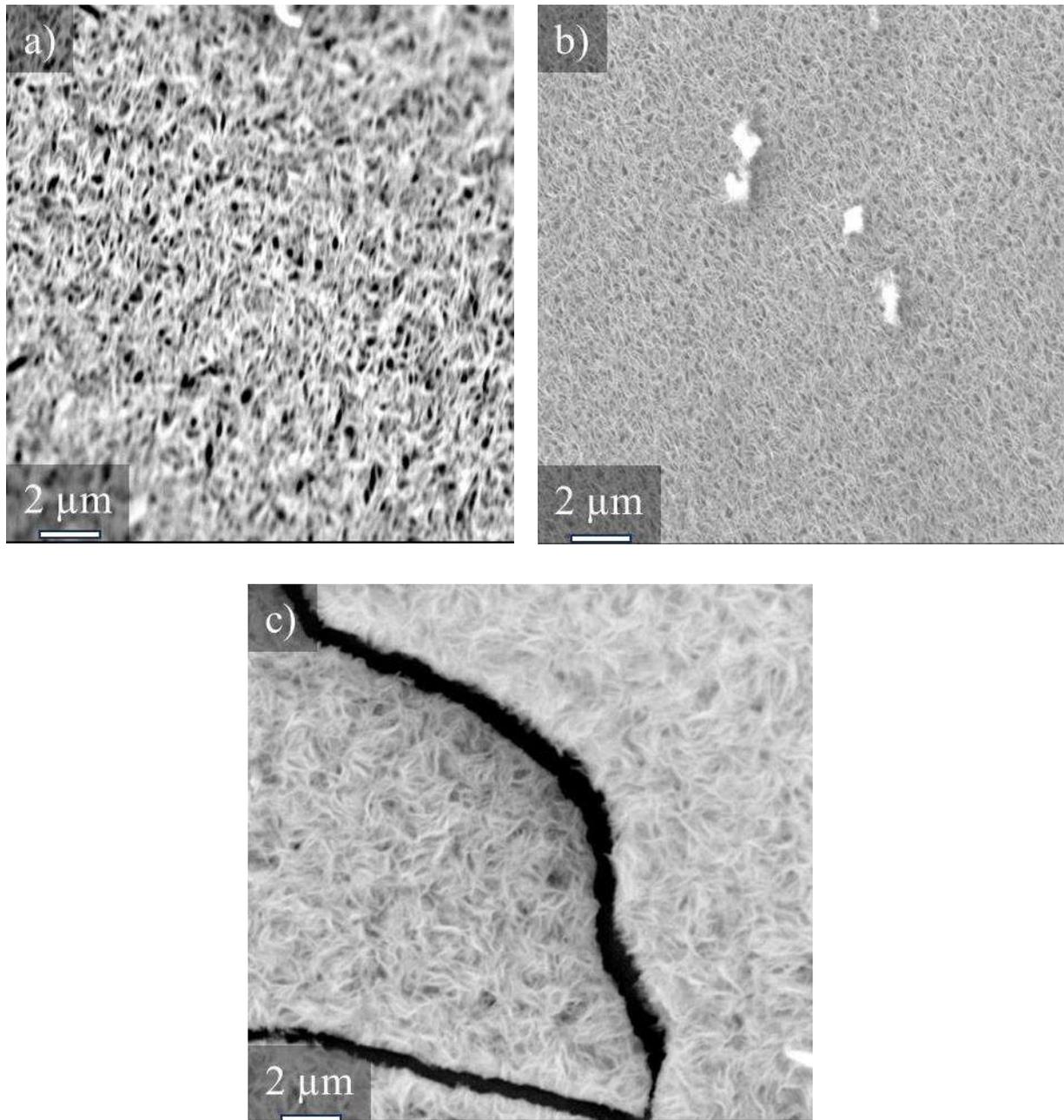


Figure III.4 : Images MEB des couches $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposées à différentes période de temps a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min.

Il est rapporté que les films d'une épaisseur supérieure à $0,2 \mu\text{m}$ sont sujets à la fissuration [6]. Des résultats similaires sont également observés dans les couches minces de zirconium déposées cathodiquement et les couches minces d'oxyde de molybdène déposées galvanostatiquement. les films de NiO polycristallin se sont déposés pendant 10 et 30 s, mais le film est devenu compact lorsque le temps de dépôt a augmenté à 60 s [7,8].

III.1.4 Propriétés optiques

La figure III.5 montre les spectres de transmission des films déposés pendant 15, 30, 60, 90 et 120 min.

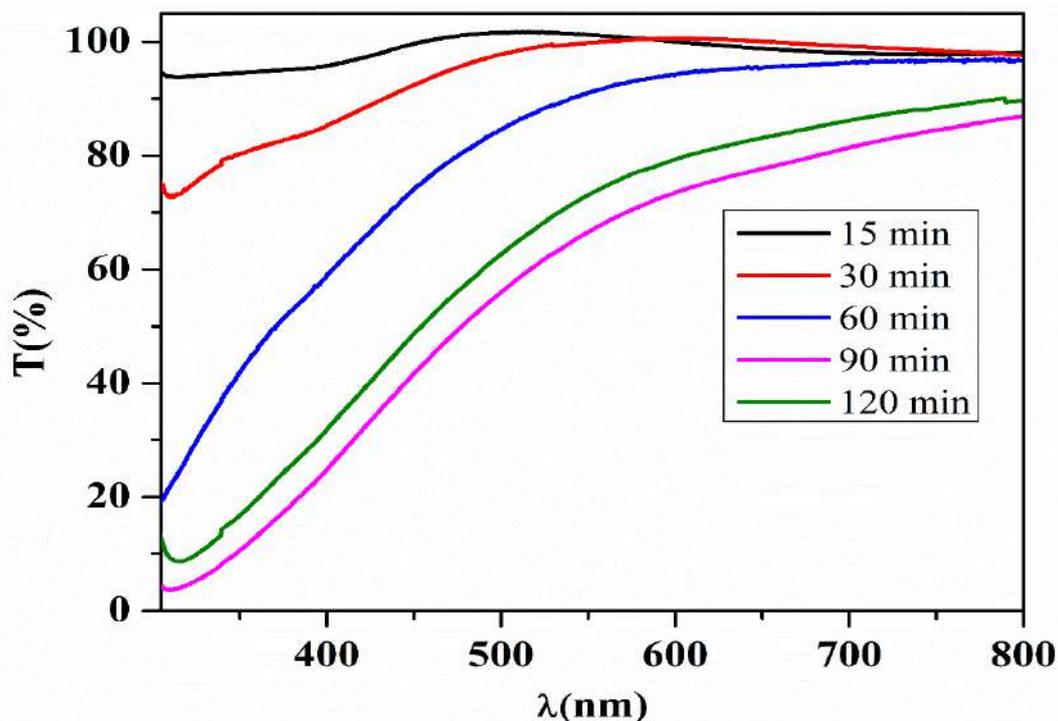


Figure III.5 : Spectres de transmittance des couches de Ni(OH)₂ obtenues à différents périodes de déposition.

Comme prévu, des temps de dépôt plus longs ont donné des films avec un degré de d'absorption élevé. Il est évident qu'un temps de dépôt plus long donne des films plus épais, ce qui à son tour affecte le degré de d'absorption maximum. Les échantillons obtenus après 15 et 30 min de dépôt représente les meilleures propriétés optiques en termes de transmission (>85%). Notons également que les valeurs d'absorption de l'échantillon déposé pendant 120 min sont moins que celle de 90 min en raison de la présence des fissures observée précipitamment dans l'image de MEB qui laissent passer une partie du faisceau lumineux de UV-visible à travers l'échantillon.

III.1.5 Propriétés électrochromic

La figure III.6 montre des voltammogrammes cycliques enregistrés pour les échantillons déposés pendant 15, 30, 60, 90 et 120 min dans un électrolyte KOH 0,1 M mesurés au cours du premier cycle entre la plage de potentiel de -0,8 à 0,8 V par rapport à SCE à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

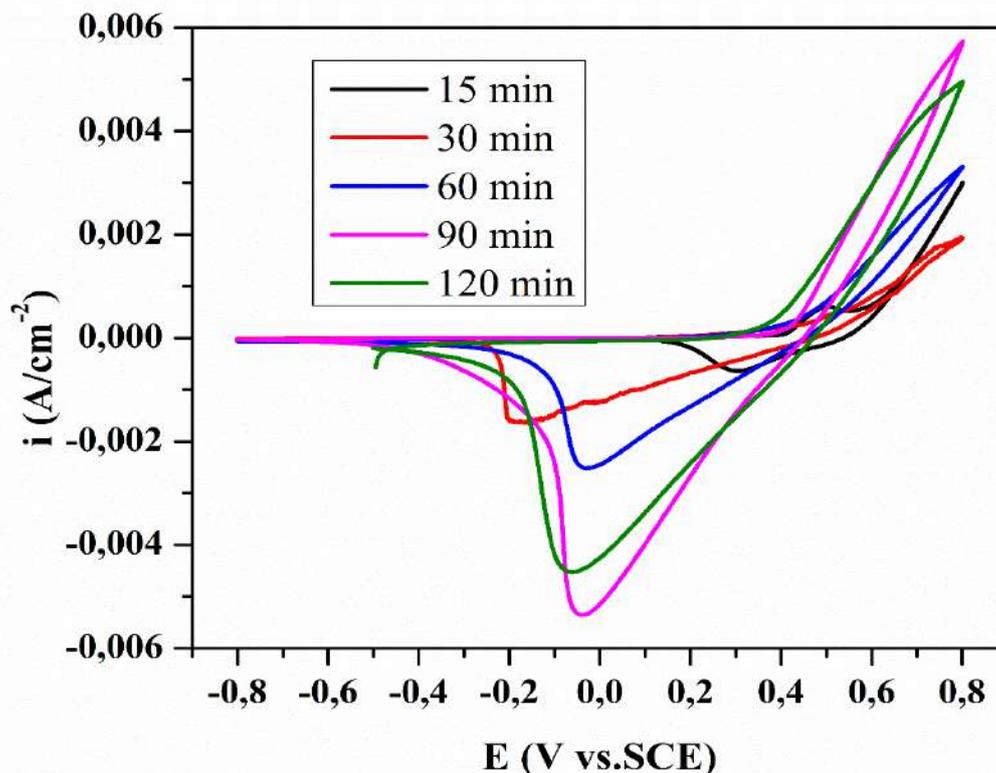


Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques enregistrés pour les échantillons déposés pendant 15, 30, 60, 90 et 120 min dans un électrolyte de 0,1 M KOH, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Pendant le balayage du potentiel anodique, c'est-à-dire de -0,8 à 0,8 V, pour l'échantillon de 15 min de dépôt, le courant reste presque nul jusqu'à 0,4 V et plus tard, il augmente, entraînant une oxydation de Ni(II) en Ni(III) provoquant une coloration brune du film. Plus on augmente le temps de dépôt le courant anodique commence d'apparaître à partir des voltages bas (environ 0,3 V) et donne une forte augmentation de courant.

Lors du balayage cathodique, c'est-à-dire de 0,8 à -0,8 V, on observe un pic cathodique provoquant une décoloration du film. La coloration et la décoloration du film NiO sont associés à l'insertion et à la désinsertion des ions OH⁻ et électrons dans le film. De cette manière, tous les échantillons de Ni(OH)₂ présentent une coloration anodique et un décoloration cathodique selon la réaction suivante [9]:



La forte augmentation du courant en fin de balayage anodique est la réaction de dégagement d'oxygène selon l'équation suivante [10].



La comparaison des voltammogrammes cycliques révèle qu'avec l'augmentation du temps de dépôt, le courant d'oxydation et le pic de réduction augmentent (Figure III.7). Cela peut s'expliquer par la plus grande quantité de matière active (Ni(OH)_2) à un temps de dépôt plus long.

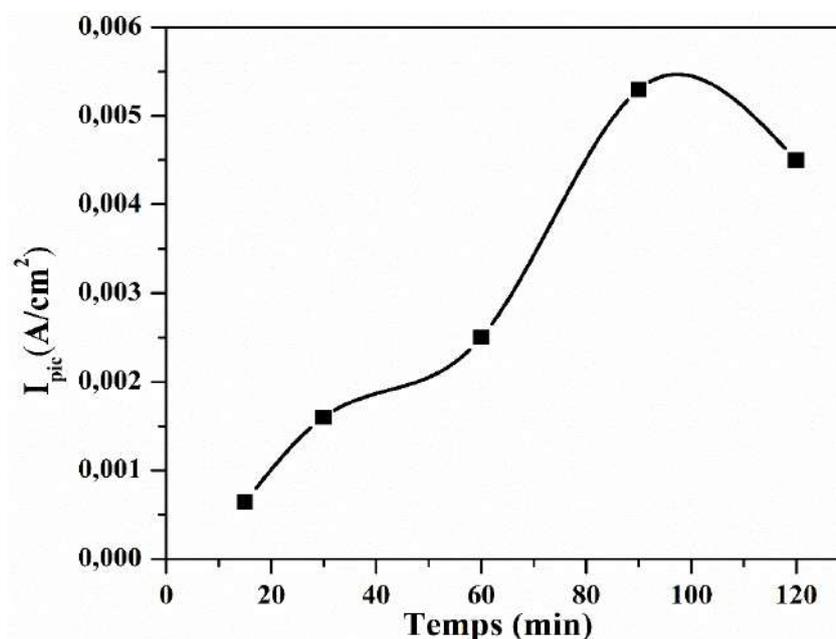


Figure III.7 : Intensité du pic de réduction

Il a également été découvert que des temps de dépôt différents conduisent à une certaine différence dans la forme des courbes de coloration-décoloration. La différence la plus notable est observée pour le film déposé pendant 90 min. Pour cela on a utilisé ce temps pour étudier l'effet de la concentration de H_2O_2 sur les films de Ni(OH)_2 dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les spectres de transmission dans l'état initial, coloré et blanchi ont été enregistrés pour tous les échantillons dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 800 nm, à température ambiante. Les processus de coloration et décoloration ont été réalisés à $\pm 0,7$ V (versus SCE) pour le pas de temps de 15 s. Lorsqu'une tension externe a été appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode, une coloration brune foncée a été observée en quelques secondes. Les échantillons ont été retirés de la cellule et soumis à des mesures de transmission optique. Les données ont été normalisées en utilisant un substrat de verre conducteur revêtu de ITO comme référence pour la transmittance. Ces échantillons ont ensuite été décolorés dans la cellule et une procédure similaire a été effectuée. Les spectres optiques dans les états colorés et blanchis sont illustrés à la figure III.8.

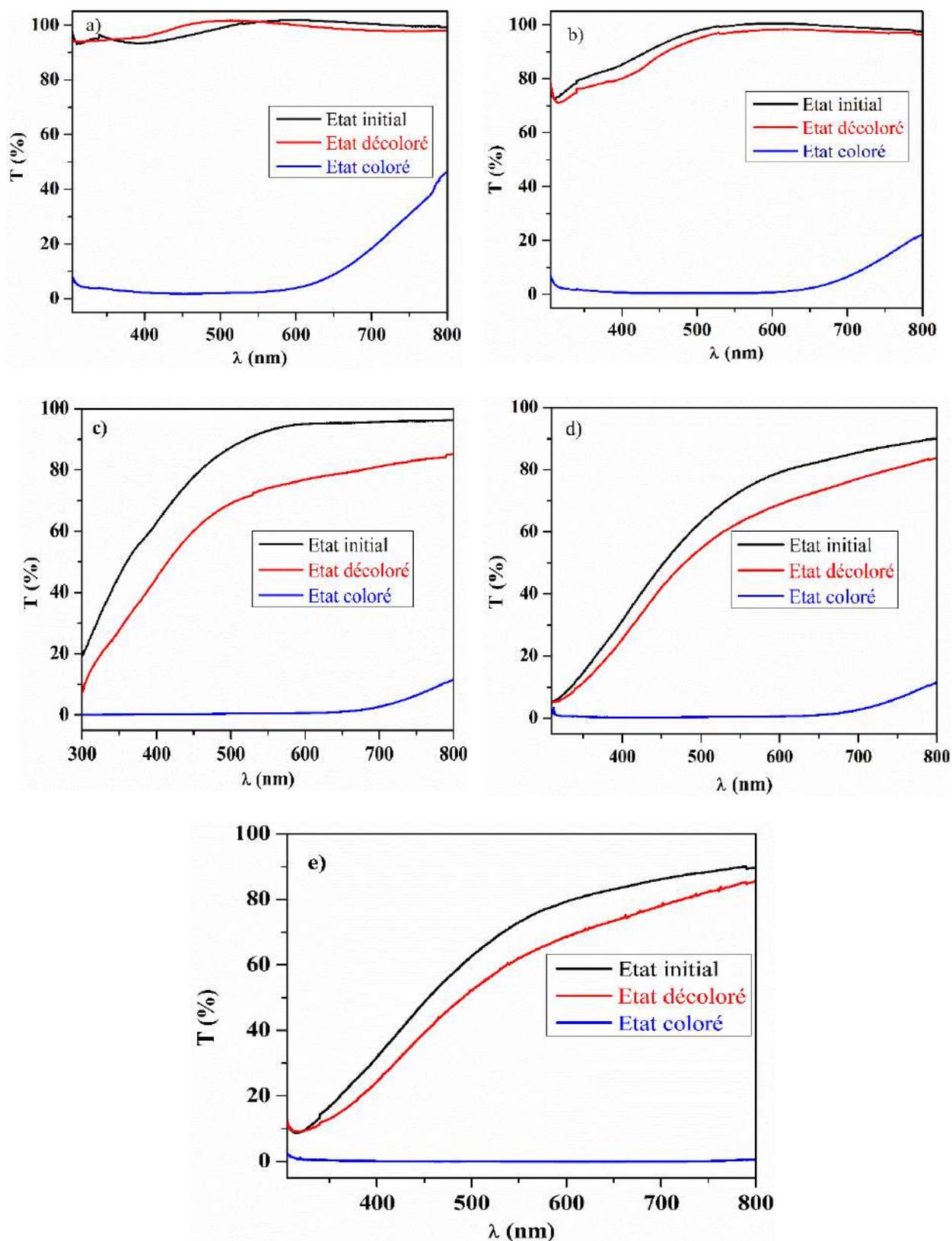


Figure III.8 : Transmittance optique à l'état initial, coloré et décoloré enregistrée pour tous les échantillons obtenus à différents temps de déposition : a)15 min, b) 30 min, c) 60 min, d) 90 min, e) 120 min, dans la gamme de longueurs d'onde de 350 à 800 nm.

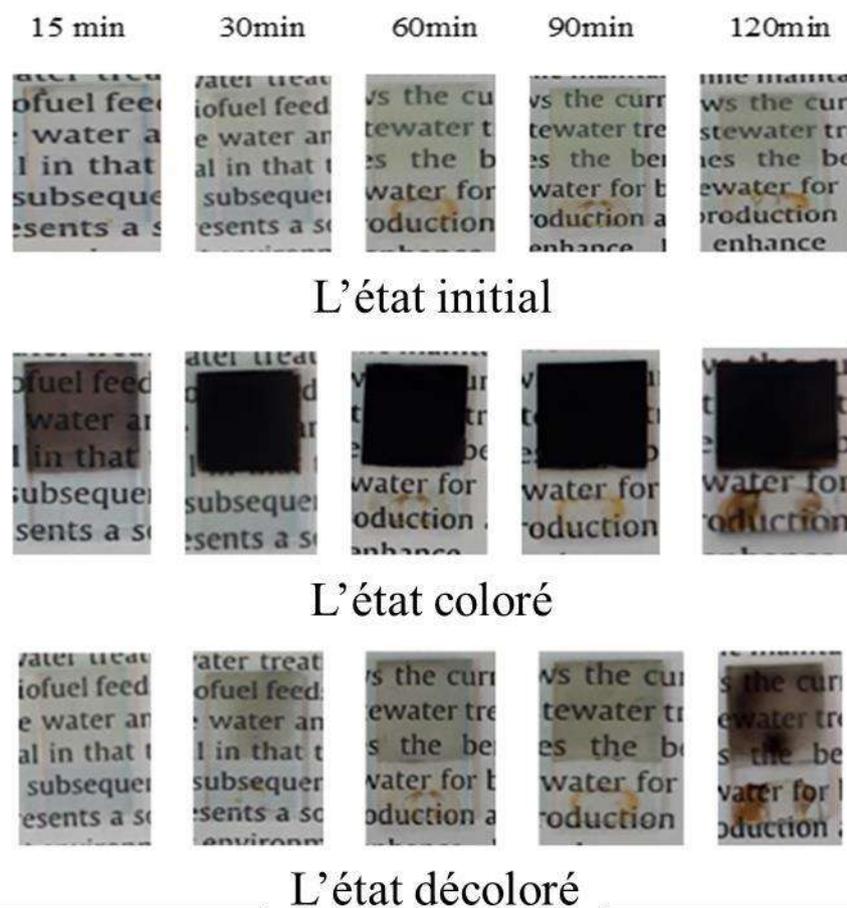


Figure III.9 : Photographies des échantillons dans l'état initial, coloré et décoloré.

On voit clairement que la transmittance diminue à mesure que le temps de déposition augmente. Les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposé pendant 15 et 30 min présente un électrochromisme notable, la variation de transmission entre les états colorés et décolorés est élevée jusqu'à 97 % à 550 nm (Figure III.10). Ceci est comparable au résultat obtenu par Xia et al. [11]. Plus on augmente le temps de déposition, la valeur de variation de transmittance diminue. Parce que on observe que pour 1 h de déposition le gap entre l'état initial et coloré grand, c-à-d le film ne reviens pas complètement à l'état initial, plus de ça pour les films déposés pendant 90 min et 120 min les valeurs de transmittance sont déjà moins que les autres films.

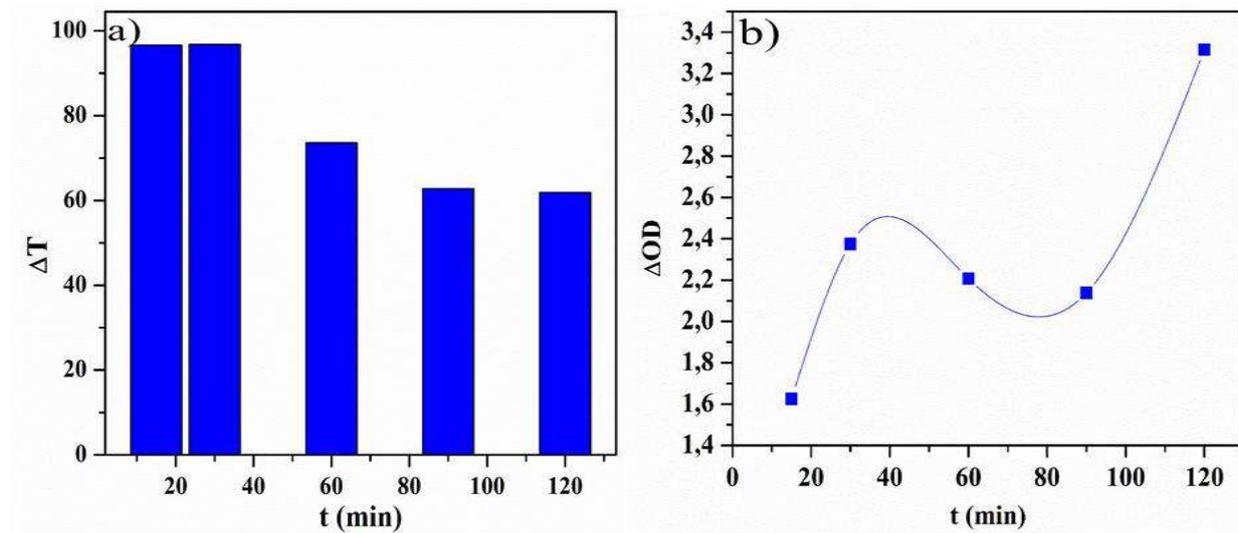


Figure III.10 : (a) Le contraste optique (ΔT) de différents films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 550 nm. (b) Le changement de densité optique (ΔOD).

Le changement de densité optique (ΔOD) peut être défini par :

$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{III.7})$$

Où ΔOD est le changement de densité optique à la longueur d'onde de 550 nm, en fonction de la transmission de l'état coloré (T_c) et de l'état décoloré (T_b) à 550 nm [12]. D'après le tableau III.1 et la figure III.10(b), On remarque qu'il y a une augmentation de la valeur de ΔOD lorsque le temps passe de 15 minutes à 30 minutes puis commence à diminuer lorsque le temps de déposition augmente, puis on a une augmentation significative quand on atteint 120 minutes, et cela est dû à la différence en premier lieu dans les valeurs de (T_c) et (T_b). La grande valeur de ΔOD fait référence aux meilleures propriétés EC [13].

Tableau III-1: Variation des paramètres électrochromique des films d' $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à différentes valeurs du temps de déposition.

t (min)	T_b (%)	T_c (%)	ΔT (%)	ΔOD	EC ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
15	99,2	2,4	96,8	1,62	22.45
30	97,28	0,41	96,87	2,37	32.85
60	74,03	0,46	73,57	2,21	30.65
90	63,16	0,46	62,7	2,14	29.72
120	61,92	0,03	61,89	3,31	45.5

L'efficacité de coloration (EC) est définie comme le rapport de changement de densité optique (ΔOD) du film dans son état coloré (T_c) et décoloré (T_b) à une certaine longueur d'onde et la densité de charge injectée (ou éjectée) correspondante (Q) par unité de surface. Le changement de densité optique est obtenu comme suit [14] :

$$EC(\eta) = \frac{(\Delta OD)_{\lambda=550 \text{ nm}}}{Q} \quad (\text{III.8})$$

Les valeurs de CE sont variées entre 22 et 45 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ à 550 nm. La plus grande valeur est pour l'échantillon déposé pendant 120 min. Cette valeur est comparable à celles obtenues à partir de couches minces d'oxyde de nickel amorphe obtenues par CVD ($44 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$) [15] et par électrodéposition ($42 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$) [16], bien supérieures aux autres couches obtenues par CBD ($24 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$) [17], et d'autres couches minces de NiO polycristallin par dépôt pulsé laser [18], pyrolyse par pulvérisation [19] et procédé sol-gel [20]. Ceci est principalement dû à la structure très poreuse. Il a été souligné que la réaction de coloration (décoloration) est une double injection (extraction) d'ions et d'électrons vers (depuis) le film. On pense que les processus se produisent d'abord aux joints de grains et sur les surfaces des grains [21]. La structure hautement poreuse du film NiO offre une grande surface de réaction et un espace intérieur. Il facilite également le trempage de l'électrolyte dans les particules et raccourcit les chemins de diffusion des protons dans la masse de NiO. Pendant ce temps, le réseau d'intercroisement fournit beaucoup plus de chemins pour la double injection (extraction) d'ions et d'électrons vers (depuis) le film [22]. Tous ces éléments contribuent à l'amélioration des performances électrochromiques. Xia, X. H et al. ont dit que le NiO pur rapporté avec un CE élevé sont tous des films amorphes [14].

III.2 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Concernant l'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, peu de travaux publiés qui utilisent le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme précurseur des ions OH^- . En particulier, à notre connaissance, l'effet de la concentration de H_2O_2 sur la cinétique de croissance d'un film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'a fait l'objet d'aucune étude. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à cette étude.

III.2.1 Etude par voltammétrie cyclique

Les comportements électrochimiques des espèces électroactives dans le bain de dépôt sont étudiés (réalisés) par des mesures de voltamétrie cyclique (VC). La figure III.11 présente les scans de VC effectués dans un électrolyte contenant 0,1 M de NiCl₂, 0,1 M de KCl et H₂O₂ entre -1,0 et 0 V à une vitesse de 10 mV/s. Différentes concentrations de H₂O₂ (10, 20 et 60 mM) ont été utilisées.

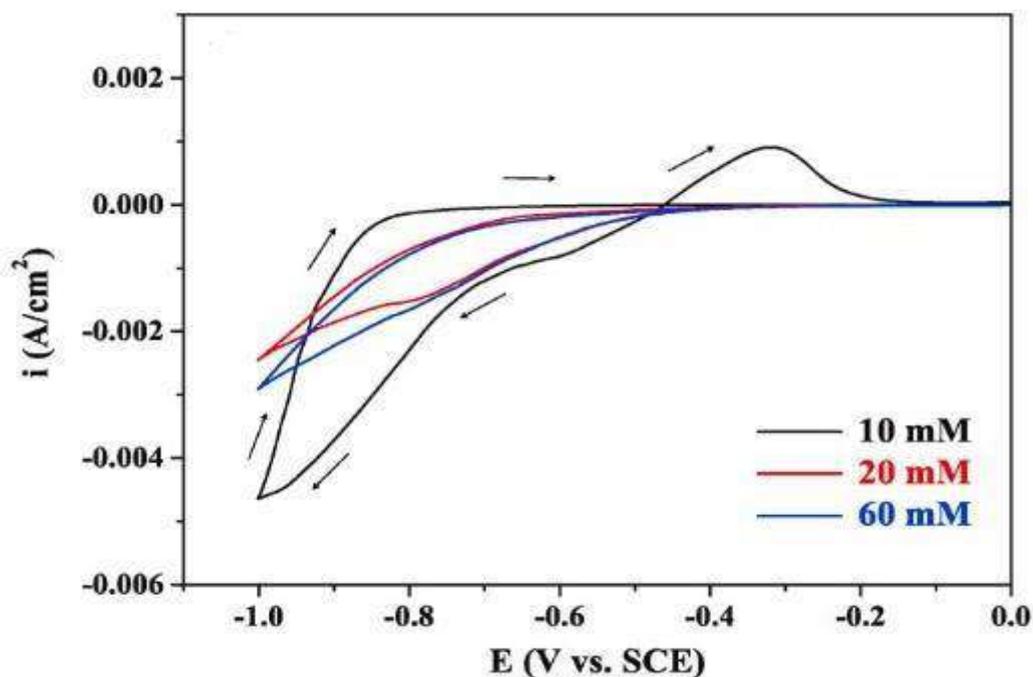


Figure III.11 : Voltammogrammes cycliques réalisés sur ITO avec un électrolyte composé de 0,1 M NiCl₂, 0,1 M KCl et H₂O₂ à une vitesse de balayage de 10 mV s⁻¹

Pour la concentration de 10 mM H₂O₂, lors du balayage direct, un courant cathodique démarre à partir de -0,8 V en raison de la réaction de réduction des ions nickel pour former le métal de nickel, provoquant un léger noircissement de la surface de l'échantillon (conduisant à la coloration de la surface de l'échantillon avec une couleur noir clair), et cela est confirmé dans le balayage opposé, où il y a l'apparition d'un pic centré à -0,1 V/ECS indiquant l'oxydation de la couche précédemment déposée. Le domaine de potentiel où a lieu l'apparition des pics de réduction et d'oxydation du nickel est en bon accord avec les résultats de la littérature. Par contre, pour une concentration à partir de 20 mM et plus, à -0,55 V on a observé une densité de courant cathodique (i_c) résultant de la formation des ions OH⁻ [23] selon Eq III.3.

Sur la surface du substrat, les ions nickel réagissent avec les groupes d'hydroxyde produits pour former de l'hydroxyde de nickel (Eq III.4).

De plus, comme le coefficient de diffusion de H_2O_2 est supérieur à celui des ions Ni^{2+} dans une solution aqueuse, les molécules de H_2O_2 atteignent relativement plus rapidement la surface de la cathode pour être réduites en OH^- selon la réaction III.3. Les ions Ni^{2+} réagissent avec les ions OH^- déjà adsorbés sur la surface de la cathode pour former $Ni(OH)_2$.

III.2.2 Caractérisation structurale des couches élaborées

Les résultats obtenus à partir de l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à des films minces d'hydroxyde de nickel préparés à différentes molarités de H_2O_2 ; de 20 mM à 80 mM sont représentés sur la figure III.12.

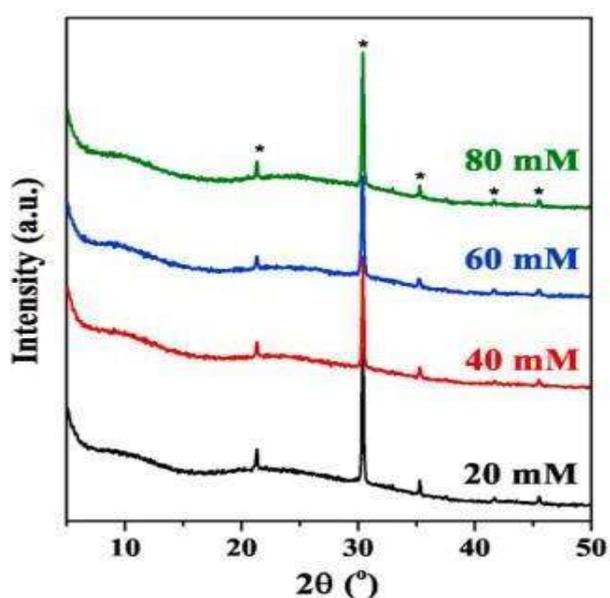


Figure III.12 : Diffractogrammes de rayons X de $Ni(OH)_2$ électrodéposé à différents concentration d' H_2O_2 . Les pics marqués par astérisques correspondent à l'ITO.

Quelles que soient les conditions de dépôt, on observe clairement que tous les pics marqués d'astérisques (*) proviennent du substrat ITO (JCPDS data file 77-0447) et qu'aucune autre phase n'est visible, confirmant un caractère amorphe. Des résultats similaires ont été publiés par Janardhan et al. [3] où ils ont préparé des électrodes hybrides de polyaniline- hydroxyde de nickel PANI- $Ni(OH)_2$ par électrodéposition. On peut également supposer que le dépôt présente un grand nombre de défauts et contient probablement des quantités importantes d'eau structurale [24].

III.2.3 Caractérisation des couches élaborées par microscopie électronique à balayage (MEB + EDS)

La visualisation MEB des surfaces à couches minces déposées à diverses concentrations de H_2O_2 est illustrée à la figure III.13. La figure montre des films avec une texture poreuse construite par de nombreux nanoflakes (NFs) de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ interconnectés, formant une structure en forme de filet et cela a facilité l'accès des ions à l'interface électrode/électrolyte, c'est un facteur efficace pour les différentes réactions sur la surface faradique de l'électrode [25,26]. Y.F. Yuan et al. [27] ont trouvé que les courants de pic cathodique et anodique du film de NiO poreux sont beaucoup plus élevés que ceux du film de NiO dense. Ceux-ci indiquent que le film de NiO poreux a une meilleure réversibilité de la réaction et une activité électrochimique plus élevée associée à de meilleures propriétés électrochromes. Par rapport au film NiO dense, une plus grande surface de contact électrode/électrolyte et une longueur de diffusion des ions plus courte peuvent être obtenues dans la structure poreuse, conduisant à une résistance interne plus faible et à une réaction électrochromique plus complète. Par conséquent, la réaction $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ peut se dérouler dans une plus grande mesure et obtenir des modulations optiques et une efficacité de coloration plus élevées. Les images MEB montrent aussi que les NFs $\text{Ni}(\text{OH})_2$ croissent uniformément sur toute la surface de l'ITO avec un alignement vertical, et on observe que tous les NFs se sont croisés pour former une structure en réseau, cela fournira une grande surface spécifique. Les NFs obtenus avec une concentration élevée en H_2O_2 sont un peu plus épais (environ 30 - 60 nm) que les NF $\text{Ni}(\text{OH})_2$ élaborés avec une faible concentration (environ 10 - 30 nm).

En effet, généralement, l'épaisseur des couches synthétisées par voie électrochimique augmente avec la concentration des précurseurs [28].

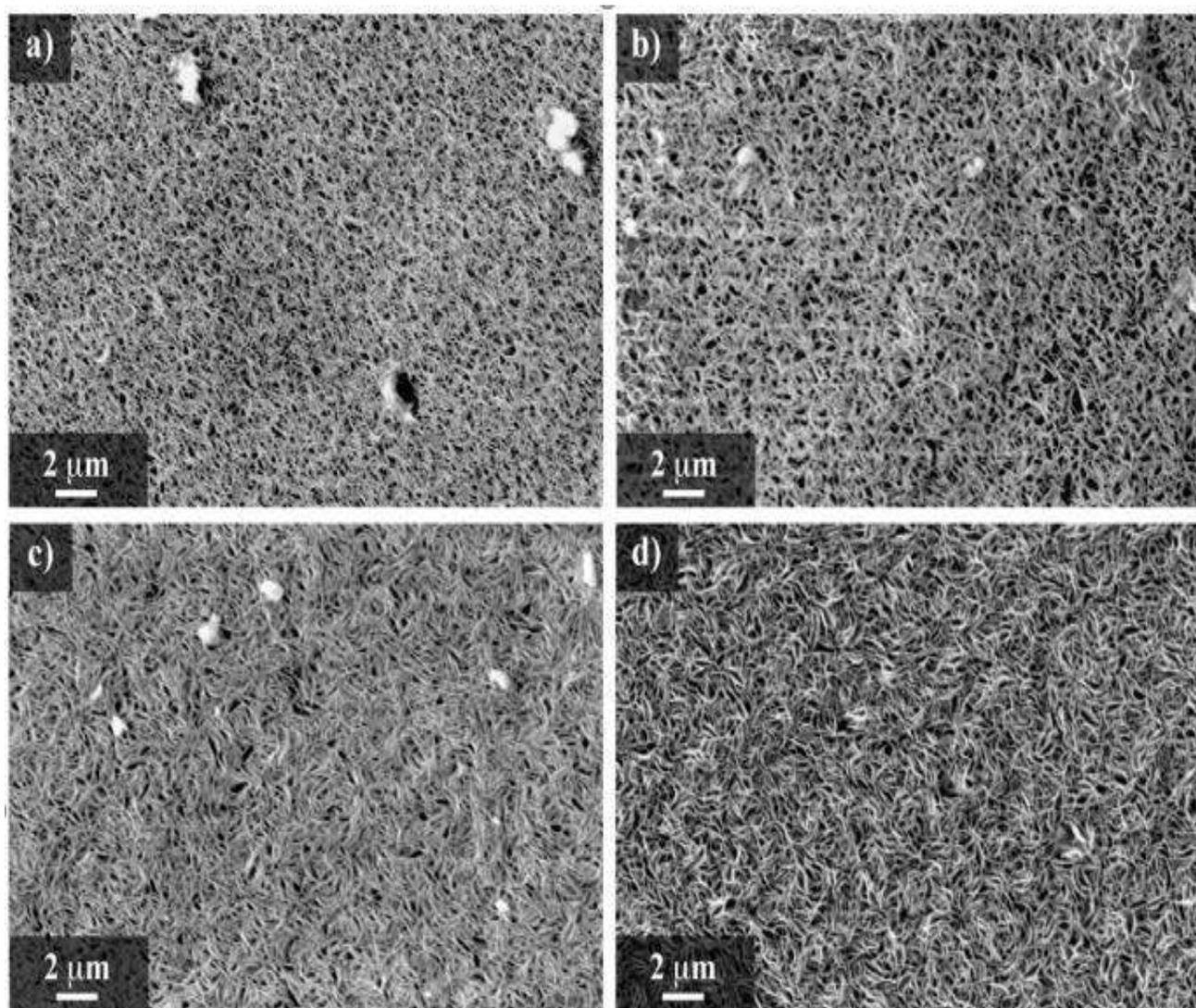


Figure III.13 : Micrographies MEB des réseaux de nanoflakes de Ni(OH)_2 élaborés à différents concentrations de H_2O_2 : (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80 mM.

Afin de déterminer la composition chimique des échantillons, des analyses EDS ont été réalisées (Figure III.14). Le spectre EDS des films montre la présence de Ni et O, Le rapport de concentration atomique entre les atomes Ni et O a été estimé en utilisant les spectres EDS mesurés et sont regroupés dans le tableau III.2, indiquant que les teneurs en oxygène et en nickel sont d'environ 21,42 % en poids et 78,58 % en poids respectivement, ce résultat est une preuve de la présence de Ni(OH)_2 [29].

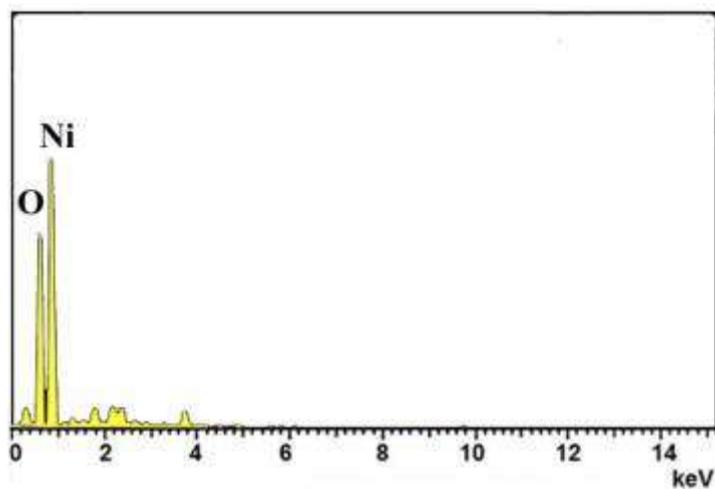


Figure III.14: EDS d'une couche mince de Ni(OH)₂

Tableau III-2: Les valeurs de rapport de concentration atomique entre les atomes Ni et O

Element	m%	At%
O	21,42	32,7
Ni	78,58	67,7

La figure III.15 montre l'analyse XPS pour des films de Ni(OH)₂ élaborés à différentes concentrations de H₂O₂. Les éléments Ni et O sont les principaux composants des matériaux d'électrode. Les spectres XPS haute résolution de Ni2p (Figure III.15 (b)) montrent que deux pics sont apparus à des énergies de liaison (BE) de 856 et 872 eV en raison de Ni2p_{3/2} et Ni2p_{1/2} de Ni(OH)₂, respectivement. Les signaux Ni 2p peuvent être déconvolués en trois pics correspondant à Ni³⁺, Ni²⁺ et à la structure satellite.

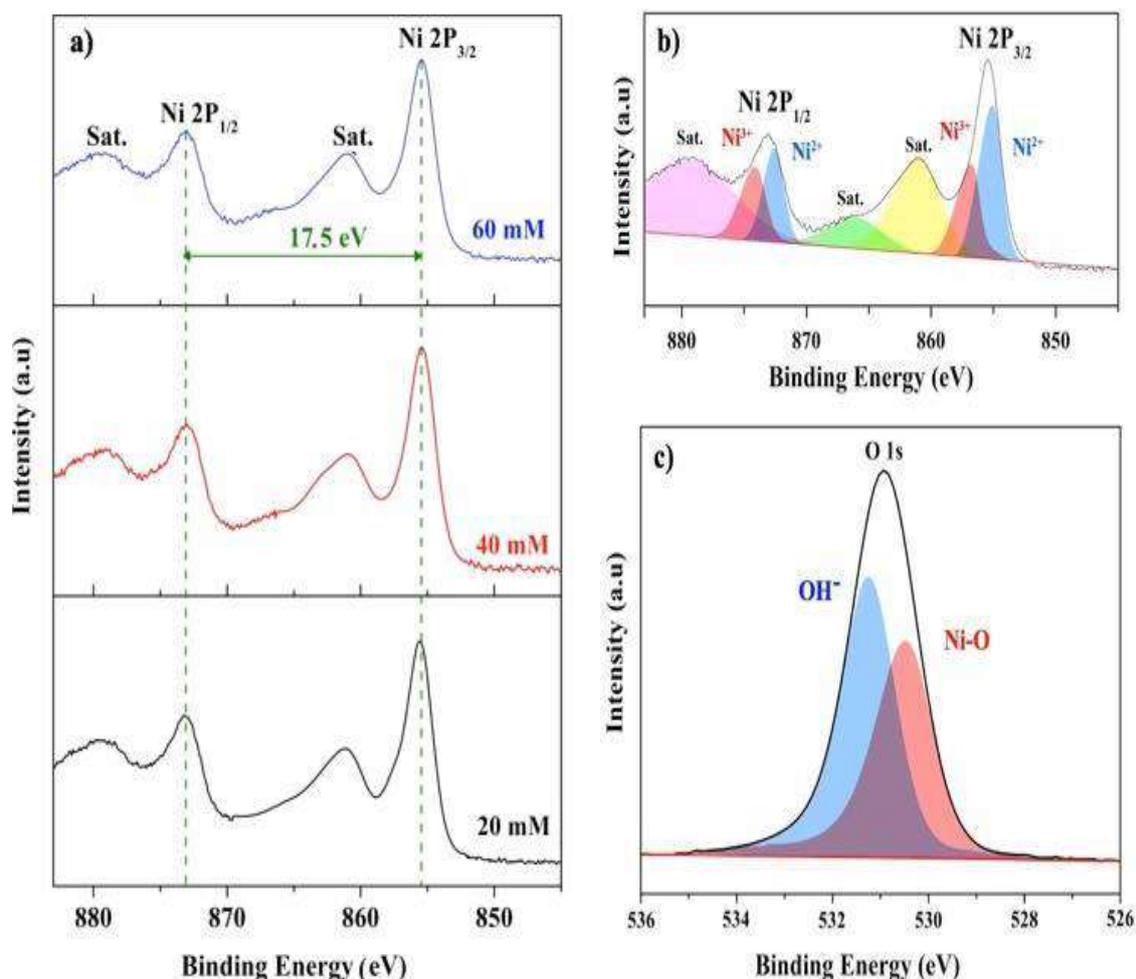


Figure III.15 : (a) Spectres XPS des NFs Ni(OH)₂ purs obtenus à différentes concentrations de H₂O₂. Spectre XPS déconvolué au niveau du cœur pour (b) Ni 2p et (c) O 1s.

Il n'y a pas de présence de pic de métal Ni, ce qui peut être représenté à de faibles énergies de liaison [30]. Dans les conditions de dépôt électrochimique utilisées ici, il est clair que Ni(OH)₂ précipite principalement selon l'Eq. III.4, conduisant à la formation d'hydroxyde de nickel en solution et à la précipitation subséquente sur la surface de l'électrode de travail. La valeur d'énergie entre les pics à 873 et 856 eV est de 17,5 eV, ce qui correspond respectivement à Ni 2p_{1/2} et Ni 2p_{3/2}, est compatible avec les caractéristiques de base de Ni(OH)₂ [31,32]. De plus, les spectres O 1s (Figure III.15 (c)) montrent un pic à une énergie de liaison de 531 eV. Les pics O 1s des films minces élaborés sont déconvolués en deux contributions majeures correspondant aux composants NiO et Ni-OH.

III.2.4 Caractérisations optiques des couches élaborées

Les spectres de transmission représentés sur figure III.16 (a) sont ceux de couches minces déposées à partir de solutions de molarité différente de H₂O₂. Nous remarquons que

les valeurs de transmission sont comprises entre 60 et 90 % pour tous les Ni(OH)₂ NFs, et les valeurs les plus basses sont pour la concentration de 40 mM, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en visualisation MEB où nous avons constaté que pour cette concentration, le couche est un peu plus épaisse que les autres concentrations.

La transparence est liée à une homogénéité morphologique, ce qui fait des couches minces un bon matériau pour les dispositifs électrochromes [33]. De plus, nous avons noté que la concentration de H₂O₂ n'a aucun effet notable sur la transmission des Ni(OH)₂ NFs. Entre 300 et 400 nm, la transition interbande est localisée. La forte absorption observée est due à la transition des électrons entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC).

La spectroscopie d'absorption UV-Vis est une méthode importante pour révéler les structures énergétiques et les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs. La bande interdite optique des films de Ni(OH)₂ a été évaluée à l'aide de l'équation de Tauc [34]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III.9})$$

Où α est le coefficient d'absorption, A est une constante, E_g est la bande interdite optique du matériau et m est un exposant qui dépend du type de transition ($m=[1/2, 2, 3/2 \text{ et } 3]$). L'écart d'énergie direct a été déterminé en traçant un graphique entre $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à h et l'extrapolation d'une ligne droite à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ donne les valeurs de bande interdite directe de différents films minces, comme la montre la **figure III.16 (b)**.

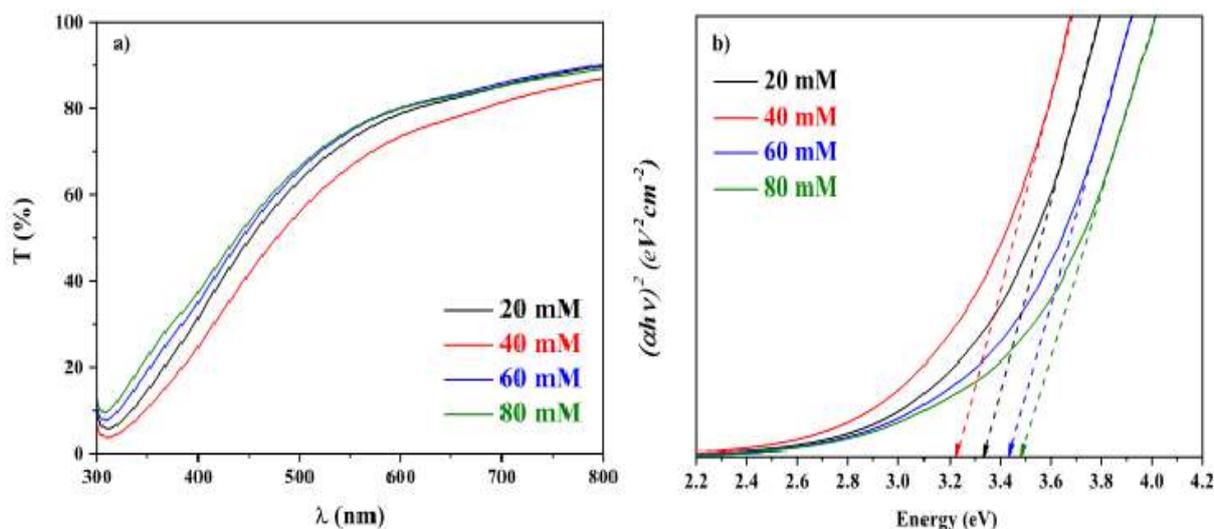


Figure III.16 : (a) Spectres de transmission des NF Ni(OH)₂ sur ITO obtenus à différentes concentrations de H₂O₂, (b) La variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons.

La variation $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents permet de déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite optique (E_g), ces valeurs sont obtenues

par extrapolation de la tangente de la courbe dans la zone de forte absorption (partie linéaire). Les valeurs déterminées évoluant entre 3,22 et 3,47 eV sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans des travaux antérieurs [35]. Une tendance similaire a été rapportée par Kulkarni et al. [36]. Gao et al. [37] ont rapporté un E_g d'environ 3,8 eV pour des nanofils de $Ni(OH)_2$ préparés par méthode hydrothermale. La variation de l' E_g avec la concentration en H_2O_2 est représentée sur la **figure III.17**.

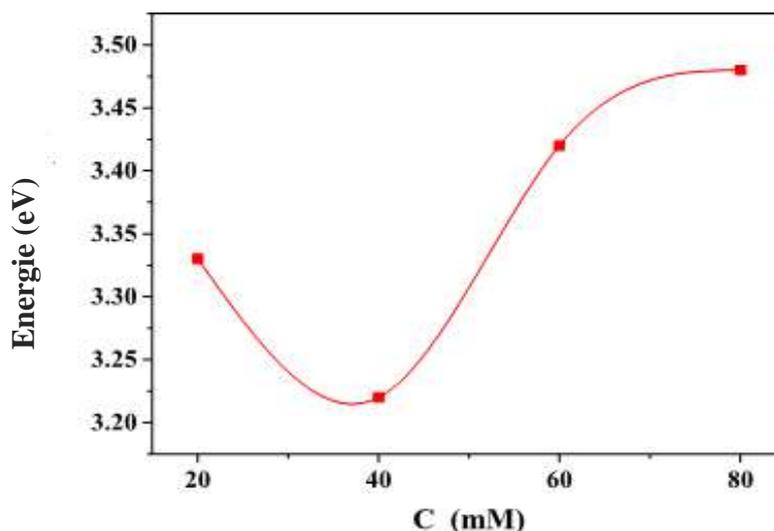


Figure III.17 : Les valeurs obtenues d'énergie de gap en fonction de concentration d' H_2O_2

L'amplitude du photocourant pour les NFs $Ni(OH)_2$ préparés est illustrée à la **figure III.18**. Pour étudier plus avant la séparation électron-trou dans la photoélectrode $Ni(OH)_2$, plusieurs cycles de On-Off de la lumière UV (365 nm) ont été utilisés pour étudier l'efficacité de séparation des porteurs de charge. Les mesures de photocourant (PC) ont été enregistrées dans un dispositif à trois électrodes en appliquant un potentiel constant de 0,3 V. Dans l'obscurité, on observe que le courant est proche de zéro, décrivant ainsi l'état thermodynamique fondamental de l'électrode $Ni(OH)_2$. Sous illumination UV, un photocourant presque rectangulaire est généré avec une augmentation significative du courant. Ce photocourant observé peut s'expliquer par l'injection rapide de photoporteurs mineurs [38]. Les réponses rapides au photocourant suggèrent que le transport de charge dans l'échantillon était très rapide, et les réponses anodiques sont typiques des semi-conducteurs de type n, ce qui confirme également que le matériau élaboré est $Ni(OH)_2$ et non NiO (semi-conducteur de type p) [39,40].

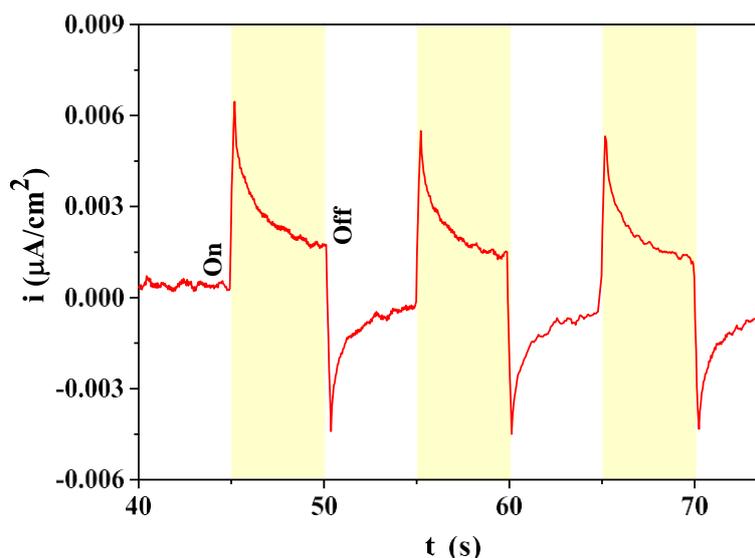


Figure III.18 : Réponse photocourant des NF Ni(OH)₂ sur ITO obtenue à 60 mM d'H₂O₂.

III.2.5 Propriétés électrochromes

La figure III.19 représente les voltammogrammes du film Ni(OH)₂ déposé à différentes concentrations de H₂O₂ dans une gamme de potentiel comprise entre -0,8 et 0,8 V. La vitesse de balayage est de 10 mV.s⁻¹.

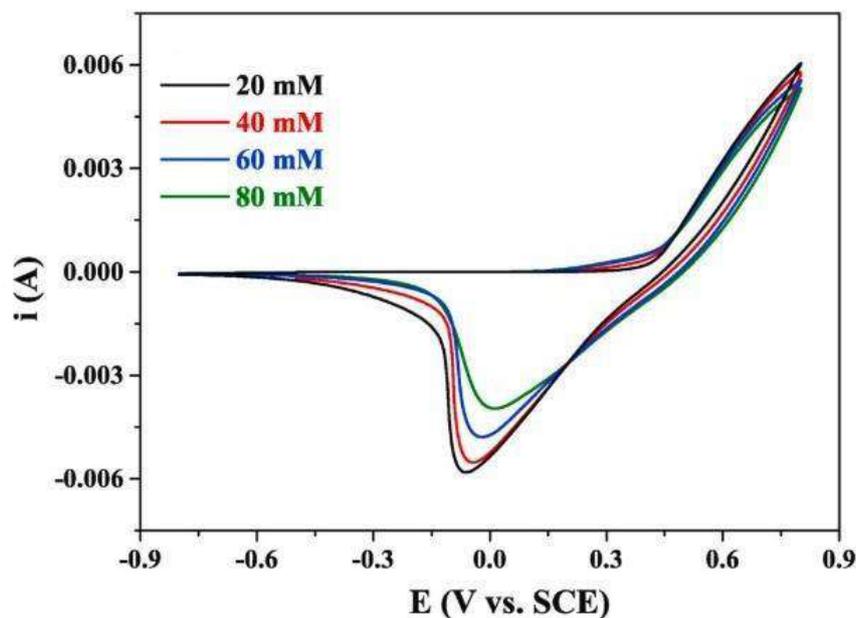


Figure III.19: Voltammogrammes cycliques de couches minces de Ni(OH)₂ à différentes concentrations de H₂O₂ dans 0,1 M KOH. Vitesse de balayage : 10 mV/s

Un examen général des voltammogrammes permet de bien distinguer deux pics d'oxydation et de réduction typiques du comportement de l'hydroxyde de nickel cyclé en milieu alcalin avec un changement de couleur de l'état décoloré à l'état coloré suite à

l'intercalation/désintercalation de l'hydroxyle ions dans NiOOH et Ni(OH)₂. Les films de Ni(OH)₂ ont été colorés avec un potentiel appliqué de 0,55 V et -0,1 V/ECS pour la décoloration. La réaction électrochimique est décrite dans l'Eq. III.5 [41,42].

Bouessay et al [43]. ont proposé lors du cyclage, les ions OH⁻ s'insèrent dans cette couche d'hydroxyde pour donner l'oxyhydroxyde de nickel.

Lorsque le potentiel est balayé dans le sens positif, l'hydroxyde de nickel réagit facilement avec les ions OH⁻ présents dans la solution, entraînant la formation d'oxyhydroxyde de nickel de couleur noire. A l'inverse, lorsque le potentiel est balayé dans le sens négatif, NiOOH est réduit par élimination d'un OH⁻ et transformé en Ni(OH)₂ transparent.

La densité de courant anodique (i_a) est due à la réaction d'oxydation de Ni(OH)₂ en NiOOH et le courant cathodique est pour la réaction inverse. L'augmentation de l' i_a en fin de balayage est la réaction de dégagement d'oxygène (Eq. III.6) [36].

La forme du profil courant/potentiel du processus de balayage anodique est clairement beaucoup plus nette que celle du balayage cathodique inverse, ce qui suggère que la réaction d'oxydation du film est plus rapide que la réaction de réduction [37]. De plus, l'intensité du pic de réduction (Figure III.20) diminue avec l'augmentation de la quantité de H₂O₂ est probablement due à l'épaisseur du dépôt et à la porosité des Ni(OH)₂ NFs.

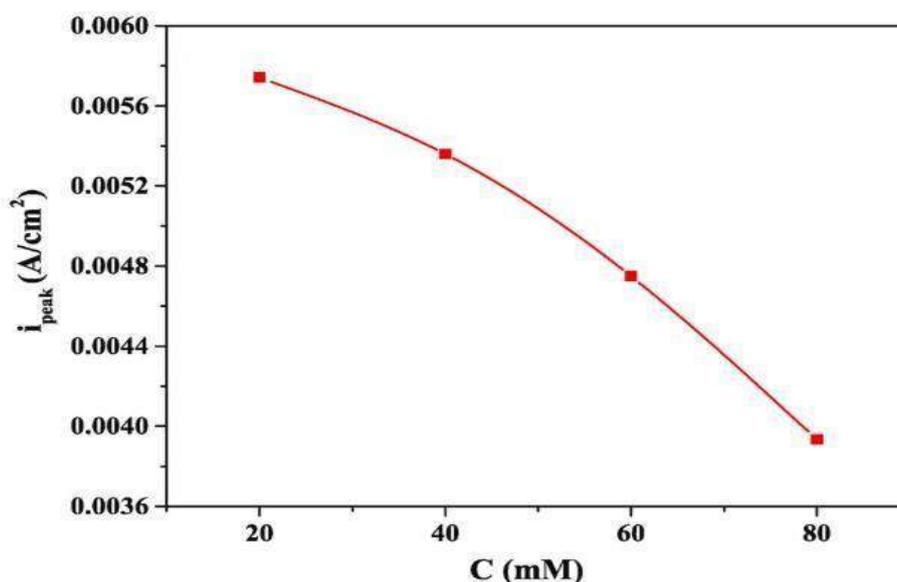


Figure III.20 : Intensité du pic de réduction.

Les courbes de transmission ex situ des NF Ni(OH)₂ entre les films à l'état déposé, coloré et décoloré sont présentées à la figure III.21 (a-d).

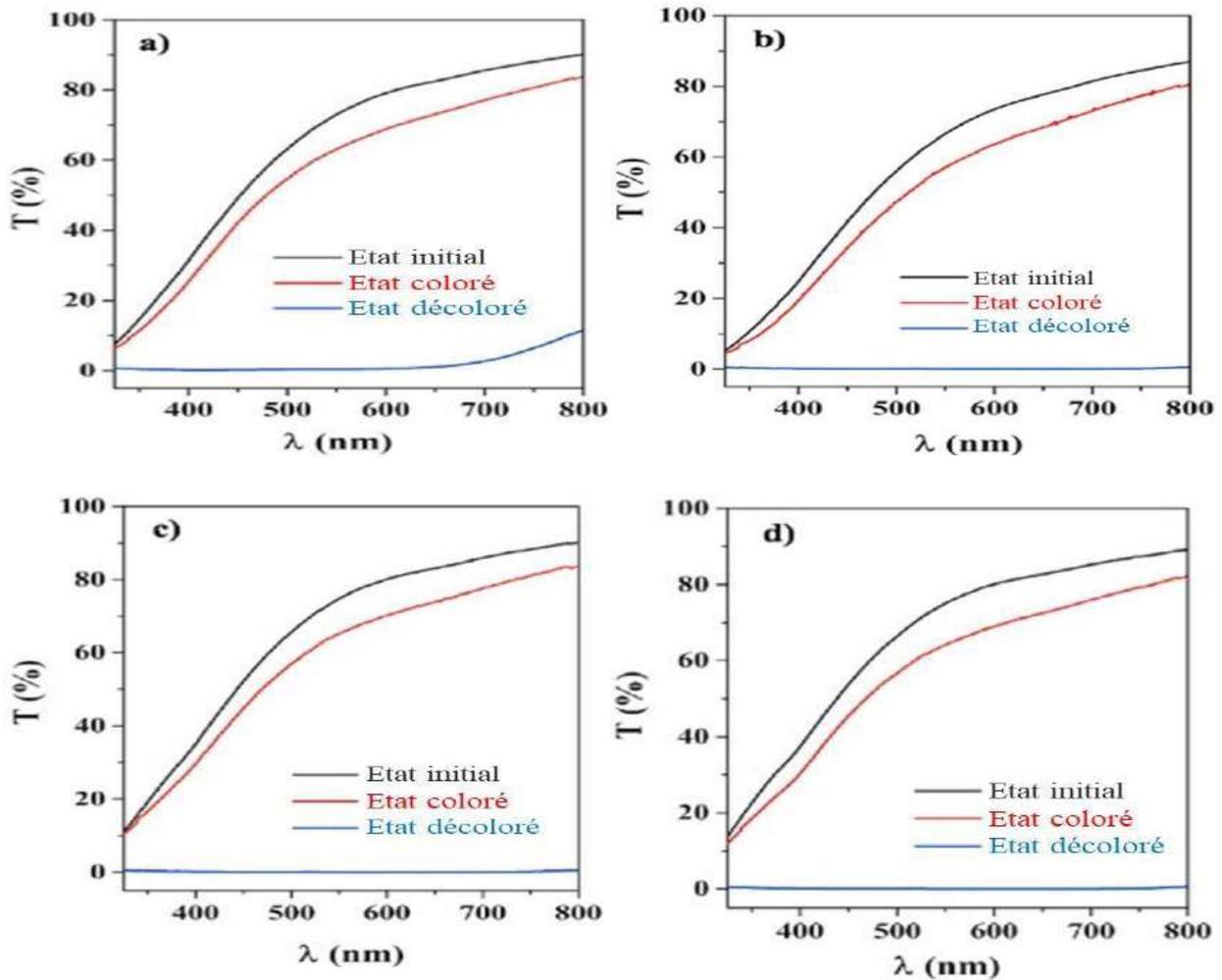


Figure III.21: Spectres de transmission des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à l'état déposé ; décolorés et colorés déposés avec différentes concentrations de H_2O_2 : (a) 20, (b) 40, (c) 60 et (d) 80 mM

Bien entendu, après coloration, la transmittance d'origine pour l'état décoloré ne se régénère pas. Cela signifie que l'espèce Ni^{3+} /coloré n'est que partiellement réduite, ce qui explique pourquoi la transmittance n'est pas revenue à sa valeur initiale (telle que déposée). Cette observation correspond bien à la réponse cyclique-voltammétrique typique précédemment observée dans la littérature [44]. La couleur des couches minces passe de l'état coloré (noir foncé) à l'état décoloré (semi-transparent) comme la montre la **figure III.22**.

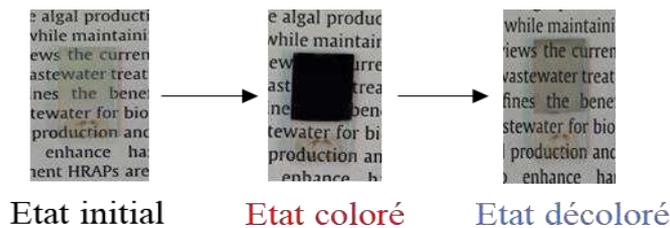


Figure III.22 : Photographies numériques de l'état déposé, coloré et décoloré de l'échantillon de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Le contraste optique (ΔT) est considéré comme la différence de transmittance à l'état décoloré et coloré à 550 nm. La figure III.23 montre les histogrammes ΔT des films obtenus. Le contraste optique a tendance à diminuer puis à augmenter avec l'augmentation de la teneur en H_2O_2 . Par rapport aux autres, les films obtenus avec 60 mM présentent un contraste optique plus important (65,07 %). De plus, il présente une couleur noire plus profonde que tous les autres films minces.

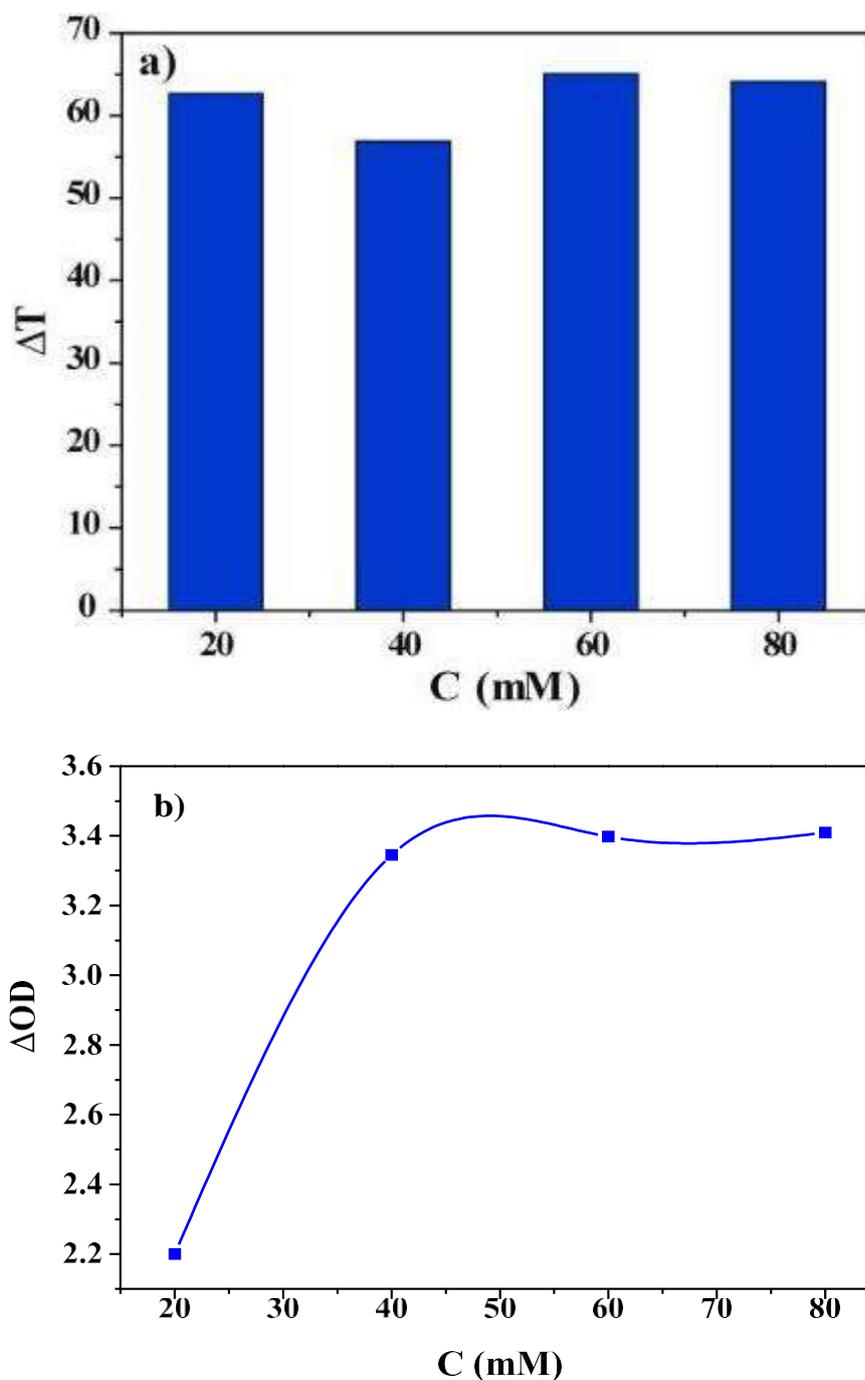


Figure III.23: (a) Le contraste optique (ΔT) de différents films de $Ni(OH)_2$ à 550 nm. (b) Le changement de densité optique (ΔOD).

La valeur de contraste optique de 65,07 % est comparable au NiO nanostructuré obtenu avec un potentiel appliqué constant (67 %) [45], mais bien supérieure aux couches de NiO élaborées par la méthode du dip-coating (38,85 %) [46] et inférieure à la NiO poreux cristallin obtenu avec un courant constant de $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ pendant 300 s (76 %) [47].

Parmi les critères importants pour le choix d'un matériau électrochrome figure est son changement de densité optique (ΔOD). Les ΔOD pour tous les films minces sont estimés à $\lambda = 550 \text{ nm}$ et sont donnés sur la figure. 23(b). Comme le montre la figure 23(b), la valeur ΔOD augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 pendant l'électrodéposition, et les NF $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposés à haute concentration présentent une valeur ΔOD élevée. La haute ΔOD pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposé à 60 mM de H_2O_2 est principalement due à la taille et à la structure des NF, ce qui conduit à une surface de contact plus élevée entre électrode-électrolyte qui diminue la longueur de diffusion des ions.

L'efficacité de la coloration (EC) est l'un des indices les plus significatifs pour évaluer les performances électrochromiques, et en particulier c'est un outil quantitatif pour comparer les effets électrochromiques entre différents matériaux, y compris les matériaux inorganiques et organiques. L'EC est définie comme l'amplitude de variation de la densité optique (ΔOD) par unité de densité de charge insérée (ΔQ) [47,48].

Les valeurs EC sont résumées dans le tableau III.3, on peut voir à partir de ce tableau que la valeur EC augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 , et la valeur maximale de $46,52 \text{ cm}^2/\text{C}$ à 550 nm est pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposé à 60 mM de H_2O_2 , essentiellement en raison de la faible consommation de charge Q_{in} avec une vaste modulation de transmission (ΔOD). Les résultats obtenus semblent comparables à ceux précédemment publiés dans la littérature [47,48].

Tableau III-3: Résumé des propriétés EC obtenues à partir de tous les échantillons.

C (mM)	T _b (%)	T _c (%)	ΔT (%)	ΔOD	EC (cm ² C ⁻¹)
20	63,16	0,46	62,7	2,14	29,72
40	56,92	0,03	56,89	3,28	45,62
60	65,1	0,03	65,07	3,34	46,52
80	64,2	0,03	64,17	3,33	46,38

Les performances électrochimiques des couches minces de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été examinées par voltampéromètre cyclique dans une configuration à trois électrodes utilisant du KOH (0,1 M) dans une plage potentielle entre 0,8 et -0,8 V/ECS à différentes vitesses de balayage : 10, 20, 30 et 40 mV/s. Les voltampérogrammes cycliques correspondants aux couches minces

d'oxyde de nickel déposés à différentes vitesses de balayage sont présentés dans la figure III.24.

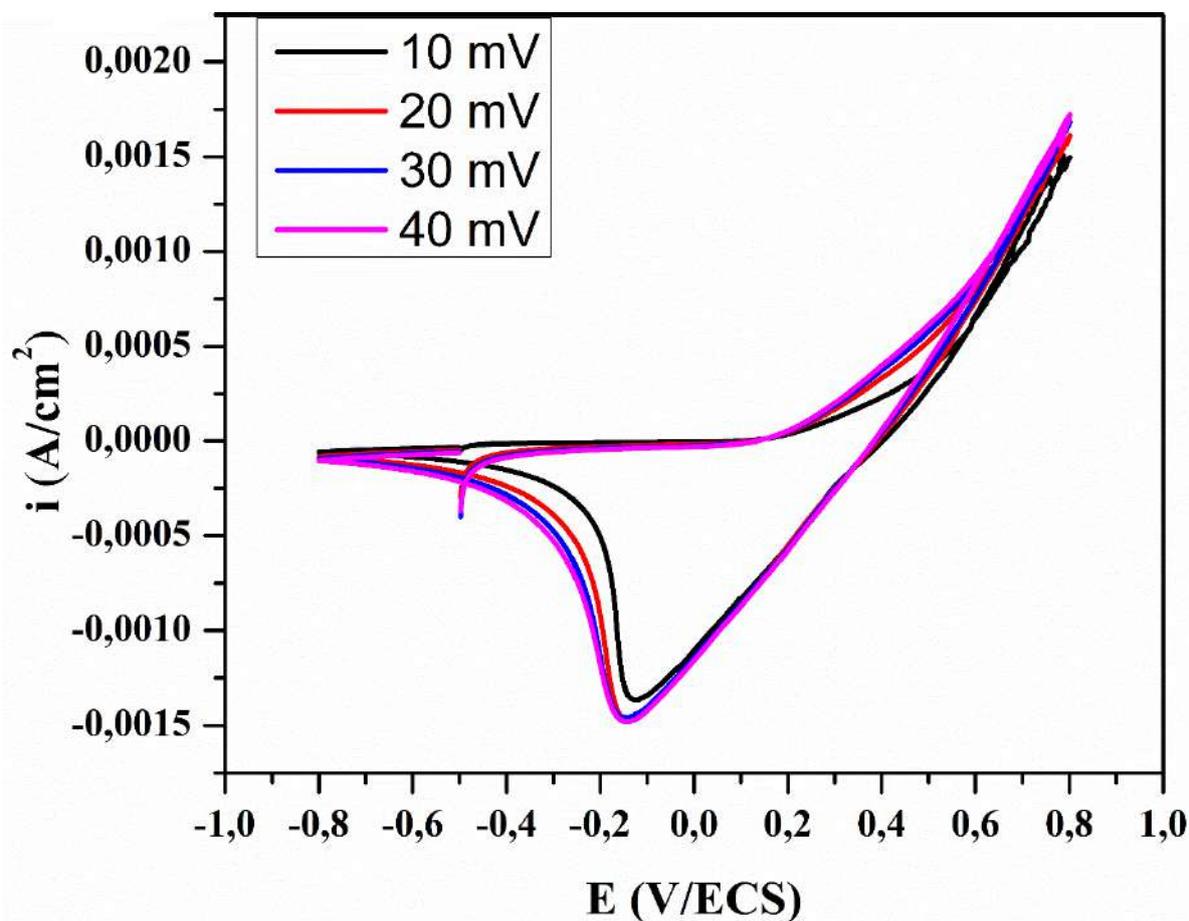


Figure III.24 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayage contre l'électrode de référence ECS dans l'électrolyte 0,1M KOH.

Tous les échantillons présentent lors du balayage vers le potentiel positive (vers 0,8 V) une allure d'une vague pointue et lors du balayage vers le potentiel négatif (- 0,8 V) un pic cathodique correspondant respectivement à l'oxydation et la réduction de l'espèce électroactive. Cependant, les potentiels des pics d'oxydation et de réduction sont déplacés vers des potentiels plus positifs et négatifs, respectivement, avec l'augmentation de la vitesse de balayage de VC. Ce phénomène est principalement causé par la résistance interne des électrodes composites [49].

La stabilité électrochimique du film est l'un des paramètres clés à prendre en compte lorsque l'on recherche ses applications. Le film mince de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est ensuite testé pour un cycle électrochimique de longue durée à une vitesse de balayage de 20 mV / s entre -0,8 V et 0,8 V, comme illustré à la figure III.25.

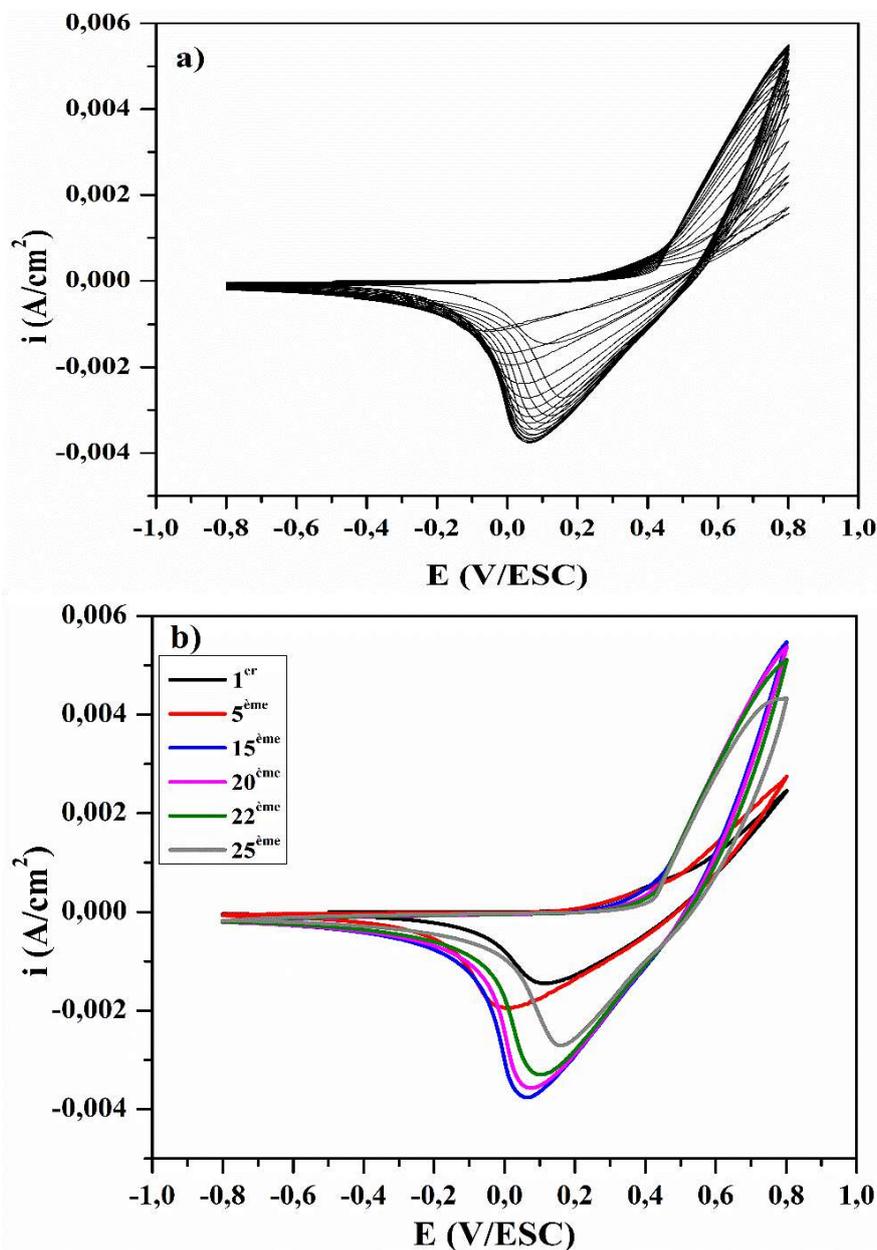


Figure III.25: Voltammogrammes cycliques a) après le 25^{ème} cycle b) comparaison entre les cycles 1, 5, 15, 20, 22 et 25, vitesse de balayage 20 mV/s.

Les pics d'oxydation et de réduction se déplacent continuellement vers des potentiels supérieurs et inférieurs, respectivement, conduisant à une plus grande séparation de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction. L'augmentation du courant anodique et cathodique indique que la quantité de protons et d'électrons incorporés dans le film augmente

avec le temps, ce qui implique que l'activité de réaction du film mince de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ augmente avec le cyclage. L'intensité des pics cathodiques et anodiques augmente jusqu'au 13^{ème} cycle, puis reste pratiquement constante jusqu'au 18^{ème} cycle, Puis ils ont diminué indiquant que la quantité de charge injectée et extraite lors de la réaction électrochrome a été réduite, ce qui a contribué à la perte d'activité de certaines substances telles que NiOOH ou $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Bouessay et ses collègues ont développé un modèle de cycle de vie pour la couche d'oxyde de nickel pendant le balayage. Ce cycle comporte trois étapes : une étape d'activation au cours de laquelle la capacité coulométrique cathodique augmente et la composition de la couche est progressivement modifiée. Cette étape est généralement brève pour les couches denses. Après l'étape d'activation, une période stationnaire est nécessaire, qui est ensuite suivie de l'étape de dégradation (comme illustré à la Figure III.26) [43].

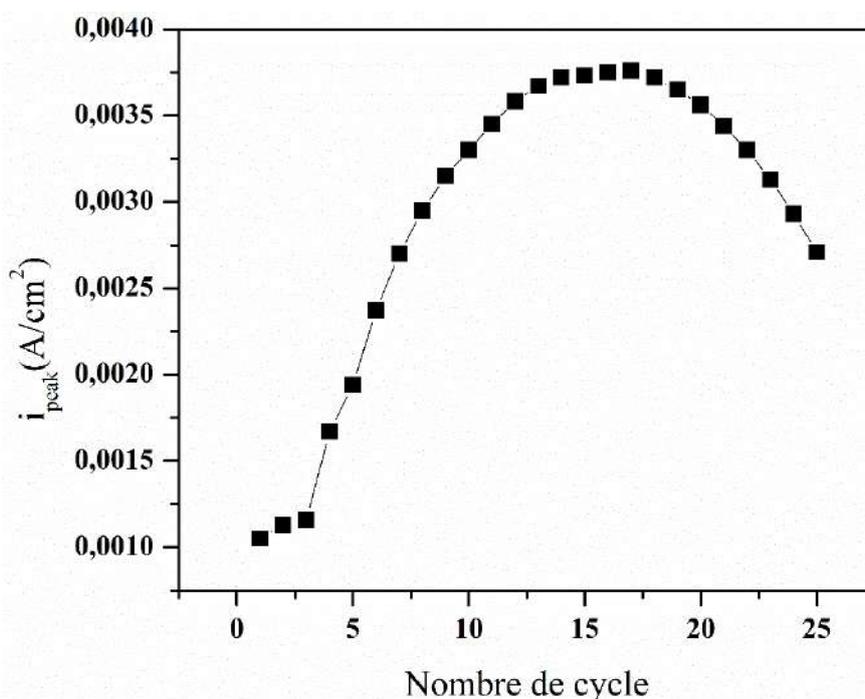


Figure III.26 : Évolution de l'intensité de pic de réduction en fonction du nombre de cycles.

Étant donné que la solution et la résistance des électrodes peuvent déformer la réponse du potentiel-courant et elle dépend aussi de la vitesse de balayage (la forme du VC a changé lorsque la vitesse de balayage a augmenté). Ces résultats indiquent que la capacité mesurée est principalement basée sur le mécanisme redox [4].

III.3 Effet du mode d'électrodéposition de Ni(OH)₂

Après avoir étudié l'effet du temps de déposition et de la concentration de H₂O₂ lors de l'électrodéposition de Ni(OH)₂, cette partie c'est une comparaison entre le mode d'électrodéposition chronoampérométrique (CA) et chronopotentiométrique (CP) sur les différents propriétés des films de Ni(OH)₂. Les différentes conditions opératoires sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III-4: Les conditions opératoires de chaque mode

Les paramètres	Le mode opératoire	
	Galvanostatique	Potentiostatique
Courant	- 0,1 mA	- 1 V
Concentration de NiCl ₂	0,1 M	0,01 M
Concentration de H ₂ O ₂	20 mM	20 mM
Temps de déposition	10 min	10 min
Température	70 °C	70 °C

III.3.1 Etude par chronoampérométrie

La figure III.27 montre une courbe typique $i(t)$ d'électrodéposition en mode chronoampérométrique de Ni(OH)₂ enregistrée pendant 10 min. Les premiers nucléi de Ni(OH)₂ se forment à la surface de l'ITO engendrant une augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte ; le passage du courant est donc facilité à cette interface (le courant cathodique mesuré augmente en valeur absolue), Puis se stabiliser à une valeur stationnaire. Le film obtenu après 10 min de dépôt, est transparent.

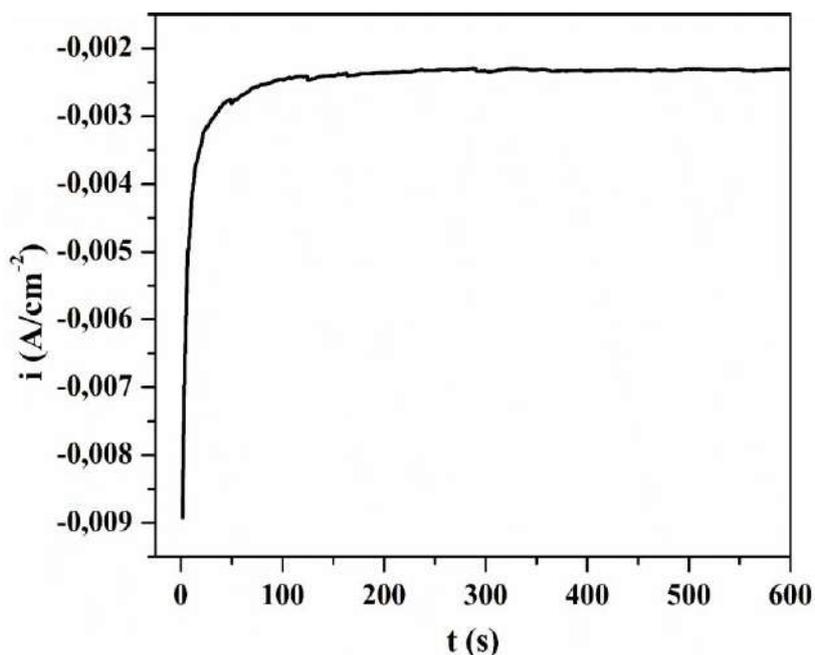


Figure III.27: Courants transitoires lors de l'électrodéposition par chronoampérométrie du Ni(OH)_2 sur ITO

III.3.2 Propriétés électrochromic

La figure III.28 montre la VC enregistrée pour les échantillons de Ni(OH)_2 préparé en deux mode (CA/CP) dans la fenêtre de potentiel $-0,8$ à $0,8$ V/ECS à la vitesse de balayage de 10 mV/s. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'électrochromisme dans les couches minces de Ni(OH)_2 est lié à un processus de transfert de charge entre Ni (II) et Ni (III). Lors du balayage cathodique, la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} conduit à la décoloration du film (pic cathodique à $0,56$ V). En balayage anodique inverse, l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} provoque une coloration du film (pic anodique à $0,76$ V). La courbe VC pour $\text{Ni(OH)}_2(\text{CA})$ montre une valeur inférieure du pic de la réduction par rapport au $\text{Ni(OH)}_2(\text{CP})$, indique une meilleure charge pour la couche $\text{Ni(OH)}_2(\text{CP})$. Cela pourrait être associé à un meilleur espacement des nanofeuillets et à une moindre compacité de la structure qui facilite les ions. G, Ali et al. [50] ont étudié Les propriétés structurales et électrochimiques de l'oxyde de manganèse (MnO_2) électrodéposé par des conditions potentiostatiques et galvanostatiques dans une étude comparative entre les deux modes, ils ont trouvé que MnO_2 déposé par condition galvanostatique montre une taille de cristallite plus petite, une structure en couches moins compacte, une surface plus élevée et une bande interdite plus large, par rapport au dépôt potentiostatique et au dépôt galvanostatique, est une approche plus appropriée pour produire du MnO_2 pour le supercondensateur.

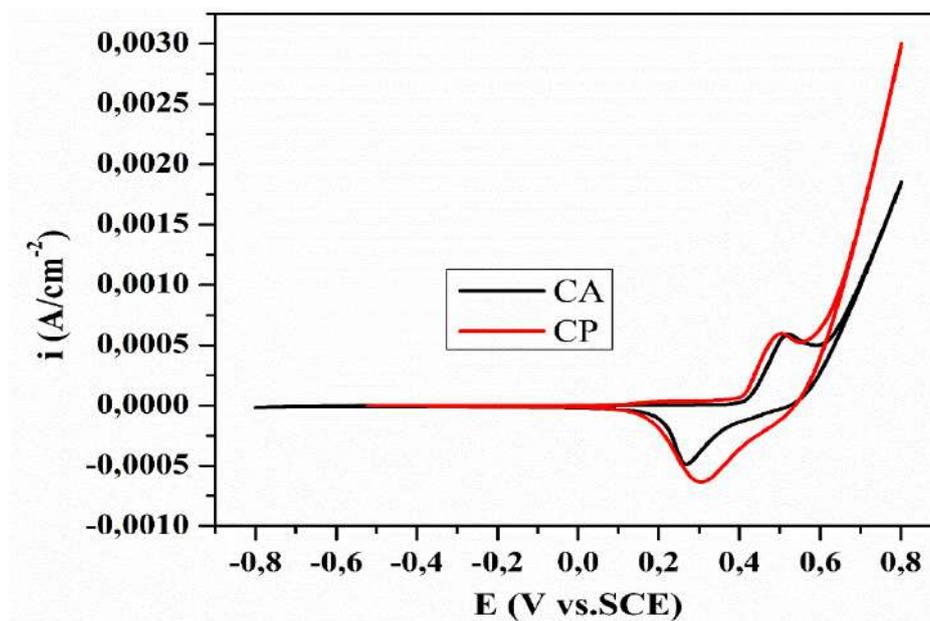


Figure III.28 : VC enregistré pour les échantillons de Ni(OH)₂ préparé en mode chronoampérométrique et chronopotentiométrique dans une solution KOH (0.1 M) avec vitesse de balayage 10 mV/s.

La transmission optique (de 300 à 800 nm) des films d'Ni(OH)₂ électrodéposé par chronoampérométrique et chronopotentiométrique à l'état tel que déposé, coloré et blanchi est illustrée à la figure.III.29. La transmission de l'état initial et blanchi pour les deux films est presque la même et présente une excellente transparence dans le domaine de visible, pour l'état coloré, il est clair que le film déposé à courant constant absorbe mieux la lumière que le film déposé à tension constante et la valeur de transmittance pour le film électrodéposé par potentiométrie atteint 25% dans la gamme 300 à 525 nm, contrairement à l'ampérométrie où il a atteint jusqu'à 3 %. Ceci est principalement dû à la densité de la substance active dans le film.

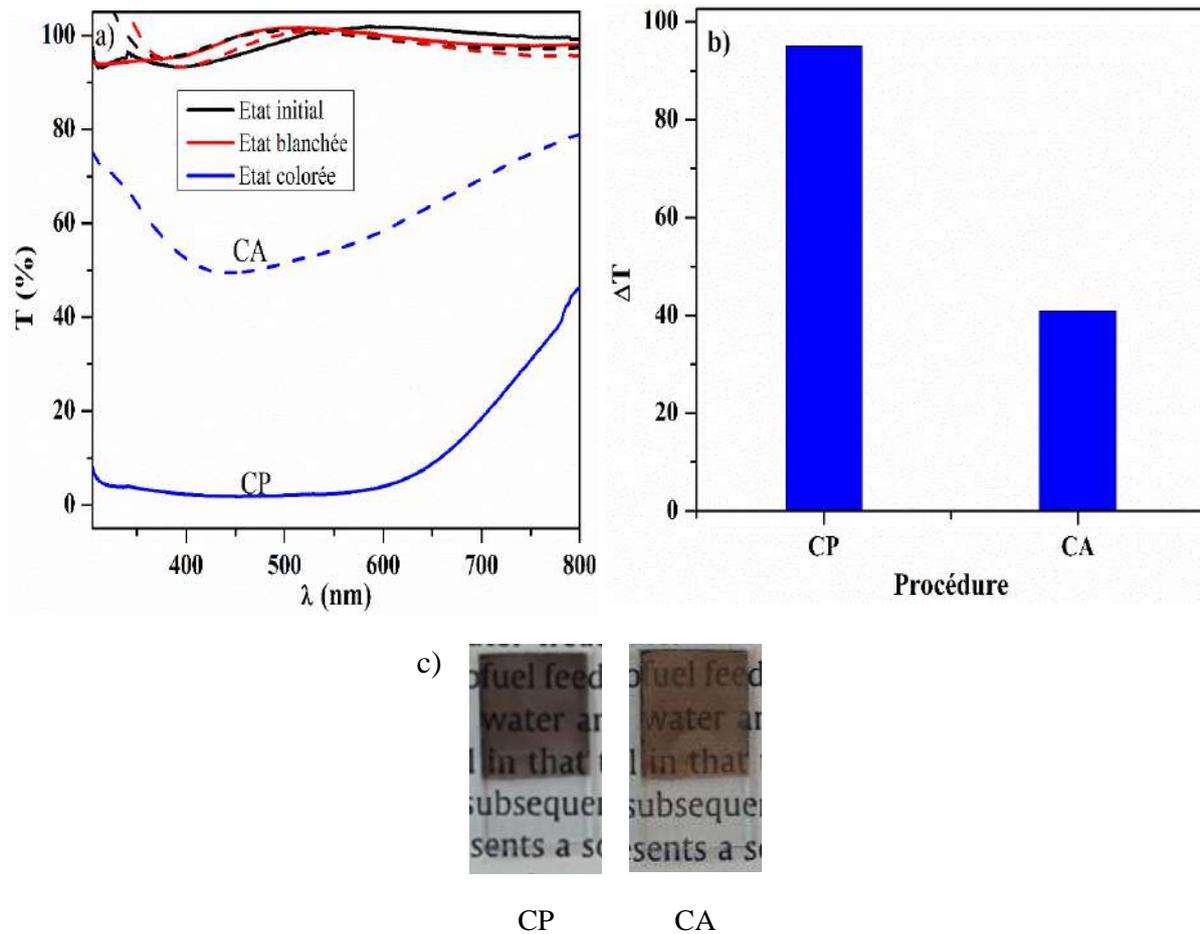


Figure III.29 : a) La transmission optique (de 300 à 800 nm) des films d' Ni(OH)_2 électrodéposé par chronoampérométrie et chronopotentiométrie à l'état tel que déposé, coloré et décoloré, b) Le contraste optique (ΔT) de différents films de Ni(OH)_2 à 550 nm, c) Photographies des échantillons dans l'état coloré.

Les valeurs de densité optique des couches d' Ni(OH)_2 obtenues par différentes mode d'électrodéposition sont présentés à la figure III.29(b). Nous remarquons que la valeur de ΔT du filmé déposé en mode chronopotentiométrique est plus grand que celles obtenues avec le mode chronoampérométrie et on observe également la même remarque pour la valeur de ΔOD .

Tableau III-5: Comparaison les propriétés EC entre les deux modes opératoire

Procédure	T_c (%)	T_b (%)	ΔT (%)	ΔOD	EC ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
Chronoampérométrie	57	98	41	0,23	3,19
Chronopotentiométrique	3	98	95	1,51	21

Les valeurs de l'efficacité de coloration sont présentées dans le tableau III.5. L'efficacité de coloration pour les films obtenus par dépôt galvanostatique est de $21 \text{ cm}^2/\text{C}$ alors qu'elle est de $3,19 \text{ cm}^2/\text{C}$ pour les films obtenus par dépôt potentiostatique. Dans l'ensemble, les couches déposés par un mode galvanostatique ont une efficacité supérieure à ceux issus d'un mode potentiostatique.

III.4 Références

- [1] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, Optical , structural , and photoelectrochemical properties of nanostructured In-doped ZnO via electrodeposition method, *J. Solid State Electrochem.* (2016) 2135–2142. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3190-y>.
- [2] R. Oesten, P. Wilde, R.A. Huggins, The mechanism of electrodeposition layers and operation of Ni (OH), *Solid State Ionics.* 88 (1996) 841–847.
- [3] J.H. Shendkar, V. V. Jadhav, P. V. Shinde, R.S. Mane, C. O’Dwyer, Hybrid composite polyaniline-nickel hydroxide electrode materials for supercapacitor applications, *Heliyon.* 4 (2018) e00801. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00801>.
- [4] Zhao, Zhou, Li, Effects of Deposition Potential and Anneal Temperature on the Hexagonal Nanoporous Nickel Hydroxide Films, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3882–3891. <https://doi.org/10.1021/cm062720w>.
- [5] E. Azaceta, S. Chavhan, P. Rossi, M. Paderi, S. Fantini, M. Ungureanu, O. Miguel, H.-J. Grande, R. Tena-Zaera, NiO cathodic electrochemical deposition from an aprotic ionic liquid: Building metal oxide n–p heterojunctions, *Electrochim. Acta.* 71 (2012) 39–43.
- [6] I. Zhitomirsky, A. Petric, Electrolytic deposition of zirconia and zirconia organoceramic composites, *Mater. Lett.* 46 (2000) 1–6.
- [7] X. Pang, I. Zhitomirsky, M. Niewczas, Cathodic electrolytic deposition of zirconia films, *Surf. Coatings Technol.* 195 (2005) 138–146.
- [8] A.C. Sonavane, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, H.P. Deshmukh, R.S. Patil, P.S. Patil, Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 667–673.
- [9] J. Wang, X. Huo, M. Guo, M. Zhang, A review of NiO-based electrochromic-energy storage bifunctional material and integrated device, *J. Energy Storage.* 47 (2022) 103597. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103597>.
- [10] M.M. Uplane, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, P.S. Shinde, A.C. Sonavane, P.S. Patil, Structural, optical and electrochromic properties of nickel oxide thin films grown from electrodeposited nickel sulphide, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9365–9371. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.069>.

- [11] H. Huang, J. Tian, W.K. Zhang, Y.P. Gan, X.Y. Tao, X.H. Xia, J.P. Tu, Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO₃ complementary electrochromic window, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4281–4286. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.078>.
- [12] D.L. Sun, B.W. Zhao, J.B. Liu, H. Wang, H. Yan, Application of nickel oxide nanoparticles in electrochromic materials, *Ionics (Kiel)*. 23 (2017) 1509–1515. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1974-4>.
- [13] L. Zhao, G. Su, W. Liu, L. Cao, J. Wang, Z. Dong, M. Song, Optical and electrochemical properties of Cu-doped NiO films prepared by electrochemical deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3974–3979. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.160>.
- [14] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 628–633. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.009>.
- [15] T. Maruyama, S. Arai, The electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by chemical vapor deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 30 (1993) 257–262.
- [16] S.A. Mahmoud, S.A. Aly, M. Abdel-Rahman, K. Abdel-Hady, Electrochromic characterisation of electrochemically deposited nickel oxide films, *Phys. B Condens. Matter.* 293 (2000) 125–131.
- [17] M. Ristova, J. Velevska, M. Ristov, Chemical bath deposition and electrochromic properties of NiO_x films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 71 (2002) 219–230.
- [18] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, J.B. Leriche, Pulsed laser-deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 490–495.
- [19] J. Arakaki, R. Reyes, M. Horn, W. Estrada, Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 37 (1995) 33–41.
- [20] J.-Y. Park, K.-S. Ahn, Y.-C. Nah, H.-S. Shim, Y.-E. Sung, Electrochemical and electrochromic properties of Ni oxide thin films prepared by a sol–gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 31 (2004) 323–328.
- [21] J. Nagai, Characterization of evaporated nickel oxide and its application to

- electrochromic glazing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 31 (1993) 291–299.
- [22] M.-S. Wu, C.-H. Yang, Electrochromic properties of intercrossing nickel oxide nanoflakes synthesized by electrochemically anodic deposition, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 33109.
- [23] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Karar, F.I. Ezema, H. Haffar, Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured In-doped ZnO via electrodeposition method, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2135–2142.
- [24] G.C. Technology, G. Ave, F. Additives, G. Ave, E. Manufacturing, F. Citizens, P. Chemistry, EFFECT OF DEPOSITION TIME ON PROPERTIES OF ELECTROCHROMIC NICKEL HYDROXIDE FILMS PREPARED BY CATHODIC TEMPLATE SYNTHESIS, 13 (2018) 3076–3086.
- [25] A.I. Inamdar, Y. Kim, S.M. Pawar, J.H. Kim, H. Im, H. Kim, Chemically grown , porous , nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2393–2397. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.052>.
- [26] M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, Electrosynthesis of highly porous NiO nanostructure through pulse cathodic electrochemical deposition: heat-treatment (PCED-HT) method with excellent supercapacitive performance, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 8144–8154. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6521-6>.
- [27] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, Y.B. Chen, J.L. Yang, S.Y. Guo, Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template-assisted electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1208–1212. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.097>.
- [28] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025–1102.
- [29] C. Jiang, B. Zhan, C. Li, W. Huang, X. Dong, Synthesis of three-dimensional self-standing graphene/Ni(OH)₂ composites for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 18080–18085. <https://doi.org/10.1039/c4ra00916a>.
- [30] L.A. Hutton, M. Vidotti, A.N. Patel, M.E. Newton, P.R. Unwin, J. V. MacPherson, Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1649–1658. <https://doi.org/10.1021/jp109526b>.

- [31] R. Yuksel, S. Coskun, Y.E. Kalay, H.E. Unalan, Flexible, silver nanowire network nickel hydroxide core-shell electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*. 328 (2016) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.008>.
- [32] S. Park, Z. Khan, T.J. Shin, Y. Kim, H. Ko, Rechargeable Na / Ni batteries based on the Ni(OH)₂/NiOOH redox couple with high energy density and good cycling performance, (2019) 1564–1573. <https://doi.org/10.1039/c8ta10830g>.
- [33] Y. Bouznit, A. Henni, Characterization of Sb doped SnO₂ films prepared by spray technique and their application to photocurrent generation, *Mater. Chem. Phys.* 233 (2019) 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.072>.
- [34] R. Barir, B. Benhaoua, S. Benhamida, A. Rahal, T. Sahraoui, R. Gheriani, Effect of Precursor Concentration on Structural Optical and Electrical Properties of NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis, *J. Nanomater.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/5204639>.
- [35] L.-P. Zhu, G.-H. Liao, Y. Yang, H.-M. Xiao, J.-F. Wang, S.-Y. Fu, Self-Assembled 3D Flower-Like Hierarchical β -Ni(OH)₂ Hollow Architectures and their In Situ Thermal Conversion to NiO, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 550–557. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9279-9>.
- [36] S.B. Kulkarni, V.S. Jamadade, D.S. Dhawale, C.D. Lokhande, Synthesis and characterization of β -Ni(OH)₂ up grown nanoflakes by SILAR method, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8390–8394. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.095>.
- [37] T. Gao, B.P. Jelle, Paraotwayite-type α -Ni(OH)₂ Nanowires: Structural, Optical, and Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 17294–17302. <https://doi.org/10.1021/jp405149d>.
- [38] Y. Bouznit, A. Henni, Enhanced photoelectrochemical performance of Al-doped ZnO thin films prepared by co-spray technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 118 (2020) 105208.
- [39] M. Jlassi, I. Sta, M. Hajji, B. Ben Haoua, H. Ezzaouia, Effect of annealing atmosphere on the electrical properties of nickel oxide/zinc oxide p-n junction grown by sol-gel technique, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.008>.
- [40] A. Herbadji, I.Y. Bouderbala, L. Mentar, A. Azizi, Effect of Copper Sulfate

- Concentration on the Electrochemical Nucleation Process, Growth and Properties of n-Type Cu₂O Thin Films, *Russ. J. Electrochem.* 55 (2019) 1336–1349. <https://doi.org/10.1134/S1023193519120073>.
- [41] S. Koussi-Daoud, O. Majerus, D. Schaming, T. Pauporté, Electrodeposition of NiO Films and Inverse Opal Organized Layers from Polar Aprotic Solvent-Based Electrolyte, *Electrochim. Acta.* 219 (2016) 638–646. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.074>.
- [42] A. Barani, M. Aghazadeh, M.R. Ganjali, B. Sabour, A.A.M. Barmi, S. Dalvand, Nanostructured nickel oxide ultrafine nanoparticles: Synthesis, characterization, and supercapacitive behavior, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 23 (2014) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.027>.
- [43] I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, J.-M. Tarascon, Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: A self-discharge and dissolution phenomenon, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 3737–3745. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.020>.
- [44] B.-R. Koo, H.-J. Ahn, Fast-switching electrochromic properties of mesoporous WO₃ films with oxygen vacancy defects, *Nanoscale.* 9 (2017) 17788–17793.
- [45] M.P. Browne, H. Nolan, N.C. Berner, G.S. Duesberg, P.E. Colavita, M.E.G. Lyons, Electrochromic nickel oxide films for smart window applications, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 6636–6647. <https://doi.org/10.20964/2016.08.38>.
- [46] G.F. Cai, J.P. Tu, C.D. Gu, J.H. Zhang, J. Chen, D. Zhou, S.J. Shi, X.L. Wang, One-step fabrication of nanostructured NiO films from deep eutectic solvent with enhanced electrochromic performance, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 4286–4292. <https://doi.org/10.1039/c3ta01055d>.
- [47] Y.E. Firat, Influence of current density on Al:NiO thin films via electrochemical deposition: Semiconducting and electrochromic properties, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 109 (2020) 104958. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.104958>.
- [48] K.H. Kim, S.J. Jeong, B.R. Koo, H.J. Ahn, Surface amending effect of N-doped carbon-embedded NiO films for multirole electrochromic energy-storage devices, *Appl. Surf. Sci.* 537 (2021) 147902. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147902>.
- [49] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and

technological applications, Springer Science & Business Media, 2013.

- [50] G.A.M. Ali, M.M. Yusoff, Y.H. Ng, H.N. Lim, C.K. Feng, Potentiostatic and Galvanostatic Electrodeposition of Manganese Oxide for Supercapacitor Application: A Comparison Study, *Curr. Appl. Phys.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.06.022>.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces d'hydroxyde de nickel sur support transparent (ITO) pour des applications électrochromiques.

Afin de déterminer les différents paramètres opératoires optimal et les réactions qui ont lieu lors de l'électrodéposition des couches de Ni(OH)_2 , nous avons tout d'abord étudié le comportement électrochimique de notre substrat (ITO) par la voltammétrie cyclique.

Des couches minces de Ni(OH)_2 ont été obtenues par électrodéposition en mode galvanostatique à partir d'une solution de chlorure en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme précurseur des ions OH^- . L'effet du temps d'électrodéposition, la concentration de H_2O_2 et le mode opératoire d'électrodéposition sur les propriétés morphologiques, structurales et optiques a été étudié.

Quelles que soient les conditions de dépôt, les résultats obtenus à partir de l'examen des diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à des films minces d'hydroxyde de nickel ont démontré ces couches minces sont amorphes.

Selon l'analyse XPS, il est évident que lors du processus de dépôt électrochimique utilisé dans cette étude, la réaction favorise majoritairement la formation de Ni(OH)_2 sur l'électrode. Ceci est étayé par l'absence d'un pic à faible énergie de liaison représentant le nickel métallique (Ni) dans le spectre.

Les images de micrographie électronique à balayage ont révélé la formation de nanoflakes de Ni(OH)_2 réguliers interconnectés sous différentes concentrations de H_2O_2 . Un changement de couleur réversible et rapide entre le noir et le transparent a été observé, indiquant l'intercalation/désintercalation des ions OH^- dans la couche active du Ni(OH)_2 .

En étudiant l'impact du temps de dépôt, il a été constaté que des périodes de dépôt plus longues conduisent à la formation de films plus épais. Ceci, à son tour, affecte l'étendue de l'absorption maximale. Les propriétés optiques les plus favorables, en termes de transmission (>85%), ont été observées pour les échantillons déposés pendant 15 et 30 minutes. La comparaison des voltammogrammes cycliques révèle qu'avec l'augmentation du temps de dépôt, le courant

Conclusion générale

d'oxydation et le pic de réduction augmentent. Cela s'explique par la plus grande quantité de matière active d' Ni(OH)_2 à un temps de dépôt plus long. On a remarqué également que le contraste optique (ΔT) diminue avec l'augmentation du temps de dépôt, par contre on a une augmentation dans les valeurs de densité optique (ΔOD) et l'efficacité de coloration avec le temps.

Les performances électrochromiques des films s'avèrent être significativement affectées par la concentration en H_2O_2 qui a constaté que l'intensité du pic de réduction diminue avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 . Avec l'augmentation de la quantité de H_2O_2 dans l'électrolyte, le contraste optique, le changement de densité optique et l'efficacité de coloration $CE(\eta)$ augmentent.

Dans une étude comparative entre le mode d'électrodéposition galvanostatique et potentiostatique, nous avons trouvé que les couches d' Ni(OH)_2 obtenues par un courant constant montre une bonne absorbance dans le domaine visible à l'état coloré et des propriétés électrochromiques plus mieux par rapport les couches déposées par un potentiel constant, cela signifie que le dépôt galvanostatique est une approche plus appropriée pour produire des couches minces électrochromiques d' Ni(OH)_2 dans un électrolyte contient de NiCl_2 et H_2O_2 comme précurseur de Ni^+ et OH^- respectivement.

Des mesures photoélectrochimiques réalisées sous lumière UV démontrent sans ambiguïté la capacité des nano-flocons de Ni(OH)_2 à produire un photocourant. De plus, les films minces présentent une conductivité de type n. Par conséquent, la production à faible coût de couches minces de Ni(OH)_2 , qui présentent des performances électrochromiques exceptionnelles, souligne leur énorme potentiel d'application dans les fenêtres intelligentes..

Résumé

Ce travail décrit la synthèse électrochimique des couches minces de Ni(OH)₂ sur l'oxyde d'indium-étain (ITO), substrats pour dispositif électrochromique. L'effet de la concentration d'H₂O₂, l'effet de temps, ainsi que l'effet du potentiel et de courant appliqué sur le dépôt électrochimique ont été étudiés. Les couches minces ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie photoélectronique des rayons X, spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage et spectroscopie photocourant électrochimique. Le MEB a révélé la formation de nanoflakes de Ni(OH)₂ alignés verticalement se développant uniformément sur le substrat ITO. le photocourant généré montre une conductivité de type n pour le film mince Ni(OH)₂. Le XPS a été utilisé pour confirmer les compositions des nanoflakes Ni(OH)₂. Le spectre XPS prouve que presque seuls les éléments N et O sont présents dans Ni(OH)₂. Les propriétés optiques des films de Ni(OH)₂ ont été vérifiées par des analyses de transmission, l'énergie de la bande interdite (E_g) de Ni(OH)₂ change entre 3,22 et 3,47 eV avec une transparence élevée d'environ 85 %. Le film de Ni(OH)₂ présente une performance électrochromique notable avec un bon changement de couleur réversible rapidement de l'état transparent à l'état noir. De plus, on constate que le film d'Ni(OH)₂ électrodéposé à 60 mM d'H₂O₂ pendant 90 min en utilisant le mode galvanostatique à -0,1 mA cm⁻² présente un contraste optique élevé (65,07%) et une valeur maximale d'efficacité de coloration CE(η) atteint 46,52 cm²/C. Cette étude présente un moyen peu coûteux et pratique de développer un hydroxyde métallique à haute performance pour les dispositifs électrochromiques.

Mots-clés :

Hydroxyde de nickel(II), Électrochromique, Couche mince, Propriété électrochimique

Summary

This work describes the electrochemical synthesis of thin layers of Ni(OH)₂ on indium-tin oxide (ITO), substrates for electrochromic devices. The effect of the H₂O₂ concentration, the time effect, as well as the effect of applied potential and current on the electrochemical deposition were studied. The thin films were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy and electrochemical photocurrent spectroscopy. SEM revealed the formation of vertically aligned Ni(OH)₂ nanoflakes growing uniformly on the ITO substrate. The generated photocurrent shows n-type conductivity for the Ni(OH)₂ thin film. XPS was used to confirm the compositions of the Ni(OH)₂ nanoflakes. The XPS spectrum proves that almost only N and O elements are present in Ni(OH)₂. The optical properties of Ni(OH)₂ films have been verified by transmission analyses, the bandgap energy (E_g) of Ni(OH)₂ changes between 3.22 and 3.47 eV with high transparency of about 85%. The Ni(OH)₂ film exhibits notable electrochromic performance with a rapid reversible color change from clear to black. Moreover, it is found that the Ni(OH)₂ film electrodeposited at 60 mM H₂O₂ for 90 min using the galvanostatic mode at -0.1 mA cm^{-2} exhibits high optical contrast (65.07%) and a maximum value of staining efficiency CE(η) reaches 46.52 cm²/C. This study presents an inexpensive and practical way to develop a high-performance metal hydroxide for electrochromic devices.

Key words:

Nickel(II) hydroxide, Electrochromic, Thin film, Electrochemical property

المخلص

يصف هذا العمل التركيب الكهروكيميائي لطبقات رقيقة لهيدروكسيد النيكل $Ni(OH)_2$ على أكسيد قصدير الإنديوم (ITO)، حامل مستخدم في الأجهزة المتلونة كهربائياً. حيث تمت دراسة تأثير كل من تركيز الماء الأكسجيني (H_2O_2)، تأثير الوقت، وتأثير الجهد والتيار المطبق على الترسيب الكهروكيميائي. تمت دراسة خصائص الأغشية الرقيقة باستعمال مختلف وسائل التحليل الفيزيوكيميائية كالأشعة السينية (DRX)، والتحليل الطيفي للأشعة السينية (XPS)، والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-visible)، والفحص المجهر الإلكتروني، والتحليل الطيفي الكهروكيميائي للتيار الضوئي. كشفت الفحص المجهر الإلكتروني عن تشكيل رقائق نانوية للـ $Ni(OH)_2$ رأسياً والتي تنمو بشكل موحد على الإلكتروود ITO. يظهر التيار الضوئي المتولد ناقلية من النوع n للفيلم الرقيق $Ni(OH)_2$. تم استخدام XPS لتأكيد تركيبات رقائق $Ni(OH)_2$ النانوية. يثبت طيف XPS أن عناصر N و O فقط هي المتواجدة في الـ $Ni(OH)_2$. تم التحقق من الخصائص البصرية لأفلام $Ni(OH)_2$ من خلال تحليلات نفاذية الضوء، تتغير طاقة فجوة النطاق للـ $Ni(OH)_2$ بين 3.22 و 3.47 فولت مع شفافية عالية حوالي 85%. يُظهر فيلم $Ni(OH)_2$ أداءً كهربياً ملحوظاً مع تغيير لون جيد وسريع الانعكاس من الشفاف إلى الأسود. علاوة على ذلك، وجد أن طبقة $Ni(OH)_2$ التي تم ترسيبها كهربائياً باستخدام 60 ملي مولار كتركيز للماء الأكسجيني (H_2O_2) لمدة 90 دقيقة باستخدام الوضع الجلفاني عند -0.1 مللي أمبير/سم² يُظهر تبايناً بصرياً عالياً (65.07%) وقيمة قصوى لكفاءة التلوين (η) يصل إلى 46.52 سم²/الكولون. تقدم هذه الدراسة طريقة غير مكلفة وعملية لتطوير هيدروكسيد معدني عالي الأداء للأجهزة المتلونة كهربائياً.

الكلمات الرئيسية:

هيدروكسيد النيكل، متلون كهربائياً، الأغشية الرقيقة، الخاصية الكهروكيميائية.