

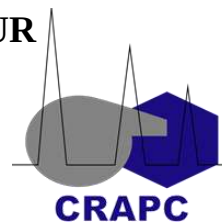
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie des Procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par :

Bensalem Rayane et Djerou Hadjer

Thème

**Fabrication d'un capteur électrochimique à base d'hydroxyde de nickel
pour la détection de nitrate dans l'eau**

Soutenu publiquement le : 05/06/2024

Devant le jury composé de :

Dr. Bacha Oussama	MCA	UKM –Oaargla	Rapporteur
Dr. Baka Ouidad	MCA	UKM –Oaargla	Co-Rapporteur
Dr. Tabchouche Ahmed	MCB	UKM –Oaargla	Examineur
Dr. Belkhalfa Hakim	MRA	CRAPC- Ouargla	Examineur

Année universitaire : 2023 /2024

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie aux Plateaux Techniques en Analyses Physico-chimiques "PTAPCs" à l'université de Kasdi Merbah- Ouargla sous la direction du docteur **BACHA OUSSAMA** et du docteur **BAKA OUIDAD** maitres de conférences classe « A » de l'université de Kasdi Merbah- Ouargla.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer nos profondes gratitude envers le docteur **BACHA OUSSAMA** et le docteur **BAKA OUIDAD**, sans l'aide et l'encadrement desquels ce travail n'aurait pu être aussi riche et complet. Nous les remercions sincèrement pour l'exceptionnelle qualité de leur encadrement, pour leur patience et leur rigueur qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire. Leur guidance et leurs précieux conseils ont été des atouts indispensables tout au long de la préparation de ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur le docteur **BELKHALFA HAKIM**, directeur de Plateaux Techniques en Analyses Physico-chimiques "PTAPCs" à l'université de Kasdi Merbah- Ouargla, pour nous avoir accueillis au sein du laboratoire d'électrochimie du PTAPCs, nous permettant ainsi de mener à bien ce projet de recherche dans des conditions favorables.

Mes très sincères remerciements aux membres de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail. Merci à Monsieur le docteur **BELKHALFA HAKIM**, Maître de recherche classe «A » au Plateaux Techniques en Analyses Physico-chimiques "PTAPCs" à l'université de Kasdi Merbah- Ouargla et à Monsieur le docteur **TABCHOUCHE AHMED** maître de conférence classe « B » de l'université de Kasdi Merbah- Ouargla d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous n'osons pas oublier de remercier tous les personnes de la faculté de l'université KasdiMerbah Ouargla.Egalement, nous tenons à remercier sincèrement tous ceux qui ont contribué directement et indirectement au succès de cette recherche. Nos remerciements vont également à tous ceux qui nous ont aidé soit de près soit de loin.

Merci à vous tous...

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À

Mon cher père, qui a toujours été ma source de force et d'inspiration ; c'est grâce à lui que j'ai pu accomplir ce grand exploit.

À

L'esprit de ma mère bien-aimée, qui m'a quitté avec son corps, mais dont les souvenirs et les prières remplissent toujours ma vie que Dieu ait pitié d'elle et fasse de sa tombe un jardin paradisiaque.

A

Ma deuxième maman, qui m'a élevée avec amour, soin et attention. Merci pour tout ce que tu as fait pour moi, et je demande à Dieu de bénir ta vie et de te donner la meilleure récompense pour moi.

À

Mes chers frères et sœurs (Ilyase, Arwa, Aridj, Ranim, Islam et Wihadj), qui m'ont toujours soutenue à toutes les étapes de ma vie. Je vous remercie du fond du cœur pour votre amour et votre soutien.

À

mes chers amis (Hadjer et Oumaima), qui m'ont toujours accompagné dans mon parcours universitaire. Je vous remercie pour tous ces beaux moments et votre soutien permanent.

.....Rayane.....

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

*Ma force après Dieu, mon premier soutien dans la vie, ma mère, je te dédie cette réalisation,
sans tes sacrifices elle n'aurait pas existé.*

À

*Mon père, qui m'a soutenu de tout son cœur et de toute son âme et qui m'a donné sans
compter.*

À

Mes sœurs Ferial et Chahed, ma source de fierté et d'honneur.

À

*Mes amis Anfal , Rabab, Rayane ,et Oumaima à qui je présente cette dédicace comme
l'expression de ma gratitude pour leur présence dans ma vie.*

À

Toute ma famille, chacun par son nom.

À

*L'esprit de notre chère voisine, Tante Saïda, qui nous a toujours gardés dans ses prières, que
Dieu ait pitié d'elle.*

.....Hadjer.....

Liste des Figures

CHAPITRE I		
Figure I.1	Illustration de l'échelle nanométrique	4
Figure I.2	Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques	5
Figure I.3	Schéma de l'utilisation d'hydroxydes simples ou doubles lamellaire fonctionnalisés pour la réduction électro-catalytique du CO ₂	7
Figure I.4	Poudre d'hydroxyde de Nickel Ni(OH) ₂	8
Figure I.5	Schéma de Bode des différentes transformations redox de Ni(OH) ₂ /NiOOH dans un électrolyte alcalin	8
Figure I.6	Structure cristalline de β-Ni(OH) ₂ , (a) projection de la cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques décrites des atomes de nickel (gris), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (rose)	9
Figure I.7	Structure cristalline de α-Ni(OH) ₂ .H ₂ O, ions hydroxyde de nickel (gris) (rouge) molécules d'eau (bleu) (a) projection de la cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques	10
Figure I.8	Illustration schématique de la synthèse de Ni(OH) ₂	11
Figure I.9	Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu	13
Figure I.10	Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition	14
Figure I.11	Mécanisme de la formation de Ni(OH) ₂ par électrodéposition	16
Figure I.12	Mécanismes de coloration et de dégradation de l'oxyde de nickel (effet électrochromique)	18
Figure I.13	Schéma illustre l'utilisation du Ni(OH) ₂ dans le stockage d'énergie	19
Figure I.14	Schéma de l'utilisation des matériaux nanocomposites dans le domaine de la catalyse	20
Figure I.15	Schéma présente l'application de l'hydroxyde de Nickel dans les réactions d'évolution de l'oxygène et de l'hydrogène	21
CHAPITRE II		
Figure II. 1	Dispositif expérimental et cellule électrochimique à trois électrodes	27
Figure II. 2	Photographie des électrodes utilisées au cours de ce travail, (a) électrode de travail ; (b) électrode de référence ; (c) électrode auxiliaire	29
Figure II. 3	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique	30
Figure II. 4	Schéma théorique de la courbe courant-temps	31
Figure II. 5	Représentation de principe de la diffraction des rayons X	32
Figure II. 6	Microscope électronique à balayage (MEB)	33
Figure II. 7	Schéma illustrant le principe de la spectroscopie UV-Visible	34
CHAPITRE III		
Figure III.1	Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un électrolytesupport contenant 0.1M NaNO ₃	39

Figure III.2	a) Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.1 M de NaNO_3 et 0.01 de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, b) Mécanismes de l'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir d'un bain nitrate	40
Figure III.3	a) Courbe chronocolométrique typique et b) Chronampérogramme obtenus durant l'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à potentiel -0.8 sur ITO, $T = 70^\circ\text{C}$	42
Figure III.4	Diffractogramme de diffraction des rayons X de couches minces de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposées sur un substrat ITO à un potentiel de -0.8V	43
Figure III.5	a) Image MEB de couche mince de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposées sur ITO à partir d'un bain nitrate. Le potentiel de déposition et la température sont fixés à -0.8 V/ECS et 70°C , respectivement. b) L'agrandissement de l'image (a)	44
Figure III.6	a) Spectres de la transmission optique des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$; b) Variation de $(\alpha h\nu)^2$ obtenue pour des dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposés en fonction de $(h\nu)$	45
Figure III.7	Voltampérogrammes de la réduction des nitrates sur les dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans KNO_3 0.1M, $T = 25^\circ\text{C}$	47
Figure III.8	Effet de la vitesse de balayage d'une solution de 1 M KNO_3 d'une électrode de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{ITO}$	48
Figure III.9	Tracé de l'intensité du courant en fonction de la racine carrée $V^{1/2}(\text{mv/s})^{1/2}$ de la vitesse de balayage de (5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25) mV/s	50
Figure III.10	Voltammogramme de l'intensité en fonction du temps de l'électrode $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{ITO}$ dans l'eau distillée par l'ajout de différentes concentrations de solution de KNO_3	51
Figure III.11	voltammogramme illustrant la stabilité du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en présence de nitrate à un potentiel de -800mv dans la solution 1M KNO_3	52

Liste des tableaux

CHAPITRE II		
Tableau II.1	Différentes propriétés des substrats ITO	28
Tableau II.2	Conditions d'élaboration des nanostructures de Ni(OH)_2	29

Liste des abréviations

A	Paramètre dépendant de la nature du matériau
Ag	Aargent
Agcl	Chlorure d'argent
C	Concentration
CO	Cobalt
CO ₂	Dioxyde de carbone
CUO	Oxyde de cuivre
D	Coefficient de diffusion
DRX	Diffraction des Rayons X
d _{hk}	Distance entre deux plans réticulaires cristallin
E _A	Electrode auxiliaire
E _R	Electrode de référence
E _T	Electrode de travail
E _g	Correspond au gap optique
ECS	Electrode au calomel saturé
EDS	Spectromètre de rayons X
E _{pa}	Potentiel de pic anodique
E _{pc}	Potentiel de pic cathodique
F	Constante de Faraday
Fe	Fer
FT-IR	Spectroscopie infrarouge
H ₂ O	Eau
hν	Energie du photon
i	Densité du courant appliquée
I _{pa}	Courant de pic anodique
I _{pc}	Courant de pic cathodique
ITO	Oxyde d'indium-étain
Kcl	Chlorure de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mg(OH) ₂	Hydroxyde de magnésium
Mn	Manganèse
n	Nombre d'électrons échange
NaOH	Hydroxyde de sodium
Nicl	Chlorure de nickel(II)
Ni(OH) ₂	Hydroxyde de nickel(II)
NiOOH	Nickel oxyhydroxide
Ni(NO ₃).6H ₂ O	Nitrate de Nickel hexa-hydraté
OH ⁻	Hydroxyde
PVD	Physique en phase vapeur
REO	Réaction d'évolution de l'oxygène
t	Temps
TiO ₂	Dioxyde de titane
UV-Vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
ZNO	Oxyde de zinc
θ	Angle de diffraction des rayons
λ	Longueur d'onde des rayons X

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Liste des figures.....	VIII
Liste des tableaux.....	V
Liste des abréviations.....	VIII
Introduction générale.....	1
Références	3
Chapitre I. Synthèse bibliographique	
I.1 Les nanostructures.....	4
I.2. Classification des nanostructures.....	5
I.2.1 Les nanostructures métalliques.....	5
I.2.2 Les nanostructures d'alliages.....	6
I.2.3 Les nanostructures d'oxydes métalliques.....	6
I.2.4 Les nanostructures des hydroxydes.....	6
I.2 Hydroxyde de Nickel Ni(OH) ₂	7
I.2.1 Propriétés chimiques.....	7
I.2.2 Propriétés structurales.....	8
I.2.3 Propriétés morphologiques.....	11
I.3 Elaboration des nanostructures de Ni(OH) ₂	11
I.3.1 Electrodeposition.....	11
I.4 Application des nanostructures de Ni(OH) ₂	17
I.4.1 Dispositif électro chromiques.....	17

I.4.2 Stockage de l'énergie.....	18
I.4.3 Electrocatalyse.....	19
Références.....	22
Chapitre II Dispositifs et méthodes expérimentales	
II.1 Dispositifs expérimentaux.....	27
II.1.1 Cellule électrochimique.....	27
II.1.2 Conditions d'élaboration des nanostructures de Ni(OH) ₂	29
II.2 Méthodes électrochimiques.....	30
II.2.1 Voltampérométrie cyclique.....	30
II.2.2 Chronoampérométrie.....	31
II.3 Méthodes de caractérisation.....	32
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	32
II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	33
II.3.3 Spectroscopie Uv-Visible.....	34
Référence.....	36
Chapitre III Résultats et discussion	
III.1 Etude électrochimique.....	38
III.1.1 Voltammétrie cyclique.....	38
III.1.1.1 Stabilité du substrat ITO.....	38
III.1.1.2 Mécanismes d'électrodéposition de Ni(OH) ₂	39
III.1.2 Chronocoulométrie/Chronoampérométrie.....	41
III.2 Caractérisations des nanostructures de Ni (OH) ₂	42
III.2.1 Analyse par DRX.....	42

III.2.2 Caractérisations morphologiques par MEB.....	43
III.2.3 Caractérisations optiques par UV-Vis.....	44
III.3 Performances de nanostructures de Ni(OH)₂ pour la détection des ions NO₃⁻	46
III. 3.1 Effet de la vitesse de balayage.....	48
III. 3. 2 Effet de la concentration de nitrate	50
III. 3. 3 Stabilité de Ni(OH)₂ en présence du nitrate.....	52
Références.....	53
Résumé.....	54

Introduction générale

Introduction générale

Il est indéniable que l'eau est une ressource vitale et pure, mais la croissance démographique et le développement industriel et agricole polluent les sources d'eau. La pollution par les nitrates est un problème environnemental majeur affectant les eaux de surface et les eaux souterraines à l'échelle mondiale [1]. Les nitrates, principalement issus des engrais agricoles, des rejets industriels et des eaux usées domestiques, peuvent perturber l'équilibre écologique et affectant la qualité de l'eau potable. Par conséquent, la détection précise et rapide des nitrates est essentielle pour la gestion de la qualité de l'eau et la protection de l'environnement. Pour cela, plusieurs méthodes sophistiquées sont employées telles que la chromatographie, la polarographie et la spectrophotométrie [1].

Cependant, ces techniques ne sont pas rentables et nécessitent des prétraitements compliqués qui prennent du temps et produits chimiques. D'autre part, la détection électrochimique a suscité un intérêt considérable en raison de sa sensibilité, de sa spécificité, de sa rapidité et de son faible coût [2]. Les capteurs électrochimiques, en particulier ceux utilisant des matériaux nanostructures, offrent des avantages distincts tels que la possibilité de miniaturisation, la fabrication en masse, et une intégration facile dans des systèmes portables pour une surveillance in situ [2].

Au sein de la gamme variée de nanomatériaux disponibles, les nanostructures d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) se distinguent comme un bon choix pour la détection du nitrate en raison de leurs uniques propriétés [3]. Ces nanostructures présentent diverses formes, notamment les formes α et β , qui nécessitent des méthodes spécifiques pour leur élaboration et caractérisation. Jusqu'à présent, plusieurs techniques ont été employées avec succès pour la synthèse de films de Ni(OH)_2 telles que la précipitation chimique, synthèse sol-gel, vieillissement chimique, processus hydrothermique et électrodéposition [4-6]. L'électrodéposition est une méthode de synthèse très répandue pour créer des couches minces de métal, d'oxyde ou d'hydroxyde métallique sur une surface conductrice/semi-conductrice [4]. Il offre un certain nombre d'avantages intéressants tels que la forme et l'épaisseur du film qui sont aisément réglables, la procédure de production est simple et peu coûteuse, et la réalisation de films minces sur de vastes surfaces est facile à accomplir [7]. Il y a eu beaucoup d'études sur l'électrodéposition du Ni(OH)_2 dans des milieux aqueux, aboutissant à la production d'oxyhydroxydes ou de couches d'hydroxydes de nickel [8]. La réaction principale lors de l'électrodéposition du Ni(OH)_2 est la création d'ions OH^- , que ce soit par la réduction

de l'eau, de l'oxygène moléculaire ou des ions nitrate à la surface de l'électrode pour former l'hydroxyde de nickel [9, 10].

L'objectif principal de ce travail est de préparer l'hydroxyde de nickel en vue de son utilisation dans des applications environnementales pour la détection électrochimique de nitrate dans l'eau.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre comprend une synthèse bibliographique qui présente des informations générales sur les espèces et les propriétés de l'hydroxyde de nickel, ainsi qu'une partie sur les applications des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Le deuxième chapitre présente les dispositifs expérimentaux, notamment la cellule électrochimique et les électrodes employées, ainsi que les paramètres d'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Il présente également les méthodes de caractérisation structurale, morphologique et optique telles que la diffraction X, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Uv-Visible, respectivement.

Dans le dernier chapitre de ce mémoire, les résultats de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposé sur ITO sont discutés. Egalement, le processus de détection des nitrates à l'aide des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est abordé.

Finalement, ce mémoire est terminé par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels obtenus.

References bibliographiques

- [1] Z. Mumtari, M. M. Rahman, H. M. Marwani, and M. A. Hasnat, "Electro-kinetics of conversion of NO_3^- into NO_2^- and sensing of nitrate ions via reduction reactions at copper immobilized platinum surface in the neutral medium," *Electrochimica Acta*, vol. 346, p. 135994, 2020.
- [2] N. Rajab, H. Ibrahim, R. Y. Hassan, and A. F. Youssef, "Selective determination of nitrite in water and food samples using zirconium oxide (ZrO_2)@ MWCNTs modified screen printed electrode," *RSC advances*, vol. 13, no. 31, pp. 21259-21270, 2023.
- [3] A. S. Adekunle *et al.*, "Nanoparticles Towards the Degradation of Nitrite (NO_2^-) and Nitric Oxide (NO)," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, no. 6, pp. 3008-3021, 2014.
- [4] T.-H. Tsai, H.-W. Chou, and Y.-F. Wu, "Removal of nickel from chemical plating waste solution through precipitation and production of micro-sized nickel hydroxide particles," *Separation and Purification Technology*, vol. 251, p. 117315, 2020.
- [5] S. Yousefi, D. Ghanbari, and N. M. Salavati, "Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures and flame retardant poly vinyl alcohol and cellulose acetate nanocomposites," 2016.
- [6] M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, and S. Dalvand, "Electrochemical preparation of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, pp. 1569-1584, 2014.
- [7] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, A. Azizi, and R. Nechache, "Effect of potential on the early stages of nucleation and properties of the electrochemically synthesized ZnO nanorods," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 31, pp. 380-385, 2015.
- [8] S. Koussi-Daoud, O. Majerus, D. Schaming, and T. Pauporté, "Electrodeposition of NiO films and inverse opal organized layers from polar aprotic solvent-based electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 219, pp. 638-646, 2016.
- [9] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, and R. Huggins, "The mechanism of electrodeposition and operation of Ni(OH)_2 layers," *Solid State Ionics*, vol. 86, pp. 841-847, 1996.
- [10] L. A. Hutton, M. Vidotti, A. N. Patel, M. E. Newton, P. R. Unwin, and J. V. Macpherson, "Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 5, pp. 1649-1658, 2011.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Dans ce premier chapitre, nous avons intéressé à une synthèse bibliographique portant sur les matériaux nanostructures tels que ; les métaux, les alliages, les oxydes métalliques et le plus important d'entre eux est l'hydroxyde de nickel. Nous avons également abordé ses diverses propriétés : structurelles, optiques, chimiques et morphologiques. Ce chapitre aborde également les procédés de fabrication ainsi que les domaines d'utilisation de l'hydroxyde de nickel.

I.1 Les nanostructures

Le terme " nano" vient du grec " Nanos", qui signifie nain [1]. Les nanostructures sont des matériaux dont la dimension principale de la microstructure est d'environ un nanomètre, ce qui signifie qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales (orientation du réseau cristallin, densité atomique, composition chimique) peuvent varier à l'échelle nanométrique.

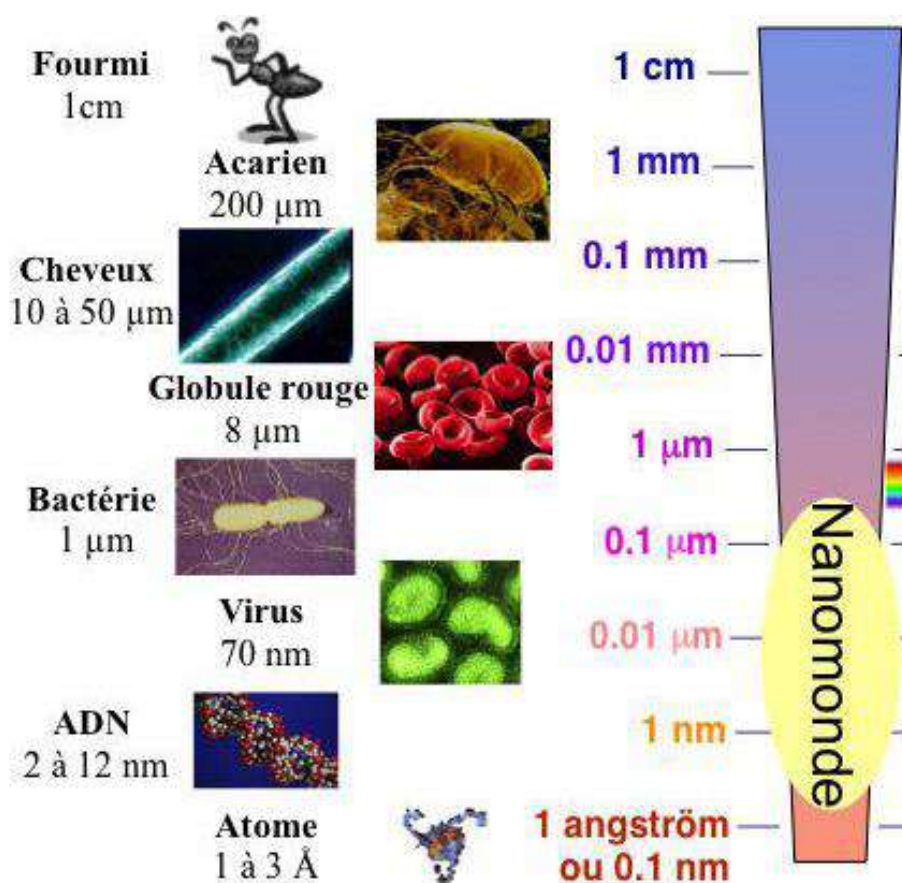


Figure I.1: Illustration de l'échelle nanométrique [2].

D'autre part, les nanomatériaux sont des matériaux dont au moins une dimension de leur taille ou de leur structure se situe entre 1 et 100 nm. Cette petite échelle leur confère des propriétés physiques et chimiques distinctes de celles des matériaux classiques. Ces nanomatériaux peuvent diviser en quatre catégories en fonction leur dimension (Figure I.2) [3]:

- a) Matériaux de dimension 3 (3D): Ce sont des matériaux sous forme des particules nanocristallines, comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.
- b) Matériaux de dimension 2 (2D) : Ce sont des matériaux sous forme des couches minces.
- c) Matériaux de dimension 1(1D): Ces matériaux se présentent sous forme des nanofils et des nanotubes.
- d) Matériaux de dimension zéro (0D): Une dimension zéro signifie que les matériaux est nanométrique dans les trois directions de l'espace, comme dans les fluides magnétiques ou les cristaux colloïdaux pour l'optique.

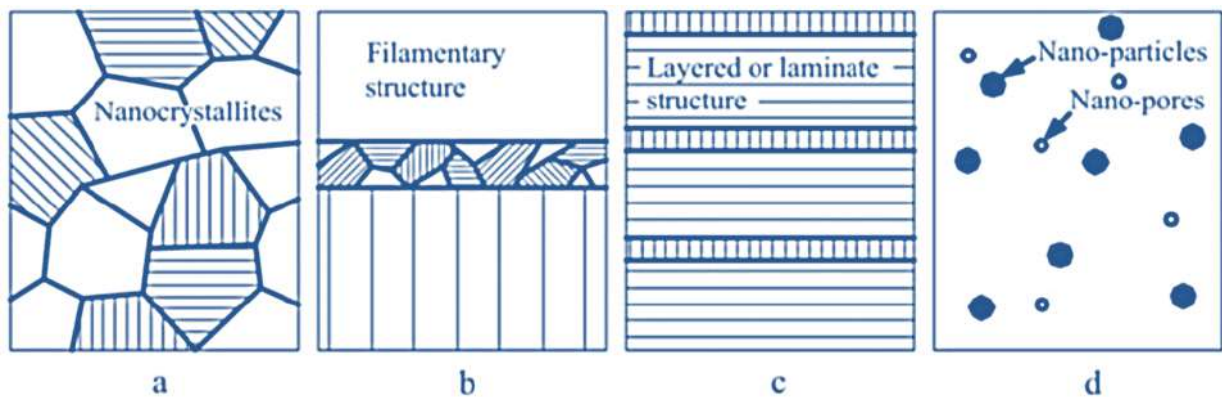


Figure I.2: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques [3].

I.2. Classification des nanostructures

Différents types de nanostructures sont présents, notamment :

➤ Les nanostructures métalliques

Les nanostructures métalliques sont des matériaux de taille nanométrique qui possèdent des caractéristiques différentes en raison de leur taille et de leur forme. Il est possible de produire ces nanostructures en utilisant différentes techniques et de les utiliser dans différentes applications, comme la catalyse, la détection de substances, la thérapie photo-thermique infrarouge proche et d'autres.

Les nanostructures métalliques peuvent être réalisées en utilisant des plaques et des feuilles minces, qui possèdent des caractéristiques spécifiques en raison de leur faible épaisseur et de leur surface spécifique importante[4].

➤ **Les nanostructures d'alliages**

Les nano-alliages ont fait leur apparition au XIX^{ème} siècle, bien avant l'avènement des nanotechnologies. Les nanostructures d'alliages sont des particules de taille nanométrique composées de deux métaux ou plus, capables de former des phases de composition distinctes caractérisées par leurs propriétés uniques. Ils se distinguent par leurs caractéristiques différentes de celles des nanostructures monométalliques, ce qui ouvre la voie à une variété d'applications potentielles. Il est possible de fabriquer ces nanostructures en utilisant diverses voies, comme l'électrochimie, ablation laser, irradiation par rayonnement gamma, Dépôt physique en phase vapeur (PVD)[5].

➤ **Les nanostructures d'oxydes métalliques**

Les nanostructures d'oxydes métalliques comme ZnO, CuO ou TiO₂ offrent de nombreuses possibilités d'applications dans des domaines tels que les capteurs, la catalyse, l'optoélectronique, les dispositifs électrochimiques, etc. Leurs propriétés dépendent fortement de leur taille, morphologie et structure cristalline. Ces nanostructures sont préparées par différentes méthodes chimiques et physiques [6].

➤ **Les nanostructures des hydroxydes**

Les nanostructures à base d'hydroxyde sont des matériaux nanométriques composés d'hydroxydes métalliques, présentant des caractéristiques uniques liées à leur taille et composition. Parmi ces hydroxydes, les hydroxydes lamellaires qui sont des structures composées de couches minces de composés métalliques [7]. Ils qui peuvent être fonctionnalisés avec des complexes de métaux de transition pour obtenir des propriétés spécifiques. Ces nanostructures sont étudiées pour leurs applications potentielles en réductions électrocatalytiques de O₂ et de CO₂, offrant ainsi des possibilités dans des domaines environnementaux et catalytiques [8][9].

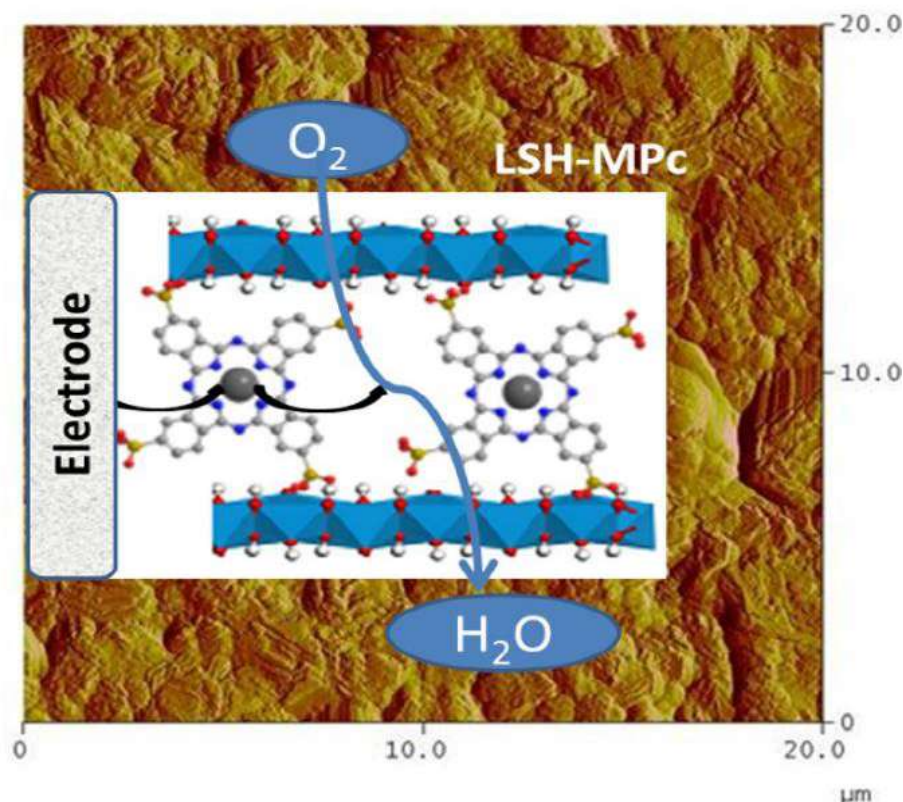


Figure I.3: Schéma de l'utilisation d'hydroxydes simples ou doubles lamellaires fonctionnalisés pour la réduction électro-catalytique du CO_2 [10].

I.2 Hydroxyde de Nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de nickel est un composé inorganique et solide, il possède plusieurs propriétés tels que :

I.2.1 Propriétés chimiques

L'hydroxyde de nickel est une poudre verte de densité 10 g/cm^3 et de formule chimique $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides, il présente une solubilité de $0,0015 \text{ g/l}$. Stable, il est incompatible avec les acides forts, l'eau et l'humidité. Lorsqu'il est chauffé, il libère des gaz toxiques et fond à 230°C . Il doit être stocké dans des entrepôts bien ventilés, secs et frais. Nocif par inhalation, il peut provoquer des réactions allergiques au contact de la peau [8].

Il caractérise par une légère solubilité dans l'eau et une densité légèrement supérieure à celle de l'eau. Les propriétés électro-actives de ce composé sont bien connues, car il peut être transformé en oxyhydroxyde de $\text{Ni}(\text{III})$ [11].



Figure I.4 : Poudre d'hydroxyde de Nickel Ni(OH)_2 [8].

I.2.2 Propriétés structurales

L'hydroxyde de nickel est un composé inorganique dont la formule est Ni(OH)_2 , avec un réseau hexagonal d'ions hydroxyyles Ni^{+2} occupant des rangées alternées de sites octaédriques dans un réseau hexagonal d'atomes d'oxygène. L'hydroxyde de nickel présente deux formes polymorphes à l'état réduit, appelées $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ et $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ et deux autres formes à l'état oxydé $\alpha\text{-NiOOH}$ et $\beta\text{-NiOOH}$ comme le montre l'équation de Bode :

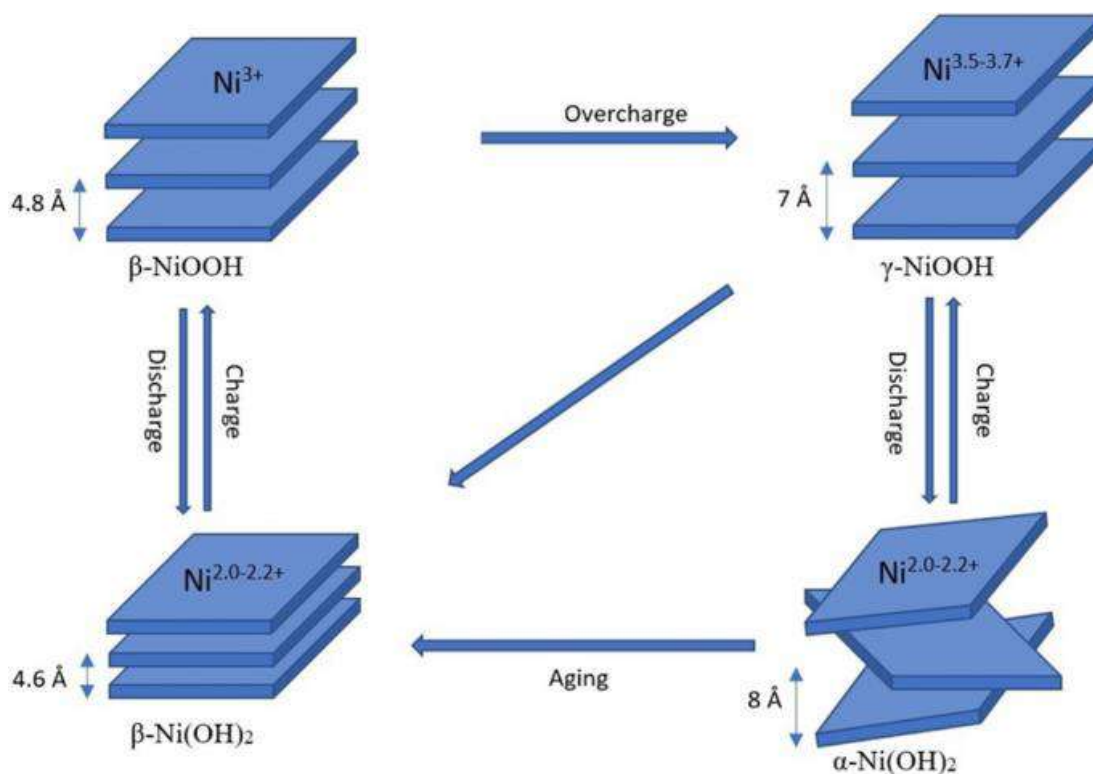


Figure I.5: Schéma de Bode des différentes transformations redox de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ dans un électrolyte alcalin [12].

β -Ni(OH)₂ est un matériau cristallin anhydre composé de couches/feuilles octaédriques de Ni(OH)₆ [13], les octaèdres partageant les arêtes, et est iso structural avec la brucite (Mg(OH)₂). Avec des paramètres de réseau de $a = 3.126 \text{ \AA}$ et $c = 4.605 \text{ \AA}$, elle cristallise dans le groupe spatial P3m1. La structure est représentée par des ions hydroxyles qui sont hexagonalement proches les uns des autres (empilement AB) et des cations Ni(II) qui occupent des interstices octaédriques sur différents plans et couches [14].

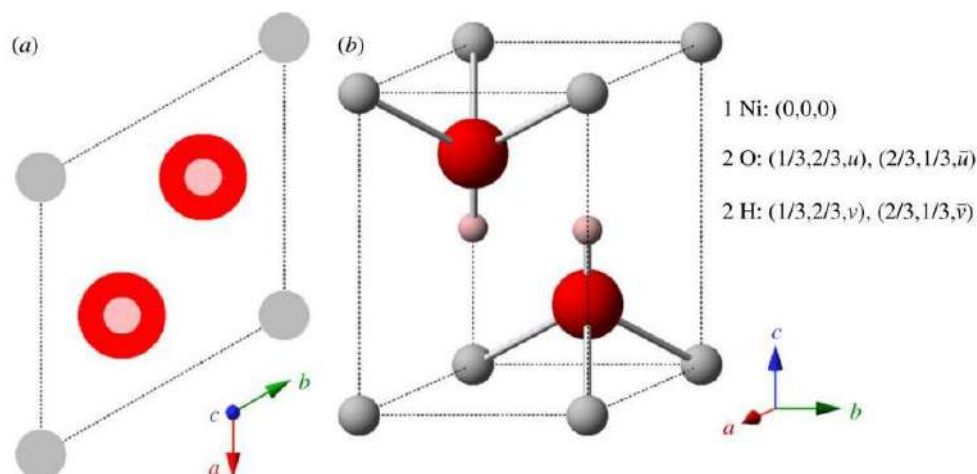


Figure I.6 : Structure cristalline de β -Ni(OH)₂, (a) projection de la cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques décrites des atomes de nickel (gris), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (rose) [15].

α -Ni(OH)₂ est un matériau cristallin hexagonal dépourvu d'ions (OH⁻) contient des lamelles humides $C=13.2\text{\AA}$ positif [13]. Il a été dit que l' α -Ni(OH)₂ est un pseudo polymorphe hydraté de l'hydroxyde de nickel, disposé de manière aléatoire. La structure est définie comme des couches de Ni(OH)₂ ou de brucite et turbostratique avec des anions intercalés qui équilibrent les charges ou l'eau. Ce matériau faiblement ordonné et déficient en hydroxyle a été formé comme $\text{Ni(OH)}_{2x}(\text{An-})_{x/n} \times m\text{H}_2\text{O}$; où :

$$x = 0.15 - 0.20 \text{ et } m = 0.66 - 0.75 ; \text{ et } \text{An}^- = \text{Cl}^- ; \text{NO}_3^- ; \text{ ou } \text{SO}_4^{2-} [16].$$

Notamment, α -Ni(OH)₂ n'est pas un polymorphe clairement défini d'hydroxyde de nickel avec de l'eau intercalée entre les feuillets. Lorsque les matériaux d'hydroxyde de nickel présentent des défauts d'empilement, comme le montre la figure ci-dessous, les molécules d'eau fonctionnent comme une "colle amorphe" pour maintenir les feuillets cristallins ensemble [15].

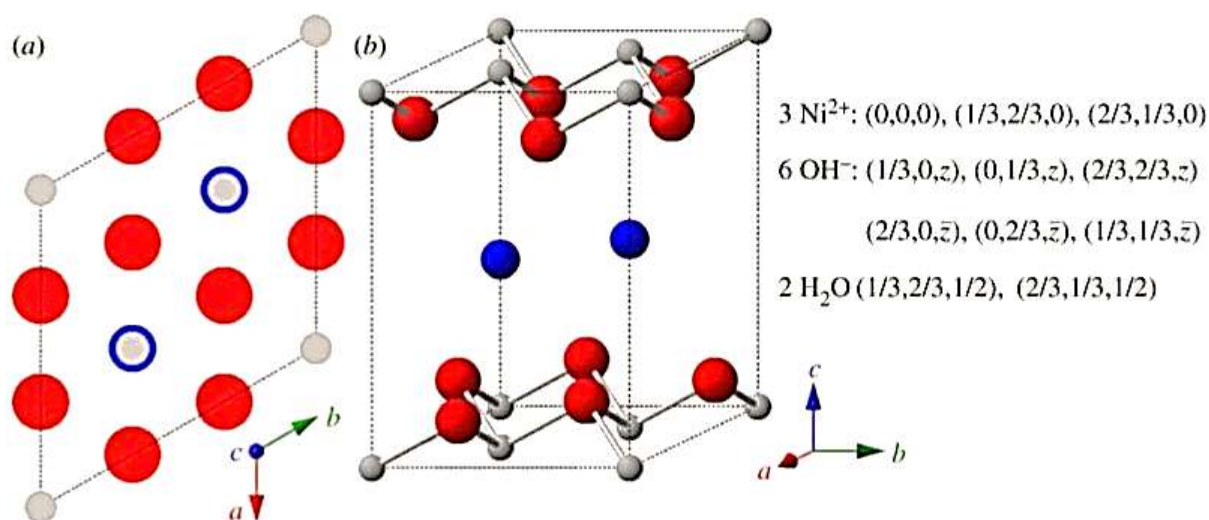


Figure I.7 : Structure cristalline de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, ions hydroxyde de nickel (gris) (rouge) molécules d'eau (bleu) (a) projection de la cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques [15].

$\beta\text{-NiOOH}$ l'hydroxyde de nickel étant une substance électro chimiquement active, il est essentiel de parler des polymorphes de l'hydroxyde de nickel qui ont des états d'oxydation plus élevés. Après avoir été chargé, le $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ se transforme en $\beta\text{-NiOOH}$, dont la structure est moins ordonnée que celle du $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Un proton et un électron sont enlevés. En raison de la diminution des distances Ni - Ni, le paramètre a de la cellule unitaire chute à $a = 2.82 \text{ \AA}$, tandis que la distance inter couche augmente à $c = 4.85 \text{ \AA}$. C'est le résultat de l'élimination du proton, qui augmente la répulsion électrostatique des couches octaédriques de nickel. Lorsque le $\beta\text{-NiOOH}$ est déchargé, il se retransforme en $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, mais lorsque le $\beta\text{-NiOOH}$ est surchargé, il se forme du $\gamma\text{-NiOOH}$ hydraté [17].

$\gamma\text{-NiOOH}$: Lorsque le polymorphe $\beta\text{-NiOOH}$ est surchargé et que l' $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ est chargé, le $\gamma\text{-NiOOH}$ est formé, avec la formule structurale suggérée $\text{A}_x\text{H}_y(\text{H}_2\text{O})_z\text{NiO}^2$, où x ; $y < 1$ et $\text{A} = \text{Na}^+$ ou K^+ . La structure de l' $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ est reformée lors de la décharge du $\gamma\text{-NiOOH}$. Pour créer le polymorphe $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, l'électrode doit être immergée dans un électrolyte alcalin aqueux, ce qui entraîne également une déshydratation. En outre, pour conserver une capacité élevée, la structure $\beta\text{-NiOOH}$ doit être surchargée, ce qui entraîne le développement du polymorphe $\gamma\text{-NiOOH}$ hydraté. Le matériau gonfle en raison de la modification importante des distances entre les couches, ce qui augmente la contrainte mécanique des couches. C'est la raison pour laquelle les applications de batteries utilisent le couple redox β/β plutôt que le couple redox α/γ [14].

I.2.3 Propriétés morphologiques

Les caractéristiques morphologiques de l'hydroxyde de nickel varient en fonction des conditions d'élaboration et aussi aux types α et β . Plusieurs travaux scientifiques ont trouvé que l'hydroxyde de nickel de type α se développe sous forme de nanofeuilles croissant verticalement sur la surface du substrat comme le montre la figure ci-dessous [18-20]:

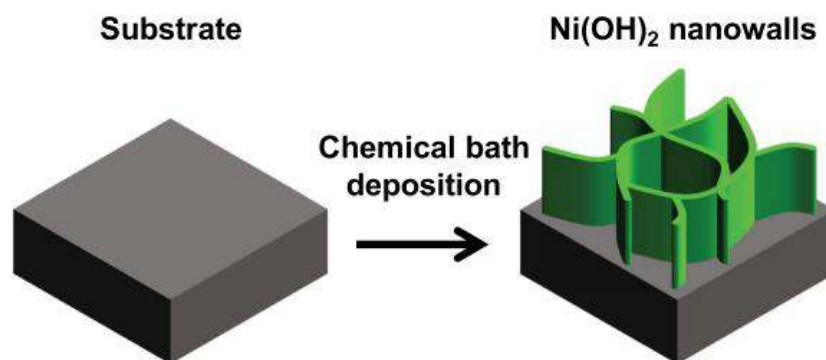


Figure I.8 : Illustration schématique de la synthèse de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [20].

Une autre étude menée par C. Coudun indique que des films minces ridés d'hydroxyde de nickel de type α se forment à un pH supérieur à 9.5, tandis qu'à un pH inférieur à 8.5, des particules d'environ 30 nanomètres de diamètre se forment.

I.3 Elaboration des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Lors de la fabrication de matériaux à base d'hydroxyde de nickel, il est crucial de considérer les caractéristiques telles que la porosité, la structure et la forme générale du produit. Habituellement, on recourt à des techniques chimiques et physiques pour générer ces nanostructures, dont quelques-unes sont décrites ci-après.

- ❖ **Méthodes physiques** comme : Synthèse par micro-ondes, Synthèse sonochimique, et Synthèse solvothermique.
- ❖ **Méthodes chimiques :**

Différentes approches peuvent être utilisées pour fabriquer des matériaux à base d'hydroxyde de nickel tels que : la méthode sol-gel, Précipitation chimique, vieillissement chimique, et électrodéposition [21].

I.3.1 Electrodéposition

L'électrodéposition est un processus électrochimique qui sert à préparer des dépôts solides sur la surface des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Les dépôts électrolytiques sont formés sous l'action du passage d'un courant électrique dans une cellule

électrochimique constituée de deux ou trois électrodes immergées dans un électrolyte. Généralement, l'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions cationiques et anioniques proviennent de la dissolution de sels métalliques. Ce montage est constitué de trois électrodes: une électrode de travail (ET), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (ER). Au cours de l'électrolyse, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode ce qui conduit l'électrode de travail de prendre un potentiel qui diffère de son potentiel d'équilibre. Au cours de l'électrolyse, la réaction de réduction de l'ion métallique à l'électrode de travail conduit à la formation d'un dépôt solide selon la demi-réaction suivante :



La réaction (I.3) se produit en même temps que l'évolution de l'hydrogène. Au sein d'une solution acide, la réaction suivante se produit :



En ce qui concerne les solutions neutres et basiques, on observe la production d'hydrogène en suivant la réaction suivante :



L'électrodéposition des métaux se déroule principalement en deux étapes : une étape de transfert de masse et une étape de transfert de charge.

Le transfert de masse consiste à déplacer les particules de la solution vers l'interface électrolyte/électrode de trois manières différentes :

- ❖ **La diffusion** : est le processus de transport d'espèces ioniques provoqué par des variations de concentration (gradient de concentration) causées par des réactions au voisinage de l'électrode et est restreint à la couche de diffusion (de faible épaisseur entre 0.1 mm et 1 μm).

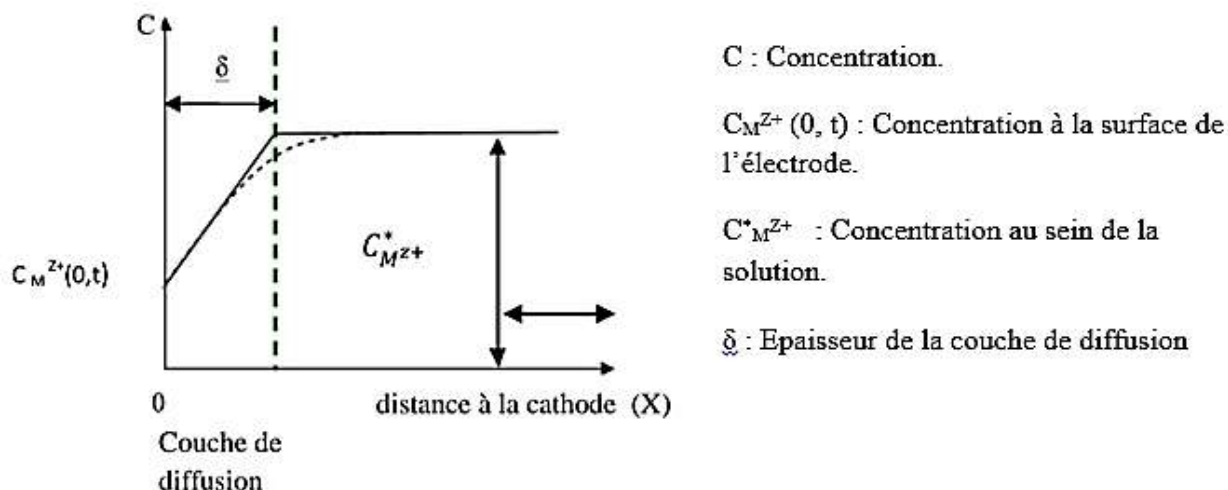


Figure I.9: Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu [22].

- ❖ **La migration** : Le transport des ions se produit lorsque le champ électrique créé par le gradient de potentiel électrique entre les électrodes entraîne le transport des espèces ioniques.
- ❖ **La convection** : c'est le déplacement des espèces est provoqué par une agitation hydrodynamique.

Le processus de transfert de charge, également connu sous le nom de transfert d'électrons, se produit à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, dans une zone très proche de l'électrode, connue sous le nom de double couche électrochimique. Il est considéré comme étant complexe. Dans cette région, les ions traversent différentes étapes avant de se réagir à la surface de l'électrode.

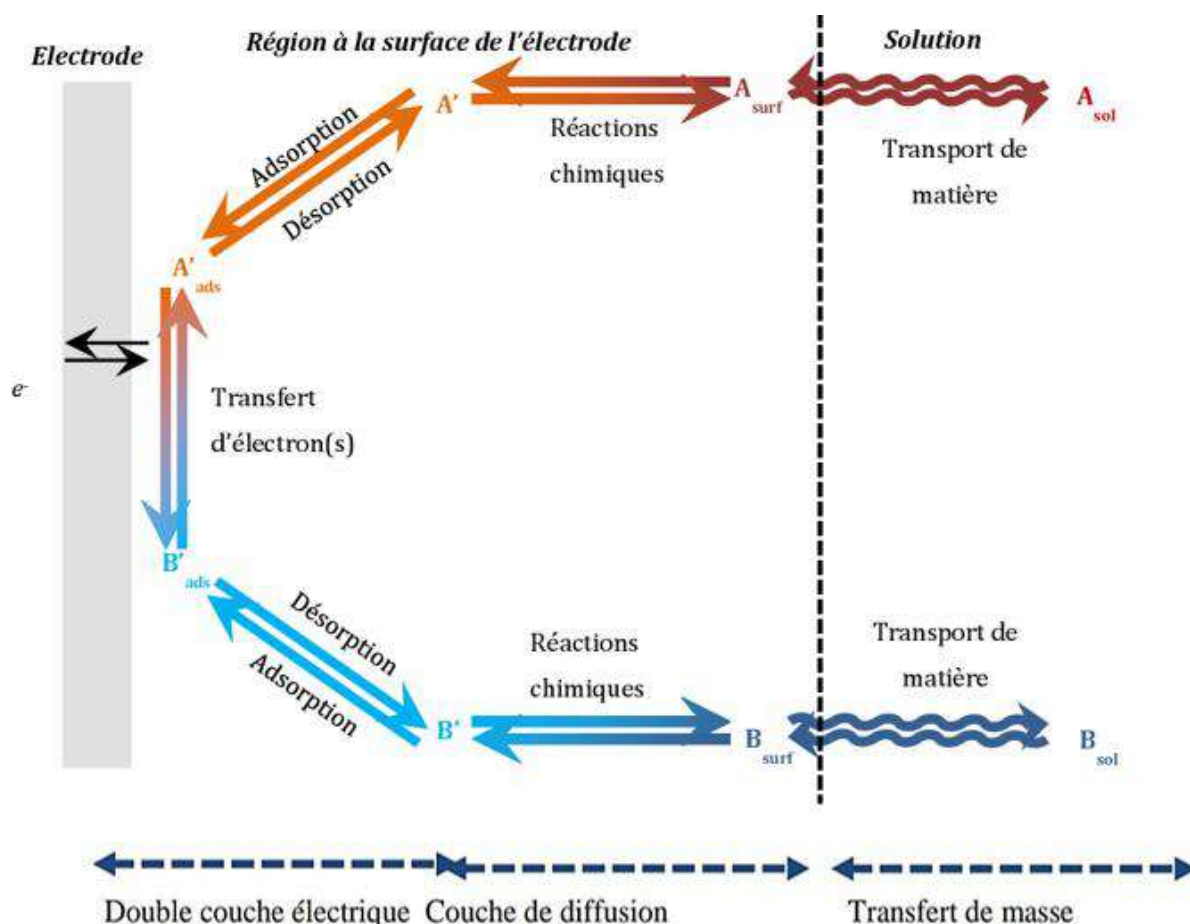


Figure I.10 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition [22].

Des réactions chimiques peuvent se produire près de l'électrode, comme des échanges de protons, des complexations ou des décompositions catalytiques pour les systèmes hétérogènes. En ce qui concerne l'électrodéposition, il est possible d'observer des phénomènes tels que l'adsorption, la désorption ou la cristallisation [23]. De nombreuses recherches ont porté sur l'électrodéposition de couches minces d'hydroxyde de nickel en modifiant divers paramètres dans le but d'améliorer les caractéristiques de ces couches.

Dans 2021, J. Zhanget al. ont électrodéposé α -Ni(OH)₂ à partir d'une solution de NiCl₂ en utilisant une membrane. Diverses concentrations d'éthanol ont été utilisées pour étudier le mécanisme réactionnel de la formation de ce matériau. La voltammétrie cyclique a révélé le domaine de la formation de nickel métallique à partir des ions Ni²⁺. D'autre part, les résultats obtenus par DRX et FT-IR ont révélé que β -Ni(OH)₂ et α -Ni(OH)₂ ont été obtenus de manière définitive dans des solutions de NiCl₂ de concentrations de 0.05 à 0.1M et de 0.2 à 1 M, respectivement. D'après les analyses, il a été constaté que la formation de β -Ni(OH)₂ pourrait être soit converti directement à partir de α -Ni(OH)₂ dans un milieu alcalin élevé, soit synthétisé à l'origine en raison d'un rapport adéquat entre Ni²⁺ et OH⁻ [24].

Autre étude a été réalisée par Y-M. Wang et al. en 2012. Ils ont étudié l'effet de la température sur l'électrodéposition directe de Ni(OH)_2 . Une analyse approfondie des propriétés électrochimiques de différentes électrodes de Ni(OH)_2 a été effectuée. Les résultats obtenus ont indiqué que la température d'électrodéposition influençait considérablement les propriétés du Ni(OH)_2 . À basse température, une phase pure d' α - Ni(OH)_2 a été constatée. D'autre part et à $T = 65^\circ\text{C}$, les auteurs ont été observé la coexistence des deux phases β et α de Ni(OH)_2 [25].

Z.Hu et al. ont préparé de l'hydroxyde de nickel en utilisant une solution aqueuse de nitrate de nickel pour former un matériau d'électrode utilisant dans les supercondensateurs. Les dépôts préparés ont été analysés par diffraction des rayons X (XRD) et par microscopie électronique à balayage pour déterminer la structure et la morphologie. Les spectres de la diffraction des rayons X ont montré que les produits étaient constitués d'hydroxyde de nickel dans la phase α . Les images MEB indiquent la formation des nanoparticules uniformes sur toute la surface de l'électrode. en outre, les résultats électrochimiques indiquent que les conditions optimales de la formation de dépôts de α - Ni(OH)_2 sont un potentiel cathodique de -0.9 Vvs. Ag/AgCl et une solution aqueuse de $\text{Ni(NO}_3)_2$ de concentration de 0.08 M [26].

S. Chou et al. ont obtenu des nanotubes de Ni(OH)_2 par voie électrochimique sur un membrane d'alumine poreux. L'analyse structurale par DRX a montré la formation d'une structure hexagonale de α - Ni(OH)_2 . L'élargissement des pics observés dans le spectre DRX suggère que le produit est composé de nanocristallines où des particules amorphes peuvent également être présentes en coexistence. D'autre part, la spectroscopie électronique à balayage MEB a été utilisée pour effectuer une analyse morphologique approfondie de la surface des dépôts électrodéposés. Les résultats obtenus indiquent que le dépôt de Ni(OH)_2 a une forme de nanotubes avec une longueur de tube est d'environ 60 μm , ce qui correspond à l'épaisseur de la membrane utilisée dans le processus de ce synthèse. En outre, cette étude a confirmé la formation des nanotubes de Ni(OH)_2 avec succès par voie électrochimique en utilisant des membranes d'alumine poreuse dans des conditions ambiantes [27].

Dans cette étude, M. Wohlfahrt-Mehrens et al. Ont été élaborés des couches uniformes de Ni(OH)_2 parla déposition électrochimiques utilisant un bain nitrate. Les paramètres d'électrodéposition de ces films sont définis avec une solution de $\text{Ni(NO}_3)_2$ à une concentration de 1 M, une densité de courant de 1 mA/cm^2 , et une durée de déposition de 95 heures. La phase Ni(OH)_2 obtenues comporte principalement comme un conducteur ionique et non comme un conducteur électronique. Cela signifie que la réaction électrochimique doit

se produire à l'interface entre le substrat et Ni(OH)_2 , tandis que la couche d'hydroxyde se forme à l'interface entre Ni(OH)_2 et l'électrolyte comme illustré dans la figure I.11. Un mécanisme de croissance typique est discuté, qui implique le passage de plusieurs espèces à travers la couche de produit en croissance jusqu'à l'interface électrochimique Ni(OH)_2 [28].

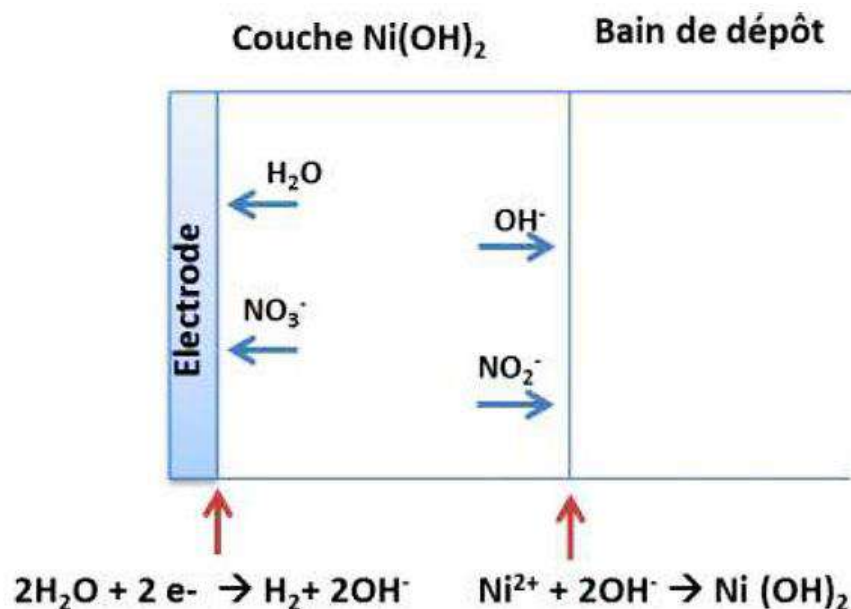


Figure I.11 : Mécanisme de la formation de Ni(OH)_2 par électrodéposition [28].

L'électrodéposition de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ à partir d'une solution de NiCl_2 a été réalisée par J. Zhanget al.. Ils ont étudiés l'effet de différents paramètres expérimentaux tels que : le pH de l'électrolyte, la densité de courant, la température d'électrodéposition et le temps d'électrodéposition. Les résultats de la voltamétrie cyclique ont mis en évidence une réaction secondaire de la formation de Ni. L'analyse par DRX, FT-IR ainsi que la couleur du produit ont révélé la possibilité d'obtenir du $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pur à un pH initial variant entre 2 et 5.86, et une densité de courant de 10 à 25 mA/cm^2 . Cette formation est réalisable aussi à une température d'électrodéposition ne dépassant pas 35°C et un temps d'électrodéposition de 1h à 3h. Lorsque la température d'électrodéposition a augmenté jusqu'à 45°C , un mélange de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ et de Ni métallique a été obtenu. Par ailleurs, lorsque la densité de courant dépasse 30 mA/cm^2 , le $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ apparaît. Cependant, lorsque la densité de courant diminue jusqu'à 5 mA/cm^2 , une faible proportion de nickel métallique est présente dans l'échantillon.

D'autre part, le pH de la solution a une légère influence sur la quantité de ce produit formé. La densité de courant et le temps d'électrodéposition ont un impact significatif sur la masse obtenue [29].

Dans cette étude, M. Xiao et al. ont utilisé une méthode d'électrodéposition pour produire $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ en présence d'urée. Le Ni(OH)_2 a été déposé électrochimiquement sur GCE à partir d'une solution de nitrate de nickel de concentration 0.1 M par un simple balayage de potentiel effectué pendant 30 cycles entre 0 V et 0.8 V à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Dans ce processus, le Ni(OH)_2 a été transformé en $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$. L'ajout d'urée lors de la précipitation de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ a favorisé un transfert d'électrons significatif, entraînant ainsi une augmentation du rendement électrocatalytique. Concernant l'électrodéposition de $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ et l'électrocatalyse pour des sources d'énergie propres, le KOH s'avère plus efficace que NaOH en tant qu'électrolyte support [30] .

G. Yang et al. ont été préparé des films minces poreux tridimensionnels (3D) d'hydroxyde de nickel(II) sur une mousse de nickel par électrodéposition en courant continu à partir d'une solution aqueuse de $\text{Ni(NO}_3)_2$. En utilisant la microscopie électronique à balayage pour étudier l'effet de la température sur la morphologie des couches minces de Ni(OH)_2 , Les résultats montrent que la surface des films de Ni(OH)_2 varient considérablement avec les températures de dépôt. En outre, l'effet du traitement thermique sur les couche mince de Ni(OH)_2 déposés à 20°C pendant 1.5h. Les spectres DRX illustrent la transformation de la phase Ni(OH)_2 à la phase NiO avec l'augmentation de la température de recuit, passant de 50 à 250 °C [31].

I.4 Application des nanostructures de Ni(OH)_2

Les nanomatériaux à base de Ni(OH)_2 offrent un large éventail d'applications potentielles, grâce à leurs caractéristiques distinctives. Parmi les utilisations courantes de ces matériaux, on peut citer :

I.4.1 Dispositifs électro-chromiques

Les hydroxydes de nickel sont reconnus comme des matériaux électrochromes inorganiques solides de type III, offrant des propriétés idéales. Ceci s'explique par leur capacité à subir des changements de couleur et de contraste remarquables, passant rapidement d'une teinte verte décolorée, qui transmet la lumière, à un aspect brun-noir opaque lorsqu'ils sont soumis à des cycles électrochimiques, se transformant ainsi en oxyhydroxyde de nickel [32].

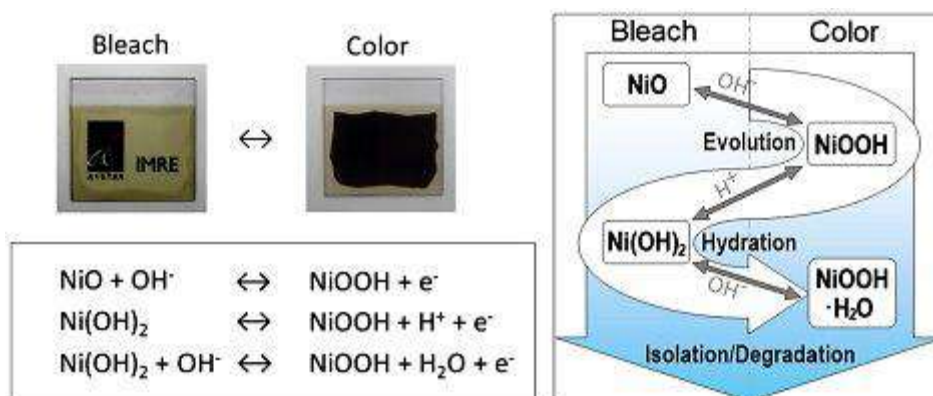


Figure I.12: Mécanismes de coloration et de dégradation de l'oxyde de nickel (effet électrochromique)[32].

Les systèmes électrochromiques à base d'hydroxyde génèrent des matériaux qui conservent leur stabilité sur de nombreux cycles redox, sans subir de dégradation notable[21]. Au cours du temps, les performances de l'hydroxyde de nickel démunie en raison de changements permanents dans les volumes des cellules unitaires, ce qui conduit à la formation de fissures dans les films minces en cours de sa formation [33]. Egalement, les dispositifs électrochromiques doivent avoir une durée de vie raisonnable de 20 ans, ce qui équivaut à un minimum de 100 000 cycles pour les fenêtres intelligentes et de 10 000 cycles pour les miroirs intelligent [34].

I.4.2 Stockage de l'énergie

Les nanomatériaux à base de Ni(OH)_2 ont une capacité spécifique élevée et de bonnes performances électrochimiques, ce qui les rend utiles dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les supercondensateurs. Jusqu'à présent, α - et β - Ni(OH)_2 avec différentes formes ont été élaborés par électrodéposition et leurs performances dans le stockage d'énergie ont été étudiées. H.B. Li et al. ont étudié les hydroxydes amorphes de nickel et de cobalt [35]. Ils ont utilisé l'électrodéposition pour élaborer des nanosphères d'hydroxyde de nickel amorphe, qui ont montré une capacité spécifique élevée de 2188 F.g^{-1} . Les pseudocondensateurs asymétriques à base d'hydroxyde de nickel amorphe a une capacité remarquable de 153 F g^{-1} , une densité d'énergie élevée de 35.7 Wh kg^{-1} à une densité de puissance de 490 W kg^{-1} , ainsi qu'une durée de vie considérablement longue, avec une rétention de charge de 97 % après 5 000 cycles et de 81 % après 10 000 cycles [36].

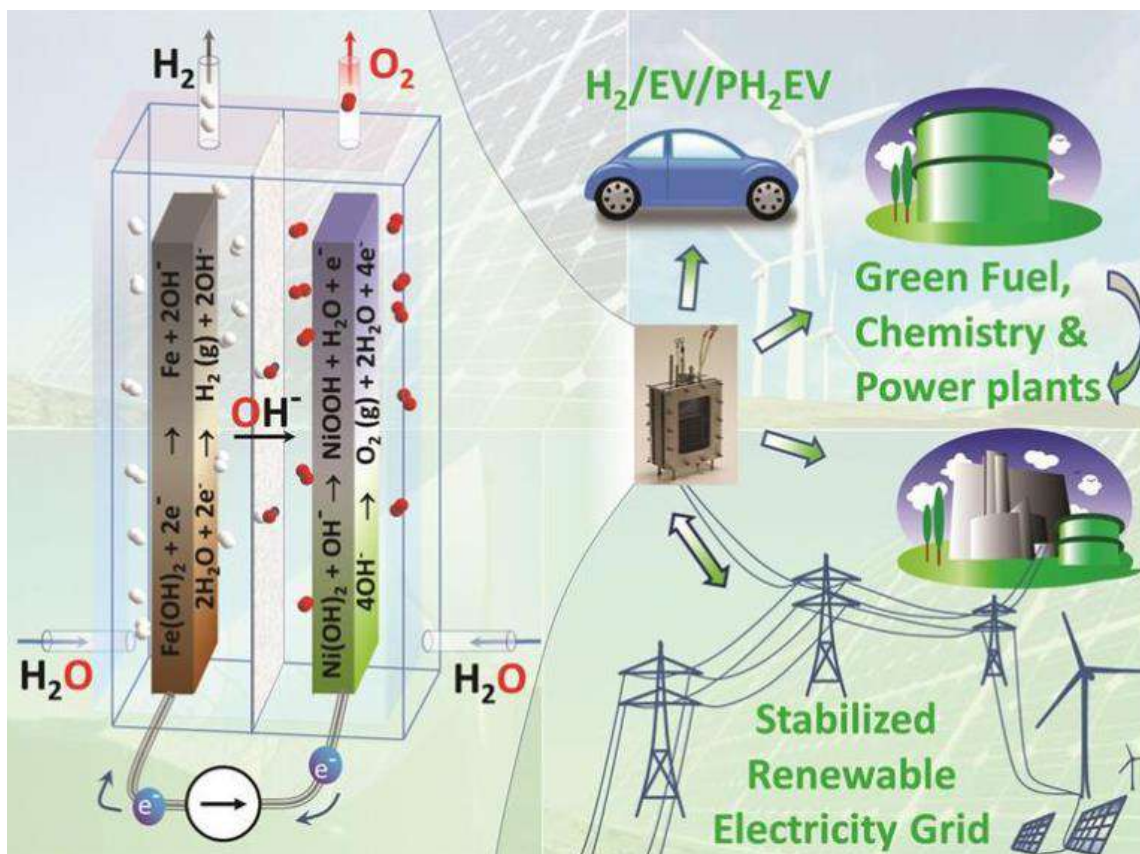


Figure I.13: Schéma illustre l'utilisation du Ni(OH)_2 dans le stockage d'énergie [37].

I.4.3 Electrocatalyse

En raison de leur grande surface et de leur réactivité, ces nanostructures sont utiles dans les opérations industrielles car elles sont utilisées comme électrocatalyseurs et catalyseurs dans une variété de réactions électrochimiques et chimiques [38].

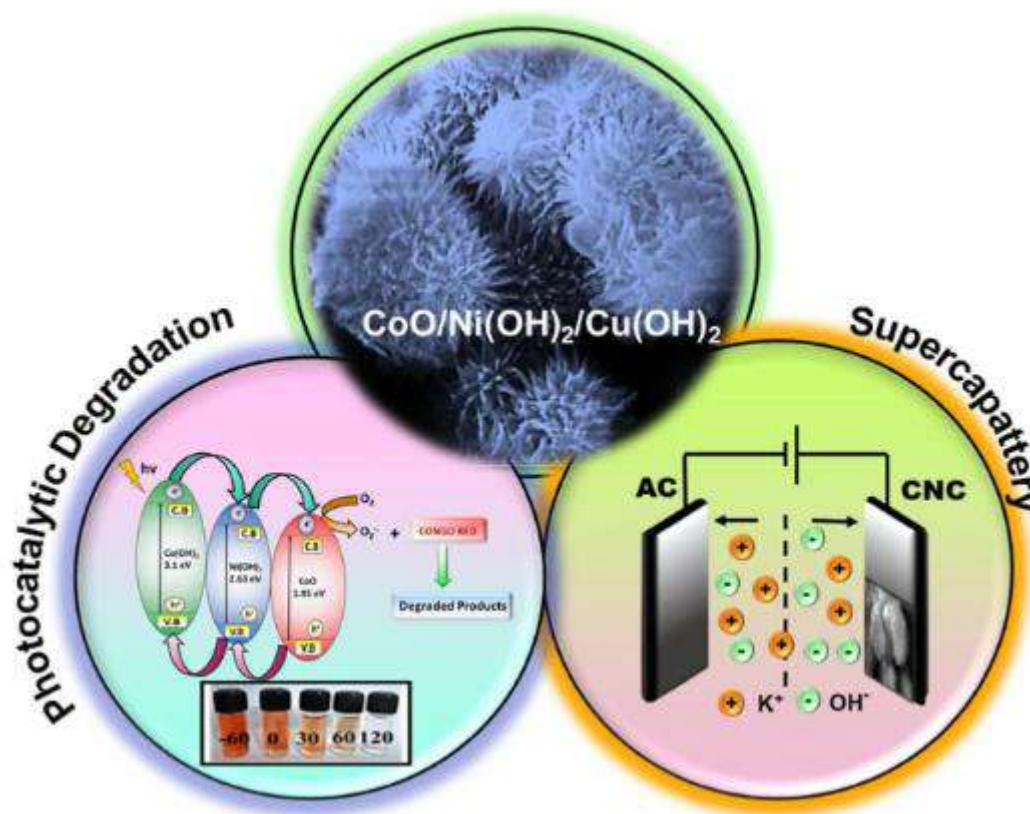


Figure I.14 : Schéma de l'utilisation des matériaux nanocomposites dans le domaine de la catalyse [39].

Il est clair que l'utilisation de l'énergie électrique pour décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène constitue l'une des méthodes les plus efficaces et séduisantes de production d'énergie renouvelable [40]. Cependant, l'électrolyse de l'eau à grande échelle est considérablement entravée en raison de l'énorme sur-potentiel et la perte d'efficacité significative de la demi- réaction d'évolution de l'oxygène (REO) [41],[42].

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 des réactions chimiques et électrochimiques tel que la réaction d'évolution de l'oxygène (REO) [39, 43, 44], (Figure I.14), ils présentent une activité catalytique très prometteuse dans les milieux alcalins.

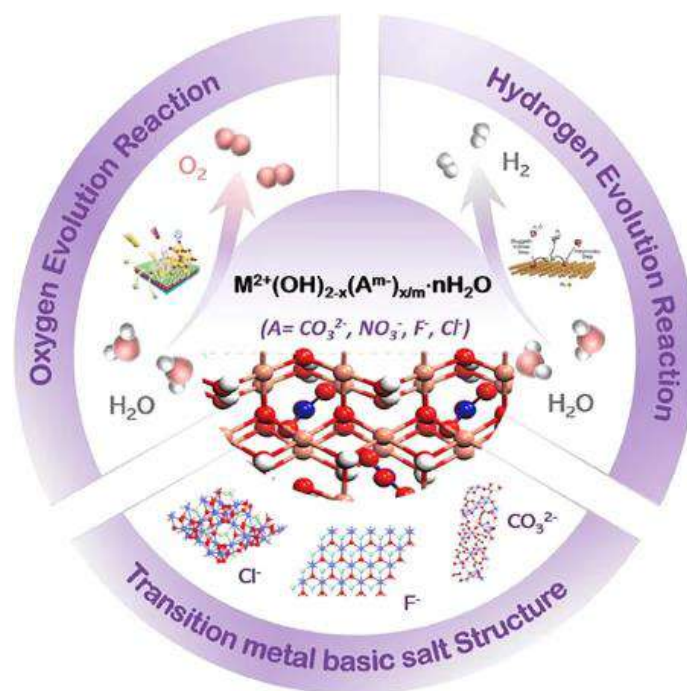


Figure I.15 : Schéma présente l'application de l'hydroxyde de Nickel dans les réactions d'évolution de l'oxygène et de l'hydrogène [41].

Une autre raison clé pour une étude approfondie de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est que l'état d'oxydation élevé de $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ peut servir d'espèce active pour les catalyseurs de REO [41],[42]. Par exemple, Y. Ding et al. ont préparé des hybrides $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au comme catalyseurs de REO et ont considérablement amélioré les performances de REO en améliorant la génération d'espèces actives $\text{Ni}^{\text{III/IV}}$ [42]. 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. 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. Yu Ding et ses collaborateurs ont découvert que l'incorporation de Fe dans la structures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ améliorait considérablement son activité catalytique [42].

Références

- [1] H. Bouafia , "Etude du comportement physique des nanostructures dans un environnement thermique," Thèse de Doctorat de l'université Djillali Liabes Sidi-Bel-Abbès, 2022.
- [2] M. N. Elhouda and B. Islem, "Elaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde Bi-Fe par la méthode de Co-précipitation et son application à l'élimination de BM," Mémoire de Master de l'université Blida 1, 2023. Available: <https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/25619/1/final%209.pdf>
- [3] S. Guedri and H. Toumi, "Contribution à l'étude des propriétés microstructurales des couches minces Ni₇₅Fe₂₅ déposées sur des substrats silicium et verre ,"Mémoire de Master de l'universite laarbi tebessi tebessa, 2020.
- [4] Z. Fan, X. Huang, C. Tan, and H. Zhang, "Thin metal nanostructures: synthesis, properties and applications,"*Chemical Science*, vol. 6, no. 1, pp. 95-111, 2015.
- [5] M. Trad, "Élaboration de nanoparticules d'alliages métalliques par décharges impulsionnelles nanosecondes dans l'azote liquide, Thèse de Doctorat de l'université de Lorraine, 2020.
- [6] A. Imam, "Élaboration de nanostructures d'oxydes métalliques par post-décharge micro-ondes pour la photolyse de l'eau," Thèse de Doctorat de l'université de Lorraine, 2017.
- [7] iccf.uca.fr. "Hydroxydes Doubles Lamellaires."<https://iccf.uca.fr/recherche/materiaux-inorganiques/hydroxydes-doubles-lamellaires> .
- [8] https://fr.made-in-china.com/co_fizachem/product_Nickeling-Used-Nickel-II-Hydroxide-99-_ysegsgugg.html .
- [9] N. Habib, "Nanohybrides à base des Hydroxydes et/ou MWNTs pour le Stockage d'Energie," Thèse de Doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba, 2022.
- [10] "Hydroxydes lamellaires pour des applications environnementales."<https://www.ipcms.fr/equipe/hybrides-organiques-inorganiques/hydroxydes-lamellaires-pour-des-applications-environnementales/>.
- [11] "Hydroxide de Nickel."<https://www.ampere.com/cproduct/hydroxyde-de-nickel/>.

- [12] I. Spanos, J. Masa, A. Zeradjanin, and R. Schlögl, "The effect of iron impurities on transition metal catalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline environment: activity mediators or active sites? , «*Catalysis Letters*, vol. 151, pp. 1843-1856, 2021.
- [13] D. E. Djafri , "Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni (OH)₂," Thèse de Doctorat de l' université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [14] P. Oliva *et al.*, "Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides,"*Journal of Power sources*, vol. 8, no. 2, pp. 229-255, 1982.
- [15] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, and B. R. MacDougall, "Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties,"*Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 471, no. 2174, p. 20140792, 2015.
- [16] M. Rajamathi, P. V. Kamath, and R. Seshadri, "Polymorphism in nickel hydroxide: role of interstratification,"*Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 503-506, 2000.
- [17] R. Oesten, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Ströbele, M. Kasper, and R. Huggins, "Structural aspects of undoped and doped nickel hydroxides,"*Ionics*, vol. 2, pp. 293-301, 1996.
- [18] A. I. I. Jayavant L. Gunjekar, Bo Hou, Seungnam Cha, S. M. Pawar, A. A. Abu Talha, Harish S. Chavan, Jongmin Kim, Sangeun Cho, Seongwoo Lee, Yongcheol Jo, Hyungsang Kim, Hyunsik Im, "Direct Growth of 2D Nickel Hydroxide Nanosheets Intercalated with Polyoxovanadate Anions as a Binder-Free Supercapacitor Electrode,"*Nanoscale*, vol. 10, no. 19, pp. 8953-8961, 2018.
- [19] L. T. Enmin Zhou, Zhengfu Cheng and Chunping Fu, "Design of NiO Flakes@CoMoO₄ Nanosheets Core-Shell Architecture on Ni Foam for High-Performance Supercapacitors,"*Nanoscale* vol. 14, no. 1, 2019.
- [20] G. Mario Urso, Simona Boninelli, Corrado Bongiorno, Francesco Priolo & Salvo Mirabella, "Ni(OH)₂@Ni core-shell nanochains as low-cost high-rate performance electrode for energy storage applications,"*Scientific reports*, vol. 9, p. 7736, 2019.
- [21] D. C. Cutler, "Development of thin-film nickel hydroxide electrochromic materials using in situ microfocus XAFS and XRD techniques," Master's Thesis at a Loughborough University, 2017.

- [22] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons, 2006.
- [23] F. Kesri, "Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique," Thèse de Doctorat de l'université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [24] J. Zhang and S. Feng, "Mechanism investigation of α -Ni (OH)₂ electrodeposition from a NiCl₂ solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 41-49, 2021.
- [25] Y.-M. Wang, D.-D. Zhao, Y.-Q. Zhao, C.-L. Xu, and H.-L. Li, "Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni (OH)₂ electrode," *Rsc Advances*, vol. 2, no. 3, pp. 1074-1082, 2012.
- [26] G.-r. Fu *et al.*, "Electrodeposition of nickel hydroxide films on nickel foil and its electrochemical performances for supercapacitor," *International Journal of electrochemical science*, vol. 4, no. 8, pp. 1052-1062, 2009.
- [27] S. Chou, F. Cheng, and J. Chen, "Electrochemical Deposition of Ni (OH)₂ and Fe-Doped Ni (OH)₂ Tubes," ed: Wiley Online Library, 2005.
- [28] M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Oesten, P. Wilde, and R. Huggins, "The mechanism of electrodeposition and operation of Ni (OH)₂ layers," *Solid State Ionics*, vol. 86, pp. 841-847, 1996.
- [29] D. Liu, R. A. Lazenby, J. Sloan, M. Vidotti, P. R. Unwin, and J. V. Macpherson, "Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on carbon nanotube electrodes: correlation of particle crystallography with electrocatalytic properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 29, pp. 16059-16068, 2016.
- [30] M. Xiao, Y. Tian, Y. Yan, K. Feng, and Y. Miao, "Electrodeposition of Ni(OH)₂/NiOOH in the presence of urea for the improved oxygen evolution," *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 196-202, 2015.
- [31] G. Yang *et al.*, "Effects of deposition temperature and annealing temperature on the morphology and electrochemical capacitance of Ni (OH)₂ thin films," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, pp. 3761-3767, 2012.

- [32] Y.-H. Lee, J.-Y. Park, K.-S. Ahn, and Y.-E. Sung, "MnO₂ nanoparticles advancing electrochemical performance of Ni (OH)₂ films for application in electrochromic energy storage devices," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 923, p. 166446, 2022.
- [33] K. Lawson, "Synthesis of layered metal hydroxide materials containing nickel, cobalt and copper," A Doctoral Thesis of Loughborough University, 2021.
- [34] R.-T. Wen, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Strongly improved electrochemical cycling durability by adding iridium to electrochromic nickel oxide films," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 18, pp. 9319-9322, 2015.
- [35] H. Li *et al.*, "Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials," *Nature communications*, vol. 4, no. 1, p. 1894, 2013.
- [36] Y. Fu, J. Song, Y. Zhu, and C. Cao, "High-performance supercapacitor electrode based on amorphous mesoporous Ni (OH)₂ nanoboxes," *Journal of Power Sources*, vol. 262, pp. 344-348, 2014.
- [37] F. Mulder, B. Weninger, J. Middelkoop, F. Ooms, and H. Schreuders, "Efficient electricity storage with a battolyser, an integrated Ni-Fe battery and electrolyser," *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 3, pp. 756-764, 2017.
- [38] I. Shakir, Z. Almutairi, S. S. Shar, and A. J. R. i. P. Nafady, "Nickel hydroxide nanoparticles and their hybrids with carbon nanotubes for electrochemical energy storage applications," vol. 17, p. 103117, 2020.
- [39] S. Mohapatra, H. T. Das, B. C. Tripathy, and N. Das, "Heterojunction assembled CoO/Ni (OH)₂/Cu (OH)₂ for effective photocatalytic degradation and supercapattery applications," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 47, pp. 104489-104504, 2023.
- [40] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 8, pp. 2060-2086, 2015.
- [41] B. Guo *et al.*, "Recent advances of transition metal basic salts for electrocatalytic oxygen evolution reaction and overall water electrolysis," *Nano-Micro Letters*, vol. 15, no. 1, p. 57, 2023.

-
- [42] Y. Ding *et al.*, "Direct growth of holey Fe₃O₄-coupled Ni (OH)₂ sheets on nickel foam for the oxygen evolution reaction," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 42, no. 2, pp. 271-278, 2021.
- [43] T. Kang, K. Kim, M. Kim, and J. Kim, "Electronic structure modulation of nickel hydroxide and tungsten nanoparticles for fast structure transformation and enhanced oxygen evolution reaction activity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 418, p. 129403, 2021.
- [44] L.-M. Cao *et al.*, "Electrochemically controlled synthesis of ultrathin nickel hydroxide nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution," *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 5, pp. 3365-3374, 2021.

Chapitre II

Dispositifs et méthodes expérimentales

Dans cette partie du deuxième chapitre, nous avons dans un premier temps présenté la cellule électrochimique, les électrodes utilisées dans l'expérience et les conditions d'élaboration des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Des techniques électrochimiques ont également été utilisées telles que voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, pour déterminer les conditions d'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Dans la dernière partie, nous avons également abordé les méthodes de caractérisation structurale, morphologique et optique du dépôt par diffraction des rayons DRX et microscope électronique à balayage MEB et finalement, la spectroscopie UV-visible.

II. 1 Dispositifs expérimentaux

II. 1. 1 Cellule électrochimique

Est une cellule électrochimique en quartz à double paroi avec un couvercle constitué de cinq ouvertures, dont trois permettent l'entrée de nos électrodes : l'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence. L'électrode de travail est placée en face de la contre-électrode pour garantir le transfert des électrons. Ces électrodes sont fréquemment utilisées pour mesurer et étudier divers phénomènes électrochimiques.

La cellule électrochimique est connectée à un potentiostat/Galvanostat de type **Votalab PGZ 301**, lui-même connecté à un micro-ordinateur qui enregistre et contrôle les données selon la technologie réalisée à l'aide d'un logiciel Volta-Master 4.



Figure II. 1 : Dispositif expérimental et cellule électrochimique à trois électrodes.

Les électrodes utilisées dans cette étude sont:

a- l'électrode de travail (E_T)

C'est un substrat en ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) sur lequel l'oxyde semi-conducteur transparent est déposé artificiellement sur une lame de verre par pulvérisation cathodique. Le tableau suivant présente quelques caractéristiques du substrat [1]:

Tableau II.1 : Les propriétés de substrat ITO

Propriétés	Transmission (%)	Conductivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Densité des porteurs de charge (cm^{-3})
ITO	93.5	2.5×10^3	16.2	1.3×10^{21}

- Avant chaque expérience, le substrat ITO est traité avant d'être inséré dans la cellule électrochimique. Le substrat est introduit dans une solution d'acétone, d'éthanol et d'eau distillée toutes les dix minutes pour éliminer les contaminants par ultrasons à 40°C, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

b- L'électrode de référence (E_R)

La composition est composée d'une électrode de mercure qui entre en contact avec du chlorure mercureux (Calomel) et du KCl saturé : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$.

L'électrode au calomel saturé ECS a un potentiel de 0.244V.[2]

c- L'électrode auxiliaire(E_A)

Le contre électrode est un fil de platine de 1mm de diamètre. Elle assure un contact électrique avec l'électrode de travail afin de fournir un courant uniforme de distribution des électrons. Il est placé en parallèlement à l'électrode de travail.[3]

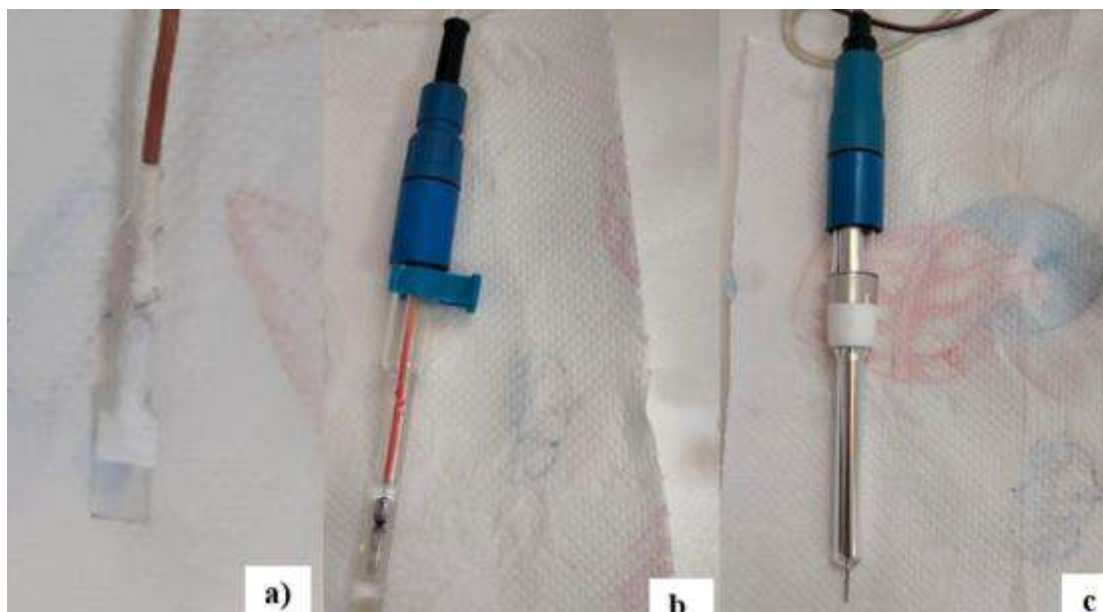


Figure II.2 : Photographie des électrodes utilisées au cours de ce travail, **(a)** électrode de travail ; **(b)** électrode de référence ; **(c)** électrode auxiliaire.

II. 1. 2 Conditions d'élaboration des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Le tableau ci-dessous décrit les conditions expérimentales pour la formation des couches minces d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Tableau II.1: Les conditions d'élaboration des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

La solution		Concentration (mol/l)	Temperature (°C)
Nom chimique	Formule chimique	0.01	70
Nitrate de Nickel hexa-hydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Nitrate de sodium	NaNO_3	0.1	

II. 2 Méthodes électrochimiques

Des méthodes électrochimiques, notamment la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie, sont utilisées pour caractériser les couches minces d'hydroxyde de nickel.

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

Voltampérométrie cyclique il s'agit d'une méthode permettant de déterminer l'emplacement spécifique des processus électrochimiques et de mesurer l'intensité du courant généré par les réactions électrochimiques au fil du temps. La courbe qui montre l'évaluation de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée est connue sous le nom de voltammogramme.

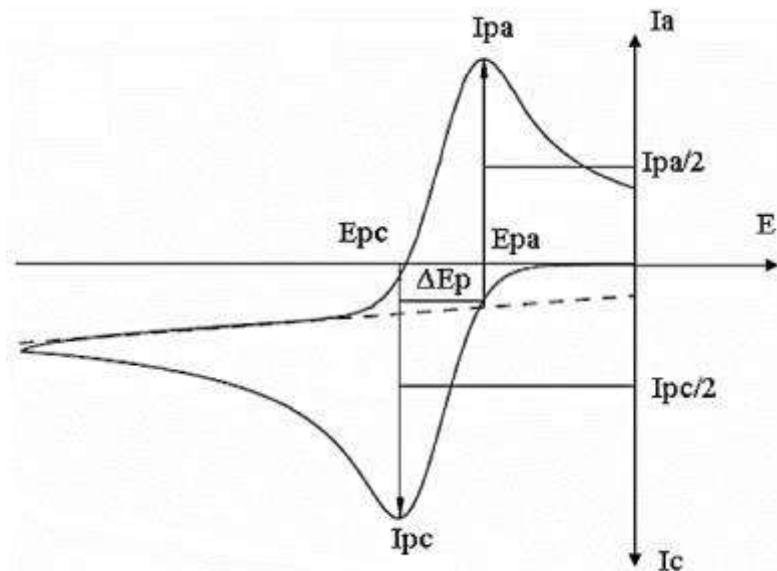


Figure II.3 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

- Les caractéristiques d'un voltampérogramme comprennent:
 - ✓ I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique.
 - ✓ E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique.
 - ✓ $I_{pc/2}$, $I_{pa/2}$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

II.2.2 Chronoampérométrie

Il s'agit d'une méthode électrochimique dans laquelle une tension constante est appliquée à l'électrode de travail et des changements dans l'évaluation du courant électrique sont enregistrés au fil du temps lorsque des dépôts se forment selon l'équation suivante[4] :

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

i : densité du courant appliquée (A/cm^2),

n : nombre d'électrons échangés,

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$),

D : coefficient de diffusion (cm^2/s),

C : concentration (mol/cm^3),

t : temps (s).

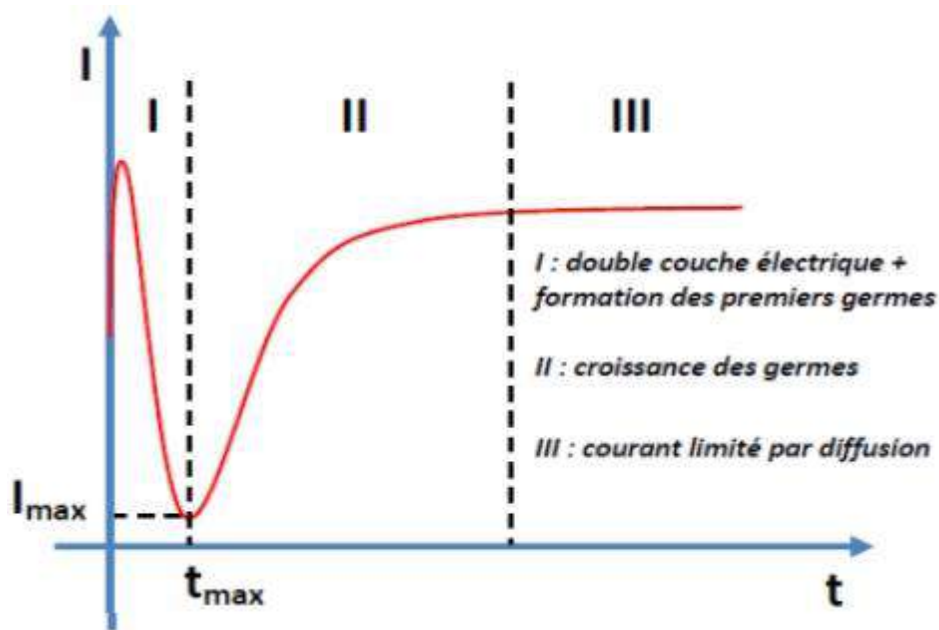


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps [5].

Le schéma théorique (**Figure II.4**) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :[6]

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

II.3 Méthodes de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Il est utilisé pour déterminer la structure cristalline et la nature des phases sédimentaires, ainsi que les plans du réseau. Un faisceau parallèle de rayons monochromatiques de courte longueur d'onde est envoyé à l'échantillon et l'intensité du faisceau de rayons réfléchi est enregistrée à partir des plans du réseau de la première partie de l'échantillon. Les rayons réfléchis se forment sur les phases et conduisent à l'apparition d'un pic sur la mire de diffraction enregistrée, comme la montre la figure ci-dessous:

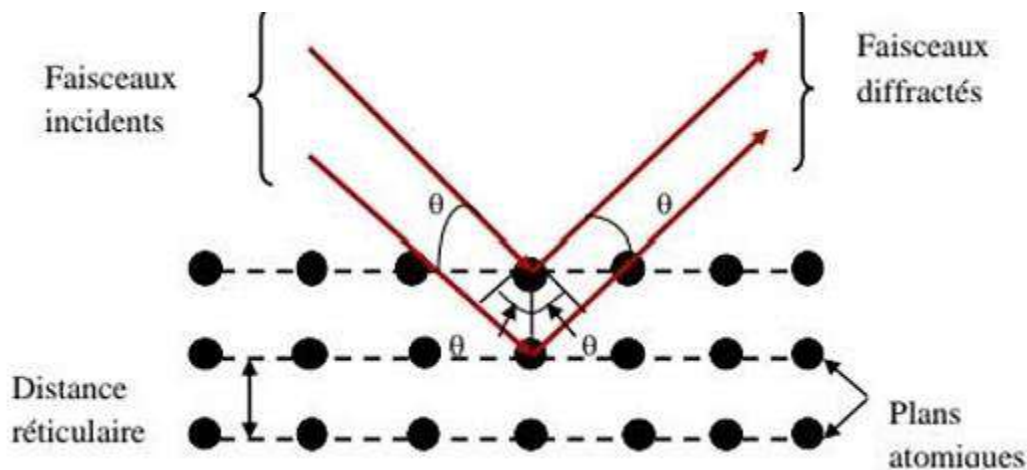


Figure II.5 : Représentation de principe de la diffraction des rayons X.

La loi de Bragg montre la relation entre la longueur d'onde des rayons X, la distance entre les plans et l'angle:

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

avec :

d_{hkl} : Distance entre deux plans réticulaires cristallin (Å).

θ : Angle de diffraction des rayons X (°).

n : Ordre de la diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\text{\AA}$).

- La taille des grains est déterminée par l'équation classique de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Il s'agit d'une méthode d'imagerie de surface de l'échantillon et d'un moyen de caractériser la morphologie de l'échantillon avec une grande précision en balayant sa surface avec une analyse chimique qualitative et quantitative en utilisant la technique de microanalyse aux rayons X, où le SEM atteint 1 nm sur l'émission d'électrons produits par la cathode, où les électrons chargés négativement interagissent avec le matériau et produisent des signaux. Il montre les détails et la composition atomique de la surface de l'échantillon numérisé.[7]



Figure II.6: Microscope électronique à balayage (MEB). Avec 1: Canon à électrons, 2 : Spectromètre de rayons X (EDS), 3: Instrument de commande, 4:Ecran de contrôle, 5: Commande de positionnement du spécimen, 6: Bâti de la pompe à vide.

Les électrons traversent d'abord deux ou plusieurs lentilles électromagnétiques, qui concentrent le faisceau d'électrons sur un petit point. Des bobines de balayage balaisent ensuite les électrons à travers l'échantillon, tandis que le détecteur comptait le nombre d'électrons secondaires de faible énergie ou le rayonnement émis par la surface de l'échantillon. La trame projette l'image sur un tube cathodique. L'image affiche une carte de distribution de l'intensité du signal émis par la zone scannée de l'échantillon. L'appareil fonctionne sous vide poussé pour générer un faisceau d'électrons à haute énergie [8]

II.3.2 Spectroscopie UV- Visible

La spectroscopie UV-Vis est une technique analytique qui combine des méthodes quantitatives et qualitatives. Cette méthode non destructive est basée sur la transition électronique qui se produit lorsqu'une onde électromagnétique est absorbée par un atome ou une molécule, le faisant passer d'un niveau de base à un niveau d'énergie plus élevé. Le rayonnement entrant est absorbé et un électron de valence passe à un état excité lorsque le rayonnement donne l'énergie $E = h\nu$. Chaque spectroscopie d'absorption représente un changement d'énergie d'un état de basse énergie à un état de plus haute énergie. La source du spectrophotomètre est constituée de deux lampes qui émettent de la lumière en continu sur toute la gamme de longueurs d'onde UV-visible.

En ajustant le monochromateur, on peut sélectionner différentes longueurs d'onde et balayer toute la gamme. Le faisceau de photons, après avoir traversé l'échantillon et un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur avec la longueur d'onde choisie, est amplifié. Son intensité de sortie est ensuite comparée à son intensité d'émission[9]. Ces transitions électroniques se produisent entre 200 et 350 nm dans le domaine de l'ultraviolet et entre 350 et 800 nm dans le domaine du visible. Le rayonnement transmis révèle ainsi les propriétés du milieu.

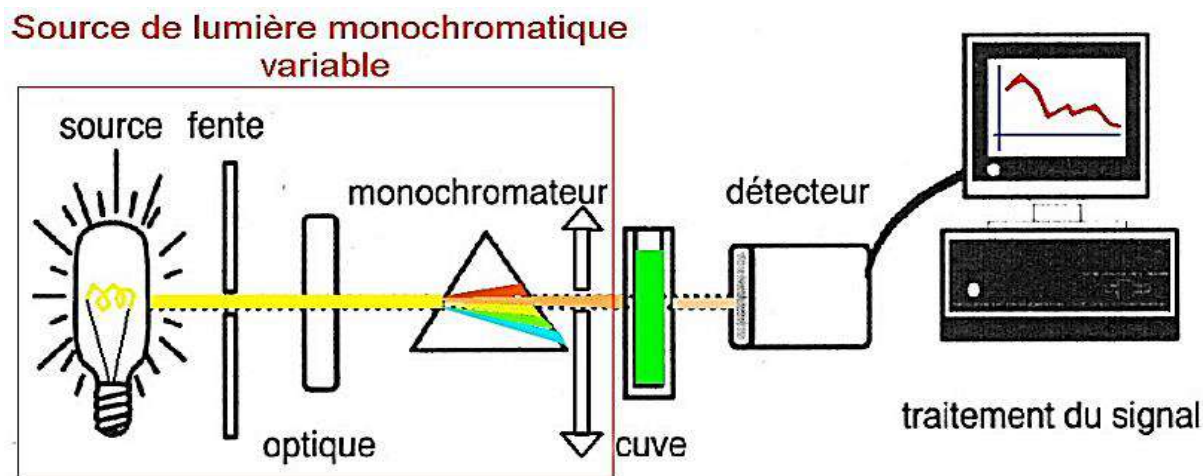


Figure II.7 : Schéma illustrant le principe de la spectroscopie UV-Visible.[10]

Le spectrophotomètre UV-vis se compose de trois éléments principaux : le système de mesure, le porte-échantillon, le porte-référence et la source de rayonnement comme le montre la figure II.7 .La source émet une lumière multicolore. Le monochromateur de la figure II.7

produit le faisceau monochromatique. Après le monochromateur, chaque faisceau généré traverse soit la cellule de référence, soit la cellule de mesure contenant l'échantillon. Le faisceau est envoyé vers un miroir à la sortie. Enfin, le détecteur reçoit les deux faisceaux. Les courbes UV-Vis permettent de déterminer les propriétés optiques du matériau, notamment le seuil d'absorption optique, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction, ainsi que les coefficients d'extinction k et α .

La relation de Tauc a été utilisée pour obtenir la valeur de l'écart optique [11]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

$h\nu$ (eV) : l'énergie du photon.

E_g (eV):correspond au gap optique.

A : paramètre dépendant de la nature du matériau.

Références bibliographiques

- [1] K. Daoudi, "Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux," Thèse de Doctorat de l'université Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [2] lachimie.fr, "Electrode de référence : calomel et AgCl," 2008- 2024. [Online]. Available: <https://www.lachimie.fr/solutions/electrode-reference.php>.
- [3] A. Chaouli, "Cinétique de formation des couches minces métalliques nanostructurées,"Mémoire de Master de l'université 8 mai 1945 Guelma, 2021.
- [4] Y. Castrillejo, M. Bermejo, A. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, and A. Martínez, "Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes,"*Electrochimica acta*, vol. 50, no. 10, pp. 2047-2057, 2005.
- [5] S. Khati, "Etude des mécanismes de germination-croissance du Manganèse sur un substrat métallique par voie électrochimique," Mémoire de Master de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2016.
- [6] J. R. Vera and R. Arenare, "A Statistical Approach for Studying CO₂ Corrosion Inhibition of Carbon Steel, Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," in *NACE CORROSION*, 1998: NACE, pp. NACE-98023.
- [7] F. Kesri, "Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique, Thèse de Doctorat de l'université de 8 Mai 1945 Guelma ,2020.
- [8] D. E. Djafri, "Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni (OH) ₂,"Thèse de Doctorat de l'université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [9] D. Lakhdari, "Elaboration et caractérisation d'un matériau à base de nanoparticules magnétique NiF-PANi par électrodéposition: application dans la détection de glucose, Thèse de Doctorat de l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2021.
- [10] <http://kiwinucleaire.free.fr/Chimie%20Organique/Principes%20Spectro%20UV-Visible%20%28cours%20JFN%20-%20Noir%20et%20Blanc%29.pdf>.

- [11] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi, and J. M. Pelletier, "Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène," *Journal of Renewable Energies*, vol. 10, no. 3, pp. 357–366-357–366, 2007.

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce troisième chapitre a été divisé en deux parties. La première partie a présenté et interprété les résultats d'études expérimentales sur le dépôt électrochimique de Ni(OH)_2 sur un substrat d'oxyde d'indium-étain (ITO). La seconde partie s'est intéressée à l'application environnementale de cet hydroxyde de nickel, qui peut être utilisé comme matériau détecteur pour les ions nitrate dans l'eau.

Les méthodes électrochimiques, à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisés pour déterminer les différents paramètres d'électrodéposition de nanostructures de Ni(OH)_2 tels que le potentiel cathodique, le courant, le temps de déposition, la température du bain. D'autre part, la diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Uv-Visible (UV-Vis) ont été respectivement employées pour les caractérisations structurales, optiques et morphologiques des nanostructures.

III.1 Etude électrochimique

Plusieurs éléments d'électrolyse doivent être pris en considération pour effectuer des dépôts électrochimiques, tels que la composition de l'électrode de travail, le type d'électrolyte employé, la concentration des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyte, ainsi que la température et le courant ou le potentiel imposés.

III.1.1 Voltammétrie cyclique

Dans un premier temps, nous avons étudié les processus électrochimiques à l'interface substrat ITO/électrolyte en utilisant la voltamétrie cyclique, cela nous a permis de déterminer les facteurs influençant ces processus. Après avoir réalisé des tests préliminaires et analysé les voltammogrammes obtenus, nous avons identifié les paramètres les plus performants et établi les conditions optimales pour effectuer les dépôts de Ni(OH)_2 désirés.

III.1.1.1 Stabilité du substrat ITO

Avant d'expliquer les mécanismes d'électrodéposition des nanostructures de Ni(OH)_2 , il est nécessaire d'étudier le comportement de l'électrode de travail (ITO) afin d'évaluer sa stabilité. La figure III.1 montre le voltammogramme cyclique d'une électrode ITO immergée dans un électrolyte de support contenant 0.1M NaNO_3 à une vitesse de balayage de 20 mV/ECS. Le domaine de potentiel a été balayé entre 1.8 et -1.5 V/ECS à une température de bain de 70 °C.

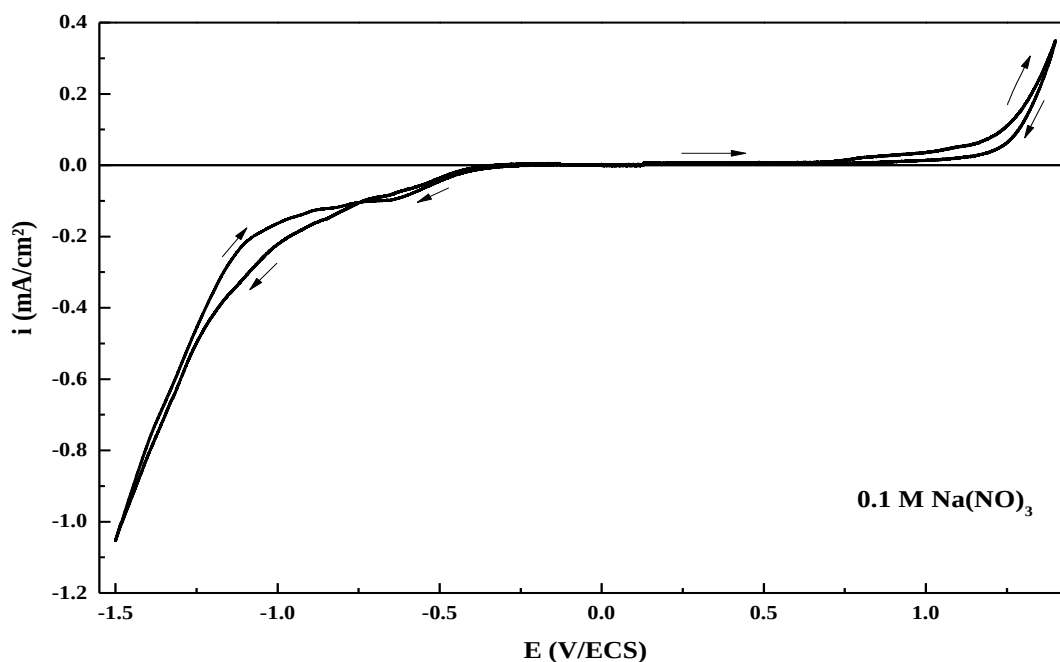


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un électrolyte support contenant 0.1M NaNO₃.

D'après le voltammogramme obtenu, nous avons observé une augmentation du courant cathodique à partir du potentiel -0.35 V/ECS, relié à la réduction des nitrates sur la surface de l'ITO selon l'équation suivante[1] :



Après le palier initial, on observe une autre augmentation remarquable du courant cathodique commençant à -1.0 V/ECS. Ceci est attribué à la réaction de dégagement d'hydrogène, décrite par l'équation suivante [2]:



Nous constatons que notre substrat ITO est stable dans le domaine de potentiel allant de -0.35 V à +0.9 V/ECS. Dans cette gamme de potentiel, aucun courant n'est observé en l'absence d'ions métalliques. Au-delà de +0.9 V/ECS, on observe la réaction de dégagement d'oxygène.

III.1.1.2 Mécanismes d'électrodéposition de Ni(OH)₂

La figure III.2 montre un voltammogramme cyclique typique d'une électrode d'ITO plongée dans une solution électrolytique contenant 0.1 M NaNO₃ et 0.01 M Ni(NO₃)₂. Ce

voltammogramme a été effectué dans un domaine de potentiel de 0 et -1.4 V/ECS, la vitesse de balayage et la température du bain électrolytique sont fixées à 20 mV/s et 70 °C, respectivement.

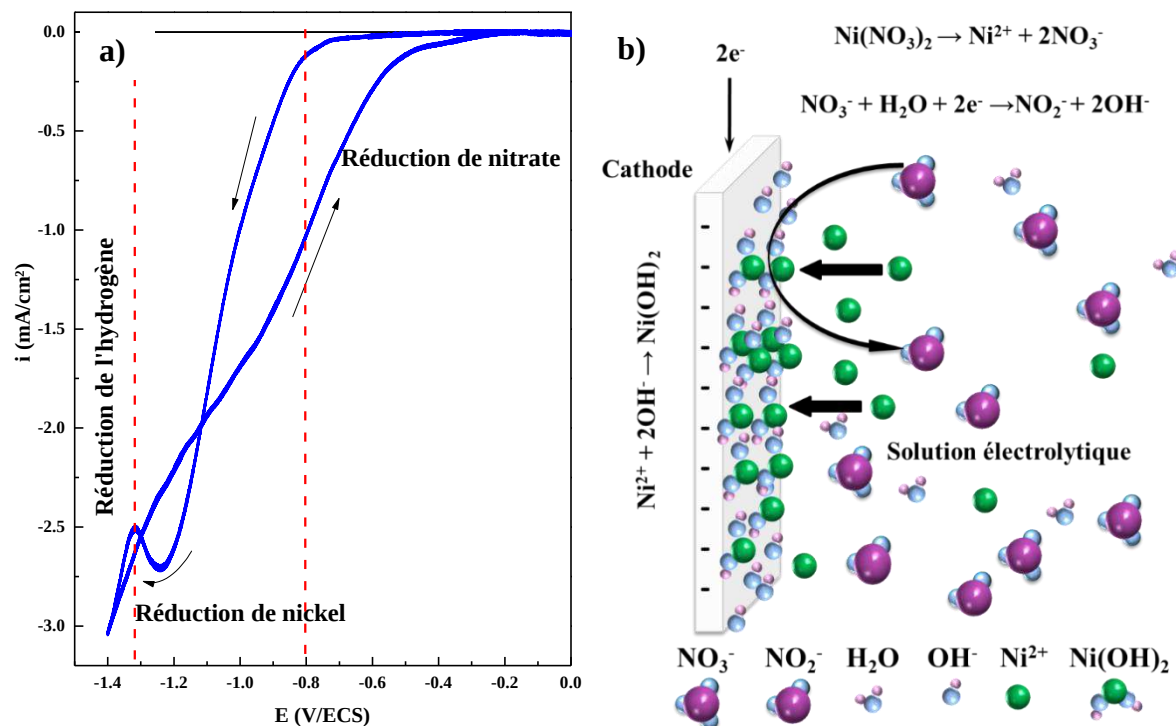


Figure III.2 : **a)** Voltammogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.1 M de NaNO₃ et 0.01 M de Ni(NO₃)₂, **b)** Mécanismes de l'électrodéposition de Ni(OH)₂ à partir d'un bain nitrate.

Au balayage aller, nous observons une forte diminution du courant cathodique indiquant une réduction électrochimique du nitrate à la surface de la cathode pour former les ions OH⁻ suivi par une augmentation du pH locale (Eq.III.1). Ensuite, les ions hydroxydes réagissent avec les ions de nickel pour former de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂, qui se dépose ensuite à la surface du substrat selon la réaction suivante [3] :



Au le balayage aller, on observe également un pic bien définie à un potentiel cathodique de -1.2 V ce qui est lié à la réduction des ions de nickel pour former du nickel métallique selon la réaction suivante :



L'intersection des branches aller et retour a été observée au balayage retour, indiquant la formation de nouvelles phases à la surface de l'électrode de travail.

Grâce à ces résultats, nous avons pu déterminer les conditions optimales pour réaliser les dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ désirés et favoriser les réactions électrochimiques envisagées. Les conditions optimales établies sont : température de 70°C , potentiel de dépôt de -0.8 V vs ECS, épaisseur visée des dépôts de 250 nm , et surface de dépôt de 1 cm^2 .

III.1.2 Chronocoulométrie/Chronoampérométrie

La chronocoulométrie et la chronoampérométrie sont des techniques électrochimiques où un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail. Dans le cas de la chronocoulométrie, on mesure les variations de la charge électrique en fonction du temps et on peut contrôler la quantité de charge désiré. Pour la chronoampérométrie, on enregistre les variations du courant en fonction du temps. Cette dernière méthode permet d'étudier les processus de nucléation et de croissance cristalline lors de l'électrodéposition d'un matériau, notamment lorsque de nouvelles phases se forment sur l'électrode [1].

Dans cette étude, un potentiel cathodique de -0.8 V a été choisi pour l'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en utilisant la chronocoulométrie (Figure III.3). La quantité de charge est fixée à $Q = 216\text{ mC}$ afin d'obtenir des épaisseurs de dépôt d'environ 250 nm à une température de 70°C . D'après la courbe chronocoulométrique obtenue (figure III.3.a), la charge électrique requise pour électrodeposer des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ d'épaisseur contrôlée de 250 nm sur ITO est atteinte après un temps de 550 secondes .

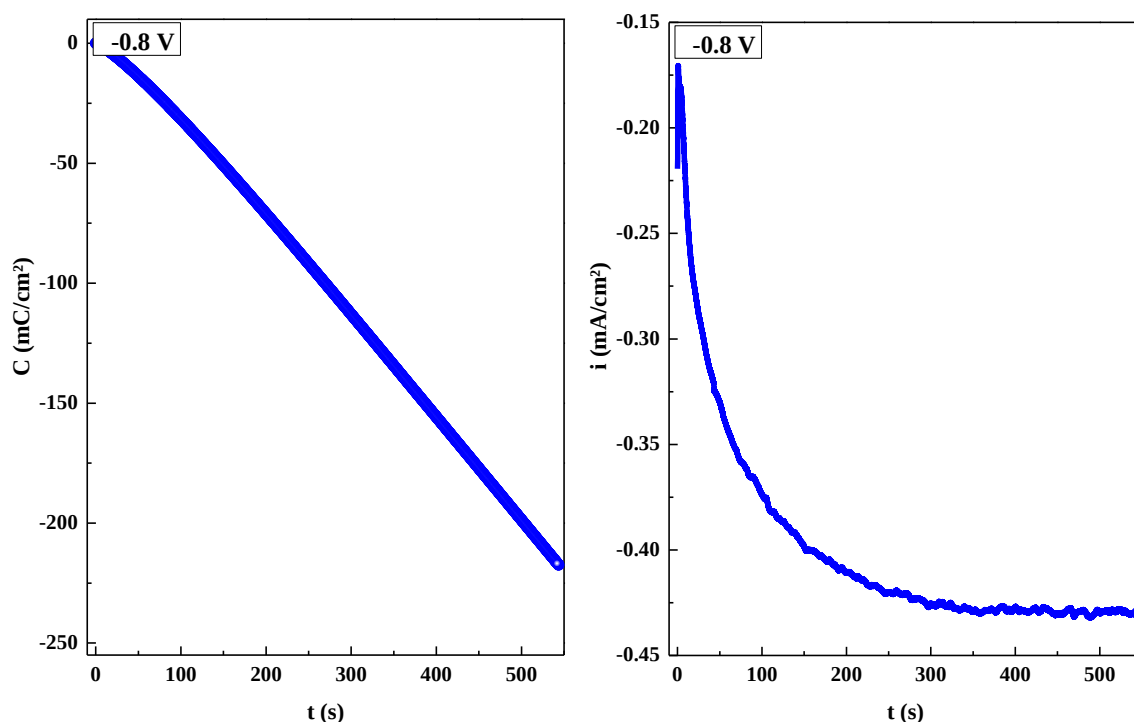


Figure III.3 : **a)** Courbe chronocoulométrique typique et **b)** Chronoampérogramme obtenus durant l'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à potentiel -0.8 sur ITO, $T = 70^\circ\text{C}$.

La conversion des données chronocoulométriques en chronoampérométriques, c'est-à-dire le passage de la courbe représentant la charge électrique en fonction du temps à celle du courant en fonction du temps, a permis de clarifier les différentes étapes réactionnelles intervenant lors de l'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. On observe d'abord une augmentation du courant cathodique de -0.22mA/cm^2 jusqu'à atteindre la valeur maximale de -0.17mA/cm^2 indiquant la charge de la double couche dans un temps court, inférieur à 10 secondes. Nous avons ensuite observé une diminution de l'intensité du courant à partir de -0.17mA/cm^2 indiquant la formation du dépôt d'hydroxyde de nickel sur la surface du substrat ITO. Après 300 secondes, le courant se stabilise à -0.43mA/cm^2 en raison du recouvrement du substrat par une couche de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, indiquant que le système a atteint un état d'équilibre [4].

III.2 Caractérisations de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

III.2.1 Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée afin de caractériser la structure cristalline des dépôts obtenus. Le spectre de DRX relié aux nanostructures d'hydroxyde de nickel formées a été illustré à la figure III.4.

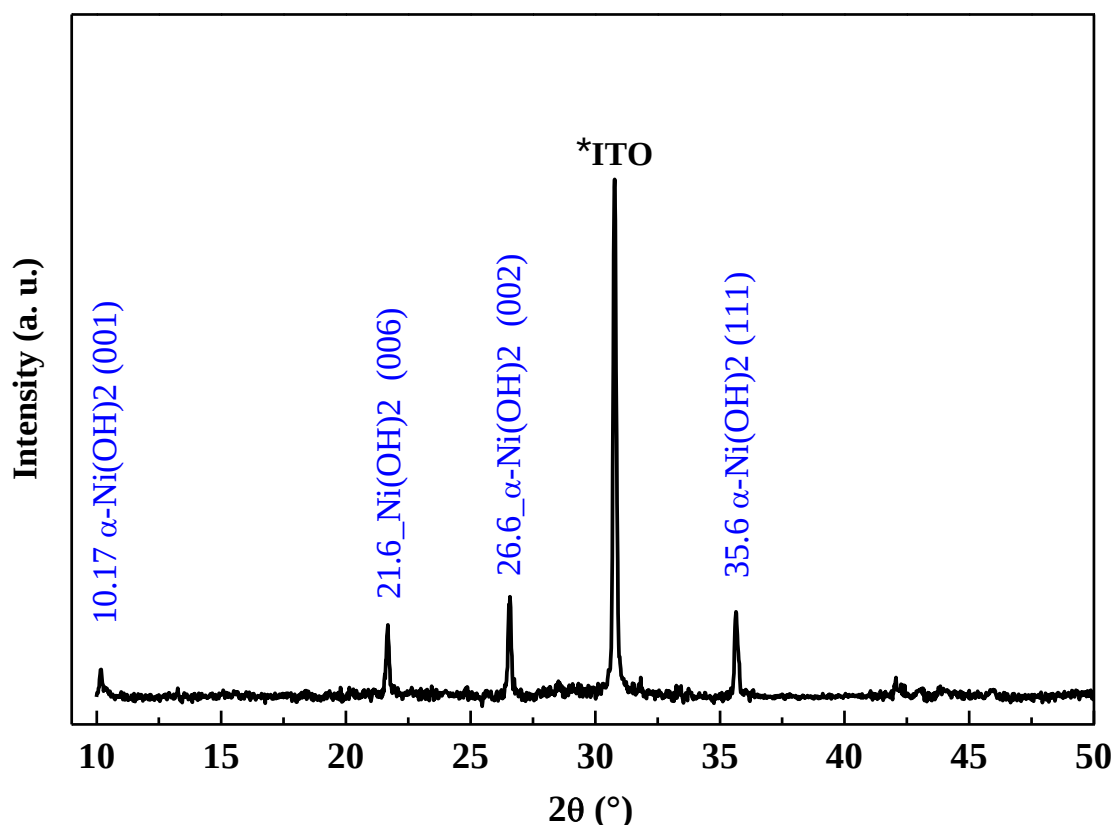


Figure III.4 : Diffractogramme de diffraction des rayons X de nanostructures de Ni(OH)_2 déposées sur un substrat ITO à un potentiel de -0.8V.

Le spectre DRX montre la présence des pics situés à $2\theta = 10.17^\circ$, 21.6° , 26.6° et 35.6° correspondant aux orientations (001), (006), (002) et (111) de la structure cristalline de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ selon la fiche JCPDS no. 22-0444 [5]. D'autre pic plus intense marqué d'une étoile est associé au substrat ITO. Aucun pic de diffraction provenant d'impuretés n'est trouvé dans le $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, ce qui confirme la pureté de notre échantillon.

III.2.2 Caractérisations morphologiques par MEB

La figure III.5 représente l'image MEB de nanostructures de l'hydroxyde de nickel électrodéposées sur une surface de ITO à un potentiel cathodique de -0.8V/ECS.

En première vue, le dépôt montre une surface entièrement recouverte de Ni(OH)_2 , avec des fissures apparaissant sur l'ensemble de la surface (Figure III.5.a). L'agrandissement d'une partie de cet image a permis de distinguer une morphologie composée de plaquettes ou feuillets micrométriques agencés de manière compacte et recouvrant uniformément le substrat. Ces plaquettes présentent des dimensions latérales d'environ 3-6 μm .

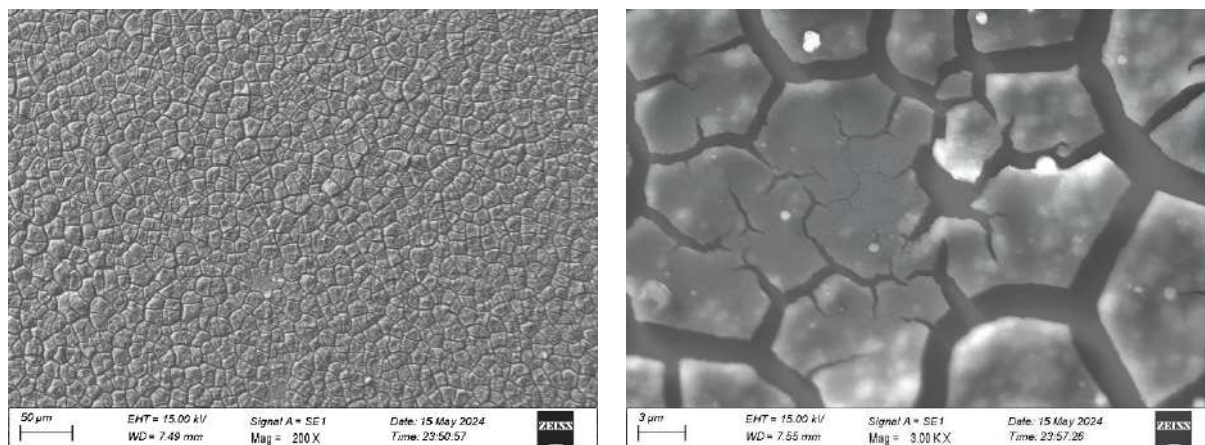


Figure III.5: **a)** Image MEB de couche mince de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposées sur ITO à partir d'un bain nitrate. Le potentiel de déposition et la température sont fixés à -0.8 V/ECS et 70°C , respectivement. **b)** L'agrandissement de l'image (a).

Ce détail morphologique revêt une importance particulière car il peut trouver son origine dans deux phénomènes distincts :

- D'une part, ces fissures superficielles peuvent être une conséquence directe du procédé d'électrodéposition lui-même, liée aux conditions expérimentales d'élaboration.
- D'autre part, elles peuvent également refléter les caractéristiques intrinsèques de la structure interne du matériau $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposé, comme sa composition, sa cristallinité ou les contraintes internes présentes au sein du dépôt.

III.2.3 Caractérisations optiques par UV-Vis

L'analyse du spectre de transmission optique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet permet d'étudier les propriétés optiques d'un matériau. À partir de ces mesures optiques, il est possible de déterminer plusieurs caractéristiques clés, telles que la largeur de la bande interdite (bande optique) et les propriétés de transmission du matériau dans différentes gammes de longueurs d'onde[6].

La figure III.6 présente la variation de la transmission optique des nanostructures d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposés sur un substrat d'ITO à un potentiel cathodique de -0.8 V/ECS . Le domaine de longueurs d'onde s'étend de 300 nm à 800 nm .

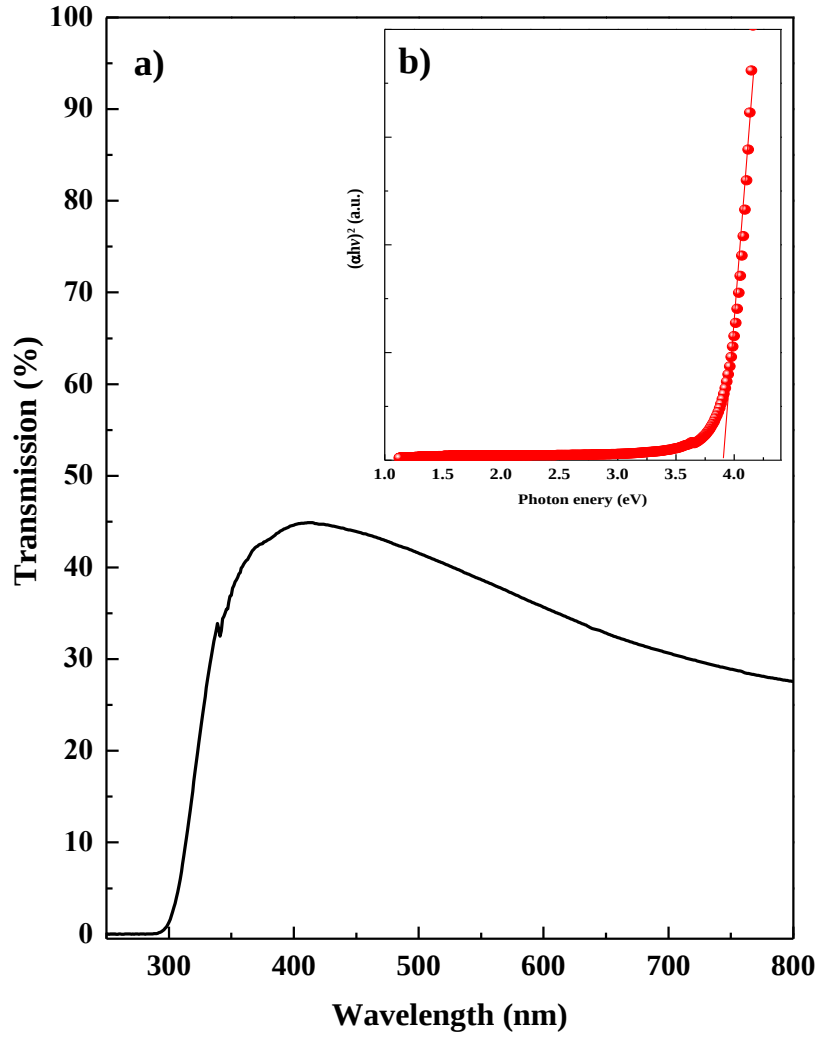


Figure III.6 : a) Spectres de la transmission optique des nanostructures de Ni(OH)_2 ; b) Variation de $(\alpha h\nu)^2$ obtenue pour des dépôts de Ni(OH)_2 électrodéposés en fonction de $(h\nu)$.

Une transmission optique d'environ 50% dans le visible indique que le dépôt de Ni(OH)_2 électrodéposé sur ITO a une semi-transparence suggère une absorption modérée de la lumière visible par ce matériau [7]. Cependant, ce pourcentage de transmission implique qu'une partie non négligeable de la lumière incidente est tout de même absorbée, probablement en raison de défauts, d'impuretés ou de transitions électroniques supplémentaires dans le Ni(OH)_2 . La bande optique correspondante à ce dépôt a été déterminée en utilisant la relation de Tauc suivante [1, 8]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq.III.1}$$

$h\nu$: représente l'énergie des photons incidents,

α : est le coefficient d'absorption du matériau,

A : est une constante,

n : peut prendre la valeur 1/2 pour une transition électronique directe (bande interdite directe) ou 2 pour une transition électronique indirecte (bande interdite indirecte). Le choix de la valeur de n dépend des règles de sélection quantique spécifiques au matériau étudié.

La courbe présentée à la figure III.6.b montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ obtenu pour le dépôt d'hydroxyde de nickel. L'extrapolation de la partie linéaire de cette courbe vers l'axe des abscisses ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) nous a permis d'estimer la valeur du gap optique E_g . La valeur de 3.9 eV pour le gap optique correspond à une énergie élevée dans le domaine de l'ultraviolet. Cela signifie que les photons de la lumière visible n'ont pas suffisamment d'énergie pour promouvoir les électrons à travers la bande interdite optique de 3.9 eV. Le matériau absorbe donc faiblement dans le visible.

III.3 Performances de nanostructures de Ni(OH)_2 pour la détection des ions NO_3^-

La détection des ions nitrates dans l'eau à l'aide de nanostructures de matériaux métalliques est une technique d'analyse prometteuse. Pour cela, nous avons intéressé à l'élaboration de nanostructures de Ni(OH)_2 par voie électrochimique en variant le potentiel de dépôt de -0.8 à -1 V/ECS. Les nanostructures de Ni(OH)_2 électrodéposées sur ITO avec différents potentiels cathodiques peuvent présenter des réponses électrochimiques variées en présence d'ions nitrates, offrant ainsi la possibilité de sélectionner le meilleur dépôt pour une détection sensible et sélective.

Pour étudier les propriétés électrocatalytiques des nanostructures d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 vis-à-vis les ions nitrates, la voltammétrie cyclique a été utilisée. Les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés dans un électrolyte composé de nitrate de potassium (KNO_3) à une concentration de 0.1 M dissout dans l'eau distillé, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure III.7.

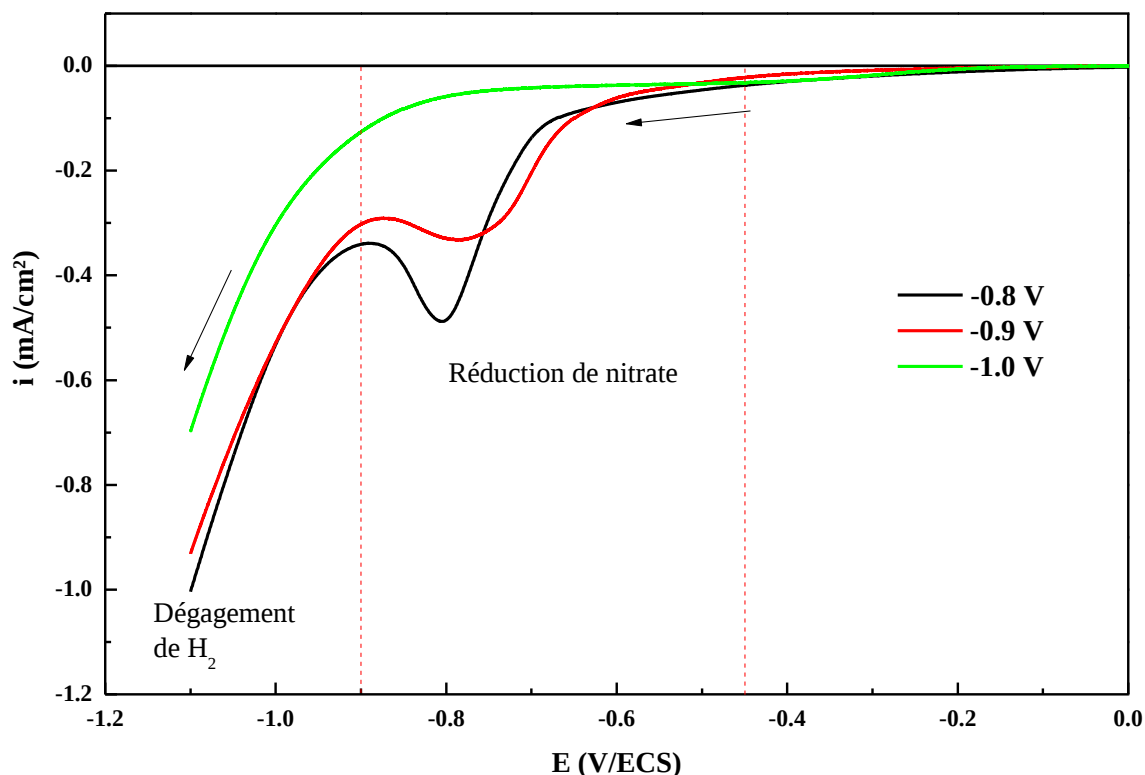


Figure III.7 : Voltaampérogrammes de la réduction des nitrates sur les dépôts de Ni(OH)_2 dans KNO_3 0.1M, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ et $V_b=10\text{ mV/ECS}$.

L'électrode à base de nanostructures de Ni(OH)_2 électrodéposées à un potentiel de -0.8 V/ECS présente une bonne activité pour la réaction de réduction des nitrates en le comparant à ceux obtenus à -0.9 et -1 V/ECS. On observe l'apparition d'un pic principal, à -0.8V, avec un courant cathodique égale à -0.51 mA/cm^2 , correspondant à la réduction électrochimique du nitrate selon la réaction suivantes[9, 10]:



Egalement, une augmentation brutale du courant cathodique à parti de -0.9 V a été observée, peut être liée à la réduction du nitrite selon la réaction suivante:



Il est également observé que les dépôts électrodéposés à des potentiels plus négatifs que -0.8 V, en particulier à -0.9 V et -1.0 V, présentent une faible réactivité envers la réduction des nitrates. Par conséquent et d'après ces résultats, nous avons choisi le dépôt de Ni(OH)_2 électrodéposé à un potentiel de -0.8 V pour poursuivre cette étude.

III. 3. 1 Effet de la vitesse de balayage

L'effet de la vitesse de balayage sur l'activité électrocatalytique Ni(OH)_2 électrodéposés à -0.8V vis-à-vis de la réduction des nitrates a été étudiée dans une solution de nitrate de potassium de 0.1 M de concentration à une température ambiante. Comme le montre la figure III.8, l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement des pics de réduction des nitrates vers des potentiels plus cathodique avec une augmentation de l'intensité de courant de ces pics. Ces propriétés sont liées aux caractéristiques générales d'un processus de transfert d'électrons irréversible contrôlé par diffusion. D'autres études de recherche ont également observé ce processus en utilisant divers types d'électrodes pour réduire les nitrates en solution aqueuse [9-11].

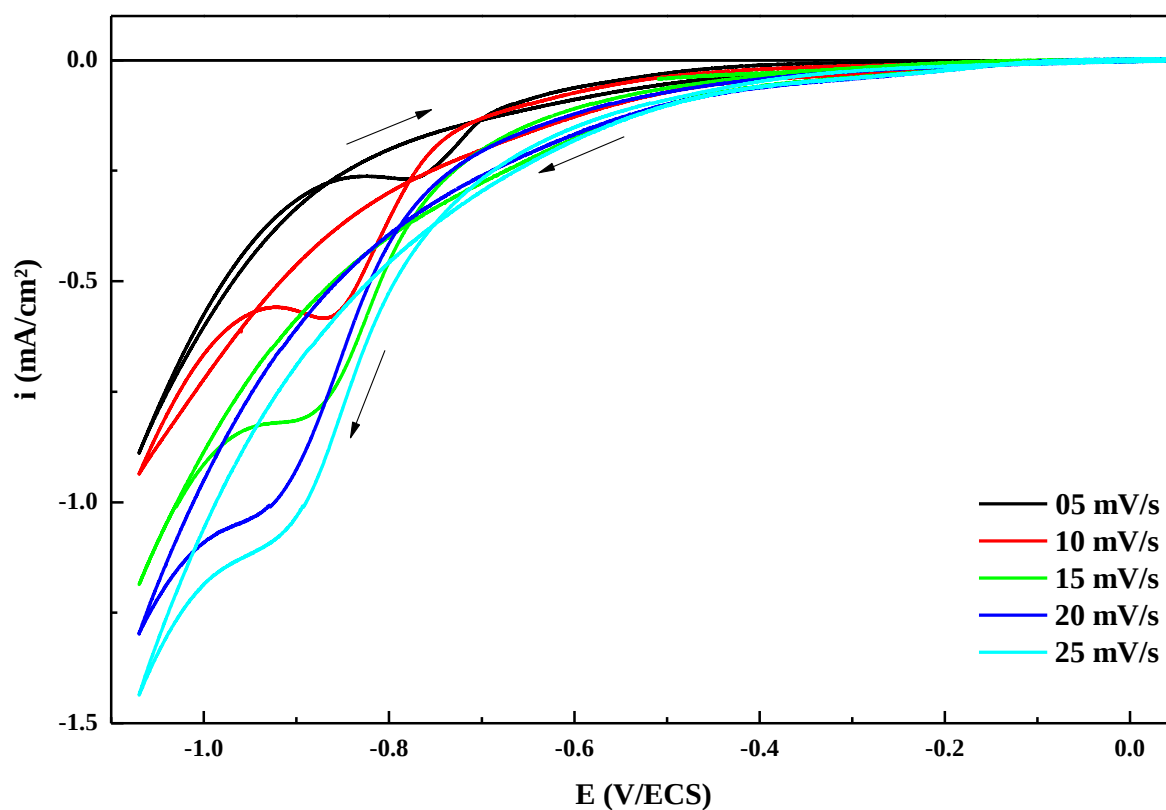


Figure III.8: Voltammogrammes d'électroréduction des nitrates de concentration de 0.1 M (KNO_3) sur une électrode de $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ à différentes vitesses de balayage.

Pour étudier la cinétique de la réduction du nitrate sur la surface des dépôts de Ni(OH)_2 , on peut effectivement analyser la variation du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage en utilisant les voltaampérogrammes cycliques précédents. La figure III.8.a montre que le courant de pic cathodique a augmenté linéairement avec

l'augmentation de la vitesse de balayage, suggérant un processus de réduction électrochimique contrôlé par la diffusion.

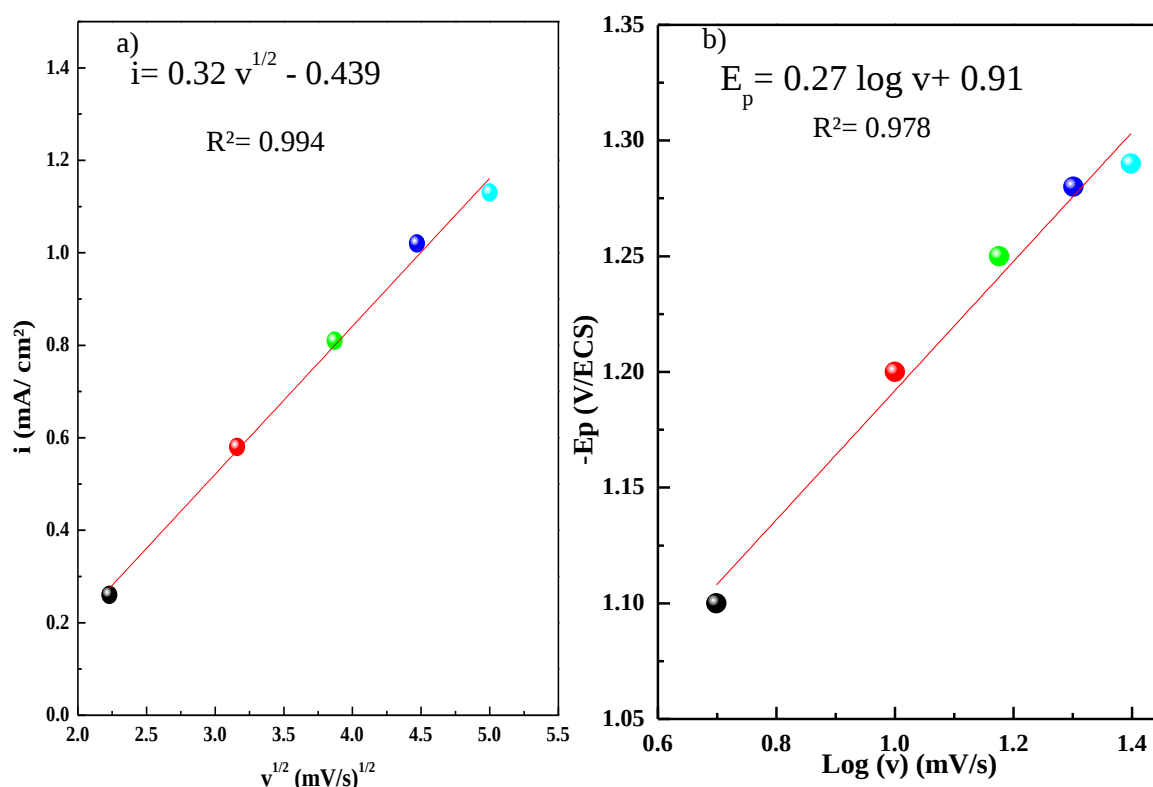


Figure III.9: Tracés de la variation de : a) $i = f(v^{1/2})$ et b) $E_p = f(\log(v))$ de réduction des nitrates sur une électrode de Ni(OH)₂/ITO .

D'autre part, la détermination des propriétés de l'étape limitante de cette réaction a été étudiée en traçant la variation du potentiel cathodique en fonction du logarithme de la vitesse de balayage. Une proportionnalité linéaire a été observée et l'équation de corrélation linéaire entre E_p et $\log(v)$ est donnée comme suit [10, 12]: $E_p = (0.27) \log v + 0.91$ avec un coefficient de corrélation de 0.978. Cette relation linéaire confirme que le système étudié correspond à un mécanisme de transfert de charge surfacique.

III. 3. 2 Effet de la concentration de nitrate

La réponse ampérométrique courant-temps pour la détection du nitrate au niveau de l'électrode Ni(OH)₂/ITO a été enregistrée à un potentiel appliqué de -0.8 V. La figure III.10 montre un chronoampérogramme typique des ajouts successifs de 1 ml de nitrate (5 mM) sous agitation continue. Nous avons remarqué une augmentation de la densité de courant lors de chaque injection, toutes les 50 secondes, d'une solution de KNO₃ de concentration croissante,

allant de la plus faible à la plus élevée. Cela indique que les injections successives de solutions de nitrate à des concentrations graduellement croissantes entraînent des augmentations proportionnelles de la densité de courant. Cela démontre une sensibilité améliorée du capteur pour la détection des nitrates lorsque leur concentration s'élève dans la solution aqueuse analysée.

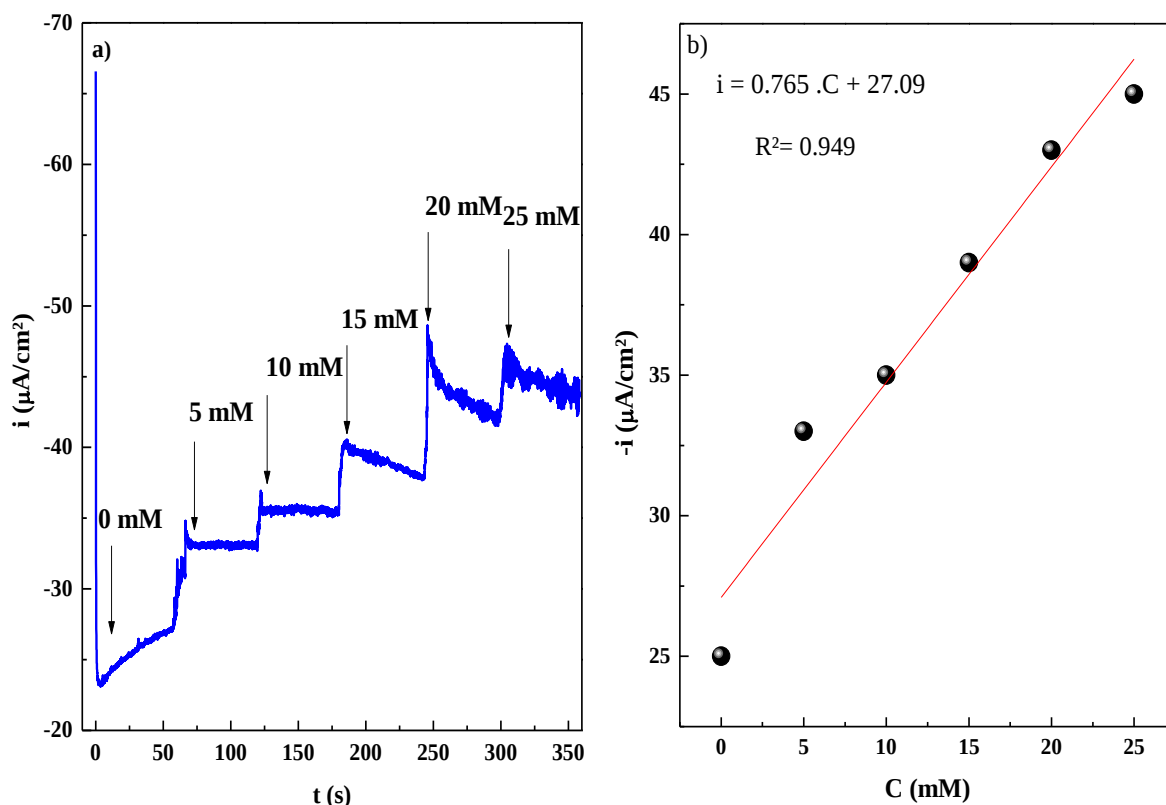


Figure III.10: a) Chronoampérogramme typique de l'électrode Ni(OH)₂/ITO enregistré à différentes concentration de nitrate, b) Variation de $i = f(C_{KNO_3})$.

La réponse est linéaire dans la gamme de concentrations comprise entre 5 et 25 mM avec un coefficient de corrélation de 0.949. En utilisant l'équation de régression par correspondance comme suit : $I (\mu A) = 0.765C - 27.09$.

III. 3. 3 Stabilité de l'électrode Ni(OH)₂/ITO vis-à-vis de la réduction du nitrate

Afin d'examiner la stabilité électro-catalytique de l'électrode Ni(OH)₂/ITO, une autre étude sera effectué par la chronoampérométrie. La figure III.11 présente le chronoampérogramme de la réduction du nitrate sur l'électrode Ni(OH)₂/ITO enregistré à partir d'une solution neutre contenant 0.1 M KNO₃ dissout dans l'eau distillée, le potentiel de la réduction du nitrate et le temps sont fixés à -0.8 V/ECS et 60 min, respectivement.

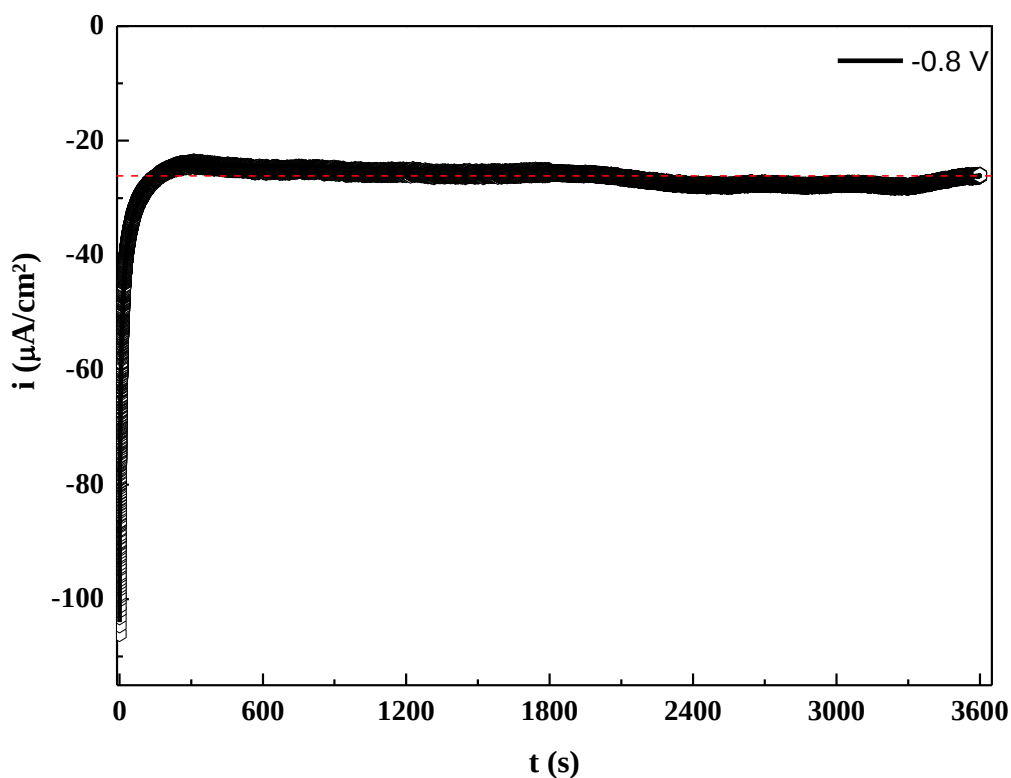


Figure III.11: Chronoampérogramme de l'électrode $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ dans une solution de 0.1 M KNO_3 , $E_{ap} = -0.8 \text{ V/ECS}$, $t = 60 \text{ min}$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III.11, l'électrode $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ montre une diminution de la densité de courant par rapport de leur valeur maximale ($-108 \mu\text{A/cm}^2$) dans les premières secondes. Cependant, après cette valeur initiale, la densité de courant reste stable pendant 60 min ($-26 \mu\text{A/cm}^2$). Ceci nous a confirmé la stabilité de notre électrode l'électrode $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ ainsi que prouvent que cette électrode peut être utilisée comme détecteur avec une activité catalytique élevée et une bonne stabilité pour la réduction de nitrate.

Références bibliographiques

- [1] A. Farghali, W. Rouby, and M. Abdel-Wahab, "Structural, optical and photo-catalytic activity of Nb-doped NiO thin films," *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 11, no. 3, pp. 811-819, 2016.
- [2] D. E. Djafri, "Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni(OH)₂," Thèse de doctorat de l'Université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [3] P. Saranya and S. Selladurai, "Facile synthesis of NiSnO₃/graphene nanocomposite for high-performance electrode towards asymmetric supercapacitor device," *Journal of materials science*, vol. 53, no. 23, pp. 16022-16046, 2018.
- [4] O. Lupan *et al.*, "Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 6, pp. 1895-1907, 2010.
- [5] N. Yao *et al.*, "Reduced interfacial recombination in dye-sensitized solar cells assisted with NiO: Eu³⁺, Tb³⁺ coated TiO₂ film," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 31123, 2016.
- [6] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. Chang, and T. J. Marks, "p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 8, pp. 2783-2787, 2008.
- [7] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [8] J. Tauc and A. Menth, "States in the gap," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 8, pp. 569-585, 1972.
- [9] S. Amertharaj, M. Hasnat, and N. Mohamed, "Electroreduction of nitrate ions at a platinum-copper electrode in an alkaline medium: Influence of sodium inositol phytate," *Electrochimica Acta*, vol. 136, pp. 557-564, 2014.
- [10] Z. Mumtarin, M. M. Rahman, H. M. Marwani, and M. A. Hasnat, "Electro-kinetics of conversion of NO₃⁻ into NO₂⁻ and sensing of nitrate ions via reduction reactions at

- copper immobilized platinum surface in the neutral medium,"*Electrochimica Acta*, vol. 346, p. 135994, 2020.
- [11] A. S. Inam *et al.*, "Flexible screen-printed electrochemical sensors functionalized with electrodeposited copper for nitrate detection in water,"*ACS omega*, vol. 6, no. 49, pp. 33523-33532, 2021.
- [12] E. Habibi, "Mesoporous Pd/ β -SiCNW-nC based homemade screen printed electrode for high sensitive detection of hydrazine,"*Microchemical Journal*, vol. 149, p. 104004, 2019.

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif d'élaborer un matériau électrocatalytique à base d'hydroxyde de nickel par voie électrochimique dédié à la détection des nitrates dans l'eau. Des nanostructures de Ni(OH)_2 ont été préparées sur un substrat ITO à partir d'une solution contenant 0.1 M de NaNO_3 et 0.01 M de $\text{Ni(NO}_3)_2$. La température, le potentiel et la quantité de charge ont été fixés à 70°C, -0.8 V et 216 mC, respectivement. D'après les résultats obtenus, on conclut que :

- ✓ La voltampérométrie cyclique a révélé les domaines des espèces électroactives et a confirmé que la formation de Ni(OH)_2 par électrodéposition commence à partir de -0.7 V.
- ✓ L'analyse chronoampérométrique montre que l'électrodéposition de Ni(OH)_2 suit un processus électrochimique sous contrôle diffusionnel et que le dépôt obtenu est de haute qualité et a une excellente adhérence.
- ✓ Le spectre DRX de nanostructures d'hydroxyde de nickel a montré que ce matériau est cristallin de type α . Les images MEB montrent que les plaquettes de Ni(OH)_2 réparties sur toute la surface d'ITO avec apparition de fissures.
- ✓ Les analyses par UV-Vis ont révélé que les nanostructures d'hydroxyde de nickel présentent un caractère semi-transparent avec une absorption modérée de la lumière.

Ces résultats prometteurs ont ouvert la voie à l'utilisation du Ni(OH)_2 pour la détection de polluants minéraux dans l'eau. Pour cette étude, les nitrates ont été sélectionnés comme polluant cible.

- ✓ L'électrode à base de Ni(OH)_2 électrodéposée à -0,8 V présente d'excellentes propriétés électrocatalytiques pour la réduction des ions nitrates se traduit par l'apparition d'un pic de réduction bien défini pour les nitrates à -0,8 V, avec un courant cathodique atteignant -0,51 mA/cm².
- ✓ Le processus de la réduction des nitrates en présence de l'électrode à base de Ni(OH)_2 est suivi par un transfert de charge sous contrôle diffusionnel.
- ✓ L'étude par chronoampérométrie a démontré que notre électrode $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ peut être utilisée comme détecteur avec une activité catalytique élevée et une bonne stabilité pour la réduction des nitrates.

Conclusion

Résumé

Cette étude porte sur l'électro-réduction des nitrates sur une électrode de $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$. Les nanostructures de Ni(OH)_2 ont été électrodéposées sur un substrat ITO à partir d'une solution contenant 0,1 M KNO_3 et 0,01 M $\text{Ni(NO}_3)_2$, à 70°C, -0,8 V et avec une épaisseur de 250 nm. La diffraction des rayons X confirme la formation de Ni(OH)_2 cristallin de type α . La microscopie électronique à balayage révèle une distribution uniforme de plaquettes de Ni(OH)_2 avec des fissures entre elles. Les propriétés optiques indiquent une transmittance moyenne de 50% et un gap optique de 3,9 eV pour le dépôt à -0,8 V. Ces nanostructures de Ni(OH)_2 présentent un effet électrocatalytique efficace pour la réduction des nitrates en milieu neutre. Cela se manifeste par leur grande stabilité et un important déplacement du potentiel de réduction des nitrates vers des valeurs plus négatives. Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que l'électrode à base de nanostructures de Ni(OH)_2 pourrait être un bon candidat pour la détection des nitrates.

Mots clés : électro-réduction, nitrate, Ni(OH)_2 , nanostructures, stabilité.

Abstract

This study focuses on the electro-reduction of nitrates on a $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$ electrode. Ni(OH)_2 nanostructures were electrodeposited on an ITO substrate from a solution containing 0.1 M KNO_3 and 0.01 M $\text{Ni(NO}_3)_2$, at 70°C, -0.8 V and with a thickness of 250 nm. X-ray diffraction confirms the formation of α -type crystalline Ni(OH)_2 . Scanning electron microscopy reveals a uniform distribution of Ni(OH)_2 platelets with cracks between them. Optical properties indicate an average transmittance of 50% and an optical gap of 3.9 eV for deposition at -0.8 V. These Ni(OH)_2 nanostructures exhibit an effective electrocatalytic effect for nitrate reduction in neutral media. Which confirmed by their high stability and a significant shift of the nitrate reduction potential towards more negative values. Overall, these results suggest that the Ni(OH)_2 nanostructure-based electrode could be a good candidate for nitrate detection.

Keywords: electro-reduction, nitrate, Ni(OH)_2 , nanostructures, stability.

ملخص

تركز هذه الدراسة على الإرجاع الكهربائي للنترات على دعامة $\text{Ni(OH)}_2/\text{ITO}$. تم ترسيب الهياكل النانوية لهيدروكسيد النيكل Ni(OH)_2 كهربائياً على الركيزة ITO في محلول يحتوي على 0.1 مول من نترات البوتاسيوم KNO_3 و 0.01 مول من نترات النيكل $\text{Ni(NO}_3)_2$ عند 70 درجة مئوية، -0.8 فولت وبسمك 250 نانومتر. تؤكد الأشعة السينية تكوين بلورات لهيدروكسيد النيكل Ni(OH)_2 من النوع α في حين يكشف المسح المجهر الإلكتروني عن توزيع موحد لصفائح Ni(OH)_2 مع وجود شقوق بينها. تشير الخصائص الضوئية إلى متوسط نفاذية يبلغ 50% وفجوة ضوئية تبلغ 3.9 فولت للشرائح المتحصل عليها عند -0.8 فولت. تُظهر هذه البنية النانوية لـ Ni(OH)_2 تأثيراً تحفيزياً كهربائياً فعالاً لإرجاع النترات في وسط متعادل ويتضح ذلك من خلال إستقرارها العالي والتحول الكبير في إمكانية إرجاع النترات نحو قيم أكثر سلبية. وبشكل عام، تشير هذه النتائج إلى أن القطب القائم على البنية النانوية Ni(OH)_2 يمكن أن يكون مرشحاً جيداً للكشف عن النترات.

الكلمات المفتاحية: الإرجاع الكهربائي، النترات، هيدروكسيد النيكل، الهياكل النانوية، الإستقرار.