

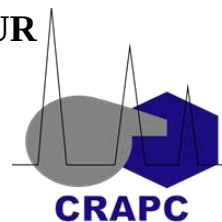
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE



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 :

Soundos ABBANE et Amet Errahmane Hadjer DJEDDI

Thème

**Elaboration et caractérisations électrochimiques des nanostructures
d'hydroxyde de nickel**

Soutenu publiquement le :06/06/2024

Devant le jury composé de :

Dr. Baka Ouidad	MCA	UKM –Oaargla	Rapporteur
Dr. Bacha Oussama	MCA	UKM –Oaargla	Co-Rapporteur
Dr. Baamer Lotfi	MCB	UKM –Oaargla	Président
Dr. Hacini Zineb	MCB	UKM - Ouargla	Examinatrice

Année universitaire : 2023 /2024



Remerciements

Ce travail a été réalisé au centre de recherche **CRAPC** de Ouargla sous la direction du docteur **BAKA OUIDAD** et du docteur **BACHA OUSSAMA** 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 **BAKA OUIDAD** et le docteur **BACHA OUSSAMA**, 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**, Maître de recherche classe «A » au 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 **BAAMAR LOTFI** maitre de conférences classe « B » de l'université de Kasdi Merbah- Ouargla et le docteur **Hacini Zineb** Maître de conférences classe « B » de l'université de Kasdi Merbah d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous n'osons pas oublier de remercier tous les personnes de la faculté de l'université Kasdi Merbah 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...





Je tiens à dédier ce mémoire à :

Mes chers parents.

*Mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant
financièrement que moralement.*

Toutes mes très chères amies surtout rania, sara, cyrine et kamar.

Tous les étudiants de ma promotion du Master Génie des Procédés de l'Environnement

2023-2024.

Tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

Sans oublier ma binôme : Amet ErrahmaneHadjer.

Soundous....





Je dédie ce modeste travail à mon cher père

Et ma chère Mère pour leur aide et leur soutien Tout au long de mes études.

A mes frères Ayoub, Mohammed et Yasser et mes sœurs Tasnim et Yousrra.

Toutes mes très chères amies surtout Dalal, Ines et Rania

Tous les étudiants de ma promotion du Master Génie des Procédés de l'Environnement

2023-2024.

A toute personne qui m'a soutenue de près et de loin.

Sans oublier ma binôme : soundous

Amet Errahmane Hadjer...

Liste des Figures

CHAPITRE I		
Figure I.1	Représentation schématique d'une phase de type HDL	5
Figure I.2	Les différents domaines d'application des HDLs	6
Figure I.3	Un aperçu des transformations entre les différentes phases de Ni(OH)_2 et NiOOH	7
Figure I.4	Spectre FTIR de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ (haut) et $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (bas)	8
Figure I.5	Structure cristalline de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, ions hydroxyde de nickel (gris) (rouges) molécules d'eau (bleues), (a) projection de cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques	8
Figure I.6	Schéma illustrant le désordre des défauts d'empilement entre des couches adjacentes. a) aucun défaut d'empilement et les couches adjacentes sont alignés. b) Rotation autour de l'axe cristallographique « c », c) Translation dans le plan ab	9
Figure I.7	Spectres de DRX de films de Ni(OH)_2 déposés sur des substrats de Ni	10
Figure I.8	Structure cristalline du $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, a) projection de cellule unitaire, b) modèle de boule et de bâton avec les positions atomiques décrites des atomes de nickel (gris), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (rose)	11
CHAPITRE II		
Figure II.1	Cellule électrochimique à trois électrode	22
Figure II.2	Electrode de référence E_R	22
Figure II.3	Electrode d'auxiliaire E_A	23
Figure II.4	Electrode de travail E_T	23
Figure II.5	Un voltamogramme cyclique simulé pour un système réversible montrant la détermination exacte du courant de pic	26
Figure II.6	Diagramme ampérométrique d'une espèce redox contrôlée par diffusion	27
Figure II.7	Schéma de principe de la loi de Bragg	28
Figure II.8	Microscope électronique à balayage	30
Figure II.9	Un schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis	31
CHAPITRE III		
Figure III.1	Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un électrolyte support contenant 0.1M NaNO_3 , $V_b = 20 \text{ mV/s}$ et $T = 70^\circ\text{C}$.	35

Figure III.2	Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.01 M NaNO ₃ 0.01 M Ni(NO ₃) ₂ ; $v_b = 20$ mV/s et T=70 °C	36
Figure III.3	Mécanismes d'électrodéposition de Ni(OH) ₂	37
Figure III.4	a) Voltammogrammes cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.1 M NaNO ₃ 0.01 M Ni(NO ₃) ₂ enregistrés a différent vitesse de balayage, T=70 °C et b) Variation de courant des pics cathodique en fonction de $v^{1/2}$.	38
Figure III.5	Voltamogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.01 M NaNO ₃ 0.01 M Ni(NO ₃) ₂ ; $v_b = 20$ mV/s et T=70 °C	40
Figure III.6	Courbes chronocoulométriques obtenues pendant l'électrodéposition de Ni(OH) ₂ à différentes potentiel, T= 70 °C .	41
Figure III.7	Courbes chronoampérométriques typiques obtenues durant l'électrodéposition de Ni(OH) ₂ à différentes potentiel, T= 70 °C .	42
Figure III.8	Photographie des dépôts de Ni(OH) ₂ électrodéposés sur ITO à différents potentiel cathodiques.	43
Figure III.9	Diffractogrammes de nanostructures de Ni(OH) ₂ électrodéposées sur un substrat ITO à différentes potentiel cathodique -0.9 et -1 V/ECS.	44
Figure III.10	Images MEB de couches minces de Ni(OH) ₂ électrodéposées sur ITO à différent potentiel cathodique (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).	45
Figure III.11	Spectres de la transmission optique des nanostructures de Ni(OH) ₂ électrodéposées sur ITO à différents potentiel (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).	46
Figure III.12	Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de (E_g) obtenue pour les dépôts de NiOH ₂ électrodéposés à différents potentiel appliqués.	47

Liste des tableaux

CHAPITRE II		
Tableau II. 1	Différentes propriétés des substrats ITO	23
Tableau II. 2	Conditions d'élaboration des nanostructures de Ni(OH) ₂	24

Liste des abréviations

ZnO	L'oxyde de zinc.
SnO ₂	le dioxyde d'étain.
HDL	hydroxyde double lamellaire.
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
Å	Angstrom.
DRX	Diffraction des rayons X.
MS	Mott-Schottky.
K _{sp}	Constante de solubilité.
CBD	Dépôt en bain chimique.
KCl	Chlorure de potassium.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
ITO	Oxyde d'étain dopé en indium.
XPS	Spectrométrie photo électronique X.
eV	Electron Volt.
E _g	Energie de la bande interdite.
pH	Potentiel d'hydrogène.
UV-VIS	Ultraviolet-visible.
ECS	Electrode au Calomel Saturé
T	Température.
t	Temps.
Q	La quantité de charge.
VC	Voltammétrie cyclique.
CA	Chronoampérométrie.
CC	Chronocoulométrie
E _R	Electrode de référence.
E _A	Electrode auxiliaire.
E _T	Electrode de travail.
I _{pa} , I _{pc}	Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc}	Potentiels de Pic Anodique et Cathodique.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
λ	Longueur d'onde.
V_b	Vitesse de balayage.
$NaNO_3$	Nitrate de sodium.
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nickel(II)-nitrate-hexahydraté.
F	Constante de Faraday.
n	Nombre de charges transférées (électrons).
C	Concentration.
$E_{dép}$	Potentiel de déposition
$S_{dép}$	Surface de dépôt

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	IX
Liste des tableaux	V
Liste des abréviations	IX
Introduction générale	1
Références	3
Chapitre I. Synthèse bibliographique	
I.1. Matériaux nanostructures	4
I.1.1 Oxydes métalliques	4
I.1.2 Nanostructures métalliques	4
I.1.3 Alliages nanostructures	4
I.1.4 Hydroxydes nanostructures	5
I.2. Hydroxyde de Nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$	6
I.3. Propriétés de l'hydroxyde de nickel	7
I.3.1 Propriétés structurales	7
I.3.2 Propriétés électroniques de $\text{Ni}(\text{OH})_2$	11
I.3.3 Propriétés optiques	11
I.3.4 Propriétés chimiques	12

I.3.5 Propriétés morphologiques	12
I.4. Elaboration de Ni(OH) ₂	12
I.4.1 Electrodeposition	13
Références	17
Chapitre II Dispositifs et méthodes expérimentales	
II.1. Dispositifs expérimentaux	21
II.1.1 Cellule électrochimique	21
II.1.2 Conditions d'élaboration des nanostructures de Ni(OH) ₂	24
II.2. Méthodes électrochimiques	25
II.2.1 Voltampérométrie cyclique	25
II.2.2 Chronoampérométrie	26
II.3 Méthodes de caractérisation	28
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	29
II.3.3 Spectroscopie Uv-Visible	30
Références	32
Chapitre III Résultats et discussion	
III.1 Etude électrochimique	34
III.1.1 Voltammétrie cyclique	34
III.1.1.1 Stabilité du substrat ITO	34
III.1.1.2 Mécanismes d'électrodeposition de Ni(OH) ₂	36
III.1.1.3 Effet de la vitesse de balayage	38
III.1.1.4 Effet de la borne cathodique	39

III.1.2 Chronoampérométrie	40
III.2 Caractérisations des nanostructures de Ni (OH) ₂	43
III.2.1 Analyse par DRX	43
III.2.2 Caractérisations morphologiques par MEB	45
III.2.3 Caractérisations optiques par UV-Vis	46
Références	49
Conclusion générale	50

Introduction générale

Les nanomatériaux sont des matériaux dont au moins une dimension se situe entre 1 et 100 nm, offrant des propriétés uniques telles qu'une grande surface et des capacités magnétiques, électriques et catalytiques distinctes. Les nanomatériaux ont des applications diverses dans divers domaines tels que l'électronique, le stockage d'énergie, la médecine, les cosmétiques et l'agriculture [1].

Les hydroxydes nanostructurés sont des matériaux à base d'hydroxydes métalliques qui présentent une structure nanométrique. Ils sont souvent décrits comme des composés de type hydrotalcite [2], qui sont des hydroxydes doubles lamellaires avec une structure rhomboédrique identique à celle de l'hydrotalcite naturelle [3]. Il existe de nombreux exemples d'hydroxydes métalliques nanostructurés, parmi lesquels se trouve l'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) se démarque comme un choix exceptionnel pour diverses applications [4]. 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 l'élaboration de films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ telles que la précipitation chimique, synthèse sol-gel, vieillissement chimique, processus hydrothermique [5], et dans notre étude, nous avons opté pour l'électrodéposition.

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 [5]. 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 [6]. Il y a eu beaucoup de recherches sur la technique d'électrodéposition du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dans des milieux aqueux, aboutissant à la production d'oxyhydroxydes ou de couches d'hydroxydes de nickel [7]. La réaction principale lors de l'électrodéposition du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est la création d'ions OH^- , que ce soit par la réduction de l'eau, de l'oxygène moléculaire ou des ions nitrate [8, 9].

L'objectif principal de ce travail est l'optimisation des conditions optimales de l'élaboration des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par voie électrochimique en utilisant des substrat en verre conducteur d'ITO.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique est présentée, abordant généralement les matériaux nanostructurés notamment les nanostructures de l'hydroxyde de nickel, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ses propriétés et ses méthodes d'élaboration.

Le deuxième chapitre se focalise spécifiquement sur les conditions nécessaires à l'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ainsi que sur les techniques de sa caractérisation.

Le dernier chapitre de ce mémoire présente et discute les résultats de l'influence du potentiel cathodique sur l'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur un substrat d'ITO.

Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus.

Références

- [1] K. Gajanan, S.N. Tijare, Applications of nanomaterials, *Materials Today: Proceedings*, Volume 5, Issue 1, Part 1, 2018, Pages 1093-1096
- [2] A. issa et al., "Organized metallic nanostructures via polymer self-assembly," in 9th International Conference on Material Sciences (CSM9), 2015, pp. 50-51.
- [3] F. ouahab, A. bahmi, and N. boudaouad, "Application biologique d'un matériau hybride, Memoire de master de l'universite Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [4] M. Aghazadeh, "Cathodic electrochemical deposition of nanostructured metal oxides/hydroxides and their composites for supercapacitor applications: A review," *Anal. Bioanal. Electrochem*, vol. 11, no. 2, pp. 211-266, 2019.
- [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] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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

I.1 Matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés sont des substances possédant une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Ils présentent des propriétés physiques et chimiques distinctes comparativement aux matériaux conventionnels grâce à cette structure fine englobent un large éventail de compositions, notamment des métaux, des alliages, des oxydes, des hydroxydes et d'autres composés apparentés [1]. Ces matériaux présentent des propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques par rapport à leurs homologues en vrac en raison de leur petite taille et de leurs grandes surfaces. Certains aspects clés de ces matériaux nanostructurés comprennent:

I.1.1 Oxydes métalliques

Grâce à leurs caractéristiques ajustables et leur composition chimique polyvalente, ces matériaux ont suscité un vif intérêt dans diverses applications. Par exemple, les nanocomposites d'oxyde de fer (Fe_xO_y) cristallisés avec de l'aluminium métallique, qui présentent des propriétés stables, sécurisées et facilement inflammables, conviennent aux réactions thermiques. De même, les oxydes nanostructurés tels que le zinc oxyde (ZnO) et le dioxyde d'étain (SnO_2), etc., offrent également des perspectives prometteuses dans différents domaines d'application [1, 2].

I.1.2 Nanostructures métalliques

La dernière décennie a été témoin des efforts de recherche considérables dirigés vers la compréhension et l'utilisation des leurs propriétés uniques et accordables des nanostructures métalliques. Parmi celles-ci, les métaux Cu, Ag et Au ont été particulièrement étudiées en raison de leurs propriétés remarquables [3]. Également, la structure et les propriétés intrinsèques des nanostructures métalliques dépendent directement des conditions de synthèse et des modes de préparation. La taille et la forme de ces nanostructures sont ainsi corrélées aux produits utilisés et aux mécanismes de synthèse [3].

I.1.3 Alliages nanostructurés

Le concept de nanoalliage désigne des nanoparticules constituées de plusieurs métaux ou d'un métal en combinaison avec d'autres éléments chimiques. Les recherches portent principalement sur les nanoalliages situés dans les dernières colonnes des métaux de transition

du tableau périodique. En pratique, les nanoalliages les plus couramment utilisés sont : Au-Cu, Cu-Ag, Au-Ag, Cu-Au-Ag, Ni-Pd, Pd-Pt, Ni-Pt, Ni-Cu, Cu-Pt ou Ni-Au [4].

I.1.4 Hydroxydes nanostructurés

Les hydroxydes nanostructurés sont des matériaux à base d'hydroxydes métalliques qui présentent une structure nanométrique. Ils sont souvent décrits comme des composés de type hydrotalcite, qui sont des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) avec une structure rhomboédrique identique à celle de l'hydrotalcite naturelle [3]. Les HDLs sont caractérisés par un feuillet contenant des cations métalliques (M^{II} et M^{III}) et des groupes hydroxylés (Figure I.1), ainsi qu'un espace inter feuillet chargé positivement [3]. Ils présentent des propriétés intéressantes, telles que des propriétés d'échange anionique, catalytiques, et un faible coût de production [3, 5].

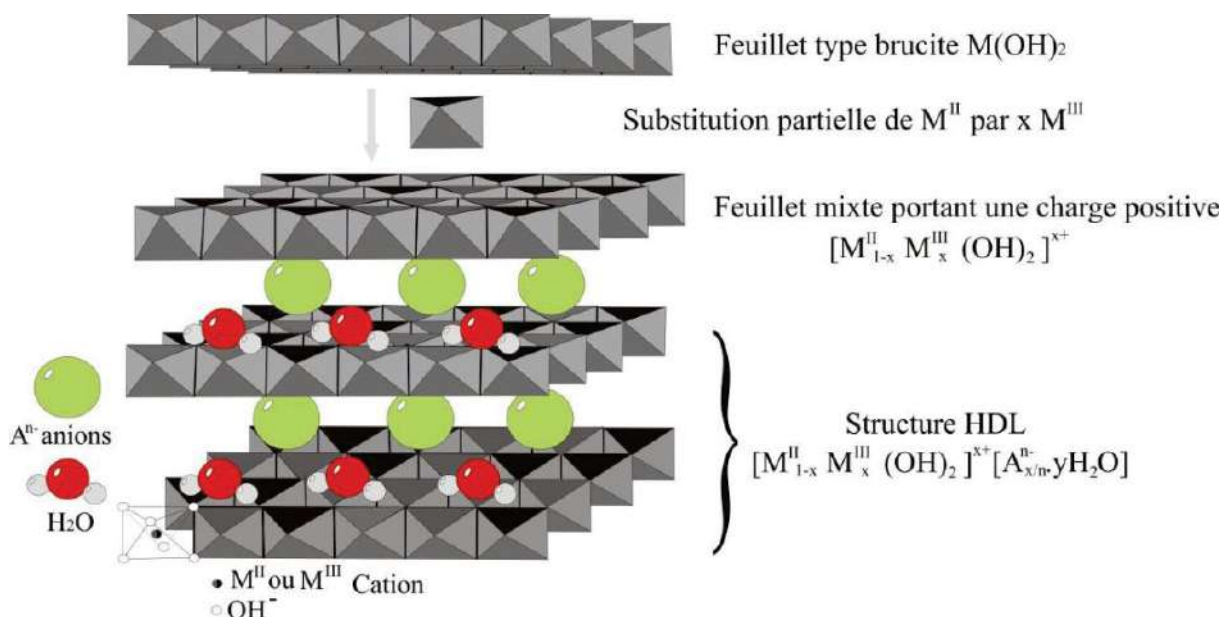


Figure I.1 : Représentation schématique d'une phase de type HDL [6].

Les matériaux HDLs offrent une gamme étendue d'applications dans divers domaines. Leur structure lamellaire et leur capacité à former une grande variété de combinaisons entre cations et anions suscitent un intérêt croissant. L'importance de ces matériaux se reflète dans la littérature scientifique par le nombre significatif de brevets déposés dans divers domaines, notamment l'industrie, la médecine et l'environnement (Figure I.2)[4, 7].

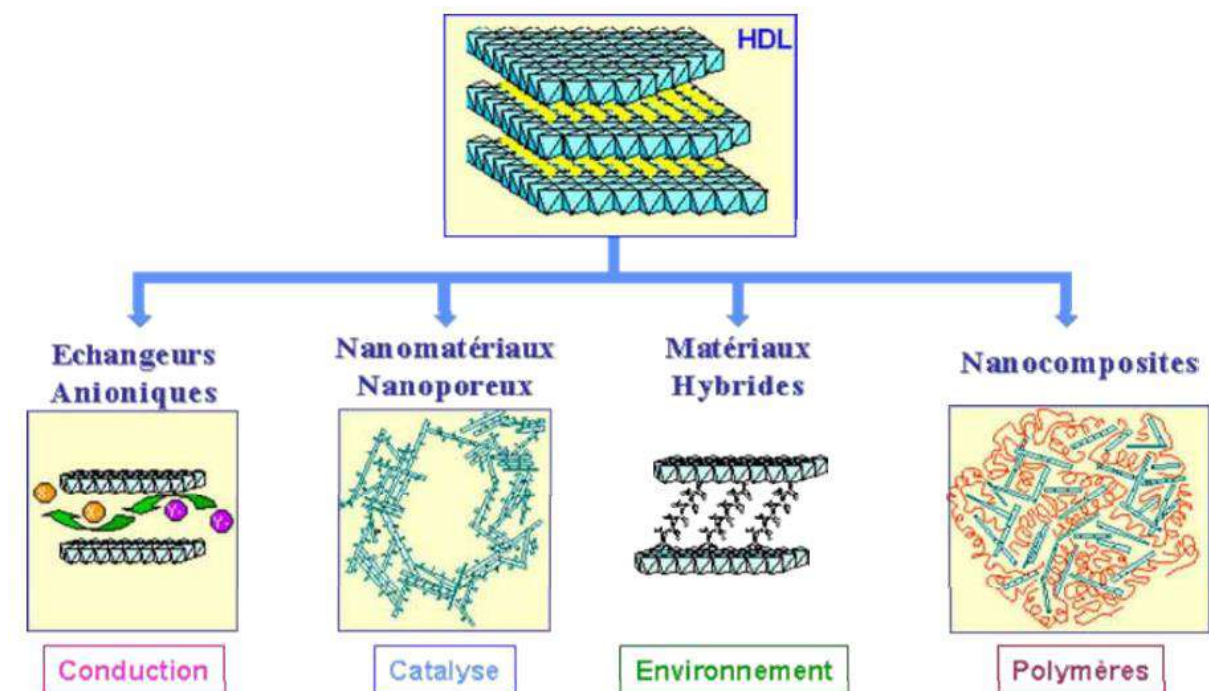


Figure I.2 : Les différents domaines d'application des HDLs [4].

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

Il existe de nombreux exemples d'hydroxydes métalliques nanostructurés, parmi lesquels se trouve l'hydroxyde de nickel, représenté par la formule $\text{Ni}(\text{OH})_2$, un composé inorganique couramment rencontré [8]. Il se présente sous forme de poudre verte soluble dans les acides dilués et légèrement soluble dans l'eau. L'hydroxyde de nickel(II) se présente sous deux pseudopolymorphes distincts, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, avec un point de fusion de 230 °C et une structure en couches intercalées d'anions ou de molécules d'eau [6].

L'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), comme l'un des hydroxydes de métal de transition les plus importants, a reçu une attention croissante en raison de ses applications étendues en tant que matériau actif dans les outils électriques, électronique portable, véhicules électriques et dans les électrodes positives.

À la fin des années 1960, Bode et al. ont proposé un schéma simple pour expliquer le comportement rapporté de l'oxydation électrochimique de l'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) et de l'oxyhydroxyde de nickel (III) (NiOOH) et de la réduction ultérieure en hydroxyde de nickel (II). Leur schéma implique deux phases d'hydroxyde de nickel, $\alpha\text{-}$ et $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, et deux phases du matériau oxydé, $\beta\text{-}$ et $\gamma\text{-NiOOH}$ (Figure I.3)[9].

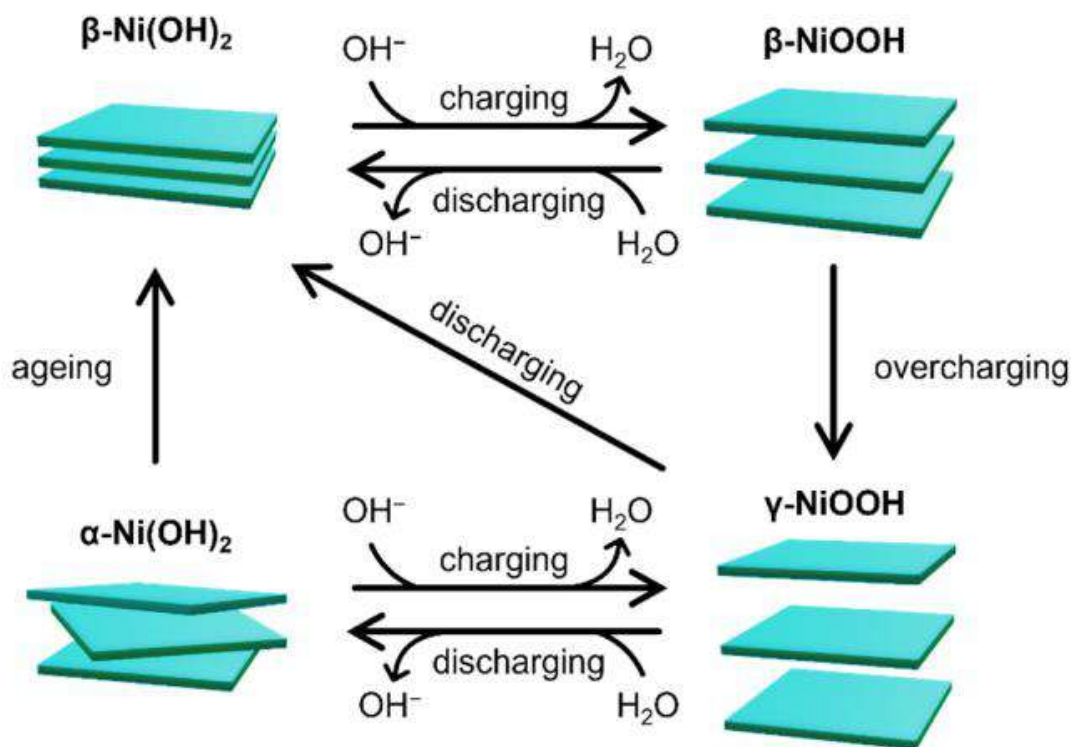


Figure I.3 : Un aperçu des transformations entre les différentes phases de Ni(OH)_2 et NiOOH [9].

I.3 Propriétés de l'hydroxyde de nickel

I.3.1 Propriétés structurales

L'hydroxyde de nickel, Ni(OH)_2 , se présente sous forme de couches lamellaires constituées de feuillets de NiO_2 , avec des atomes d'hydrogène intercalés entre eux. Les interactions de type Van-der-Waals, de faible force de liaison, relient les feuillets.

➤ $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$

L'hydroxyde de nickel $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ a été décrit comme un pseudopolymorphe hydraté d'hydroxyde de nickel avec une structure ordonnée de manière aléatoire. La structure est décrite comme de l'eau ou des anions équilibrant la charge intercalés entre des couches de bruciteturbostratique comme Ni(OH)_2 . Ce matériau mal ordonné est déficient en hydroxyle et il a été formulé sous forme de $\text{Ni(OH)}_{2-x}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, où $\text{A}^{n-} = \text{Cl}^-$, NO_3^- ou SO_4^{2-} , $x = 0.15\text{--}0.20$ et $m = 0.66\text{--}0.75$ [10].

Comme le montre la figure I.4, le spectre FTIR de la phase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ présente une large bande asymétrique autour de 3500 cm^{-1} , contrairement à la bande étroite à 3650 cm^{-1} présent dans le spectre FTIR du $\beta\text{-Ni(OH)}_2$. Les trois autres bandes 520 , 345 , 460 cm^{-1} sont

décalées vers des longueurs d'onde plus courtes que celles observées pour le β -Ni(OH)₂ et une bande à 1600 cm⁻¹ devient apparente, provoquée par la déformation angulaire de l'eau moléculaire [10].

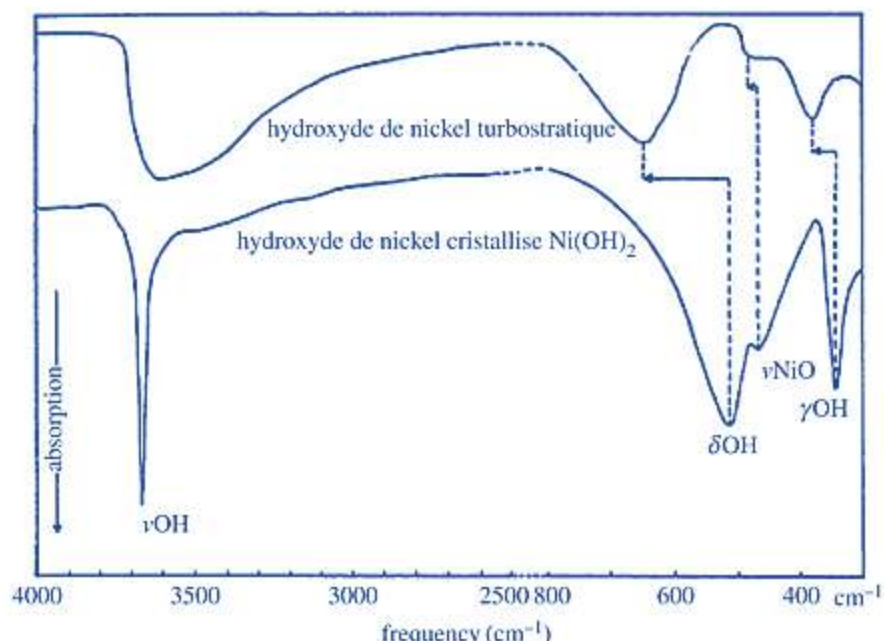


Figure I.4 : Spectre FTIR de α -Ni(OH)₂ (haut) et β -Ni(OH)₂ (bas) [10].

Il convient de noter que α -Ni(OH)₂ ne représente pas un polymorphe bien défini d'hydroxyde de nickel avec de l'eau intercalée entre les feuillets (Comme le montre la figure I.5).

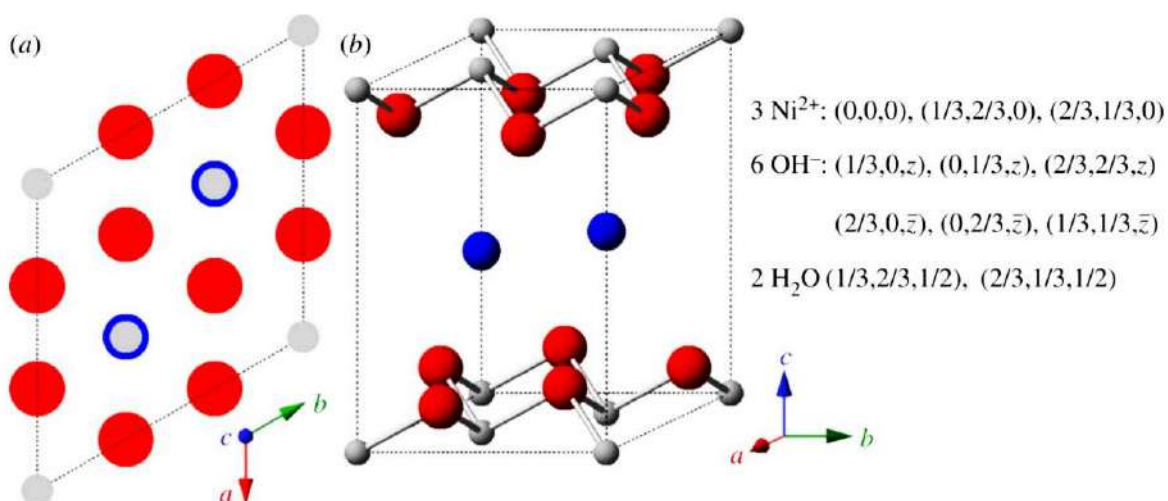


Figure I.5 : Structure cristalline de α -Ni(OH)₂.H₂O, ions hydroxyde de nickel (gris) (rouges) molécules d'eau (bleues), (a) projection de cellule unitaire (b) modèle boule et bâton avec positions atomiques [11].

α -Ni(OH)₂ est utilisé pour décrire les matériaux d'hydroxyde de nickel avec un mauvais ordre à longue distance, avec des molécules d'eau agissant comme une « colle amorphe » maintenant les feuilles de cristal ensemble mais avec des défauts d'empilement comme le montre la figure I.6 ci-dessous.

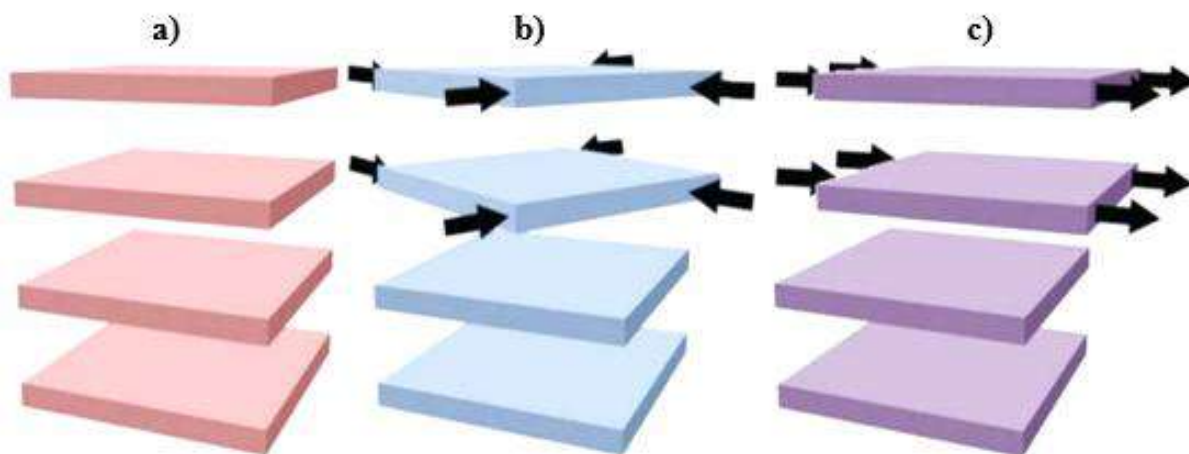


Figure I.6 : Schéma illustrant le désordre des défauts d'empilement entre des couches adjacentes. a) aucun défaut d'empilement et les couches adjacentes sont alignés. b) Rotation autour de l'axe cristallographique « c », c) Translation dans le plan ab [11].

Comme le montre la figure I.7, de nettes différences entre les phases α et β peuvent être observées par analyse des diagrammes de diffraction des rayons X. Le β -Ni(OH)₂ cristallin présente une intensité maximale à environ 4,6 Å (environ $2\theta=19^\circ$) pour le plan (001), tandis que l' α -Ni(OH)₂ a de larges réflexions à 8,5 Å (environ $2\theta=11^\circ$) et à 2,5 Å ($2\theta=35^\circ$).

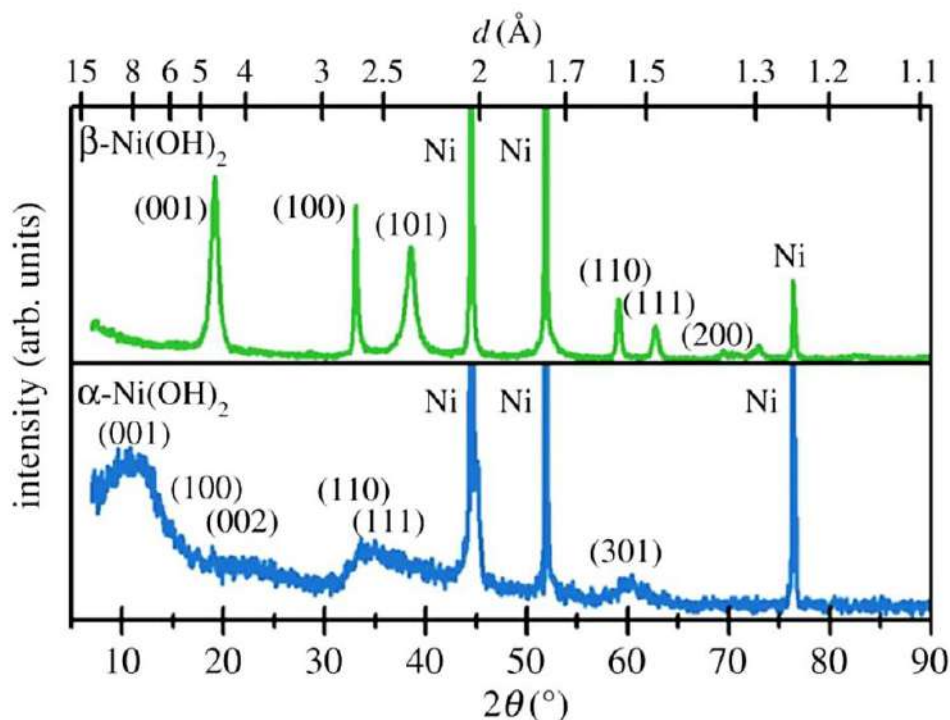


Figure I.7 : Spectres de DRX de films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ déposés sur des substrats de Ni [12].

Le niveau de cristallinité est plus élevé pour le $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, l' $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ formant un élargissement anisotrope comme le montre la figure I.7. Une phase intermédiaire entre $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ et $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ avec un espacement inter-feuillet de 5,4 à 5,6 Å a été rapportée, cette phase sera décrite dans ce rapport comme $\beta^*\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [12]. Cette phase se situe entre la structure hydratée presque amorphe et la phase cristalline anhydre considérée comme un interstratification des deux espèces alpha et bêta [12].

➤ $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

Le $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ est iso-structural avec la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et se compose de couches/feuilles octaédriques de $\text{Ni}(\text{OH})_6$, les octaèdres partageant des bords. Il cristallise dans le groupe spatial $P\bar{3}m1$ avec des paramètres de réseau $a=3,126$ Å et $c=4,605$ Å. La structure peut être décrite comme étant constituée d'ions hydroxyle hexagonale ment compactés (empilement AB) avec les cations Ni (II) occupant des interstices octaédriques sur des plans/couches alternés (Figure I.8)

La liaison au sein des couches est principalement ionique, mais la liaison entre les couches est due aux forces de Van der Waals.

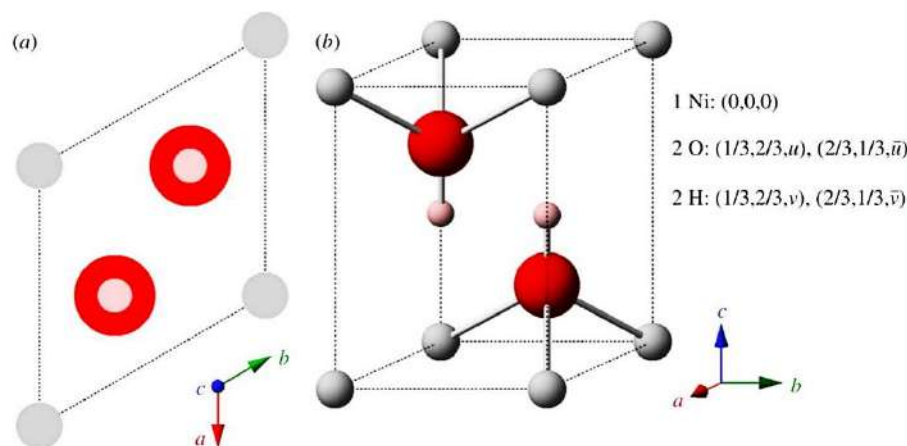


Figure I.8 : Structure cristalline du β -Ni(OH)₂, a) projection de cellule unitaire, b) modèle de boule et de bâton avec les positions atomiques décrites des atomes de nickel (gris), d'oxygène (rouge) et d'hydrogène (rose) [12].

Le β -Ni(OH)₂ est bien caractérisé dans la littérature et peut être facilement identifié à l'aide des techniques FTIR et XRD. Le spectre FTIR du β -Ni(OH)₂ (Figure I.4) présente une bande d'absorption étroite caractéristique autour de 3650 cm⁻¹ qui est attribuée à la vibration d'étirement de OH⁻ non lié à l'hydrogène et montre ainsi qu'aucune liaison hydrogène n'est présente entre les couches empilées (OH). D'autres bandes pouvant être observées incluent : la déformation dans le plan à 520 cm⁻¹ (OH), la déformation hors plan à 345 cm⁻¹ (OH) et la vibration d'étirement du Ni-O à 460 cm⁻¹ (NiO) [12].

I.3.2 Propriétés électroniques de Ni(OH)₂

Peu d'études portant sur la structure électronique de l'hydroxyde Ni(OH)₂ sont disponibles dans la littérature. Des mesures de Mott-Schottky (MS) ont été réalisées par Y. Yang et al sur des couches minces d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ en utilisant un montage électrochimique à trois électrodes et à une température ambiante [13]. Les pentes négatives des courbes MS pour tous les échantillons montrent un comportement d'un semi-conducteur de type p pour ce matériau.

I.3.3 Propriétés optiques

L'hydroxyde de nickel présente des propriétés optiques variables en fonction de la méthode et les conditions de synthèse. Des études montrent que les films d'hydroxyde de nickel peuvent avoir des bandes interdites optiques allant de 2,64 à 3,5 eV, selon la voie de synthèse [10, 14]. Les propriétés optiques des films d'hydroxyde de nickel peuvent être influencées par

différents facteurs tels que la structure cristalline, l'épaisseur du film et la réaction avec d'autres composés comme le formaldéhyde [15]. De plus, les propriétés optiques des nanoparticules d'hydroxyde de nickel peuvent être ajustées en ajustant la molarité de la solution de précipitation, entraînant des modifications de l'énergie de la bande interdite optique directe [16]. Généralement, les propriétés optiques ajustables de l'hydroxyde de nickel en font un matériau prometteur pour différentes applications dans les domaines du stockage d'énergie et des dispositifs optoélectroniques [17].

I.3.4 Propriétés chimiques

L'hydroxyde de nickel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), de masse molaire de 92,724 g/mol pour la forme anhydre et de 110,72 g/mol pour la forme monohydratée, présente un aspect cristallin vert et une densité de 4,10 g/cm³. Il a une faible solubilité dans l'eau (0,0015 g/L) avec un taux de solubilité (K_{sp}) de $5,48 \times 10^{-16}$. Le composé a une amplitude magnétique (χ) de $4\,500,0 \times 10^{-6}$ cm³/mol [18, 19]

I.3.5 Propriétés morphologiques

Les particules de matériau ayant une structure cristalline lamellaire sont généralement considérées comme étant de nature bidimensionnelle. L'hydroxyde de nickel-bêta se présente généralement sous la forme de fines plaquettes hexagonales, mesurant environ une centaine de nanomètres de diamètre et 10 à 30 nanomètres d'épaisseur. Cette morphologie spécifique est observée dans diverses conditions, notamment en présence d'une base forte, d'ammoniac ou d'urée [20]. Des chercheurs ont documenté une réduction de la taille des plaquettes correspondant à une augmentation de la résistance de la base, l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) présentant un diamètre de 21 nm et une épaisseur de 2 nm, suivi de la méthylamine (CH_3NH_2) d'un diamètre de 56 nm et d'une épaisseur de 5 nm, et de l'ammoniac (NH_3) d'un diamètre de 53 nm et d'une épaisseur de 8 nm. L'étude met également en évidence la sensibilité du diamètre des cristallites (D) au rapport R $[\text{OH}]/[\text{Ni}]$ en fonction du type de base utilisé, ce qui indique que D diminue d'un facteur 3,5 lorsque R passe de 1,5 à 2, puis reste constant pour R égal à 2 [21].

I.4 Elaboration de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Il existe une multitude de méthodes pour préparer des matériaux nanostructurés. Ainsi, l'identification d'une méthode permettant d'obtenir un échantillon aux propriétés souhaitées peut s'avérer être une tâche complexe et chronophage. Une grande variété de matériaux

nanosstructurés peuvent être préparés par différentes méthodes chimiques ou physiques tels que : sol-gel [22], méthode hydrothermale [23], dépôt en bain chimique (CBD) [24], la pulvérisation cathodique [25] et l'électrodéposition [26]

I.4.1 Electrodeposition

Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour synthétiser différents matériaux. L'électrodéposition offre une voie simple pour produire des hydroxydes métalliques nanosstructurés avec différentes formes. De plus, elle permet d'obtenir facilement des nanostructures composites d'hydroxydes métalliques, présentant des avantages tels que la simplicité, la basse température de préparation, un rendement élevé, un faible coût et un respect de l'environnement.

Des couches minces d'hydroxyde de nickel α , β et mixte α/β peuvent être déposées par voie électrochimique sur une électrode conductrice immergée dans une solution aqueuse contenant un sel de nickel. Il s'agit d'une réaction en plusieurs étapes, commençant par la réduction initiale de l'eau pour former une augmentation localisée du pH à la surface de l'électrode via l'application d'un potentiel négatif (Eq.I.2). Avec l'augmentation du pH local de la solution, les ions de Ni^{2+} réagissent avec les ions OH^- pour former une couche mince de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à la surface de l'électrode (Eq.I.3) [27].



La phase résultante du matériau d'hydroxyde de nickel est sensible aux conditions de déposition, telles que : le milieu électrolytique (solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 ou NiCl_2), la concentration des espèces dans le milieu électrolytique, la densité de courant cathodique appliquée à l'électrode et la température à laquelle se déroule la réaction. De plus, seul l'ion hydroxyde est généré électrochimiquement, la précipitation se produit à peu près de la même manière que dans la méthode de précipitation chimique. De plus, le nombre d'oxydation de l'ion Ni^{2+} reste inchangé lors de la synthèse électrochimique de l'hydroxyde de nickel.

Il convient également de noter qu'à de faibles concentrations de sels de nickel et à faibles courants cathodiques, l'efficacité faradique du dépôt approche les 100 % [28]. Cependant, des concentrations plus élevées de sels de nickel réduisent considérablement ce phénomène à

environ 20 % en raison de la formation d'espèces solubles telles que $[\text{NiOH}]^+$ et $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, qui peuvent diffuser à la surface de l'électrode, retardant ainsi la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [28].

La partie prochaine présente quelques études scientifiques portant sur une revue bibliographique concernant l'élaboration de nanostructures d'hydroxyde de nickel par voie électrochimique.

En 2022, K. Abe et al. ont été préparé des couche minces de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur des substrats en verre recouverts d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) par électrodéposition, ces dépôts ont été traité ensuite par la vapeur d'eau à 180 °C. Les résultats obtenus montrent que les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ étaient du $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ amorphe intercalé avec des molécules d'eau et de nitrate. Des nanocristallites de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se sont formées dans les films lors du recuit dans la vapeur d'eau à 180 °C. Dans cette étude, la cristallinité de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ augmente avec l'augmentation du temps de recuit. D'autre part, les mesures photo électro chimiques confirment que tous les dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont des semi-conducteurs de type n [29].

Une autre étude sur l'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel a également été menée par D.E. Djafri et al. en 2022. Ils ont électrodéposé des couches minces de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur des substrats d'ITO en mode galvanostatique à $-0,1 \text{ mA/cm}^2$ et à partir d'un milieu chlorure contenant $0,1 \text{ mol/L NiCl}_2$ et $0,1 \text{ mol/L KCl}$. D'autre part, l'eau oxygéné H_2O_2 a été utilisé comme un précurseur des ions OH^- en variant sa concentration de 20 à 80 mM. La température de la solution est fixée à 70 °C. La caractérisation morphologique par MEB a révélé la formation de nano flacons de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ alignés verticalement se développant uniformément sur le substrat ITO. Le XPS a été utilisé pour confirmer la composition des nano flacons de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, les résultats obtenus prouvent que seuls les éléments Ni et O sont présents dans le film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Par ailleurs, les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présentent une transmittance élevée, atteignant environ 85%, et leur énergie de bande interdite (E_g) varie dans un domaine de 3,22 à 3,47 eV. Cette étude a montré aussi que les films sont des semi-conducteurs de type n ce qui traduit par une repense positive du photo-courant [30].

C. Jiang et al. ont été préparé des différentes morphologies, telles que les nano-fleurs, les nano-tranches et les nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par électrodéposition. Dans cette étude, 5mM de Ni_2SO_4 dissoute dans de l'eau distillée ou une solution aqueuse contenant 30 % d'éthanol ont été employées comme électrolyte et comme précurseurs de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le pH de l'électrolyte a été ajusté entre 7 et 8 en utilisant une solution de NaOH (0,1 M). Les dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été obtenus après 300 secondes sur une surface de graphène en 3D, à un potentiel

de -1,0 V. Après l'électrodéposition, les dépôts ont été rincés avec de l'eau distillée puis séchés à l'air à une température de 50 °C. Les résultats obtenus montrent que les nano-fleurs déposées sur le graphène en 3D ont les meilleures caractéristiques par rapport aux autres formes [31].

D'autre part, M. Aghazadeh et al. ont été déposés l'hydroxyde de nickel sur l'acier inoxydable par électrodéposition cathodique à partir de 0,005 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ à une température de 80 °C. Les dépôts ont été réalisés à une densité de courant de 0,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 2 h. Les analyses XRD et IR montre que le dépôt obtenu est une phase α de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'intercalation des ions nitrate dans la structure du dépôt a été confirmé par les analyses CHN et IR. En outre, les dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se caractérisent par une forme sphérique, leur surface est inégale et plutôt poreuse, avec un diamètre moyen de 300 nm. Les résultats de la charge-décharge obtenus par voltammétrie cyclique ont révélé que les nanosphères poreuses de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ présentent un comportement électrochimique remarquable, ce qui suggère qu'elles pourraient être utilisées efficacement comme matériau actif d'électrode dans les piles alcalines rechargeables [32].

En 2013, D.A. Giarola et al. ont été synthétisés électrochimiquement des films d'hydroxyde de nickel $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en présence de divers surfactants dilués. Les films lamellaires d' $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ont été obtenus en utilisant un surfactant cationique de bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB), un surfactant anionique de dodécylsulfate de sodium (SDS), ainsi que un surfactant neutre Tween 80. Les dépôts obtenus à différents surfactants ont une structure lamellaire de $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Structurellement, lorsque les dépôts sont cultivés dans une solution de SDS, il a été observé que le surfactant reste intercalé dans les lamelles. En outre, tous les surfactants étudiés ont déplacé le potentiel d'oxydation (E_{ox}) du processus $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ vers des valeurs moins positives. De plus, la présence de surfactant a amélioré l'efficacité de la charge de l'électrode et la réponse de charge pour le même nombre de moles d'ions nickel déposés [15].

S. Chou et al. en 2005 ont élaboré des nanotube de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ non dopé et dopé en Fe en utilisant la technique de déposition électrochimique au sein de membranes poreuses en alumine. Une solution de 0.05 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été utilisée comme précurseur de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, tandis que la température a été maintenue à 20°C. Les résultats indiquent que la méthode d'électrodéposition a produit des tubes uniformes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de Fe : $\text{Ni}(\text{OH})_2$ présentant des diamètres intérieurs de 150 à 180 nm avec des épaisseurs de paroi de 20 à 30 nm et des longueurs d'environ 60 μm . Cette méthode électrochimique peut être étendue à la synthèse d'autres matériaux analogues, comme des microtubes ou des nanotubes, ainsi que des fils et des

tiges. De plus, les tubes de Ni(OH)_2 et de Ni(OH)_2 dopé en Fe pourraient être utilisés de manière prometteuse dans les piles alcalines rechargeables ainsi que dans l'électrolyse électrocatalytique pour la production d'hydrogène [33].

Références

- [1] M. j. lawrence, A. kolodziej, and P. J. C. O. i. E. rodriguez, "Controllable synthesis of nanostructured metal oxide and oxyhydroxide materials via electrochemical methods," vol. 10, pp. 7-15, 2018.
- [2] G. rey, "Etude d'oxydes métalliques nanostructurés (ZnO, SnO₂) pour applications photovoltaïques notamment oxydes transparents conducteurs et cellules solaires à coloran," ,Thèse de doctorat de l' université de Grenoble, 2012.
- [3] M. khanafer, "Organized metallic nanostructures via polymer self-assembly for enhanced chemical detection Nanostructures métalliques organisées par auto-assemblage de polymère pour la détection d'espèces chimiques," Université de Technologie de Troyes, Thèse de doctorat l'université Libanaise, 2015TROY0003, 2015.
- [4] R. ferrando, J. Jellinek, and R. L. johnston, "Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles," (in eng), *Chem Rev*, vol. 108, no. 3, pp. 845-910, Mar 2008.
- [5] F. ouahab, A. bahmi, and N. boudaouad, "Application biologique d'un matériau hybride, Memoire master de l'universite Ahmed Draia-ADRAR, 2020.
- [6] M. A. djebbi, "Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales, Thèse de doctorat de l'université de Lyon; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2017.
- [7] R. Segni, "Structural characterization, exchange properties and stability of hydrocalumite type materials [Ca₂M(OH)₆]+[X_n 1/n.xH₂O]- where M is Al, Fe and Sc and X is SO₄, CrO₄, V₂O₇ and SiO₃," 12/16 2005.
- [8] D. E. djafri, "Élaboration électrochimique et caractérisation des couches minces de Ni(OH)₂," Thèse de doctorat Université Kasdi Merbah Ouargla, 2023.
- [9] S. fujita, S. baranton, C. coutanceau, and G. jerkiewicz, "Design, Synthesis, and Characterization of Carbon- Supported β- Ni(OH)₂ Nanosheets for Miniaturized Nickel–Metal Hydride Batteries," *Energy Technology*, vol. 12, 01/17 2024.

- [10] S. Le Bihan and M. J. J. o. C. g. figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel Ni (OH)₂ à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," Thèse de doctorat de l'ecole des minces de paris, 1972.
- [11] D. C. Cutler, "Development of thin-film nickel hydroxide electrochromic materials using in situ microfocus XAFS and XRD techniques, Mémoire de master de l'universite loughborough, 2017.
- [12] D. s. hall, D. j. lockwood, C. Bock, B. R. J. P. o. t. R. S. A. M. Mac Dougall, "Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties," *Physical, and E. Sciences*, vol. 471, no. 2174, p. 20140792, 2015.
- [13] Y. yang et al., "A novel gas sensor based on porous α -Ni(OH)₂ ultrathin nanosheet/reduced graphene oxide composites for room temperature detection of NO_x," *New Journal of Chemistry*, 10.1039/C5NJ03284A vol. 40, no. 5, pp. 4678-4686, 2016.
- [14] K.Abe and M. Shimura, Electrochemical deposition of n-type semiconducting nickel hydroxide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 37 085015, 2022.
- [15] Sergey S. Fomanyuk, Vitalii O. Smilyk, Gennadii Ya Kolbasov & Ihor A. Rusetskyi , Optical properties of NiOOH films in formaldehyde solutions, *Chemical papers*, Vol. 74, pp.581–589, 2020.
- [16] A. Soni, H. Akash, V. Kumar, R. Kumar Mishra, J. S. Gwag, N. K.Poddar, R. Singhal, A. K. Mukhopadhyay, P. Kumar, Optical band gap enhancements of chemically synthesized α -Ni(OH)₂ nanoparticles by a novel technique: Precipitator molarity variation, *Luminescence*, Vol. 38, Issue7, pp. 1287-1296,2023.
- [17] T. Alammar, O. Shekhah, J. Wohlgemuthb, A-V. Mudring, Ultrasound-assisted synthesis of mesoporous b-Ni(OH)₂ and NiO nano-sheets using ionic liquids, *J. Mater. Chem.*, 22, 18252–18260, 2012.
- [18] M. wohlfahrt- mehrens, R. oesten, P. wilde, and R. A. J. S. S. I. huggins, "The mechanism of electrodeposition and operation of Ni(OH)₂ layers," pp. 841-847, 1996.
- [19] G. W. yang, C. L. xu, and H. L. li, "Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance," (in eng), *Chem Commun (Camb)*, no. 48, pp. 6537-9, Dec 28 2008.

- [20] S. P. E *et al.*, "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, 2016/07/28 2016.
- [21] C. coudun, "Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel," 2006.
- [22] H. yu *et al.*, "A facile method for synthesis of Ni(OH)₂@ xRF with excellent electrochemical performances," vol. 273, p. 127867, 2020.
- [23] Y. wu *et al.*, "One-step synthesis of Ni(OH)₂/MWCNT nanocomposites for constructing a nonenzymatic hydroquinone/O₂ fuel cell," vol. 10, no. 65, pp. 39447-39454, 2020.
- [24] Y. liu, G. li, R. mi, C. deng, P. J. S. gao, and A. B. Chemical, "An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis," vol. 191, pp. 537-544, 2014.
- [25] Y. liu *et al.*, "Controlled synthesis of hierarchical porous graphene/Ni(OH)₂ nanoarray by combing hydrothermal method with magnetron sputtering," vol. 12, no. 1, pp. 30-36, 2022.
- [26] J.-j. zhang, T.-a. zhang, and S. feng, "α-Ni(OH)₂ electrodeposition from NiCl₂ solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 30, no. 10, pp. 2802-2811, 2020/10/01/ 2020.
- [27] C. natarajan, H. Matsumoto, and G. nogami, "ChemInform Abstract: Improvement in Electrochromic Stability of Electrodeposited Nickel Hydroxide Thin Film," *Cheminform*, vol. 28, 05/06 2010.
- [28] C. C. streinz, A. P. hartman, S. motupally, and J. W. weidner, "The Effect of Current and Nickel Nitrate Concentration on the Deposition of Nickel Hydroxide Films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no. 4, p. 1084, 1995/04/01 1995.
- [29] K. abe and M. shimura, "Electrochemical deposition of n-type semiconducting nickel hydroxide thin films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 37, no. 8, p. 085015, 2022/07/05 2022.

-
- [30] D. E. djafri, A. henni, and D. zerrouki, "Electrochemical synthesis of highly stable and rapid switching electrochromic $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoflake array films as low-cost method," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 279, p. 125704, 2022/03/01/ 2022.
- [31] C. jiang, B. zhan, C. li, W. huang, and X. J. R. A. dong, "Synthesis of three-dimensional self-standing graphene/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ composites for high-performance supercapacitors," vol. 4, no. 35, pp. 18080-18085, 2014.
- [32] M. aghazadeh, B. sabour, M. R. ganjali, and S. J. A. s. s. Dalvand, "Preparation, characterization and electrochemical behavior of porous sphere-like $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanostructures," vol. 313, pp. 581-584, 2014.
- [33] S. chou, F. cheng, and J. chen, "Electrochemical Deposition of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Fe- Doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Tubes," ed: Wiley Online Library, 2005.

Chapitre II :

Dispositifs et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous avons présenté en premier lieu la cellule électrochimique, les électrodes et les conditions d'élaboration des nanostructures d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 . Les techniques électrochimiques d'analyse telles que : la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisées pour déterminer les conditions d'électrodéposition de Ni(OH)_2 . Afin de déterminer les conditions optimales de l'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 , nous avons utilisé deux techniques d'analyse électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. La dernière partie de ce chapitre porte sur la description des techniques de caractérisation structurale, morphologique, et optique de ces dépôts en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Uv-Vis.

II. 1 Dispositifs expérimentaux

II. 1. 1 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique à trois électrodes est un système électrochimique utilisé pour l'analyse voltampérométrique ou d'autres réactions électrochimiques. Elle se compose d'une l'électrode de travail, d'une l'électrode de référence(ECS) et d'une l'électrode auxiliaire (contre électrode).La configuration de ces trois électrodes permet de découpler les réponses des deux électrodes et de fournir une meilleure précision dans les mesures électrochimiques. Toutes les expériences électrochimiques dans ce travail ont été réalisées dans une cellule en pyrex d'une capacité 100mL à double paroi contenant la solution électrolytique (Figure II.1).

Les trois électrodes sont plongées dans la solution électrolytique de telle manière que l'électrode de travail soit en face de la contre-électrode.

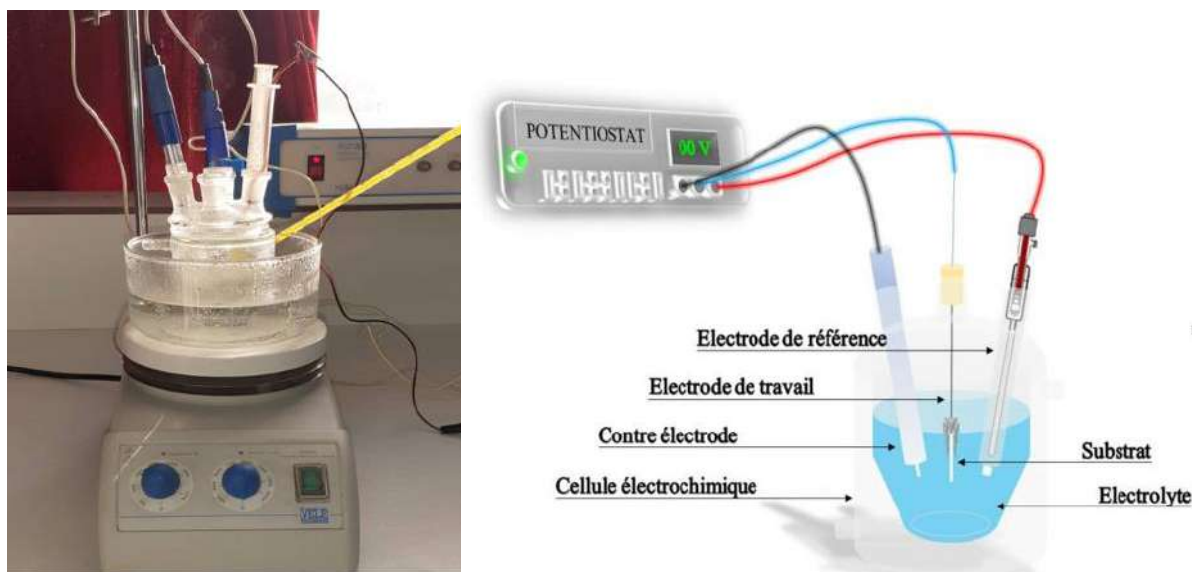


Figure II.1 : Cellule électrochimique à trois électrode [1].

- **Electrode de référence E_R**

Cette électrode a un potentiel constant dans son milieu. Par conséquent, le potentiel mesuré entre une électrode de référence et une électrode indicatrice ne reflète que la réponse de l'électrode indicatrice (Figure II.2).



Figure II.2 : Electrode de référence E_R .

- **Electrode auxiliaire E_A**

A cellule électrochimique utilise une électrode appelée électrode auxiliaire ou contre électrode. Elle garantit le passage du courant produit par les réactions analysées vers l'électrode de travail. L'électrode de platine a été utilisée dans notre travail (Figure II.3).

Figure II.3 : Electrode d'auxiliaire E_A .

- **Electrode de travail E_T**

L'électrode de travail, également connue sous le nom d'électrode indicatrice, est une électrode dans un système électrochimique où se déroule la réaction d'oxydation ou de réduction [2]. Dans ce travail des substrats en oxyde d'étain dopé en indium (ITO) sont utilisés comme des électrodes de travail (Figure II.4).

Figure II.4 : Electrode de travail E_T .

Le tableau suivant présente les propriétés optiques et électriques de notre substrat :

Tableau II .1 : Différentes propriétés des substrats ITO [3].

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

➤ **Nettoyage de substrat**

Le nettoyage des substrats est une étape très importante qui s'effectue dans une salle propre, car cette étape détermine les qualités d'adhérence et d'homogénéité des couches déposées. Les substrats choisis pour notre étude sont des lames de dimensions (2 × 1 cm) de type ITO.

Le mode opératoire du nettoyage des substrats est le suivant :

- 1) Immerger les substrats pendant 3 secondes, dans de l'acide nitrique dilué 45% et en rinçant à l'eau distillée.
- 2) Nettoyage par ultrasons ($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant $t=10\text{ min}$) dans un bécher contenant de l'acétone.
- 3) Rincer à l'eau distillée
- 4) Effectuer un nouveau nettoyage aux ultrasons (Figure II.5), cette fois-ci dans un bécher contenant de l'éthanol, pendant 10 minutes.
- 5) Rincer à l'eau distillée
- 6) Le dernier nettoyage aux ultrasons est réalisé uniquement avec de l'eau distillée pendant 10 minutes.

Après le processus de lavage, nous plaçons les substrats sur du papier absorbant de l'eau. Après un certain temps, nous essuyons les substrats avec du papier spécial afin d'éliminer toutes les impuretés et traces d'eau afin qu'ils soient prêts à l'emploi [4].

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

Le tableau suivant rassemble les différents produits chimiques utilisés au cours de la préparation du bain d'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

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

Electrolyte	Concentration (mol/l)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01	70
NaNO_3	0.01	

Au cours de cette étude, nous avons fixé la quantité de charge à $Q = -216\text{ mC}$, à partir des courbes courant-temps ($i-t$), afin d'assurer une épaisseur (e en nm) uniforme des couches

d'hydroxyde de nickel à 250 nm sur toute la surface de substrat, en utilisant la loi de Faraday [5] :

$$e = \frac{iM t}{n F \rho} \quad \text{Eq. II.1}$$

avec:

i: densité de courant (A/cm²),

M: poids moléculaire (g),

t : temps de dépôt (s),

ρ : densité de matériau (g/cm³),

F: constante de Faraday (F = 96 485,3365(21) C ($\approx$ 96 500 C)),

n : nombre de charges transférées.

II. 2 Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques utilisées dans ce travail d'électrodéposition de nanostructures de Ni(OH)₂ comprennent la voltamètre cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA).

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

Les méthodes de la voltampérométrie reposent sur la compréhension de la relation entre le potentiel E d'une électrode et le courant I qui traverse une cellule électrochimique pendant l'application du potentiel. Il est généralement employé pour effectuer deux types de les balayages linéaires, l'un appelé "aller" et l'autre "retour" (Figure II.6), se déplacent dans des directions opposées et retournent à la position de départ après le cycle [6].

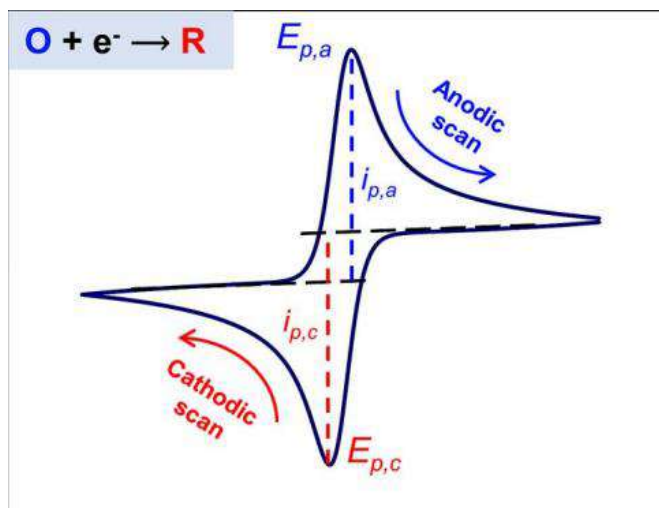


Figure II.5 : Un voltamogramme cyclique simulé pour un système réversible montrant la détermination exacte du courant de pic [7].

Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont [8] :

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

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

II.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) est une méthode électrochimique permet de fixer un potentiel constant sur une électrode de travail immergée dans une solution et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps.

La densité de courant diminue dans le temps lorsqu'une espèce électroactive est oxydée ou réduite au potentiel appliqué. En cas de régime de diffusion pure, la loi de Cottrell réduit le courant pour un temps de fonctionnement de quelques minutes. Dans ce cas, la microélectrolyse produit une concentration constante d'espèces oxydées ou diminuées dans la solution. Cependant, l'utilisation prolongée du potentiel modifie la composition de la solution. La loi de Cottrell n'est plus applicable car la concentration de chaque espèce dans la solution diminue progressivement [6].

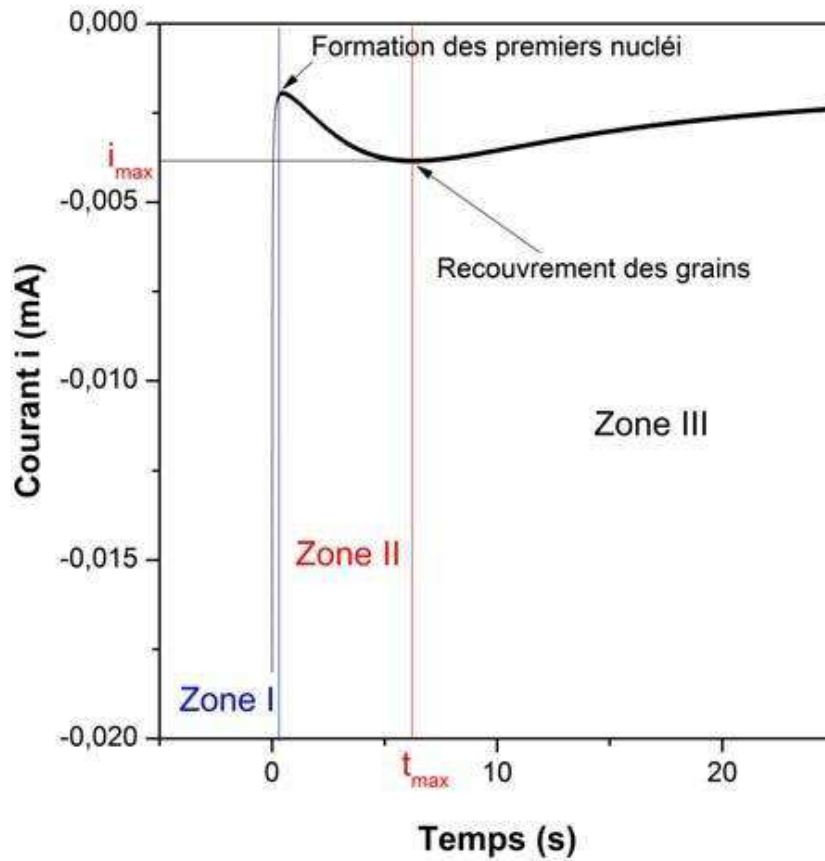


Figure II.6 : Diagramme ampérométrique d'une espèce redox contrôlée par diffusion [9].

La loi de Cottrell est représentée par la formule suivante :

$$i = nFAC \sqrt{\left(\frac{D}{\pi t}\right)} \quad \text{Eq. II.2}$$

avec :

F : constante de Faraday = 96500 C/ mole ;

n : nombre d'électrons transférer ;

A : Surface d'électrode en (cm^2) ;

D : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ;

C : concentration ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;

t : temps (seconde).

II.3 Méthodes de caractérisation

Actuellement, diverses techniques de caractérisation physicochimique sont disponibles. Dans ce travail, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Uv-Visible pour déterminer les propriétés structurale, morphologiques et optiques. Ces méthodes nous permettent de mieux comprendre l'effet du potentiel cathodique sur le processus d'électrodéposition du $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X (DRX) utilise les plans cristallins de l'échantillon pour déterminer les angles de diffraction des rayons X. Ces angles de diffraction sont liés aux propriétés du réseau cristallin et au rayonnement incident par la loi de Bragg [10].

La loi de Bragg donnée par l'équation suivant :

$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Eq. II.3

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

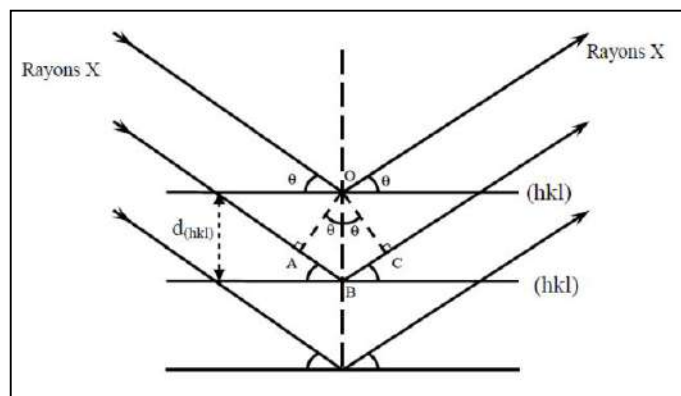


Figure II.7 : Schéma de principe de la loi de Bragg [10].

L'équation de Bragg possède trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le paramètre d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour obtenir des termes de diffraction dans une famille de niveaux (h_{kl}), un seul des deux autres doit être fixe, tandis que l'autre doit être variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres

Ainsi, pour déterminer la valeur des différentes distances inter réticulaire, il est nécessaire de déterminer les valeurs de θ pour lesquelles le matériau se diffracte. Les expériences de diffraction des rayons X produisent une série de pics de diffraction (ou raies) ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (h_{kl}). La détermination de la phase et de ses caractéristiques de maille est ensuite effectuée par comparaison avec les bases de données de matériaux existantes.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux poly-cristallins contiennent de nombreuses d'informations qui sont utilisées de manière classique. Ces informations sont obtenues à partir de la position, de l'intensité et du profil des raies de diffraction ou de l'ensemble du diagramme [6] .

II.3.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Dans les expériences, la morphologie des couches minces déposées est analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (modèle FEI JEOL JSM-7600TFE). Le MEB permet le grossissement d'images à haute résolution, allant de 10X à 300000X, avec une résolution typique d'environ 5 nm. La tension d'accélération était de 15 kV. Avant la caractérisation au MEB, les couches fines ont été rincées à l'eau dé-ionisée et séchées à l'air.

Le MEB fonctionne grâce à l'interaction des rayonnements d'électrons (énergies de 0 à 30 keV) avec les atomes du matériau à caractériser. Le faisceau d'électrons incident à la surface du matériau à caractériser peut (i) traverser l'échantillon sans rencontrer d'obstacles et être transmis sans perte d'énergie ni déviation ; (ii) entrer en collision élastique avec les électrons des atomes de l'échantillon et être rétrodiffusé ; transmettre une partie de son énergie (collision inélastique) et exciter des électrons du matériau qui peuvent alors être éjectés (électrons secondaires et électrons Auger), ou retourner à leur état fondamental en restituant l'énergie sous

forme de rayonnements électromagnétiques (rayons X et lumière), ou de vibration thermique [11].



Figure II.8 : Microscope électronique à balayage [2].

II.3.3 Spectroscopie Uv-Visible

La spectroscopie UV-Vis, aussi appelée spectroscopie d'absorption électronique, repose sur la mesure de la lumière absorbée due aux transitions électroniques au sein d'un échantillon. Cette technique est largement employée pour caractériser les nanomatériaux. Les longueurs d'onde nécessaires pour ces transitions électroniques se trouvent habituellement dans les régions ultraviolette (200-390 nm) et visible (390-780 nm) du spectre électromagnétique [12].

En spectroscopie UV-Vis, on mesure l'intensité de la lumière (I) qui traverse l'échantillon. Lorsqu'un faisceau lumineux passe à travers une solution, une partie de la lumière peut être absorbée tandis que le reste est transmis à travers la solution. Le rapport de l'intensité de la lumière transmise (I) à l'intensité de la lumière incidente (I_0) à une longueur d'onde donnée est appelé transmittance (T) ($T = \frac{I}{I_0}$). Le logarithme négatif de la transmittance est appelé absorbance (A) ($A = -\log T$). L'énergie du rayonnement absorbée correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état d'énergie supérieur de l'électron. En général, la

transition électronique favorisée est celle allant de la plus haute orbitale moléculaire occupée à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée [12, 13] [14].

Un spectrophotomètre est un appareil utilisé pour mesurer la transmittance ou l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. Il est équipé d'une lampe au deutérium pour les longueurs d'onde ultraviolettes et d'une lampe au tungstène pour les longueurs d'onde visibles, ainsi que d'une cellule d'échantillon, d'une cellule de référence, d'un détecteur et d'un monochromateur (Figure II.10). En spectroscopie UV-Vis, la lumière polychromatique émise par la source est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur, qui sélectionne une bande étroite de lumière. Cette lumière traverse ensuite la cellule d'échantillon et atteint le détecteur. L'absorbance de l'échantillon est déterminée en comparant l'intensité de la lumière ayant traversé l'échantillon avec celle de la lumière ayant traversé la cellule de référence [15].

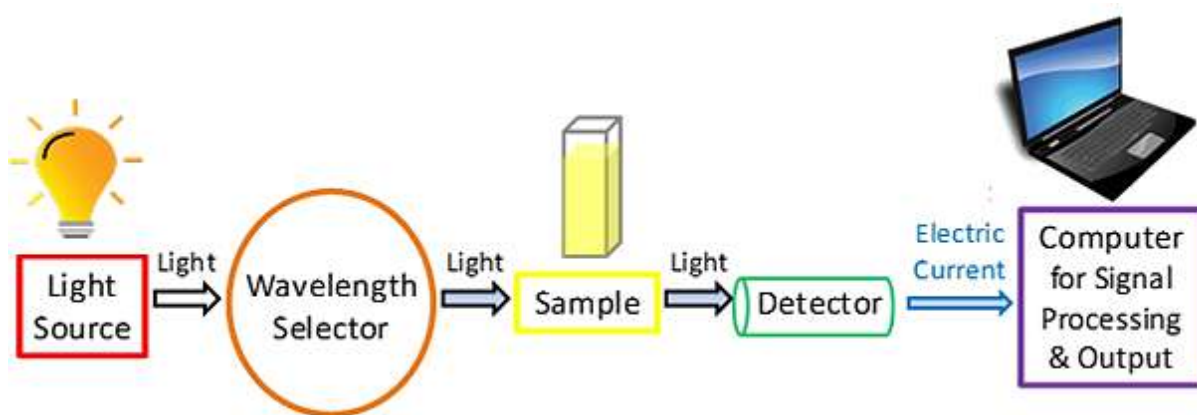


Figure II.9 : Un schéma simplifié des principaux composants d'un spectrophotomètre UV-Vis) [16, 17].

La spectroscopie UV-Vis est une méthode rapide, simple et sensible qui offre des informations précieuses sur les nanomatériaux. Elle peut être employée pour analyser la taille et l'état d'oxydation des nanotubes de carbone, ainsi que pour déterminer la taille et la forme des nanoparticules métalliques. La largeur de bande du spectre d'absorption, ainsi que l'intensité et la position du pic de résonance plasmonique de surface des nanoparticules métalliques, varient en fonction de leur composition, de leur taille, de leur forme et de leur état d'agrégation. [15, 18, 19].

Références

- [1] R. Kara, "Electrodeposition of copper (II) oxide nanostructures," Mémoire de master de l'université de Ferhat Abbas-Setif, 2017.
- [2] W. Drissi, "Elaboration et caractérisation d'un capteur chimique pour des substances organiques,"Thèse de doctorat de l'université 8mai 1945 de Guelma, 2023.
- [3] M. Mekhnache, "Synthèse et étude des oxydes transparents conducteurs (OTC) de type ZnO/(ITO, SnO₂) destinés à la réalisation des cellules photovoltaïques hybrides," Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [4] K. Daoudi, "Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'etain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux," Thèse de doctorat de l'université de Claude Bernard-Lyon I, 2003.
- [5] D. N. papadimitriou, "Engineering of Optical and Electrical Properties of Electrodeposited Highly Doped Al:ZnO and In:ZnO for Cost-Effective Photovoltaic Device Technology," vol. 13, no. 11, p. 1966, 2022.
- [6] V. laurent, " Biodiversité et Ecologie des Arthropodes."Thèse de doctorat de l'université de Frères Mentouri-Constantine, 2018.
- [7] H. Wang et al., "Redox flow batteries: how to determine electrochemical kinetic parameters," ACS Nano. 2020.
- [8] K. Khennous, "Élaboration d'un matériau d'électrode à base d'or/poly aniline/bioxyde de manganèse." Mémoire de master de l'université Kasdi Marbah-ouargla, 2018.
- [9] J. Szymczak, "Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage," Thèse de doctorat de l'université Lorraine,2013.
- [10] C. Deleuze, "Methodology for analyzing residual stresses by X-ray diffraction on a titanium alloy Méthodologie d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur des pièces d'alliage de titane de nuance Ti-10V-2Fe-3Al," Arts et Métiers ParisTech, 2010.

- [11] I. Fotsing, "Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques,"Thèse de doctorat de l'école Polytechnique de Montréal, 2015.
- [12] C. Chirayil, J. abraham, R. mishra, S. george, and S. thomas, "Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles," 2017, pp. 1-36.
- [13] A. Barhoum and M. luisa García-Betancourt, "Chapter 10 - Physicochemical characterization of nanomaterials: size, morphology, optical, magnetic, and electrical properties," in Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures, A. barhoum and A. S. H. makhlouf, Eds.: elsevier, 2018, pp. 279-304.
- [14] G. george, R. wilson, and J. A. joy, "Ultraviolet spectroscopy: a facile approach for the characterization of nanomaterials," 2017.
- [15] D. titus, J. J. samuel, and S. roopan, "Nanoparticle characterization techniques," 2019, pp. 303-319.
- [16] J.tom.(2024).TechnologyNetworks.Available:
<https://www.technologynetworks.com/analysis/news/interstrand-cross-links-improve-non-viral-gene-editing-373321>
- [17] S. aryal. (2024). *Microbe Notes*. Available: <https://microbenotes.com/uv-vis-spectroscopy/>
- [18] A. mayeen, L. shaji, A. nair, and N. kalarikkal, "Morphological characterization of nanomaterials," 2018, pp. 335-364.
- [19] P. alessio, P. aoki, L. furini, A. aliaga, and C. constantino, "Spectroscopic techniques for characterization of nanomaterials," 2017, pp. 65-98.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté et analysé les principaux résultats de nos expériences portant sur la fabrication de dépôts d'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 sur un substrat d'oxyde d'indium-étain (ITO) par voie électrochimique. Pour évaluer ces dépôts, différentes techniques électrochimiques comme la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisées afin d'étudier leurs propriétés électrochimiques. Nous avons également caractérisé leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques en employant respectivement la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III.1 Etude électrochimique

III.1.1 Voltammétrie cyclique

Pour réaliser un dépôt électrochimique, plusieurs paramètres électrolytiques doivent être pris en compte, tels que la nature du matériau constituant l'électrode de travail, le choix de l'électrolyte, la concentration des ions métalliques dans la solution, la température, ainsi que le courant ou le potentiel électrique appliqué.

III.1.1.1 Stabilité du substrat ITO

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat en oxyde d'indium-étain (ITO) dans un électrolyte support. Cela nous a permis d'évaluer ses performances électrochimiques et sa stabilité dans ces conditions expérimentales. Egalement, cette étape préliminaire nous a permis d'identifier les paramètres électrochimiques les plus adaptés pour la suite de nos expériences.

La Figure III.1 présente le voltampérogramme enregistré pendant l'immersion de l'ITO dans un électrolyte de support contenant 0,1 M de NaNO_3 . Le domaine de potentiel a été balayé entre 1,8 et -1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et une température de bain de 70 °C.

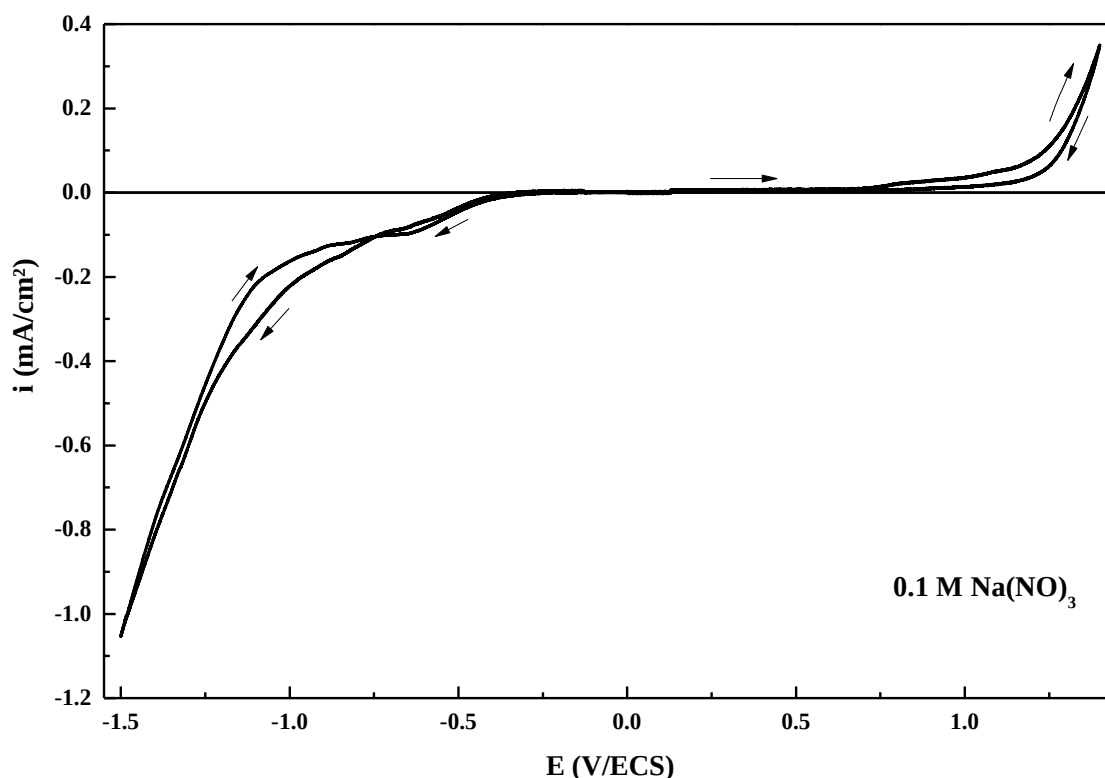


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un électrolyte support contenant 0.1 M de NaNO_3 , $V_b = 20 \text{ mV/s}$ et $T = 70^\circ \text{C}$.

D'après ce voltammogramme, nous avons observé l'apparition d'un palier commence à partir de -0.35 V/ECS attribué à la réduction des ions nitrate pour forer les ions hydroxyde sur la surface de l'électrode selon la réaction suivante :



Ce palier suivie par une diminution remarquable du courant cathodique commence à -1 V/ECS ce qui traduit par la réaction de dégagement de l'hydrogène suivante :



Cette réaction électrochimique est inévitable lors de l'électrodéposition à partir d'un milieu aqueux.

Lors de l'inversion du sens de balayage, aucune réaction n'a lieu, à l'exception de la réaction de dégagement d'oxygène qui se produit à un potentiel positif de $+0.9 \text{ V V/ECS}$.

Par conséquent, en l'absence d'ions métalliques dans l'électrolyte, aucun courant faradique associé à une réaction électrochimique à la surface de l'électrode n'est observé. Ainsi, le substrat d'ITO est stable dans la gamme de potentiel allant de -0,3 V à +0,9 V, à l'exception des réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène se produisant respectivement aux limites de cette gamme.

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 un bain électrolytique contenant 0.1 M NaNO₃ et 0.01 M Ni(NO₃)₂ .6H₂O. Ce voltammogramme a été réalisé dans un domaine de potentiel varié entre +0.7 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.

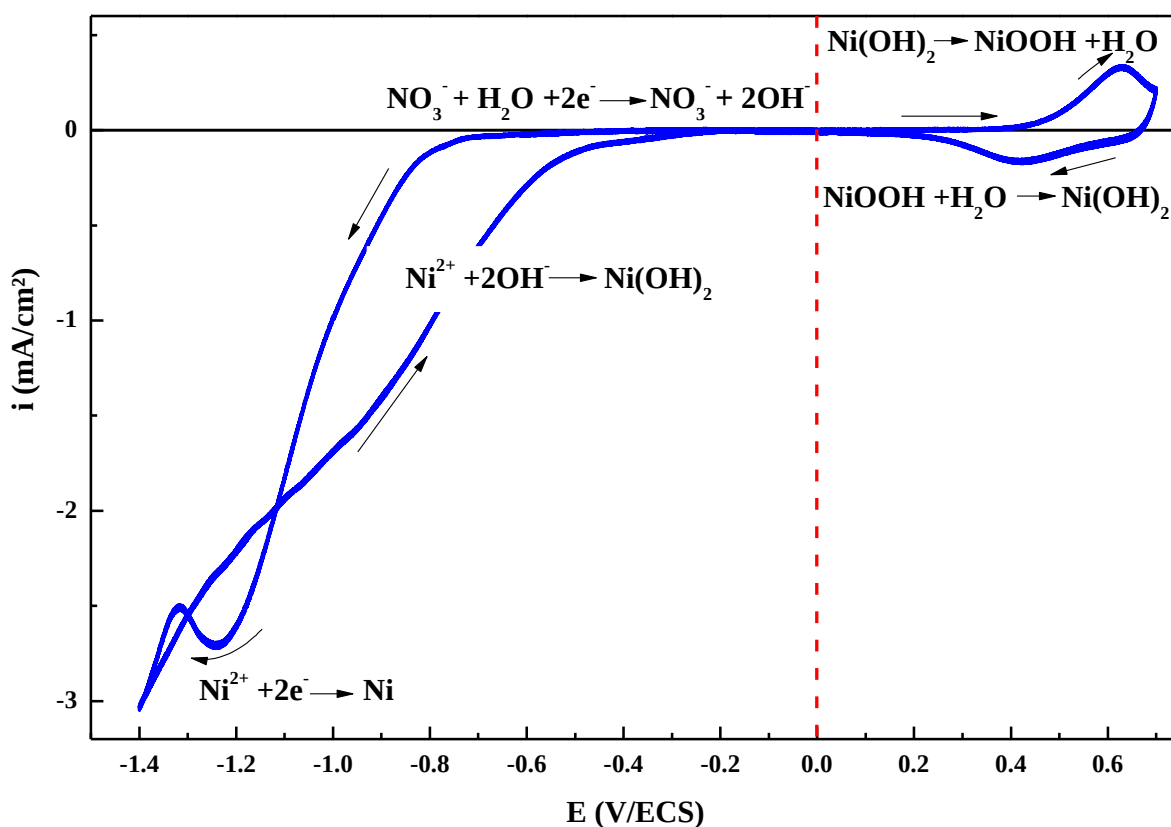
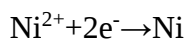


Figure III.2 : Voltammogramme cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.01 M NaNO₃ 0.01 M Ni(NO₃)₂; $v_b=20$ mV/s et $T=70$ °C

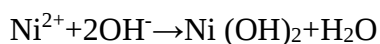
Durant le balayage aller et à partir un potentiel 0 V, on remarque que la formation de l'hydroxyde de nickel commence à partir de -0.7 V, suivi par une augmentation brutale du courant cathodique reliée à la formation du nickel métallique selon la réaction suivante [1] :



Eq. III.3

La formation de l'hydroxyde de nickel se déroule en deux étapes : l'étape électrochimique où les ions de nitrate sont réduits à la surface de la cathode pour former les ions OH^- (Eq.III.1 et étape I sur la Figure III.3). Cette étape entraîne une augmentation locale du pH à la surface de la cathode.

Ensuite, les ions hydroxydes produits se combinent avec les ions métalliques (Ni^{2+}) pour former un dépôt insoluble de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à la surface de l'électrode ITO (étape II sur la Figure III.3) selon la réaction suivante [2] :



Eq. III.3

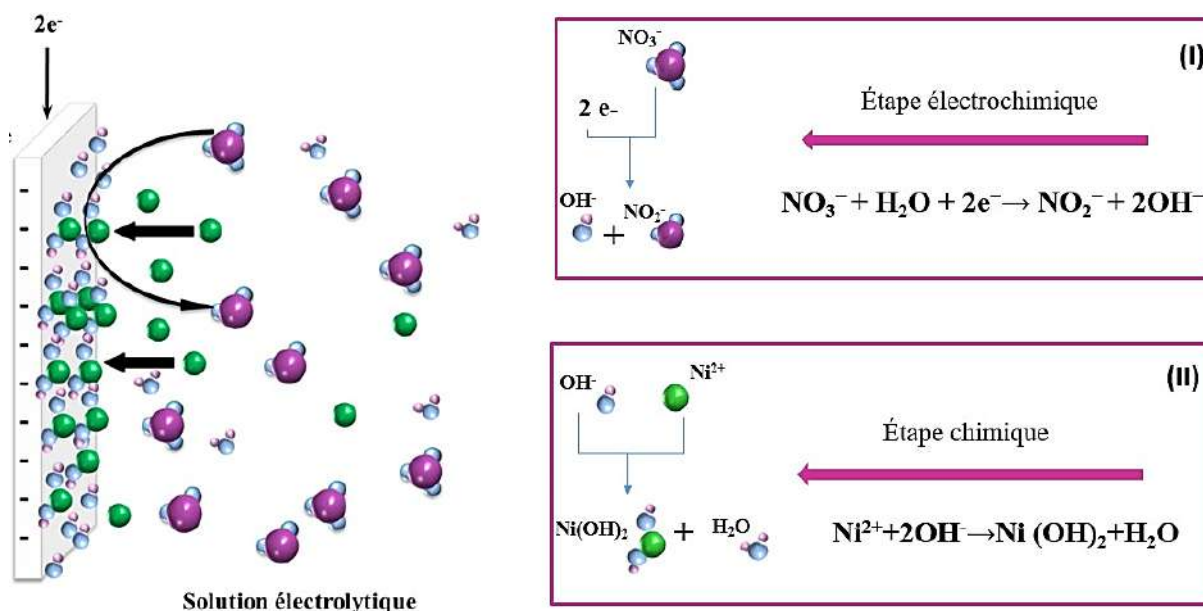
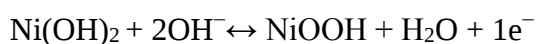


Figure III.3 : Mécanismes d'électrodéposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [3].

Un croisement des branches aller et retour a été observé au balayage retour, montre bien le phénomène de la formation des nouvelles phases à la surface de l'électrode de travail ITO.

Après le potentiel 0 V, on observe l'apparition d'un pic anodique autour de +0.63 V et un pic cathodique à +0.42 V correspondant à la transformation électrochimique réversible de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ vers NiOOH et de NiOOH vers $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectivement. La réaction correspondant à cette transformation électrochimique s'écrit comme suit :



Eq.III.4

Grâce à ces résultats préliminaires et à l'analyse des voltammogrammes obtenus, nous avons pu établir les conditions optimales pour réaliser les dépôts désirés et favoriser les réactions électrochimiques envisagées ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_{\text{dép}} = -0.7, -0.8, -0.9$ et -1 V/ECS , épaisseurs = 250 nm et $S_{\text{dép}} = 1\text{ cm}^2$).

III.1.1.3 Effet de la vitesse de balayage

Il est important de noter que la vitesse de balayage est un facteur crucial pour déterminer la cinétique électrochimique de la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, pour cela une série des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés lors de l'immersion d'une électrode d'ITO dans une solution de nitrate contenant des ions de nickel (figure III.4). La température est maintenue à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la vitesse de balayage $v_b = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ et 50 mV/s .

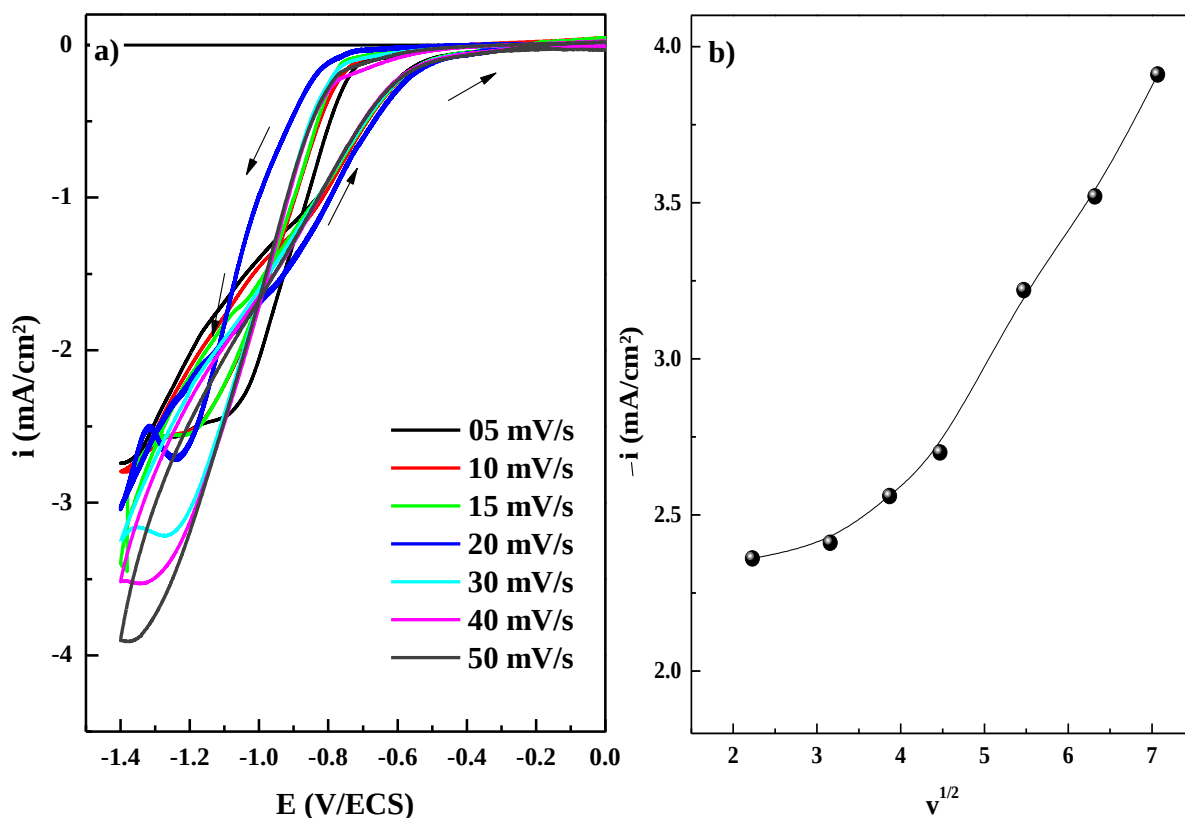


Figure III. 4 : a) Voltammogrammes cyclique d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.1 M NaNO_3 $0.01\text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ enregistrés à différentes vitesses de balayage, $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et b) Variation de courant des pics cathodique en fonction de $v^{1/2}$.

Il est intéressant de mentionner que le courant cathodique a augmenté, comme le montre la figure III.4, avec l'augmentation de la racine carrée de la vitesse de balayage. En outre, le potentiel cathodique des pics a décalé vers les valeurs les plus négatives en augmentant la

vitesse de balayage. La variation du courant cathodique en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage a été tracée et est présentée dans la figure III.b. Il est clair que cette variation ne varie pas linéairement avec $v^{1/2}$. Pour un analyte considéré comme une espèce à diffusion libre (NO_3^- dans notre travail), les écarts par rapport à la linéarité dans les tracés de i en fonction de $v^{1/2}$ suggèrent soit [4]:

- une quasi-réversibilité électrochimique,
- soit (b) un transfert d'électrons pouvant se produire via des espèces adsorbées en surface.

L'analyse de la séparation pic à pic peut contribuer à identifier la raison de l'écart. Dans le cas d'un processus électrochimique quasi réversible, la séparation pic à pic évolue proportionnellement à la vitesse de balayage, tandis que pour une espèce adsorbée en surface, aucune séparation pic à pic n'est détectée et d'après les voltammogrammes enregistrés dans la figure III.4, la réaction de la formation de Ni(OH)_2 est une réaction quasi-réversible.

III.1.1.4 Effet de la borne cathodique

Pour avoir l'effet de la borne cathodique sur la cinétique de l'électrodéposition d'hydroxyde de nickel, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques sur le substrat ITO, avec une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s. La figure III.5 montre les voltammogrammes obtenus à différentes limites cathodiques -1.4, -1.3, -1.2, -1.1, -1.0, -0.9 et -0.8 V/ECS.

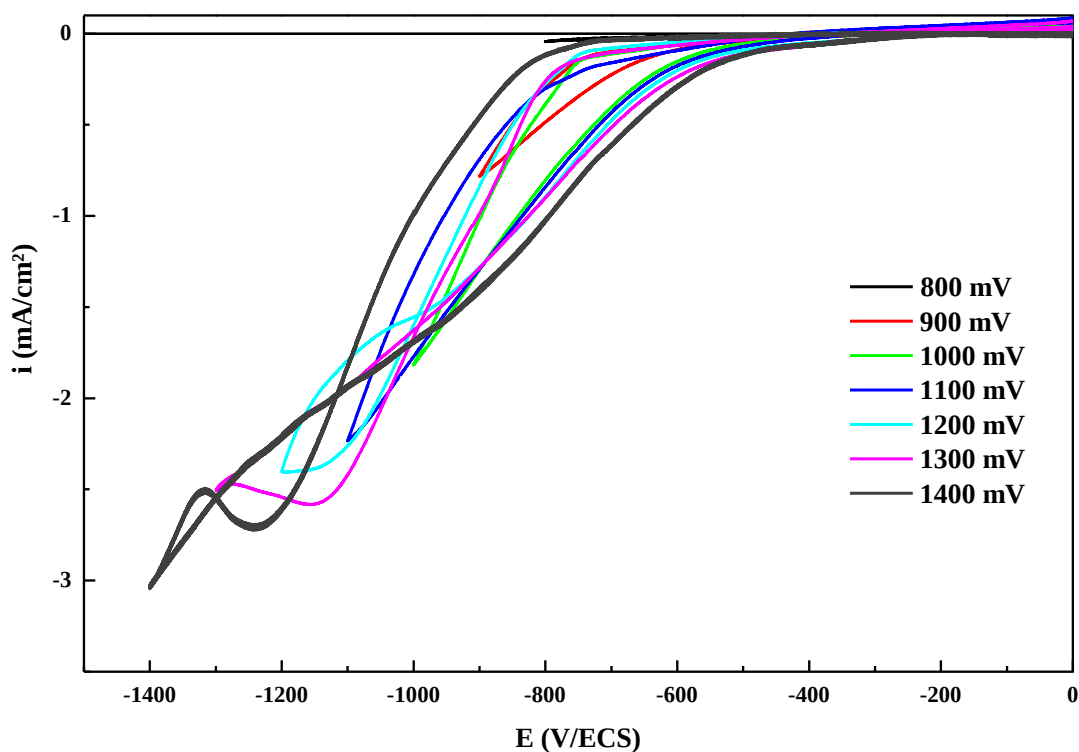


Figure III. 5: Voltammogrammes cycliques d'une électrode d'ITO plongée dans un bain électrolytique contenant 0.01 M NaNO_3 0.01 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $v_b=20$ mV/s et $T=70$ °C

Lorsqu'on balayant vers les potentiels les plus négatifs, le courant cathodique devient plus important ce qui traduit par l'augmentation de la quantité déposée.

III.1.2 Chronoampérométrie (i-t)

La chronoampérométrie et la chronocoulométrie consistent à appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail tout en enregistrant la variation du courant au fil du temps. Ces méthodes révèlent les processus de nucléation et de croissance cristalline du dépôt, en particulier dans le cas des processus où de nouvelles phases se forment sur l'électrode [1]. Dans ce travail nous avons utilisé la chronocoulométrie pour l'électrodéposition de nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, le potentiel cathodique est varié entre -0.7 et -1 V (la Figure III.6) avec une quantité de charge $Q= 216$ mC (pour fixer les épaisseurs à 250 nm).

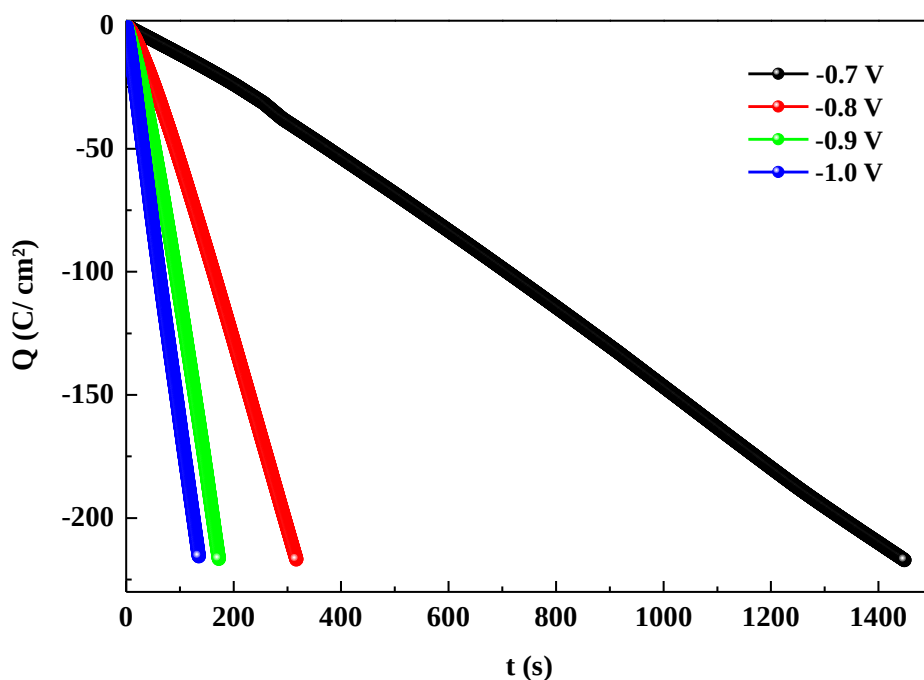


Figure III.6: Courbes chronocoulométriques obtenues pendant l'électrodéposition de Ni(OH)_2 à différentes potentiels, $T = 70^\circ\text{C}$.

Les courbes de chronocoulométrie montrent que la quantité de charge nécessaire pour former 250 nm de nanostructures de Ni(OH)_2 sur ITO est atteinte beaucoup plus rapidement à des potentiels cathodiques plus élevés qu'à des potentiels moins négatifs. Cela confirme les explications antérieures, selon lesquelles le transport de masse vers l'électrode est considérablement amélioré à des potentiels plus négatifs.

La conversion des courbes chronocoulométriques en chronoampérogrammes a permis de déterminer le processus électrochimique de la formation de nanostructures de Ni(OH)_2 . Les chronoampérogrammes obtenus sont illustrés dans la figure III.6.

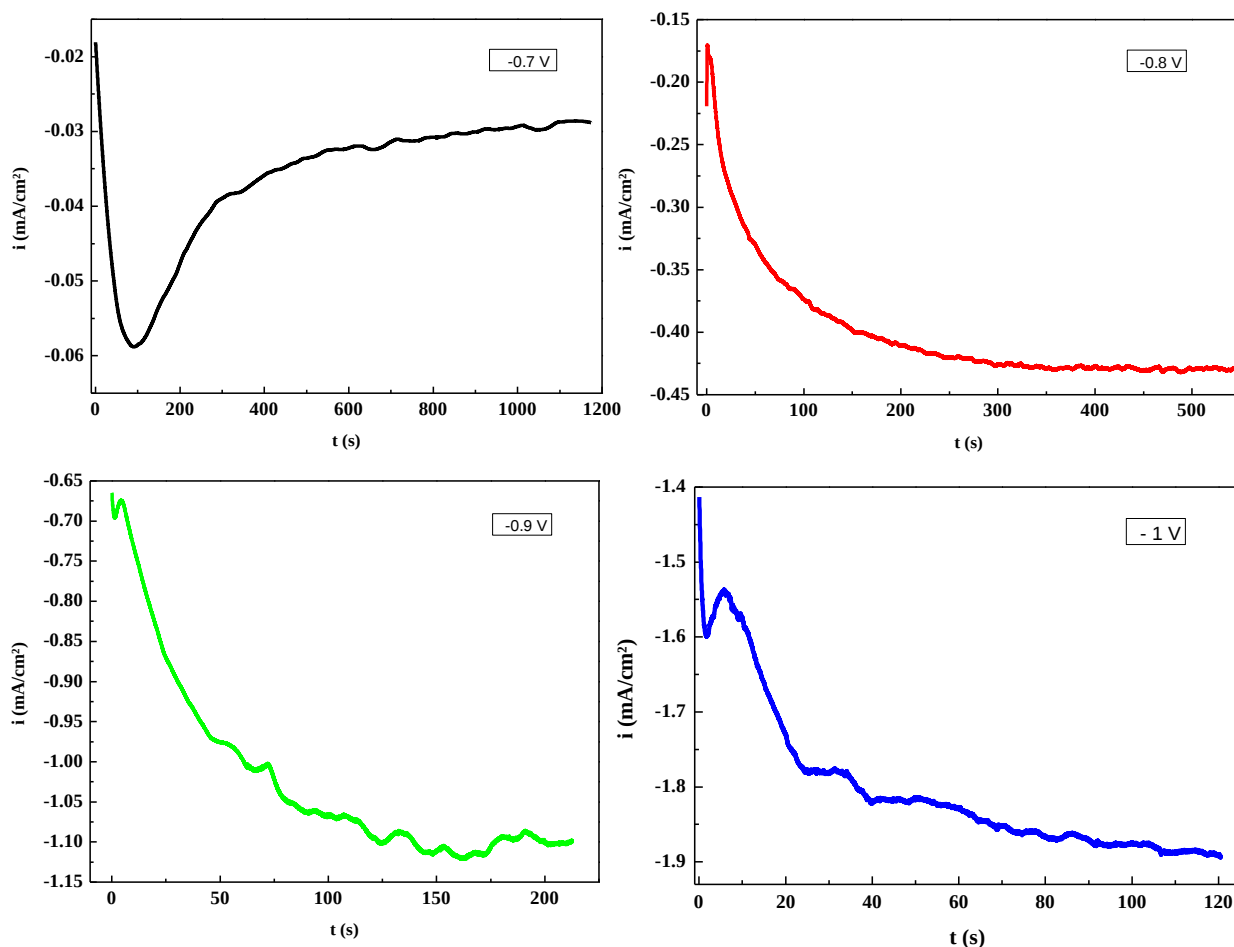


Figure III.7: Courbes chronoampérométriques typiques obtenues durant l'électrodéposition de Ni(OH)_2 à différents potentiel, $T = 70^\circ\text{C}$.

Les courbes chronoampérométriques de l'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel à différent potentiel cathodique sont globalement similaires. Au début du processus d'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel, la double couche électrique était chargée, entraînant une diminution du courant cathodique. Parallèlement aux ions nitrate diffusés vers la surface de la cathode et captant des électrons, le courant cathodique a commencé à augmenter et à atteindre son pic. Par la suite, le courant cathodique a commencé à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion. Une fois que le système a atteint un état d'équilibre, la densité de courant a maintenu une valeur constante.

Ce phénomène a vérifié que l'électrodéposition de l'hydroxyde de nickel sur la surface de l'ITO présente un processus de nucléation tridimensionnel typique avec une augmentation de courant en augmentant le potentiel. Les dépôts obtenus durant ce travail sont présentés dans la figure suivante :

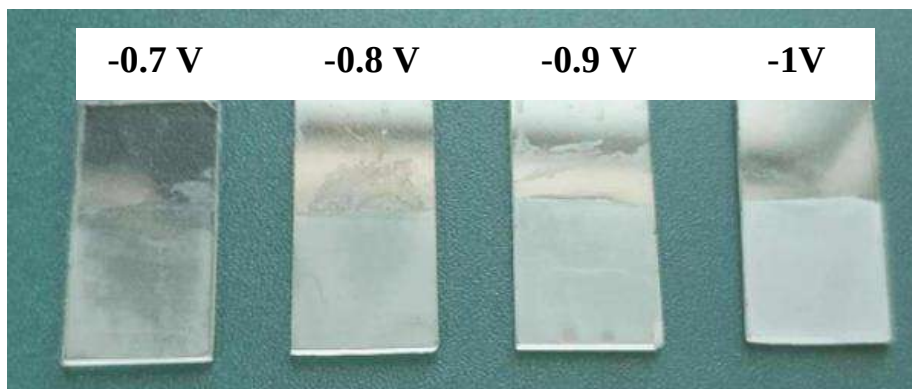


Figure III. 8: Photographie des dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposés sur ITO à différents potentiel cathodiques.

Il est évident que le potentiel influence de manière significative les couches formées. Une augmentation du potentiel cathodique conduit à la formation de couches plus opaques, plus adhérentes, présentant une grande stabilité chimique (Figure III. 8).

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

III.2.1 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer quelques informations sur la structure cristalline des dépôts. Les spectres DRX des nanostructures d'hydroxyde de nickel, élaborées en milieu nitrate à différents potentiels cathodiques, sont présentés à la figure III.9.

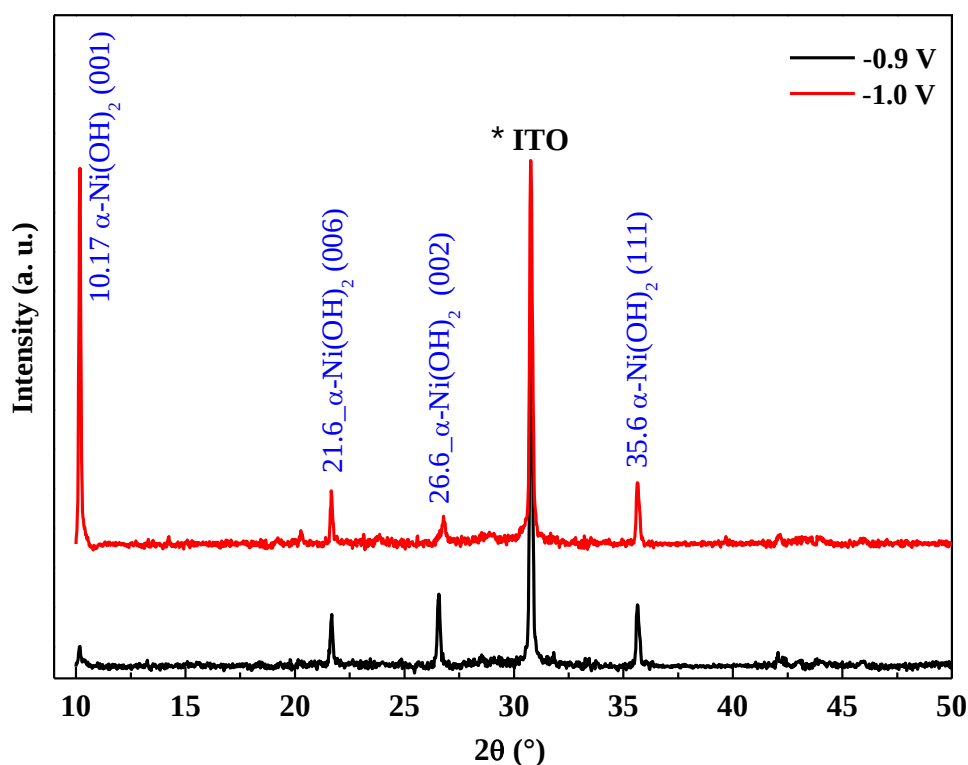


Figure III.9: Diffractogrammes de nanostructures de Ni(OH)₂ électrodéposées sur un substrat ITO à différents potentiel cathodique -0.9 et -1 V/ECS.

Les spectres montrent la présence d'un pic de forte intensité situé à $2\theta = 10.17^\circ$ correspondant à l'orientation (001) de α -Ni(OH)₂. D'autres pics, moins intenses, sont observés à $2\theta = 21.6^\circ$, 26.6° et 35.6° correspondant aux orientations (006), (002) et (111) de la structure α -Ni(OH)₂ selon la fiche JCPDS no. 22-0444 [5, 6]. Aucun pic de diffraction provenant d'impuretés n'est trouvé dans le α -Ni(OH)₂, ce qui confirme la pureté de nos échantillons. Le pic marqué d'une étoile est associé au substrat ITO.

Les diffractogrammes montrent également la présence de Ni(OH)₂ bien cristallisé dans les deux échantillons. On constate clairement que l'augmentation du potentiel cathodique de -0,9 à -1 V/ECS a permis d'améliorer la cristallinité du matériau, ce qui est indiqué par une intensité accrue du pic (001).

III.2.2 Caractérisations morphologiques par MEB

La figure III.10 représente les images MEB de nanostructures de α -Ni (OH)₂ électrodéposées sur un substrat d'ITO à différent potentiel cathodique (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).

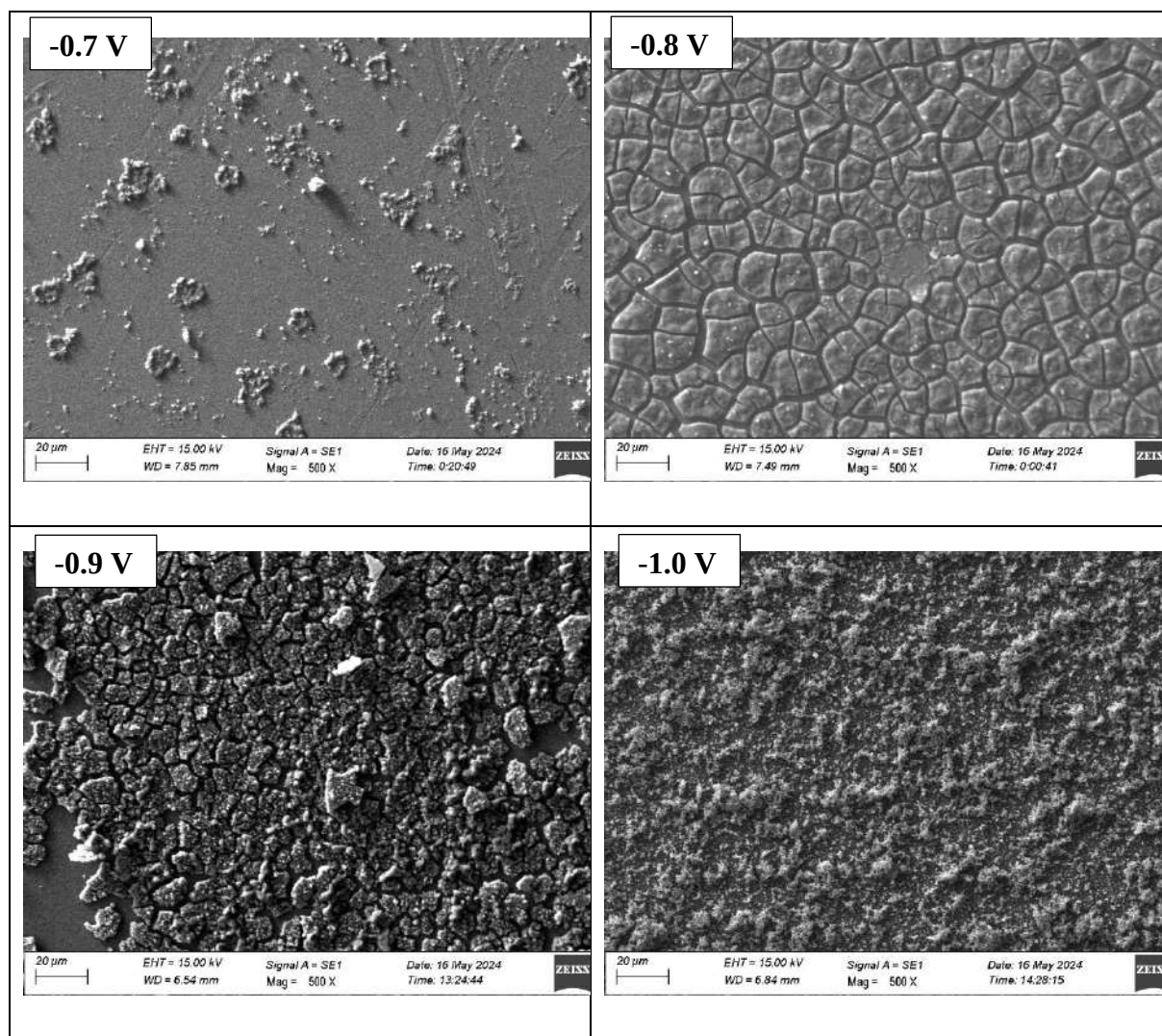


Figure III.10 : Images MEB de couches minces de Ni(OH)₂ électrodéposées sur ITO à différent potentiel cathodique (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).

Tout d'abord, nous avons observé un changement remarquable de la morphologie des couches minces de Ni(OH)₂ en variant le potentiel cathodique de -0.7 à -1.0 V/ECS. Le dépôt obtenu à -0,7 V est partiellement recouvert de fins grains répartis de manière irrégulière sur la surface du substrat. En revanche, le dépôt réalisé à -0.8 V montre une surface entièrement recouverte de Ni(OH)₂, avec des fissures apparaissant sur l'ensemble de la surface. Une observation similaire est faite pour le dépôt obtenu à -0,9 V, mais dans ce cas, la couche de

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'était pas adhérente et les fissures sont devenues plus larges. Par ailleurs, pour le dépôt électrodéposé à -1 V, une couche de grains de taille extrêmement fine a été observée, recouvrant de manière complète et uniforme la surface du substrat.

III.2.2 Caractérisations optiques par UV-Vis

Les analyses optiques ont été réalisées en utilisant le spectre de transmission UV-visible, ces analyses permettent d'identifier différents paramètres qui définissent un matériau, comme le gap optique (E_g) et le degré de transparence d'une couche mince. La figure III.11 présente la variation de la transmission optique des nanostructures d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposés sur un substrat en verre conducteur (ITO) à différent potentiel cathodique (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).

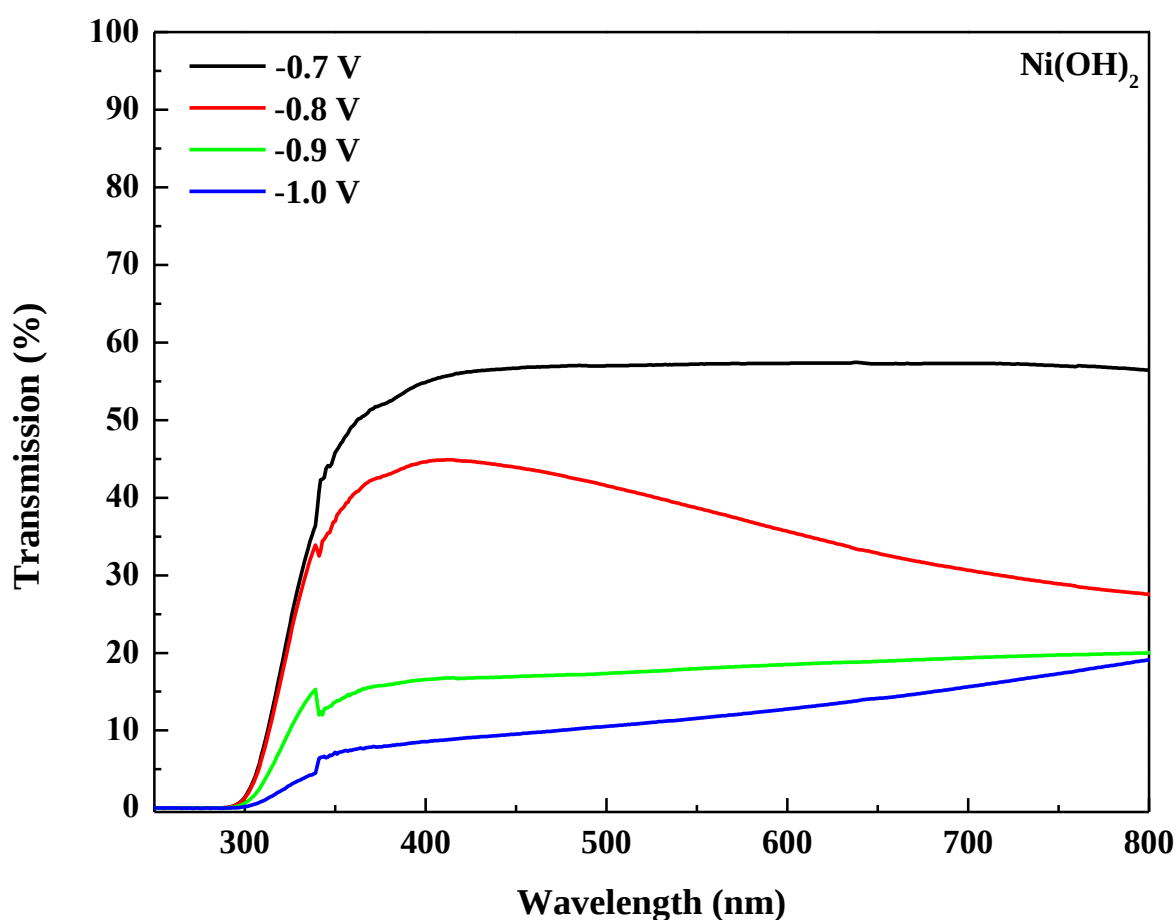


Figure III.11: Spectres de la transmission optique des nanostructures de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ électrodéposées sur ITO à différents potentiels (-0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS).

À première vue, on peut remarquer que les spectres possèdent une allure identique dans le domaine 300 à 800 nm. On constate aussi que la transmission optique des dépôts de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

diminue de 55 à 10 % dans le domaine visible lorsque le potentiel de dépôt augmente de -0.7 à -1.0 V/ECS, respectivement. Ceci confirme que d'hydroxyde de nickel est un très bon absorbant dans le domaine visible. L'utilisation de la relation de Tauc a permis de déterminer les valeurs de la bande optique correspondantes à chaque potentiel appliqué [7]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Eq.III.5}$$

$h\nu$: 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 figure ci-dessous illustre l'effet du potentiel cathodique sur les valeurs de la bande optique des dépôts obtenus.

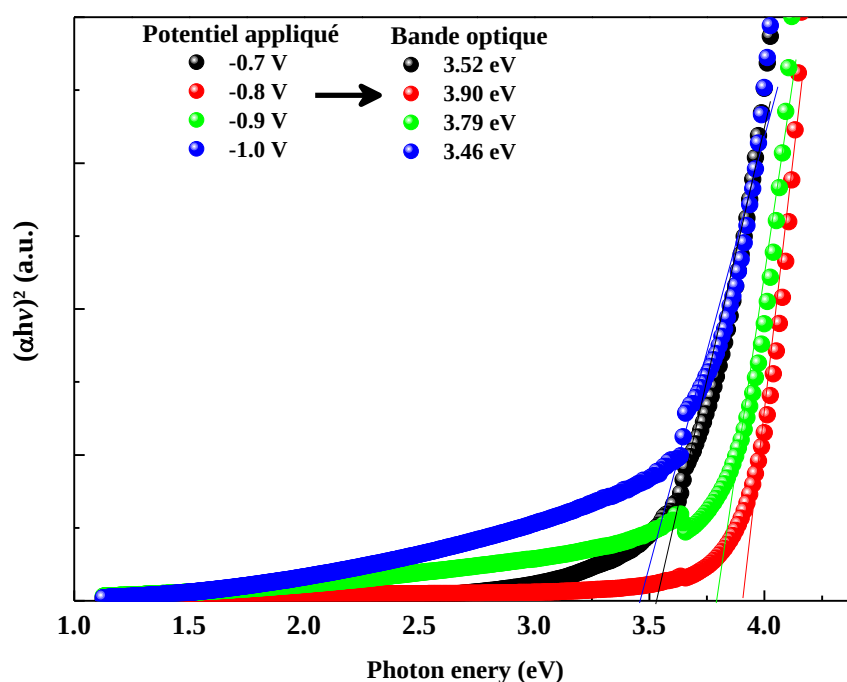


Figure III.12: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de (E_g) obtenue pour les dépôts de NiOH_2 électrodéposés à différents potentiels appliqués.

L'extrapolation de la partie linéaire des courbes illustrées à la figure III.12 vers l'axe des abscisses ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) nous a permis d'estimer la valeur du gap optique E_g . Les valeurs de E_g

obtenus pour les potentiels -0.7, -0.8, -0.9 et -1.0 V/ECS sont respectivement 3.52, 3.90, 3.79 et 3.46 eV. On constate que la valeur de la bande interdite optique (gap) diminue jusqu'à atteindre 3,46 eV lorsque le potentiel cathodique appliqué augmente jusqu'à -1,0 V/ECS. Cette diminution de la valeur du gap optique avec l'augmentation du potentiel cathodique peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité du matériau, comme l'ont montré les résultats de diffraction des rayons X. Ce phénomène est en accord avec l'effet Burstein-Moss, où une meilleure cristallinité entraîne un décalage de la bande interdite vers de plus faibles énergies [8].

Références

- [1] A. Sonavane *et al.*, "Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition," vol. 489, no. 2, pp. 667-673, 2010.
- [2] Y. Aoun, R. Meneceur, S. Benramache, and B. J. P. o. t. S. S. Maaoui, "Sprayed NiO-doped p-type transparent ZnO thin films suitable for gas-sensing devices," vol. 62, pp. 131-136, 2020.
- [3] M. Aghazadeh, M. Ghaemi, B. Sabour, and S. J. J. o. S. S. E. Dalvand, "Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors," vol. 18, pp. 1569-1584, 2014.
- [4] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A practical beginner's guide to cyclic voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, no. 2, pp. 197-206, 2018/02/13 2018.
- [5] A. Mondal, D. Su, S. Chen, B. Sun, K. Li, and G. Wang, "A simple approach to prepare nickel hydroxide nanosheets for enhanced pseudocapacitive performance," *RSC Advances*, vol. 4, p. 19476, 04/24 2014.
- [6] J. Zhang, S. Liu, G. Pan, G. Li, and X.-P. Gao, "A 3D hierarchical porous α -Ni(OH)₂/graphite nanosheet composite as an electrode material for supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 1524-1529, 11/18 2013.
- [7] W. El Roubi, A. Farghali, and M. Abdel-wahab, "Structural, optical and photo-catalytic activity of Nb-doped NiO thin films," *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, vol. 11, pp. 811-819, 08/03 2016.
- [8] O. Baka, "Dopage électrochimique des oxydes métalliques: applications aux photovoltaïque," *Thèse de doctorat de l'université de Férhat Abbas-Setif-1*, 2015.

Conclusion

Le but principal de ce travail est consacré à l'élaboration de nanostructures de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)_2 en utilisant la voie électrochimique (électrodéposition) et voir l'effet du potentiel cathodique sur les propriétés électrochimiques, morphologiques, structurales et optiques de cet hydroxyde.

Dans ce travail nous avons élaboré avec succès les nanostructures d'hydroxyde de nickel par électrodéposition sur des substrats en verre conducteur (ITO) à différents potentiel de dépôts (-0.7, -0.8, -0.9 et -1 V/ECS), en utilisant une solution aqueuse contenant 0.1 M NaNO_3 et 0.01 M $\text{Ni(NO}_3)_2$, la température du bain électrolytique et les épaisseurs sont fixées à 70 °C.

Les résultats obtenus durant ce travail montrent que :

- L'étude par voltammétrie cyclique indique que la formation de l'hydroxyde de nickel commence à partir de -0.7 V et que la réaction de la déposition du Ni(OH)_2 est contrôlée par la diffusion des espèces électrochimiques.
- L'analyse chronoampérométriques montre que l'électrodéposition du Ni(OH)_2 obéit à un processus de nucléation tridimensionnel typique avec une augmentation de courant en augmentant le potentiel.
- La diffraction des rayons X confirme la formation de nanostructures de Ni(OH)_2 cristallin de type alpha.
- La caractérisation morphologique des dépôts Ni(OH)_2 par Microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les couches minces de Ni(OH)_2 , en variant le potentiel cathodique de -0.7 à -1.0 V/ECS, présente un changement notable de la topographie.
- L'analyse par spectroscopie UV-Vis montre que les spectres possèdent une allure identique dans le domaine 300 à 800 nm, et aussi que la transmission optique des dépôts de Ni(OH)_2 diminue de 55 à 10 % dans le domaine visible lorsque le potentiel de dépôt augmente de -0.7 à -1.0 V/ECS, respectivement. Ceci confirme que d'hydroxyde de nickel est un très bon absorbant dans le domaine visible.

Le présent travail démontre la faisabilité d'élaborer des nanostructures d'hydroxyde de nickel sur un substrat d'ITO par voie électrochimique. D'après l'ensemble des résultats obtenus, on peut conclure que le potentiel de -0,8 V/ECS est le plus adapté pour produire des nanostructures de Ni(OH)_2 de haute qualité sur ce substrat.

Résumé

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet du potentiel cathodique sur les propriétés des nanostructures d'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) électrodéposées sur un substrat d'oxyde d'indium dopé étain (ITO) à partir d'une solution contenant 0.1 M NaNO_3 et 0.01 M $\text{Ni(NO}_3)_2$. L'épaisseur et la température de la solution ont été maintenues respectivement à 250 nm et 70 °C. La voltammétrie cyclique a permis de déterminer le processus d'électrodéposition de Ni(OH)_2 ainsi que sa gamme de potentiels. Différents formes de nanostructures de Ni(OH)_2 ont été déposés à différents potentiels en utilisant la méthode de chronoampérométrie. La diffraction des rayons X a confirmé la formation de Ni(OH)_2 cristallin de type alpha. D'autre part, L'analyse morphologique par MEB a révélé une modification notable de la topographie lorsque le potentiel cathodique augmentait de -0,7 à -1 V/ECS. La caractérisation optique par UV-Vis a mis en évidence une diminution de la transmittance de 50% à 10% dans le domaine visible avec l'augmentation du potentiel cathodique. De plus, l'énergie de la bande interdite du Ni(OH)_2 obtenu variait de 3,46 à 3,9 eV.

Mots clés : électrodéposition, Ni(OH)_2 , nanostructures, potentiel cathodique.

Abstract

In this study, we investigated the effect of the cathodic potential on the properties of nickel hydroxide (Ni(OH)_2) nanostructures electrodeposited on a tin-doped indium oxide (ITO) substrate from a solution containing 0.1 M NaNO_3 and 0.01 M $\text{Ni(NO}_3)_2$. The thickness and temperature of the solution were maintained at 250 nm and 70 °C, respectively. The cyclic voltammetry was used to determine the electrodeposition process of Ni(OH)_2 as well as its potential range. Different forms of Ni(OH)_2 nanostructures were deposited at various potentials using chronoamperometry method. X-ray diffraction confirmed the formation of a cristallin alpha- Ni(OH)_2 . On the other hand, Morphological analysis by MEB revealed a notable modification of the topography when the cathodic potential increased from -0.7 to -1 V/ECS. Optical characterization by UV-Vis revealed a decrease in transmittance from 50% to 10% in the visible range with the increase in the cathodic potential. Additionally, the bandgap energy of the obtained Ni(OH)_2 ranged from 3.46 to 3.9 eV.

Keywords: electrodeposition, Ni(OH)_2 , nanostructures cathodic potential.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير الجهد الكاثودي على خواص الهياكل النانوية لهيدروكسيد النيكل (Ni(OH)_2) المرسبة كهرويميائياً على ركيزة من أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير (ITO) في محلول يحتوي على 0.1 مولار من NaNO_3 و 0.01 مولار من $\text{Ni(NO}_3)_2$. تم الحفاظ على سمك ودرجة حرارة المحلول عند 250 نانومتر و 70 درجة مئوية على التوالي. تم تحديد العملية والمدى المحتمل للترسيب الكهربائي لـ Ni(OH)_2 بواسطة قياس الجهد الدوري. بعد ذلك، أتاح لنا قياس التيار الزمني إمكانية تكوين رواسب Ni(OH)_2 بإمكانات مختلفة. أكدت لنا الأشعة السينية تكوين بلوري من النوع ألفا لـ Ni(OH)_2 . من ناحية أخرى، كشف التحليل المورفولوجي الذي تم إجرائه بواسطة MEB عن وجود تغير ملحوظ في توزيع الحبيبات على سطح الركائز وهذا من خلال تغير الإمكانات الكاثودية من -0.7 إلى -1 V/ECS. كشف التوصيف البصري بواسطة UV-Vis عن انخفاض في النفاذية من 50% إلى 10% في النطاق المرئي مع زيادة الجهد الكاثودي. بالإضافة إلى ذلك، تراوحت طاقة فجوة النطاق الخاصة بـ Ni(OH)_2 التي تم الحصول عليها من 3.46 إلى 3.9 فولت.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي، هيدروكسيد النيكل، الهياكل النانوية، الإمكانات الكاثودية.