HAL
open science

Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces

Hakim Moulki

To cite this version:

Hakim Moulki. Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14789 . tel-00989588

HAL Id: tel-00989588

https://theses.hal.science/tel-00989588v1

Submitted on 12 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4789

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

PAR

Hakim MOULKI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

MATERIAUX ET DISPOSITIFS ELECTROCHROMES A BASE DE NiO MODIFIE EN COUCHES MINCES

Soutenue le 7 juin 2013, après avis des rapporteurs :

M^{r}. F. Le Cras	Ingénieur-Chercheur CEA-Grenoble
M^{r}. K. Zaghib	Directeur de recherche IREQ (CANADA)

Devant le jury d'examen :

M^{r}. G. Campet	Directeur de recherche CNRS-ICMCB
M^{r}. F. Le Cras	Ingénieur-Chercheur CEA-Grenoble
M^{r}. M. Maglione	Directeur de recherche CNRS-ICMCB
Mme. C. Marcel	Ingénieur-Chercheur CEA-Le Ripault
Mme. A. Rougier	Directrice de recherche CNRS-ICMCB
M^{r}. K. Zaghib	Directeur de recherche IREQ (CANADA)

A mon fils Nassim,

A mes parents,

A mes frères,

A mes amis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'ICMCB, je tiens à remercier Monsieur C. DELMAS Directeur de recherche CNRS pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Je remercie également Monsieur M. MAGLIONE, Directeur de recherche CNRS et directeur actuel de l'ICMCB, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mes Directeurs de thèse, Monsieur G. CAMPET, Directeur de recherche CNRS et Mme A. ROUGIER Directrice de recherche CNRS. Grâce à vous ces travaux ont vu le jour, je souhaite donc vous remercier pour ce sujet de thèse passionnant, je suis très reconnaissant pour vos aides et toute l'attention que vous avez portez à mes travaux. Vous avez toujours fait preuve d'une importante disponibilité au cours de ce travail et pendant la rédaction de ce manuscrit. Vous avez su diriger ces recherches avec efficacité et gentillesse. Je vous remercie pour les discussions fructueuses que nous avons eues et les conseils que vous avez su me prodiguer. Vos idées, vos connaissances et votre ouverture d'esprit m'ont beaucoup apporté.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur K. ZAGHIB, Directeur de recherches à l'Institut de Recherche en Electricité d'Hydro-Québec (IREQ) (Canada), qui m'a fait l'honneur de bien vouloir mobiliser son temps et ses compétences pour être rapporteur et membre du jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments respectueux.

Mes remerciements vont également à Monsieur F. LE CRAS, Ingénieur-Chercheur au Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) de Grenoble, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement Madame C. MARCEL, Ingénieur-Chercheur au Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) Le Ripault, pour les discussions fructueuses que nous avons eues, les conseils avisés et bien sûr pour les précieux cours d'électrochromisme à l'Université de Tours. Je la remercie de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Lors de ce travail, le Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide (LRCS) à Amiens aura été une famille d'accueil, je remercie tous ces membres et personnels pour leurs aides et leur bonne humeur durant mes séjours à Amiens.

Ce travail qui s'est déroulé dans le cadre du projet européen INNOSHADE, a donné lieu à des collaborations avec l'Institut de Chimie de Ljubljana (Slovénie) dont je remercie très vivement Monsieur B. OREL et Madame A. S. VUK pour l'accueil, les aides, les discussions et la collaboration que nous avons eues durant ma thèse.

Des collaborations ont été réalisées avec des chercheurs et des industriels. Je souhaite ainsi remercier Monsieur T. TOUPANCE, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour les «manips» de spin coating et pour les différentes discussions fructueuses que nous avons eues ensemble. Madame A. LABOURET de la compagnie SOLEMS pour les échantillons et pour sa collaboration. Madame C. BIVER de la compagnie ESSILOR, pour les caractérisations spécifiques des systèmes électrochromes et pour les réunions et discussions partagées.

Cette thèse a eu lieu dans le groupe 5 de l'ICMCB, je remercie l'ensemble des permanents du groupe pour leurs conseils et leur aide tout au long de ce travail, je remercie également tous les doctorants et les post-doctorants du groupe pour l'ambiance et la bonne humeur.

Mes chaleureux remerciements vont à mes collègues « électrochromiste », D. H. PARK, J. CLATOT, C. FAURE et A. DANINE. Merci pour vos aides et pour les différentes discussions et les bons moments que nous avons partagés ensemble.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'ICMCB qui de près ou de loin ont contribué à ce que ma thèse se passe le mieux et le plus agréablement possible.

Merci aux amis qui m'ont permis de profiter et de passer des moments inoubliables.

SOMMAIRE

INTRODUCTION **7**

I. L'électrochromisme. 9

II. Le projet européen Innoshade. 11

III. Plan de la thèse. 13

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE **15**

I. Une batterie optiquement active : les dispositifs électrochromes 18

II. Les matériaux électrochromes. 19

II.1. Deux grandes classes de matériaux. 19

II.1.1. Les matériaux inorganiques 19

II.1.1.1. Les matériaux à coloration cathodique 19

II.1.1.2. Les matériaux à coloration anodique 21

II.1.1.3. Les matériaux à coloration permanente ou optiquement inactifs 21

II.1.2. Les matériaux organiques 22

II.1.2.1. Les polymères conducteurs 22

II.1.2.2. Les molécules organiques : les viologènes 23

II.2. Indicateurs de performances des matériaux (ou dispositifs) électrochromes 23

II.3. Rappels bibliographiques sur l'oxyde de nickel et ses hydroxydes dérivés et sur les oxydes mixtes de nickel et de lithium 25

II.3.1. L'oxyde de nickel et les hydroxydes de nickel 25

II.3.2. Les films électrochromes d'hydroxydes de nickel 27

II.3.3. Les oxydes mixtes de nickel et de lithium 28

II.3.4. Les films électrochromes d'oxydes mixtes de nickel et de lithium 30

III. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs) 30

IV. Les électrolytes 31

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisation des films minces électrochromes à base d'oxyde de nickel modifié **33**

I. Elaboration et étude de couches minces d'oxyde de nickel modifié par ablation laser 36

I.1. Préambule 36

I.1.1. Principe de l'ablation laser 36

I.1.2. Préparation et caractérisation des cibles 37

I.2. Paramètres de dépôt des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' déposés par ablation laser. 38

I.3. Caractérisation des films 39

I.3.1. Morphologie 39

I.3.2. Structure et composition des films 42

I.3.2.1. Caractérisation des films par diffraction des rayon X 42

I.3.2.2. Caractérisation des films par microscopie électronique en transmission 44

I.3.2.3. Analyse des films par spectroscopie de photoémission X 45

I.3.3. Caractérisations électrochimiques et optiques des films minces. 48
I.3.3.1. Caractérisations électrochimiques. 49
I.3.3.2. Caractérisations optiques. 52
I.4. Conclusion. 54
II. Etude de films minces d'oxyde de nickel modifié préparés par voie chimique. 55
II.1. Préparation de la solution 55
II.2. Dépôt des films 56
II.3. Caractérisations électrochimiques et optiques du film 'NiO-SG'. 59
II.3.1. Caractérisations électrochimiques. 59
II.3.2. Caractérisations optiques. 61
II.4. Conclusion 62
III. Conclusion du chapitre. 63
CHAPITRE III : Etude des films à base d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique 65
A. Etude des propriétés électrochromes des films à base d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique lithié : LiTFSI (0,3M) / BMITFSI. 68
I. Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte : LiTFSI (0,3M) /BMITFSI 68
II. Les films d'oxyde de nickel modifié élaborés par ablation laser 69
II.1. Mesures par cyclage voltampérométrique (CV) 69
II.1.1. Les premiers cycles 69
II.1.2. Tenue en cyclage 71
II.1.3. Cyclage à différentes vitesse de balayage. 75
II.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique : temps de réponse 76
III. Les films d'oxyde mixte de nickel et de lithium élaborés par ablation laser 79
III.1. Mesures par cyclage voltampérométrique 79
III.1.1. Tenue en cyclage 79
III.1.2. Cyclage à différentes vitesses de balayage 83
III.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique 85
IV. Les films d'oxyde de nickel modifié élaborés par voie chimique 87
IV.1. Mesures par cyclage voltampérométrique 87
IV.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique 89
V. Etude des dispositifs électrochromes 91
V.1. Réalisation des dispositifs électrochromes 91
V.1.1. Propriétés électrochromes des électrodes de travail 92
V.1.1.1. Film d'oxyde de tungstène 92
V.1.1.2. Film électrochrome de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) 93
V.1.2. Assemblage des dispositifs électrochromes 95
V.2. Caractérisation des dispositifs électrochromes 97

V.2.1. Dispositifs à base de films minces 'Li-Ni-O' 97
V.2.1.1. Le dispositif : WO3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O' 97
V.2.1.2. Le dispositif : PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O' .. 99
V.2.2. Dispositifs à base de 'NiO-SG' 101
VI. Conclusion..... 103
B. Etude des propriétés électrochromes du film 'NiO-SG' dans BMITFSI et du dispositif correspondant..... 104
I. Etude électrochimique et optique du film 'NiO-SG', en milieu BMITFSI. 104
I.1. Etude électrochimique 104
I.2. Propriétés optiques 105
II. Caractérisation du dispositif électrochrome. 107
II.1. Performances électrochromes du PEDOT dans BMITFSI 107
II.2. Le dispositifs 'NiO-SG/ BMITFSI-PMMA /PEDOT 108
III. Conclusion..... 111
CONCLUSION GENERALE 113
ANNEXE 1.....117
Angle de contact.....119
ANNEXE 2.....125
Technique d'analyse XPS 127
BIBLIOGRAPHIE 129

INTRODUCTION

I. L'électrochromisme.

Dès 1969, Platt introduisit le terme électrochrome et les premiers fondements de ce phénomène physico-chimique [1]. Le terme électrochrome dérive du mot anglais *'electric'* et du grec *'Khrôma'* qui signifie couleur. L'électrochromisme, que l'on peut rapprocher de la famille des X-chromes (photochromisme et thermochromisme,...), est donc un changement des propriétés optiques (changement de couleur dans le visible) sous l'application d'une différence de potentiel électrique. Ensuite, sous l'impulsion des travaux de Deb [2], se développe rapidement l'idée que les matériaux électrochromes peuvent être la base de dispositifs construits sur le principe des générateurs électrochimiques. Les dispositifs électrochromes, sont des systèmes multicouches qui présentent des changements de couleur à l'image des matériaux optiquement actifs qui les constituent.

Depuis ces débuts, nombre de progrès en matière de nouveaux matériaux et de technologies d'assemblage de dispositifs ont été accomplis.

Les dispositifs électrochromes ont été étudiés dans les domaines spectraux visible et proche infrarouge pour des applications telles que les vitrages à transmittance contrôlable pour le bâtiment [3], les toits et rétroviseurs pour le secteur automobile [4-6], les visières électrochromes [7] et les afficheurs [8], (figure 1).

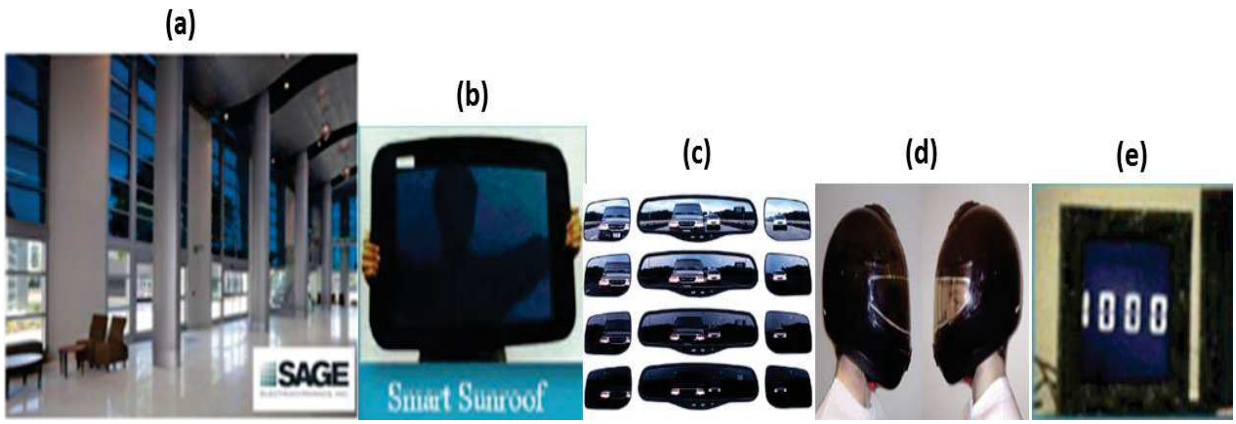


Figure 1 : Illustration d'applications commerciales de dispositifs électrochromes. (a) les vitrages pour le bâtiment de la société Sage associée actuellement à la société Saint Gobain [3] ; (b) le toit automobile Saint Gobain de la Ferrari Super America [4] ; (c) les rétroviseurs de la société Gentex [6] ; (d) les visières de casque de moto du suédois Chromogenics [7] ; (e) les afficheurs de la société NTERA [8].

La figure 2 représente schématiquement la structure d'un dispositif électrochrome et son fonctionnement, nous verrons plus en détail les différents composants dans le chapitre 1. La cellule électrochimique est composée de deux films minces, dont l'un au moins, WE

(acronyme pour Working Electrode), est électrochrome ; l'autre électrode est généralement désignée par CE (Counter Electrode). WE et CE, constituent donc les électrodes de la batterie optique et sont, comme dans une batterie, séparées par un électrolyte. En fonction du taux de charge/décharge de la batterie, les films minces WE et CE vont passer d'un état décoloré à un état coloré. On distinguera ainsi les matériaux à coloration cathodique (colorés à l'état réduit tel que WE sur la fig. 2) et les matériaux à coloration anodique (colorés à l'état oxydé tel que CE sur la fig. 2). Nous verrons (chapitre 1) que CE peut aussi être optiquement passive. L'association de WE avec CE dans un dispositif complet permet de passer d'un état coloré à un autre état coloré ou incolore.

L'application de la différence de potentiel, permettant la commutation de couleur, s'opère via des couches minces transparentes et conductrices de 'type-n métallique' symbolisées par TCO (acronyme pour Transparent Conducting Oxide) (figure 2).

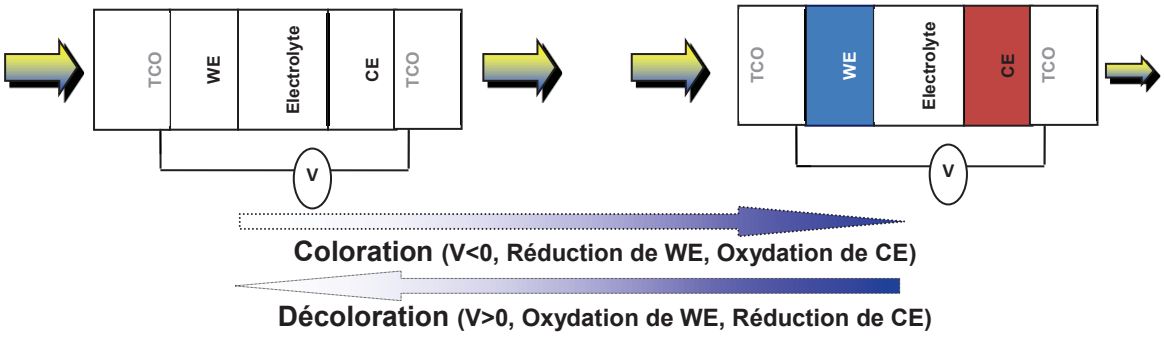


Figure 2 : Schéma d'un dispositif électrochrome fonctionnant en transmission

Il est à noter qu'il est représenté sur la figure 2 le cas général d'un dispositif électrochrome fonctionnant en transmission : c'est sensiblement [(1)] le cas pour les dispositifs représentés sur les fig. 1-a, 1-b, 1-d. Or il existe aussi des dispositifs fonctionnant uniquement en réflexion comme par exemple les rétroviseurs automobiles, les afficheurs (figures 1-c et 1-e), mais également les dispositifs pour des applications spatiales (contrôle thermique) et militaires (camouflage IR) [9-12].

Des oxydes typiques ont été utilisés en tant que matériaux électrochromes ; ceux qui ont un effet électrochrome sont ceux dont les cations changent leurs degrés d'oxydation sous l'effet d'une tension électrique tels que WO_3, IrO_2, NiO,… (Chapitre 1). Les polymères

[(1)] *Ces dispositifs fonctionnent en fait en transmission et en réflexion car les TCOs réfléchissent dans l'IR, mais cette réflexion qui n'est pas modulable n'est pas considérée ici par soucis de clarté.*

conducteurs représentent également une classe de matériaux particulièrement intéressante (notamment ceux à base de PEDOT) puisqu'ils peuvent présenter une efficacité optique particulièrement élevée [13]. L'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 à Shirakawa, Heeger et Mac Diarmid, pères des polymères conducteurs, reflète la reconnaissance et l'intérêt grandissant de la communauté scientifique pour ces matériaux [13-15].

II. Le projet européen Innoshade.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet européen INNOSHADE (Innovative Switchable Shading Appliances based on Nanomaterials and Hybrid Electrochromic Device Configurations), n^{o} : 200431, dont l'objectif était la réalisation de dispositifs électrochromes à coloration neutre sur substrats polymères souples (PolyEthyleneTerephtalate PET) ou rigides (PolyCarbonate PC). Les compétences de 18 partenaires, aussi bien académiques qu'industriels, ont été rassemblées (figure 3).

Figure 3 : Les 18 partenaires du projet européen INNOSHADE.

Fraunhofer *Institute for Silicate Research ISC-Germany;* ***CIDETEC*** *: Centro de Tecnologias Electroquimicas-Spain;* ***NIC*** *: National Institute of Chemistry-Slovenia;* ***ICMCB-CNRS*** *: Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux-France;* ***LRCS-CNRS*** *: Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides-France;* ***IREQ*** *: Institut de Recherche en Electricité d'HydroQuebec-Canada;* ***INSTM-UMIB*** *: Through Research Unit of Milano-Bicocca-Italy;* ***UMINHO*** *: Universidade do Minho-Portugal;* ***LCS*** *: Life Cycle Simulation GmbH-Germany;* ***Coatema*** *: Coating Machinery GmbH-Germany;* ***COC*** *: Centrum organické chemie s.r.o.-Czech Republic;* ***GORENJE*** *Group-Slovenia;* ***ESSILOR*** *International-France;* ***MASER*** *Microelectrónica S.L.- Spain;* ***ARCELIK*** *A.S.-Turkey;* ***SOLEMS*** *S.A.-France;* ***EADS*** *Deutschland GmbH-Germany;* ***Hanita*** *Coatings RCA Ltd.-Israel*

Chaque partenaire travaille en collaboration avec les autres membres du projet autour d'une thématique donnée.

La partie recherche sur les matériaux électrochromes à coloration cathodique (couche électrochrome WE sur la figure 2) porte sur des films minces de PEDOT ou de WO_3, matériaux électrochromes bien connus et cités plus haut. Elle est essentiellement animée par le Fraunhofer Institute, l'Université Milano Bicocca, la compagnie COC pour la partie PEDOT et dérivés, et par le NIC et l'ICMCB pour la partie WO_3.

La partie recherche sur les matériaux de contre électrode (couche électrochrome CE sur la figure 2) porte sur des films minces nanocristallins d'oxyde de nickel $Ni_{1-x}O$ ou d'oxyde mixte de nickel et de lithium $Li_yNi_{1-y}O$. Il s'agit donc de <u>films contenant le couple Ni^{2+}/Ni^{3+}</u> : l'ICMCB avait antérieurement mis en évidence que de tels films se révélaient être, d'excellents matériaux d'insertion réversible pour les ions lithium [16,17]. Dans ce contexte, les films $Ni_{1-x}O$ et $Li_yNi_{1-y}O$ devaient être compatibles avec le PEDOT et le WO_3 [16,18-21]. Nous symboliserons ces films d'oxyde de nickel modifié par 'NiO' et 'Li-Ni-O' dans la suite de ce travail. Outre l'ICMCB, cette branche de recherche est animée par 4 autres partenaires qui sont : le LRCS, le NIC, les sociétés SOLEMS et ESSILOR.

La partie recherche sur les électrolytes (figure 2) est animée par l'IREQ, l'ICMCB en partenariat avec la société Solvionic, et également par le Fraunhofer Institute. Les électrolytes considérés dans le projet Innoshade sont à base de polyéthers conducteurs d'ions lithium (IREQ, Fraunhofer) ou à base de Liquides Ioniques hydrophobes (ICMCB, IREQ, Solvionic) également conducteurs d'ions lithium [22,23]. Nous verrons par ailleurs que grâce à l'utilisation de Liquides Ioniques aprotiques et non lithiés de <u>nouveaux mécanismes d'insertion ionique</u> [(2)] seront mis à jour dans ce travail. Des PILs (Polymer Ionic Liquids), seront considérés pour la réalisation des dispositifs tout solide suivants :

WO_3 | PIL | 'NiO' ; WO_3 | PIL | 'Li-Ni-O'

PEDOT | PIL | 'NiO' ; PEDOT | PIL | 'Li-Ni-O'

Il convient de préciser un point important justifiant le choix des matériaux électrochromes : les films minces d'oxyde de tungstène et de PEDOT se colorent en bleu à l'état réduit. En revanche les films minces à base d'oxydes de nickel ('NiO' et 'Li-Ni-O') sont marron lorsqu'ils sont oxydés. L'association de ces deux couleurs dans un même dispositif devrait donner lieu à une coloration 'gris-neutre' (transmission sensiblement constante dans

[2] *Le terme 'insertion ionique' sera défini dans le chapitre 3.*

le domaine du visible) : cette coloration est recherchée par le partenaire Essilor pour une application ophtalmique.

Un autre défi du projet Innoshade était la réalisation de dispositifs électrochromes complets sur support polymère. L'utilisation de substrat polymère requiert de faibles températures de dépôt (T_{max} = 150°C) pour l'ensemble des constituants du dispositif représenté sur la figure 2. Par ailleurs, l'utilisation de faibles températures de dépôt plutôt que des températures élevées engendre un 'bénéfice énergétique'. Le choix de supports polymère pour la réalisation des dispositifs finaux est également gouverné par les critères suivants :

- Faible coût des substrats polymère (PC, PET) comparé au verre.
- Transfert possible de la technologie vers Essilor (réalisation de lunettes électrochromes)
- Possibilité d'adapter les systèmes électrochromes déposés sur supports souples (PET) par simple collage sur les vitrages existants. Cette solution présente un avantage majeur par rapport aux systèmes élaborés sur substrat de verre puisqu'ils pourront être installés à moindre coût, ce qui permet d'envisager une durée de vie plus courte que celle préconisée par le cahier des charges de l'industrie du bâtiment (garantie décennale en France ; 20 ans aux USA).
- Le procédé de fabrication sur substrat polymère souple peut être un procédé en continu, analogue à celui utilisé dans l'industrie de l'emballage.

III. Plan de la thèse.

Dans une première partie bibliographique, nous présenterons et expliquerons l'électrochromisme : ses principes, les principaux matériaux qui présentent cette propriété et le mode de fonctionnement d'un dispositif électrochrome. Nous compléterons cette partie avec une étude bibliographique exhaustive sur l'oxyde de nickel et les composés mixtes de nickel et de lithium qui constituent le cœur de nos travaux. Nous terminerons ce chapitre avec une présentation des électrodes transparentes et conductrices (TCOs) et des principaux électrolytes utilisés dans les dispositifs.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation des films minces à base d'oxyde de nickel modifié. Deux techniques de dépôt seront utilisées : l'ablation laser et le trempage-retrait (dip-coating). Les caractérisations morphologique et structurale des films seront complétées par des caractérisations électrochimiques et optiques en milieu alcalin (KOH).

Le troisième chapitre est composé de deux parties. La première partie traitera les propriétés électrochimiques et optiques (i) des films minces d'oxyde de nickel modifié, en milieu liquide ionique lithié : LiTFSI dans BMITFSI, et (ii) des dispositifs correspondants. Nous évoquerons pour la première fois dans cette première partie la participation d'anions tel que $TFSI^-$ dans les processus de coloration et décoloration des films. Ce point important devait toutefois être confirmé : cela constituera l'objet principal de la deuxième partie, spécifiquement dédiée aux études électrochimique et optique des films en milieu liquide non lithié : BMITFSI.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

Dans la première partie de ce chapitre, le fonctionnement des dispositifs électrochromes (brièvement présentés en Introduction) sera détaillé. Les principaux matériaux filmogènes électrochromes, inorganiques et organiques, utilisés à ce jour, seront ensuite décrits (deuxième partie). Nous insisterons plus particulièrement sur les matériaux à base d'oxyde de nickel puisque certains de ces derniers, $Ni_{1-x}O$ et $Li_yNi_{1-y}O$, seront considérés dans ce travail en tant que matériaux filmogènes à coloration anodique.

Dans la troisième partie, les Oxydes Transparents Conducteurs, TCOs, utilisés comme collecteurs de courant dans les dispositifs électrochromes seront brièvement évoqués [20]. Ils constituaient l'objet de la thèse de Johnny Clatot [24] réalisée dans le cadre du projet européen Innoshade.

Dans un dernier paragraphe, seront rappelés les principaux électrolytes utilisés dans les dispositifs électrochromes, tels que les électrolytes hydrophobes, conducteurs d'ions lithium, à base de liquides ioniques avec, notamment le LiTFSI-BMITFSI). Ce liquide ionique, et son homologue non lithié, le BMITFSI, seront utilisés pour la première fois dans ce travail face aux oxydes de nickel, $Ni_{1-x}O$ et $Li_yNi_{1-y}O$.

I. Une batterie optiquement active : les dispositifs électrochromes

Les dispositifs électrochromes sont constitués d'un empilement de couches minces, dont la structure et le fonctionnement sont similaires à celui d'une batterie en couches minces, on parle de batteries optiquement actives. En effet, la couleur varie de façon réversible selon l'état du dispositif : chargé ou déchargé. En plus des substrats, qui peuvent être rigides (verre ou PC par exemple) ou flexibles (PET flexible, papier), un dispositif électrochrome classique est composé d'un empilement de cinq couches, comme le montre la figure I.1 ci-après. Comme dans une batterie, les dispositifs électrochromes utilisent des collecteurs de courant. Dans le cas présent, ces derniers symbolisés par TCO, possèdent à l'état de films minces à la fois une conductivité électrique de type métallique et une forte transparence dans le visible.

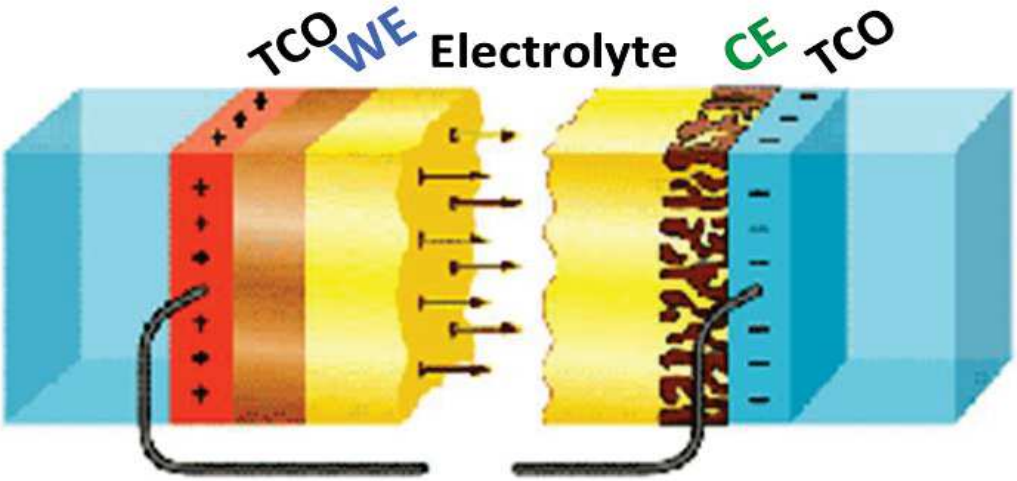


Figure I.1 : Représentation schématique d'un dispositif électrochrome.

Dans un dispositif électrochrome, ce sont les films électrochromes (WE et CE dans la figure I.1) qui confèrent au système ses propriétés optiques variables et réversibles. Selon la nature des couches choisies, ces dispositifs fonctionnent par modulation de transmission ou de réflexion. Les dispositifs peuvent être composés d'une ou deux couches électrochromes, une électrode de travail (WE) et une contre-électrode (CE). Cette dernière peut être seulement une couche d'insertion optiquement inactive (cf. § II.1.1.3). Dans le cas où les deux couches électrochromes sont couplées, celles-ci devront être complémentaires : l'une devra présenter une coloration anodique et l'autre une coloration cathodique [26]. La coloration du dispositif sera alors le résultat de la coloration des deux matériaux. Un autre composant primordial dans les dispositifs électrochromes est l'électrolyte. Le

fonctionnement d'un dispositif électrochrome est le résultat d'un transfert de charge (ions / électrons) entre les couches minces empilées. En effet, Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices transparentes et le circuit électrique extérieur. Les ions mobiles (Li^+, H^+,….) migrent, sous l'influence du champ électrique crée par le potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via l'électrolyte. La coloration est donc fonction de 'l'état de charge', et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée. Les systèmes électrochromes ont la particularité de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente tel que les dispositifs à cristaux liquides [27].

II. Les matériaux électrochromes.

II.1. Deux grandes classes de matériaux.

II.1.1. Les matériaux inorganiques

Quelques oxydes, notamment de métaux de transition, ont la faculté de changer de couleur avec le degré d'oxydation du cation. On peut classer ces matériaux en trois grandes classes : les matériaux à coloration cathodique (qui sont colorés à l'état réduit), les matériaux à coloration anodique (qui se colorent à l'état oxydé) et les matériaux à coloration permanente ou optiquement inactifs [20].

II.1.1.1. Les matériaux à coloration cathodique

Ces matériaux, qui sont généralement des semi-conducteurs de type n [20], se colorent en réduction. Quelques exemples significatifs sont regroupés dans le tableau I.1. Ainsi qu'il a été rappelé dans l'introduction, le premier oxyde métallique découvert pour ses propriétés électrochromes fût l'oxyde de tungstène. Il reste à ce jour un des matériaux électrochromes les plus utilisés dans les dispositifs. Sous forme massique, WO_3 recuit à l'air ambiant a une couleur qui varie du jaune au vert, il est alors légèrement réduit et devrait donc s'écrire $WO_{3-\varepsilon}$. Par ailleurs, $WO_{3-\varepsilon'}$ chauffé sous atmosphère plus réductrice prend une coloration bleue en raison d'un taux de réduction plus élevé ($\varepsilon' > \varepsilon$) [28]. Les premiers bronzes de tungstène à base de sodium, Na_xWO_3, ont été élaborés par Wöhler en 1824 [29].

C'est S. K. Deb qui, dès 1969, utilise les propriétés de ces bronzes de tungstène dans des dispositifs de modulation du spectre de transmission optique [2]. L'intense absorption optique observée dans les films d'oxydes métalliques tel que l'oxyde de tungstène réduit est due à des transferts de charge intervalence (IVCT) du métal (figure I.2). La réduction des ions W^{6+} en W^{5+} est associée à la création d'états localisés sous la bande de conduction. Le transfert électronique de ces derniers à la bande de conduction peut alors être assuré par l'absorption d'un photon de faible énergie, correspondant à une bande d'absorption dans le rouge (≈1,4 eV) et qui confère au matériau une couleur bleue en transmission [30]. L'oxyde de tungstène stœchiométrique, WO_3, pour lequel les ions tungstène sont au degré d'oxydation +6[3], est transparent. Quand WO_3 est électrochimiquement réduit, le gain d'électron engendre la réduction des ions tungstène en W^{5+} (voire W^{4+}). La réduction de charges cationiques du réseau de WO_3 est alors compensée par l'insertion de charges positives dans le matériau sous forme de cations M^+, généralement protons ou ions lithium.

On obtient alors :

$$\overset{6+}{W}O_3 + xM^+ + xe^- \underset{décoloration}{\overset{coloration}{\rightleftarrows}} M_x\overset{5+}{W_x}\overset{6+}{W_{(1-x)}}\,O_3$$

Transparent bleu

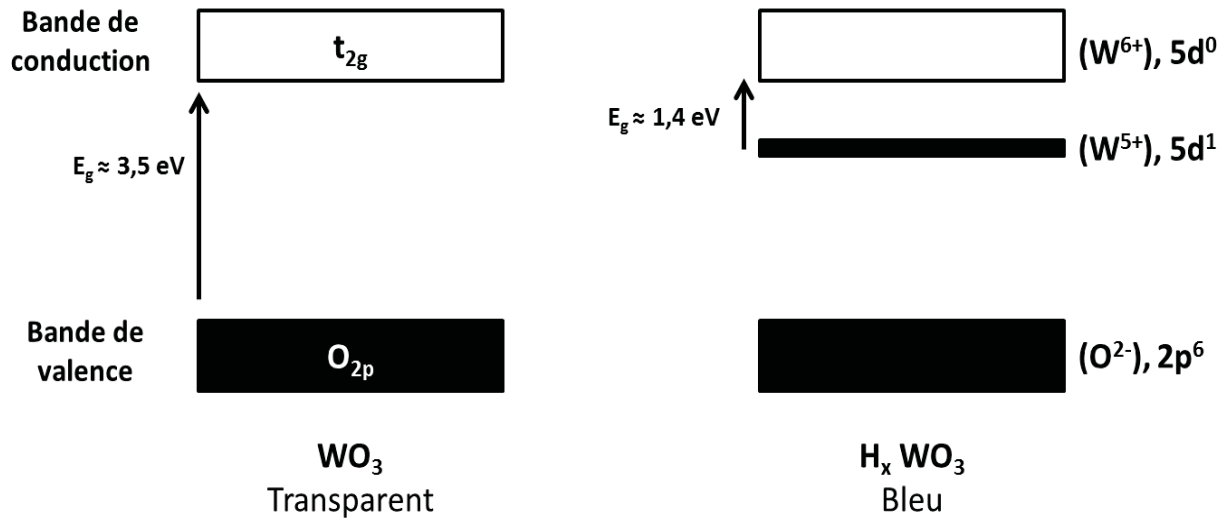


Figure I.2 : Schéma simplifié expliquant l'origine de la coloration bleue de l'oxyde de tungstène.

[3] *En se plaçant raisonnablement dans le cadre d'un 'modèle ionique' pour WO_3*

II.1.1.2. Les matériaux à coloration anodique

Ces matériaux, qui sont des semi-conducteurs de type p, se colorent en oxydation [20]. Le tableau I.1 présente quelques exemples de matériaux à coloration anodique.

Dans cette catégorie de matériaux à coloration anodique, le premier composé qui a été étudié est l'oxyde d'iridium. En couches minces il passe de l'état incolore à l'état gris-bleu en oxydation selon la réaction ci-après :

$$\underset{\text{Incolore}}{Ir(OH)_3} \underset{décoloration}{\overset{coloration}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Gris-bleu}}{IrO_2.H_2O} + H^+ + e^-$$

Les premières applications de l'oxyde d'iridium ont concerné les batteries alcalines [31] avant qu'il ne soit intégré sous forme de films minces dans des dispositifs électrochromes [32]. Les recherches se sont également dirigées vers l'oxyde de nickel. Ce dernier fait l'objet du § II.3.

II.1.1.3. Les matériaux à coloration permanente ou optiquement inactifs

Les matériaux dits optiquement inactifs (ou passifs) restent généralement faiblement colorés quel que soit l'état d'insertion du matériau, c'est le cas par exemple des films composites de 'CeO_2-TiO_2' [33-36] (tableau I.1). Pour d'autres matériaux, tels que les oxydes de cobalt ou de vanadium, les variations du degré d'oxydation cationique (4, 3, 2 pour le cobalt et 5, 4, 3 pour le vanadium) conduisent à différents états colorés [37-39,50-52].

Des films d'ITO nanocristallins (ITO = oxyde d'indium dopé à l'étain), déposés par pulvérisation réactive et cyclés dans $LiCF_3SO_3$/PC, ont été testés par Brotherston [40]. Le lithium diffuse faiblement dans ces films qui présentent une faible réversibilité électrochimique.

En général, les matériaux inorganiques peuvent facilement être déposés sous forme de couches minces sur divers substrats et par différentes voies : physique (PVD), chimique (Sol-gel…) ou électrochimique (électro-dépôt). Le gros avantage de ces matériaux, par rapport aux matériaux organiques électrochromes, réside dans leur bonne stabilité vis-à-vis des contraintes extérieures que sont les UV ou la température. Les temps de coloration sont limités par la diffusion des espèces ioniques dans les films ; les films très denses sont, de ce fait, à exclure.

	Matériaux		Coloration (Etat oxydé / état réduit)
Coloration cathodique	WO_3	[41,42]	Incolore / bleu
	MoO_3	[43]	Incolore / bleu
	Nb_2O_5	[44]	Incolore / bleu
Coloration anodique	NiO	[45]	Marron / Incolore
	$Li_xNi_{1-x}O$	[46,47]	Marron / Incolore
	IrO_x	[48-49]	Gris-bleu / Incolore
Coloration permanente	V_2O_5	[50]	Jaune/grisâtre
	Co_3O_4	[51]	Bleu / marron
	CoO	[52]	Vert / marron
	CeO_2 - TiO_2	[33-36]	Jaune / bleu pâle
	SnO_2	[53]	Grisâtre
	ITO	[40,54]	Marron

Tableau I.1 : liste non exhaustive de quelques matériaux électrochromes inorganiques

II.1.2. Les matériaux organiques

II.1.2.1. Les polymères conducteurs

C'est en 1977, dans le laboratoire de Shirakawa que fut découvert le premier polymère conducteur conjugué sous la forme d'un polyacétylène dopé à l'iode [55]. Il apparut par la suite que de nombreux polymères conjugués pouvaient de manière quelque peu similaire aux semi-conducteurs, augmenter fortement leur conductivité lorsqu'ils sont dopés, c'est à dire oxydés ou réduits. Depuis, la famille des polymères conducteurs ne cesse de s'agrandir et les domaines d'applications s'étendent. L'ouvrage de P. Chandrasekhar propose une approche fondamentale mais aussi pratique et technologique des polymères conducteurs [56]. Si, après la découverte du polyacétylène, les propriétés de conduction ont été les plus étudiées sur le plan fondamental, de nombreuses autres caractéristiques des polymères conducteurs sont intéressantes et largement explorées aujourd'hui, et en particulier leurs propriétés optiques et électrochromes [57]. Parmi les polymères électrochromes les plus étudiés, citons la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) mais surtout le polyéthylènedioxythiophène (PEDOT). Ces polymères sont constitués de molécules cycliques où l'ensemble des doubles liaisons assure la délocalisation des électrons. Ces polymères sont déposés en films minces le plus souvent par électrodépôt et par voie sol-gel [58]. Le principal atout de ces matériaux réside dans leurs temps de réponse rapide. Ils permettent également d'obtenir des colorations variées, soit grâce à leur fonctionnalisation soit par combinaison de différents polymères conducteurs [59]. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'avoir le plus souvent une coloration résiduelle dans l'état dit 'décoloré'.

II.1.2.2. Les molécules organiques : les viologènes

On désigne sous le terme générique viologène la famille des bipyrrillidium dont la formule générale est représentée sur la figure I.3.

Ce sont des molécules organiques ioniques qui peuvent être facilement réduites. De plus, comme de nombreuses molécules cycliques azotées, les bipyrridillium présentent des bandes d'absorption dans le visible. Celles-ci sont dues à des transferts de charges intramoléculaires entre niveaux d'énergie. En réduisant ces molécules, on modifie leur structure électronique engendrant ainsi des phénomènes électrochromes prononcés [59]. Le problème majeur de ces composés est leur solubilité. En effet, une fois oxydées, les molécules diffusent en solution en s'éloignant du substrat et peuvent alors difficilement être réduites pour retrouver leur état optique initial. Pour résoudre ce problème, il a été proposé de rallonger les chaînes alkyles attenantes ou bien encore de les fonctionnaliser pour permettre une liaison chimique avec le substrat [59].

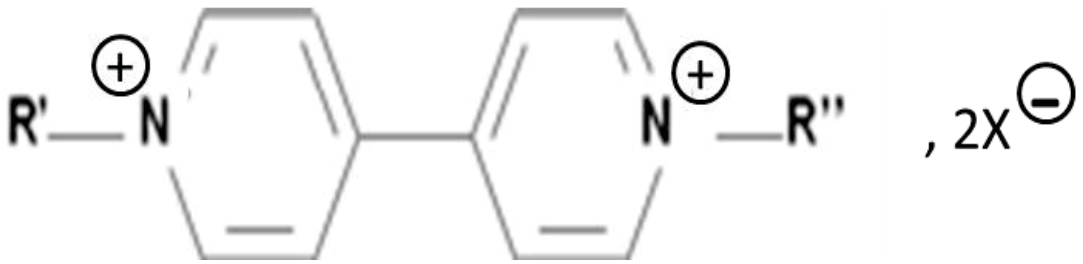


Figure I.3 : Formule générale des viologènes

II.2. Indicateurs de performances des matériaux (ou dispositifs) électrochromes

La performance d'un matériau (ou dispositif) électrochrome est déterminée par la connaissance à la fois de sa réponse optique et de sa réponse électrochimique [58,60]. Les principaux critères de mérite sont regroupés ci-dessous :

- **<u>Le contraste</u>** : En fonction de leur fonctionnement, soit en mode réflexion soit en mode transmission, le contraste sera associé soit à une variation du facteur de réflexion (ou contraste en réflexion, ΔR en %), soit à une variation du facteur de transmission (ou contraste en transmission, ΔT en %) entre les états coloré et décoloré. Les contrastes en réflexion seront plus utilisés dans le domaine de

l'infrarouge et ceux en transmission dans celui du visible. Ce dernier est défini comme le rapport de la transmission à l'état décoloré ($T_{déc}$) sur la transmission à l'état coloré (T_{col}). $\mathbf{Contraste\ optique} = \frac{\mathbf{T_{déc}}}{\mathbf{T_{col}}}$.

- **<u>L'efficacité optique</u> (η)** : Elle correspond au rapport de la variation de la densité optique sur la charge injectée par unité de surface (exprimée en $cm^2.C^{-1}$).

$$\eta = \frac{\Delta DO}{Q} = \frac{\log(\text{Contraste optique})}{Q}$$

Avec : η : Efficacité électrochrome

Q : La charge injectée ou capacité électrochimique

$\Delta(DO)$: La variation de densité optique où $DO = \log T$

Remarque : L'efficacité électrochrome est définie négativement pour les matériaux électrochromes à coloration anodique, et positivement pour les matériaux électrochromes à coloration cathodique. Dans ce mémoire seront données les valeurs absolues des efficacités optiques.

- **<u>L'effet mémoire</u>** : il représente la persistance de la coloration (décoloration) d'un matériau (ou dispositif) électrochrome sans l'application d'un potentiel.

- **<u>Le temps de commutation ou de réponse</u>** : Il s'agit du temps nécessaire à un matériau filmogène (ou dispositif) électrochrome pour commuter de l'état coloré à l'état décoloré, d'une coloration à une autre ou de façon générale d'un état optique à un autre. Ce temps de réponse peut largement varier en fonction du type de matériaux électrochromes (inorganique, organique) et de la taille du dispositif en question. Il passe de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes. Le choix du matériau et de la taille des cellules électrochromes se fera donc en fonction de l'application visée.

- **<u>Le temps de vie en cyclage ou durabilité</u>** : La durée de vie d'un système doit être de plusieurs milliers de cycles, elle dépend toutefois de l'application désirée.

II.3. Rappels bibliographiques sur l'oxyde de nickel et ses hydroxydes dérivés et sur les oxydes mixtes de nickel et de lithium

Rappelons que les matériaux de contre électrode dont il sera question dans les prochains chapitres sont à base d'oxyde de nickel et d'oxyde mixte de nickel et de lithium. Il s'agira donc de composés à coloration anodique.

II.3.1. L'oxyde de nickel et les hydroxydes de nickel

L'oxyde de nickel NiO cristallise dans la structure cubique type NaCl, les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupant des sites octaèdriques (figure I.4). Il est obtenu par la pyrolyse de composés nickel divalent comme par exemple $Ni(OH)_2$, $Ni(NO_3)_2$ ou $NiCO_3$.

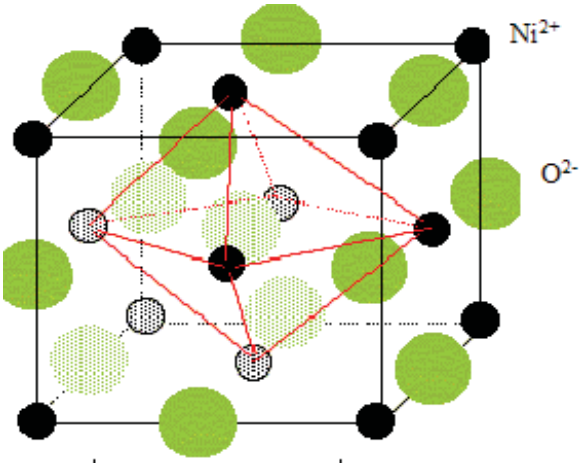


Figure I.4 : Structure cristalline de l'oxyde de nickel (S.G. : Fm-3m)

L'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ tient une place particulière grâce à ses propriétés électrochimiques remarquables qui en font un matériau apprécié dans le domaine des accumulateurs alcalins [61,62]. Cependant, le schéma de principe proposé par Bode représenté dans la figure I.5 [63], montre combien ce matériau est complexe à travers l'interdépendance des phases qu'il présente.

La dénomination conventionnelle distingue la phase β-$Ni(OH)_2$ bien cristallisée et les composés d'hydroxyde de nickel divalent contenant une quantité non négligeable d'eau entre les feuillets. Ces derniers portent le nom générique de phase α-$Ni(OH)_2$. Selon Bode, la phase α a une structure de type brucite $Mg(OH)_2$ où les couches (001) sont superposées selon l'axe c, mais séparées par des molécules d'eau. D'autres auteurs [64,65] ont rejeté cet édifice bien organisé pour lui préférer une structure où les couches $Ni(OH)_2$ sont

équidistantes d'environ 8 Å et parallèles comme dans le cas de la phase β, mais orientées au hasard et séparées par des molécules d'eau liées aux groupes hydroxyles par liaisons hydrogène. La phase β peut être obtenue à partir du vieillissement en solution de la phase α en passant par une redissolution de la phase α suivie d'une nucléation et croissance de la phase β [66-68].

Il est nécessaire de préciser que les hydroxydes α ou β utilisés par les électrochimistes ne peuvent pas être considérés comme des matériaux bien définis [64,68], car leur composition et leur structure sont modifiées dès leur contact prolongé avec l'électrolyte. De ce fait, les phases α (II) et β (II) peuvent respectivement être oxydées électrochimiquement en phases γ et β (III).

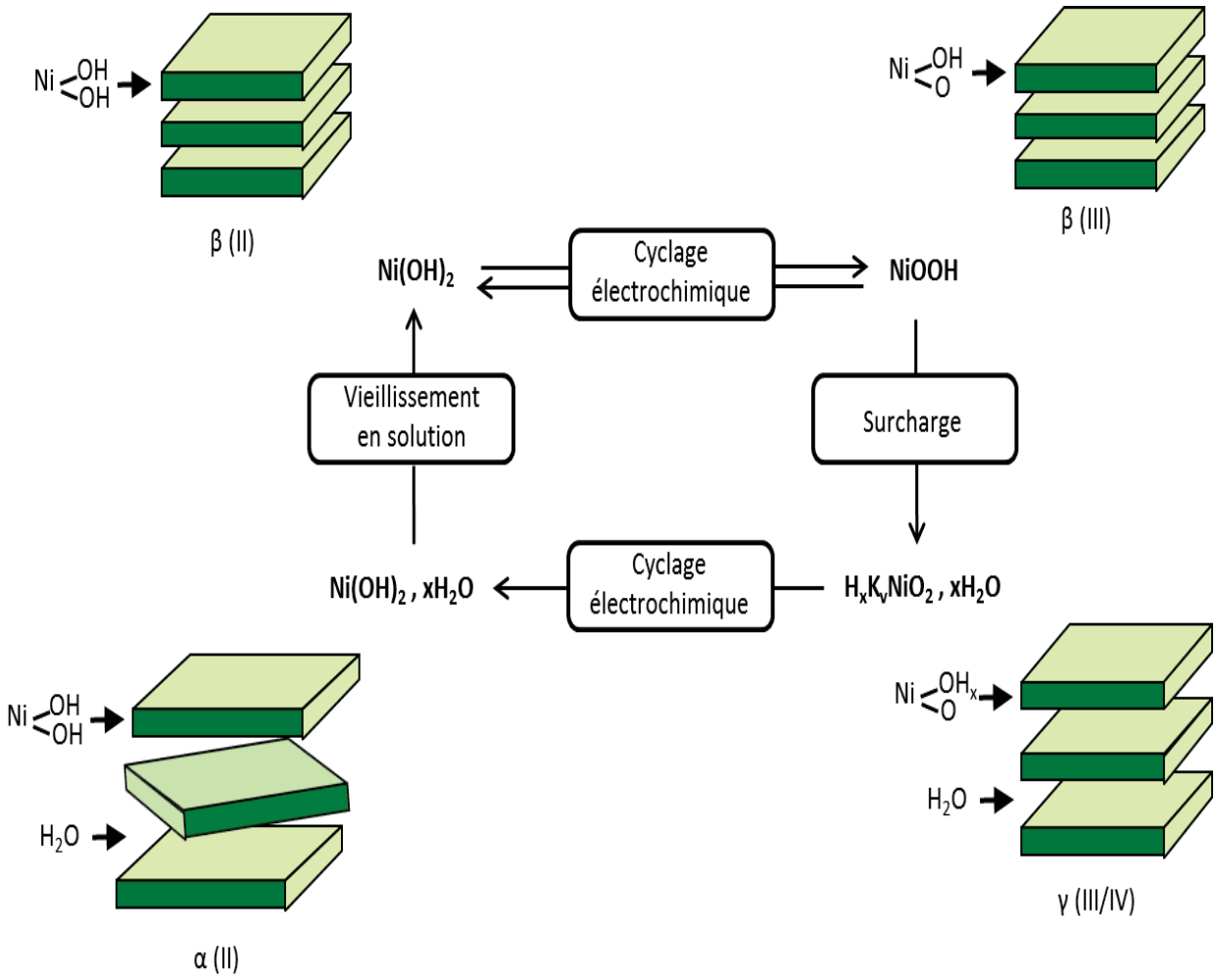


Figure I.5 : Diagramme de Bode représentant de façon schématique les structures des différentes phases impliquées lors du cyclage électrochimique de l'hydroxyde de nickel. [63]

II.3.2. Les films électrochromes d'hydroxydes de nickel

Les changements de couleur relatifs à l'oxyde de nickel ont été signalés pour la première fois en 1938 [69]. Ce résultat est de nouveau mis en évidence quelques années plus tard sur l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ [70]. Les premiers films minces présentant des caractéristiques électrochromes furent réalisés en oxydant la surface d'une électrode de nickel et en la faisant cycler en milieu alcalin [71].

La réaction : $\underset{\text{Incolore}}{Ni(OH)_2} + OH^- \leftrightarrow \underset{\text{Marron}}{NiOOH} + H_2O + e^-$ est souvent proposée comme mécanisme probable [45,72,73]. Elle s'appuie sur le fait que la transformation de l'oxyde de nickel (NiO) en hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) est spontanée dans une solution alcaline. A ce propos, il est nécessaire de préciser que l'enthalpie libre de formation de $Ni(OH)_2$ (-108,3 Kcal.) n'est que très légèrement inférieure à la somme des enthalpies libres de formation de NiO et de H_2O soit : -51,30 – 56,69 = -107,99 Kcal. Il en résulte que si $Ni(OH)_2$ est légèrement plus stable que NiO à 25°C, l'affinité de la réaction d'hydratation ci-dessous, reste cependant très faible [74].

$$\mathrm{NiO} + H_2\mathrm{O} \longrightarrow Ni(OH)_2$$

Hütting et Peter [75] ont effectivement montré que NiO ne se transforme pratiquement pas en $Ni(OH)_2$ à la température ambiante, ils ne constatent même aucune réaction après 5 jours de chauffage en autoclave à 150°C. Ainsi les phases $NiOOH$ et $Ni(OH)_2$ se formeraient lors du cyclage électrochimique (dès les premiers cycles) de NiO en milieu alcalin [76].Egalement en rapport avec ce qui vient d'être rappelé concernant le faible écart entre les enthalpies de formation de $Ni(OH)_2$ et de NiO, H_2O, I. Bouessay et coll. [45,72] ont montré, sur des films d'oxyde de nickel déposés par ablation laser, que l'instabilité thermodynamique de NiO en milieu aqueux ne conduit que progressivement au cours du temps à la formation d'une couche d'hydroxyde de nickel à la surface des grains.

$$NiO \xrightarrow{KOH,\ H_2O} x\,Ni(OH)_2 + y\,NiO \qquad \text{avec } x + y = 1$$

En cyclage, cette couche, qui correspond à la phase électrochimiquement active, s'oxyde en oxyhydroxyde.

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

Ce processus faradique qui fait intervenir le couple $Ni(OH)_2$ / NiOOH est en compétition permanente avec un processus d'autodécharge lié à la dissolution partielle de la phase oxydée. Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la réaction mettant en jeu la phase α (Fig. I.5) est limitée par la diffusion des protons [77-79]. D'autres études [80,81] ont montré que le transport d'anions hydroxyles est prédominant par rapport au transfert protonique dans la transformation α/γ. L'étude par spectroscopie infrarouge réalisée sur des films d'oxyde de nickel cyclés en milieu alcalin a permis de mettre en évidence la présence de la structure en couches composée d'une phase α-$Ni(OH)_2$ recouverte d'une phase β (Fig. I.5) caractéristique de la zone de contact avec l'électrolyte [81]. Lors de l'oxydation, il y a une transformation de la phase α-$Ni(OH)_2$ en phase γ-NiOOH et de la phase β-$Ni(OH)_2$ en phase β-NiOOH.

II.3.3. Les oxydes mixtes de nickel et de lithium

Les oxydes mixtes de nickel et de lithium existent dans un vaste domaine de composition (figure I.6) de NiO à $LiNiO_2$.

Les oxydes mixtes de nickel et de lithium microcristallins sont étudiés depuis longtemps pour leur application en tant que matériaux d'électrode positive dans les batteries au lithium, la forme la plus étudiée est $LiNiO_2$ car elle présente une grande stabilité électrochimique sur une plage de potentiel supérieure à 2 V. Goodenough et al [83] ont été les premiers à étudier les phases $Li_xNi_{1-x}O$. Lorsque $x < 0,3$, on obtient une solution solide avec une structure cubique de type NiO [84]. Pour $x > 0,3$, [85,86] le composé est lamellaire, constitué de couches alternées de lithium et de nickel se partageant les sites octaédriques d'un réseau d'oxyde de type cubique [87,88]. Les oxydes mixtes de nickel et de lithium utilisés habituellement dans les batteries au lithium possèdent une telle structure lamellaire.). Le composé $LiNiO_2$ présente un changement de phase irréversible de la phase hexagonale à la phase cubique à 720°C lorsque le traitement thermique est effectué à l'air [87].

La synthèse du composé stœchiométrique $LiNiO_2$ s'avère délicate et ne peut s'effectuer par le simple traitement thermique d'un mélange de Li_2CO_3 et Ni_2CO_3, comme pour l'élaboration d'oxydes de cobalt lithiés. Un brevet déposé par SAFT [89-91] décrit un traitement thermique sec d'un mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium suivant la réaction :

$$NiO + LiOH + 0,25\,O_2 \xrightarrow{700°C} 'LiNiO_2' + 0,5\,H_2O$$

En fait, cette dernière synthèse, comme d'autres, fournit un composé non stœchiométrique déficitaire en lithium, de formule $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$, où le nickel en excès se substitue au lithium. Une méthode de synthèse permettant de minimiser ce problème est de mélanger des poudres de NiO et de Li_2O ou Li_2O_2 en les portant à 700°C sous air sec [91]. Le composé ainsi obtenu, Li_xNiO_2, de structure rhomboédrique présente un faible désordre cationique, associé à un très faible déficit en lithium (i.e. x ≈ 1).

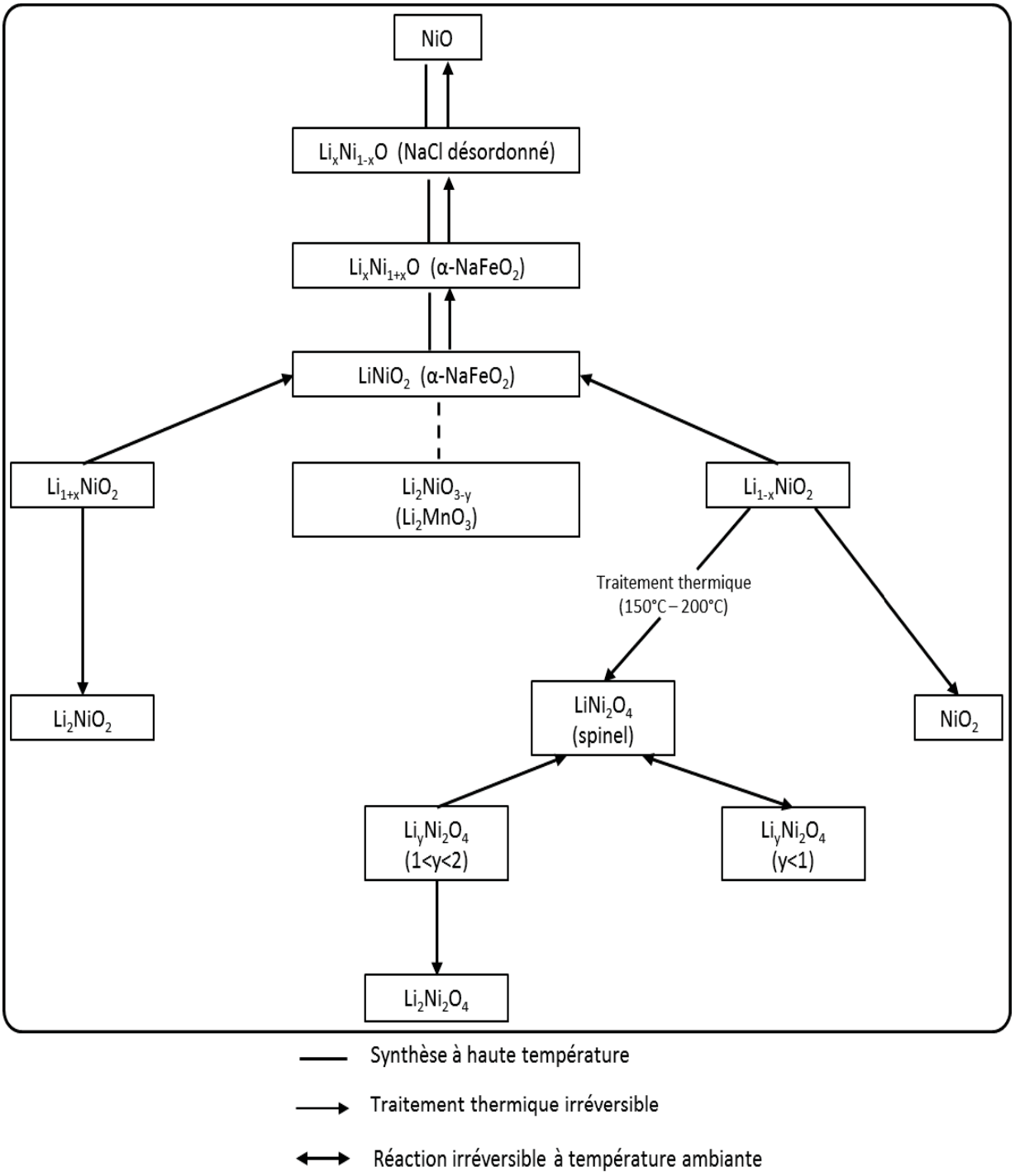


Figure I.6 : Relation entre les différentes phases d'oxyde mixte de nickel et de lithium [82].

II.3.4. Les films électrochromes d'oxydes mixtes de nickel et de lithium

Les oxydes mixtes de nickel et de lithium possèdent à l'état de films minces nanocristallins des propriétés optiques intéressantes puisqu'ils peuvent moduler leur transmission entre l'état incolore et l'état coloré marron foncé, ce qui rend possible leur utilisation dans des applications électrochromes. Semi-conducteurs de type p, ils sont à coloration anodique, c'est à dire qu'ils deviennent incolores lors de l'insertion des ions lithium et prennent une coloration marron lors de leur désinsertion [92].

Les films minces électrochromes d'oxydes mixtes de nickel et de lithium ont été déposés en utilisant diverses techniques. Parmi celles-ci on peut citer la pulvérisation réactive magnétron RF [46,47,93] ou des techniques sol-gel [88]. C'est ainsi, par exemple, qu'en partant d'un composé lamellaire Li_xNiO_2 de structure rhomboédrique, on obtient par ablation laser ou pulvérisation cathodique, des films nanocristallins électrochromes $Li_yNi_{1-y}O$ ($0 < y < 1$) de structure cubique [47]. Une autre méthode pour produire des films électrochromes d'oxyde de nickel lithié consiste à utiliser des films de NiO, déposés par pulvérisation cathodique, et à les soumettre à un formatage électrochimique [94].

III. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs)

Les dispositifs électrochromes utilisent des collecteurs de courant déposés en couches minces qui doivent assurer à la fois une conductivité électronique de type métallique et une excellente transparence (état quasi décoloré) dans le visible. On les appelle de ce fait Oxydes Transparents Conducteurs (TCOs). Ce sont des semi-conducteurs, dégénérés de type n, possédant une conductivité de type métallique. Ils présentent une large bande de conduction à caractère s autorisant, de ce fait, une mobilité électronique élevée [95]. Parmi les matériaux les plus utilisés nous retiendrons : l'oxyde d'indium dopé à l'étain 'ITO' (In_2O_3 : Sn) [96,97], l'oxyde d'étain dopé au fluor 'FTO' (SnO_2 : F) [98,99], l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) ou au gallium (GZO) [24,100]. Ces TCOs présentent une résistivité de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm associée à une transmission dans le domaine du visible supérieure à 80 % pour une épaisseur de film de 250 nm. Très récemment, Johnny Clatot a montré, dans le cadre du projet Innoshade, que l'oxyde de zinc dopé silicium (SZO) déposé en film mince à basse température (≤ 100°C) présente de bonnes performances optoélectroniques à savoir une résistivité de $3{,}3.10^{-4}$ Ω.cm et une transmission dans le domaine du visible de l'ordre de 80 % pour une épaisseur de film de 250 nm [24,101].

IV. Les électrolytes

Les électrolytes doivent assurer une bonne conductivité ionique de l'ordre de 10^{-3} $S.cm^{-1}$, une très faible conductivité électronique et une bonne transparence pour pouvoir être intégrés dans les systèmes [102,103]. Ils peuvent être de nature organique [104] ou inorganique [105,106], liquides [20], solides ou polymères [107]. Plusieurs types d'ions peuvent assurer la conduction ionique entre les deux couches électrochromes, les plus usités sont le proton, l'ion lithium et moins fréquemment l'ion sodium [58,108]. Les conducteurs protoniques sont largement utilisés sous forme : (i) de polyélectrolytes sulfoniques [109-111], dont le poly(2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonic acid) (PAMPS), (ii) solide tel que Ta_2O_5 hydraté[20] . Mais l'utilisation d'électrolytes aqueux acides limite les plages de potentiels applicables et diminue souvent la durée de vie des dispositifs. Les chercheurs se tournent donc de plus en plus vers des électrolytes organiques, déjà utilisés dans les accumulateurs au lithium [112].

Par ailleurs, les liquides ioniques ont été récemment utilisés pour des applications électrochimiques en raison de leur grande fenêtre électrochimique et de leur conductivité ionique élevée [113,114]. Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieure à la température ambiante, dans ce cas les liquides ioniques sont appelés liquides ioniques à température ambiante [115]. Ces derniers ont des avantages pratiques vis-à-vis des liquides ioniques à haute température de fusion et sont donc plus utilisés. La liste des liquides ioniques ne cesse d'augmenter, une vaste étude portant sur les propriétés électrochimiques de liquides ioniques a été réalisée par Galinski et al. [102]; les paramètres les plus importants pour leur utilisation en tant qu'électrolytes sont : la conductivité ionique, la fenêtre électrochimique, ainsi que des propriétés physico-chimiques comme le point de fusion, la température de solidification, la densité et la viscosité. Un liquide ionique pourrait être utilisé comme électrolyte sans sel supplémentaire puisqu'il est intrinsèquement conducteur ionique. Cependant, certaines applications exigent la présence d'un ion spécifique, comme le lithium, il est alors possible d'utiliser un sel de lithium ayant un anion commun avec le liquide ionique [22-23].

Deux liquides ioniques seront utilisés dans ce travail :

- Lithium (trifluoromethanesulfonyl) imide dissout dans 1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide : LiTFSI dans BMITFSI
- 1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide : BMITFSI

Leur particularité réside dans leur caractère hydrophobe offrant la possibilité de travailler sous atmosphère ambiante.

Comme souligné en Introduction, le deuxième chapitre aborde l'élaboration et la caractérisation de contre-électrodes électrochromes à base d'oxyde de nickel modifié, $Ni_{1-x}O$, et $Li_yNi_{1-y}O$ susceptibles de moduler fortement leur transmission entre un état transparent-incolore et un état coloré-marron.

CHAPITRE II : Elaboration et caractérisation des films minces électrochromes à base d'oxyde de nickel modifié

Nous avons rappelé dans le chapitre 1 que si NiO stœchiométrique est isolant, $Ni_{1-x}O$ et $Li_yNi_{1-y}O$ sont des semi-conducteurs de type p. Ce caractère semi-conducteur-p est lié à la présence de trous d'électrons généralement associés à l'existence d'ions Ni^{3+} dans ces composés ; les trous d'électrons sont (partiellement) délocalisés dans les niveaux (e_g) du nickel [116]. Les trous d'électrons étant responsables non seulement de la conductivité mais aussi de la coloration, l'accroissement de leur concentration devrait conduire simultanément à une augmentation de la coloration et de la conductivité et donc à des performances électrochromes accrues.

Dans ce travail, les couches minces d'oxyde de nickel lithié ou non ont été préparées en utilisant, d'une part, une technique physique de dépôt, plus précisément l'ablation laser, et, d'autre part une voie chimique. Les synthèses de films minces par ablation laser ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS-Amiens). L'ablation laser a été choisie car elle est simple à mettre en œuvre d'un point de vue technique, elle permet par ailleurs un contrôle assez aisé de la stœchiométrie. Les films ont été réalisés sous forte pression d'oxygène afin de favoriser la formation souhaitée de Ni^{3+}. La voie chimique utilisée a été mise au point à l'Institut National de Chimie (NIC – Ljubljana) dans le cadre du projet Innoshade, elle fait appel à un oxydant fort, le peroxyde d'hydrogène d'urée (CH_4N_2O, H_2O_2) favorisant également la formation de Ni^{3+}.

Au cours de ce chapitre nous rappellerons d'abord le principe de chaque technique, puis nous analyserons les morphologie, structure et composition des films obtenus. Une étude du comportement électrochimique de ces films en milieu alcalin sera ensuite détaillée.

I. Elaboration et étude de couches minces d'oxyde de nickel modifié par ablation laser

Les films $Ni_{1-x}O$, et $Li_yNi_{1-y}O$ ont été déposés à partir de deux cibles, à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de nickel lithié respectivement. Pour simplifier, dans la suite de ce travail les films d'oxyde de nickel seront notés 'NiO' et les films d'oxyde de nickel lithié seront notés 'Li-Ni-O'.

I.1. Préambule

I.1.1. Principe de l'ablation laser

Le principe de l'ablation laser est relativement simple, bien que les phénomènes physiques intervenant au cours des dépôts soient assez complexes. Le schéma de principe d'un dispositif d'ablation laser est représenté sur la figure II.1.

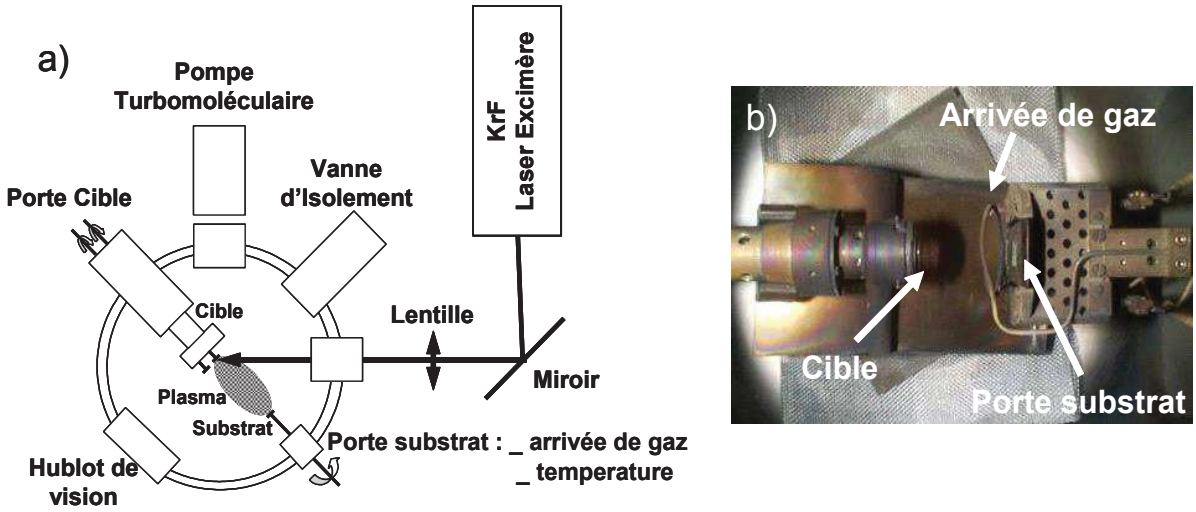


Figure II.1 : (a) Représentation schématique d'un dispositif d'ablation laser ; (b) Photographie de l'intérieur d'une enceinte d'ablation laser du LRCS.

Un faisceau pulsé de forte densité énergétique (environ 1 à 10 J.cm-²) est focalisé sur une cible en rotation, par un jeu de miroirs et de lentilles. La cible, à l'intérieur d'une chambre sous pression, absorbe l'énergie du faisceau pulsé, provoquant une élévation locale de sa température. Il en résulte la vaporisation des atomes de la cible en surface et la formation d'un plasma constitué d'ions, d'atomes et de molécules qui se déposent sur un substrat placé en face de la cible. Cette dernière est en rotation sur elle-même, ce qui

permet de limiter l'échauffement local et d'éviter ainsi la cratérisation de la cible sous l'impact du faisceau laser [117]. Le laser utilisé dans ce travail est un laser pulsé excimère KrF fonctionnant avec une longueur d'onde de 248 nm.

I.1.2. Préparation et caractérisation des cibles

La cible de NiO (diamètre = 1,8 cm ; épaisseur = 0,5 cm ; masse = 6,8 g) a été élaborée à partir d'une poudre commerciale (ALDRICH) de NiO, à l'aide d'une presse hydrolique. La poudre est pastillée de manière uniaxiale sous une pression de 10 tonnes par cm^2 pendant une quinzaine de minutes. La pastille ainsi obtenue est ensuite traitée thermiquement à 750°C pendant 12 heures sous air.

La cible à base d'oxyde de nickel lithié (diamètre = 1,6 cm ; épaisseur = 0,5 cm ; masse = 5,0 g) a été préparée à partir d'un mélange de poudres de carbonate de lithium et d'oxyde de nickel. Les poudres de départ sont mélangées dans des proportions adaptées pour obtenir la composition $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$. Cette dernière correspond en effet à la teneur la plus élevée en lithium obtenue dans le cas d'une synthèse à l'air [83].

Afin d'obtenir au final 5 g de $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$, 1.10 g de Li_2CO_3 et 4.32 g de NiO sont intimement mélangés dans un mortier ; ensuite la cible lithiée est préparée dans les mêmes conditions que la cible de NiO. Il en résulte que la masse volumique de la cible NiO estimée à 5,35 $g.cm^{-3}$, -à partir de ses dimensions et de sa masse énoncées plus haut-, représente environ 80 % de la masse volumique théorique de l'oxyde de nickel (6,81 $g.cm^{-3}$ [118]). La masse volumique de la cible de $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$ est égale à 4,97 $g.cm^{-3}$; elle est de l'ordre de 90 % de la masse volumique théorique de $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$ (5,47 $g.cm^{-3}$ [119]).

Par ailleurs, la résistance-carrée de la cible lithiée, mesurée en utilisant la 'méthode des quatre pointes', est relativement faible, de l'ordre de 160 Ω/□ ; ce caractère conducteur de la cible ainsi que sa coloration noire résultent de la présence d'ions Ni^{3+}. La cible de NiO de couleur verte est, quant à elle, isolante signifiant la présence exclusive (ou quasi exclusive) d'ions Ni^{2+}.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des cibles de NiO et de $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$ sont rapportés sur la figure II.2. Dans la zone de 15 à 60° ($2\theta_{Cu}$), le diffractogramme de la cible de NiO présente deux pics, localisés à $2\theta \approx 37,4°$ et 43,4°, caractéristiques de la structure cubique faces centrées de type NaCl (groupe d'espace Fm-3m) (JCPDS - ICDD 47 - 1049). Le diffractogramme obtenu à partir de la cible lithiée correspond, quant à lui, à la composition

$Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$ attendue, de structure rhombohédrique appartenant au groupe d'espace R-3m (JCPDS - ICDD 88 - 1605). Par ailleurs, une analyse élementaire de la cible lithiée par ICP fournit la composition ~ $Li_{0.65}Ni_{1.35}O_2$, en bon accord avec les résultats de la diffraction des rayons X.

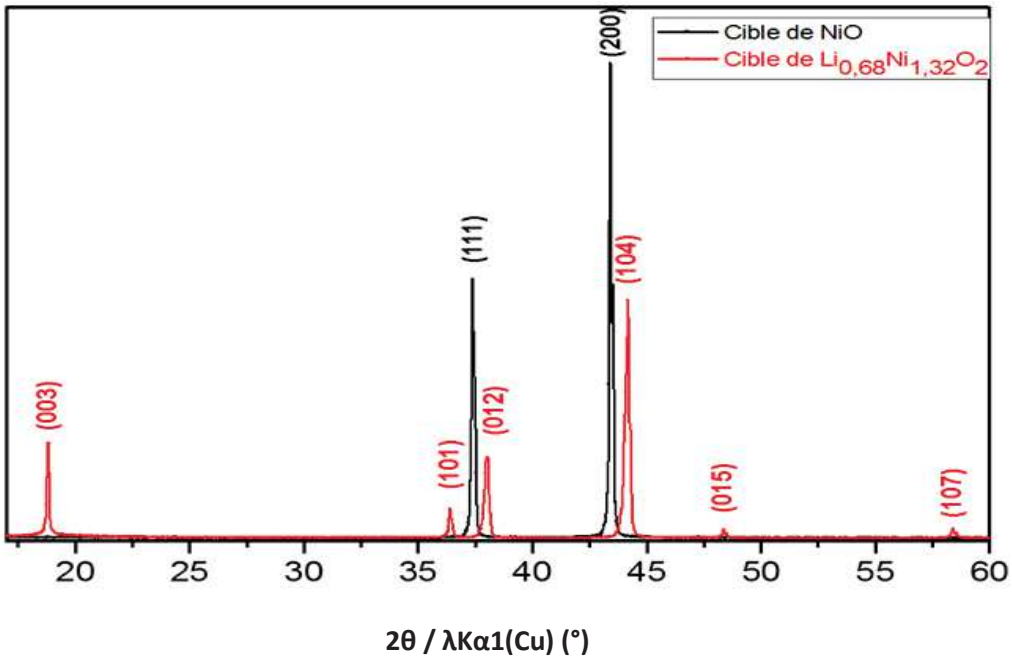


Figure II.2 : Diffractogrammes des rayons X de la cible de NiO / S.G. Fm-3m (en noir) et de la cible $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$ / S.G. R-3m (en rouge)

I.2. Paramètres de dépôt des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' déposés par ablation laser.

Avant tout dépôt, la chambre d'ablation laser est portée au préalable sous un vide de l'ordre de 10^{-7} mbar afin de contrôler au mieux l'atmosphère présente lors du dépôt. Rappelons que tous les films minces sont déposés à température ambiante. Les paramètres de dépôt sont regroupés dans le tableau II.1. Le gaz utilisé pendant le dépôt des couches minces 'NiO' et 'Li-Ni-O' est l'oxygène.

Les films ont été déposés sur des substrats en verre recouverts d'un film 'TCO', de 300 nm d'épaisseur, à base d'oxyde d'étain dopé fluor (FTO). Ces substrats fournis, par la Société SOLEMS, présentent une faible résistance carrée (R□ = 10Ω/□) associée à une transmission de l'ordre de 90 % dans le domaine du visible. Avant le dépôt, le substrat est lavé pendant 10 minutes aux ultrasons dans un bécher contenant de l'isopropanol, puis séché à l'air sec avant d'être collé avec de la laque d'argent sur le porte substrat et finalement positionné dans la chambre d'ablation laser.

Paramètres	Valeur d'étude
Longueur d'onde du laser	248 nm
Energie du laser	180 mJ
Fréquence du laser	5 Hz
Distance cible-substrat	4 cm
Température de dépôt	Ambiante
Temps de dépôt	10 à 60 mn
Nature du gaz et pression de dépôt	O_2 : 1.10^{-1} mbar (10 Pa)

Tableau II.1 : Paramètres de dépôt des films de 'NiO' et de 'Li-Ni-O' par ablation laser.

L'épaisseur des couches minces a été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique. Le principe de la mesure est basé sur le contact physique entre la pointe en diamant du profilomètre et la surface du film. Un capteur lié à la pointe mesure la position verticale lorsque la pointe est déplacée horizontalement sur la surface du film. Une différence de hauteur se traduit donc par une marche. Ainsi en déplaçant la pointe entre le substrat nu et le film, l'épaisseur de ce dernier est déterminée. L'épaisseur des films 'NiO' est égale à 60 nm (360 nm) pour un temps de dépôt de 10 minutes (60 minutes), soit une vitesse de dépôt de 6 nm/min ou 0,20 Å/impulsion. Cette vitesse de dépôt est légèrement plus faible que celle des films 'Li-Ni-O' évaluée à 7 nm/min ou 0,23 Å/impulsion.

I.3. Caractérisation des films

I.3.1. Morphologie

L'étude morphologique des films minces 'NiO' et 'Li-Ni-O' a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La surface des films 'NiO' présente des agglomérats polyédriques avec des tailles qui atteignent ≈ 500 nm (figure II.3-a). Les films 'NiO' apparaissent plus denses que les films 'Li-Ni-O' (figure II.3-b) ; ces derniers présentent en effet des agglomérats sensiblement sphériques de taille plus petite (≈ 200 nm) qui s'agencent entre-eux en laissant apparaître des espaces que l'on devine plus ou moins profonds.

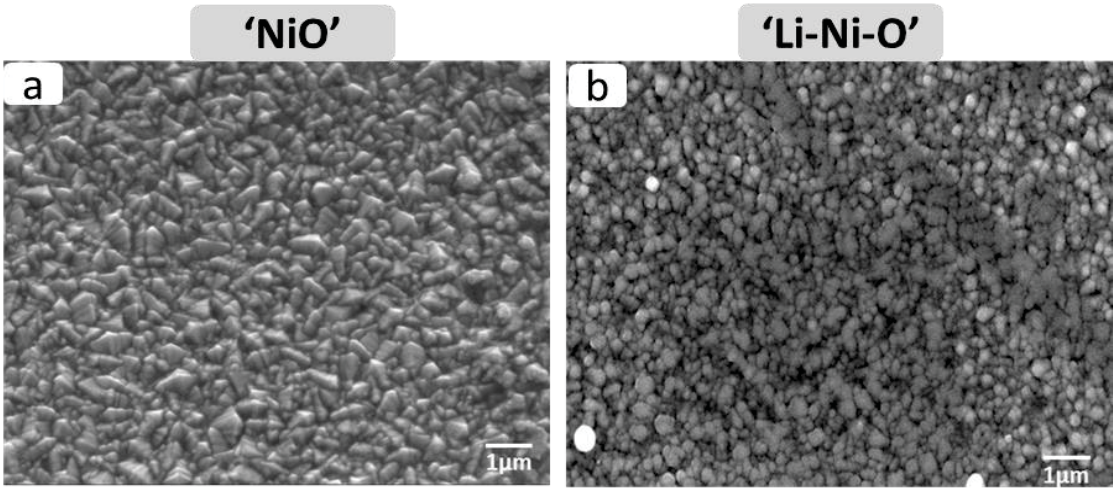


Figure II.3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de films déposés par ablation laser sur substrat FTO : a) de 'NiO' (e ≈ 60 nm) et b) de 'Li-Ni-O' (e ≈ 70 nm).

Des mesures d'angle de contact, dont le principe est détaillé dans l'Annexe 1, ont été réalisées en utilisant l'eau comme liquide initial (figure II.4). Cette étude a été effectuée en collaboration avec T. Toupance (ISM Groupe Matériaux Université de Bordeaux 1). Pour les films 'NiO', l'angle de contact est de 116° ; cette valeur, qui est stable au cours de la mesure, nous permet de conclure que l'eau ne pénètre pratiquement pas dans les films confirmant leur caractère dense. En revanche, pour les films 'Li-Ni-O', l'angle de contact décroit de 39° à 34° en 10 secondes seulement, confirmant ainsi la plus forte porosité observée par MEB pour ces films. De plus, nous pouvons attribuer un caractère hydrophobe aux films 'NiO' puisqu'ils présentent un angle de contact élevé (116°). La porosité observée pour les films minces 'Li-Ni-O', ne permet pas de leur attribuer avec certitude un caractère hydrophile, malgré la valeur faible de leur angle de contact (39°). Cependant, les études antérieures réalisées sur des films d'oxyde mixte de nickel et de lithium, déposés par pulvérisation cathodique ont révélé une sensibilité marquée vis-à-vis de l'humidité de l'air ; en effet, la spectroscopie infrarouge avait mis en évidence la vibration de valence des groupes OH à 3673 cm^{-1} dans ces films [81].

Les mesures de l'angle de contact avec d'autres liquides, dont les composantes dispersive et polaire sont connues, permet de déterminer l'énergie de surface des films les plus denses, c'est-à-dire des films 'NiO'. Ces mesures ont été effectuées en utilisant de l'éthylène glycol et du diiodométhane. Les angles de contact mesurés avec ces liquides sont de 96° et 58° respectivement (figure II.5). A partir de ces valeurs et de celle mesurée avec la goutte d'eau (116°) nous avons déterminé, en utilisant le modèle d'Owens et Wendt (Annexe 1), l'énergie totale de surface (γ_s) ainsi que ses composantes dispersive (γ_s^d) et polaire (γ_s^p). Le tableau II.2 regroupe les résultats obtenus.

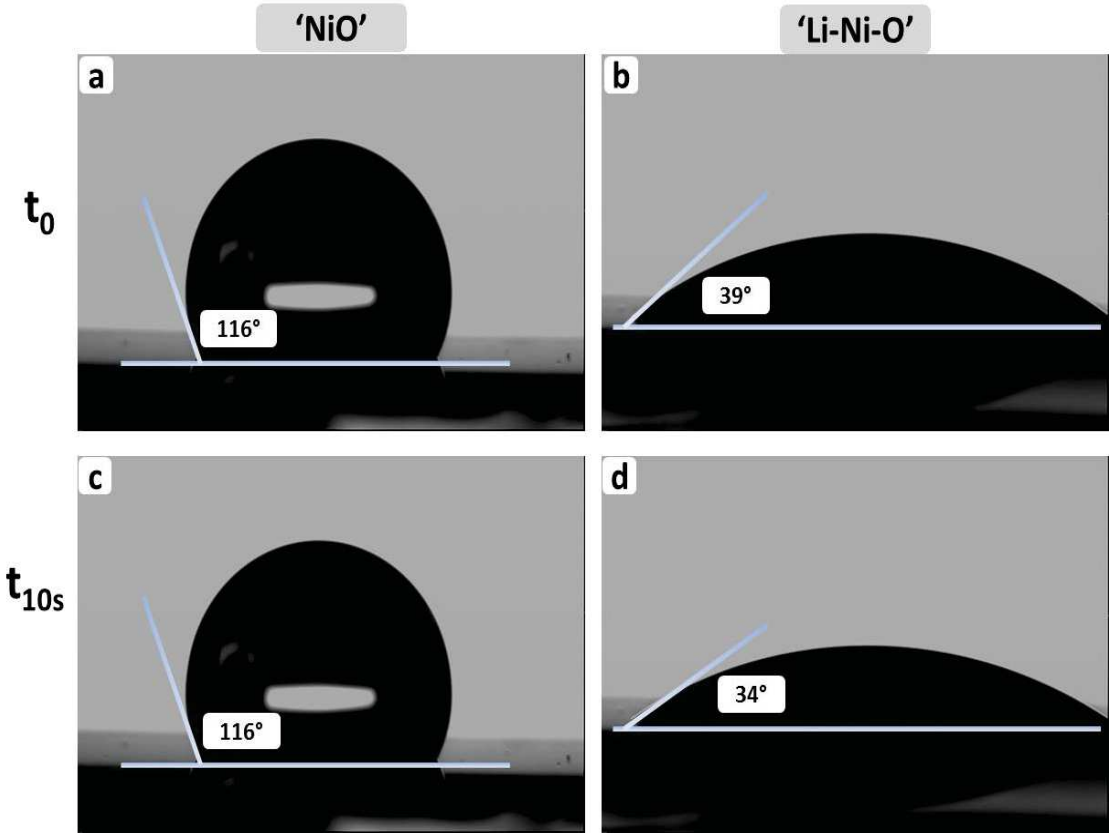


Figure II.4 : Valeurs de l'angle de contact avec la goutte d'eau pour le film 'NiO' a) à t_0, c) après 10 secondes, pour le film 'Li-Ni-O' b) à t_0 et d) après 10 secondes.

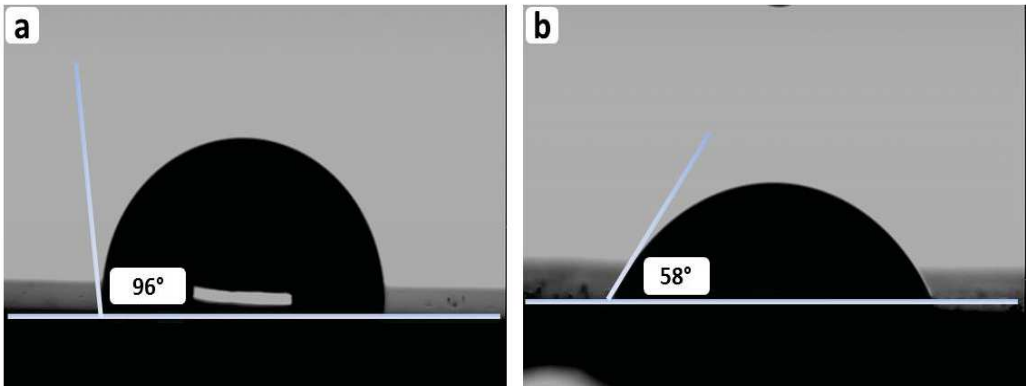


Figure II.5 : Valeurs de l'angle de contact pour le film 'NiO' en utilisant comme liquide a) l'éthylène glycol b) le diiodométhane.

γ_s (mJ.m^{-2})	γ_s^d (mJ.m^{-2})	γ_s^p (mJ.m^{-2})
26,38	26,18	0,20

Tableau II.2 : Valeurs calculées de l'énergie totale de surface (γ_s), de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d) et de la composante polaire de l'énergie de surface (γ_s^p) du film 'NiO'.

Nous remarquons que l'énergie totale de surface (26,38 $mJ.m^{-2}$) est due majoritairement à la composante dispersive (26,18 $mJ.m^{-2}$) du fait que la composante polaire est négligeable (0,20 $mJ.m^{-2}$). La surface du film mince 'NiO' est donc apolaire, celle-ci interagit alors faiblement avec les molécules d'eau (polaires). Cette observation est en accord avec la faible affinité de la réaction d'hydratation de NiO évoquée dans le chapitre précédent.

I.3.2. Structure et composition des films

L'étude structurale des films a été réalisée par diffraction des rayons X et complétée par microscopie électronique en transmission (TEM).

I.3.2.1. Caractérisation des films par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée sur des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' suffisamment épais (420 nm) afin de minimiser l'effet des contraintes interfaciales film/substrat. La figure II.6 compare les diffractogrammes des rayons X des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' déposés sur verre. L'unique présence du pic (111) révèle une orientation préférentielle. De plus, le pic (111) du film 'Li-Ni-O' localisé à $2\theta_{Cu}$ = 37,75° est décalé en direction des angles croissants par rapport à celui de 'NiO' ($2\theta_{Cu}$ = 37,32°). Une diminution de l'intensité du pic (111) du film lithié est observée, rendant compte d'un désordre structural plus prononcé. La taille des cristallites déduite de la formule de Scherrer [120] tend à diminuer de 25 nm pour 'NiO' à 20 nm pour Li-Ni-O' (tableau II.3).

Dans le tableau II.3 les valeurs du paramètre de maille des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' sont comparées aux fiches JCPDS. Le paramètre de maille du film 'NiO' (a = 4,168 Å) est légèrement plus faible que celui mentionné dans les fiches JCPDS pour NiO stoechiometrique (4,177 Å / JCPDS - ICDD No 47 - 1049). Ceci est en accord avec la présence de Ni^{3+} dans les films 'NiO'. Pour le film lithié, la valeur du paramètre de maille (a = 4,136 Å) correspond à la fiche JCPDS - ICDD No. 41 - 0890 du composé $Li_{0.28}Ni_{0.72}O$. Cette formule, qui peut aussi s'écrire $Li_{0.28}Ni^{2+}_{0.44}Ni^{3+}_{0.28}O$, traduit un fort pourcentage (39 %) en nickel trivalent. Signalons qu'une analyse par ICP du film 'Li-Ni-O' a donné la composition $Li_{0.26}Ni_{0.74}O$.

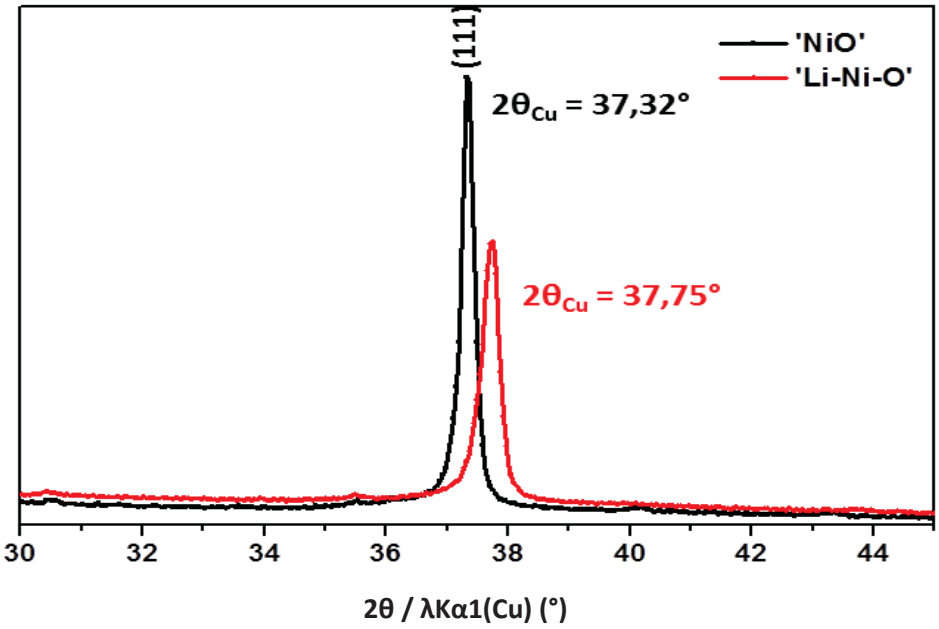


Figure II.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de films 'NiO' (en noir) et 'Li-Ni-O' (en rouge) déposés par ablation laser à température ambiante. L'épaisseur des films est de 420 nm.

Films	NiO (JCPDS)	$Ni_{1-x}O$	$Li_{0,28}Ni_{0,72}O$ (JCPDS)	'LiNiO'
a (Å)	4,177	4,168	4,137	4,136
Φ (nm)	--	25	--	20

Tableau II.3 : Paramètre de maille (a) et taille des cristallites (ϕ) des films minces 'NiO' et 'Li-Ni-O' déposés par ablation laser comparés avec les données JCPDS-ICDD (No. 47-1049 pour NiO et No. 41-0890 pour $Li_{0.28}$ $Ni_{0.72}O$).

La figure II.7 représente les courbes de transmission optique en fonction de la longueur d'onde et les photos des films 'NiO' et 'Li-Ni-O'. Les faibles valeurs de transmission, T_{550nm} ≈ 57 % et 34 % pour les films minces 'NiO' et 'Li-Ni-O' respectivement, confirment l'existence d'ions nickel trivalent dans les films, en concentration plus élevée dans le film 'Li-Ni-O'. Cette observation est en accord avec la couleur marron plus prononcée (figure II.7) et le paramètre de maille plus faible (tableau II.3) observés pour le film 'Li-Ni-O'.

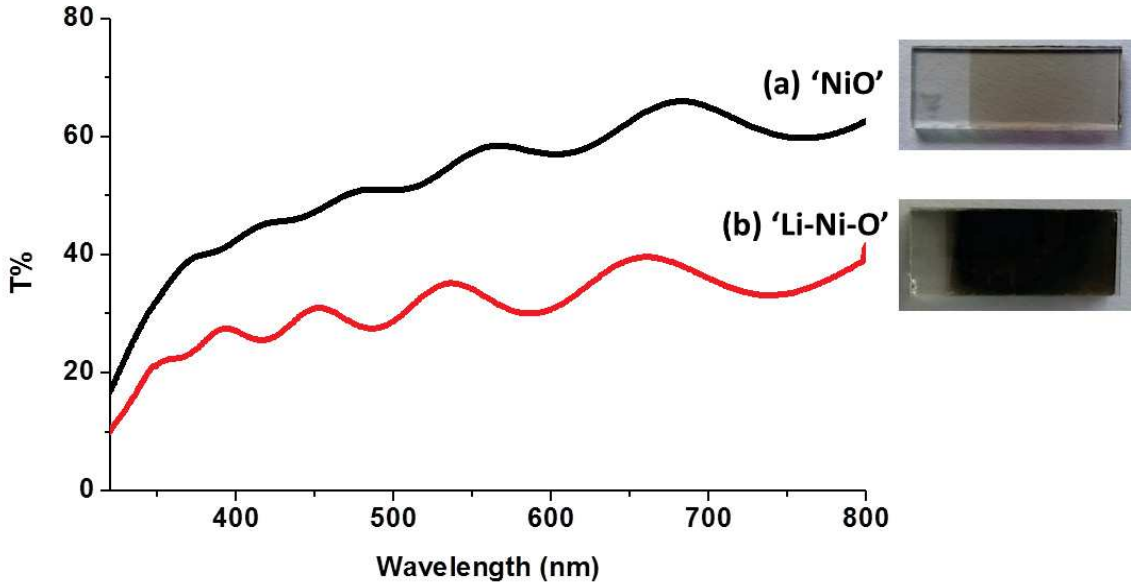


Figure II.7 : Courbes de transmission optique en fonction de la longueur d'onde et photos des films minces (a) 'NiO' et (b) 'Li-Ni-O', d'épaisseur respective 60 nm et 70 nm, déposés sur substrat FTO/verre.

I.3.2.2. Caractérisation des films par microscopie électronique en transmission

La caractérisation en microscopie électronique haute résolution en transmission (TEM) des films minces 'NiO' (e ≈ 60 nm) et 'Li-Ni-O' (e ≈ 70 nm) a été réalisée en collaboration avec S. Gomez au CREMEM de l'Université Bordeaux 1.

La figure II.8 compare les images et clichés de diffraction électronique associés des films 'NiO' et 'Li-Ni-O'. L'image TEM du film 'NiO' permet de distinguer des zones où le film est cristallisé (figure II.8-a). Le cliché de diffraction (figure II.8-b) met en évidence des zones moins cristallisées. Le film lithié 'Li-Ni-O' présente des zones amorphes importantes qui entourent des ''îlots'' faiblement cristallisés d'environ 15 nm, les clichés de diffraction correspondants étant constitués d'anneaux diffus (figure II.8-c). L'analyse des images TEM (figure II.8), permet de distinguer, pour le plan d'orientation (111), une distance interréticulaire plus petite (0,237 nm pour le film lithié contre 0,241 nm pour le film 'NiO').

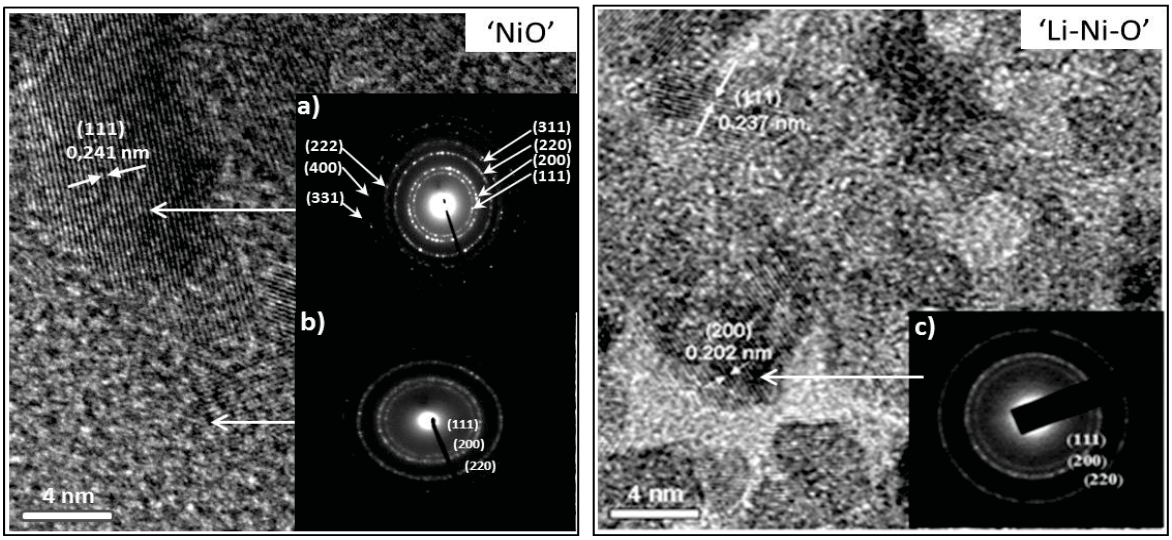


Figure II.8 : Images par microscopie électronique en transmission des films 'NiO' et 'Li-Ni-O'. En bas à droite de chaque image, cliché de diffraction électronique confirmant la structure cubique de type NaCl (Fm-3m).

I.3.2.3. Analyse des films par spectroscopie de photoémission X

Cette étude a été réalisée en collaboration avec C. LABRUGERE au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) de l'Université de Bordeaux 1.

La spectroscopie de photoémission X (XPS), dont le principe de base et le mode opératoire sont décrits en Annexe 2, consiste à analyser les électrons émis d'une substance irradiée par des photons X (hv = 1486,6 eV). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques spécifiques à chaque atome. Même s'il ne s'agit que d'une analyse de surface nous la mettrons ici à profit pour estimer le degré d'oxydation du nickel dans nos films minces 'NiO'.

Dans notre cas, les degrés d'oxydation qui peuvent être rencontrés pour les ions nickel sont +2 et +3. Afin d'avoir un élément de référence pour le Ni^{2+}, un film mince 'NiO' (e ≈ 60 nm) a été recuit à 500°C pendant 12 h. Nous avons vu précédemment que les films 'NiO', bruts de dépôt, sont de couleur marron caractéristique de la présence de Ni^{3+} [45,72]. Après recuit, le film est devenu plus transparent comme le montre l'augmentation de transmission observée sur la figure II.9 (T_{550nm} ≈ 50 % et ≈ 80 % pour les films non recuit et recuit respectivement). Cet accroissement de la transmission témoigne de la réduction d'ions Ni^{3+} en Ni^{2+}.

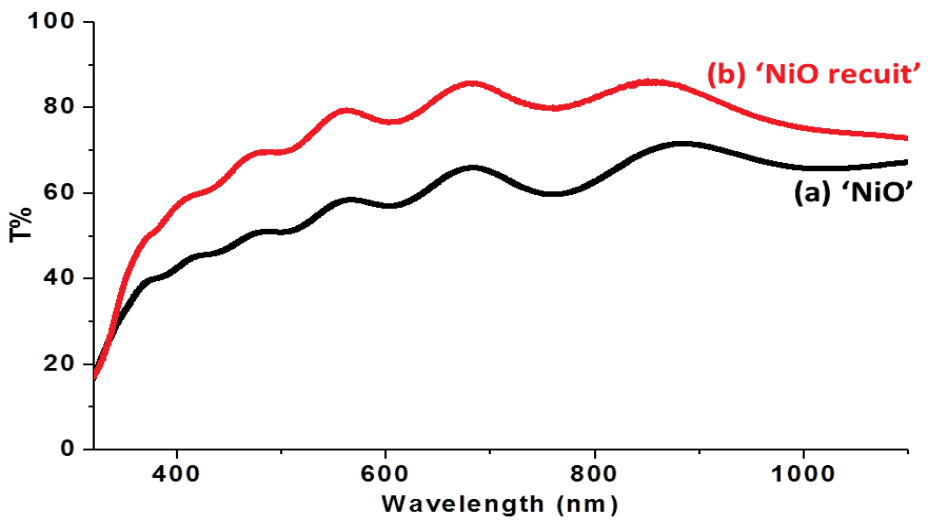


Figure II.9 : Courbes de transmission du film mince 'NiO', déposé sur substrat FTO/verre (e ≈ 60 nm), (a) avant recuit (b) après recuit à 500°C.

Les spectres XPS Ni $2p_{3/2}$ dé-sommés correspondants aux films 'NiO' et 'NiO recuit', sont représentés sur la figure II.10. Une synthèse des résultats recensés dans la littérature concernant les spectres XPS issus de la région Ni $2p_{3/2}$ [121-123] montre que le Ni^{2+} se manifeste en deux pics, situés respectivement à 853,8 eV (pour le plus intense) et à 855,8 eV dans un rapport de hauteur bien défini. C'est effectivement ce que nous observons sur la figure II.10-b pour le film de référence ('NiO recuit'). Par contre, le Ni^{3+} se manifeste en un seul pic dans un spectre XPS Ni $2p_{3/2}$ positionné à la même valeur énergétique (855,8 eV) que le pic le moins intense attribué au Ni^{2+} [121-123]. L'analyse comparative des spectres XPS Ni $2p_{3/2}$ du film 'NiO' (figure II.10-a) et du film de référence 'NiO recuit' (figure II.10-b) ainsi que les positions énergétiques et les aires des pics de la région spectrale Ni $2p_{3/2}$ (tableau II.4), ont permis une estimation [(4)] grossière du pourcentage en Ni^{3+} dans le film 'NiO' à 15,5 %, ce qui correspond à la composition suivante :

$$\sim Ni_{0.93}O, \text{ laquelle peut s'écrire } Ni^{2+}_{0.79}Ni^{3+}_{0.14}O$$

En fait les considérations précédentes se situent dans le cadre d'un 'modèle ionique' (que nous adoptons ici par souci de clarté). Celui-ci est quelque peu 'limitatif' dans la mesure où la charge formelle portée par les ions nickel, que de nombreux auteurs considèrent comme être trivalents dans $Ni_{1-x}O$, serait en fait légèrement inférieure à 3 et, par voie de conséquence, celle des ions oxygène associés serait légèrement inférieure à 2

[(4)] Cette estimation a été réalisée en déterminant le rapport des aires des pics 1 et 2 du film recuit $\frac{Pic\ 2}{Pic\ 1} = 0{,}408$. Après avoir multiplié ce dernier par l'aire du pic 1 du film 'NiO' $(60\ \% \times 0{,}408 = 24{,}5\ \%)$, nous pouvons extraire la contribution de Ni^{3+} du pic 2 du film 'NiO' $(40\ \% - 24{,}5\ \% = 15{,}5\ \%)$.

(en valeur absolue) [81]. Afin d'éclairer ce point, nous avons sondé par XPS la région spectrale O 1s du film 'NiO' et du film de référence 'NiO recuit'. La figure II.11 présente les spectres XPS correspondants.

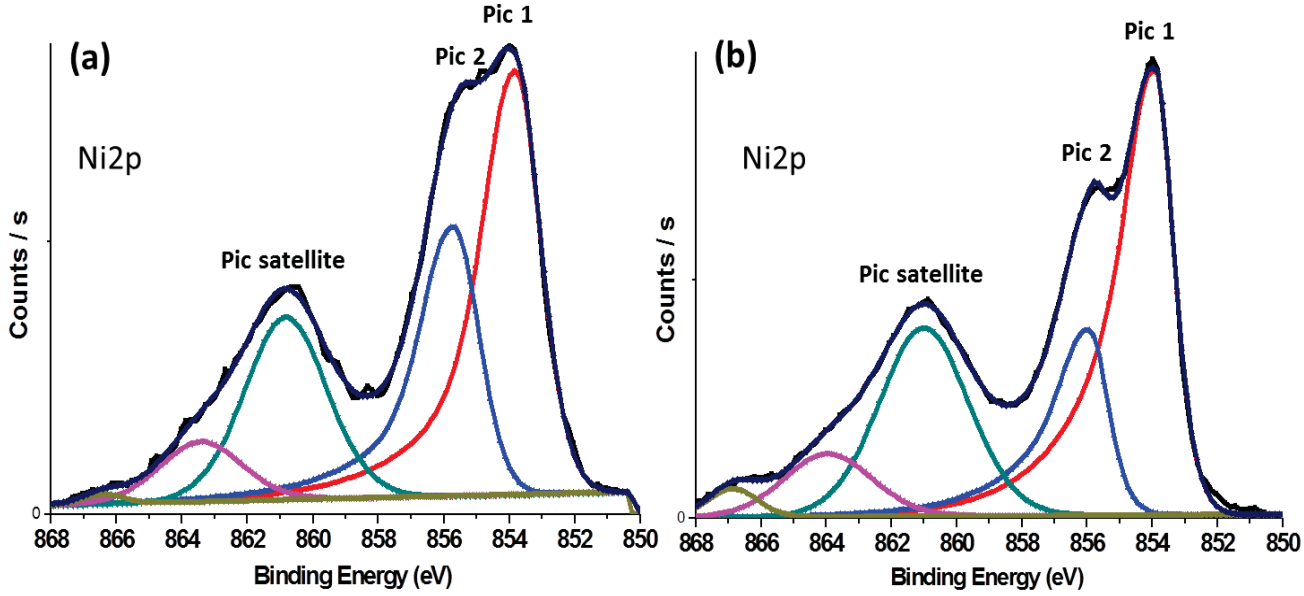


Figure II.10 : Analyse XPS de la région spectrale Ni $2p_{3/2}$ des films : (a) 'NiO' (b) 'NiO recuit'.

	Pic 1		Pic 2	
	Position	**Aire**	**Position**	**Aire**
'NiO'	853,8 eV	60 %	855.7 eV	40 %
'NiO recuit'	853,8 eV	71 %	855,8 eV	29 %

Tableau II.4 : Tableau résumant les positions énergétiques et les aires des pics de la région spectrale Ni $2p_{3/2}$, déduites des spectres de la figure II.10 et à partir desquelles les taux respectifs de Ni^{2+} et Ni^{3+} sont estimés pour le film mince 'NiO'.

La région O1s s'étend de 527 à 533 eV, les spectres des deux films présentent deux pics O1s distincts centrés autour de 531,3 eV et 529 eV. Dans la littérature, il est rapporté que l'oxyde de nickel stœchiométrique NiO, présente un pic unique dans la région O1s, situé à 529,3 eV et caractéristique des anions O^{2-} [121]. Un pic situé à plus haute énergie (531,3 eV) apparaît également dans le cas des oxydes de nickel non-stœchiométriques ; il est la signature d'espèces oxygénées avec l'oxygène ayant un degré d'oxydation inférieur à 2 (en valeur absolue) du type O_2^{2-}, O_2^- ou O^- [123].

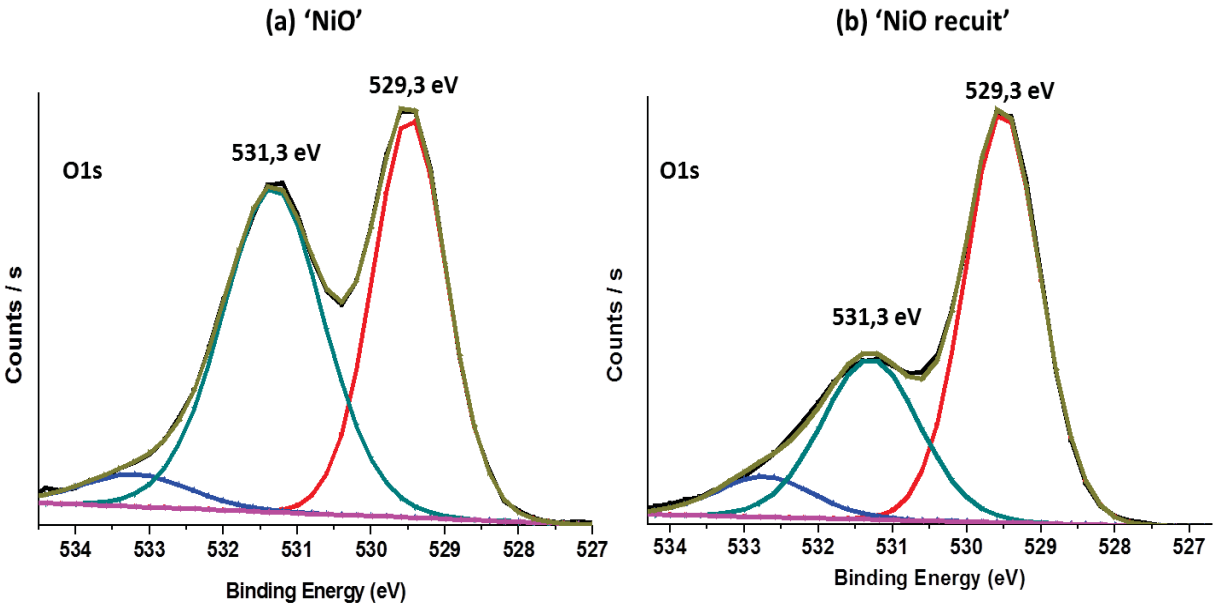


Figure II.11 : Spectres XPS de la région spectrale O1s des films (a) 'NiO', (b) 'NiO recuit'.

Dans notre cas, le film de référence 'NiO recuit' présente bien le pic caractéristique des anions O^{2-}, situé à 529,3 eV. Ce film présente également aussi le deuxième pic, situé à 531,3 eV, correspondant aux espèces oxygénées précitées mais attribuées, ici, à la contamination superficielle du film (C-O, C=O). En revanche, pour le film 'NiO' l'intensité du pic situé à 531,3 eV est nettement plus élevée que celle observée pour le film 'NiO recuit'. Il s'ensuit que, en plus de la contamination superficielle (C-O, C=O), ce pic contient l'information de la présence dans le film 'NiO' d'espèces de type O^- qui seraient la conséquence du transfert de charges électroniques entre les Ni^{3+} (Ni^{2+}) et O^{2-} évoqué plus haut.

I.3.3. Caractérisations électrochimiques et optiques des films minces.

Après avoir examiné dans les paragraphes précédents la morphologie, la structure et la composition des films, nous allons completer leur caractérisation par l'étude de leurs propriétés électrochimiques et optiques en milieu alcalin.

I.3.3.1. Caractérisations électrochimiques.

Les films minces ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique (CV) à l'aide d'un potentiostat de marque VoltaLab PGZ 301. Les mesures ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes comprenant (figure II.12) :

- Une contre électrode en platine
- Une électrode de référence HgO/Hg
- Une électrode de travail correspondant aux films 'NiO' et 'Li-Ni-O'.

Dans cette partie, l'électrolyte est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) de concentration 1M. Les systèmes électrochimiques étudiés sont symbolisés par les chaines galvaniques :

- 'NiO' *vs.* HgO/Hg | KOH 1M | Pt pour le film 'NiO'
- 'Li-Ni-O' *vs.* HgO/Hg | KOH 1M | Pt pour le film 'Li-Ni-O'

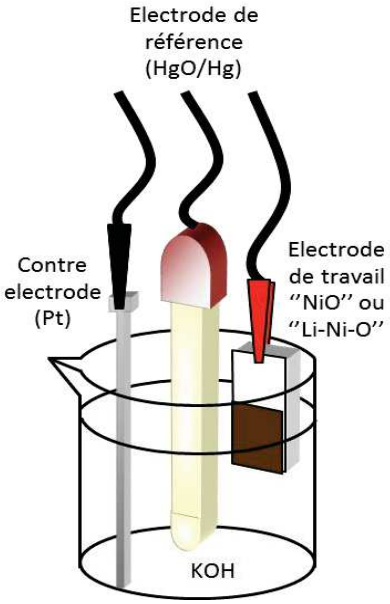


Figure II.12 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes

La technique de voltampérométrie cyclique (CV) permet l'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique et donne des informations sur la cinétique des systèmes, elle consiste à enregistrer la réponse en courant, I, du système lorsque celui-ci est soumis à un balayage en potentiel, V, aller-retour. On obtient alors une série de courbes I = f(V) qui permettent de suivre expérimentalement la réaction électrochimique et de déterminer sa réversibilité au cours du cyclage. A partir de ces courbes, il est possible de

déterminer la capacité électrochimique Q (mesurée en coulomb) par intégration de l'aire au dessous (i < 0) ou au dessus (i > 0) de l'axe des abscisses.

Avant de commencer le cyclage voltampérométrique des films 'NiO' et 'Li-Ni-O', nous avons relevé leur potentiel d'équilibre (tableau II.5). Celui du film 'Li-Ni-O' , égal à 0,320 V, est plus élevé que celui du film 'NiO', égal à 0,248 V. Ce résultat était attendu puisque le rapport Ni^{3+}/ Ni^{2+} dans le film 'Li-Ni-O' (0,64) est supérieur à celui observé dans le film 'NiO' (0,18).

Film	Potentiel d'équilibre
'NiO'	0,248 V
'Li-Ni-O'	0,320 V

Tableau II.5 : Potentiels d'équilibre des films 'NiO' et 'LiNiO' en solution KOH (1M)

A partir du potentiel d'équilibre de chaque film, nous avons débuté le cyclage voltampérométrique par une oxydation jusqu'à 0,6 V suivie d'une réduction jusqu'à 0 V, en utilisant une vitesse de balayage de 10 mV/s. L'évolution des courbes voltampérométriques I = f(V) à différents stades du cyclage pour les films 'NiO' et 'Li-Ni-O' est représentée sur la figure II.13.

Nous remarquons que le premier voltampérogramme du film 'NiO' est de très faible intensité (figure II.13-a), mais au cours du cyclage, les voltampérogrammes deviennent bien définis avec deux pics plus intenses, un en oxydation localisé à 0,54 V et un en réduction localisé à 0,44 V. En revanche, pour le film 'Li-Ni-O' les pics sont plus intenses et apparaissent dès le premier cycle ; le pic en oxydation est localisé à 0,50 V et celui en réduction à 0,40 V. Cette différence de comportement s'explique par la différence de porosité entre les films : alors que ce n'est pas le cas pour le film dense de 'NiO' pour lequel l'électrolyte ne pénètre que très progressivement dans le cœur du film, le film de 'Li-Ni-O' brut de dépôt est en effet suffisamment poreux pour permettre à l'électrolyte de pénétrer aisément entre les pores atteignant ainsi la surface des grains. Ce phénomène se traduit par des voltampérogrammes bien définis dès les premiers cycles (figure II.13-b). Les pics observés sont typiques du processus faradique rapporté pour l'oxyde de nickel cyclé en milieu alcalin et associé à la réaction :

$$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{décoloration}{\overset{coloration}{\rightleftarrows}} NiOOH + H_2O + e^-$$

Au cours du cyclage, un léger déplacement des pics anodiques vers les hauts potentiels se produit traduisant l'apparition d'une limitation cinétique en oxydation. Nous remarquons qu'un comportement similaire a été observé par ailleurs lors du cyclage en milieu KOH de films d'oxyde de nickel déposés par ablation laser [72,124].

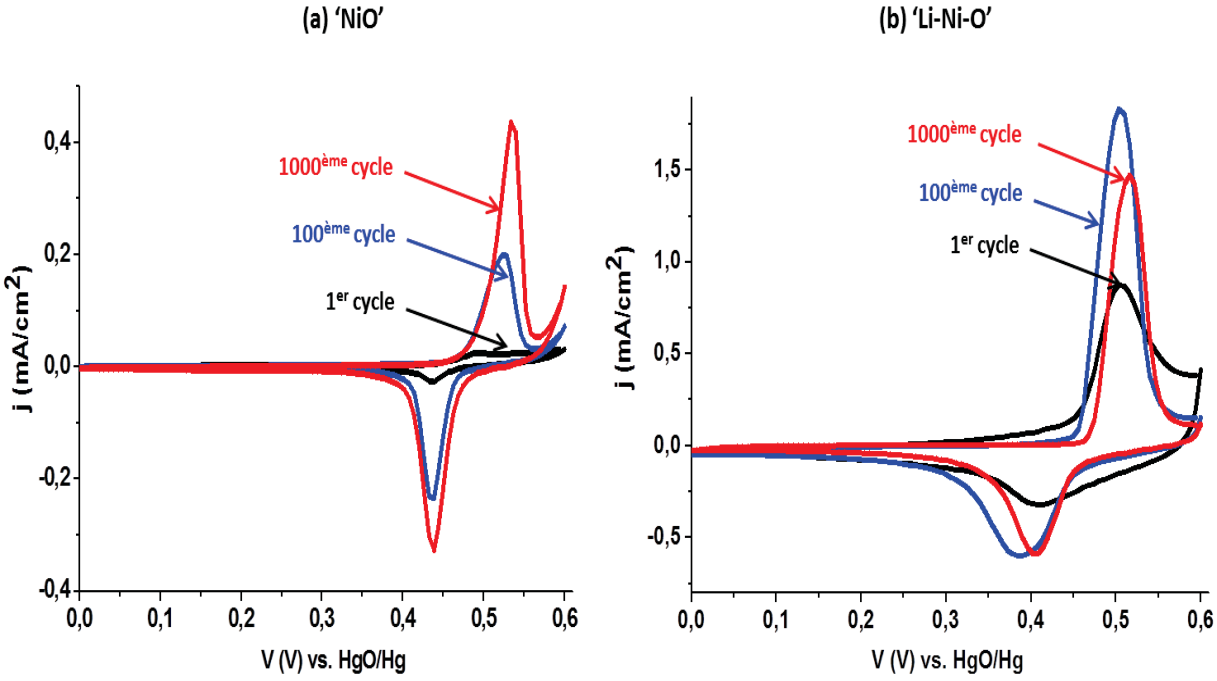


Figure II.13 : Courbes voltampérométriques du 1er, 100ème et 1000ème cycle des films : (a) 'NiO' et (b) 'Li-Ni-O'. L'échelle des ordonnées de la figure (a) est amplifiée par rapport à celle de la figure (b).

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles des films est représentée sur la figure II.14-a. Pour le film 'NiO', la capacité augmente progressivement au cours du cyclage jusqu'à atteindre un maximum de 3,8 mC/cm^2 au bout de ~ 600 cycles. Cette augmentation progressive de la capacité observée pour le film de 'NiO' est liée à la lente et progressive pénétration de l'électrolyte au sein du film. Après un cyclage prolongé (au-delà de 1200 cycles), la capacité du film 'NiO' chute. Cette chute est due à l'instabilité chimique de l'oxyde de nickel (Chapitre 1).

La figure II.14-a montre que le film 'Li-Ni-O' atteint sa capacité maximale (8,2 mC/cm^2) au bout de 100 cycles seulement ; celle-ci décroit ensuite rapidement entre le 100ème et le 1000ème cycle et tend à se stabiliser ensuite. Dés les premiers cycles, le film 'Li-Ni-O' est en effet suffisamment poreux pour que l'électrolyte atteigne rapidement l'ensemble de la surface des grains (i.e capacité maximale 8,2 mC/cm^2). La capacité chute rapidement entre le 100ème et le 1000ème cycle en raison de la dissolution rapide du film. La décroissance plus

douce de la capacité observée au-delà du 1000ème cycle pourrait être liée à la formation d'une 'couche passivante' (hydroxydes de lithium en surface du film ?) qui tendrait à stabiliser le film au cours de son cyclage prolongé et freinerait ainsi la dissolution.

L'évolution de la capacité relative (Q % = 100 Q_i / $Q_{maximum}$, où Q_i est la capacité détérminée au $i^{ème}$ cycle) des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' a également été tracée (figure II.14-b). Lorsque le film 'Li-Ni-O' atteint sa capacité maximale (au bout de 100 cycles), le film 'NiO' présente seulement 60 % de sa capacité maximale. Cette dernière est atteinte au bout de 600 cycles, durée de cyclage pour laquelle le film 'Li-Ni-O' est à 60 % de sa capacité.

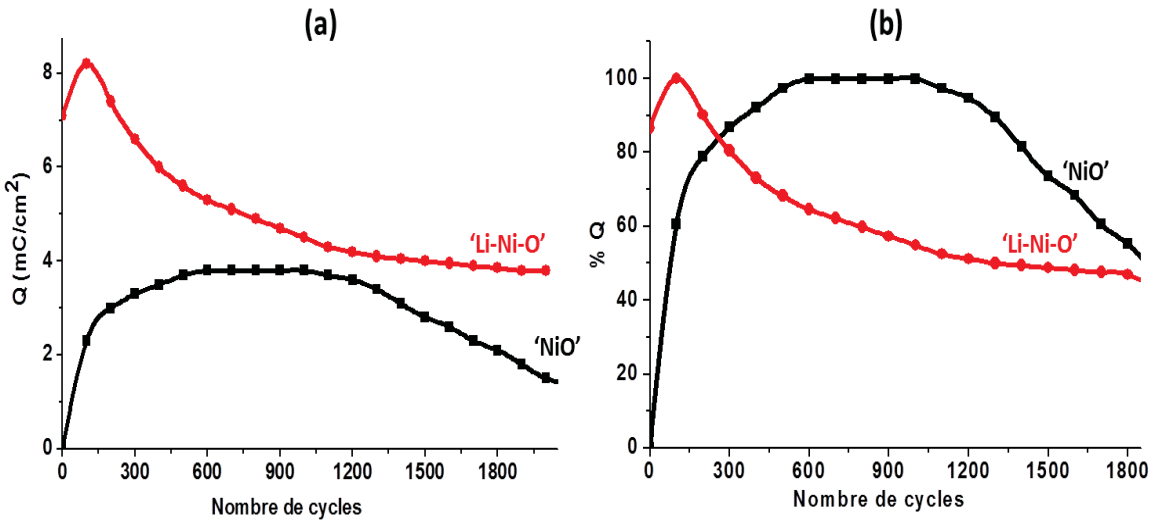


Figure II.14 : (a) Evolution de la capacité et (b) de la capacité relative, au cours du cyclage des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' en milieu alcalin.

I.3.3.2. Caractérisations optiques.

Les mesures optiques ont été réalisées en mode transmission en utilisant un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-3600). Les valeurs de transmission ont été détérminées en couplage avec la chronoampérométrie (CA). Cette technique électrochimique de mesure permet de mesurer l'évolution de l'intensité du courant en fonction de temps, I = f(t), en appliquant une tension constante sur le film, soit dans notre cas 0,6 V pour la coloration et 0 V pour la décoloration. Ces bornes de potentiels ont été déterminées à partir des voltampérogrammes de la figure II.13.

	Film initial	1er cycle			100ème cycle			1000ème cycle		
	$T_{ini.}$	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.
'NiO'	57 %	63 %	54 %	1,2	72 %	44 %	1,6	79 %	35 %	2,3
'Li-Ni-O'	34 %	68 %	28 %	2,4	85 %	25 %	3,4	84 %	28 %	3

Tableau II.6 : Valeurs de la transmission optique à 550 nm des films 'NiO' (e ≈ 60 nm) et 'Li-Ni-O' (e ≈ 70 nm) aux états initial ($T_{ini.}$), coloré ($T_{col.}$) et décoloré ($T_{déc.}$) à différents stades du cyclage électrochimique.

L'obtention des valeurs de transmission dans les états coloré et décoloré nous permettra de calculer les contrastes optiques, $C.O. = \frac{T_{déc.}}{T_{col.}}$, correspondants. Le tableau II.6 regroupe les valeurs de la transmission optique à 550 nm des états coloré ($T_{col.}$) et décoloré ($T_{déc.}$) des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' à différents stades du cyclage.

La figure II.15 représente l'évolution du contraste optique à différents stades du cyclage. Le contraste du film 'NiO' augmente de 1,2 à 2,3 tout en restant inférieur à celui du film 'Li-Ni-O'. Ce dernier atteint une valeur maximale de 3,4 au 100ème cycle.

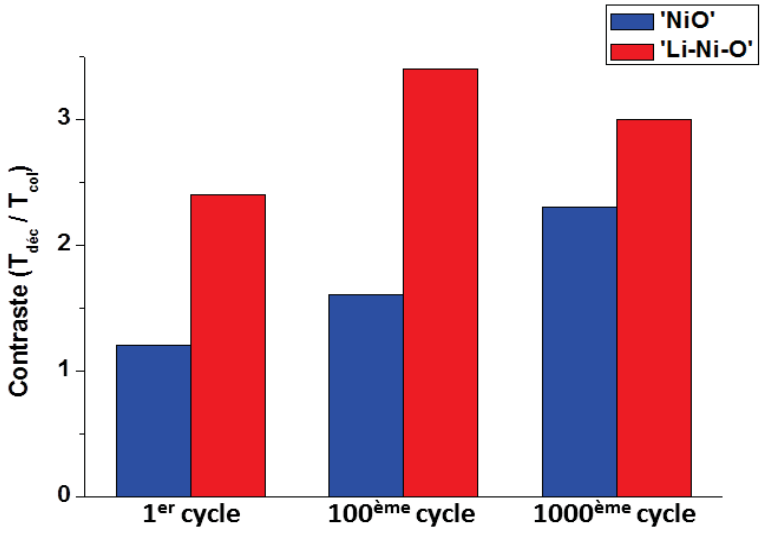


Figure II.15 : Evolution du contraste optique des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' à différents stades du cyclage

I.4. Conclusion.

Des couches minces d'oxyde de nickel modifié contenant des ions Ni^{3+} ont été déposées avec succés par ablation laser à température ambiante : (i) par dépôt sous pression d'oxygène, c'est le cas des films $Ni_{1-x}O$ ('NiO') élaborés à partir d'une cible de NiO stœchiométrique, (ii) à partir d'une cible contenant initialement des ions Ni^{3+} et des ions Li^{+}, c'est le cas des films $Li_yNi_{1-y}O$ ('Li-Ni-O').

Les études structurales par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la structure cubique type NaCl pour les deux films minces avec un désordre structural plus marqué et un paramètre de maille plus petit pour les films 'Li-Ni-O'. En effet, le rapport Ni^{3+}/Ni^{2+} dans le film 'Li-Ni-O' est environ 3 fois plus élevé que celui déterminé dans le film 'NiO'.

L'étude morphologique et les mesures d'angle de contact ont révélé un caractère poreux des films 'Li-Ni-O', tandis que les films 'NiO' sont denses. Cette porosité est essentielle pour avoir un bon comportement électrochimique en milieu alcalin dès les premiers cycles : les films poreux 'Li-Ni-O' atteignent en effet leur capacité maximale dès les premiers cycles alors que la capacité des films denses 'NiO' n'augmente que très lentement au cours du cyclage et reste toujours inférieure à celle des films poreux.

Cette étude rapportant pour la première fois le cyclage de films d'oxyde mixte de nickel et de lithium en milieu alcalin, est primordiale en ce sens qu'elle a montré qu'il était possible de réaliser par 'voie physique', en l'occurrence la PLD, des films **poreux** à base d'oxyde de nickel lorsque ceux-ci étaient fortement dopés par les ions lithium. Ces films, 'Li-Ni-O', possèdent alors de **bonnes performances électrochromes**.

Afin d'obtenir des films d'oxyde de nickel poreux non lithiés contenant du nickel trivalent, nous avons adopté une 'voie chimique' originale, présentée dans la deuxième partie de ce chapitre, mise au point à l'Institut National de Chimie de Ljubljana (NIC) dans le cadre du programme européen Innoshade.

II. Etude de films minces d'oxyde de nickel modifié préparés par voie chimique.

Les films d'oxyde de nickel modifié ont été préparés à partir d'une solution de composition originale (§ II.1). Deux voies de dépôt ont été adoptées :

- Dépôt 'haute température' sur supports FTO/verre
- Dépôt 'basse température' adapté à des procédés industriels 'au déroulé' sur supports polymère flexibles tels que ITO/PET.

Seuls les films préparés par la voie 'haute température' seront décrits dans ce travail. Ces films, dénommés 'NiO-SG' [(5)] par la suite, ont été préparés en partie lors de mon stage au NIC. Nous présenterons leurs propriétés électrochimiques et optiques en milieu alcalin. Les films d'oxyde de nickel issus de la voie 'basse température' sont, à ce jour, en cours d'optimisation au NIC.

II.1. Préparation de la solution

La solution a été préparée à partir d'un mélange de poudres consistant en 5 g d'acétate de nickel et 5 g de peroxyde d'hydrogène d'urée intimement mélangés à température ambiante dans un bécher en verre. Après homogénéisation des poudres, le mélange est ensuite chauffé à 80 °C pendant une quinzaine de minute [125]. La réaction est exothermique et donne lieu à un mélange pâteux vert (figure II.16). Afin d'ajuster la viscosité de la solution, à partir de laquelle il nous sera possible de préparer les films minces 'NiO-SG', 50 ml d'éthanol absolu ont été ajoutés au mélange visqueux sous chauffage (80 °C) et sous agitation [125].

[(5)] 'SG' est l'acronyme de 'Sol-Gel'

Figure II.16 : Mélange pâteux obtenu après chauffage à 80°C des poudres d'acétate de nickel et de peroxyde d'hydrogène d'urée.

II.2. Dépôt des films

Parmi les nombreuses méthodes qui ont été développées pour le dépôt par voie chimique de films minces sur un substrat donné [126,127], NIC m'a proposé d'utiliser la technique de 'trempage-retrait' car elle permet de réaliser des films d'épaisseur contrôlée et régulière. La figure II.17 présente la photo du 'dip-coater' utilisé.

Figure II.17 : 'Dip-coater' utilisé pour la réalisation des couches minces 'NiO-SG'.

Comme le montre la figure II.18, le 'trempage-retrait' consiste simplement à immerger le substrat dans une solution et à le retirer ensuite. Toutefois, le retrait doit s'effectuer dans des conditions contrôlées pour obtenir un film d'épaisseur régulière (figure II.18). L'épaisseur des films est fonction de la vitesse de tirage et de la viscosité de la solution suivant la relation [128] :

$$h = 0{,}8\sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}}$$

avec : h : l'épaisseur du film
η : la viscosité de la solution
v_0: la vitesse de tirage du substrat
ρ : la densité de la solution
g : la constante de gravité

Il est alors possible, en principe, de contrôler l'épaisseur des films. Il suffit d'augmenter la vitesse de tirage du substrat pour obtenir une plus grande épaisseur du film déposé.

Une vitesse de remontée de 10 cm/min a été appliquée pour l'élaboration de nos couches minces d'oxyde de nickel sur substrat FTO/verre. Le côté verre du substrat a été couvert d'un ruban adhésif afin de déposer le film d'oxyde de nickel seulement sur le côté FTO du substrat. Après évaporation du solvant à l'air libre et à température ambiante, le dépôt est ensuite chauffé à 300°C à l'air pendant 2 heures. A cette température l'oxyde de nickel se forme avec départ complet des produits organiques [125]. Nous avons répété le processus 'trempage-retrait'/chauffage trois fois afin d'obtenir des films de 260 nm d'épaisseur environ [125].

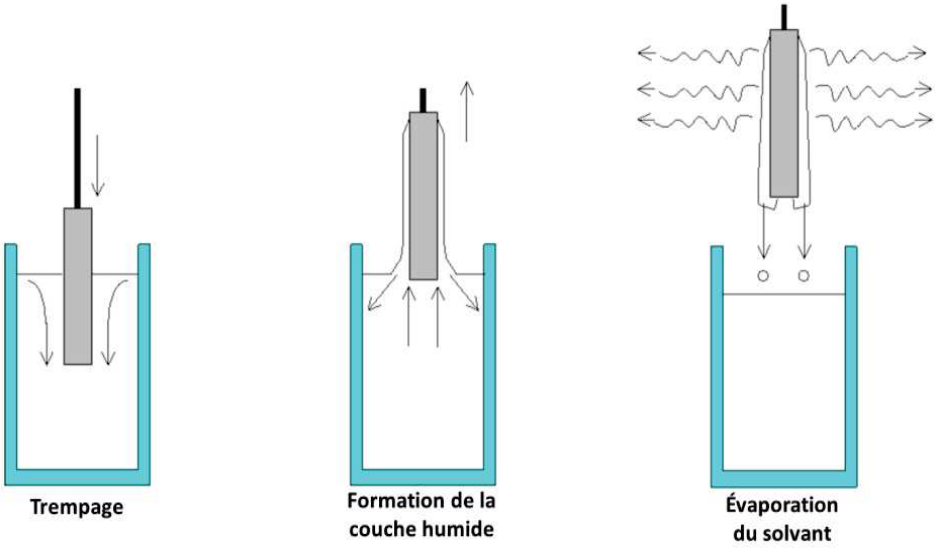


Figure II.18 : Dépôt de couches minces par 'trempage-retrait' : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante

Le diffractogramme de la figure II.19 présente essentiellement deux pics, localisés à $2\theta_{Cu} \approx 37°$ et 43°. Ces derniers sont indexables respectivement avec les plans de diffraction (111) et (200) de NiO de structure NaCl. Toutefois, le diffractogramme montrerait que le film 'NiO-SG' serait faiblement cristallisé, bien qu'il ait été préparé à 300°C.

La figure II.20 compare les courbes de transmission optique en fonction de la longueur d'onde des films minces 'NiO-SG' (e ≈ 260 nm) déposé par 'trempage-retrait' (courbe noire) et 'NiO' (e ≈ 60 nm) déposé par ablation laser. Bien que l'épaisseur du film 'NiO' soit plus faible que celle du film 'NiO-SG', ce dernier présente une transmission optique plus élevée dans le visible (à 550 nm : $T_{'NiO'}$ = 57 % et $T_{'NiO\text{-}SG'}$ = 63 %). Il semble donc que le taux de Ni^{3+} soit plus faible dans le film 'NiO-SG'. Il serait alors inférieur à 15,5 % (§ I.3.2.3).

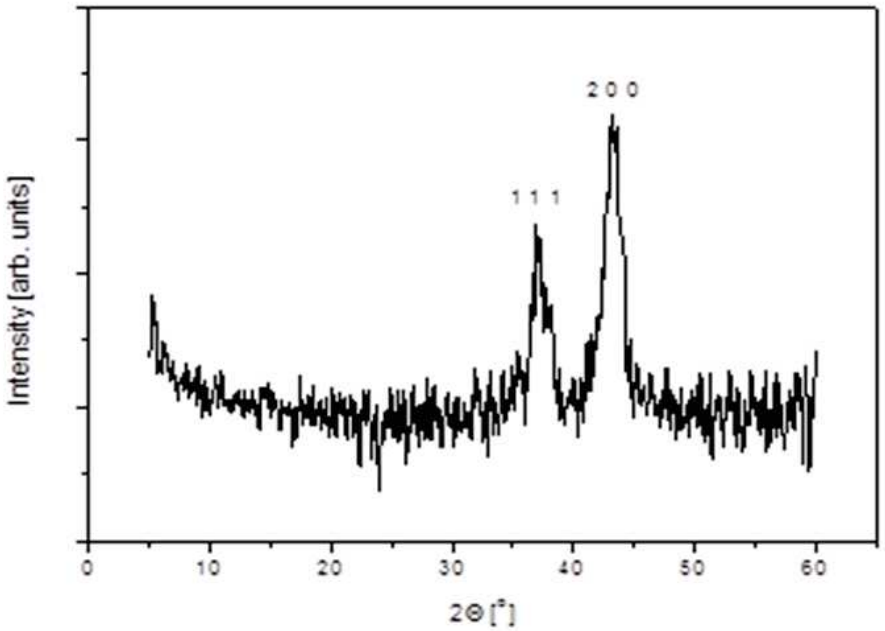


Figure II.19 : Diagramme de diffraction des rayons X du film 'NiO-SG' (e ≈ 260 nm) [125]

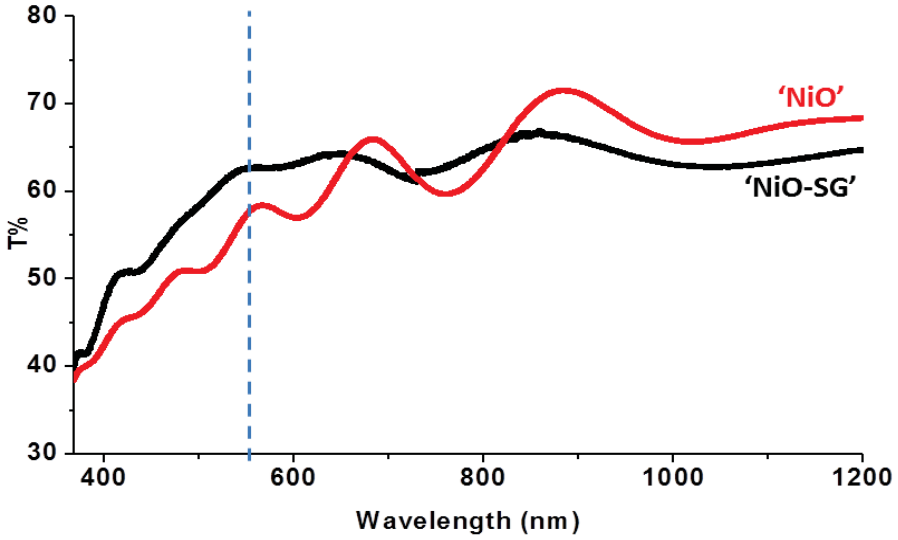


Figure II.20 : Courbe de transmission optique en fonction de la longueur d'onde du film mince 'NiO-SG' (e ≈ 260 nm) (courbe noire) comparée à celle du film 'NiO' (e ≈ 60 nm) (courbe rouge).

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées avec la goutte d'eau sur le film 'NiO-SG' (figure II.21). Comme pour le film poreux 'Li-Ni-O', l'angle de contact est faible et décroit au cours du temps (α_{t0} = 65° et $\alpha_{t0+10sec}$ = 51°). Ceci met en évidence le caractère poreux du film 'NiO-SG'.

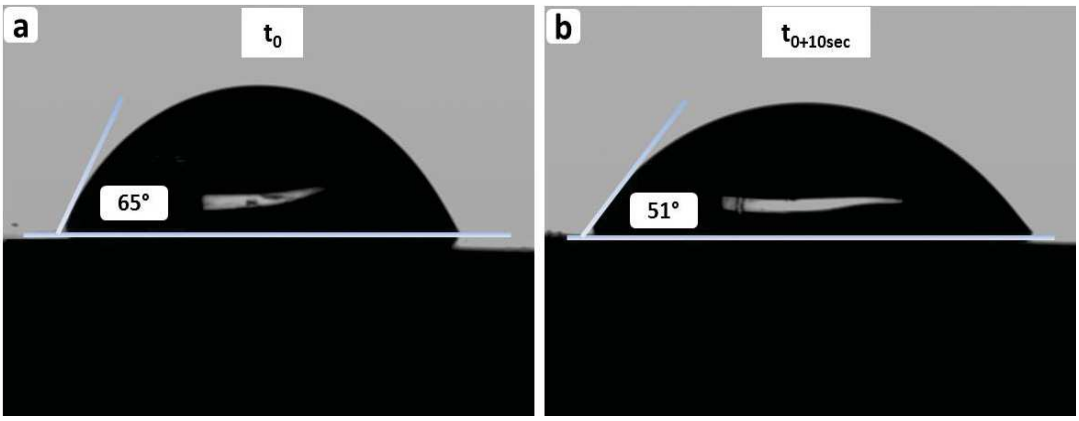


Figure II.21 : Mesures de l'angle de contact avec la goutte d'eau pour le film 'NiO-SG' (a) à t_0 (b) à t_0 + 10 secondes.

II.3. Caractérisations électrochimiques et optiques du film 'NiO-SG'.

II.3.1. Caractérisations électrochimiques.

Les caractérisations électrochimiques ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les films déposés par ablation laser (§ I.3.3.1). Pour rappel, les mesures ont été réalisées en milieu alcalin (KOH) dans une cellule à trois électrodes. La chaine électrochimique est la suivante : ['NiO-SG' vs. HgO/Hg | KOH 1M | Pt].

La valeur du potentiel d'équilibre du film 'NiO-SG' est 0,223 V. Cette valeur est inférieure à celle mesurée pour le film 'NiO' déposé par ablation laser (0,248 V). Etant donné que le potentiel d'équilibre est d'autant plus élevé que le rapport Ni^{3+}/Ni^{2+} est élevé, le film 'NiO-SG' présente donc un taux de Ni^{3+} inférieur à celui déterminé pour le film 'NiO', ceci est en accord avec l'observation précédente (figure II.20).

La figure II.22 représente les voltampérogrammes du film 'NiO-SG' à différents stades du cyclage (3ème, 100ème et 1000ème cycle) dans un domaine de potentiel compris entre 0 et 0,6 V. La vitesse de balayage est de 10 mV/s. L'examen général des voltampérogrammes nous permet de distinguer clairement deux pics en oxydation et en réduction typiques du comportement de l'oxyde de nickel cyclé en milieu alcalin et associés à la réaction :

$$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{décoloration}{\overset{coloration}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O + e^-$$

Ces pics sont bien définis dès les premiers cycles, alors que ce n'était pas le cas pour les films denses 'NiO' déposés par ablation laser.

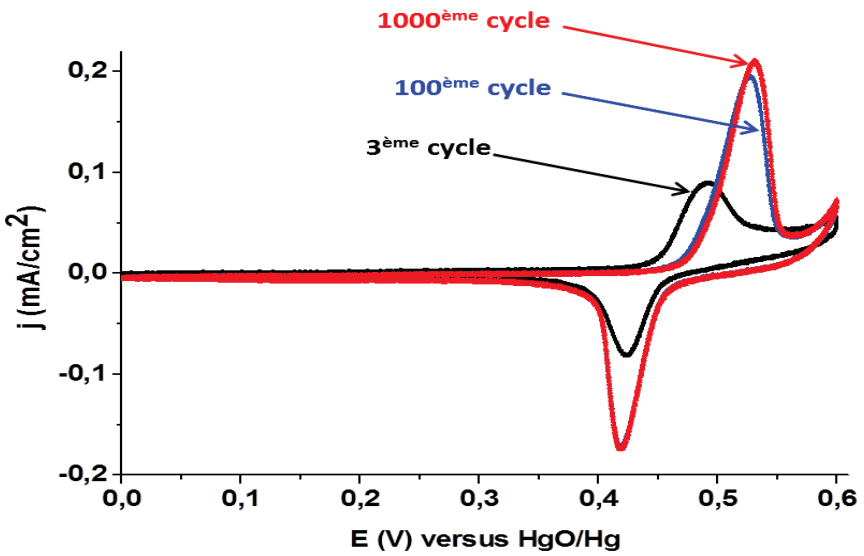


Figure II.22 : Voltampérogrammes du 3ème, 100ème et 1000ème cycle d'un film 'NiO-SG' (e ≈ 260 nm). déposé par 'trempage-retrait'.

L'évolution de la capacité du film 'NiO-SG' au cours du cyclage est représentée sur la figure II.23. Le film atteint sa capacité maximale dès les 100 premiers cycles, elle est de l'ordre de 2,2 mC/cm^2. Elle est inférieure à celle observée (3,6 mC/cm^2) pour le film 'NiO' déposé par ablation laser. Toutefois, la capacité électrochimique du film 'NiO-SG' chute au-delà de 1200 cycles (un comportement similaire avait été observé pour le film 'NiO' déposé par ablation laser).

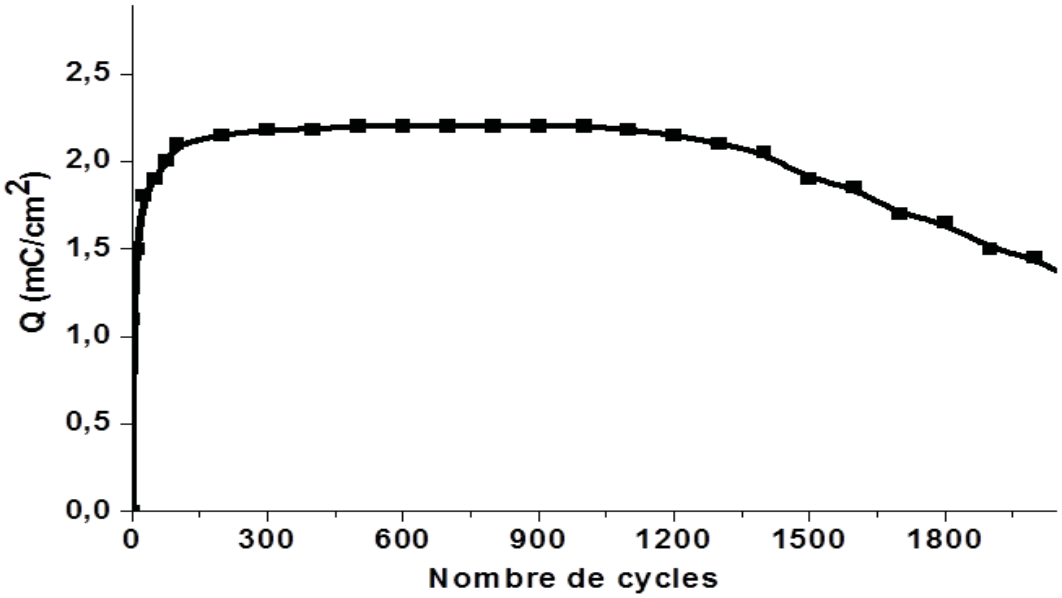


Figure II.23 : Evolution de la capacité au cours du cyclage du film 'NiO-SG'.

II.3.2. Caractérisations optiques.

Les mesures de transmission optique à 550 nm du film 'NiO-SG' ont été réalisées à différents stades du cyclage (3ème, 100ème et 1000ème cycle). Les valeurs correspondantes de transmission des états coloré et décoloré sont regroupées dans le tableau II.7.

Au cours du cyclage, la transmission optique à l'état décoloré augmente de 75 % (au 3ème cycle) à 82 % au 100ème cycle, elle reste ensuite stable jusqu'au 1000ème cycle. En parallèle, la transmission optique à l'état coloré décroit de 54 % (3ème cycle) à 29 % au 100ème cycle, elle demeure pratiquement stable jusqu'au 1000ème cycle.

	Film initial	3ème cycle			100ème cycle			1000ème cycle		
	$T_{ini.}$	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.	$T_{déc.}$	$T_{col.}$	C.O.
'NiO-SG'	63 %	75 %	54 %	1,4	82 %	29 %	2,8	82 %	28 %	2,9

Tableau II.7 : Valeurs de la transmission optique mesurée à 550 nm du film 'NiO-SG' aux états initial ($T_{ini.}$), coloré ($T_{col.}$) et décoloré ($T_{déc.}$) à différents stades du cyclage électrochimique et contraste optique (C.O.) associé.

Les valeurs correspondantes du contraste optique $\left(C.O. = \frac{T_{déc.}}{T_{col.}}\right)$ du film sont représentées sur la figure II.24. Le contraste optique augmente de 1,4 (3ème cycle) à 2,8 au 100ème cycle ; il demeure pratiquement inchangé jusqu'au 1000ème cycle (~ 2,9).

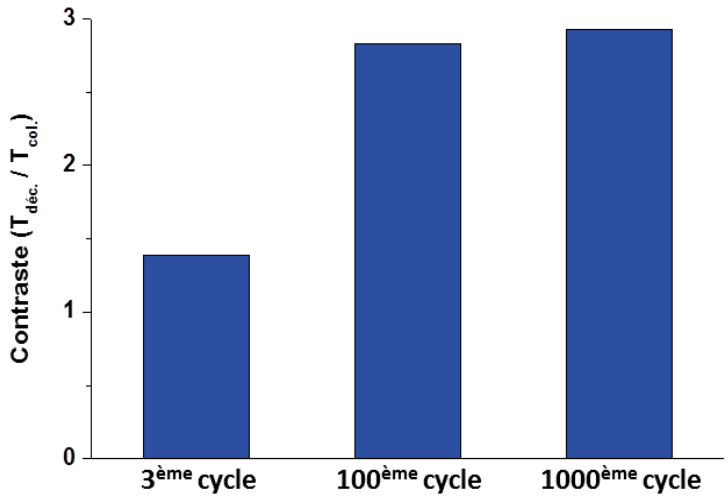


Figure II.24 : Evolution du contraste optique du film 'NiO-SG' à différents stades du cyclage

II.4. Conclusion

Des films minces poreux d'oxyde de nickel, contenant du nickel trivalent, ont été obtenus par voie chimique à partir d'une solution de composition originale (50 % acétate de nickel, 50 % hydroxyde d'hydrogène d'urée) en utilisant le 'trempage-retrait' comme technique de dépôt. Bien que la couleur marron clair des films confirme la présence de Ni^{3+}, son taux est inférieur à celui observé pour les films denses d'oxyde de nickel déposés par ablation laser. En raison de leur porosité, les films 'NiO-SG' possèdent de bonnes performances électrochromes dès les premiers cycles contrairement aux films denses 'NiO' déposés par ablation laser.

III. Conclusion du chapitre.

Dans ce chapitre, nous avons étudié des films minces d'oxyde de nickel et d'oxyde de nickel lithié, contenant du nickel trivalent, élaborés par ablation laser (PLD) ou par trempage-retrait ('dip-coating').

Les films minces 'Li-Ni-O' déposés par ablation laser à température ambiante sont faiblement cristallisés et possèdent de bonnes performances électrochromes en milieu alcalin (KOH 1M). Ainsi, la capacité maximale (8,2 mC/cm^2) et le contraste optique optimal (3,4) des films (e ≈ 70 nm) sont atteints dès les premiers cycles. En effet, le film 'Li-Ni-O' est suffisamment poreux pour que le maximum de matière dans le film soit impliqué dès les premiers cycles.

Cependant, compte tenu de l'instabilité chimique (et donc électrochimique) de l'oxyde de nickel, une chute de la capacité électrochimique des films 'Li-Ni-O' est observée au-delà du 100ème cycle.

Un comportement similaire est observé pour les films poreux 'NiO', faiblement cristallisés, déposés par trempage-retrait. Toutefois, leur capacité électrochimique maximale est nettement plus faible (2,2 mC/cm^2). Contrairement au film 'Li-Ni-O' déposé à température ambiante, le film 'NiO-SG' a été préparé à 300°C ; ce qui pourrait favoriser une répartition moins homogène en porosité liée à une agglomération des grains (i.e. diminution de la surface électrochimiquement active).

Dans le cas des films 'NiO' élaborés par ablation laser (e ≈ 60 nm), la capacité maximale (3,8 mC/cm^2) et le contraste optique optimal (2,3) sont plus faibles que ceux observés pour les films 'Li-Ni-O', et ne sont obtenus qu'au bout de 600 cycles environ. En effet, les films 'NiO' élaborés par ablation laser sont denses ; il s'ensuit que l'électrolyte ne pénètre que très progressivement dans le film au cours du cyclage. De ce fait, lors des premiers cycles, ce n'est que la très fine couche supérieure du film en contact avec l'électrolyte qui cycle. Au fur et à mesure du cyclage, on assiste à une compétition entre deux phénomènes distincts ; d'une part, la pénétration progressive de l'électrolyte au sein du film donnant lieu à d'avantage de matière qui cycle en profondeur, et d'autre part, la dissolution progressive du film.

Par ailleurs, une étude antérieure sur des films d'oxyde de nickel stœchiométrique (c'est-à-dire ne contenant pas ou peu de Ni^{3+}) élaborés par ablation laser (e ≈ 60 nm) [72], a rapporté une capacité électrochimique du même ordre de grandeur que celle observée pour nos films 'Li-Ni-O'. Ces films, qui étaient également poreux, présentaient un désordre structural très marqué, tout comme nos films 'Li-Ni-O'.

L'ensemble de ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs réalisés à l'ICMCB, qui avaient mis en évidence que l'activité électrochimique de matériaux **poreux** nanocristallins croissait au fur et à mesure que la taille des cristallites diminuait et que, donc, le **désordre structural** augmentait [129,130]. Cependant, ces concepts (alliant donc porosité et désordre structural) ont, à notre connaissance, été validés pour la première fois dans ce travail sur des films minces d'oxyde mixte de nickel et de lithium, 'Li-Ni-O', en milieu alcalin.

Ces concepts seront également considérés dans le chapitre 3 suivant, lequel est consacré à l'étude des propriétés électrochromes des films minces à base d'oxyde de nickel modifié en milieux liquides ioniques, lithié et non lithié. Nous montrerons, ici également, que les caractères de porosité et de désordre structural dans les films sont préférables pour avoir des performances électrochromes élevées.

CHAPITRE III : Etude des films à base d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique

Dans le chapitre précédent, les études électrochimiques et optiques des films minces à base d'oxyde de nickel modifié en milieu KOH ont confirmé le caractère électrochrome de ces films. Cependant, il restait à améliorer leur durabilité dont l'absence était liée principalement à la dissolution de l'oxyde de nickel en milieu alcalin.

Afin, d'une part, de remédier à la dégradation des performances électrochimiques en cyclage qui était observée en milieu alcalin et, d'autre part, d'utiliser ces films en tant que contre électrodes dans des dispositifs électrochromes complets face à des films minces de WO_3 ou de PEDOT (également instables en milieu alcalin) nous avons réalisé des cyclages électrochimiques en milieux liquides ioniques.

Ce chapitre est composé de deux parties :

La première partie (A) traitera les propriétés électrochimiques et optiques des films minces à base d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique lithié : LiTFSI dans BMITFSI. Rappelons que c'est l'utilisation de cet électrolyte conducteur des ions lithium qui nous a conduit à élaborer des films minces poreux à base d'oxyde de nickel faiblement cristallisé et contenant du nickel trivalent (chapitre 2) ; en effet de tels films devraient être d'excellents matériaux d'insertion réversible pour les ions lithium (Introduction).

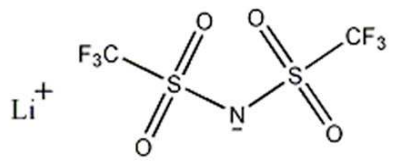
Dans la deuxième partie (B) de ce chapitre, nous explorerons une autre approche, originale et importante, laquelle découlera de la première démarche. Il s'agira d'étudier les propriétés électrochromes des films minces à base d'oxyde de nickel modifié, en milieu liquide ionique non lithié : BMITFSI.

Ces études nous permettront de proposer des mécanismes électrochimiques qui seront abordés pour la première fois dans cette thèse.

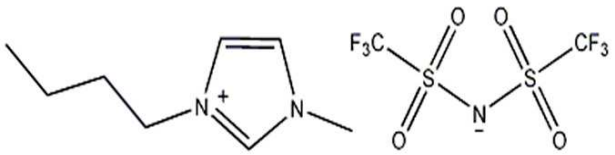
A. Etude des propriétés électrochromes des films à base d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique lithié : LiTFSI (0,3M) / BMITFSI.

I. Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte : LiTFSI (0,3M) /BMITFSI

Le liquide ionique LiTFSI(0,3M)-BMITFSI a fait l'objet d'une étude antérieure à l'ICMCB ; celle-ci a mis en évidence une conductivité ionique élevée (≈ 10^{-3} $S.cm^{-1}$) pour la composition LiTFSI (0,3M)-BMITFSI [21,22]. Le LiTFSI (0,3M)-BMITFSI, qui est actuellement commercialisé par la société SOLVONIC [131], sera utilisé comme électrolyte dans cette thèse. Sa préparation consiste à dissoudre 0,3M du sel de lithium, LiTFSI, dans 1l de liquide ionique BMITFSI. La figure III.1 présente la formule chimique du LiTFSI et celle du BMITFSI ainsi que leurs noms complets.



Lithium bis (TriFluoromethaneSulfonyl)Imide



1-Butyl-3-Methyl Imidazolium bis (TriFluoromethaneSulfonyl)Imide

Figure III.1 : Formules chimiques et noms complets du LiTFSI et BMITFSI

En plus de sa non-toxicité et de sa bonne conductivité ionique, l'atout majeur de cet électrolyte réside dans le fait qu'il est hydrophobe, ce qui nous permettra d'effectuer les cyclages électrochimiques des films et de réaliser des dispositifs complets à l'air libre (sous hotte). Cet avantage a été apprécié par nos collaborateurs industriels car n'engendrant pas d'investissements supplémentaires (salle blanche, boite à gants, …) pour une éventuelle commercialisation. Par ailleurs, l'électrolyte LiTFSI(0,3M)-BMITFSI est électrochimiquement stable dans une large fenêtre de potentiel [131], que nous avons vérifié en réalisant un cyclage électrochimique dans une cellule à trois électrodes, analogue à celle représentée sur la figure II.12. La cellule utilise le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI comme électrolyte, l'ECS comme électrode de référence et deux électrodes en platine, utilisées respectivement en tant qu'électrode de travail et contre électrode. La figure III.2 présente la courbe voltampérométrique réalisée avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Nous constatons que le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI est stable dans une fenêtre de potentiel allant de -1,5 V à +1,5 V environ.

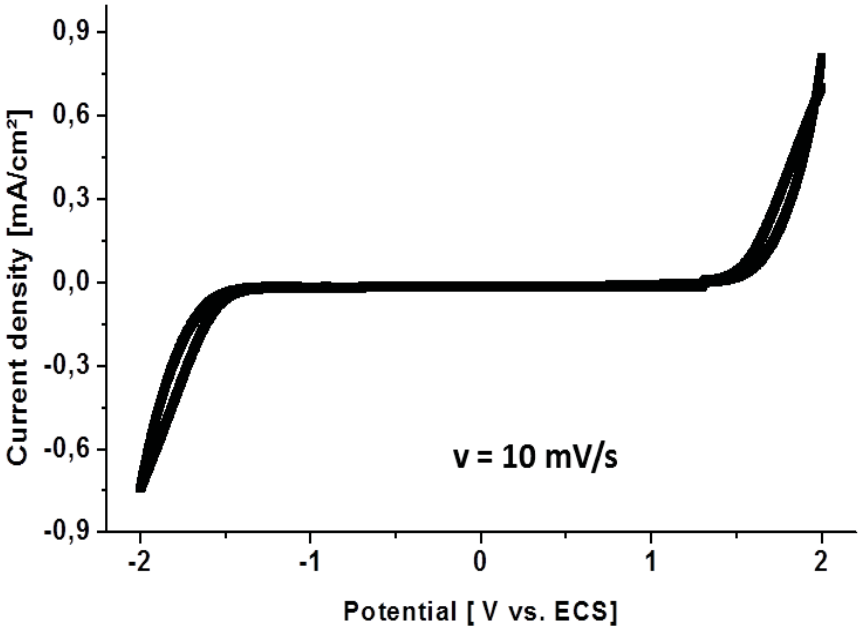


Figure III.2 : Voltampérogramme illustrant le domaine de stabilité électrochimique du liquide ionique LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, réalisé avec la cellule [Pt vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt]

II. Les films d'oxyde de nickel modifié élaborés par ablation laser

Les films minces 'NiO' ont été caractérisés par cyclage voltampérométrique (CV) en trois électrodes ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] entre -1 V et +1,4 V à 10 mV/s, et par chronoampérométrie (CA) en maintenant pendant 30 s la tension de réduction à -1 V et celle d'oxydation à +1,4 V. Cette fenêtre de potentiel [-1 V ; +1,4 V] a été optimisée afin d'obtenir le meilleur contraste en transmission dans le visible tout en se situant dans la gamme de stabilité électrochimique de l'électrolyte.

II.1. Mesures par cyclage voltampérométrique (CV)

II.1.1. Les premiers cycles

Nous avons effectué les cyclages voltampérométriques des films minces 'NiO' dans le liquide ionique conducteur au lithium LiTFSI(0,3M)-BMITFSI avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. La cellule électrochimique est la suivante : ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt]. Le potentiel en circuit ouvert du film est égal à 0,524 V ; il est situé entre les bornes de potentiel (-1 V et +1,4 V) choisies pour le cyclage qui débutera par une réduction.

La figure III.3-a montre l'évolution des voltampérogrammes i = f(V) durant les cinq premiers cycles et la figure III.3-b, les variations de transmission à 550 nm associées. Les voltampérogrammes ne présentent pas de pics faradiques bien définis tels que ceux observés lors du cyclage des films 'NiO' en milieu alcalin (figure II.13), et correspondant aux ΔG de réaction entre les phases $Ni(OH)_2$ et NiOOH. Les voltampérogrammes observés ici présentent un comportement 'pseudo-capacitif' [(6)] exprimant des réactions faradiques correspondant à la réduction électrochimique réversible d'ions nickel trivalents et s'effectuant dans une large gamme de potentiel. Nous pouvons cependant déceler deux 'signatures', une en oxydation autour de 0,4 V et une en réduction à ≈ 0,1 V.

Par ailleurs, bien que les films 'NiO' soient denses, ils présentent une capacité électrochimique non négligeable dès le premier cycle, alors que ce n'était pas le cas en milieu alcalin. Cette différence de comportement est certainement due à la facilité d'insertion, dès les premiers cycles, de l'ion lithium de très petit diamètre (76 pm).

Lors de la première réduction, correspondant à la réduction d'ions nickel trivalents en nickel divalents, la capacité électrochimique du film est de 2,2 mC/cm^2 et est associée à une augmentation de la transmission optique allant de 57 % (transmission du film 'NiO' à l'état initial) à 76 %.

Lors de la première oxydation le film se recolore par suite de l'oxydation d'ions nickel divalents en nickel trivalents, mais la coloration initiale du film n'est pas recouvrée (figure III.3-b). Cela signifie que tous les ions nickel trivalents réduits en première réduction n'ont pas été ré-oxydés lors de l'oxydation électrochimique qui suit. La transmission optique du film diminue de 76 % (transmission du film après la première réduction) à 66 % avec une capacité électrochimique associée de seulement 1,1 mC/cm^2 ; elle est 2 fois plus faible que celle mesurée lors de la première réduction.

Ceci met en évidence que la première réduction électrochimique du film s'accompagne d'une insertion d'ions lithium associée à une réduction concomitante d'ions Ni^{3+}. Lors de l'oxydation suivante, seulement la moitié environ du lithium inséré [(7)] se désinsère puisque la capacité électrochimique est deux fois plus faible que celle relevée lors de la première réduction. Les ~ 50 % d'ions lithium restant réagiraient avec les hydroxydes adsorbés à la surface du film 'NiO' [132], en formant de l'hydroxyde de lithium (LiOH) suivant :

$$Li^+ \quad + \quad e^- \quad + \quad (Ni^{3+}-O^{2-})-OH^-_{ad} \longrightarrow Ni^{2+}-O^{2-} \quad + \quad LiOH$$

[(6)] Communément appelé ainsi dans la littérature simplement en raison de la forme 'pseudo-rectangulaire' des voltampérogrammes.

[(7)] Le terme 'insertion' désigne ici soit une insertion dans une zone amorphe telle que celle mise en évidence au chapitre précédent, soit un 'greffage électrochimique' d'ions lithium à la surface des cristallites [133].

Il y aurait ainsi formation d'un système biphasé, avec l'hydroxyde de lithium comme seconde phase. Le lithium présent dans l'hydroxyde 'manquera' donc à la désinsertion et le film ne recouvrira alors pas sa coloration initiale, comme observé sur la figure III.3-b. Ce phénomène se poursuit mais en s'atténuant lors des cycles suivants (les hydroxydes étant progressivement 'consommés' par les ions lithium).

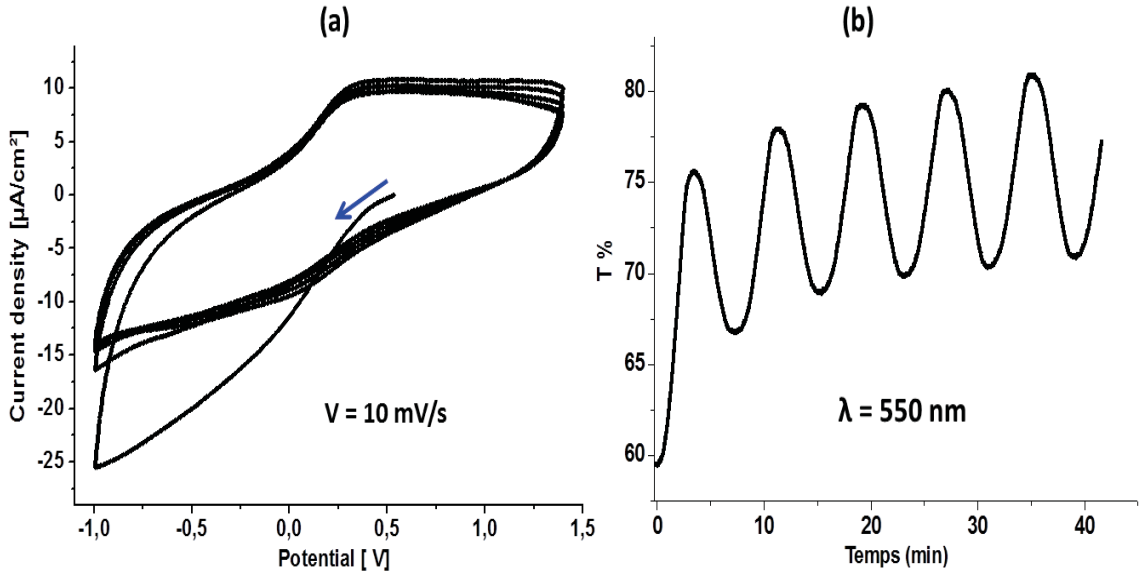


Figure III.3 : (a) Voltampérogrammes des 5 premiers cycles de la cellule ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s avec un début de cyclage en réduction. (b) Variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

II.1.2. Tenue en cyclage

Après avoir étudié le comportement électrochimique et optique du film 'NiO' durant les cinq premiers cycles, nous suivrons l'évolution des courbes voltampérométriques à différents stades du cyclage. La figure III.4-a présente les 5ème, 100ème et 1000ème voltampérogrammes de la cellule ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt]. La figure III.4-b illustre les variations de la transmission optique à 550 nm au cours du cyclage.

La forme des voltampérogrammes évolue au cours du cyclage. En effet, jusqu'au 100ème cycle les voltampérogrammes présentent toujours les deux 'signatures' précédemment évoquées (une en oxydation à ≈ 0,4 V et une en réduction à ≈ 0,1 V) ; celles-ci s'affinent au cours du cyclage. Par ailleurs, le 1000ème voltampérogramme laisse apparaitre deux autres 'signatures' à ~ 1,1 V (avec peut-être un 'épaulement' autour de ≈ 0.7 V) en

oxydation et à ≈ 0,6 V en réduction. Ces deux autres 'signatures' suggèrent l'intervention d'un autre 'phénomène' électrochimique, que nous interprèterons plus bas.

L'analyse des courbes de transmission optique (figure III.4-b) réalisées en parallèle à 550 nm permet effectivement de distinguer deux phénomènes :

- Durant les 100 premiers cycles, le film 'NiO' ne retrouve toujours pas sa coloration initiale ; il se décolore de plus en plus et se colore de moins en moins. Ainsi, la transmission optique relevée en décoloration atteint une valeur maximale de 87 % au 100ème cycle (76 % seulement au 1er cycle) et celle relevée en coloration est de 70 % alors qu'elle était de 66 % lors du premier cycle (la transmission initiale du film est de 57 %).
- A partir du 100ème cycle, la décoloration du film 'NiO' reste pratiquement stable à environ 86 % alors que la coloration du film s'accentue de plus en plus. Ainsi, la transmission optique en décoloration relevée au 1005ème cycle est de 60 % ; le film commence donc à retrouver sa coloration initiale.

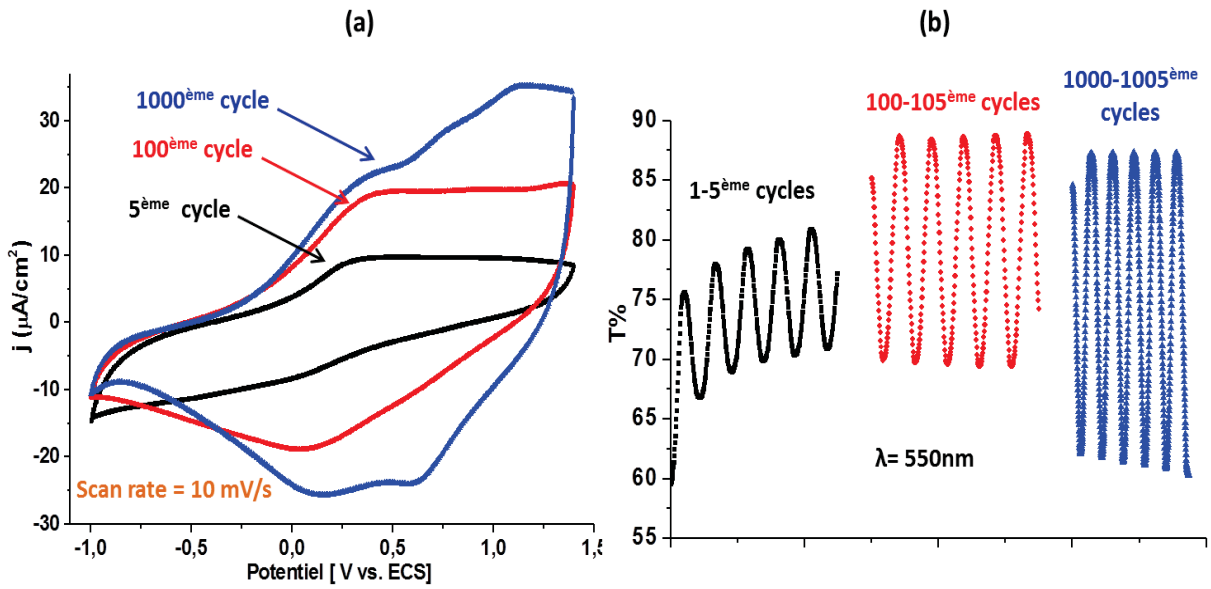


Figure III.4 : (a) 5ème, 100ème et 1000ème voltampérogrammes de la cellule ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] réalisés à 10 mV/s. (b) Evolution de la transmission optique à 550 nm au cours du cyclage.

Par ailleurs, les capacités électrochimiques ont été déterminées tous les 100 cycles entre le 5ème et le 1000ème cycle (figure III.5). La capacité électrochimique augmente au cours du cyclage jusqu'au 1000ème cycle et se stabilise ensuite à 3,5 mC/cm^2. Cette évolution traduit la lente progression en profondeur de l'électrolyte dans le film au cours du cyclage, le

broyage électrochimique [72] rendant ainsi possible, comme nous le verrons ci-dessous, l'insertion électrochimique d'espèces plus volumineuses dans le film au cours de son cyclage prolongé.

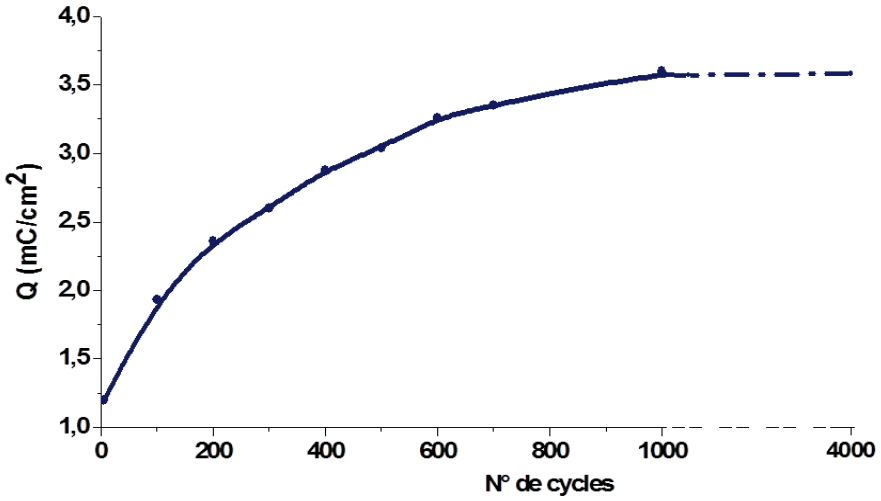


Figure III.5 : Evolution de la capacité électrochimique du film 'NiO' au cours du cyclage dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

Nous avons considéré dans le paragraphe précèdent que le changement de couleur dans le film 'NiO' serait lié uniquement à l'insertion et à la désinsertion des ions lithium ; ceci est en fait valable pour les 100 premiers cycles (au moins), durant lesquels les voltampérogrammes présentent les deux 'signatures', précédemment évoquées, et attribuables à l'insertion et à la désinsertion des ions lithium.

Intéressons-nous maintenant aux deux nouvelles 'signatures' qui apparaissent au 1000ème cycle (figure III.4-a). Elles indiquent clairement que le mécanisme électrochimique d'oxydation et de réduction du film 'NiO' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI évolue au cours du cyclage. On assisterait en fait à l'insertion et à la désinsertion de deux espèces différentes, les cations Li^+ bien sûr, puisque l'on retrouve toujours les mêmes signatures inscrites depuis les premiers cycles, et très probablement les anions $TFSI^-$ car ce sont les seuls anions existants et que <u>seule une insertion électrochimique anionique</u> peut rendre compte de l'augmentation de la coloration du film au-delà du ~1000ème cycle. En effet, le film 'NiO' est dense et pour pouvoir insérer des anions de la taille du $TFSI^-$ il faut que le film soit imprégné en profondeur par l'électrolyte (comme nous l'avons vu dans le chapitre précèdent : la pénétration des anions OH^- au sein du film ne s'effectuait que très progressivement au cours du cyclage).

Afin de confirmer l'insertion des ions $TFSI^-$ dans le film 'NiO' lors du processus d'oxydation, nous avons réalisé un cyclage voltampérométrique (CV) de la même cellule électrochimique ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] en débutant cette fois-ci le cyclage par une oxydation. La figure III.6 présente les trois premiers voltampérogrammes obtenus ainsi que la variation de la transmission optique associée à 550 nm.

L'allure générale des voltampérogrammes ainsi que celle de la variation de la transmission optique présentent des similitudes avec celles observées lors du démarrage du cyclage en réduction. Les capacités électrochimiques relevées au 3ème cycle sont identiques dans les deux cas de figures (≈ 1,1 mC/cm^2). Cependant, et c'est un point important, lors de la première oxydation (figure III.6-a), le film 'NiO' se trouve plus coloré que son état initial, la transmission optique passe en effet de 57 % à 52 % (figure III.6-b) avec une capacité électrochimique de 0,68 mC/cm^2, qui résulterait donc de l'insertion électrochimique des espèces $TFSI^-$. Il semble ainsi être confirmé que lors d'un cyclage prolongé (au-delà de 100 cycles), le film 'NiO', non seulement désinsère des ions lithium, lors de son oxydation électrochimique, mais insère également des ions $TFSI^-$.

Nous allons revenir sur ce point dans la deuxième partie de ce chapitre en étudiant les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel en milieu liquide ionique non lithié (BMITFSI).

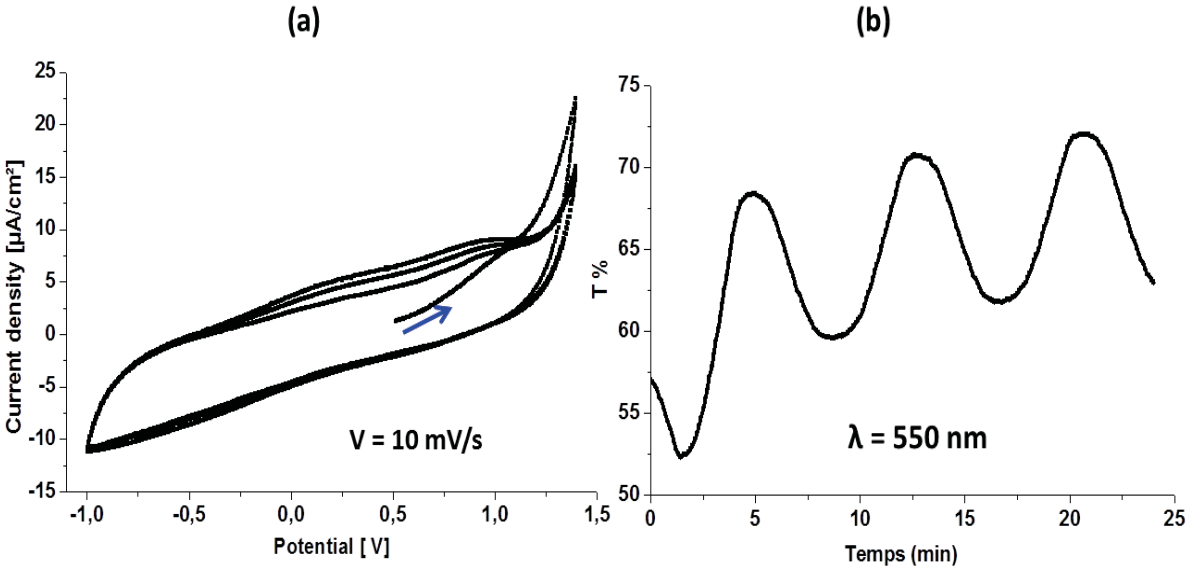


Figure III.6 : (a) Voltampérogrammes des 3 premiers cycles de la cellule ['NiO' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s et un début de cyclage par oxydation. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

II.1.3. Cyclage à différentes vitesses de balayage.

Afin de compléter cette étude électrochimique, nous avons réalisé des cyclages électrochimiques à différentes vitesses de balayage de la cellule électrochimique [‘NiO’ vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt]. Le film ‘NiO’ utilisé pour cette expérience a été auparavant cyclé durant 1000 cycles avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Nous avons ensuite enregistré les voltampérogrammes du film à des vitesses de balayage de 1, 10, 20, 50 et 100 mV/s (figure III.7). Lorsque la vitesse de balayage augmente, les voltampérogrammes montrent un léger décalage du potentiel d’oxydation, correspondant au courant maximal, vers des valeurs plus élevées et un décalage du potentiel de réduction, correspondant au courant minimal, vers des valeurs plus faibles. Le transfert ionique (qui gouverne évidemment le transfert électronique) devient plus lent pour des vitesses de balayage supérieures à 20 mV.s^{-1}.

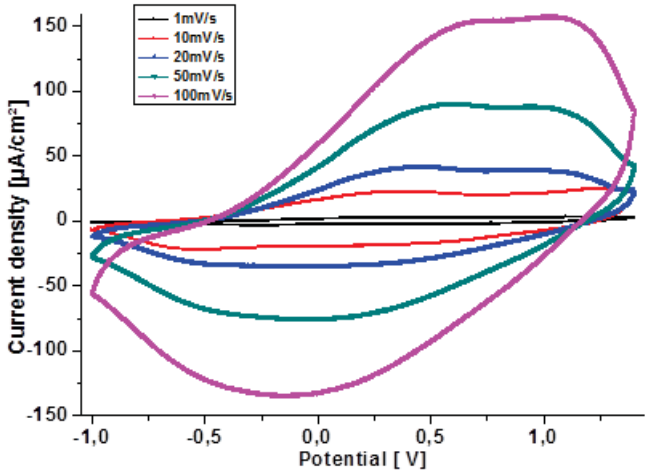


Figure III.7 : Voltampérogrammes du film ‘NiO’ dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI à différentes vitesses de balayage (1, 10, 20, 50 et 100 mV/s).

La figure III.8 représente l’évolution de la transmission optique à 550 nm dans les états coloré et décoloré aux différentes vitesses de balayage (1, 10, 20, 50 et 100 mV/s). Plus la vitesse de balayage est grande, plus le contraste optique est faible, en accord avec une quantité de charge échangée plus faible. Nous remarquerons que la transmission à l’état décoloré varie très peu avec la vitesse de balayage (T = 86 % à 1 mV/s et T = 82 % à 100 mV/s), tandis que la transmission à l’état coloré dépend fortement de la vitesse de balayage (T = 51 % à 1 mV/s et T = 67 % à 100 mV/s). On met ainsi en évidence que la coloration est plus lente que la décoloration. Ce point sera clarifié dans le paragraphe qui suit.

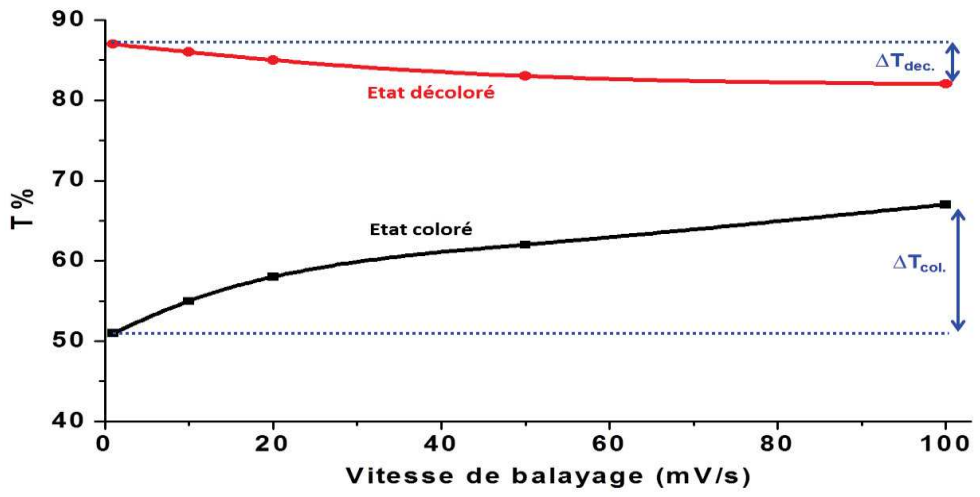


Figure III.8 : Evolution de la transmission optique à 550 nm dans les états coloré et décoloré du film 'NiO' cyclé dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI à différentes vitesses de balayage (1, 10, 20, 50 et 100 mV/s).

II.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique : temps de réponse

Le temps de commutation électrique est déterminé par chronoampérométrie (CA) en appliquant le potentiel d'oxydation (+1,4 V) et le potentiel de réduction (-1 V) pendant 30 secondes successivement. La figure III.9 illustre le comportement du film 'NiO' après 1000 cycles. Les courbes de chronoampérométrie montrent que le film 'NiO' présente un temps de commutation rapide. Les courants cathodique et anodique s'annulent [8] au bout de 9 secondes et 16 secondes respectivement.

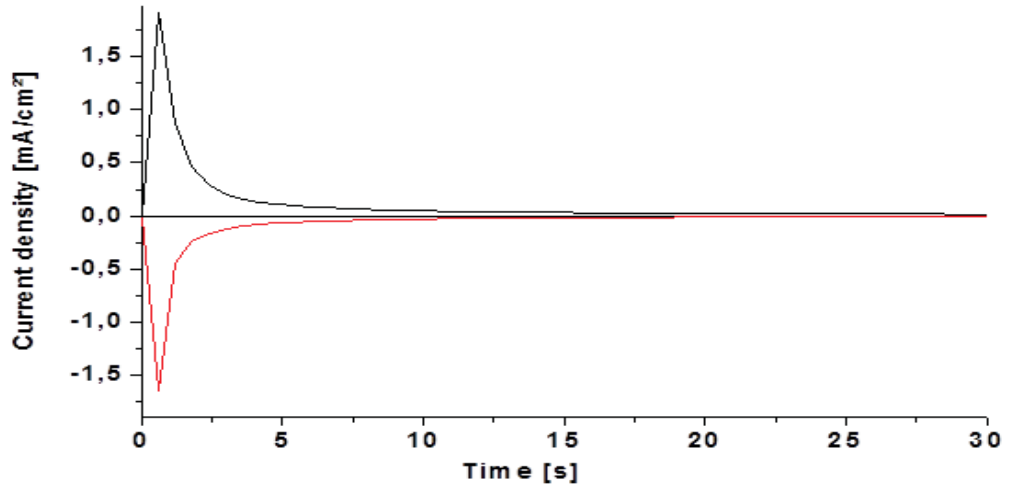


Figure III.9 : Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps (CA) du film 'NiO' dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI en oxydation à +1.4 V (courbe noire) et en réduction à -1 V (courbe rouge), pour le 1000ème cycle.

[8] Moins de ~10 µA de courant résiduel

Le temps de commutation optique peut être déterminé à partir de l'évolution de la variation de la transmission optique entre l'état coloré et l'état décoloré du film 'NiO' au cours des mesures chronoampérométriques. La figure III.10 correspondante montre que le film 'NiO' commute entre l'état décoloré, avec une transmission optique de 85 %, et l'état coloré, avec une transmission optique de 67 %. Le temps relevé pour que le film 'NiO' commute entre 85 % et 69 % (correspondant à 90 % de la coloration totale) est de 14 secondes, alors que ce temps n'est que de 8 secondes lorsque le film commute entre 67 % et 83 % (correspondant à 90 % de la coloration totale). La comparaison de l'allure de la courbe de transmission lorsque le film 'NiO' se colore et lorsqu'il se décolore (figure III.10) permet de voir clairement que la pente de la courbe de transmission en décoloration est plus importante que celle en coloration. Par ailleurs, la pente de la courbe en coloration diminue brutalement dans les 3 secondes qui suivent l'application du potentiel d'oxydation ; elle est moins marquée ensuite. Ce comportement pourrait s'expliquer en faisant intervenir un mécanisme d'oxydation qui se déroulerait en deux étapes ; une première étape rapide liée uniquement à la désinsertion aisée des ions lithium (de petite taille) et une deuxième étape plus lente qui correspondrait à l'insertion moins aisée des ions $TFSI^-$ (plus volumineux).

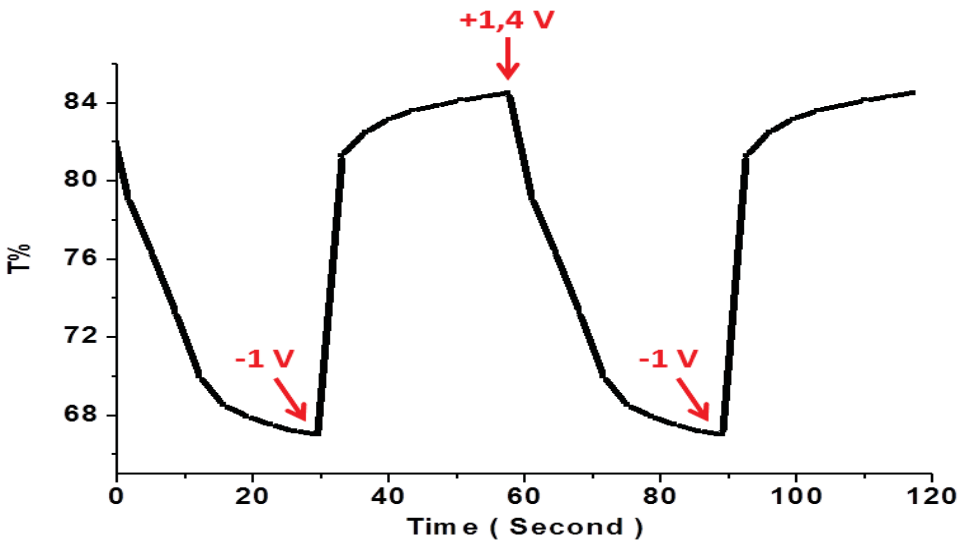


Figure III.10 : Réponse de la transmission optique du film 'NiO' mesuré à 550 nm lors de l'application, après 1000 cycles, des potentiels de coloration (+1,4 V) et de décoloration (-1 V).

La figure III.11 présente la variation de la transmission optique du film 'NiO' en fonction de la longueur d'onde à l'état initial (courbe noire) et à différents stades du cyclage (100ème et 1000ème cycle). Ces mesures optiques ont été réalisées dans les conditions suivantes : pour les états colorés (décolorés) le film a été coloré (décoloré) préalablement en appliquant une tension de coloration (décoloration) de +1,4 V (-1 V) pendant 2 minutes et en maintenant cette tension pendant toute la durée de la mesure. Ces

mesures optiques confirment que le film retrouve pratiquement sa coloration initiale au 1000ème cycle comme constaté plus haut. Par ailleurs, le contraste optique relevé à 550 nm augmente au cours du cyclage, il passe de 1,5 au 100ème cycle à 1,6 au 1000ème cycle. Il est tout à fait envisageable que les espèces $TFSI^-$ qui s'insèreraient lors du 1000ème cycle électrochimique soient responsables de ce léger accroissement du contraste optique.

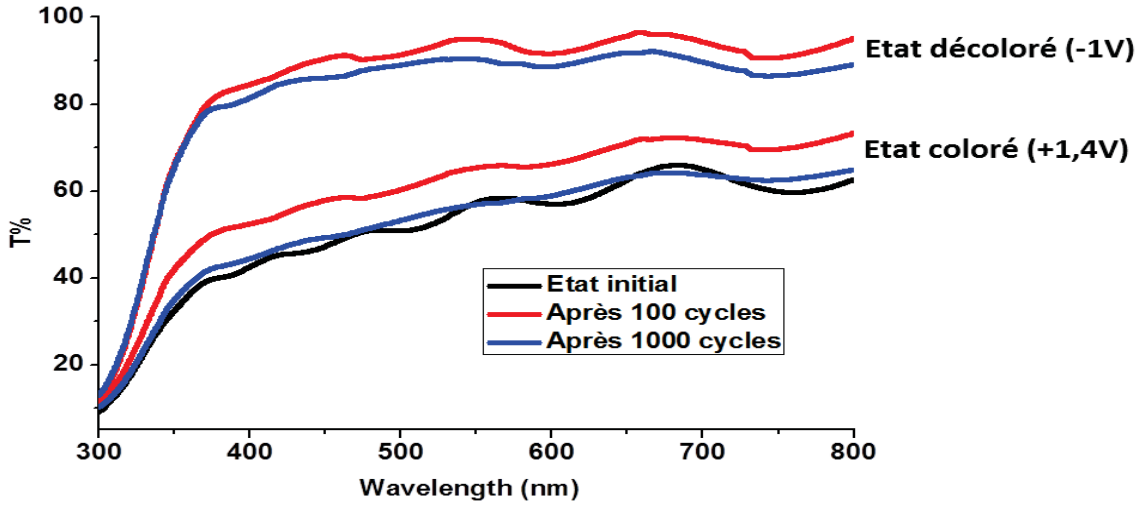


Figure III.11 : Courbes de transmission optique du film 'NiO' cyclé dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI dans les états initial, coloré et décoloré, après 100 cycles (courbes rouge) et 1000 cycles (courbes bleu).

III. Les films d'oxyde mixte de nickel et de lithium élaborés par ablation laser

Le cyclage électrochimique en milieu liquide ionique lithié LiTFSI(0,3M)-BMITFSI a montré, d'une part, une évolution des propriétés électrochromes du film 'NiO' par rapport à celles constatées en milieu alcalin, et d'autre part, une probable participation inattendue des ions $TFSI^-$ aux processus électrochimiques. Dans cette partie, nous allons donc évaluer de la même manière les propriétés électrochimiques et optiques du film 'Li-Ni-O' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

L'étude électrochimique du film 'Li-Ni-O' de 70 nm d'épaisseur a été réalisée par cyclage voltampérométrique (CV) en trois électrodes ['Li-Ni-O' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] entre -1 V et +1,4 V à 10 mV/s, et par chronoampérométrie (CA) en maintenant pendant 30 secondes la tension de décoloration (en réduction) à -1 V et la tension de coloration (en oxydation) à +1,4 V.

III.1. Mesures par cyclage voltampérométrique

III.1.1. Tenue en cyclage

La figure III.12 illustre l'évolution des voltampérogrammes du film 'Li-Ni-O' en fonction du nombre de cycles ainsi que les variations de la transmission optique à 550 nm associées.

En accord avec une quantité d'ions nickel trivalents plus élevée, le potentiel initial, en circuit ouvert, du film 'Li-Ni-O' (572 mV) est supérieur à celui du film 'NiO' (524 mV). La première étape consiste en une réduction électrochimique. Tous les voltampérogrammes (figure III.12-a) présentent deux 'signatures' centrées à ≈ 0,7 V en oxydation et à ≈ 0 V en réduction. Contrairement au film dense 'NiO', le film 'Li-Ni-O', plus poreux, atteint sa capacité maximale (15 mC/cm^2) dès les premiers cycles et reste ensuite stable jusqu'au moins 4000 cycles (figure III.13). La valeur plus élevée de capacité pour le film 'Li-Ni-O' comparée à celle du film 'NiO' (3,5 mC/cm^2) peut être expliquée par le <u>taux plus élevé d'ions nickel trivalents, le caractère plus poreux et le désordre structurale plus marqué</u> du film 'Li-Ni-O'.

En première réduction, la capacité électrochimique de 10 mC/cm^2 est associée à une augmentation de la transmission optique de 34 % (transmission du film 'LiNiO' à l'état initial à 550 nm) à 75 %.

A partir de cette capacité, nous pouvons estimer la masse volumique du film 'Li-Ni-O' en utilisant la relation :

$$\mathrm{NEE} = \frac{\mathrm{Q.M}}{\mathrm{F.m}} = \frac{\mathrm{Q.M}}{\mathrm{F.\rho.S.e}}$$

Avec : M : la masse molaire de l'oxyde 'Li-Ni-O', dont la composition est, rappelons-le, $Li_{0.28}Ni_{0.72}O$ (M = 60,21 g/mol),

NEE : le nombre d'électron échangé (NEE = 0,28 en supposant une réduction complète des ions Ni^{3+}),

Q : la capacité obtenue lors de la première réduction (10 mC/cm^2),

m : la masse du film 'Li-Ni-O' (m = ρ.V = ρ.S.e, où ρ, S, et e sont respectivement la masse volumique, la surface (S = 1 cm^2) et l'épaisseur du film (e = 70 nm),

F : la constante de Faraday

Une masse volumique de 3,2 g/cm^3 a été calculée. Cette valeur, correspondant à 56 % de la densité thèorique (5,679 g/cm^3 [134]) du film 'Li-Ni-O', confirme le caractère poreux du film précédement évoqué.

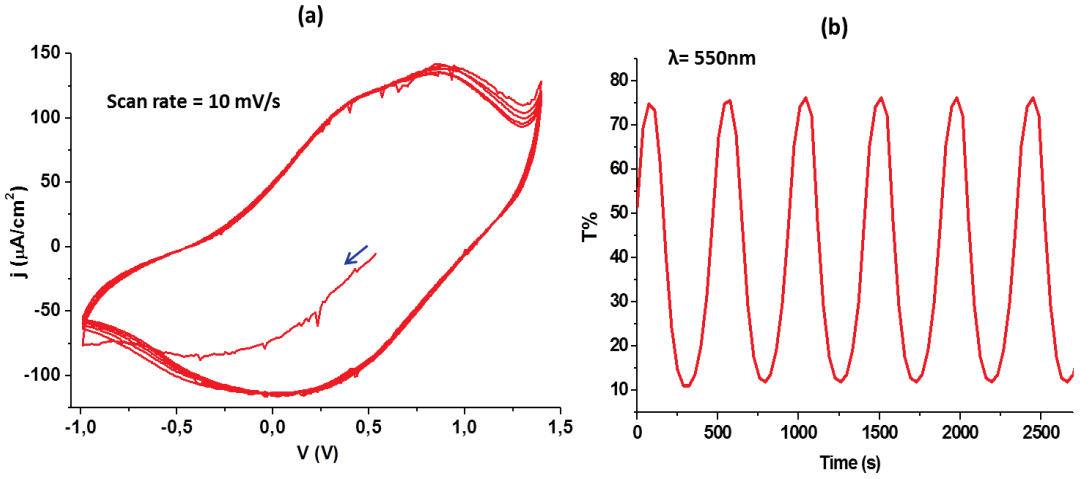


Figure III.12 : (a) Voltampérogrammes des 5 premiers cycles de la cellule ['Li-Ni-O' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s pour un début de cyclage en réduction. (b) Variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

Au cours du cyclage, la transmission du film varie réversiblement entre 75 % à l'état décoloré et 11 % à l'état coloré (marron foncé) (figure III.12-b). Sachant que la capacité électrochimique correspondante est de 15 mC/cm^2, une efficacité optique de 55 cm^2/C a été déduite pour le film 'Li-Ni-O' (elle est de 58 cm^2/C pour le film 'NiO' au 1000ème cycle).

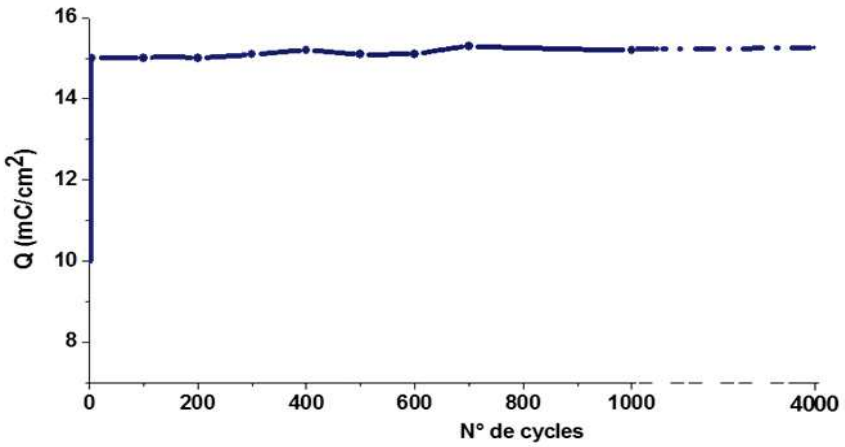


Figure III.13 : Evolution de la capacité électrochimique du film 'Li-Ni-O' au cours du cyclage dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

Lors de l'oxydation qui suit la réduction initiale, le film 'Li-Ni-O' se retrouve plus coloré qu'à son état initial (figure III.12-b). Deux processus électrochimiques peuvent expliquer ce comportement : (i) une quantité plus importante d'ions lithium que celle préalablement insérée est extraite ; (ii) une insertion des ions TFSI$^-$ intervient, facilitée par le caractère poreux du film.

Afin de clarifier ce point, nous avons réalisé un cyclage électrochimique du film 'Li-Ni-O' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI en commençant par une oxydation. La figure III.14 présente les voltampérogrammes obtenus ainsi que la variation de la transmission optique associée à 550 nm. L'allure des voltampérogrammes de la figure III.14-a permet de considérer deux 'signatures', l'une à ≈ +1,3 V en oxydation et l'autre à ≈ +0,6 V en réduction. Ces deux 'signatures' occupent sensiblement les mêmes positions que celles observées lors du cyclage prolongé (1000 cycles) du film 'NiO' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, et que nous avions attribué à l'insertion/désinsertion des ions TFSI$^-$ (figure III.4-a).

Par ailleurs, la densité de courant relative à la signature en oxydation augmente de façon continue au cours d'un cycle donné (figure III.14-a). Ce comportement diffère de celui observé lorsque le cyclage débute par une réduction pour lequel un maximum de courant

était observé en oxydation (figure III.12-a). En outre, le film 'Li-Ni-O' présente une plus faible capacité électrochimique lorsque le cyclage débute par une oxydation : celle-ci décroit au cours du cyclage de 9,7 mC/cm^2 au 1er cycle à 7,1 mC/cm^2 au 5ème cycle. Rappelons qu'une capacité réversible de 15 mC/cm^2 a été mesurée lorsque le cyclage débute par une réduction.

La figure III.14-b montre qu'en démarrant le cyclage par une oxydation, le film se colore, la transmission optique diminuant de 47 % [(9)] à 29 % avec une capacité électrochimique correspondante de 8,2 mC/cm^2. Une perte de coloration du film est ensuite observée au cours du cyclage en accord avec la diminution observée de la capacité.

Nous pouvons alors conclure que les performances électrochimiques et optiques du film 'Li-Ni-O' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI diffèrent par une meilleure réversibilité lorsque le cyclage démarre par une réduction. Cette dernière engendrerait une modification texturale (broyage électrochimique…) favorable aux processus électrochimiques réversibles d'insertion des ions Li^+ et $TFSI^-$.

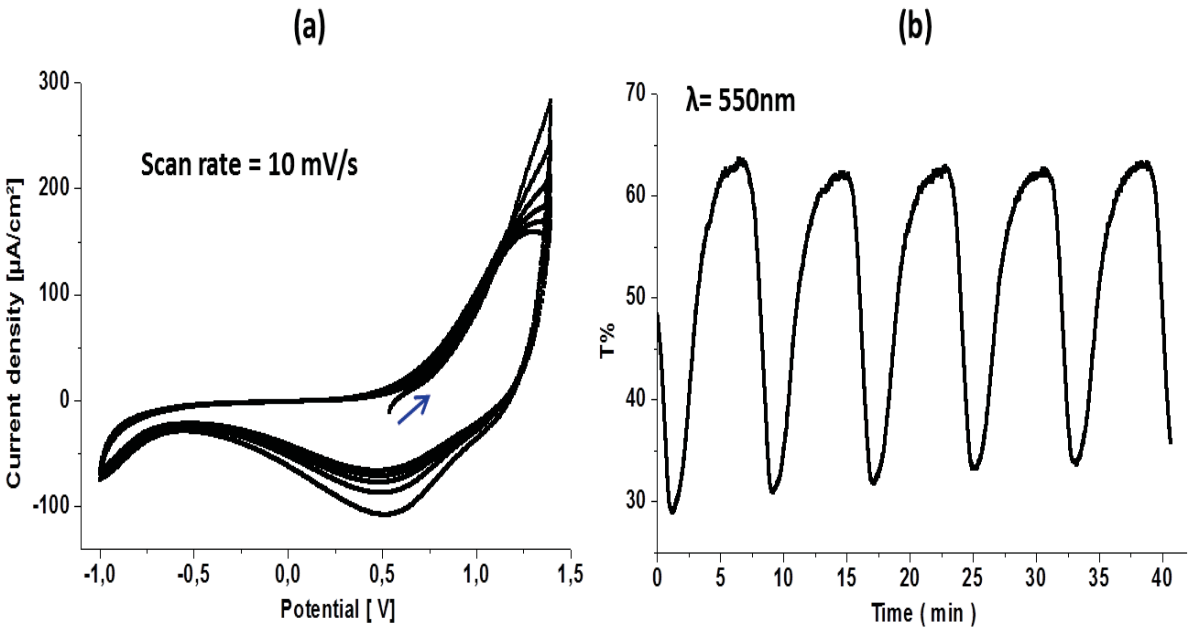


Figure III.14 : (a) Voltampérogrammes des 5 premiers cycles de la cellule ['Li-Ni-O' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s pour un début de cyclage en oxydation. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

[(9)] La transmission optique du film augmente en circuit ouvert, $T_{550nm} \approx 34$ % à l'état brut de dépôt (figure II.7).

A la vue de ces résultats, nous proposons les processus électrochimiques suivants intervenant pour le film 'Li-Ni-O' cyclé en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

- Lorsque le cyclage du film 'Li-Ni-O' débute par une réduction, cette étape s'accompagne d'une insertion d'ions lithium et d'une décoloration du film ; l'oxydation qui suit s'effectue par une désinsertion de ces mêmes ions accompagnée d'une insertion d'ions $TFSI^-$ et éventuellement d'une désinsertion d'ions lithium de structure [10]. Ce processus électrochimique est réversible.
- Lorsque le cyclage débute par une oxydation, cette étape s'accompagne d'une insertion [11] d'ions $TFSI^-$ et éventuellement de la désinsertion d'ions lithium de structure. La réduction suivante correspondra à la désinsertion des ions $TFSI^-$ et l'insertion d'ions lithium. Ce processus électrochimique n'est pas totalement réversible, Il est en fait possible que seule une partie des ions lithium s'insère effectivement dans le film lors de cette réduction ; une autre partie pourrait réagir avec une partie des ions $TFSI^-$ insérés lors de la première oxydation pour former du LiTFSI en tant que phase séparée. Le film ne pourra alors pas recouvrir sa coloration initiale lors de l'oxydation électrochimique suivante, puisque tout le lithium inséré ne pourra pas être désinséré. Ceci pourrait expliquer l'irréversibilité du cyclage lorsque celui-ci débute par une oxydation (figure. III.14).

III.1.2. Cyclage à différentes vitesses de balayage

Comme pour le film 'NiO', nous avons réalisé des cyclages électrochimiques à différentes vitesses de balayage (1, 10, 20, 50 et mV/s) de la cellule électrochimique ['Li-Ni-O' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] en débutant le cyclage par une réduction. Les voltampérogrammes obtenus sont regroupés dans la figure III.15.

Plus la vitesse de balayage est grande, plus les 'signatures' anodique et cathodique se clarifient. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les voltampérogrammes se décalent progressivement vers les bas potentiels. Il semblerait donc que le processus d'oxydation du film soit plus rapide que le processus de réduction ; ce point sera confirmé plus bas.

[10] Il s'agit des ions lithium présents dans le film mince 'Li-Ni-O' brut de dépôt, c'est-à-dire avant cyclage électrochimique.
[11] Les ions $TFIS^-$ se greffent à la surface des grains et se fixent dans les zones amorphes (chapitre II, § I.3.2.2).

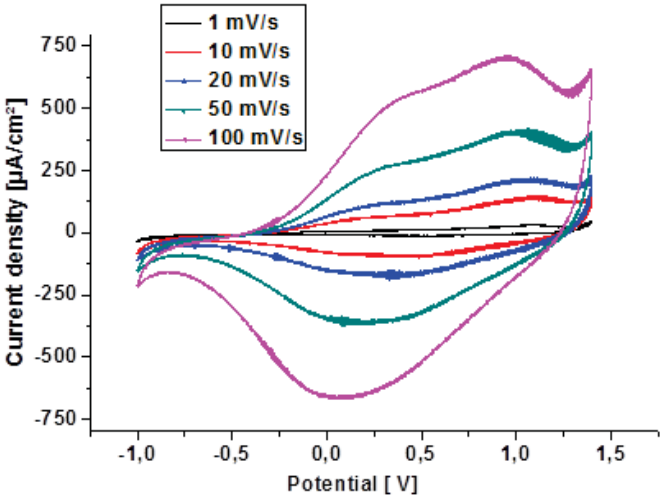


Figure III.15 : Voltampérogrammes du film 'Li-Ni-O' dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI à différentes vitesses de balayage.

Par ailleurs, nous avons enregistré l'évolution de la transmission optique à 550 nm dans les états coloré et décoloré à différentes vitesses de balayage (1, 10, 20, 50 et 100 mV/s). La figure III.16 présente les résultats obtenus. Plus la vitesse de balayage est grande plus le contraste optique est petit, ce qui est évidant, un résultat attendu puisque la quantité de charge insérée réversiblement diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. Nous remarquerons que la transmission à l'état coloré (T = 10 % à 1 mV/s et T = 22 % à 100 mV/s) varie moins vite avec la vitesse de balayage que la transmission à l'état décoloré (T = 79 % à 1 mV/s et T = 57 % à 100 mV/s). Il semblerait alors qu'un processus électrochimique plus lent intervienne lors de la décoloration du film 'Li-Ni-O' que lors de sa coloration. Afin de clarifier ce point, nous comparerons les temps de réponse en coloration et en décoloration dans le paragraphe qui suit.

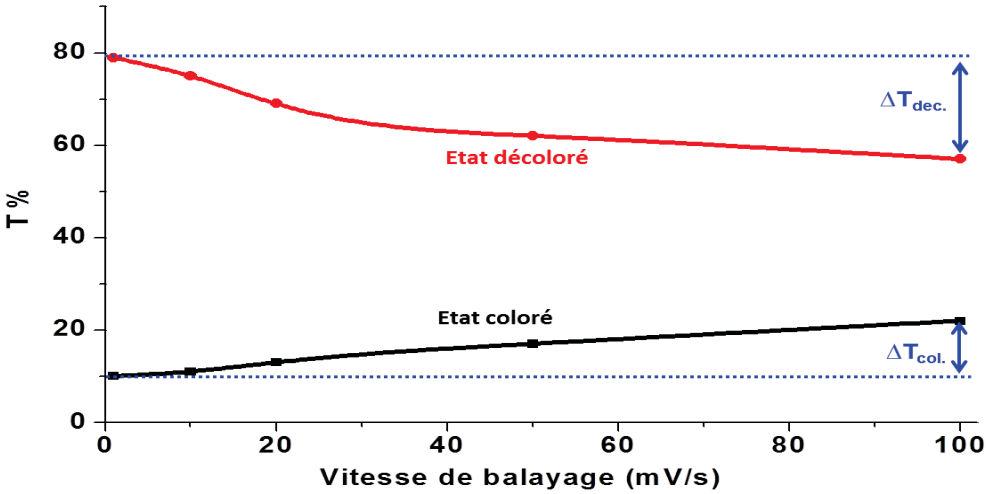


Figure III.16 : Evolution de la transmission optique à 550 nm dans les états coloré et décoloré du film 'Li-Ni-O' cyclé dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI à différentes vitesse de balayage (1, 10, 20, 50 et 100 mV/s).

III.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique

Les mesures par cyclage chronoampérométrique ont été réalisées en appliquant le potentiel d'oxydation (+1,4 V) et le potentiel de réduction (-1 V) pendant 30 secondes successivement. La figure III.17 présente les courbes de variation de l'intensité de courant en fonction de temps du film 'Li-Ni-O' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI. Les courants anodique et cathodique s'annulent [12] au bout de 8 secondes et 15 secondes respectivement.

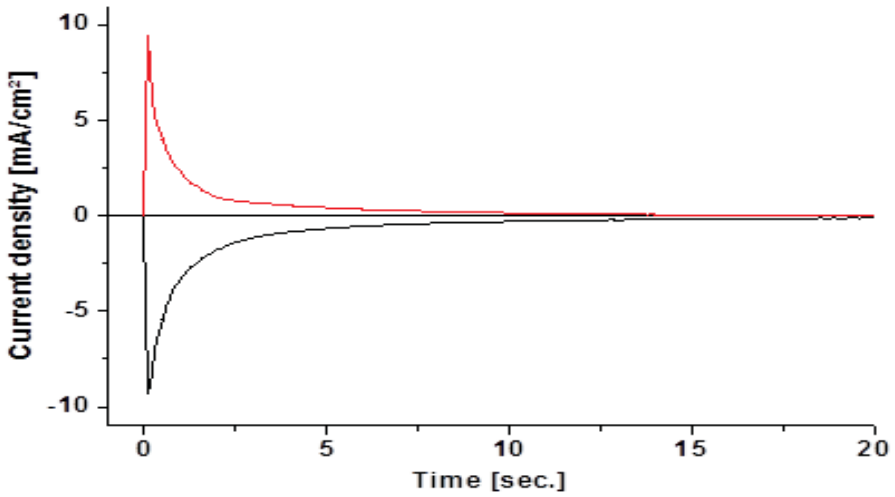


Figure III.17 : Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps (CA) du film 'Li-Ni-O' dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI en oxydation à +1.4 V (courbe rouge) et en réduction à -1 V (courbe noire).

La figure III.18 illustre la variation correspondante de la transmission optique à 550 nm. Le film atteint ~90 % de sa coloration maximale au bout de 6 secondes tandis qu'il lui faut quasiment le double du temps pour atteindre ~90 % de sa décoloration complète. Cette dernière se déroule en deux étapes, une étape très rapide durant laquelle le film 'Li-Ni-O' atteint 65 % de sa décoloration, qui correspond probablement à l'insertion des ions lithium, et une deuxième étape lente durant laquelle le film continue à se décolorer progressivement, correspondant à la désinsertion des ions $TFSI^-$ précédemment insérés.

[12] Moins de ~10 µA de courant résiduel.

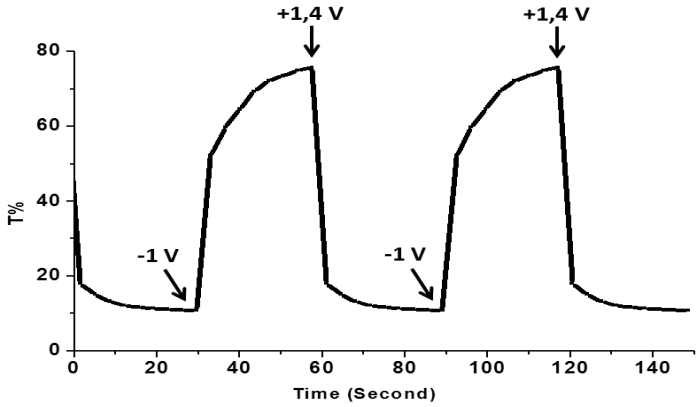


Figure III.18 : Réponse de la transmission optique du film 'Li-Ni-O' mesuré à 550 nm lors de l'application des potentiels de coloration (+1,4 V) et de décoloration (-1 V) au 100ème cycle.

Enfin, les mesures de la variation de la transmission optique en fonction de la longueur d'onde dans le visible ont été réalisées dans les états coloré et décoloré en maintenant le potentiel d'oxydation (+1,4 V) et le potentiel de réduction (-1 V) durant la mesure. La figure III.19 présente les courbes de transmission obtenues. La transmission du film à l'état coloré est quasiment stable sur toute la gamme de longueur d'onde du visible (ce qui était un des objectifs principaux du projet INNOSHADE) ; elle reste inférieure à 18 %. La transmission à l'état décoloré est, quant à elle, supérieure à ≈ 75 %.

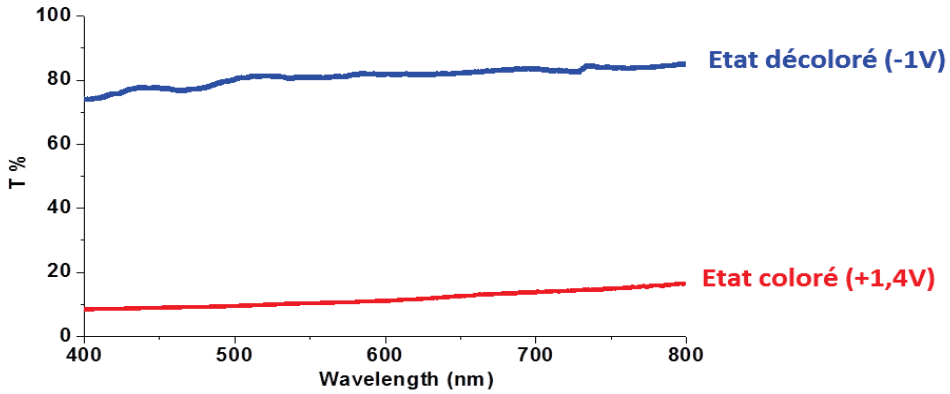


Figure III.19 : Courbes de transmission optique du film 'Li-Ni-O' cyclé dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI à l'état coloré (courbe rouge) et à l'état décoloré (courbe bleue).

IV. Les films d'oxyde de nickel modifié élaborés par voie chimique

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques et optiques des films minces d'oxyde de nickel modifié élaborés par voie chimique seront abordées. Nous avons adopté la même démarche expérimentale que celle utilisée pour la caractérisation des films minces à base d'oxyde de nickel modifié élaborés par voie physique.

IV.1. Mesures par cyclage voltampérométrique

Le film 'NiO-SG' de 260 nm d'épaisseur (chapitre 2) a été cyclé dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI entre -1 V et +1,4 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Le potentiel initial du film, de 464 mV, est inférieur à celui des films 'NiO' et 'Li-Ni-O' (respectivement 524 et 572 mV), impliquant un taux d'ions nickel trivalents dans 'NiO-SG' plus faible.

Les figures III.20-a et b représentent respectivement les voltampérogrammes et la variation de la transmission optique correspondante à 550 nm obtenus lorsque le cyclage débute en réduction. L'allure générale des voltampérogrammes de la figure III.20-a ressemble à celle des voltampérogrammes du film 'Li-Ni-O' (figure III.12-a) ; on distingue deux 'signatures' centrées respectivement à ≈ +0,6 V en oxydation et à ≈ +0,2 V en réduction. Comme le film poreux 'Li-Ni-O', le film 'NiO-SG' atteint sa capacité maximale dès les premiers cycles ; elle est de 8,3 mC/cm^2 et reste stable sur les 2000 cycles durant lesquels le film a été cyclé (figure III.21). La variation de la transmission optique (figure III.20-b) indique que le film présente un changement de couleur réversible entre 36 % à l'état coloré et 86 % à l'état décoloré.

Lors de la réduction initiale du film, la capacité électrochimique de 4,5 mC/cm^2 est associée à une augmentation de la transmission optique de 63 % à 86 %. Lors de l'oxydation suivante, la capacité électrochimique est quasiment doublée et est associée à une forte diminution de la transmission optique de 86 % à 36 %. Etant donné que le film 'NiO-SG' brut de dépôt ne contient pas de lithium dans sa structure, la transmission à l'état coloré ne devrait pas être inférieure à 63 % (transmission du film brut de dépôt) dans le cas où seule l'insertion réversible des ions lithium interviendrait. Or, une coloration plus forte (T ≈ 36 %) en oxydation est observée. Nous pouvons alors conclure que la porosité du film permet une insertion réversible des ions $TFSI^-$, et ce dès la première oxydation.

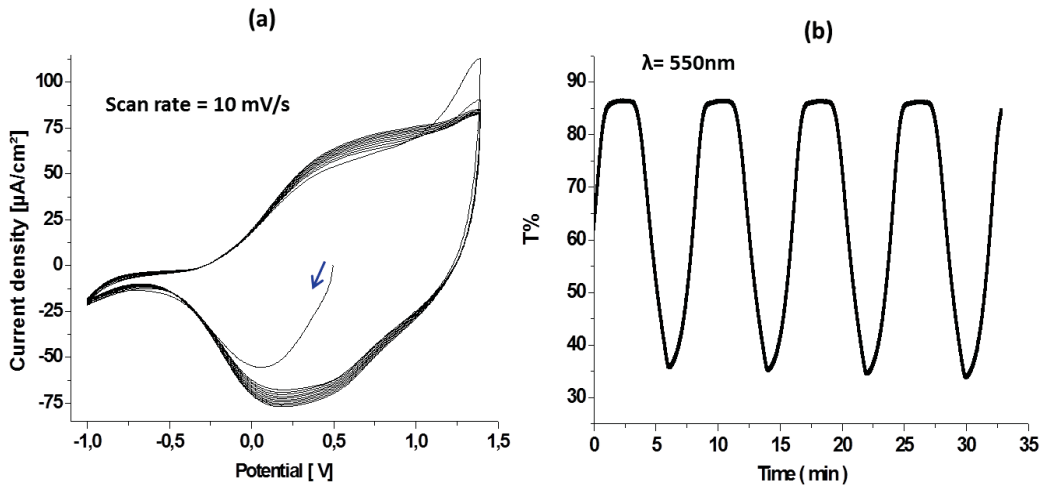


Figure III.20 : (a) Voltampérogrammes des premiers cycles de la cellule ['NiO-SG' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s. Le cyclage débute par une réduction. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

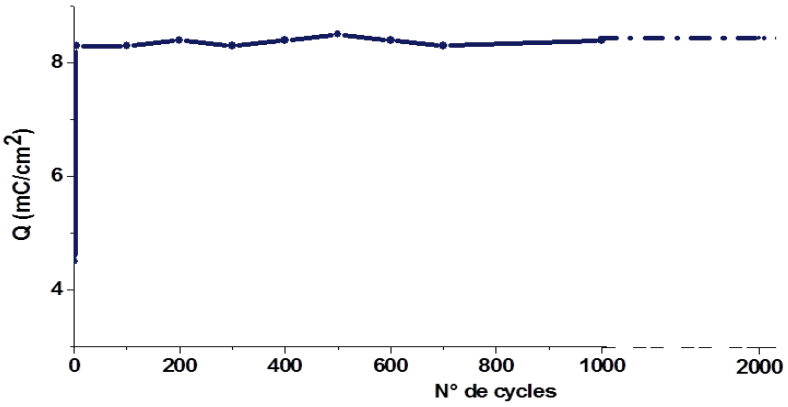


Figure III.21 : Evolution de la capacité électrochimique du film 'NiO-SG' au cours du cyclage dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

Par ailleurs, la figure III.22 présente les voltampérogrammes obtenus pour un début de cyclage en oxydation ainsi que la variation de la transmission optique associée à 550 nm. En première oxydation, le film se colore avec une diminution de la transmission optique de 63 % à 37 % pour une capacité électrochimique de 3,2 mC/cm^2. Au cours du cyclage, l'allure des voltampérogrammes s'affine et présente des similitudes avec celle observée dans le cas où le cyclage débute par une réduction (figure III.20-a). La capacité électrochimique du 3ème cycle est de 7,1 mC/cm^2. Par contre, la comparaison de l'évolution de la transmission optique (figures III.20-b et III.22-b) tend à indiquer une cinétique plus lente lors d'un cyclage débutant par une oxydation (absence de pallier de transmission en fin de décoloration). Un contraste optique de 2,6 est obtenu au premier cycle, il diminue au cours du cyclage, il est égal à 2 au 5ème cycle (figure III.22-b).

Comme précédemment, les propriétés électrochimiques et optiques sont meilleures en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI lorsque le cyclage démarre avec une réduction (figure III.22 comparée à la figure III.20). Ainsi, le mécanisme proposé pour le film 'Li-Ni-O' peut expliquer ici cette différence de comportement (§ III.1.1.1).

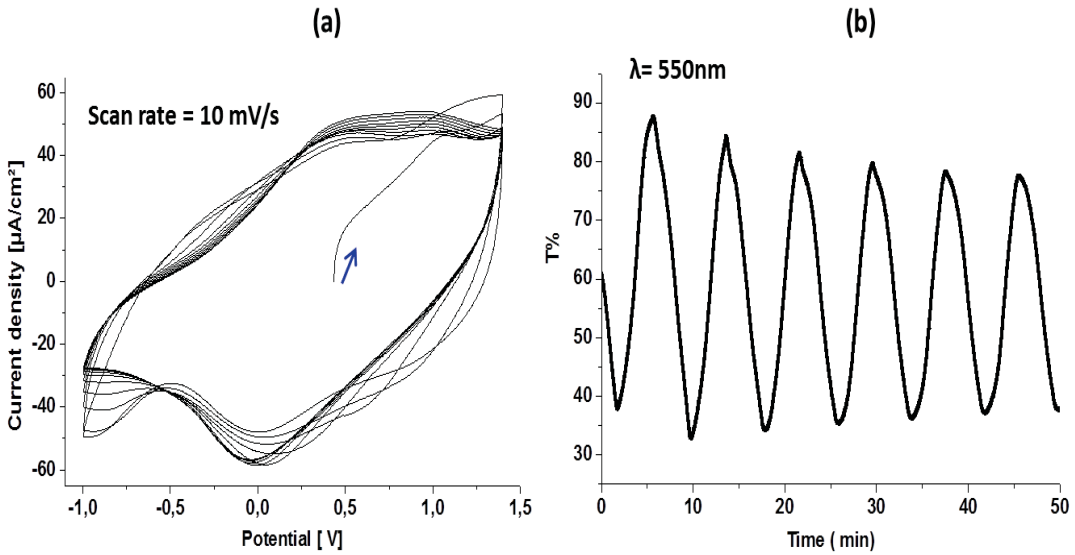


Figure III.22 : (a) Voltampérogrammes des premiers cycles de la cellule ['NiO-SG' vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s et un début de cyclage par oxydation. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

IV.2. Mesures par cyclage chronoampérométrique

En vue d'évaluer le temps de commutation électrique en oxydation et en réduction, des cyclages chronoampérométriques ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les films élaborés par ablation laser (§ III.1.2).

La figure III.23 illustre la variation de l'intensité du courant en fonction du temps. Des temps de réponse ($i_{résiduel}$ < 10 µA) de 10 secondes en réduction et de 15 secondes en oxydation sont observés. Par ailleurs, l'intensité des pics de courant plus élevée en réduction (-5,8 mA/cm^2 en réduction et 3 mA/cm^2 en oxydation) confirme un mécanisme globalement plus rapide en réduction.

La variation de la transmission optique à 550 nm (figure III.24) illustre la décoloration rapide du film 'NiO-SG' (99 % de la décoloration est obtenu dans les 10 secondes). Celle-ci se fait majoritairement en une seule étape. Par contre, la coloration a lieu en 2 étapes : (i) une première étape rapide, qui ferait intervenir principalement la désinsertion des ions lithium,

durant laquelle la transmission du film varie de 86 % à 44 % en moins de 10 secondes (ce qui représente 80 % de la coloration totale), (ii) une deuxième étape plus lente, qui ferait intervenir l'insertion des ions $TFSI^-$, durant laquelle la pente de la courbe de transmission change, les 20 % restant de la coloration totale du film ne sont atteints qu'au bout de 20 secondes.

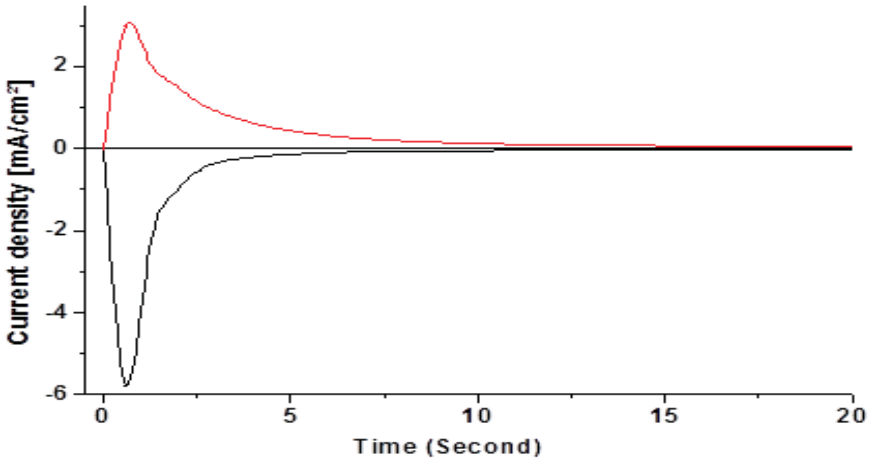


Figure III.23 : Evolution de l'intensité de courant en fonction du temps (CA) du film 'NiO-SG' dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI en oxydation à +1,4 V (courbe rouge) et en réduction à -1 V (courbe noire).

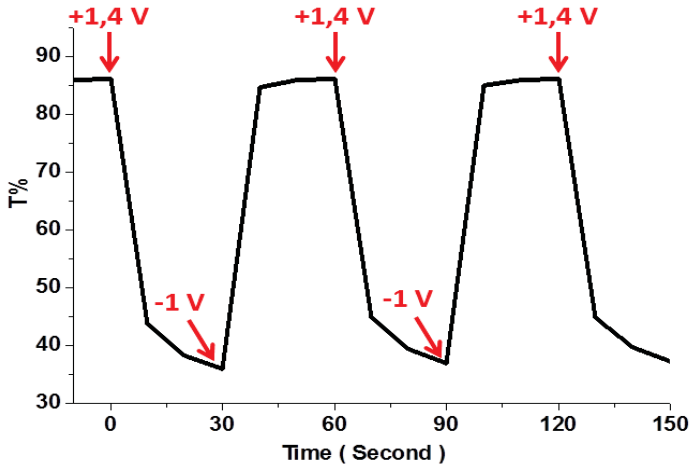


Figure III.24 : Réponse de la transmission optique du film 'NiO-SG' mesuré à 550 nm lors de l'application des potentiels de coloration (+1,4 V) et de décoloration (-1 V).

V. Etude des dispositifs électrochromes

Nous avons réalisé des dispositifs électrochromes complets mettant en jeu deux types de contre-électrodes développées au cours de ce travail, à savoir les films minces d'oxyde mixte de nickel et de lithium, 'Li-Ni-O', élaborés par ablation laser et les films d'oxyde de nickel modifié élaborés par voie chimique, 'NiO-SG'. Ces deux électrodes seront intégrées, séparément, dans un dispositif électrochrome ayant, soit le WO_3 soit le PEDOT comme électrode de travail.

V.1. Réalisation des dispositifs électrochromes

La structure laminée des systèmes complets est illustrée sur la figure III.25. Avant de décrire la procédure d'assemblage et la caractérisation des dispositifs électrochromes, il est important d'étudier séparément les comportements électrochimique et optique des électrodes de travail en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

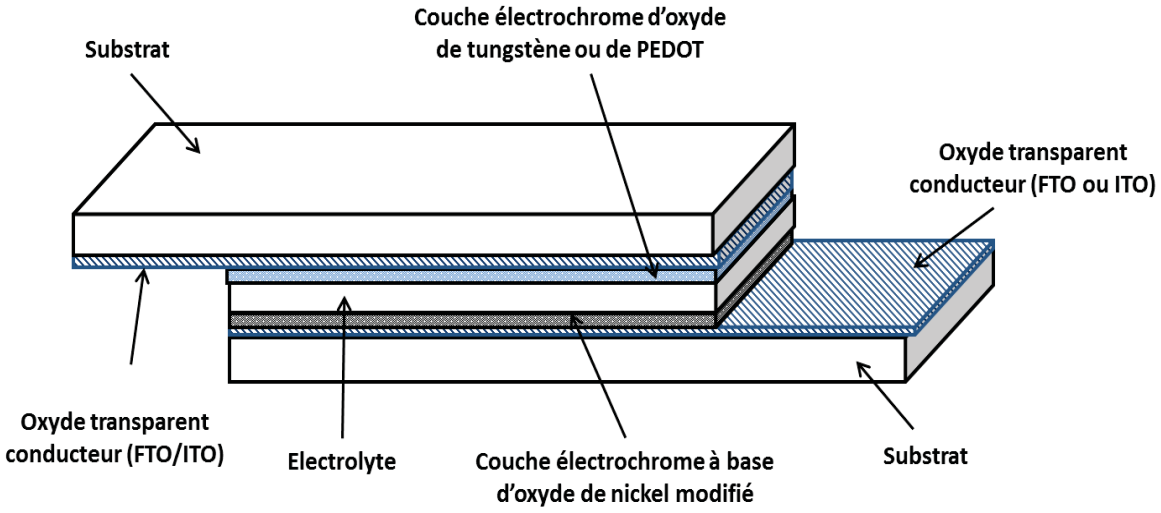


Figure III.25 : Structure d'un dispositif électrochrome

V.1.1. Propriétés électrochromes des électrodes de travail

V.1.1.1. Film d'oxyde de tungstène

Le film mince de WO_3 (e = 260 nm) a été déposé sur substrat ITO/PET par pulvérisation magnétron par la compagnie HEF.

Les cyclages électrochimiques du film WO_3 ont été réalisés dans une cellule à 3 électrodes [WO_3 vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] entre -1 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les figures III.26-a et b représentent respectivement les voltampérogrammes obtenus et la variation de la transmission optique à 550 nm associée. Les voltampérogrammes sont réversibles, ils présentent une diminution continue du courant lors de la réduction et un large et intense pic d'oxydation centré autour de -0,3 V avec un courant qui s'annule pratiquement autour de +0,6 V. Ce type de voltampérogramme est caractéristique du comportement de films minces de WO_3 en milieu lithié [41,42]. La capacité électrochimique correspondante est de 23 mC/cm^2.

Lors des processus de réduction/oxydation successifs, le film se colore (en bleu)/décolore réversiblement avec des transmissions optiques variant entre 8 % et 84 % (figure III.26-b). Le contraste optique et l'efficacité optique du film à 550 nm sont respectivement de 10,5 et de 44 cm^2/C.

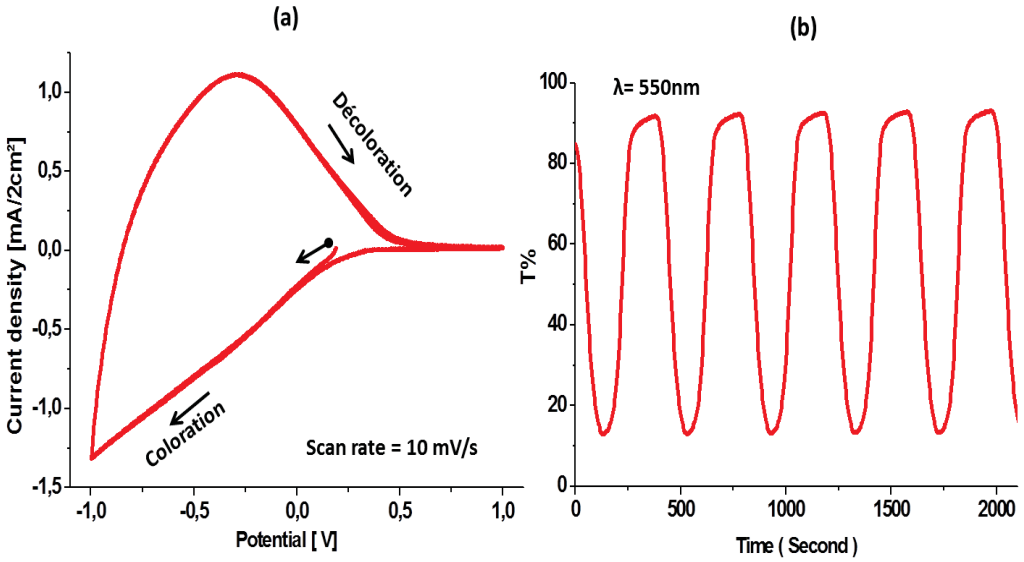


Figure III.26 : (a) Voltampérogrammes de la cellule [WO_3 vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] à 10 mV/s. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée.

Par ailleurs, afin d'évaluer les temps de réponse en coloration et en décoloration, nous avons enregistré la variation de la transmission optique à 550 nm du film lors de son cyclage chronoampérométrique (figure III.27). Ce dernier a été réalisé en appliquant alternativement pendant 30 secondes les potentiels de coloration (-1 V) et de décoloration (+1 V). Le film WO_3 met environ 16 secondes pour se colorer complétement et 10 secondes pour retrouver son état décoloré initial (figure III.27).

Ces résultats montrent que le film mince de WO_3, présente une bonne réversibilité électrochimique et optique avec des temps de coloration et de décoloration proches de ceux présentés par les films 'Li-Ni-O' et 'NiO-SG'.

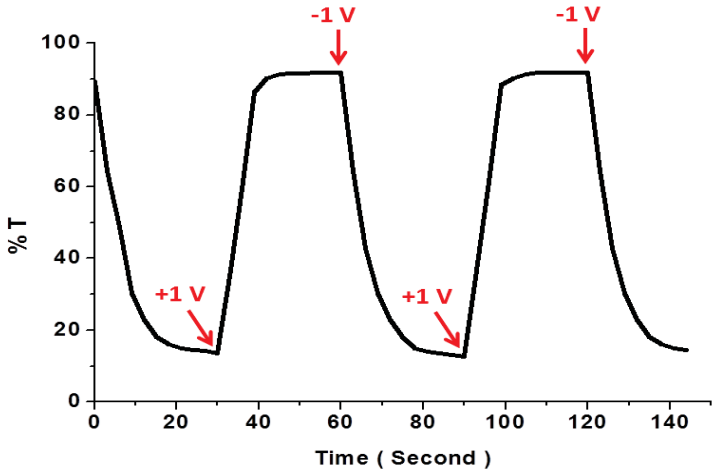


Figure III.27 : Réponse de la transmission optique mesurée à 550 nm, du film WO_3 en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, lors de l'application des potentiels de coloration (-1 V) et de décoloration (+1 V).

V.1.1.2. Film électrochrome de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

Le film PEDOT nous a été fourni par le Franhofer ICS dans le cadre du projet Innoshade. Il a été déposé sur substrat ITO/PET par la technique de dépôt 'roll to roll', son épaisseur est de 240 nm.

Les cyclages électrochimiques du film PEDOT dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI ont été réalisés dans les mêmes conditions que le film WO_3. Le film PEDOT brut de dépôt présente une légère coloration bleue. Nous avons alors débuté le cyclage par une oxydation afin de décolorer le film au maximum. La figure III.28 présente les voltampérogrammes des 5 premiers cycles caractéristiques d'un comportement pseudo-capacitif. La capacité électrochimique relevée au 5ème cycle est de 5,7 mC/cm^2.

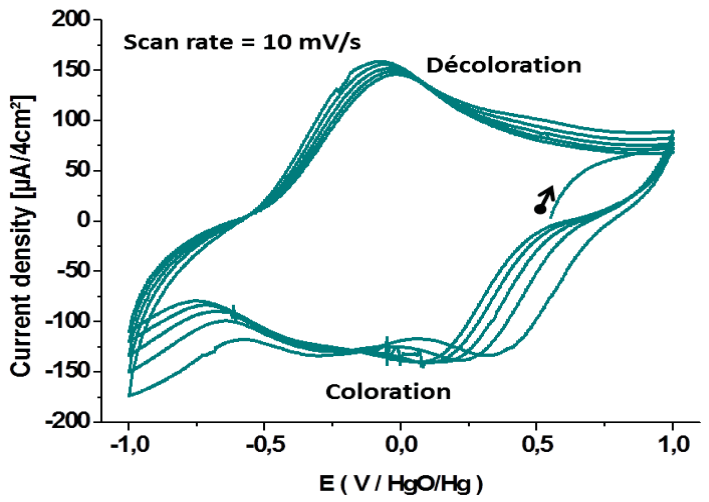


Figure III.28 : Voltampérogrammes des 5 premiers cycles de la cellule [PEDOT vs. ECS / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI / Pt] entre les bornes de potentiel -1 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

La variation de la transmission optique à 550 nm du film a été associée à un cyclage chronoampérométrique en appliquant pendant 15 secondes les potentiels de coloration (-1 V) et de décoloration (+1 V) (figure III.29). Le film PEDOT se colore en bleu prononcé et se décolore [13] réversiblement en moins de 3 secondes avec une transmission optique allant de 15 % à 71 %, ce qui représente un contraste optique de 4,7 et une efficacité optique de 118 cm^2/C.

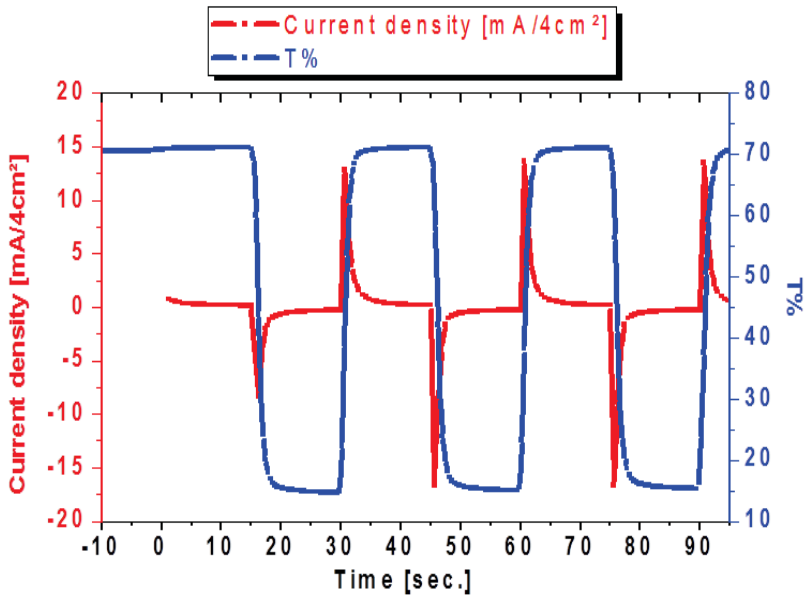


Figure III.29 : Réponses de la transmission optique à 550 nm (courbe bleu) et de la densité de courant (courbe rouge) lors de l'application des potentiels de coloration (-1 V) et de décoloration (+1 V).

[13] Devient bleu-pâle en fait

Ces résultats montrent que le film PEDOT présente un temps de commutation plus court et une meilleure efficacité optique que le film WO_3. Toutefois, contrairement au film WO_3, le film PEDOT présente toujours une légère coloration bleue dans son état oxydé.

V.1.2. Assemblage des dispositifs électrochromes

La figure III.30 illustre le protocole expérimental pour l'assemblage des dispositifs électrochromes.

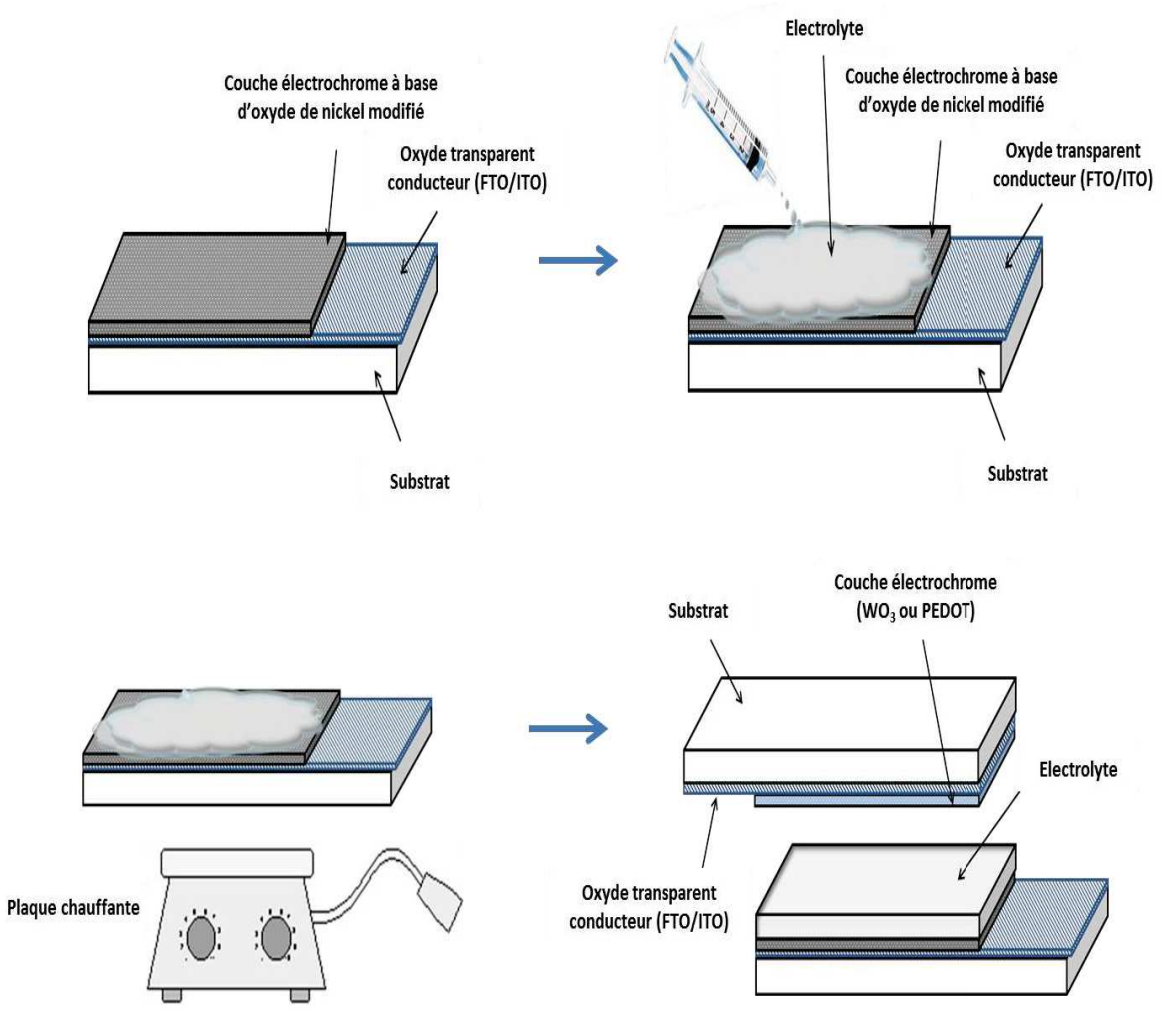


Figure III.30 : Etapes de l'assemblage d'un dispositif électrochrome

Les dispositifs électrochromes sont montés à l'état décoloré. Pour cela, les électrodes subissent préalablement et séparément un cyclage électrochimique de quelques cycles et sont récupérées à l'état décoloré.

L'électrolyte LiTFSI(0,3M)-BMITFSI a été plastifié avec un polymère, le Polyméthylméthacrylate (PMMA). Ce dernier (40 % en masse) va permettre le collage des deux électrodes électrochromes en vis-à-vis, une fois que le solvant commun (butanone) du LiTFSI(0,3M)-BMITFSI et du PMMA est évaporé [21,22]. A cette fin, l'électrolyte est tout d'abord appliqué sur la contre électrode électrochrome décolorée à base d'oxyde de nickel modifié ; l'ensemble est ensuite disposé sur une plaque chauffante à 70°C pendant 1 minute (temps nécessaire au départ complet de la butanone) ; l'électrode de travail (également décolorée) est ensuite placée sur l'électrolyte gélifié. Ce dernier durcit en quelques heures sous atmosphère et température ambiante, et le dispositif électrochrome complet 'tout-solide' est alors prêt.

V.2. Caractérisation des dispositifs électrochromes

V.2.1. Dispositifs à base de films minces 'Li-Ni-O'

Deux types de dispositifs ont été réalisés en utilisant comme électrode de travail soit un film mince d'oxyde de tungstène, soit un film de PEDOT.

V.2.1.1. Le dispositif : WO3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'

Le dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] a été cyclé entre -2 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. Les figures III.31-a et b montrent respectivement le voltampérogramme réversible typique ainsi que la variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage.

L'allure du voltampérogramme est proche de celle observée pour WO_3 (figure III.26). La quantité de charges échangées dans ce dispositif est de 3,6 mC/cm^2.

La figure III.31-b montre la variation de la transmission optique à 550 nm du dispositif au cours de son cyclage voltampérométrique. Le dispositif commute entre l'état coloré et l'état décoloré avec une transmission optique allant réversiblement de 23 % à 73 %, soit un contraste optique de 3,2. L'efficacité optique correspondante est de 140 cm^2/C.

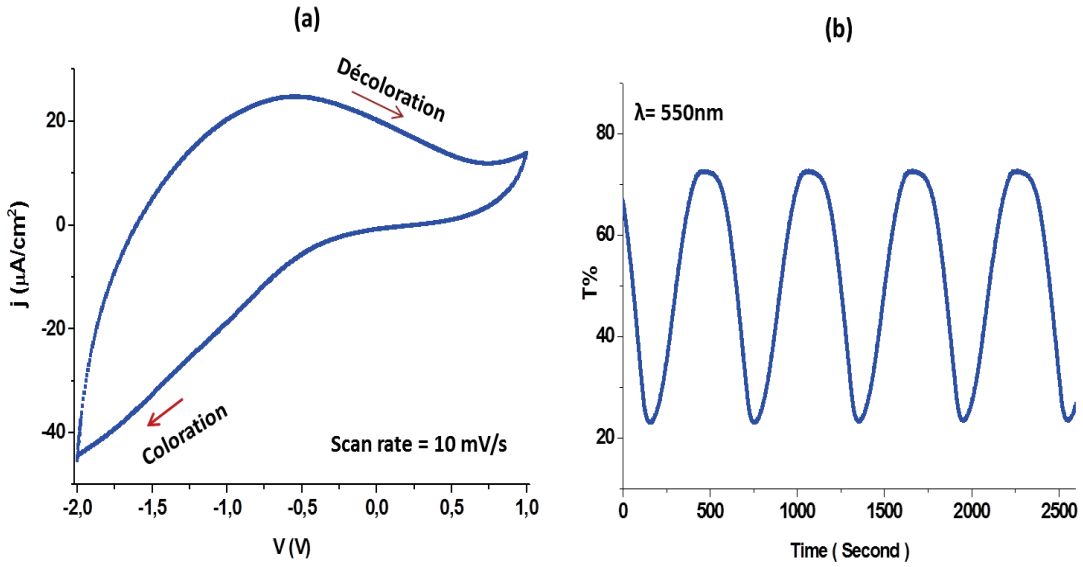


Figure III.31 : (a) Voltampérogramme typique du dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] entre -2 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage voltampérométrique.

La variation de la transmission optique, en fonction de la longueur d'onde visible, du dispositif dans les états coloré, décoloré et à l'assemblage est illustrée sur la figure III.32. La transmission optique du système est quasiment stable dans le domaine du visible. Le système adopte une coloration grise, résultant de l'association du bleu du film de WO_3 réduit et du marron du film 'Li-Ni-O' oxydé. Nous avons calculé les paramètres de chromaticité à partir du spectre de transmission à l'état coloré ; leur projection sur le cercle chromatique se situe bien dans la zone grise (figure III.33). Le système [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] offre ainsi une coloration 'neutre'.

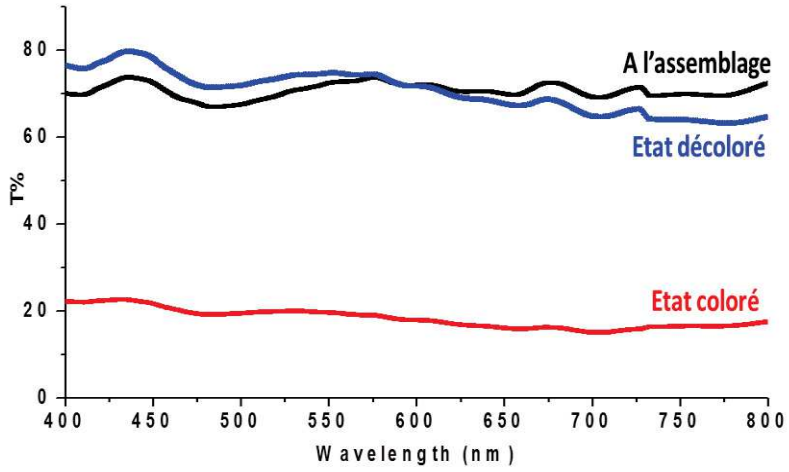


Figure III.32 : Courbes de transmission optique du dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] dans les états coloré, décoloré et à l'assemblage.

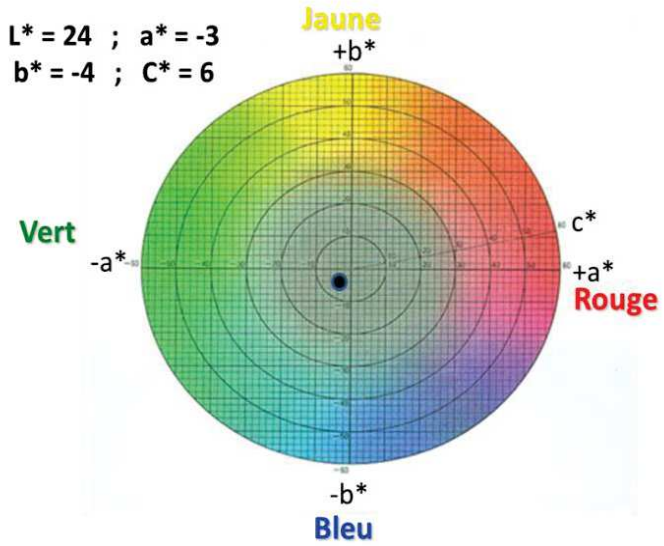


Figure III.33 : Les paramètres de chromaticité du dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] et leur projection sur le cercle chromatique.

V.2.1.2. Le dispositif : PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'

Le dispositif [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI-40%PMMA / 'Li-Ni-O'] a été cyclé entre -1,5 V et +0,5 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. La figure III.34 présente le voltampérogramme type obtenu. La capacité électrochimique déduite est de 3,2 mC/cm^2.

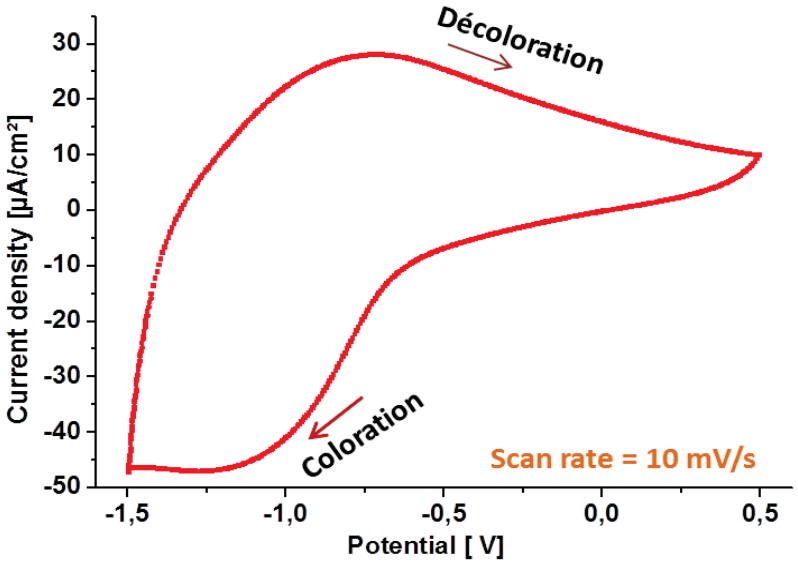


Figure III.34 : Voltampérogramme cyclique du dispositif [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'LiNiO'] entre les bornes de cyclage -1,5 V et +0,5 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Le temps de réponse du dispositif [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'] a été évalué en mesurant la variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage chronoampérométrique (figure III.35) ; ce dernier a été effectué en appliquant alternativement les potentiels de coloration (-1,5 V) et de décoloration (+0,5 V) pendant 30 secondes.

Le système [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'Li-Ni-O'] commute réversiblement en ≈12 secondes entre les états coloré et décoloré avec une transmission optique de 11 % et de 65 % respectivement.

La variation de la transmission optique du dispositif [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'Li-Ni-O'] à l'état coloré et décoloré, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible, est illustrée sur la figure III.36. Les courbes de transmission ont été réalisées en maintenant les potentiels de coloration ou de décoloration pendant toute la durée de la mesure. La courbe de transmission à l'état coloré est relativement stable, notamment au-delà de 500 nm.

Dans son état coloré, le système [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'Li-Ni-O'] adopte une coloration grise/bleutée, résultant de la complémentarité de la coloration bleue prononcée du PEDOT avec celle marron du film 'Li-Ni-O'. Il est à noter que la transmission optique à l'état dit-décoloré est faible comparée à celle observée dans le cas du système [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O']. Cette différence de comportement optique est due au fait que le PEDOT ne se décolore pas totalement, comme nous l'avons souligné plus haut. Toutefois, ce système présente, à 550 nm, un contraste optique d'environ 6 et une efficacité optique de 243 cm^2/C.

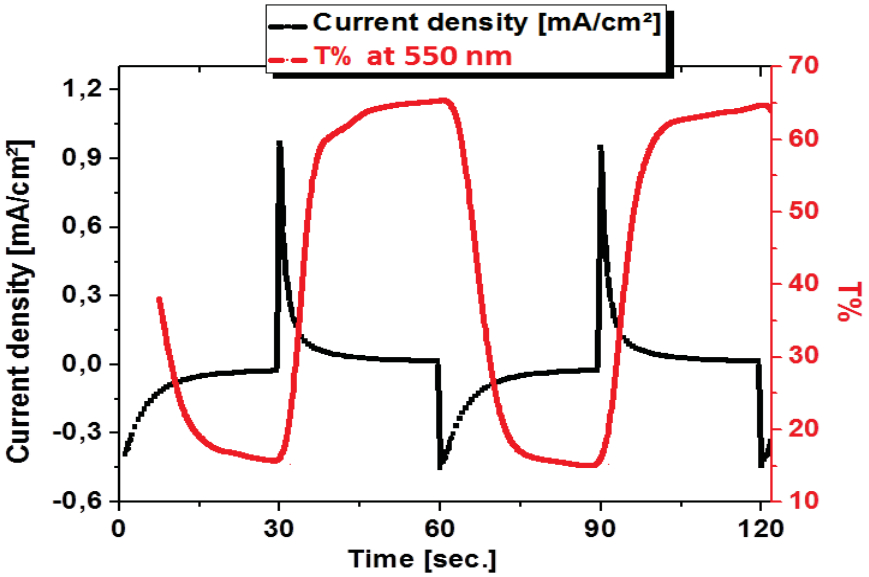


Figure III.35 : Réponses de la transmission optique mesuré à 550 nm (courbe rouge) et de la densité de courant (courbe noire) lors de l'application des potentiels de coloration (-1,5 V) et de décoloration (+0,5 V) au dispositif [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'Li-Ni-O'].

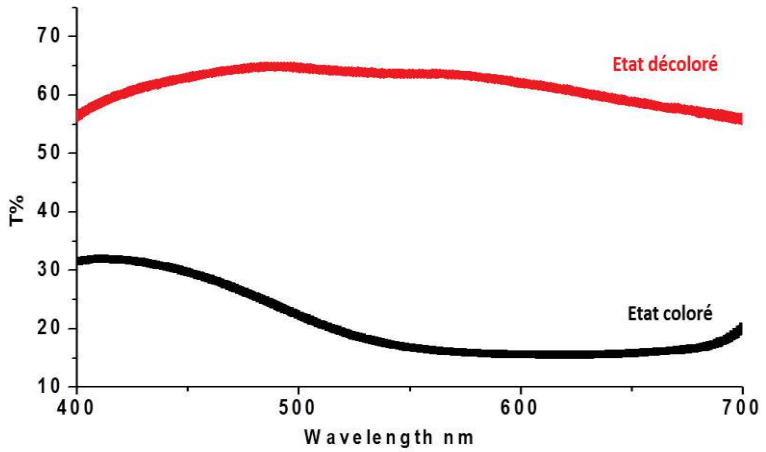


Figure III.36 : Courbes de transmission optique du système électrochrome [PEDOT / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'Li-Ni-O'] dans les états coloré et décoloré.

V.2.2. Dispositifs à base de 'NiO-SG'

Ce dispositif est constitué de l'empilement suivant : [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'NiO-SG']. Le cyclage voltampérométrique a été réalisé avec une vitesse de balayage de 10 mV/s entre les bornes de potentiels -2 V et +1,5 V. La figure III.37 montre le voltampérogramme type obtenu ainsi que la variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage en continu.

La forme du voltampérogramme (figure III.37-a) ressemble à celle obtenue lors du cyclage du film mince WO_3 en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI. La capacité électrochimique déduite est de 8,2 mC/cm^2, elle est quasiment identique à celle observée plus haut pour le film 'NiO-SG' en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI (8,3 mC/cm^2). Ce système fonctionne donc avec le maximum de quantité de charge qu'il peut échanger réversiblement. (Rappelons que le film mince de WO_3 avait une capacité plus élevée de 23 mC/cm^2).

La figure III.37-b montre que le système commute entre les états coloré et décoloré avec une transmission optique variant entre 8 % et 82 %. Il s'ensuit un contraste optique élevé de 10,25 et une efficacité optique de 123 cm^2/C.

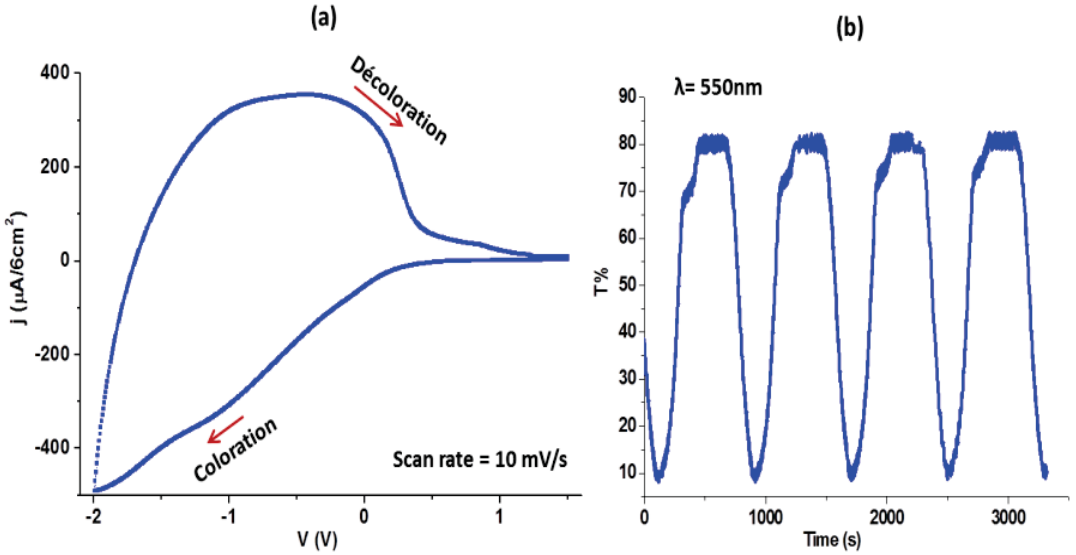


Figure III.37: (a) Voltampérogramme typique du dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'] réalisé entre -2 V et +1,5 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. (b) Courbe de variation de la transmission optique à 550 nm associée au cyclage en continu.

La figure III.38 montre les spectres de la transmission optique dans le visible des états coloré (-2 V) et décoloré (+1,5 V). La transmission à l'état coloré (< 10 %) est quasi stable sur tout le domaine du visible. Le système se colore en gris ; cette coloration neutre est le

résultat de la combinaison de la couleur marron du film 'NiO-SG' avec celle bleue du film de WO_3. De plus, la transmission optique à l'état décoloré est de l'ordre de 80 %.

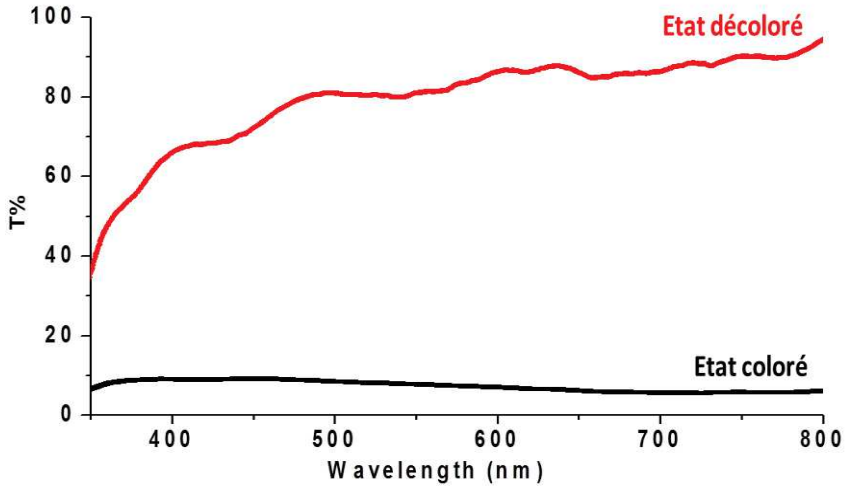


Figure III.38 : Courbes de transmission optique du système électrochrome [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'NiO-SG'] dans les états coloré et décoloré.

Les paramètres de chromaticité ont été calculés à partir du spectre de transmission à l'état coloré ; leur projection sur le cercle chromatique se situe bien dans la zone grise (figure III.39).

Les valeurs des paramètres de chromaticité (a* = -2, b* = -4) confirment la coloration neutre du système [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40%PMMA / 'Li-Ni-O'].

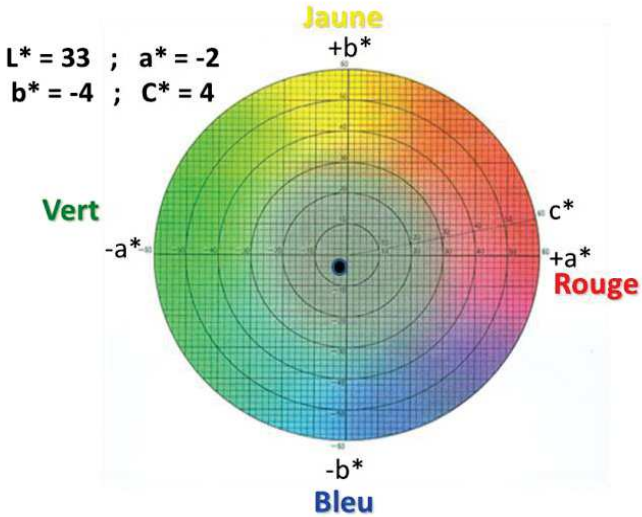


Figure III.39 : Les paramètres de chromaticité du dispositif [WO_3 / LiTFSI(0,3M)-BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'] et leurs projection sur le cercle chromatique.

VI. Conclusion

Nous avons montré que les films minces à base d'oxyde de nickel modifié ainsi que les dispositifs électrochromes correspondants fonctionnent en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI. Les processus de coloration et de décoloration de ces films font intervenir la double participation des ions Li^+ et $TFSI^-$, facilitée par le caractère poreux et faiblement cristallisé des films. La mise en évidence de ces processus électrochimiques originaux est associée à une excellente durabilité.

La combinaison de ces films avec des films minces de WO_3 dans des dispositifs tout-solide en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI/PMMA (40 % en masse) conduit à des contrastes optiques élevés à 550 nm. Par ailleurs, dans l'état coloré, une transmission optique quasiment stable dans le domaine du visible est observée, se traduisant par une coloration marquée 'gris-neutre' du dispositif.

Dans le cas où le PEDOT est utilisé comme électrode de travail dans les dispositifs tout solide, ceux-ci présentent des efficacités optiques élevées. Cependant la transmission optique dans le domaine du visible de ces dispositifs à l'état 'dit-décoloré' est affectée par la légère coloration bleue permanente du PEDOT.

Nous avons évoqué pour la première fois la participation d'anions tels que $TFSI^-$ dans les processus de coloration et de décoloration des films minces d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique lithié. Il nous semblait alors intéressant d'étudier le comportement électrochrome de ces films en milieu liquide ionique non lithié : BMITFSI.

B. Etude des propriétés électrochromes du film 'NiO-SG' dans BMITFSI et du dispositif correspondant.

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement électrochrome de films d'oxyde de nickel modifié en milieu liquide ionique non lithié : BMITFSI. Cette démarche originale est actuellement suivie avec succès dans notre laboratoire. Nous présenterons ici uniquement les résultats concernant le film 'NiO-SG' ainsi que ceux du dispositif électrochrome correspondant.

Le BMITFSI présente les mêmes caractéristiques physico-chimiques que le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI [131] ; la seule différence réside dans leur viscosité, elle est de 74 cPo pour le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI et de 61 cPo pour le BMITFSI à 25°C [131].

I. Etude électrochimique et optique du film 'NiO-SG', en milieu BMITFSI.

I.1. Etude électrochimique

Le film 'NiO-SG' (e = 260 nm) est cyclé en milieu BMITFSI entre -1 V et +1,4 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. La figure III.40 présente les premiers voltampérogrammes obtenus avec un cyclage qui débute par une oxydation.

Le film 'NiO-SG' cycle réversiblement avec une capacité électrochimique de 6,6 mC/cm^2. La forme des voltampérogrammes traduit un comportement 'pseudo-capacitif'. Toutefois, les voltampérogrammes présentent des 'vagues' : deux en oxydation autour de -0,5 V et +0,7 V et deux en réduction autour de +0,4 V et -0,75 V. Ces pics mal définis sont vraisemblablement la signature de différents sites d'insertion et de désinsertion des ions $TFSI^-$. On pourrait raisonnablement évoquer une insertion/désinsertion de $TFSI^-$ se déroulant : (i) à la surface du film autour de +0,7 V en insertion et +0,4 V en désinsertion, et (ii) en profondeur du film autour de -0,5 V en insertion et -0,75 V en désinsertion. Toutefois, la participation des ions BMI^+ dans les processus électrochimiques ne peut être exclue, elle reste cependant peu probable dans la mesure où nous avons constaté que des films électrochromes poreux, de WO_3 [(14)], ne présentent aucune activité électrochimique en milieu BMITFSI. Par ailleurs, nous verrons dans le paragraphe qui suit que les films minces de

[(14)] Il s'agit ici d'un film de WO_3 stœchiométrique pour lequel le cyclage électrochimique ne pourrait que débuter par une réduction associée avec l'insertion de BMI^+.

PEDOT fonctionnent en milieu BMITFSI lorsque le cyclage débute en réduction ; la réduction du PEDOT ne s'accompagne pas nécessairement d'une insertion de cations (ici BMI^+) dans la mesure où elle peut résulter de la désinsertion du contre-anion du polymère [21,22].

Il convient de noter que la capacité électrochimique du film 'NiO-SG' en milieu BMITFSI (6,6 mC/cm^2) est inférieure à celle déterminée pour le même film en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI (8,3 mC/cm^2). Ces résultats sont conformes au mécanisme que nous avons proposé dans la partie A et qui est basé sur la participation à la fois des ions Li^+ et $TFSI^-$ dans le processus électrochimique des films à base d'oxyde de nickel en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI.

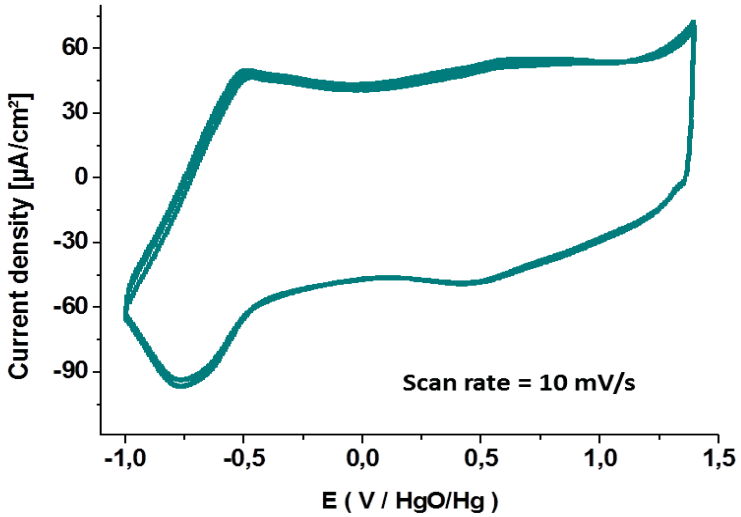


Figure III.40 : Voltampérogrammes du 2ème et 100ème cycle de la cellule ['NiO-SG' vs. ECS / BMITFSI / Pt] entre les bornes de potentiel -1 V et +1,4 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

I.2. Propriétés optiques

Les mesures des propriétés optiques ont été réalisées en parallèle avec le cyclage chronoampérométrique de la cellule ['NiO-SG' vs. ECS / BMITFSI / Pt] en appliquant successivement les potentiels d'oxydation (+1,4 V) et de réduction (-1 V) pendant 15 secondes. La figure III.41 présente le chronoampérogramme obtenu ainsi que la variation de la transmission optique associée à 550 nm.

L'ensemble des pics chronoampérométriques en oxydation et en réduction sont symétriques et présentent une intensité stable au cours du cyclage ce qui traduit une bonne stabilité électrochimique du film 'NiO-SG' en milieu BMITFSI. La variation de la transmission

optique associée à 550 nm, montre que le film se colore et se décolore avec une transmission optique de 27 % et 70 % successivement. L'état coloré du film se manifeste normalement avec la couleur marron foncé du film. Nous avons déterminé un contraste optique de ~2,6 qui est semblable à celui obtenu pour le même film en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI. Quant à l'efficacité optique, elle est plus importante dans le cas où le film est cyclé en milieu BMITFSI ; en effet elle est égale à 63 cm^2/C (contre 46 cm^2/C pour le film cyclé en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI).

Par ailleurs, et de façon inattendue, nous avons relevé un temps de réponse très rapide du film 'NiO-SG' en milieu BMITFSI, il faut seulement 2 secondes pour que le film se colore ou se décolore complétement. L'origine de ce temps de réponse très rapide peut résider dans le fait que le liquide ionique BMITFSI est moins visqueux (61 cPo à 25 °C) que le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI (74 cPo à 25°C). Rappelons que dans LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, le film 'NiO-SG' mettait 15 secondes pour se décolorer et 8 secondes pour se colorer.

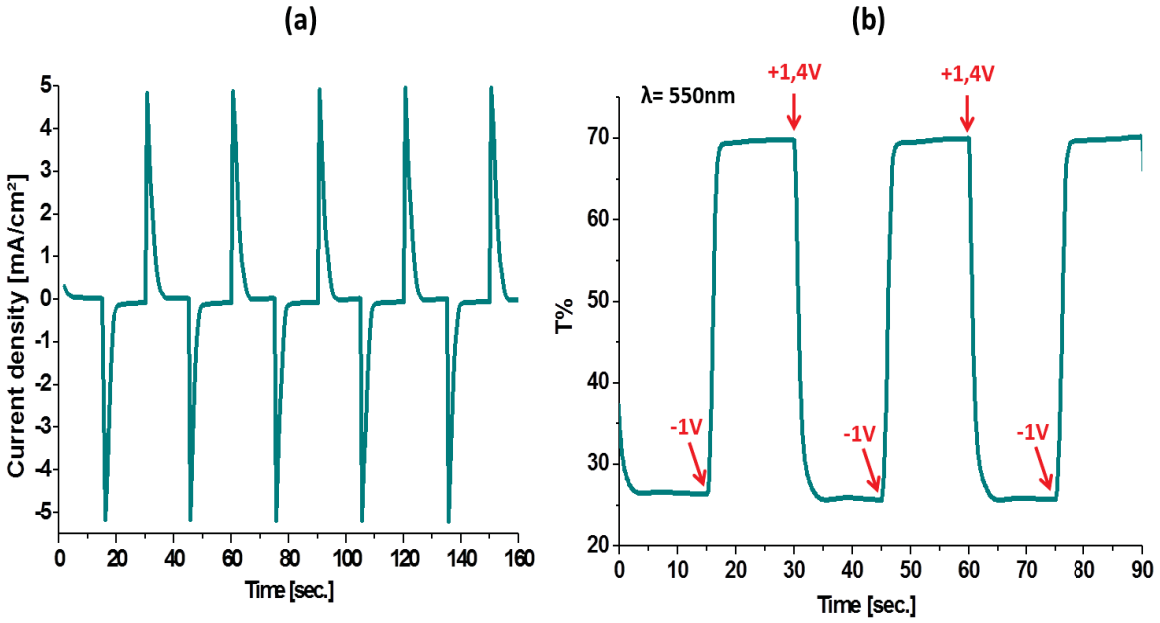


Figure III.41 : (a) Evolution de l'intensité en fonction du temps (CA) de la cellule ['NiO-SG' vs. ECS / BMITFSI / Pt], (b) Variation de la transmission optique à 550 nm associée.

II. Caractérisation du dispositif électrochrome.

Ce paragraphe décrit les résultats concernant le dispositif électrochrome réalisé en utilisant le film 'NiO-SG' comme contre-électrode, le BMITFSI contenant 40 % en poids du PMMA comme électrolyte et le PEDOT comme électrode de travail [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG']. Avant de caractériser ce dispositif, nous allons, dans un premier temps, présenter les résultats des caractérisations électrochimique et optique du film PEDOT en milieu BMITFSI.

II.1. Performances électrochromes du PEDOT dans BMITFSI

Le film PEDOT a été testé en milieu BMITFSI dans les mêmes conditions de cyclage que celles utilisées auparavant en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI. Ainsi, nous avons réalisé un cyclage électrochimique en modes voltampérométrie et en chronoampérométrie. La figure III.42 présente les voltampérogrammes obtenus entre -1 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Contrairement au film WO_3 qui n'a donné aucune activité électrochimique et optique en milieu BMITFSI, le PEDOT fonctionne très bien dans cet électrolyte avec une capacité électrochimique réversible dès le 5ème cycle. Le film cycle en effet réversiblement, au moins durant les 1000 cycles que nous avons effectué ; sa capacité électrochimique est de 5,1 mC/cm^2 ; elle est légèrement inférieure à celle déterminée pour le même film en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI (5,7 mC/cm^2).

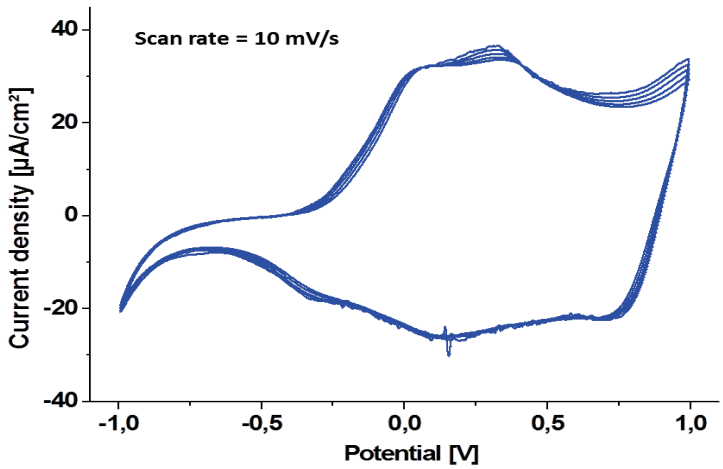


Figure III.42 : Voltampérogrammes cycliques de la cellule [PEDOT vs. ECS / BMITFSI / Pt] entre les bornes de potentiel -1 V et +1 V avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

La variation de la transmission optique à 550 nm a été mesurée en association avec le cyclage chronoampérométrique. Pour cela, nous avons appliqué successivement les impulsions de potentiel de coloration (-1 V) et de potentiel de décoloration (+1 V) pendant 15 secondes chacune. Les résultats de cette mesure (figure III.43) traduisent les bonnes réversibilités électrochimique et optique du film mince de PEDOT. Le courant s'annule quelques secondes après avoir appliqué le potentiel d'oxydation ou de réduction, et le changement de coloration est brutal (inférieur à 2 secondes). Ce dernier correspond à une variation de la transmission optique allant réversiblement de 11 % à 69 %. Nous avons déduit un contraste optique de 6,3 et une efficacité optique de 157 cm^2/C.

Après avoir caractérisé séparément la contre électrode ('NiO-SG') et l'électrode de travail (PEDOT) en milieu BMITFSI, Nous allons maintenant caractériser le dispositif électrochrome [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'].

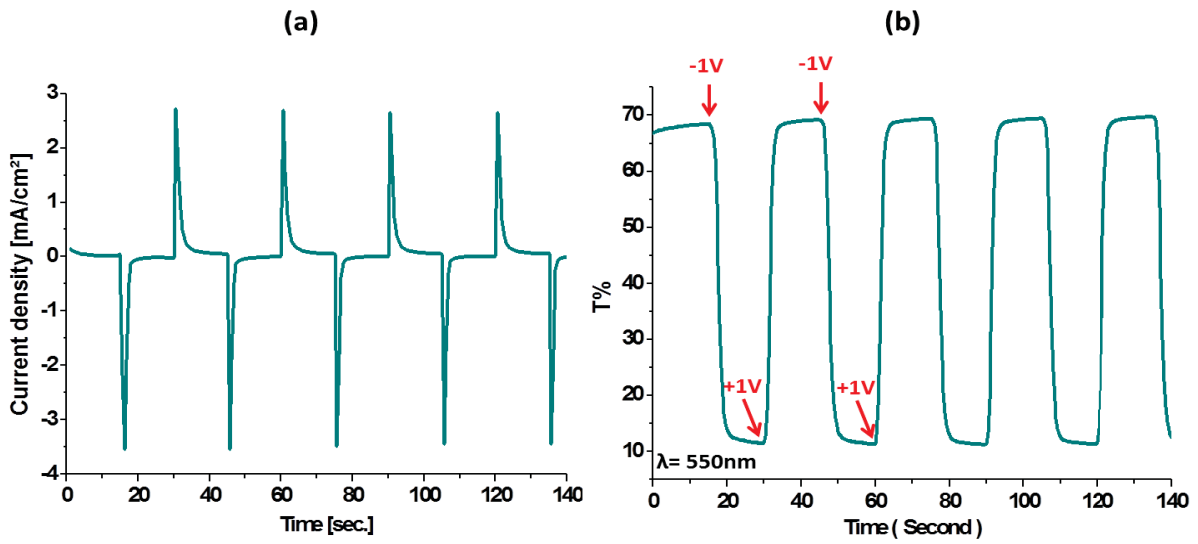


Figure III.43 : (a) Evolution de l'intensité en fonction du temps (CA) de la cellule [PEDOT vs. ECS / BMITFSI / Pt], (b) Variation de la transmission optique à 550 nm associée.

II.2. Le dispositif 'NiO-SG/ BMITFSI-PMMA /PEDOT

Comme nous l'avons détaillé dans la partie A de ce chapitre, nous avons utilisé le même mode opératoire pour l'élaboration d'un système électrochrome mettant en jeu les deux électrodes 'NiO-SG' et le PEDOT en utilisant le BMITFSI contenant 40 % en poids du PMMA comme membrane électrolyte. Comme précédemment, les électrodes ont subi un pré-cyclage afin de les assembler à l'état décoloré.

La surface active de ce dispositif [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'] est de 16 cm^2. Cette taille assez convenable à l'échelle du laboratoire [15] résulte de l'avantage qu'offre la voie chimique pour la synthèse des films électrochromes. Nous présenterons ici, les premiers essais de caractérisation de ce dispositif, à savoir le cyclage chronoampérométrique couplé avec les mesures de variation de la transmission optique à 550 nm.

Nous avons appliqué les potentiels -1,5 V et +1,5 V pour la coloration et la décoloration successivement et cela pendant 15 secondes à chaque fois. Les résultats de ces mesures sont illustrés sur la figure III.44. Le chronoampérogramme cyclique de cette figure présente des pics de courant symétriques qui s'annulent au bout de quelques secondes suivant l'application des potentiels de coloration ou de décoloration. Notre dispositif électrochrome présente une bonne réversibilité électrochimique avec une capacité de 2,2 mC/cm^2. Malgré la faible valeur de cette dernière, le système [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'] commute entre les états coloré et décoloré avec une transmission optique allant réversiblement de 23 % à 52 % (figure III.44). Le contraste optique est de 2,3 soit une efficacité optique de 164 cm^2/C. L'atout majeur de ce dispositif réside dans le temps de commutation entre les états coloré et décoloré qui est inférieure à 3 secondes.

La variation de la transmission optique, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine visible, des états coloré et décoloré est illustrée sur la figure III.45. A l'état coloré le système présente une coloration gris-bleuté, cette dernière est la résultante de la couleur marron du film 'NiO-SG' avec celle bleu prononcé du film de PEDOT. A l'état décoloré, le dispositif garde une couleur résiduelle légèrement bleue provenant du film PEDOT comme nous l'avons évoqué précédemment.

[15] Des films au-déroulé (par 'roll-coating') sur plusieurs dizaines de mètres ont été réalisés 'industriellement' par la société COATEMA, un des partenaires industriels du projet Innoshade

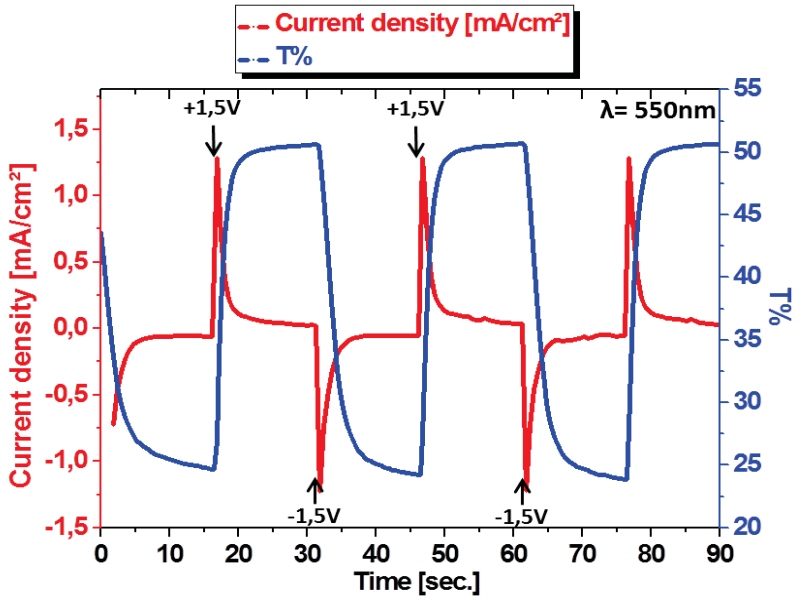


Figure III.44 : Réponses de la transmission optique mesurée à 550 nm (courbe bleue) et de la densité de courant (courbe rouge) lors de l'application des potentiels de coloration (-1,5 V) et de décoloration (+1,5 V) au dispositif [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'].

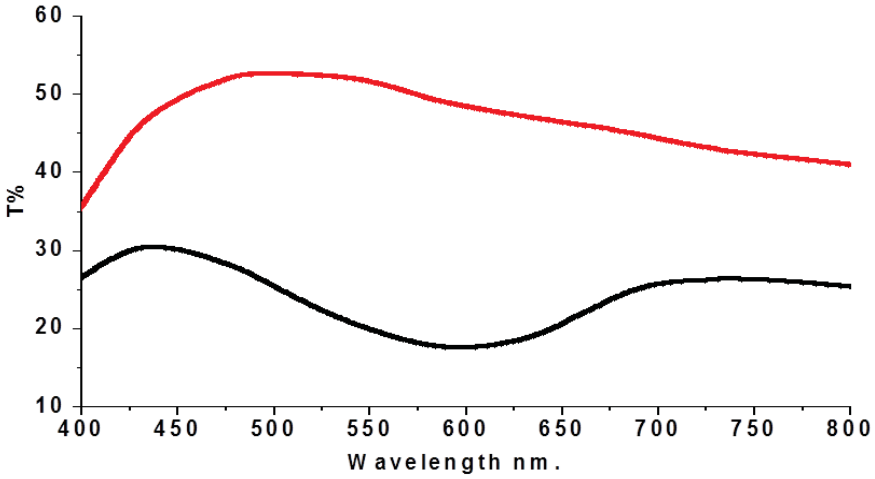


Figure III.45 : Courbes de transmission optique du système électrochrome [PEDOT / BMITFSI 40 % PMMA / 'NiO-SG'] dans les états coloré et décoloré

III. Conclusion

Comme attendu, les ions $TFSI^-$ participent aux processus électrochimiques lors du cyclage du film d'oxyde de nickel 'NiO-SG' en milieu BMITFSI. Le film présente avantageusement des temps de commutation très rapides.

Le dispositif électrochrome que nous avons réalisé à partir du film d'oxyde de nickel préparé par voie chimique et du film PEDOT ayant le BMITFSI comme électrolyte, offre de bonnes performances électrochromes avec, notamment, une cinétique de commutation rapide.

Dans le cadre de l'intégration de ce dispositif électrochrome dans une application industrielle, il est nécessaire d'optimiser les potentiels de coloration et de décoloration. Toutefois, la coloration résiduelle bleutée à l'état dit-décoloré, et qui provient de l'électrode de travail PEDOT, pourrait être un obstacle dans le cadre d'une application 'vitrage électrochrome' ou d'une application ophtalmique (lunette électrochrome). Des dispositifs d'affichage pourraient, en revanche, être envisagés.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du programme européen INNOSHADE, dont l'objectif était la réalisation de dispositifs électrochromes à coloration neutre sur substrats flexibles. Cette coloration neutre est le résultat de l'association dans un même dispositif de la couleur marron du film à base d'oxyde de nickel avec celle bleue du film d'oxyde de tungstène ou de PEDOT. Nos recherches ont été orientées vers des films minces d'oxyde de nickel modifié contenant des ions nickel trivalents et qui sont compatibles avec l'oxyde de tungstène et le PEDOT.

Dans un premier temps, des couches minces d'oxyde de nickel modifié ont été déposées avec succès par ablation laser à température ambiante sous pression d'oxygène : (i) soit à partir d'une cible de NiO stœchiométrique, c'est le cas des films $Ni_{1-x}O$ ('NiO'), (ii) soit à partir d'une cible contenant initialement des ions Ni^{3+} et des ions Li^{+}, c'est le cas des films $Li_yNi_{1-y}O$ ('Li-Ni-O').

Les études structurales par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la structure cubique type NaCl pour les deux films minces avec un désordre structural plus marqué et un paramètre de maille plus petit pour les films 'Li-Ni-O'. En effet, le rapport Ni^{3+}/Ni^{2+} dans le film 'Li-Ni-O' est environ 3 fois plus élevé que celui déterminé dans le film 'NiO'. L'étude morphologique et les mesures d'angle de contact ont révélé un caractère poreux des films 'Li-Ni-O', tandis que les films 'NiO' sont denses.

Le cyclage électrochimique en milieu alcalin a montré que les caractères de porosité et de désordre structural sont essentiels pour avoir un bon comportement électrochimique. Les films poreux et faiblement cristallisés 'Li-Ni-O' atteignent leur capacité maximale de 8,2 mC/cm^2 associée à un contraste de 3,4 dès les premiers cycles. Au contraire, la capacité des films 'NiO', denses et mieux cristallisés, n'augmente que très lentement au cours du cyclage ; elle est de 3,8 mC/cm^2 au bout de 600 cycles pour un contraste de 2,3.

Dans un second temps, des films d'oxyde de nickel, poreux, faiblement cristallisés et contenant des ions nickel trivalents, ont été obtenus par voie chimique à partir d'une solution originale en utilisant le 'trempage-retrait' comme technique de dépôt. Bien que la couleur marron clair des films confirme la présence de Ni^{3+}, son taux est inférieur à celui observé pour les films 'NiO' déposés par ablation laser. Les mesures d'angle de contact ont révélé le caractère poreux de ces films. Ces caractères de porosité et de désordre structural confèrent aux films 'NiO-SG' de bonnes performances électrochromes en milieu alcalin dès les premiers cycles.

Toutefois, les trois types de films d'oxyde de nickel modifié, que nous avons étudiés en milieu alcalin, ne présentent pas une bonne durabilité en raison principalement de la dissolution de l'oxyde de nickel en milieu alcalin.

Afin, d'une part, de remédier à cette dégradation des performances électrochimiques en cyclage observée en milieu alcalin, et d'autre part, d'utiliser ces films en tant que contre électrodes dans des dispositifs électrochromes complets face à des films minces de WO_3 ou de PEDOT (également instables en milieu alcalin), des cyclages électrochimiques en milieux liquides ioniques ont été réalisés. Deux types de liquides ioniques ont été utilisés ; le premier est un électrolyte conducteur des ions lithium, le LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, et le deuxième est un liquide ionique non lithié, le BMITFSI, dont l'utilisation a été le fruit des résultats obtenus avec le premier.

En milieu liquide ionique LiTFSI(0,3M)-BMITFSI, les performances électrochromes des films minces à base d'oxyde de nickel modifié sont accrues. Les processus de coloration et de décoloration de ces films font intervenir la double participation des ions Li^+ et $TFSI^-$. La mise en évidence de ces processus électrochimiques originaux est associée à une excellente durabilité.

La combinaison de ces films avec des films minces de WO_3 dans des dispositifs tout solide en milieu LiTFSI(0,3M)-BMITFSI/PMMA (40 % en masse) conduit à des contrastes optiques élevés à 550 nm. Par ailleurs, dans l'état coloré, une transmission optique quasiment stable dans le domaine du visible est observée, se traduisant par une coloration marquée 'gris-neutre' du dispositif.

Dans le cas où le PEDOT est utilisé comme électrode de travail dans les dispositifs tout solide, ceux-ci présentent des efficacités optiques plus élevées. Cependant la transmission optique dans le domaine du visible de ces dispositifs à l'état 'dit-décoloré', est affectée par la légère coloration bleue permanente du PEDOT.

L'étude du comportement électrochrome du film 'NiO-SG' en milieu liquide ionique BMITFSI a confirmé pour la première fois la participation des ions $TFSI^-$ aux processus électrochimiques. Le film présente avantageusement des temps de commutation très rapides, de l'ordre de 2 secondes. Le dispositif électrochrome que nous avons réalisé à partir des films 'NiO-SG' et PEDOT, ayant le BMITFSI comme électrolyte, offre de bonnes performances électrochromes avec, notamment, une cinétique de commutation très rapide.

ANNEXE 1

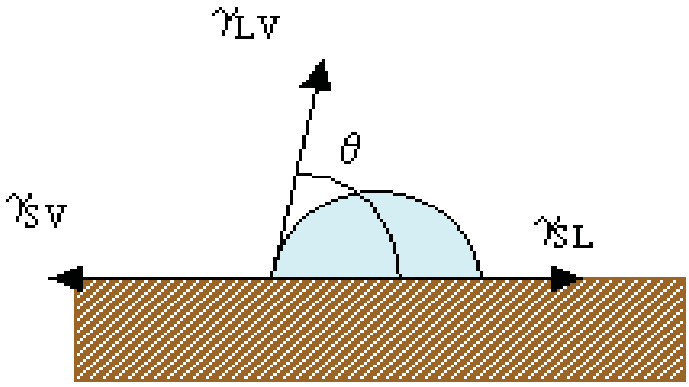
Angle de contact

Définition

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer **l'énergie de surface** du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Principe

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (θ).



La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de référence différents, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good Van Oss ou celui d'Owens Wendt.

- Si on mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

Calcul de l'énergie de surface

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}

- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)

- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$- \gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0$$

Seules γ^{LV} et θ sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ^{SL} et l'énergie de surface γ^{SV}. Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues.

Modèle de Neumann

Dans ce modèle on ne distingue pas les différentes composantes de l'énergie de surface et on n'essaie pas non plus de les relier aux propriétés physico-chimiques du matériau. L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit :

$$\cos\theta\,\gamma\mathrm{SL} = \frac{(0{,}015\gamma\mathrm{S} - 2)\sqrt{\gamma\mathrm{S}\gamma\mathrm{L}} + \gamma\mathrm{L}}{\gamma\mathrm{L}(0{,}015\sqrt{\gamma\mathrm{S}\gamma\mathrm{L}} - 1}$$

L'utilisation de cette équation doit être limitée à des systèmes qui ne sont pas trop polaires et aux valeurs obtenues avec un même liquide.

Modèle de Owens et Wendt

Dans le modèle de Owens et Wendt on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme : $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^{nd}$ dans laquelle :

- γ_S^d composante dispersive

- γ_S^{nd} composante non-dispersive

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma L(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p}\sqrt{\gamma_L^p}$$

Dans ce modèle on a besoin de deux liquides différents pour obtenir l'énergie de surface. Toutefois une approximation est faite sur le terme non dispersif en considérant qu'il est la moyenne géométrique de γ_S^{nd} et de γ_L^{nd}. Cette approximation ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères polaires en milieu aqueux.

Modèle de Good Van Oss

Dans le modèle de Good Van Oss l'énergie de surface s'écrit : $\gamma_S = \gamma_S^d + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_S^-}$

Avec : - γ_S^d composante dispersive (interaction dipole-dipole)

- γ_S^+, γ_S^- composantes polaires.

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit :

$$\gamma L(1+\cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^d\gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+\gamma_S^-}\right)$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, on peut obtenir l'énergie de surface du solide.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des différentes composantes de liquides utilisés dans la mesure de l'énergie de surface.

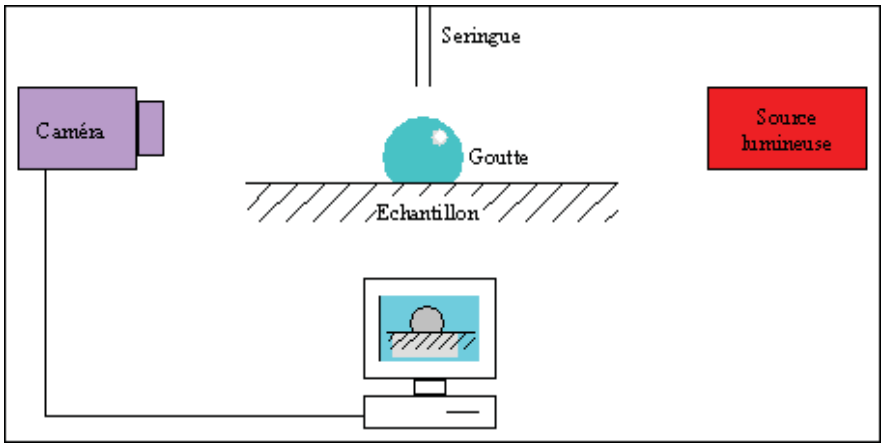
Liquides	γ_L (mJ/m^2)	γ_L^d (mJ/m^2)	γ_L^p (mJ/m^2)	γ_L^{p+} (mJ/m^2)	γ_L^{p-} (mJ/m^2)
Eau	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Glycérol	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
Formamide	58	39	19	2,28	39,6
Ethylène glycol	48,0	29	19	1,92	47
a-Bromonaphtalène	44,4	44,4	≈ 0	0	0
Diiodométhane	50,8	50,8	0	0	0
Cis-décane	32,2	32,2	≈ 0	0	0

Appareillage

L'appareil de mesure est montré sur la photo suivante :

En pratique, une goutte de liquide, en général de l'eau ultra-pure, est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser.

La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel WINGOUTTE permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel WINGOUTTE utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact. A l'issue des mesures, le logiciel WINCALC calcule les différentes composantes associées aux modèles de GOOD VAN OSS et OWENS WENDT pour les mesures utilisant deux à trois liquides différents.


Seringue
Caméra
Source lumineuse
Goutte
Echantillon

ANNEXE 2

Technique d'analyse XPS

Définition

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'Hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

Principe

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instables les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique **Ec**. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques.

La relation $\mathbf{El = h\nu - E_c - W_{travail\ de\ sortie}}$ permet de déterminer l'énergie de liaison **El** des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent. Ces grandeurs sont reportées sur le schéma ci-dessous.

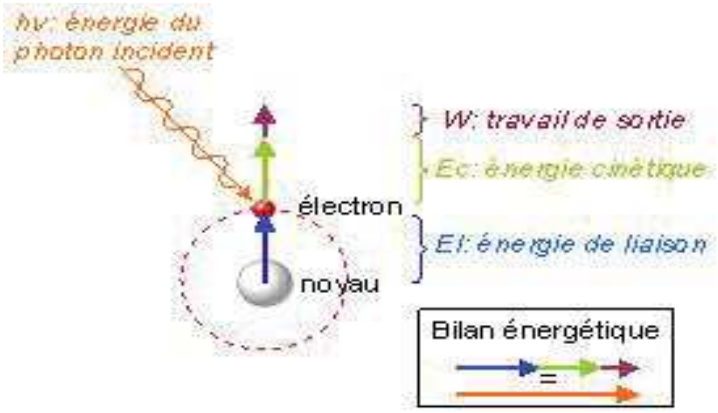


Schéma représentatif du bilan énergétique pour l'XPS

L’étude des interfaces constitue la majeure partie des applications de cette technique. En dehors de la surface, les autres interfaces sont accessibles soit par l’analyse angulaire jusqu'à 10 nm, soit par décapage ionique pour des études sur des épaisseurs de l’ordre du micromètre.

BIBLIOGRAPHIE

[1]: J. R. Platt, J. Chem. Phys., 34, 862 (1961).

[2]: S. K. Deb, Appl. Optics, supp. 3, 192 (1969).

[3]: www.saint-gobain.fr

[4]: www.ferrari.com

[5]: C. M. Lampert, Solar Energy Materials and Solar Cells, 52, 207 (1998).

[6]: www.gentex.com

[7]: www.chromogenics.com

[8]: www.ntera.com

[9]: K. Sauvet, L. Sauques and A. Rougier, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93, 2045 (2009).

[10]: H. Demiryont and D. Moorehead, Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, 2075, (2009).

[11]: J. S. Hale, M. D. Vries, B. Dworak and J. A. Woollam, Thin Solid Films, 313-314, 205 (1998).

[12]: H. Demiryont, K. Shannon III and A. Williams, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol 6939, Article 69390N, (2008).

[13]: H. Shirakawa, The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2574, (2001)

[14]: A. J. Heeger, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2591, (2001)

[15]: A. G. Mac Diarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2581, (2001)

[16]: Thèse B. Morel, Université de Bordeaux 1 (1990).

[17]: G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J. M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quest, C. Geoffroy, J. J. Videau, J. Portier, C. Delmas and J. Salardenne, Materials Science and Engineering: B 8, Issue 4, 303 (1991).

[18]: Thèse de H. Pages Université de Tours (2001).

[19]: H. Pagès, P. Topart and D. Lemordant, Electrochimica Acta, 46, 2137 (2001).

[20]: C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials; Elsevier, Amsterdam (1995).

[21]: S. Duluard, A. C. Cochet, I. Saadeddin, A. Labouret, G. Campet, G. Schottner, U. Posset and M. H. Delville, New J. Chem., 35, 2314 (2011).

[22]: Thèse de S. Duluard Université de Bordeaux 1 (2008).

[23]: S. Duluard, I. Litas, A.J. Bhattacharyya, F. Mauvy, G. Campet and M. H. Delville, Electrochimica Acta, 55, 8839 (2010).

[24]: Thèse de J. Clatot, Université de Picardie Jules Verne, Amiens (2011).

[25]: Brevet CNRS WO0152338 (2001).

[26]: W.A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin and M.A. DePaoli, Adv. Mater., 10, 1522 (1998).

[27]: H. Kawamoto, Proceeding of the IEEE, The History of Liquid-Crystal Displays, Vol. 90, 4, 460 (2002)

[28]: J. J. Berzelius, Afhandlingar i fysik, kemi och mineralogie, 4, 293 (1915).

[29]: F. Wöhler, Ann. Phys., 2, 350 (1824).

[30]: C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert and J.L. Souquet, Electrochimie des solides : « les applications de l'électrochimie des solides », Press universitaire de Grenoble, 417-421, (1994).

[31]: D. A. J. Rand and R. Woods, J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Volume 55, Issue 3, 375 (1974).

[32]: Thèse de S. Taunier, Université de Picardie Jules Verne, Amiens (1999).

[33]: U. O. Krasovec, A. S. Vuk and B. Orel, Solar Energy Materials and Solar Cells, 73, 21 (2002).

[34]: B. Munro, P. Conrad, S. Kramer, H. Schmidt and P. Zapp, Solar Energy Materials and Solar Cells, 54, 131 (1998).

[35]: A. Azens, L. Kullman, D. D. Ragan and C. G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells, 54, 85 (1998).

[36]: A. Verma, A.K. Bakhshi and S.A. Agnihotry, Electrochimica Acta, 51, 4639 (2006).

[37]: Thèse de C. Brigouleix, Université de Bordeaux 1 (2003).

[38]: Y. Wei, M. Li, J. Zheng and C. Xu, Thin Solid Films, doi : 10.1016/j.tsf.2013.01.093

[39]: A. Kolics and K. Varga, Electrochimica Acta, 40, 835 (1995).

[40]: I. D. Brotherston, Z. Cao, G. Thomas, P. Weglicki and J.R. Owen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 39, 275 (1995).

[41]: A. Rougier, F. Portemer, A. quédé and M. El Marssi, Applied Surface Science, 153, 1 (1999).

[42]: C. Marcel and J.M. Tarascon, Solid State Ionics, 143, 89 (2001).

[43]: C. S. Hsu, C. C. Chan, H. T. Huang, C. H. Peng and W. C. Hsu, Thin Solid Films, 516, 4839 (2008).

[44]: R. Romero, E. A. Dalchiele, F. Martin, D. Leinen and J. R. Ramos-Barrado, Solar Energy Materials and SolarCells, 93, 222 (2009).

[45]: I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz and J.-M. Tarascon, Electrochimica Acta, 50, 3737 (2005).

[46]: F. Michalak, K.V. Rottkay, T. Richardson, J. Slack and M. Rubin, Electrochimica Acta, 44, 3085 (1999).

[47]: S.-J. Wen, J. Kerr, M. Rubin, J. Slack and K.V. Rottkay, Solar Energy Materials & Solar Cells, 56, 299 (1999).

[48]: M. A. Petit and V. Plichon, J. Electroanal. Chem., 379, 165 (1994).

[49]: M. A. Petit and V. Plichon, J. Electroanal. Chem., 444, 247 (1998).

[50]: L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone and A. M. Salvi, Optical Materials, 27, 307 (2004).

[51]: V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar and C. D. Lokhande, Applied Surface Science, 252, 7487 (2006).

[52]: T. Yoshino and N. Baba, Solar Energy Materials and Solar Cells, 39, 391 (1995).

[53]: J. Isidorsson and C.G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells, 44, 375 (1996).

[54]: I. D. Brotherston, Z. Cao, G. Thomas, P. Weglicki and J.R. Owen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 39, 275 (1995).

[55]: C. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diarmid, Phys. Rev. Lett., 39, 1089 (1977).

[56]: P. Chandrasekhar, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach ; Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).

[57]: P. Chandrasekhar, B. J. Zay, T. McQueeney, G. C. Birur, V. Sitaram, R. Menon, M. Coviello and R. L. Elsenbaumer, Synthetic Metals, 155, 623 (2005).

[58]: P. M. S. Monk, Electrochromism : Fundamentals ans applications. 1995: Weinheim.

[59]: R. J. Mortimer, J. Electrochem. Soc., 138, 633 (1991).

[60]: C. B. Greenberg, Thin Solid Films, 251, Issue 2, 81 (1994).

[61]: C. Delmas, C. Faure, L. Gautier, L. Demourgues-Guerlou and A. Rougier, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., 354, Issue 1712, 1545 (1996).

[62]: A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, N. Sac-Epée, K Tekaia-Elhsissen, A. Audemer and M. Figlartz, Solid State Ionics, 84, 239 (1996)

[63]: H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, Electrochem. Acta, 11, 1079 (1966).

[64]: S. Le Bihan, J. Guenot and M. Figlarz, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 270, 2131 (1970).

[65]: S. Le Bihan and M. Figlarz, Electrochimica Acta, 18, 123 (1973).

[66]: W. Feitknecht and A. Collet, Helv. Chim. Acta, 22, 1428 (1939) ; 23, 180 (1940).

[67]: E. Suoninen, J. Juntunen, H. Juslen and M. Pessa, Acta Chim. Scand, 27, 2013 (1973).

[68]: P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet, A.de Guibert, J. of Power Sources, 8, 229 (1982).

[69]: G. Grube and A. Vogt, Z. Elektrochem., 44, 353 (1938).

[70]: E. M. Kuchinskii and B. V. Ershler, Zh. Fiz. Khim., 20, 539 (1946).

[71]: J. D. E. McIntyre, W. F. Peck and G. P. Schwartz, Abstract D-4, Electronic Materials Conference, Boulder, Colorado (1979).

[72]: Thèse de I. Bouessay, Université de Picardie Jules Verne, Amiens (2003).

[73]: A. Surca, B. Orel, B. Pihlar and P. Bukovec, Journal of Electroanalytical Chemistry, 408, 83 (1996).

[74]: M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International cebelcor, Houston, TX, (1974).

[75]: G. F. Hütting and A. Peter, Das System Nickel (II) oxyd/Wasser (Z. anorg. allgem. Chem., 189, 1930, p. 183-189).

[76]: E. Shangguan, H. Tang, Z. Chang, X. Z. yuan and H. Wang, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 10057 (2011).

[77]: D. M. Mac Arthur, J. Electrochem. Soc., 117, 422 (1970).

[78]: D. M. Mac Arthur, J. Electrochem. Soc., 117, 729 (1970).

[79]: G. W. D. Briggs and M. Fleischmann, Trans. Faraday Soc., 62, 2397 (1971).

[80]: G. Feuillade and R. Jacoud, Electrochimica Acta, 14, 1297 (1969).

[81]: Thèse de J. C. Giron Université Paris VI (1994).

[82]: R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, T. Izumif, Y. Takeda and M. J. Takano, J. Solid State Chem., 110, 216 (1994).

[83]: J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, J. Appl. Phys., 29, 382 (1958).

[84]: C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, Phys. Rev. B, 53, 703 (1996).

[85]: D. Rahmer, S. Machill, H. Schlörb, K. Siury, M. Kloss and W. Plieth, J. Solid State Electrochem, 2, 78 (1998).

[86]: A. Rougier, A.V. Chadwick and C. Delmas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B97, 75 (1995).

[87]: Z. Lu, X. Huang, H. Huang, L. Chen and J. Schoonman, Solid State Ionics, 120, 103 (1999).

[88]: F. Svegl, B. Orel and V. Kaucic, Solar Energy, 68(6), 523 (2000).

[89]: Thèse de A. Rougier, Université de Bordeaux 1, Bordeaux (1995).

[90]: A. Lecerf, M. Broussely and J.P. Gabano, brevet: 0 345 707, Europe (1988).

[91]: A. Lecerf, M. Broussely and J.P. Gabano, brevet US Saft, 4 980 080 (1989).

[91]: A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 143, 1168 (1996).

[92]: H. Moulki, D. H. Park, B. K. Min, H. Kwon, S. J. Hwang, J. H. Choy, T. Toupance, G. Campet and A. Rougier, Electrochimica Acta, 74, 46 (2012).

[93]: A. Urbano, F.F. Ferreira, S.C.D. Castro, R. Landers, M.C.A. Fantini and A. Gorenstein, Electrochimica Acta, 46, 2269 (2001).

[94]: F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi and B. Scrosati, Electrochimica Acta, 37, 1033 (1992).

[95]: G. J. Exarhos and X. D. Zhou, Thin Solid Films, 515, 7025 (2007).

[96]: A. Thelen and H. Koenig, « Elektrische leitfahigkeit und struktur aufgestaubter indiumoxydschichten», Naturwissenschaften, Vol. 43, no. 13, 297 (1956).

[97]: J. H. Kim, K. A. Jeon, G. H. Kim and S. Y. Lee Applied Surface Science, Vol. 252, no. 13, 4834 (2006).

[98]: J. Yang, W. Liu, L. Dong, Y. Li, C. Li and H. Zhao, Applied Surface Science, Vol. 257, no. 24, 10499 (2011).

[99]: N.Sakai, U. Yoshihiro, M. Fumiaki and I. Tomoaki, Surface and Coatings Technology, 202, 22 (2008).

[100]: V. Bhosle, J. T. Prater, F. Yang, D. Burk, S. R. Forrest and J. Narayan, J. Appl. Phys., 102, 023501 (2007)

[101]: C. Faure, J. Clatot, L. Teulé-gay, G. Campet, C. Labrugère, M. Nistor and A. Rougier, Thin Solid Films, 524, 151 (2012).

[102]: M. Galiñski, A. Lewandowski and I. Stepniak, Electrochimica Acta, 51, 5567 (2006).

[103]: M. Morita et al., Lithium Ion Batteries, Wiley, 162 (1998).

[104]: C.G. Granqvist, E. Avendaño and A. Azens, Thin Solid Films, 442, 201 (2003).

[105]: G. C. Farrington and W. L. Roth, Electrochimi. Acta, 22, 767 (1977).

[106]: W. L. Roth and G. C. Farrington, Science, 196, 1332 (1977).

[107]: P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky, Electrochromism : fundamentals and Applicationsn VCH, New York (1995).

[108]: M. Egashira, T. Asai, N. Yoshimoto and M. Morita, Electrochimi. Acta, 58, 95 (2011).

[109]: T. G. Rukavina, Electrochemical Society Proceedings, 96, 36 (1997).

[110]: M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff and W. Zeng, Electrochimica Acta, 44, 781 (1998).

[111]: B. P. Jelle and G. Hagen, Solar Energy Materials and Solar Cells, 58, 277 (1999).

[112]: J. G. Béraud and D. Deroo, SPIE, 1728, 173 (1992).

[113]: M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, Nature Materials, 8, 621 (2009).

[114]: A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijha and K. Zaghib, J. of Power Sources, 175, 866 (2008).

[115]: J. Zhang and A. M. Bond, Analyst, 130, 1132 (2005).

[116]: P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York (1972).

[117]: D.B. Chrisey and G.K. Hubler, Pulsed laser deposition of thin films, Willey intersc. (1992).

[118]: Fiche JCPDS-ICDD No. 47-1049 pour NiO.

[119]: Fiche JCPDS-ICDD No. 88-1605 du composé $Li_{0.68}Ni_{1.32}O_2$.

[120]: P. Scherrer, Gottinger Nachrichten Gesell., vol. 2. (1918).

[121]: B. A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addou and J. C. Bernède, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 1381 (2006).

[122]: I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess and V. Rehacek, Sensors and Actuators B, 78, 126 (2001).

[123]: J. M. Sanz and G. T. Tyuliev, Surface Science, 367, 196 (1996).

[124]: Thèse de D. H. Park, Université de Bordeaux 1 (2010).

[125]: F. Svegl, A. S. Vuk, M. Hajzeri, L. S. Perse and B. Orel, Solar Energy Materials and SolarCells, 99, 14 (2012).

[126]: “Fundamentals of Sol-gel thin films formation”, C. J. Brinker, A. J. Hurd and K. J. Ward Machenzie and Ulrich , Wiley, New York (1988).

[127]: “Thin Film Processes”, J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, Inc. London (1991).

[128]: G.W. Sherer, J. of Am. Ceram. Soc. 73, 3 (1990).

[129]: G. Campet, S. J. Wen, S. D. Han, M. C. R. Shastry, J. Portier, L. Cot, Y. Xu and J. Salardenne, Materials science and Engeering, B 18, 201, (1993).

[130]: N. Treuil, C. Labrugère, M. Menetrier, J. Portier, G. Campet, A. Deshayes, J.-C. Frison, S.-J. Hwang, S.-W. Song and J.-H. Choy, Journal of Physical Chemistry B, Vol 103, 12, 2100 (1999)

[131]: www.solvionic.com

[132]: M. Mihelčič, A. Š. Vuk, I. Jerman, B. Orel, F. Švegl, H. Moulki, C. Faure, G. Campet and A. Rougier, Solar Energy Materials and Solar Cells (soumise).

[133]: C. W. Kwon, A. Poquet, N. Treuil, J. Portier, J.H. Choy and G. Campet, “New trends in Intercalation Compounds for Energy Storage”, Ed. C. Julien, J.P. Pereira-Ramos, A. Momchilov, Kluwer Academic publishers, Netherlands (2002)

[134]: Fiche JCPDS-ICDD No. 41-0890 du composé $Li_{0.28}Ni_{0.72}O$.

Résumé :

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du programme européen INNOSHADE, dont l'objectif était la réalisation de dispositifs électrochromes à coloration neutre. Cette coloration neutre est le résultat de l'association dans un même dispositif de la couleur marron de films à base d'oxyde de nickel avec celle bleue de films d'oxyde de tungstène ou de PEDOT. Nos recherches ont été orientées vers des films minces d'oxyde de nickel modifié contenant des ions nickel trivalent, alliant porosité et désordre structural. Deux techniques de dépôt ont été utilisées : l'ablation laser et le trempage-retrait (dip-coating). Des processus de coloration et de décoloration de ces films en milieux liquides ioniques hydrophobes lithiés et non lithiés, faisant intervenir la participation d'anions tels que $TFSI^-$, ont été mis en évidence pour la première fois dans cette thèse. Les dispositifs tout solides correspondants présentent des efficacités optiques élevées et une bonne durabilité.

Mots clés :

• Oxyde de nickel modifié • Dispositifs électrochromes • Couches minces
• Coloration neutre • Liquides ioniques non lithiés

Title : Electrochromic properties of modified NiO thin films.

Abstract :

Electrochromic devices, ECDs, are able to change their optical properties under an applied voltage. In the framework of the European project INNOSHADE, the aim of the current work is the development of neutral color ECDs based on nickel oxide thin films as counter electrode. Ni^{3+} containing NiO thin films, called modified NiO thin films, were deposited both by Pulsed Laser Deposition and chemical route. When cycled in lithium based electrolyte, the comparison of the EC behavior of non-stoichiometric NiO thin films points out a higher electrochemical capacity associated with a larger optical contrast for the films synthesized by chemical route due in particular to a larger porosity. Highlighting a novel approach, herein we demonstrate faster kinetics for modified NiO thin films cycled in lithium ion free electrolyte and suggest the participation of anions. High electrochromic efficiency and nice durability of all-solid state devices associating modified NiO and WO_3 or Poly(3,4 –ethylenedioxythiophene) PEDOT layers are reported.

Keywords :

• Modified Nickel oxide • Electrochromic devices • Thin films
• Neutral color • Lithium free Ionic liquid