



**HAL**  
open science

# Influence du traitement UV et du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de couches minces d'oxyde de nickel préparées par sol-gel

Khawla Zrikem

## ► To cite this version:

Khawla Zrikem. Influence du traitement UV et du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de couches minces d'oxyde de nickel préparées par sol-gel. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc), 2019. Français. NNT : 2019BORD0072 . tel-03265140

**HAL Id: tel-03265140**

**<https://theses.hal.science/tel-03265140>**

Submitted on 19 Jun 2021

**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.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

**ET DE L'UNIVERSITÉ DE CADI AYYAD DE MARRAKECH**

ÉCOLE DOCTORALE UBX

ÉCOLE DOCTORALE DE L'UNIVERSITÉ CADI AYYAD

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Khawla ZRIKEM

**INFLUENCE DU TRAITEMENT UV ET DU DOPAGE AU  
LITHIUM SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHROMES DE  
COUCHES MINCES D'OXYDE DE NICKEL PRÉPARÉES  
PAR SOL-GEL**

Sous la direction de : Aline ROUGIER  
et de M'barek AMJOURD

Soutenue le 18 juin 2019

Membres du jury :

M. SAADOUNE, Ismael  
Mme. PRALONG, Valérie  
M. HAMDANI, Mohamed  
Mme. LABRUGERE, Christine  
Mme. ROUGIER, Aline  
M. AMJOURD, M'barek

PES, Université Cadi Ayyad  
DR, CNRS, Université de Caen  
PES, Université Ibn Zohr Agadir  
IR, CNRS, PLACAMAT  
DR, CNRS, ICMCB  
PES, Université Cadi Ayyad

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse



## **Titre : Influence du traitement UV et du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de couches minces d'oxyde de nickel préparées par sol-gel**

**Résumé :** L'oxyde de nickel est l'un des matériaux électrochromes les plus utilisés dans le domaine des fenêtres intelligentes qui contrôlent la lumière et la chaleur provenant de l'extérieur vers l'intérieur des bâtiments. Il est important de mentionner que l'oxyde de nickel stoechiométrique est un isolant à température ambiante. Les propriétés microstructurales, chimiques, optiques et électrochromes des couches minces dépendent fortement du procédé de préparation et traitement final. En outre, l'un des principaux défis consiste à fabriquer les couches minces sur des substrats souples afin de fabriquer des fenêtres électrochromes de grande taille ce qui demande un traitement à T ambiante. A cet égard peu d'études bibliographiques ont évalué l'effet du traitement par les rayonnements UV sur les propriétés des couches électrochromes. Dans ce travail, des couches minces de NiO ont été préparées par la méthode Sol-Gel associée aux techniques de dépôts par centrifugation et par trempage retrait. L'ajustement des paramètres expérimentaux relatifs à ce procédé (la concentration du précurseur, la nature du solvant et du stabilisant, le nombre de couches déposées et le type de traitement final (calcination à 300 °C ou traitements UV) a permis d'optimiser les conditions de préparation des couches minces et par la suite de contrôler les caractéristiques chimiques, microstructurales et optiques des couches développées. Cette étude a montré qu'une concentration de 0,3 M d'acétate de nickel, le méthanol comme solvant et le triton X-100 en tant que stabilisant conduisent à une couche mince NiO avec les meilleures performances optiques. Les caractérisations par les techniques (DRX, ATG, FT-IR, XPS et GDOES) ont particulièrement mis en évidence le rôle des conditions de traitement final sur la composition et la morphologie des couches d'oxyde de nickel élaborées. La DRX a montré qu'elles sont faiblement cristallisées et que la structure devient plus amorphe avec le traitement UV. La spectrométrie UV-visible et les CV ont révélé que les couches traitées par UV en utilisant une lampe UV-30W-5h possèdent le contraste optique le plus élevé et la meilleure stabilité électrochimique. L'analyse morphologique a montré que les couches minces déposées par la technique de spin coating souffrent de la formation de fissures et d'une hétérogénéisation de la surface. Pour résoudre ce problème, le procédé de spin-coating a été remplacé par la technique dip-coating tout en conservant les paramètres optimisés précédemment. Cette technique a permis de produire des couches minces plus homogènes et moins fissurées. D'autre part, pour continuer à améliorer les propriétés électrochromes, ces couches ont été dopées par le lithium. Les résultats obtenus ont montré l'importance de l'addition de Li sur l'amélioration des propriétés électrochromes de Li : NiO cyclé dans KOH comme électrolyte. En effet, une variation de la transmittance  $\Delta T$  de 70% (à 450 nm) a été obtenue dans les couches minces 8 % Li : NiO. Le résultat qui ressort des caractérisations FT-IR et ATG, porte sur le fait que les couches calcinées contiennent moins de composés organiques, à l'inverse de celles traitées par UV riches en matière organique. L'analyse XPS a montré que la teneur en  $Ni^{2+}$  est plus élevée dans les couches dopées. L'analyse GDOES a montré une distribution homogène de Li dans toute l'épaisseur de la couche. Toutefois, les couches minces de 8% de Li: NiO traitées par UV-30W-5h souffrent d'une dégradation de leurs performances électrochromes dans le KOH après quelques cycles, pour cette raison,

elles ont été cyclées dans d'autres électrolytes liquides ioniques, tels que le LiTFSI-EMITFSI, le NaTFSIEMITFSI et le KTFSI-EMITFSI. Les meilleures propriétés électrochromiques ont été obtenues avec l'électrolyte KTFSI-EMITFSI. Ce résultat important représente une bonne perspective pour l'avenir.

**Mots clés :** NiO; Sol-gel; spin/dip-coating; électrochrome; traitement UV; dopage par le lithium.

---

## **Title : Influence of UV treatment and lithium doping on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by sol-gel**

**Abstract :** Nickel oxide is one of the most widely used electrochromic materials in the field of smart windows that control light and heat from the outside to the inside of buildings. It is important to mention that stoichiometric nickel oxide is an insulator at room temperature. The microstructural, chemical, optical and electrochromic properties of the films are highly dependent on the process of preparation and final treatment. In addition, one of the main challenges is the elaboration of thin films on flexible substrates suitable for electrochromic applications which requires treatment at ambient T. In this respect, in literature, few studies have reported the effect of UV treatment on the properties of electrochromic layers. In this work, thin films of nickel oxide (NiO) were prepared by the Sol-Gel method associated with spin-coating and dip-coating techniques. The adjustment of the experimental parameters relating to this process (the concentration of the precursor, the nature of the solvent and the stabilizer, the number of deposited layers and the type of final treatment (calcination at 300 °C or UV treatments) made it possible to optimize conditions for the preparation of thin layers and subsequently to control their chemical, microstructural and optical characteristics. This study showed that a concentration of 0.3 M nickel acetate, methanol as solvent and triton 100-X as a stabilizer lead to NiO thin film with the highest optical properties. The techniques of characterizations (DRX, ATG, FT-IR, XPS and GDEOS) have particularly highlighted the role of the final treatment conditions on the composition and the morphology of the prepared nickel oxide thin films. The XRD results showed that they are weakly crystallized and the structure becomes even more amorphous for UV treated samples. UV-visible spectrometry and cyclic voltammetry revealed that UV-treated thin films using a lamp of 30 W for 5 h (UV-30W-5h) have the highest optical contrast and the highest electrochemical stability. Morphological analysis (SEM) indicated that the thin films deposited by the spin-coating technique suffer from crack formation and surface heterogenization. To solve this issue, the spin-coating process has been replaced by the dip-coating technique while retaining the previously optimized parameters. This technique has made it possible to produce thin films that are more homogeneous and less cracked. On the other hand, to continue to improve the electrochromic properties, these thin films were doped with lithium. The results showed the importance of the addition of Li on the improvement of the electrochromic properties of Li : NiO cycled in KOH as electrolyte. Indeed, a variation of the  $\Delta T$  transmittance of 70 % was reached for the thin films 8 % Li : NiO. The result of the FT-IR and ATG characterizations showed that the calcined thin films contain lesser amount of organic compounds compared to

those treated by UV which still contains large amount of organic matter. XPS analysis has shown that the Ni<sup>2+</sup> content is higher in the doped layers. GDOES analysis showed a homogeneous distribution of Li along the thickness of the thin film. However, 8 % Li: NiO thin films treated with UV-30W-5h suffer from a degradation of their electrochromic performances in KOH after a few cycles. For this reason, their cycling properties have been investigated in a large range of electrolyte, based on ionic liquid including LiTFSI-EMITFSI, NaTFSI-EMITFSI and KTFSI-EMITFSI as an electrolyte. This important result presents a good prospect for the future.

**Keywords:** Nickel oxide; Sol-gel; spin-coating and dip-coating; electrochromic; UV treatment; doping with lithium.

---

## Unité de recherche

[Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux - UMR 5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France]



# Dédicaces



### **A ma très chère maman**

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

### **A mon très cher papa**

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

### **A mes très chères sœurs, Sanae et Chama et mon cher**

Nabil qui n'ont pas cessés de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études..

A ma grande mère.

A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant. Merci pour leurs encouragements.

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie. A tous mes enseignants.



# Remerciements



Il est de mon devoir d'assurer que ce travail a amplement bénéficié d'un excellent concours d'un nombre élargis d'aimables personnes. Mes remerciements se portent tout d'abord à mes honorables directeurs de thèse, madame Aline Rougier, Monsieur M'barek Amjoud et mon co-encadrant monsieur Daoud Mezzane.

**Madame Aline ROUGIER**, directrice de recherche à l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, m'a soutenue et accompagné durant les trois années passées pour élaborer ce travail. C'est avec beaucoup d'estime et de reconnaissance que je lui exprime mes vifs et sincères remerciements. De plus, je voudrais la remercier infiniment pour la confiance qu'elle a placée en moi, d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche et pour tous les efforts qu'elle a déployés pour la réalisation de ce travail et les moyens qu'elle a mis à ma disposition tout au long de ma période de thèse.

**Monsieur M'Barek AMJOURD**, Professeur à la faculté des sciences et techniques de Marrakech, m'a soutenu, encouragé durant cette thèse. Je le remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour sa disponibilité tout au long de la période de la réalisation de ce travail et pour les efforts qu'il a déployés dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, et de ces conseils de valeur.

**Monsieur Daoud MEZZANE**, Professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, en sa qualité de co-encadrant, m'a aidé amplement et avec abnégation par ses conseils scientifiques et son soutien. Je le remercie infiniment.

J'adresse également mes vifs et sincères remerciements à **madame Valérie PRALONG**, Directrice de recherche à l'Université de Caen, France, **Monsieur Mohamed HAMDANI**, Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, et **Monsieur Ismael SAADOUNE**, Professeur à l'Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, pour avoir analysé et évalué ce travail et d'avoir établi leurs rapports, et ce, malgré leurs nombreuses occupations. J'exprime aussi ma gratitude à **madame Christine LABRUGERE**, Ingénieur de recherche, PLACAMATCNRS, Bordeaux, France, pour avoir accepté de participer à ce jury en qualité d'examinateur.

En outre, Je tiens à remercier le directeur de l'ICMCB, **Monsieur Mario MAGLIONE**, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Un grand merci également à tout le personnel de l'ICMCB avec qui j'ai eu la chance de collaborer notamment, Nicolas PENIN, Christine LABRUGERE (pour les analyses XPS), Fabienne IBALOT (pour les analyses GDOES), Sébastien FOURCADE et Laetitia ETIENNE (Pour la technique Spin-coating et les analyses ATG), Alexandre Fargues (pour les mesures optiques et les mesures de la spectroscopie Infrarouge), Eric Lebraud (pour les analyses RX) et Glenna DRISKO (pour la technique dip-coating).

Je remercie également tout le personnel de l'ICMCB de Bordeaux et de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech.

Un grand merci à mes amis et collègues Giljoo SONG, Issam MEJEJRI, Mathias DA ROCHA, Shian GUAN, Sanaa ELSEMLALI, Liza KHOURY, Véronique

MANY, Elham YAMMINE, Hervé PALIS, Flora MOLINARI, Abderrahman SALHI, Mannesha VARGHESE et Abdellatif SAADALDIN de l'ICMCB de Bordeaux, et mes amis collègues de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Imane BOUALI, Ilham BIZA, Oumayma JENNAH, Noha SABI, Hasna AZIAM, Wafae MISRAR, Ghita GARHI, Imad MARFOUQ, Zouhair HANANI, Ilyass IZANZAR. Qu'ils trouvent ici, toute ma reconnaissance pour leur présence et pour les moments de peine et de bonheur partagés.

Et Merci infiniment à **mes parents**, mon très cher papa et ma très chère maman, mes chères sœurs Sanae et Chama et tous mes proches, Nabil, Saloua, Sara et son mari Ismail, Lamya, Amine et sa femme Coralie qui m'ont encouragé, aidé et soutenu durant ces dernières années de thèse.

## Table des illustrations

### Introduction générale

Figure I.1 : Evolution du nombre d'articles dédiés au développement des dispositifs électrochromes de 2000 à 2018 [ScienceDirect-electrochromic devices].....	31
Figure I.2: Illustration d'un vitrage électrochrome. La partie basse est colorée en bleu et bloque une partie de la lumière visible-IR alors que la partie haute est transparente ce qui permet de laisser passer une grande partie de la lumière au moins dans le visible.....	32
Figure I.3 : L'évolution des recherches dédiées au développement des matériaux électrochromes à base d'oxyde de nickel [ScienceDirect- nickel oxide-electrochromic].....	33

### Chapitre I : Généralités : Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO

Figure I.1 : Le principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome composé de 5 couches : TCO / EC1 / Electrolyte / EC2 / TCO.....	40
Figure I.2 : La coloration et la décoloration d'un dispositif électrochrome de type TCO/WO <sub>3</sub> /Electrolyte/NiO/TCO sous l'application d'un potentiel électrique.....	41
Figure I.3 : Schéma de la formule de viologènes. ....	47
Figure I.4 : Formule chimique développée du ferrocyanure ferrique ou Bleu de Prusse....	48
Figure I.5 : Quelques exemples d'oxydes électrochromes à coloration cathodique WO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , et à coloration anodique IrOx, MnO <sub>2</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO.....	49
Figure I.6 : Exemple d'une fenêtre électrochrome aux deux états coloré et transparent commercialisée par SageGlass. ....	53
Figure I.7 : Marché des vitrages électrochromes.....	53
Figure I.8 : les rétroviseurs et les toits électrochromes. ....	54
Figure I.9 : Afficheurs et hublots électrochromes dans un avion Boeing. ....	54
Figure I.10 : Evolution des domaines d'applications de dispositifs électrochromes en fonction du temps. ....	55
Figure I.11 : La structure cubique à faces centrées de l'oxyde de nickel.....	56
Figure I.12 : Le diagramme de pourbaix du nickel. ....	57
Figure I.13 : Diagramme de Bode représentant de façon schématique les structures des différentes phases impliquées lors du cyclage électrochimique de l'hydroxyde de nickel.....	58
Figure I.14 : Evolution du contraste optique des couches minces de 'NiO' et 'Li-Ni-O' à différents stades du cyclage.....	60
Figure I.15 : Schéma du procédé sol-gel. ....	64

Figure I.16 : Les différentes étapes de la technique spin-coating. ....	65
Figure I.17 : les étapes de la technique dip-coating. ....	66
Figure I.18 : cellule électrochimique à 3 électrodes, une électrode de travail (couches minces de NiO), une contre électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé immergées dans un électrolyte (une solution de KOH 1 M). ....	68
Figure I.19 : Le principe de la voltampérométrie cyclique (la tension appliquée en fonction du temps et la courbe enregistrée $I = f(V)$ ). ....	69
Figure I.20 : le principe de la chronoampérométrie CA.....	70
Figure I.21 : le principe d'un spectromètre UV-visible.....	71

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisations des couches minces NiO déposées par spin-coating et dip-coating.**

Figure II.1 : Les structures chimiques des différents stabilisants utilisés (le CTAB et le triton X 100). ....	87
Figure II.2 : La solution préparée à partir de l'acétate de nickel dans le méthanol en utilisant le triton X 100 comme stabilisant.....	88
Figure II.3 : Protocole expérimental pour la synthèse des couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating). ....	89
Figure II.4 :Diagramme DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate) <sub>2</sub> ,4H <sub>2</sub> O) (0,5 M) dans le méthanol en utilisant le triton X-100 comme stabilisant (épaisseur 535 nm). ....	91
Figure II.5 : Diagrammes DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O) (0,3 M) dans du méthanol et eau en utilisant du triton X-100 comme stabilisant.....	91
Figure II.6 : Diagrammes DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O) (0,3 M) dans le méthanol et avec le triton X 100 ou CTAB comme stabilisant (épaisseur 470 nm ±50 nm).....	92
Figure II.7 : Transmittances optiques des couches minces de NiO « frais dépôt », préparées avec (a) différentes concentrations de précurseurs 0,1 M; 0,3 M ou 0,5 M, (b) dans différents solvants (eau ou méthanol) et (c) sans ou avec des stabilisants (CTAB ou triton X 100). Toutes les couches minces ont été calcinées (300 °C / 2 h) à l'air ambiant. ....	94
Figure II.8 : Evolution des courbes chronoampérométriques sur 10 cycles des couches minces NiO préparées à partir de 0,3 M de l'acétate de nickel dans le méthanol et le triton X-100 et calcinées (300 °C / 2 h). [-0,5 V (10 s); 0,5 V (10 s)]. ....	96

Figure II.9 : Protocole expérimental pour la préparation de couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating) et traitées par calcination ou par UV. .... 97

Figure II.10 : Caractérisations électrochromes (Voltampérométrie cyclique et évolution de la transmittance associée) des couches minces préparées à partir de 0,3 M d'acétates de nickel dans le méthanol et du triton X 100 et traités par une lampe de 160 W pendant 1 h (bleu), 3 h (noir) et 5 h (rouge). [-0,5 V ; 0,7 V]. .... 99

Figure II.11 : Les diffractogrammes des RX des couches minces NiO préparées à partir de 0,3 M d'acétates de nickel dans le méthanol et du triton X 100 et traitées par une lampe de 160 W pendant 1 h (bleu) et 5 h (rouge). .... 100

Figure II.12 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces préparées avec 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol et triton X-100 et traitées par recuit et sous UV-160W-1 h et UV-30W-5 h. (spectres DRX insérés : [Ni] = 0,5M). .... 101

Figure II.13 : Voltampérogrammes des couches minces de NiO préparées avec 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol et le triton X-100 et traitées par (a) recuit 300°C/2h et (b) par UV-160W-1h (courbe bleu) et UV-30W-5 h (courbe verte)). .... 103

Figure II.14: Les valeurs des intensités de courant et des potentiels de réduction des couches minces de NiO-méthanol-triton X-100 en fonction du type de traitement final. .... 103

Figure II.15 : Transmissions optiques *ex situ* de couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et traitées par (a) calcination, (b) une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h), et (c) une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h), dans des états colorés (0,5 V) et décolorés (-0,5 V). .... 105

Figure II.16 : Les valeurs de transmittance de coloration et de décoloration, de la  $\Delta T$  ainsi que du contraste optique (CO) de couches minces NiO-méthanol-triton X 100 en fonction du type de traitement final à 550 nm. .... 106

Figure II.17 : Les mesures de transmittance *in-situ* des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). [-0,5 V;0,5 V]. .... 107

Figure II.18 : Évolution de la capacité des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) en fonction du nombre de cycles lors du cyclage dans une cellule Pt / KOH 1 M / ECS / NiO vs ECS. .... 107

Figure II.19 : Images MEB de couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées 300 °C / 2 h ou traitées par lumière UV par une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h) et lumière UV par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). ..... 108

Figure II.20 : Protocole expérimental pour la préparation de couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique dip-coating et traitées par calcination (300 °C / 2 h) ou par UV (UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h). ..... 113

Figure II.21 : Diffractogrammes de rayons X (DRX) des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)). ..... 114

Figure II.22 : Clichés de microscope électronique à balayage (MEB) de couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)). ..... 115

Figure II.23 : Voltampérogrammes des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)). La cellule Pt / KOH 1 M / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. Sont ajoutées des photos des couches minces après coloration (0,5 V) et décoloration [-0,1 V, 0,1 V]..... 116

Figure II.24 : Le potentiel et l'intensité de courant de réduction des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant en fonction du type du traitement final. .... 116

Figure II.25 : Les transmittances optiques des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et traitées par calcination (300 °C / 2 h) (courbe rouge), une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h) (courbe bleu) ou une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) (courbe verte), dans des états colorés (0,5 V) et décolorés [-0,1 V, 0,1 V] après 5 cycles. .... 117

Figure II.26 : Les valeurs des transmittances des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant en fonction du traitement final utilisé, à l'état coloré et décoloré et leurs valeurs de ΔT au 5<sup>ème</sup> cycle. .... 118

Figure II.27 : Voltampérogramme des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant, traitées par une

lampe UV de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). La cellule Pt / KOH 1 M / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. .... 118

### **Chapitre III : Influence du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel.**

Figure III.1 : (a) Voltampérogrammes au 5<sup>ème</sup> cycle et (b) l'évolution de la capacité des couches minces de NiO dopées et non dopées par le lithium Li : NiO et traitées par la lumière UV (UV-30 W-5h) en fonction du nombre de cycles. (c) l'évolution de la capacité de couches minces de NiO en fonction du pourcentage du lithium. Le cyclage est réalisé en cellule trois électrodes, NiO / KOH 1M / Pt vs ECS. .... 128

Figure III.2 : Transmittances optiques *exsitu* des couches minces de NiO non dopées et dopées au Li (Li : NiO) traitées par la lumière UV (UV-30W-5h) à l'état frais dépôt..... 129

Figure III.3 : (a-b) Transmittances optiques *ex situ* aux états coloré et décoloré et (b-c) contraste optique et valeurs des  $\Delta T$  à 400 nm des couches minces de NiO non dopées et dopées au Li traitées par la lumière UV (30 W pendant 5 h) et cyclées en cellule à trois électrodes NiO / 1 M KOH / Pt vs ECS. .... 130

Figure III.4 : Evolutions de la transmittance *in situ* et de la capacité en cyclage de la couche mince de 8 % Li : NiO traitée par UV (UV-30W-5h). .... 132

Figure III.5 : Images MEB des couches minces de NiO dopées par 8 % de Li et traitées par UV en fonction des épaisseurs (3, 6 et 9 couches)..... 133

Figure III.6 : Image MEB de la couche mince de 8 % Li : NiO traitée par UV-30W-5h, (b) DRX des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par UV (UV-30W-5h), (c) traitées par calcination (300 °C / 2 h). .... 134

Figure III.7 : Spectres Infrarouge de couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par la lumière UV et par calcination. .... 136

Figure III.8: Courbes ATG des poudres de NiO et 8% Li : NiO préparées par la méthode sol-gel à partir de 0.3 M de Ni(Act) dans le méthanol et du triton X 100 comme stabilisant. .... 136

Figure III.9 : Courbes ATG des poudres de NiO préparées par la méthode sol-gel à partir de 0,3 M de Ni(Acétate)<sub>2</sub> . 4H<sub>2</sub>O dans le méthanol et du triton X 100 comme stabilisant non dopées ou dopées par le lithium et calcinées (300 °C / 2 h) ou traitées par UV (UV-30W-5h). .... 138

Figure III.10 : Survey des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO, traitées thermiquement à 300 °C / 2 h, par UV (UV-30W-5h) et par UV puis calcinées. .... 141

Figure III.11 : Fit des spectres XPS C1s en surface brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	144
Figure III.12 : Fit des spectres XPS O1s en surface brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	145
Figure III.13 : Fit des spectres XPS Ni2p <sub>3/2</sub> en surface brute des couches minces NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	146
Figure III.14 : Allure des spectres XPS Li1s en surfaces brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) et traitées par UV puis calcinées. ....	147
Figure III.15 : DRX des couches minces de 8 % Li : NiO traitées par UV (UV-30W-5h) puis calcinées (300 °C / 2 h).....	147
Figure III.16 : Evolution des spectres XPS de l'élément nickel Ni2p <sub>3/2</sub> des couches minces découpées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	150
Figure III.17 : Evolution des spectres XPS de l'élément oxygène O1s des couches minces découpées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	151
Figure III.18 : Evolution des spectres XPS de l'élément carbone C1s des couches minces découpées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	152
Figure III.19 : Evolution des spectres XPS de l'élément lithium Li1s des couches minces découpées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées. ....	153
Figure III.20 : Evolution des spectres XPS des éléments nickel Ni2p <sub>3/2</sub> , oxygène O1s, carbone C1s et lithium Li1s de 8 % Li : NiO calcinés à 300 °C / 2h et à 300 °C / 24 h sans découpage. ....	155
Figure III.21 : Evolution des intensités des éléments présents dans le NiO et le 8 % Li : NiO traités thermiquement (300 °C / 2 h) ou par UV (UV-30W-5h). ....	157
Figure III.22 : Evolution de l'intensité du lithium dans le NiO et 8 % Li : NiO traités thermiquement (300 °C / 2 h) ou par UV (UV-30W-5h).....	158
Figure III.23 : Formules chimiques et noms complets du LiTFSI et EMITFSI.....	162

Figure III.24 : les courbes CVs du 3ème cycle des couches minces d'oxyde de nickel déposées par la technique dip-coating, dopées ou non et traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2h). La cellule Pt / 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. .... 163

Figure III.25 : Les courbes CVs des couches minces de NiO de 8 % Li : NiO déposées par la technique dip-coating et traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2 h). La cellule Pt / 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s..... 164

Figure III.26 : Les transmittances aux états frais dépôt, coloré et décoloré des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO déposées par la technique dip-coating, traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2 h) et cyclées dans le 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI. .... 166

Figure III.27 : Voltampérogrammes des couches minces d'oxyde de nickel dopées et traitées par UV (UV-30W-5h). La cellule Pt / NaTFSI-EMITFSI ou KTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. .... 168

Figure III.28 : Transmittance *in situ* des couches minces de 8 % Li : NiO et traitées par UV-30W-5h). La cellule Pt / NaTFSI-EMITFSI ou KTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s. .... 169

## ANNEXES

Figure.1 : le principe d'un diffractomètre des rayons X..... 183

Figure.2 : Le principe d'un microscope électronique à balayage..... 184

Figure.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge. .. 186

Figure.4 : Un exemple d'une courbe ATG. .... 188

## Liste des tableaux

### Chapitre II : Synthèse et caractérisations des couches minces NiO déposées par spin-coating et dip-coating

Tableau II.1 : les valeurs de transmittance des couches minces frais de dépôts sans et avec un stabilisant à 550 nm..... 95

Tableau II.2 : les valeurs des  $\Delta T_{\text{Max}}$  à 450 nm et  $\Delta T$  à 550 nm et des contrastes optiques des couches minces calcinées et traitées par UV (UV-60 W- 1 h ou une UV-30 W- 5 h)..... 106

### Chapitre III : Influence du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel

Tableau III.1 : Epaisseurs des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par UV et / ou calcinées. .... 135

Tableau III.2 : les pourcentages atomiques des éléments nickel, oxygène et carbone en surface brute des couches minces de NiO dopées ou non par le lithium et calcinées, traitées par UV ou traitées par UV puis calcinées. .... 139

Tableau III.3 : % atomiques et positions énergétiques (eV) des composantes du pic Ni2p<sub>3/2</sub> désommé en surface brute des couches minces de NiO dopées ou non par le lithium et calcinées, traitées par UV ou traitées par UV puis calcinées. .... 148

Tableau III.4 : les pourcentages atomiques et les positions énergétiques (eV) des composantes de Ni2p<sub>3/2</sub> désommé dans les couches minces de NiO décapées (Ar<sup>+</sup>) dopées ou non par le lithium et calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées..... 154

## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre I : Généralités : Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO .....</b>	<b>36</b>
PARTIE I : DISPOSITIF ELECTROCHROME.....	40
I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....	40
II. LES INDICATEURS DE PERFORMANCES D'UN DISPOSITIF ELECTROCHROME.....	43
III. DESCRIPTIF DES COUCHES CONSTITUANT UN DISPOSITIF ELECTROCHROME.....	45
III.1. Les couches conductrices transparentes TCOs.....	45
III.2. Les types de matériaux électrochromes.....	46
III.2.1. Les matériaux électrochromes organiques.....	46
<b>i. Les polymères conducteurs .....</b>	<b>46</b>
<b>ii. Les viologènes.....</b>	<b>47</b>
<b>iii. le bleu de Prusse .....</b>	<b>48</b>
III.2.2. Matériaux électrochromes inorganiques.....	48
III.3. Les électrolytes .....	50
III.3.1. Les solides ou oxydes métalliques.....	51
III.3.2. Liquides ioniques.....	51
III.3.3. Les membranes polymériques .....	51
PARTIE II : LES APPLICATIONS D'UN DISPOSITIF ELECTROCHROME.....	52
I. LES VITRAGES ELECTROCHROMES.....	52
II. LE SECTEUR AUTOMOBILE .....	54
III. AUTRES APPLICATIONS .....	54
IV. L'IMPORTANCE DE L'OXYDE DE NICKEL DANS CES APPLICATIONS	55
PARTIE III : L'OXYDE / HYDROXYDE / OXYHYDROXYDE DE NICKEL ET LEURS APPLICATIONS.....	56
I. L'OXYDE DE NICKEL .....	56
II. HYDROXYDE DE NICKEL (Ni(OH) <sub>2</sub> ).....	58
III. OXYHYDROXYDE DE NICKEL (NiOOH).....	59
IV. DOPAGE D'OXYDE DE NICKEL .....	59
IV.1. Dopage de type n.....	59
IV.2. Dopage de type p.....	59
IV.3. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de NiO.....	60
PARTIE IV : TECHNIQUES DE SYNTHESE.....	62

I. PRINCIPE DE LA METHODE SOL-GEL .....	62
II. LES TECHNIQUES DE DEPOT : SPIN-COATING ET DIP-COATING .....	65
II.1. La technique spin-coating .....	65
II.2. La technique dip-coating.....	66
PARTIE V : TECHNIQUES D'ANALYSES ELECTROCHROMES.....	68
I. LES MESURES ELECTROCHIMIQUES .....	68
I.1. La voltampérométrie cyclique (CV) .....	69
I.2. La chronoampérométrie CA.....	69
II. LES MESURES OPTIQUES (LA SPECTROMETRIE UV-VISIBLE).....	70
II.1. Les mesures <i>ex-situ</i> .....	70
II.2. Les mesures <i>in-situ</i> .....	71
Conclusions du chapitre I.....	72
Référence .....	74

**Chapitre II : Synthèse et caractérisations des couches minces NiO déposées par spin-coating et dip-coating .....** **82**

PARTIE I : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES NIO DEPOSEES PAR SPIN-COATING .....

I. CHOIX DES CONDITIONS DE SYNTHESE DES COUCHES MINCES NiO ...	84
I.1. Choix du précurseur de nickel.....	84
I.2. Choix des solvants.....	85
I.3. Effet de la concentration du précurseur.....	85
I.4. Effet de la vitesse du rotation du spin-coater .....	85
II. SYNTHESE .....	87
III. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PREPARATION DES COUCHES MINCES DE NiO.....	90
III.1. Influence de la concentration du précurseur et des natures du solvant et du stabilisant.....	90
III.1.1. Analyse structurale.....	90
III.1.2. Propriétés optiques.....	92
III.1.3. Propriétés électrochimiques.....	96
III.2. Influence du traitement final.....	96
III.2.1. Etude préliminaire : influence de la durée du traitement UV .....	98
III.2.2. Effet de la nature du traitement sur la structure des couches minces de NiO.....	100
III.2.3. Effet de la nature du traitement sur les propriétés électrochromes des couches minces.....	101
Conclusion partie I .....	110

PARTIE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE NIO DÉPOSÉES PAR DIP-COATING.....	112
I. SYNTHÈSE .....	112
II. INFLUENCE DU TRAITEMENT FINAL .....	114
II.1. Analyses structurale et morphologique.....	114
II.2. Mesures électrochimiques.....	115
II.3. Mesures optiques .....	117
Conclusion partie II .....	120
Références .....	121
<b>Chapitre III : Influence du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel .....</b>	<b>122</b>
PARTIE I : DOPAGE AU LITHIUM DE COUCHES MINCES NIO.....	126
I. SYNTHÈSE .....	126
II. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHROMES.....	127
II.1. Mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique.....	127
II.2. Mesures optiques : les transmittance <i>ex situ</i> et les contrastes optiques .....	129
II.3. Les mesures <i>in-situ</i> et évolution de la capacité en cyclage.....	131
II.4. Analyses morphologique et structurale.....	132
II.4.1. Effet de du nombre de couches sur la morphologie du 8 % Li : NiO traités par UV .....	132
II.4.2. Effet de du dopage par 8 % du lithium sur la morphologie et la structure de NiO .....	133
II.5. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge.....	135
II.6. Analyse thermogravimétrique ATG .....	136
II.6.1. Avant traitement final .....	136
II.6.2. Après traitement final .....	137
II.7. Analyses par spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	138
II.7.1. Analyse avant décapage .....	138
a) Spectres XPS global (Survey) .....	139
b) Spectres XPS régionaux .....	142
II.7.2. Analyses par XPS avec décapage.....	147
a) Spectres haute résolution .....	147
II.8. Influence de la calcination pendant 24 h.....	155
II.9. Spectrométrie à décharge lumineuse GDOES .....	156
PARTIE II : CYCLAGE EN MILIEU ÉLECTROLYTIQUE DE NATURE DIFFÉRENTE (LI, NA, K).....	160
I. CYCLAGE ÉLECTROCHIMIQUE EN LIQUIDE IONIQUE LITHIÉ.....	162

I.1. Caractérisations électrochimiques.....	163
I.2. Propriétés optiques .....	165
II. CYCLAGE EN MILIEU KTFSI-EMITFSI ET NaTFSI-EMITFSI.....	167
Conclusion du chapitre III .....	170
Références du chapitre III.....	172
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>174</b>
CONCLUSION GENERALE .....	176
<b>Annexe 1 : La diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>182</b>
<b>Annexe 2 : Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>184</b>
<b>Annexe 3 : Spectroscopie infrarouge (FT-IR) .....</b>	<b>185</b>
<b>Annexe 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG).....</b>	<b>188</b>
<b>Annexe 5 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....</b>	<b>189</b>
<b>Annexe 6 : Spectroscopie à décharge lumineuse (GDOES).....</b>	<b>191</b>

# Introduction générale





La prise en compte de la nécessité des économies d'énergie par la communauté internationale a conduit à un essor important des travaux de recherche et de développement sur des dispositifs permettant la régularisation des échanges énergétiques ayant lieu à l'interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

Les matériaux et les dispositifs électrochromes modifient leurs propriétés optiques sous l'application d'un potentiel électrique [1]. Découverts en 1969, les systèmes électrochromes sont aujourd'hui utilisés dans plusieurs produits commerciaux, tels que les rétroviseurs automobiles et les systèmes d'affichage [2]. Un des défis majeurs actuels concerne la commercialisation de vitrages intelligents. Ces derniers, tout en conservant leur transparence, offrent un contrôle de la lumière et de la chaleur pénétrant à l'intérieur, en fonction de l'ensoleillement des saisons ou simplement du confort attendu. Ainsi, le vitrage électrochrome réduit considérablement la quantité d'énergie consommée que ce soit pour la climatisation, le chauffage et l'éclairage [3]. De plus, il offre aux architectes une alternative esthétique et efficace aux stores mécaniques et pare-soleils qui dominent actuellement le marché. La substitution de vitrages classiques par des vitrages électrochromes pourrait entraîner une réduction de 40 % d'énergie dans le bâtiment [4]. Ces matériaux électrochromes attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. Pour se persuader de la croissance des recherches dédiées au développement de ces systèmes, il suffit de comptabiliser le nombre de publications dans les revues scientifiques internationales. La figure I.1 illustre l'évolution de la recherche scientifique sur les dispositifs électrochromes depuis l'année 2000.

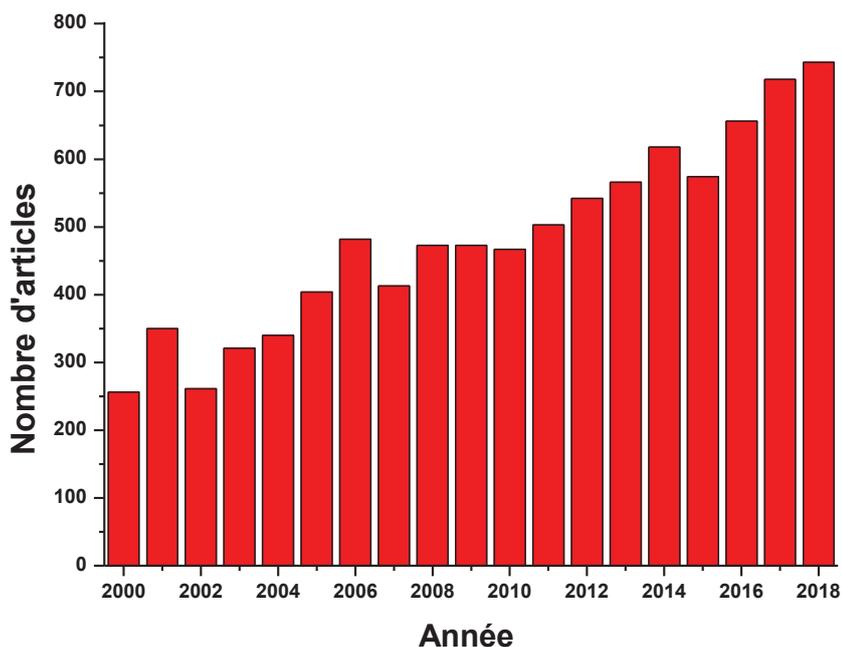


Figure I.1 : Evolution du nombre d'articles dédié au développement des dispositifs électrochromes de 2000 à 2018 [ScienceDirect-electrochromic devices].

Actuellement, un nombre de plus en plus élevé d'entreprises commercialisent des vitrages électrochromes, citons par exemple, SageGlass [5], ChromoGenics AB [6], Suntuitive [7] et Viewglass [8]. Aujourd'hui, il est difficile de se renseigner auprès des entreprises sur la nature des matériaux utilisés en particulier en ce qui concerne la couche électrolytique et le procédé de mise en forme de ces fenêtres électrochromes. La principale observation est la couleur bleutée de ces dispositifs qui permet d'avoir une idée sur les matériaux utilisés comme électrode. La figure I.2 est un exemple de vitrage électrochrome fabriqué et commercialisé par l'entreprise SageGlass-Saint Gobain.



Figure I.2: Illustration d'un vitrage électrochrome. La partie basse est colorée en bleu et bloque une partie de la lumière visible-IR alors que la partie haute est transparente ce qui permet de laisser passer une grande partie de la lumière au moins dans le visible [9].

L'oxyde de tungstène  $WO_3$  constitue l'état de l'art des oxydes électrochromes. De coloration cathodique, les couches minces  $WO_3$  commutent d'un état transparent à bleu par insertion de protons, d'ions lithium ( $Li^+$ ) ou d'ions sodium ( $Na^+$ ). A ce jour, les vitrages électrochromes commercialisés associent le couple  $WO_3$  et  $IrOx$  entraînant une commutation d'un état transparent à un état bleuté, non désirable commercialement en raison du prix élevé de l'oxyde d'iridium et de la couleur bleue des vitrages perçue négativement par l'utilisateur. Ainsi, les entreprises s'intéressent de plus en plus à remplacer l'oxyde d'iridium par l'oxyde de nickel, en raison de son prix et de la couleur neutre des vitrages (caractérisée par une apparence grisâtre) lors de son association avec  $WO_3$ . La neutralité de couleur est un atout de poids pour la commercialisation. A notre connaissance ChromoGenics AB commercialisent des dispositifs à base d'oxyde de nickel et d'un électrolyte lithié. Le comportement électrochimique de  $NiO$  est en première approximation associé à une simple réaction d'oxydo-réduction liée elle-même à une simple insertion / désinsertion des cations de lithium. Cependant le mécanisme réactionnel dépend de la configuration des vitrages et du choix de la couche électrolytique. Ainsi les premiers travaux rapportés par Saint-Gobain utilisaient un électrolyte solide conducteur protonique, tel que  $Ta_2O_5$ . L'association des oxydes,  $WO_3$  stable en milieu acide et de  $NiO$  stable en milieu basique, entraînerait une dégradation rapide des dispositifs en accord avec l'incompatibilité acido-basique des couches. Afin de pallier cette difficulté, plusieurs équipes se sont intéressées à l'étude de réactivité de couches minces d'oxydes de nickel dans des milieux lithiés [1]. La technologie lithium serait celle adoptée par Sage-Glass.

Encore aujourd'hui, après presque 30 ans de recherche depuis les travaux de C. Lampert [3], l'oxyde de nickel reste le sujet de débats au sein de la communauté électrochrome comme illustré par l'augmentation du nombre d'articles dédiés au développement des matériaux

électrochromes à base de NiO (figure I.3). Cette croissance est due à la persistance de nombreuses problématiques telles que : l'homogénéité des couches minces de NiO de grande taille, la durabilité (la durée de vie), la possibilité de faire des dépôts sur des substrats flexibles, et surtout la complexité du mécanisme électrochrome mis en jeu.

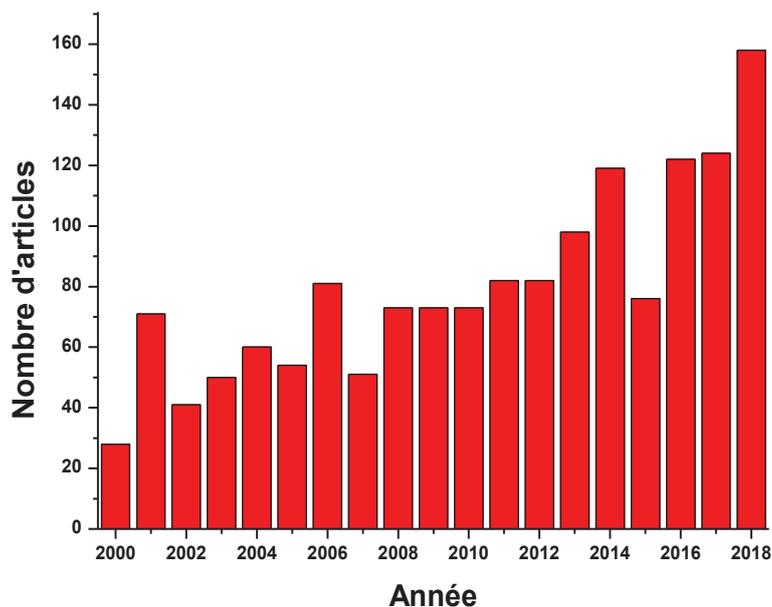


Figure I.3 : L'évolution des recherches dédiées au développement des matériaux électrochromes à base d'oxyde de nickel [ScienceDirect- nickel oxide-electrochromic].

Des travaux récents [10] et en particulier ceux de l'ICMCB [11], ont mis en lumière l'avantage d'utiliser des couches minces d'oxyde de nickel non stœchiométrique. Dans ces travaux, la non-stœchiométrie provenait d'un déficit cationique en Ni, pour les couches minces de formulation  $Ni_{1-x}O$  déposées par pulvérisation cathodique sous différentes pressions d'oxygène, ou de l'ajout d'un dopant tel le lithium. Lorsque l'oxyde de nickel NiO est non stœchiométrique des ions de  $Ni^{2+}$  sont remplacés par des ions  $Ni^{3+}$  pour compenser le déficit en charge ce qui conduit à une valence mixte qui permet d'augmenter la conductivité électronique de ce matériau [12]. Semi-conductrices de type p, les couches NiO présentent une coloration anodique, qui se caractérise par un changement de couleur d'un état transparent à un état marron en oxydation [13].

L'amélioration des performances électrochromes de l'oxyde de nickel nécessite d'abord la compréhension du ou des mécanismes réactionnels à l'origine de ces propriétés. Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de Mathias Da Rocha, lequel avait ouvert une piste prometteuse sur l'influence de la non-stœchiométrie sur le comportement électrochrome

de couches minces d'oxyde de nickel [1] et de ceux de Abdelaadim Danine [14] qui a réalisé des dépôts sur papier et a montré le bénéfice du traitement UV sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de tungstène sur substrats flexibles, illustrant ainsi l'avantage de ce « recuit » UV moins énergétique qu'un traitement thermique classique. Leurs travaux ont permis de mettre en évidence d'une part que la non stœchiométrie de NiO est à l'origine d'une amélioration des propriétés électrochromes et d'autre part que le dépôt sur des substrats flexibles permettent de réduire le coût de ces dispositifs, de les rendre plus légers et d'élargir leur domaine d'applications pour de futurs besoins de la société.

Le but de cette thèse est de poursuivre les travaux précédents en combinant les différentes approches. Plus précisément, nous nous proposons de comparer, l'influence des traitements finaux (traitement thermique et le traitement par UV à température ambiante) sur les propriétés électrochromes des couches minces d'oxyde de nickel préparées par la méthode sol-gel, ainsi que l'influence du dopage par le lithium en vue d'améliorer leurs performances électrochromes.

Ce mémoire de thèse s'organise en trois grandes parties. Dans un premier chapitre de généralités, nous présenterons l'électrochromisme : ses principes, les principaux matériaux, le mode de fonctionnement d'un dispositif électrochrome ainsi qu'une présentation des électrodes transparentes et conductrices (TCOs) et des principaux électrolytes utilisés dans les dispositifs. Seront également présentés les différentes applications de ces dispositifs et leur marché. Nous compléterons ce chapitre par une étude bibliographique non-exhaustive sur l'oxyde de nickel et les composés mixtes de nickel et de lithium qui constituent le cœur de nos travaux. Nous terminerons par la description de la méthode de synthèse sol-gel et des deux techniques de dépôt associées spin-coating et dip-coating et introduirons le principe des techniques de caractérisation électrochromes: électrochimique et optique.

La première partie du deuxième chapitre détaille l'élaboration et la caractérisation des couches minces à base d'oxyde de nickel déposées par la technique spin-coating. Les caractérisations morphologiques et structurales de ces couches minces seront complétées par des caractérisations électrochromes en milieu alcalin (KOH). Dans ce chapitre, nous optimiserons les paramètres suivants : la concentration du précurseur, le type de solvant et de stabilisant, et le traitement final (calcination ou traitement UV) sur les propriétés EC de cet oxyde.

Le deuxième partie du deuxième chapitre traitera des propriétés électrochromes des couches minces d'oxyde de nickel déposées par la méthode dip-coating. A nouveau, nous reviendrons sur l'influence du traitement final (calcination et traitement UV) sur les propriétés

électrochromes de l'oxyde de nickel. Le traitement UV est l'un des paramètres clés au regard du développement de ces dispositifs sur des supports souples et constituera un des objets principaux de ce travail.

Le quatrième chapitre est dédié au dopage par le lithium des couches minces de NiO fabriquées par la meilleure technique de dépôt (dip coating). Les techniques de caractérisation telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et la spectroscopie à décharge lumineuse (GDOES) ont été utilisées pour valider l'effet du dopage sur l'amélioration des propriétés électrochromes.

# **Chapitre I : Généralités :**

## **Matériaux et dispositifs**

### **électrochromes à base de**

#### **NiO**



Dans la première partie de ce chapitre, nous allons détailler le principe de fonctionnement des dispositifs électrochromes, les indicateurs de performances, ainsi que les différents types de matériaux électrochromes organiques et inorganiques. Dans la deuxième partie, nous allons définir les différentes applications de ces dispositifs électrochromes ainsi que leur marché. Dans la troisième partie, nous allons décrire en détail l'oxyde de nickel, l'hydroxyde de nickel et l'oxyhydroxyde de nickel, leurs avantages et leurs utilisations dans les dispositifs électrochromes et le rôle du dopage sur les propriétés de cet oxyde. Dans la dernière partie, les techniques d'analyses électrochimiques et optiques seront présentées. Toutefois, en premier lieu, nous souhaitons introduire quelques dates.

Dès 1704, Diesbach et Dippel ont découvert accidentellement le changement de couleur du bleu au marron du ferrocyanate lors de la réaction (I-1)



Quelques années plus tard, en 1815, Berzelius était le premier à rapporter le changement de couleur de l'oxyde de tungstène par une réduction sous flux d'hydrogène [15]. En 1961, Platt a confirmé l'existence de matériaux et de molécules organiques capables de changer de couleur sous l'application d'un potentiel électrique [16]. Mais c'est vers la fin des années 60 que Deb fut le premier à démontrer la présence d'une coloration réversible de couches minces d'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  lorsque ces dernières étaient soumises à un potentiel électrique ( $\text{W}^{6+} \longleftrightarrow \text{W}^{5+}$ ) [17-18].

En 1988, l'entreprise Gentex-Donnelly a été la première à commercialiser des rétroviseurs automobiles à base d'électrochromes, et plus précisément de viologènes. Aujourd'hui, une production annuelle de 80 millions de rétroviseurs de voitures est estimée. En 2000, les matériaux électrochromes, et en particulier les oxydes, ont été utilisés dans d'autres domaines d'applications par Chromogenics Sweden AB comme par exemple les casques de motos [C. Granqvist, ChromoGenic]. En 2005, sous la demande croissante du marché, plusieurs companies dont Saint Gobain ont étendu l'utilisation de ces matériaux aux secteurs du bâtiment et de l'automobile.

Aujourd'hui, les dispositifs électrochromes sont étudiés dans les domaines spectraux visible et proche infrarouge pour des applications telles que les vitrages à transmittance contrôlable pour le bâtiment, les visières électrochromes, les toits et rétroviseurs pour le secteur automobile, et les afficheurs. Des applications de camouflage [19] ou de contrôle

thermique dans des satellites [20] sont également envisagées dans le domaine de l'infrarouge (jusque  $\lambda = 50 \mu\text{m}$ ).

## Partie I : Dispositif électrochrome

### I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le mot électrochrome dérive de la combinaison du mot anglais *Electric* et du grec *Khrôma* (couleur). L'électrochromisme comme défini dans l'introduction est un changement des propriétés optiques (changement de couleur dans le visible) sous l'application d'une différence de potentiel électrique [21]. Une inversion de la polarisation permet de revenir à l'état initial de façon réversible [22].

La figure I.1 décrit le principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome. Ce dispositif est constitué de 5 couches :

- Deux oxydes transparents et conducteurs (TCOs) présentant une faible résistivité électronique de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .
- Deux matériaux électrochromes (couches actives) qui constituent l'électrode de travail (WE) et la contre électrode (CE) séparés par une couche électrolytique,
- Un électrolyte qui doit présenter une bonne conductivité ionique ( $10^{-7} < \sigma_i < 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 25 °C) et être isolant électronique ( $\sigma_e < 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour faciliter la migration des ions entre les deux matériaux électrochromes.

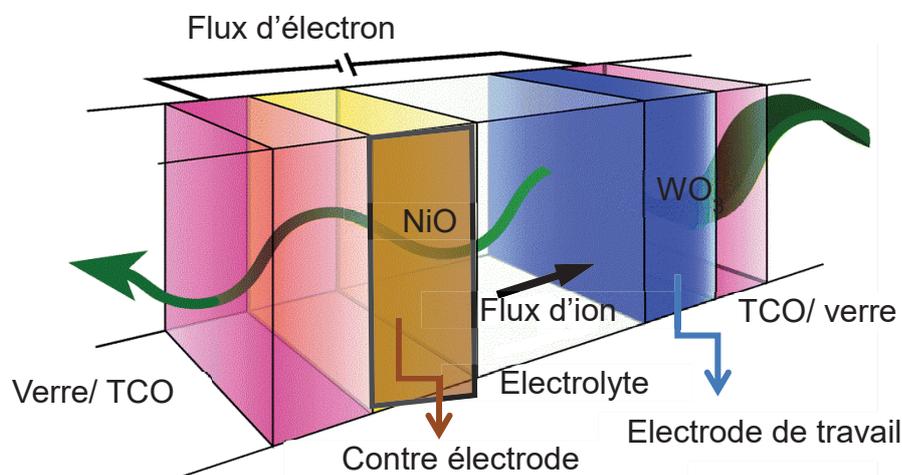


Figure I.1 : Le principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome composé de 5 couches : TCO / EC1 / Electrolyte / EC2 / TCO [22].

Un dispositif électrochrome est souvent assimilé à une batterie optique. Lorsqu'une tension est appliquée, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via le circuit extérieur

et les deux couches TCOs, en parallèle les ions vont traverser l'électrolyte pour s'insérer dans un des deux matériaux électrochromes (figure I.2). Ce transfert d'ions/électrons provoque des réactions d'oxydoréduction des métaux de transitions qui composent les couches électrochromes par exemple (EC1 et EC2) ce qui conduit par la suite à un changement de couleur [23]. Ils existent deux types de matériaux électrochromes qui sont : (i) les matériaux à coloration cathodique, (ii) les matériaux à coloration anodique. La figure I.2 illustre le fonctionnement d'un dispositif électrochrome associant  $\text{WO}_3$  à coloration cathodique à  $\text{NiO}$  à coloration anodique.

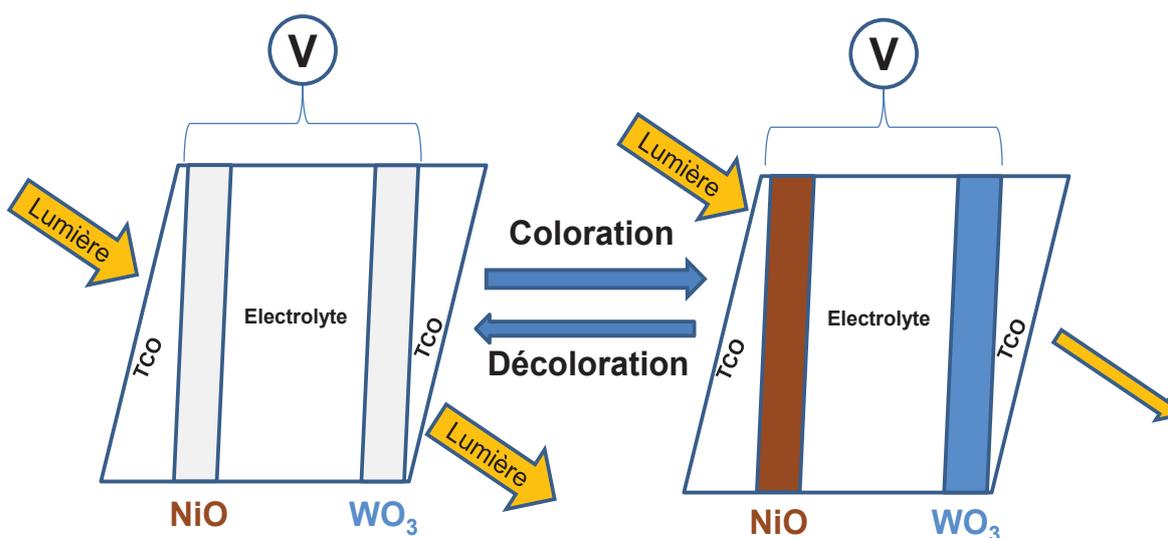


Figure I.2 : La coloration et la décoloration d'un dispositif électrochrome de type TCO/ $\text{WO}_3$ /Electrolyte/ $\text{NiO}$ /TCO sous l'application d'un potentiel électrique.

Le changement de couleur (coloré/transparent) de ces matériaux est généralement lié à l'insertion et à la désinsertion des cations comme  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ... associé à un mécanisme d'oxyd-réduction [20].

En plus des matériaux à coloration cathodique et anodique, existent des matériaux optiquement inactifs, lesquels participent tout de même au bon fonctionnement électrochimique du dispositif électrochrome (ECD) en jouant le rôle de réservoir d'ions. Les couches électrochromes peuvent être conductrices, permettant de supprimer l'utilisation du TCO. Ce sera le cas des polymères conducteurs pour lesquels nous pouvons citer le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS), qui présente une bonne conductivité électronique tout en ayant de bonnes propriétés électrochromes [24-25].

Les métaux peuvent jouer aussi le rôle d'une des électrodes, accordant à l'ECD un effet réflecteur.

Les matériaux électrochromes mélangés à un électrolyte peuvent être également utilisés. Ce type de "solution électrochrome" est d'ailleurs avantageux pour l'application des rétroviseurs automobiles électrochromes [26].

De ce fait, le nombre de couches qui compose un dispositif électrochrome ECD peut être diminué à 3 ou 4 couches, ceci dépend des matériaux utilisés et de l'application désirée. La diminution du nombre de couches constituant un ECD permet de faciliter et de réduire les coûts de production [27].

## II. LES INDICATEURS DE PERFORMANCES D'UN DISPOSITIF ELECTROCHROME

Les critères majeurs pour étudier les performances d'un dispositif électrochrome sont les suivants:

**Contraste optique** : ce critère est défini comme le rapport de la réflexion ou de la transmission optique entre l'état coloré ( $T_{col}$ ) et l'état transparent ( $T_{déc}$ ), cela dépend du mode de fonctionnement du dispositif électrochrome (I-2). Pour les systèmes transparents étudiés dans cette thèse

$$\text{Contraste} = \frac{T_{déc}}{T_{col}} \quad (I-2)$$

Afin de comparer différents matériaux, le contraste est classiquement calculé pour la longueur d'onde qui correspond à la sensibilité maximale de l'œil :  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .

**L'efficacité optique**  $\eta$  (exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ) : c'est le rapport de la variation de la densité optique  $\Delta DO$  sur la charge  $Q$  injectée par unité de surface (I-3).

$$\eta = \frac{\Delta DO}{Q} = \frac{\log(\text{contraste})}{Q} = \frac{\log\left(\frac{T_{déc}}{T_{col}}\right)}{Q} \quad (I-3)$$

Une valeur élevée de efficacité optique, est souvent associée à de bonnes performances électrochromes. Une valeur de  $\eta$  de l'ordre de  $50\text{-}100 \text{ cm}^2 / \text{C}$  est obtenue pour les matériaux électrochromes inorganiques alors qu'elle peut atteindre une valeur de  $1000 \text{ cm}^2 / \text{C}$  pour les matériaux organiques

**L'effet mémoire** : il représente le temps pendant lequel le matériau ou dispositif électrochrome conservera sa coloration (décoloration) après arrêt de l'application d'un potentiel électrique.

**Le temps de commutation ou de réponse** : c'est le temps nécessaire pour que le matériau électrochrome passe d'une coloration à une décoloration (ou entre deux états colorés) et l'inverse. Un temps d'une dizaine de minutes est accepté pour les fenêtres intelligentes ( $\approx \text{m}^2$ ) afin que l'œil s'adapte à ce changement de couleur. Dans le cas des afficheurs

électrochromes, le temps de réponse doit être faible (quelques secondes) afin d'obtenir l'information le plus rapidement possible. Ce temps de réponse dépend généralement de la surface active du dispositif.

**La durée de vie en cyclage (durabilité) :** la durée de vie d'un système correspond à sa capacité à se colorer et se décolorer sans diminution de ses performances électrochromes. Elle doit être de plusieurs milliers de cycles mais elle dépend toutefois de l'application désirée.

**La plage de température de fonctionnement :** selon les applications elle varie classiquement de  $-30\text{ °C}$  à  $+120\text{ °C}$ .

**La fenêtre de potentiel appliqué :** C'est le domaine de potentiel appliqué pour faire commuter de façon réversible le système électrochrome. Une valeur inférieure à  $2\text{ V}$  est classiquement utilisée.

Le critère économique n'est pas abordé dans cette partie, mais il est bien évidemment un critère essentiel pour viser une large commercialisation.

Ces critères sont nombreux et variés mais permettent de s'assurer du bon fonctionnement d'un matériau ou d'un dispositif électrochrome.

### III. DESCRIPTIF DES COUCHES CONSTITUANT UN DISPOSITIF ELECTROCHROME

#### III.1. Les couches conductrices transparentes TCOs

La plupart des oxydes transparents conducteurs, TCOs, sont des semi-conducteurs de type n, possédant une bande interdite de largeur supérieure à 3 eV. Pour atteindre les performances requises, les couches de TCOs sont généralement de faible épaisseur de l'ordre de 150 nm, et de résistance de l'ordre de 30 Ohms/carré. Parmi les oxydes transparents conducteurs les plus utilisés actuellement, on peut citer l'oxyde d'indium dopé à l'étain ( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ , ITO), l'oxyde d'étain dopé au fluor ( $\text{SnO}_2 : \text{FTO}$ ). L'ITO constitue l'état de l'art car il présente une faible résistivité ( $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) avec une excellente transmission (supérieure à 85-90 %) [28]. Les couches minces d'ITO sont généralement déposées sur un substrat de verre par dépôt physique. Leur absorption dans le visible est généralement inférieure à 2 % et leur facteur de réflexion dans l'infrarouge dépasse 90 %. Elles combinent une très bonne transparence (T supérieure à 85-90 %). Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé des substrats verre/ITO commercialisés par la société SOLEMS.

Pour des raisons géopolitiques de localisation du minerai In, et de sa rareté et toxicité, de nombreux travaux concernent aujourd'hui, l'oxyde de zinc dopé au gallium ( $\text{ZnO} : \text{Ga}$ ) ou encore l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ( $\text{ZnO} : \text{Al}$ ) [29].

## III.2. Les types de matériaux électrochromes

Ils existent deux grandes catégories de matériaux électrochromes qui sont : les matériaux inorganiques et les matériaux organiques.

### III.2.1. Les matériaux électrochromes organiques

Ils existent trois catégories de matériaux électrochromes organiques que sont les polymères conducteurs, les matériaux à base de viologènes et les matériaux à base de bleu de Prusse.

#### i. Les polymères conducteurs

En 1981, les propriétés électrochromes du polymère conducteur « poly-N-méthylpyrrole » ont été décrites par Diaz et al. [30], ce qui a précipité des travaux de recherches intenses sur les polymères électrochromes. Actuellement les polymères conducteurs les plus utilisés sont la polyaniline (PANI) [31], le polypyrrole (PPy) [30], le polythiophène (PTh) [29,30] et de nombreux dérivés, grâce au greffage de divers groupements. Ces groupements permettent d'améliorer les polymères de base ou de donner naissance à des nouvelles propriétés électrochromes. Parmi les méthodes de synthèse de ces polymères, la méthode électropolymérisation peut être citée. Ces polymères ont reçu plus d'attention en raison de leurs propriétés électrochromes améliorées

Les polymères sont isolants à l'état neutre, mais sont généralement dopés par réaction avec un oxydant ou un réducteur ce qui les rend conducteurs. En contrôlant le dopage et donc en jouant sur la valeur du band gap, les propriétés optiques de ces matériaux peuvent être modifiées [34]. D'après la littérature, les polymères conducteurs de type p sont les plus utilisés, dû à leur meilleure stabilité électrochrome par rapport aux polymères conducteurs de type n. La conductivité de ces matériaux peut aller de 100 à 1000000 S/cm [35].

De nombreuses recherches ont été faites sur les matériaux dérivés comme les aromatiques et les structures hétérocycliques aromatiques. L'oxydation électrochimique des molécules aromatiques, comme le pyrrole, le thiophène, l'aniline, le furane etc, conduit à des polymères conducteurs électroactifs (oxydation/réduction).

Le polythiophène (PTh) est particulièrement stable et facilement synthétisé. Le PTh est bleu lorsqu'il est dopé (oxydé) et rouge lorsqu'il est sous sa forme non-dopée. Une modification de couleur est possible en choisissant de manière judicieuse le monomère de thiophène. Par exemple, les couleurs disponibles avec un polymère préparé avec du 3-méthylthiophène vont dépendre de la position des groupes de méthyle sur la chaîne principale du polymère. Les couleurs disponibles sous la forme oxydée sont le bleu pâle, le bleu, le

violet et sous la forme réduite, le rose, le jaune, le rouge ou encore l'orange [36]. Les couleurs dépendent également de la longueur de la chaîne polymère.

Les matériaux à base de poly(3,4-(éthylènedioxy)thiophène) (PEDOT) présentent un plus faible band gap que les polythiophènes, leur procurant une plus grande absorbance dans la région proche de l'infrarouge. Le PEDOT dopé est transparent (parfois légèrement bleuté) dans la région du visible et le polymère neutre est bleu-noir [32-37-38]. Le polypyrrole (PPy) est bleu-violet lorsqu'il est dopé puis jaune-vert lorsqu'il est réduit électrochimiquement. La polyaniline peut passer de l'état transparent-jaune à vert lorsqu'elle est oxydée, mais peut aussi se colorer en bleu foncé, violet, voir marron lorsque des potentiels encore plus positifs sont appliqués. Cependant, des potentiels trop élevés peuvent supprimer la propriété de réversibilité.

Les polymères conducteurs ont comme avantages un temps de réponse faible et une large palette de couleur. Néanmoins, ils ont un inconvénient majeur : une durée de vie limitée et une instabilité aux UVs comparés aux oxydes métalliques.

## ii. Les viologènes

Les **viologènes** sont connus pour leurs bonnes performances électrochromes [39], ce sont des molécules organiques ioniques solubles. Les viologènes (figure I.3) regroupent la famille des bipyridillium. Les viologènes sont caractérisés par une intense coloration en réduction, résultante d'un transfert de charge intramoléculaire qui correspond à des bandes d'absorption dans le visible. Ces composés sont souvent utilisés car ils se caractérisent par un temps de réponse rapide et une possibilité d'obtenir des colorations variées si différents viologènes sont mélangés. Rappelons que la société Gentex a utilisé le viologène dans les premières applications commerciales, les rétroviseurs électrochromes [40].

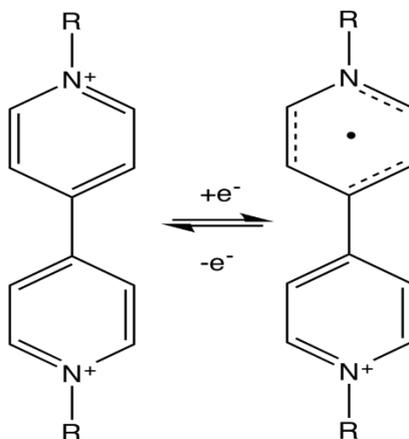


Figure I.3 : Schéma de la formule de viologènes [41].

### iii. le bleu de Prusse

Le bleu de Prusse  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ , ou ferrocyanate a été découvert en 1704 [42] (figure I.4).

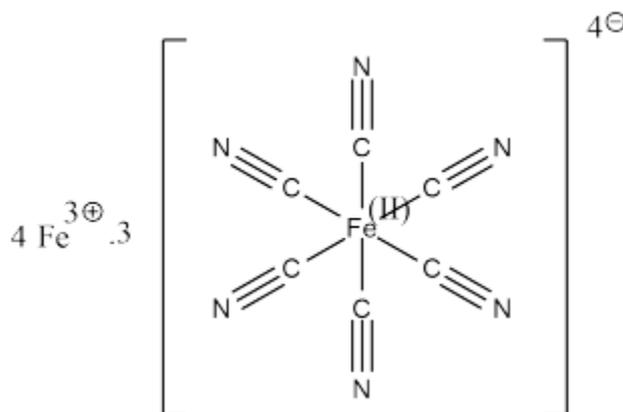
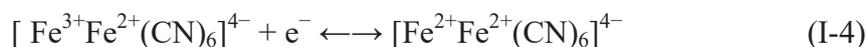


Figure I.4 : Formule chimique développée du ferrocyanure ferrique ou Bleu de Prusse [43].

Le bleu de prusse ou Prussian Blue (PB) est souvent déposé sur un substrat conducteur par la technique d'électroréduction, à partir de solutions aqueuses de sels solubles de  $\text{Fe}^{3+}$  et d'ions  $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Il permute entre une coloration bleue lorsqu'il est réduit et un marron [44] via la réaction (I-4) :



#### III.2.2. Matériaux électrochromes inorganiques

Jusqu'au milieu des années 90, les matériaux électrochromes inorganiques sont majoritairement des oxydes capables de changer leurs couleurs lorsque leurs métaux de transition changent leurs degrés d'oxydation. En 1996, les travaux sur les miroirs commutables mettent en lumière la commutation de métaux tels l'Yttrium lors de l'hydruration entraînant une modulation de conductivité électronique associée à une modulation optique [45-46-47].

Parmi les oxydes, ceux définis comme cathodiques et colorés à l'état réduit sont généralement des semi-conducteurs de types n [40]. La seconde catégorie qui se colorent à l'état oxydé (matériaux à coloration anodique) sont majoritairement des semi-conducteurs de type p [48]. En outre, il existe des matériaux à coloration permanente (coloration à l'état réduit et à l'état oxydé).

Quelques exemples d'oxydes inorganiques sont regroupés dans la figure I.5.

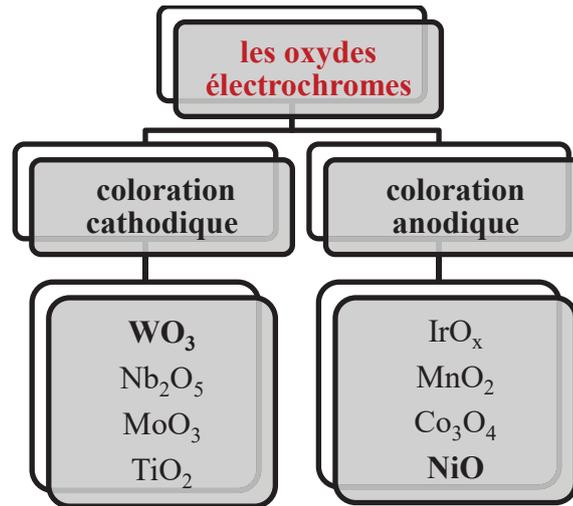
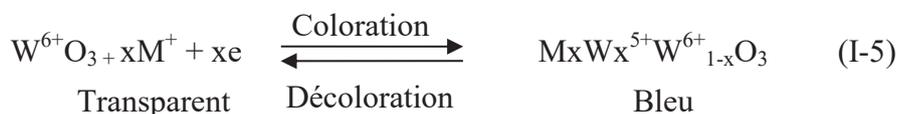


Figure I.5 : Quelques exemples d'oxydes électrochromes à coloration cathodique  $\text{WO}_3$ [3],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [49],  $\text{MoO}_3$  [50],  $\text{TiO}_2$  [51], et à coloration anodique  $\text{IrO}_x$  [52],  $\text{MnO}_2$  [53],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [54],  $\text{NiO}$  [55].

▪ Les oxydes à coloration cathodique

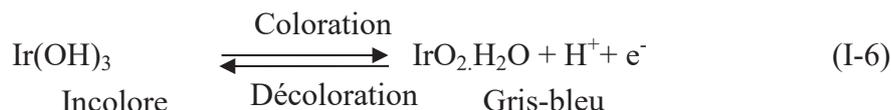
Comme introduit précédemment, ces oxydes se colorent en réduction. Le matériau cathodique le plus utilisé est l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) [56], la couleur de ce dernier change selon la réaction suivante (I-5) :



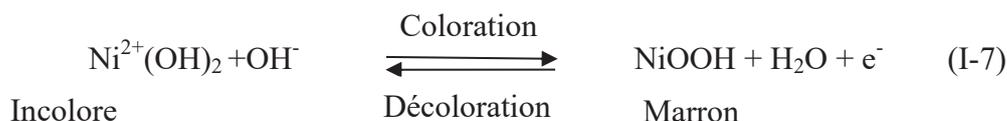
où M représente les ions alcalins: Li<sup>+</sup>, Na, *etc.*

▪ Les oxydes à coloration anodique

Les oxydes à coloration anodique changent leur coloration à l'état oxydé. L'un des tous premiers oxydes à être étudié est l'oxyde d'iridium [57], dans un premier temps dans les batteries alcalines puis dans le domaine des dispositifs électrochromes. L'oxyde d'iridium modifie sa couleur selon la réaction (I-6):



Mais cet oxyde présente des inconvénients surtout en terme de coût élevé; c'est une des raisons pour lesquelles les chercheurs se sont tournés vers l'hydroxyde / oxyde de nickel qui présente un plus faible coût ainsi qu'une neutralité de couleur par rapport à l'oxyde d'iridium. Celui-ci change sa couleur selon la réaction (I-7) [58] :



### III.3. Les électrolytes

La couche électrolytique occupe le centre du dispositif électrochrome. Elle peut être majoritairement sous trois formes : liquides, solides (oxydes métalliques), ou sous forme de membranes polymériques, conductrices ioniques contenant éventuellement un liquide ionique.

Un électrolyte utilisé dans une cellule électrochrome doit :

- ✚ Présenter une bonne conductivité ionique ce qui assure la migration des ions entre les deux matériaux électrochromes
- ✚ Etre isolant électronique.

- ✚ Etre résistant à la dégradation, à l'évaporation et à la gélification.
- ✚ Présenter un faible coût et une faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

### III.3.1. Les solides ou oxydes métalliques

Les oxydes métalliques comme par exemple Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [59] (conductivité ionique de l'ordre de 3.10<sup>-6</sup> S / cm), LiNbO<sub>3</sub> [60] et ZrO<sub>2</sub> [61]. Leurs couches minces sont généralement poreuses et la pré-insertion de cations Li<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup> se fait par la méthode de co-pulvérisation, par la voie chimique, électrochimique ou par une exposition à l'humidité.

### III.3.2. Liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent une très bonne conductivité ionique qui est de l'ordre de 10<sup>-2</sup>-10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup> et sont stables dans une grande fenêtre de potentiel (4 V). Ils agissent à la fois comme un solvant et comme un sel. Ils sont non inflammables et leurs tensions de vapeur qui sont négligeables leur confèrent une très faible évaporation contrairement aux liquides aqueux. Ces liquides présentent aussi une non-volatilité, ce qui permet d'opérer à des températures supérieures à celles utilisées pour les liquides aqueux [62-63-64-65].

### III.3.3. Les membranes polymériques

Ces membranes sont caractérisées par une bonne conductivité ionique de l'ordre de 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-7</sup> S / cm. Elles sont principalement constituées d'un polymère (solide ou gel) qui joue le rôle d'une matrice et d'un sel ionique qui joue le rôle de la source d'ions. La cinétique de la migration des ions dépend de la concentration de ces derniers et de la viscosité de la membrane. Les sels ioniques contenant des ions de type Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> sont parmi les sels les plus utilisés [66-67].

Les électrolytes les plus utilisés pour les premiers tests en milieu aqueux sont : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dilué pour le WO<sub>3</sub> [68] et le KOH pour l'oxyde de nickel [69].

Au cours de ces travaux, les liquides ioniques qui seront utilisés sont des liquides ioniques à base de lithium (LiEMI-TFSI), de sodium (NaEMI-TFSI) et de potassium (KEMI-TFSI).

## Partie II : Les applications d'un dispositif électrochrome

Les matériaux électrochromes EC trouvent leurs applications dans plusieurs domaines en particulier les vitrages intelligents, les toits et les rétroviseurs automobiles, les afficheurs, l'aéronautique et les visières électrochromes, *etc.*

### I. LES VITRAGES ELECTROCHROMES

Les vitrages électrochromes sont aujourd'hui une des solutions pour régler la problématique des vitres classiques, centre d'échange de la lumière et la chaleur entre le milieu extérieur et l'intérieur du bâtiment, nécessitant une régulation par utilisation de la climatisation afin d'obtenir un minimum de confort. Ces vitrages électrochromes présentent des avantages qui permettent d'améliorer à la fois le confort humain et de réduire la quantité d'énergie consommée par la climatisation et l'éclairage.

Comme évoqué dans l'introduction, il est difficile d'obtenir des informations précises sur la composition du vitrage électrochrome commercialisé et son procédé de production (méthode de synthèse, *etc.*). Ceci démontre que cette technologie est toujours en cours de développement et de recherche.

Les vitrages électrochromes ont les avantages suivants :

- Contrôle de la température de l'intérieur ainsi que la visibilité de l'extérieur,
- Diminution des pertes financières liées à la climatisation et l'éclairage supplémentaire [70],
- Création de bâtiments tout-vitré,
- Suppression des reflets, ce qui améliore la visibilité,
- Ouverture sur l'extérieur car suppression des volets.
- Grâce à des modules informatiques complémentaires, il est possible de contrôler à distance coloration et la décoloration à l'aide d'un dispositif mobile, ex : téléphone portable, *etc* [SageGlass [71]].

La figure I.6 représente une fenêtre électrochrome dans les deux états coloré et décoloré.



Figure I.6 : Exemple d'une fenêtre électrochrome aux deux états coloré et transparent commercialisée par SageGlass.

Le marché des vitrages électrochromes qui n'était « que » de 1,0 milliard de dollars \$ en 2014 est en progression permanente, et pourrait plus que doubler en 2020 et ainsi atteindre la valeur de 2,6 milliards de dollars \$ (figure I.7). Ces vitrages sont utilisés aujourd'hui dans un grand nombre de bâtiments, comme les hôpitaux, les aéroports, les entreprises, les écoles et les centres commerciaux. Ces vitres sont fortement utilisées dans les régions les plus ensoleillées.

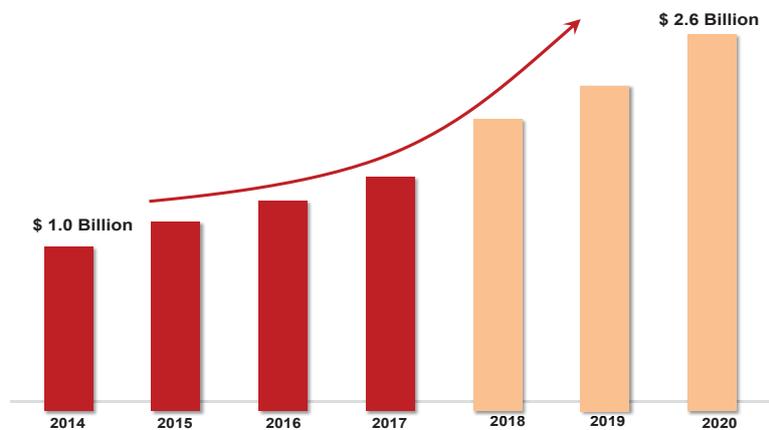


Figure I.7 : Marché des vitrages électrochromes [72].

## II. LE SECTEUR AUTOMOBILE

Le secteur automobile et précisément les rétroviseurs anti-éblouissement et les toits des voitures sont les applications électrochromes les plus répandues. Les rétroviseurs électrochromes sont commercialisés depuis presque 30 ans. 26 % des voitures en 2015 étaient équipées de rétroviseurs électrochromes. La figure I.8 est un exemple du domaine d'application dans le secteur automobile.



Figure I.8 : les rétroviseurs et les toits électrochromes [73].

## III. AUTRES APPLICATIONS

Les matériaux électrochromes peuvent être utilisés dans un large domaine d'applications, ceci est dû aussi à la possibilité de produire des dispositifs électrochromes flexibles. Parmi les diverses applications, on peut citer : les afficheurs, le textile [74], l'aéronautique, les protecteurs des composants électroniques sur des satellites [75] et le camouflage militaire [76]. Parmi ces applications, deux exemples sont illustrés sur la figure I.9.



Figure I.9 : Afficheurs et hublots électrochromes dans un avion Boeing [77].

L'évolution du domaine d'application des dispositifs électrochromes en fonction du temps est illustrée sur la figure I.10.

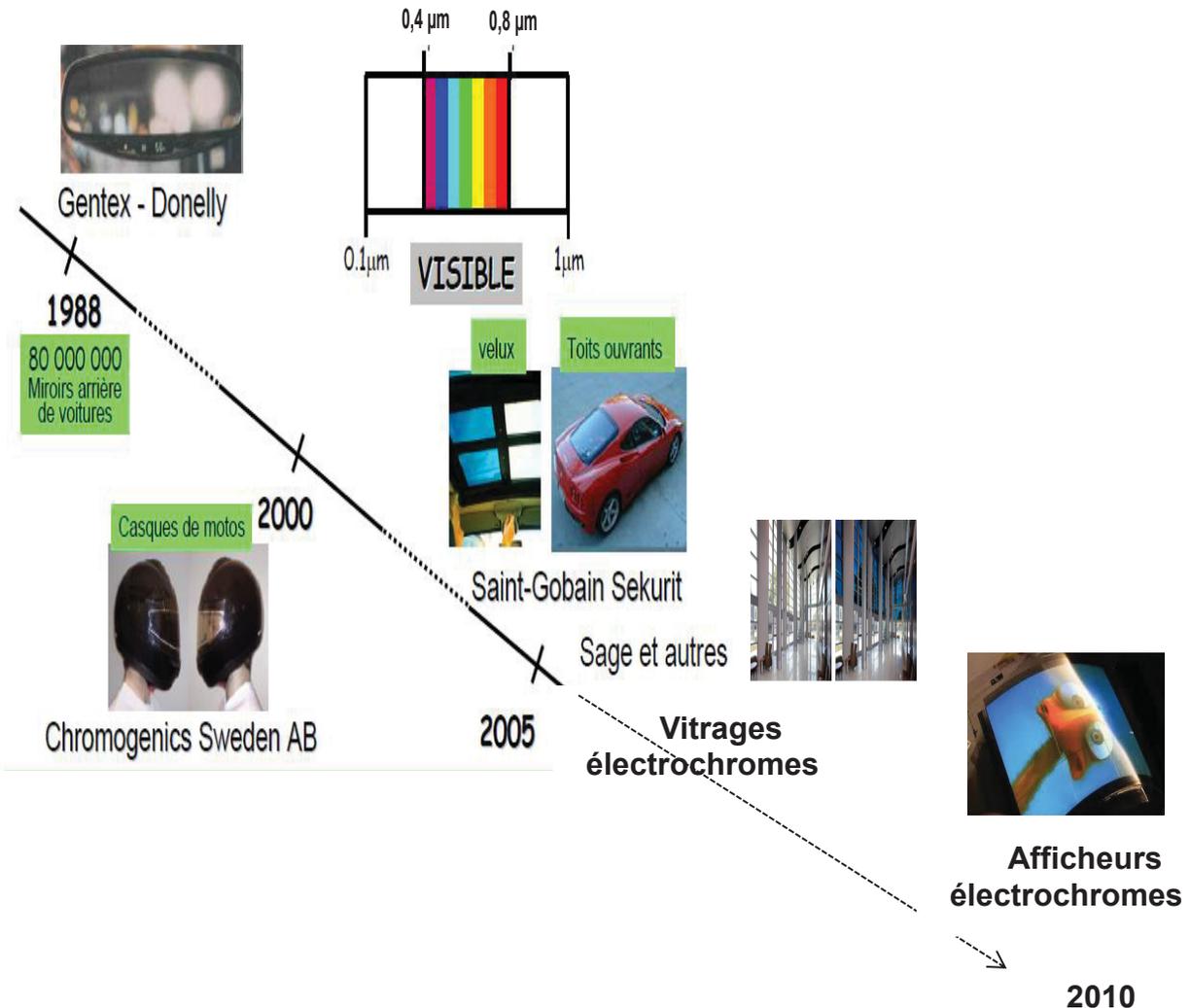


Figure I.10 : Evolution des domaines d'applications de dispositifs électrochromes en fonction du temps [78].

#### IV. L'IMPORTANCE DE L'OXYDE DE NICKEL DANS CES APPLICATIONS

Actuellement, l'oxyde de nickel, décrit en détail dans la partie suivante de ce document, fait l'objet d'une utilisation importante, en particulier dans la recherche scientifique en raison de ses bonnes propriétés de conduction. Ceci explique son utilisation croissante dans les produits tels que : les batteries ioniques secondaires, les matériaux diélectriques, les cellules à colorants et les matériaux électrochromes. la production annuelle de cet oxyde a ainsi augmenté jusqu'à 4000 tonnes. Cependant ce matériau, sous forme de nanopoudres, souffre d'une forte toxicité et peut présenter des risques non négligables sur la santé et en provoquant des cancers, comme celui des poumons par exemple [79].

## Partie III : L'oxyde / hydroxyde / oxyhydroxyde de nickel et leurs applications

### I. L'OXYDE DE NICKEL

L'oxyde de nickel (NiO) a été utilisé en premier temps comme électrode positive dans les batteries nickel-cadmium-, puis ensuite dans les dispositifs électrochromes en raison de ses bonnes performances électrochromes [80].

L'oxyde de nickel en couches minces se caractérise par une couleur marron lorsqu'il est oxydé ( $\text{Ni}^{3+}$ ) et il devient transparent en réduction ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Il est caractérisé par une structure cubique de type NaCl, de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , dans laquelle l'oxygène occupe les sommets alors que le nickel occupe les sites octaédriques avec un paramètre de maille de l'ordre de 4,17 Å [81] (figure I.11). Lorsque cet oxyde est déficitaire en nickel sa conductivité est de type p [82-83]. Il est isolant sous sa forme stœchiométrique avec une résistivité de l'ordre de  $10^{13}$  Ω.cm à température ambiante. Sa résistivité peut être abaissée par une augmentation des ions  $\text{Ni}^{3+}$  résultant de l'addition des ions monovalents tels que le lithium [84].

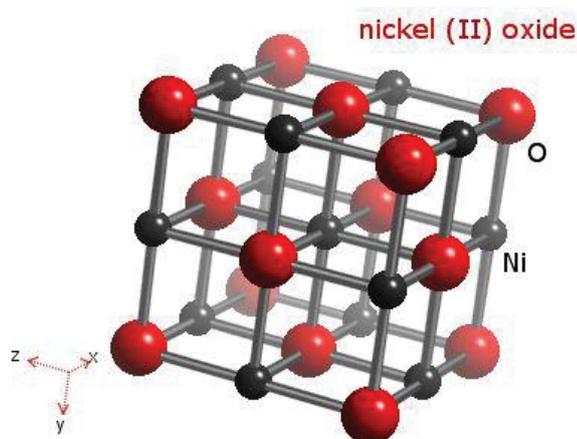
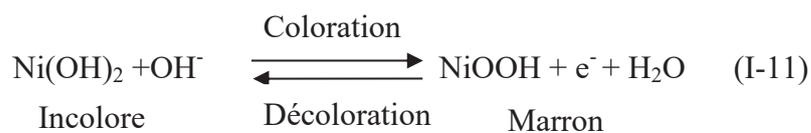


Figure I.11 : La structure cubique à faces centrées de l'oxyde de nickel.

La découverte des propriétés électrochromes de cet oxyde date de plus de 30 ans. En 1985, Lampert et al. ont montré à la communauté scientifique que l'oxyde de nickel se caractérise par de bonnes propriétés électrochromes favorables pour des applications dans le vitrage intelligent. Ces performances sont associées à sa capacité de changer sa couleur du transparent au marron lorsque le nickel passe du degré d'oxydation 2+ au 3+ [85].

Selon Lampert et al., ce changement de couleur est associé à la réaction (I-11) [85] :



Ainsi, pour des cyclages effectués en milieu KOH, NiO se transforme (au moins en surface) en hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> puis dans la phase de coloration (oxydation) en oxyhydroxyde NiOOH avant de revenir à sa forme réduite durant la phase de décoloration (réduction). Ces différentes transformations sont en accord avec le diagramme de pourbaix et l'existence d'un milieu basique pH > 7,5 (figure I.12).

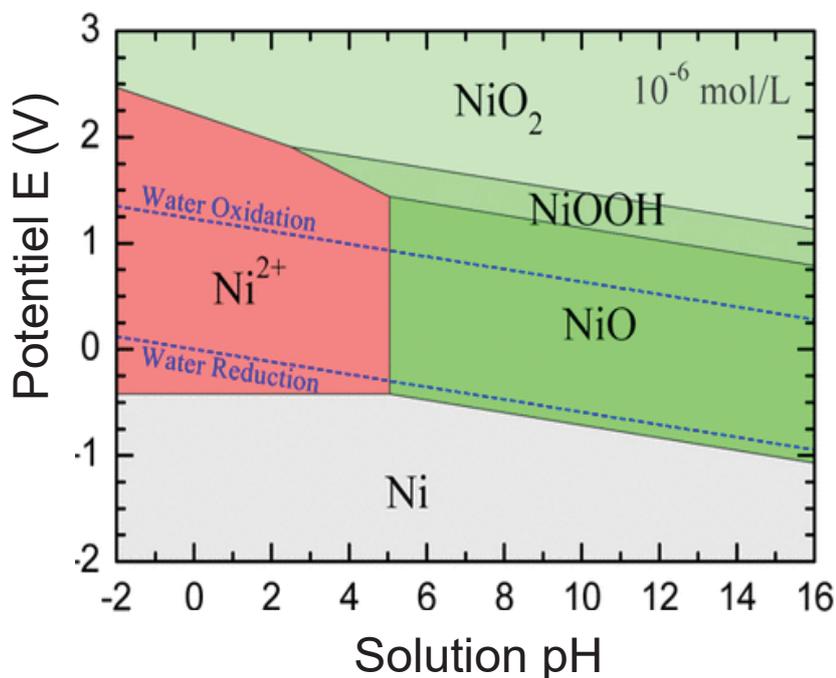


Figure I.12 : Le diagramme de pourbaix du nickel [86].

## II. HYDROXYDE DE NICKEL (Ni(OH)<sub>2</sub>)

Les différents hydroxydes de nickel, très étudiés dans le cas des batteries alcalines Ni/Cd et Ni/Métal-hydrure sont largement représentés par le diagramme de Bode (figure I.13).

Les deux phases les plus connues de l'hydroxyde de nickel sont la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . La phase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> cristallise dans une structure hexagonale. Les ions hydroxyles forment une structure hexagonale (réseau d'oxygène AB) et les ions Ni<sup>2+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Il faut savoir que chaque couche est constituée d'un plan hexagonal regroupant des ions Ni (II) avec un oxygène. Le long de l'axe (c), les couches sont empilées avec une distance intra-couche de 4,6 Å. La phase  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> est constituée de couches de  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> orientées dans des sens différents parallèlement aux plans ab et qui sont intercalées par des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O).

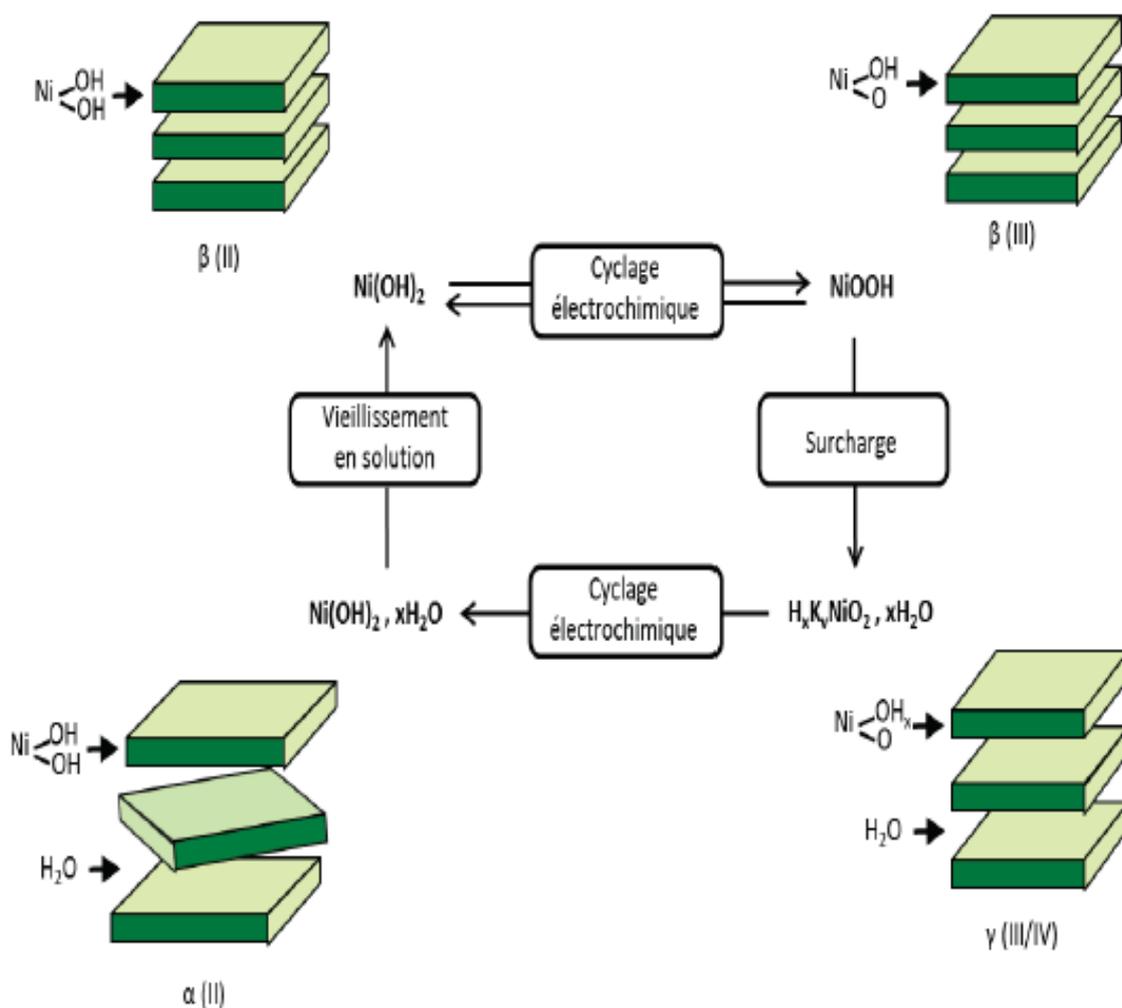


Figure I.13 : Diagramme de Bode représentant de façon schématique les structures des différentes phases impliquées lors du cyclage électrochimique de l'hydroxyde de nickel [13].

### III. OXYHYDROXYDE DE NICKEL (NiOOH)

Lorsqu'un hydroxyde est électrochimiquement oxydé, l'oxyhydroxyde est obtenu soit sous sa forme  $\beta$  ou sa forme  $\gamma$  plus désordonnée.  $\gamma$ -NiOOH peut être décrit par la formule  $A_xH_y(H_2O)_z.NiO_2$  ou  $(A : Na^+, K^+)$ . Les molécules d'eau et les ions alcalins (principalement  $K^+$  et  $Na^+$ ) s'intercalent entre les couches  $NiO_2$ . La plage d'état d'oxydation de nickel dans  $\gamma$ -NiOOH est comprise entre 3 et 3,75.  $\beta$  et  $\gamma$ -NiOOH ont des distances entre feuillets de 4,7 et 7,0 Å, respectivement. Les structures des phases  $\beta$  et  $\gamma$  sont illustrées sur la figure I.13.

### IV. DOPAGE D'OXYDE DE NICKEL

L'amélioration de la conductivité des matériaux et de leurs propriétés électrochromes nécessitent une augmentation du nombre de porteurs de charges, ceci fait appel au dopage. Selon la nature du dopage, le type de la conductivité et les propriétés des matériaux peuvent changer. Le dopage peut conduire à une conductivité de type p ou de type n, cela dépend de la nature de l'élément dopant [13].

#### IV.1. Dopage de type n

Ce type de dopage est défini par la substitution de quelques atomes de nickel ou d'oxygène par d'autres atomes. Le Ni peut être substitué par les éléments du groupe 3 comme par exemple le Al [29], le Ga [87], et l'In [88]. Ces derniers présentent un nombre d'électrons libres de valence plus grand que le nickel, ils possèdent un électron supplémentaire par rapport à l'ions initial ( $Ni^{2+}$ ). Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons reste libre. L'ion inséré est dit donneur d'électron. Pour obtenir le même résultat, quelques oxygènes peuvent être remplacés par les éléments du groupe 5 comme le chlore (Cl) ou l'iode (I) [13].

#### IV.2. Dopage de type p

Ce type de dopage est basé sur le remplacement de quelques atomes de nickel par des éléments du groupe I comme le lithium, le potassium ou le sodium, ces derniers présentent un nombre d'électrons libres plus petit que le nickel. Il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Ceci se traduit par l'apparition d'un trou donnant à l'atome inséré le caractère d'accepteur d'électron, car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, ce genre de dopage est de type p. Ces atomes peuvent occuper aussi des sites interstitiels jouant le rôle d'un donneur (ils présentent un ou plusieurs électrons libres dans la bande de conduction) et non pas d'un accepteur.

Par ailleurs, des atomes d'oxygènes peuvent être substitués par un élément du groupe V (P, As ou N...) qui va jouer le rôle d'un accepteur d'électron. Ces derniers peuvent substituer non seulement l'oxygène mais également des atomes du nickel ce qui pourrait faire d'eux des donneurs.

Actuellement la substitution par le lithium fait partie des plus intéressantes en raison de la taille petite du lithium ce qui facilite son insertion.

### IV.3. Influence du dopage sur les propriétés des couches minces de NiO

Il a été démontré que les propriétés électriques et électrochromes de l'oxyde de nickel peuvent être améliorées par le dopage [64-89-90]. Les paramètres influençant les propriétés des matériaux dopés sont: la méthode de synthèse, la concentration et la nature du dopant ainsi que le traitement thermique.

Hakim Moulki et al. ont élaboré des couches d'oxyde de nickel dopées par le lithium par la méthode d'ablation laser sur des substrats de type FTO / Verre [64]. Ils ont montré une augmentation de la valeur du contraste optique quelque soit le nombre de cycles pour les couches minces Li-Ni-O démontrant un effet bénéfique du dopage de l'oxyde de nickel par le lithium sur ses propriétés électrochromes (figure I.14).

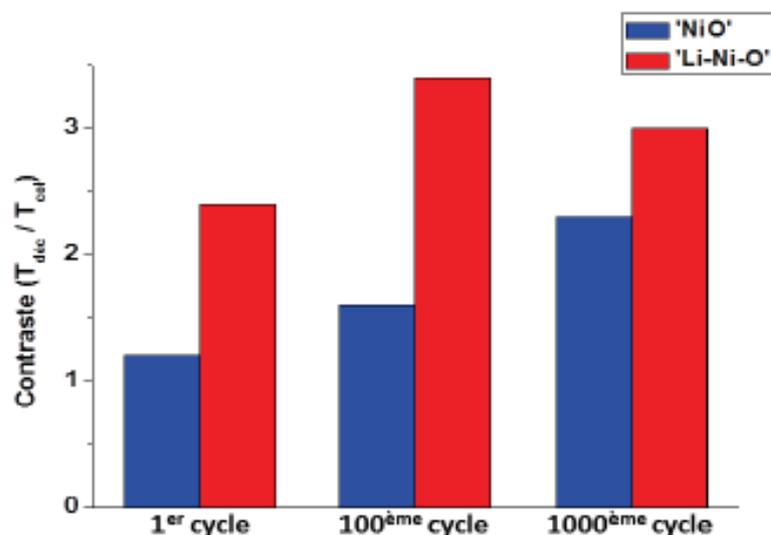


Figure I.14 : Evolution du contraste optique des couches minces de 'NiO' et 'Li-Ni-O' à différents stades du cyclage [64].

De leur côté, Zuopeng et al. se sont intéressés au dopage par le cuivre des couches minces Cu-NiO préparées par voie sol gel via dip coating et ont avancé qu'un bon comportement électrochrome a été observé pour une composition de 20 % at en Cu. Ce dopage a réduit le

temps de réponse des états coloré et décoloré et a augmenté la réversibilité de la réaction redox [91]. L'influence des additifs tels que Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, ou Ta sur les propriétés électrochromes et optiques des couches minces de NiO élaborées par la méthode co-pulvérisation par magnétron, a été rapportée par E. Avendano et al. [92]; leur objectif était de réduire la couleur brune persistante dans NiO à l'état décoloré et de minimiser son aspect jaunâtre initial. L'effet d'autres ions métalliques tels que Co [93], le Mn [94], le Fe [95] et le K [96], le Zn [97], et le Ce [98] a été également rapporté dans la littérature.

Les couches minces d'oxyde de nickel dopé au lithium peuvent être préparées en utilisant différentes techniques. Parmi les plus utilisées, on peut citer la pulvérisation cathodique [1-99] et le sol-gel que nous avons utilisé dans ce travail et que nous allons décrire dans la partie suivante [100].

## Partie IV : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE

Les couches minces d'oxyde de nickel NiO peuvent être synthétisées par un grand nombre de techniques physiques et chimiques telles que la pulvérisation cathodique RF [101], la méthode de coprécipitation [102], la pyrolyse par pulvérisation [103], le dépôt électrochimique [104]. La pulvérisation est la méthode la plus utilisée pour préparer des couches minces d'oxyde de nickel présentant de bonnes propriétés électrochromes [11-60-97-99-101], mais avec le développement de la chimie douce, la méthode sol-gel, s'est avérée être l'une des techniques les plus attrayantes en raison de sa simplicité, de son faible coût et de la possibilité de dépôt de couches minces à température ambiante sur des substrats souples et de grande surface pour des applications électrochromes [105]. Pour ces raisons, cette méthode de synthèse a été choisie pour produire les couches minces d'oxyde de nickel dans ce travail.

### I. PRINCIPE DE LA METHODE SOL-GEL

Cette méthode de synthèse est basée sur un processus de polymérisation inorganique similaire à la polymérisation organique. Les précurseurs utilisés comme produits de départ de cette polymérisation sont constitués de centres métalliques entourés de ligands qui peuvent être de natures variées. L'alkoxyde est un des précurseurs les plus utilisés, il est de la forme  $M(OR)_z$ , où M représente le métal alors que R représente un groupement alkyl ( $C_nH_{2n+1}$ ); un réseau d'oxydes est produit via les réactions d'hydrolyse-condensation [106]. Ils existent des étapes intermédiaires entre la solution (sol) et le produit final qui est sous forme de gel. Ces étapes sont constituées de colloïdes qui forment des sols puis des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent majoritairement à température ambiante ou modérée.

Pour mieux comprendre le procédé sol-gel, il faut définir les termes sol et gel qui constituent ce mot [107] :

- ❖ **Le sol** : ce terme désigne une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) dans un liquide. Ces colloïdes effectuent un mouvement brownien ce qui les maintient en suspension stable. Ils sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques. La réaction pour former le sol se fait par la réaction d'hydrolyse (I-8) suivante :



Lors de cette étape, les fonctions hydroxyles sont formées autour du cation métallique, ce qui rend le précurseur plus réactif dans l'étape de condensation. On

assiste à une substitution nucléophile sur l'atome métallique avec un transfert de protons, et ensuite à une élimination d'un groupement alkyle sous forme d'alcool. La réaction d'hydrolyse est plus favorisée lorsque la molécule entrant est nucléophile, le centre métallique est électrophile et le groupe partant est nucléofuge.

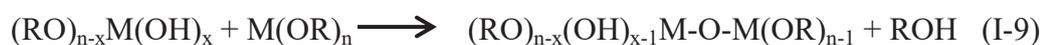
- ❖ **Le Gel** : c'est un réseau tridimensionnel interconnecté au sein duquel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le réseau est constitué de particules colloïdales, on parle de gel colloïdal et s'il est constitué de macromolécules, on parle de gel polymérique.

Le passage du sol au gel s'effectuera soit par l'élimination ou l'évaporation du solvant ce qui conduit à un phénomène d'aggrégation, soit par l'initialisation d'une réaction de polymérisation dans la solution ou par l'initialisation de cette réaction dans des micelles créés par l'ajout d'un surfactant. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel dépend fortement de l'application désirée : couches minces, fibres, poudres ou encore matériaux massifs.

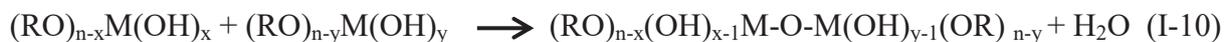
Après l'hydrolyse totale ou partielle des précurseurs, ces derniers réagissent entre eux par des réactions de substitution nucléophiles, en effet, les hydroxydes OH sont des bons groupements nucléophiles, ce qui entraîne la croissance de la chaîne (Ni-O-Ni), cette réaction de croissance s'appelle la condensation.

Plusieurs mécanismes peuvent être mis en jeu selon les conditions expérimentales, en effet lors de la phase de condensation deux réactions de polycondensation peuvent se produire :

- **L'olation** est une réaction entre deux alkoxydes dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (I-9):



- **L'oxolation** est une réaction entre deux alkoxydes hydrolysés, le mécanisme de cette réaction est comme celui de l'alkoxolation, la seule différence est le groupement partant qui est l'eau (H<sub>2</sub>O) pour l'oxolation et l'alcool (R-OH) pour ololation (I-10):



Après la gélification, une ou plusieurs étapes de séchage interviennent qui consistent à éliminer les solvants utilisés pendant la réaction en dehors du réseau polymérique ce qui va

conduire à une diminution du volume. Ces traitements finaux peuvent se faire soit en conditions atmosphériques (séchage classique), ce qui conduit à la formation d'un « xérogel » après l'évaporation du solvant et ce qui entraîne une diminution de 10 % en volume, soit en conditions supercritiques (dans une autoclave avec des conditions spécifiques de pression et de température) qui consiste à une extraction du solvant pour obtenir un « aérogel » qui est généralement moins dense que le xérogel (obtention de la structure vitreuse et dans lequel le volume reste le même. Ceci permet de conclure qu'à partir de la même solution et en changeant le mode de séchage du sol, on pourra avoir des formes variées du matériau final (figure I.15).

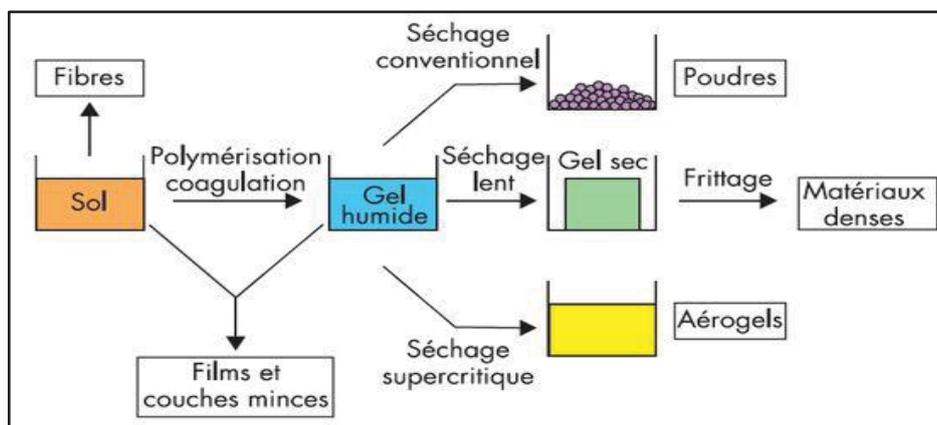


Figure I.15 : Schéma du procédé sol-gel [108].

### Les avantages du procédé sol-gel

Comme toutes méthodes de synthèse, la technique sol-gel possède des avantages et des limites. Parmi les avantages de ce procédé, la méthode sol-gel offre :

- La possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur;
- La possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques;
  - Un dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération;
  - Une réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération [109].

Alors que les limites du procédé sol-gel sont généralement :

- Le coût élevé des précurseurs alkoxydes;
- La maîtrise délicate du procédé et un temps de processus long [109].

## II. LES TECHNIQUES DE DEPOT : SPIN-COATING ET DIP-COATING

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des couches minces sont contrôlées par variation de la vitesse de retrait et de centrifugation de dépôt et des propriétés chimiques du sol.

Ces deux techniques de dépôt font partie de la famille des techniques de dépôt par voie chimique. La technique dip-coating permet une réalisation de dépôts de grande surface avec une grande variété de matériaux.

### II.1. La technique spin-coating

La solution (sol) est placée sur le substrat fixé sur un support mis en rotation afin de répartir la solution par la force centrifuge. L'épaisseur de la couche mince peut être contrôlée en faisant varier la vitesse de la rotation, le temps de rotation et la viscosité de la solution de revêtement [110]. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la figure I.16.

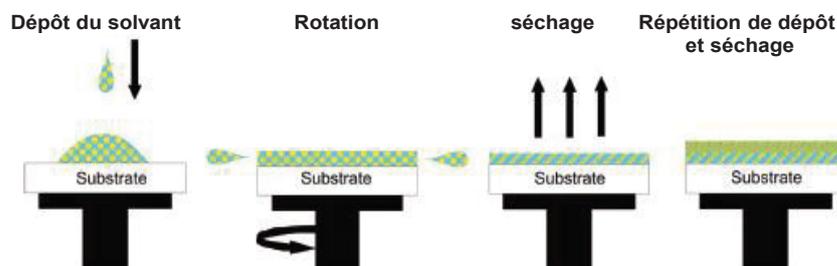


Figure I.16 : Les différentes étapes de la technique spin-coating.

- 1) Le dépôt de la solution.
- 2) Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- 3) La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de couches minces de façon uniforme.
- 4) L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur de la couche mince déposée [111].

La structure et la morphologie ainsi que l'épaisseur de la couche déposée par cette technique dépendent de plusieurs paramètres tels que :

- La nature des précurseurs et du solvant utilisé et donc de la solution,
- La viscosité de la solution,

- La vitesse et le temps de rotation.
- La température et le temps de séchage, etc...

Comme toutes techniques, la technique spin-coating présente des avantages et des limites qui sont :

Avantages de la technique spin-coating

- faible coût d'investissement ;
- faible coût de production ;
- différentes épaisseurs possibles
- possibilité de faire des dépôts sur un seul côté du substrat;

Limites de la technique spin-coating

- procédé relativement lent ;
- contrôle difficile de l'épaisseur de la couche.
- Contrôle difficile de l'homogénéité des couches minces.

## II.2. La technique dip-coating

Cette méthode est basée sur un trempage du substrat dans la solution (sol) et un retrait à une vitesse constante. Cette méthode permet de déposer des couches minces de très bonne qualité comme en attestent de nombreux travaux [112-113-114-115-109-116-117] . Elle permet aussi d'obtenir des couches minces sur des substrats de grande dimension. La figure I.17 est une illustration du principe de fonctionnement de la technique dip-coating.

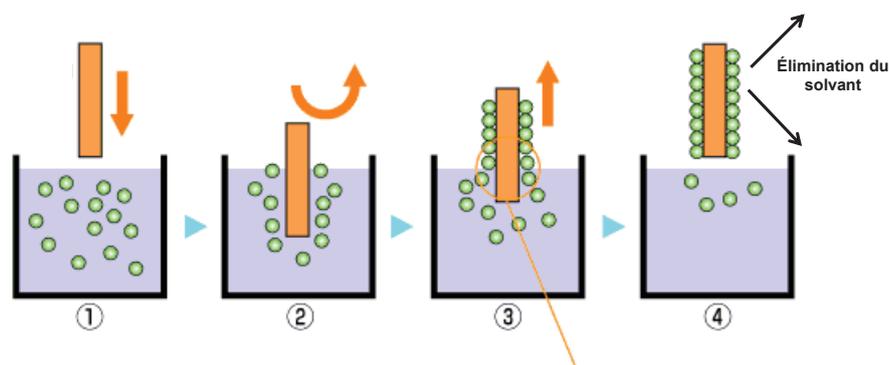


Figure I.17 : les étapes de la technique dip-coating [118].

- (1-2) : Trempage du substrat dans la solution.
- (3) : Retrait du substrat de la solution.
- (4) : Séchage de la couche mince pour enlever le solvant.

La structure et la morphologie ainsi que l'épaisseur de la couche déposée par cette technique dépendent de plusieurs paramètres tels que :

- La nature des précurseurs et du solvant utilisés et donc de la solution,
- La viscosité de la solution,
- La vitesse de retrait du substrat,
- La température et le temps de séchage, etc...

Cette technique présente des avantages et des limites qui sont :

Avantages de la technique dip-coating

- faible coût d'investissement ;
- faible coût de production ;
- différentes épaisseurs possibles ;
- une bonne homogénéité des couches minces ;
- dépôt sur deux faces du substrat, potentiellement utile pour d'autres applications ;
- dépôts sur de grandes surfaces

Limites de la technique dip-coating

- procédé relativement lent ;
- contrôle difficile de l'épaisseur de la couche.

Les couches minces d'oxyde de nickel déposées par ces deux techniques seront ensuite testées par des mesures électrochromes. Les différentes caractérisations électrochromes sont décrites dans la partie suivante.

## Partie V : Techniques d'analyses électrochromes

La caractérisation du comportement électrochrome consiste en un ensemble de tests électrochimiques et optiques.

### I. LES MESURES ELECTROCHIMIQUES

Les tests électrochimiques sont basés sur une réaction électrochimique associée à une oxydation ou à une réduction d'un ou de plusieurs métaux de transition, ce qui génère des électrons et donc un courant électrique. Cette réaction électrochimique est le résultat de l'application d'un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur du potentiel d'équilibre du matériau.

Dans le cadre de nos travaux, les tests électrochimiques ont été majoritairement réalisés dans une cellule à trois électrodes (figure I.18). Cette cellule est composée d'une électrode de travail (couches minces de NiO), d'une contre électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturé (Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Solution aqueuse saturée de KCl), 0,248 V vs ECS. L'électrolyte peut être un acide, une base ou encore un liquide ionique.

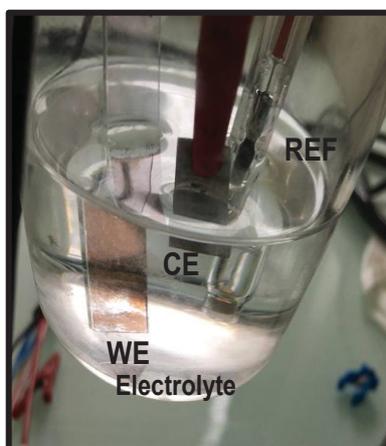


Figure I.18 : cellule électrochimique à 3 électrodes, une électrode de travail (couches minces de NiO), une contre électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturé immergées dans un électrolyte (une solution de KOH 1 M).

Au cours de nos travaux, majoritairement deux modes de tests électrochimiques en mode potentiostatique ont été utilisés ; la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

### I.1. La voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique est une mesure électrochimique basée sur l'enregistrement du courant en fonction d'une variation linéaire du potentiel dans le temps,  $I = f(V)$ . Pour obtenir un diagramme de voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé. Lorsque le potentiel atteint une valeur donnée, le sens de variation est inversé vers une seconde valeur et ainsi de suite. La vitesse de balayage (mV/s) peut être modifiée afin de favoriser des phénomènes de surface ou d'insertion. Le principe de la voltampérométrie cyclique est illustré sur la figure I.19.

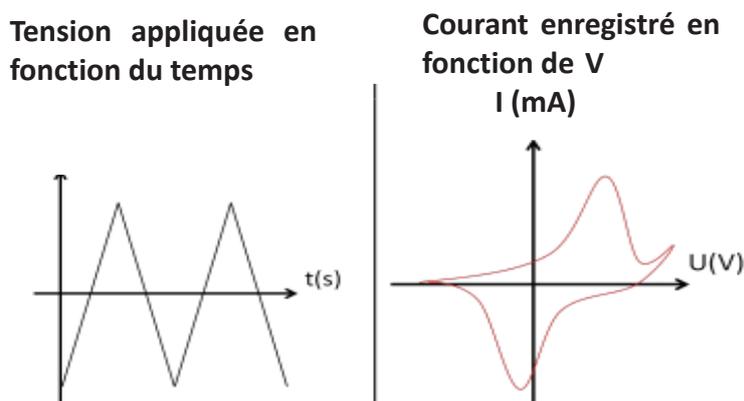


Figure I.19 : Le principe de la voltampérométrie cyclique (la tension appliquée en fonction du temps et la courbe enregistrée  $I = f(V)$ ) [1].

### I.2. La chronoampérométrie CA

Cette technique est basée sur l'enregistrement du signal en courant qui varie en fonction du temps sous l'application d'un potentiel fixe pendant un temps  $t$  (figure I.20). La mesure est basée sur l'application d'une différence de potentiel (V) suffisante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pour déclencher la réaction redox. Le matériau est considéré à l'équilibre lorsque la réaction d'oxydation ou la réaction de réduction est terminée, dans ce cas le courant est égal à 0 mA.

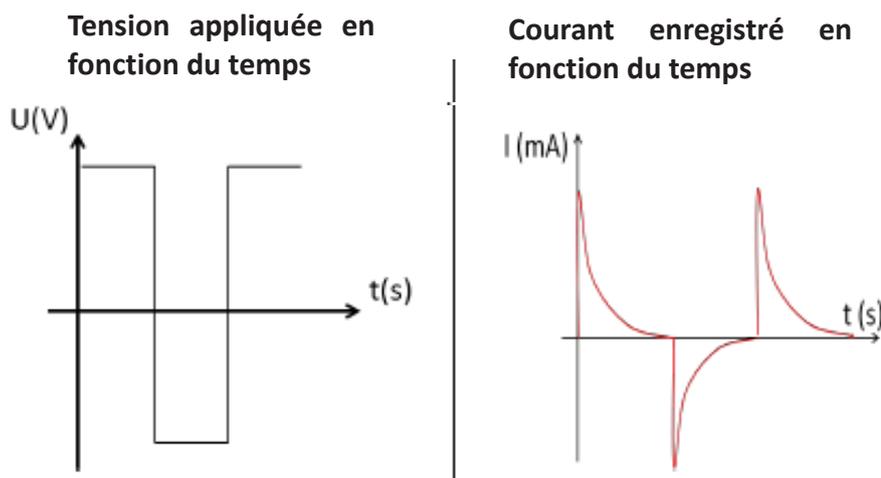


Figure I.20 : le principe de la chronoampérométrie CA [1].

## II. LES MESURES OPTIQUES (LA SPECTROMETRIE UV-VISIBLE)

En complément des techniques électrochimiques, les propriétés optiques (transmittance, réflectance, absorbance) des couches minces dans les domaines UV-visible-proche infrarouge ont été étudiées de façon *ex-situ* et *in-situ*.

Le spectrophotomètre UV-Visible contient une source de lumière qui est la source des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet de 100 nm à 400 nm, du visible de 400 nm à 750 nm et du proche infrarouge de 750 nm à 1400 nm. Il est aussi composé d'un porte-échantillon, d'un dispositif dispersif pour séparer les différentes longueurs d'onde de la lumière et d'un détecteur approprié.

### II.1. Les mesures *ex-situ*

Les mesures *ex-situ* s'effectuent à l'extérieur de la cellule électrochimique ce qui permet donc de mesurer les transmittances des couches minces à un niveau de coloration et de décoloration choisi. Généralement, les premières caractérisations correspondent à des mesures *ex-situ* qui le plus souvent sont plus faciles à mettre en place. Ce test est basé sur la mesure d'une courbe de transmittance des couches minces aux différents états : dépôt frais, coloré et décoloré sont mesurées à l'extérieur de la cellule à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary UV-Visible-NIR dans une gamme de longueurs d'onde de 250-900 nm. Ces mesures de transmittances permettent de déterminer la valeur de la  $\Delta T$  et du contraste optique ainsi que l'efficacité de couleur

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre UV visible est illustré sur la figure I.21.

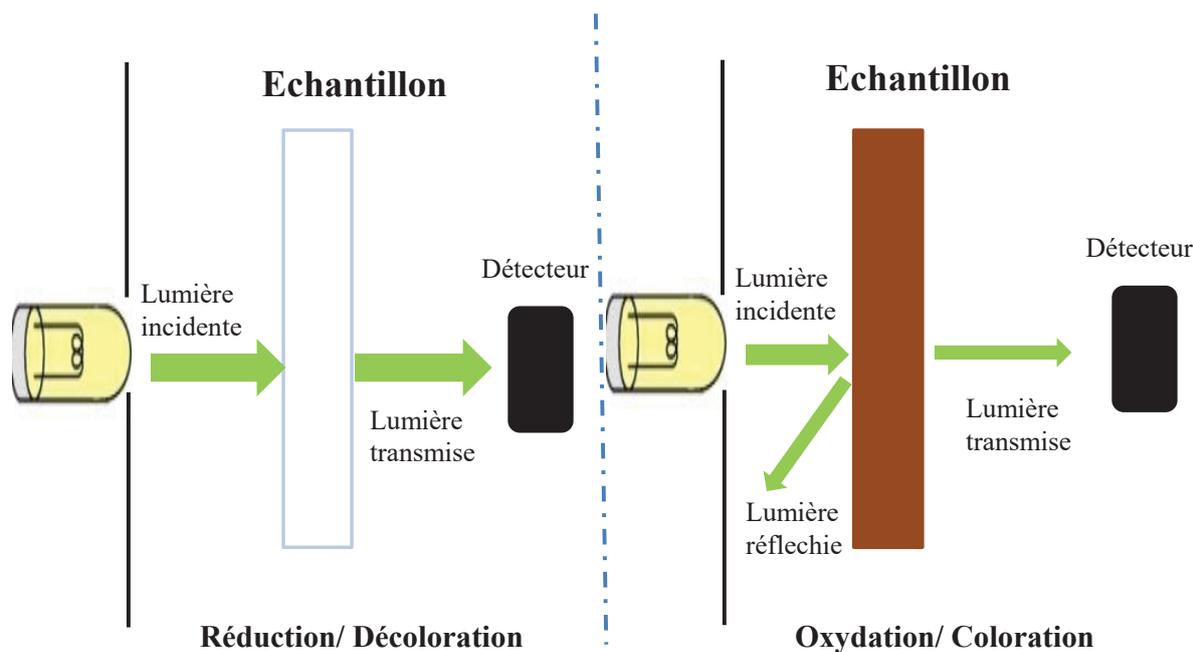


Figure I.21 : le principe d'un spectromètre UV-visible.

## II.2. Les mesures *in-situ*

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule positionnée à l'intérieur d'un spectrophotomètre double faisceau VARIAN Cary 5000, ceci permet d'enregistrer des spectres de transmission au cours du cyclage. La cellule électrochimique contenant l'électrolyte est utilisée comme ligne de base pour les mesures *in-situ* alors que l'air est pris comme référence pour les mesures hors cellule (*ex-situ*).

Un faisceau d'une ou plusieurs longueurs d'onde est focalisé sur le matériau, puis un détecteur à la sortie de l'échantillon quantifie la lumière transmise. L'échantillon doit être à l'équilibre pendant la mesure. Dans cette étude, la transmission optique de la couche mince lors d'une voltampérométrie cyclique ou d'une chronoampérométrie est enregistrée à une longueur d'onde fixée (valeur  $\lambda=550$  nm a utilisée). La transmission mesurée correspond au verre plus la couche conductrice transparente ITO recouverte de la couche mince électrochrome (NiO).

## Conclusions du chapitre I

Les résultats de cette synthèse bibliographique ont montré la possibilité d'utiliser l'oxyde de nickel pour développer des dispositifs électrochromes permettant la régulation des échanges énergétiques ayant lieu à l'interface en verre entre l'habitat et l'extérieur. La littérature mentionne également le fait que les performances optique et électrochimique de ces dispositifs sont étroitement liées à leurs microstructures telles que la porosité, le désordre structural dans les couches minces, la nature et taux du dopant, l'homogénéité, l'épaisseur des couches, *etc.*

Dans ce cadre et prenant en compte le fait que les températures élevées d'élaboration ( $>300^{\circ}\text{C}$ ) de ces dispositifs présentent un inconvénient majeur pour des dépôts sur substrats transparents et flexibles, nous envisageons le développement de couches électrochromes à base de NiO à température ambiante.

Il apparaît alors clairement que le point dur pour développer des dispositifs à température ambiante est l'optimisation des paramètres d'influence de la méthode sol-gel. Ce développement s'appuiera en particulier sur la mise au point d'une nouvelle formulation du sol conduisant à l'élaboration de l'oxyde de nickel via l'utilisation de surfactants permettant le contrôle de la morphologie et composition chimiques des couches électrochromes déposées.

L'étude de paramètres tels que les conditions de post-traitement ou de séchage des couches (température, traitement UV et durée) et la caractérisation physico-chimiques des matériaux déposés permettront d'identifier quels sont les facteurs les plus propices à l'obtention d'une couche qui confère de bonnes performances aux matériaux électrochromes développant une stabilité dans le temps, une reproductibilité et un coût modéré, *etc.*

Dans ce travail, deux voies de synthèse par sol-gel seront mises en œuvre pour la réalisation de couches minces d'oxyde de nickel :

- synthèse par voie spin-coating avec laquelle le sol de nickel est étalé sur les substrats par force de centrifugation;
- synthèse par voie dip-coating qui permet, par tirage lent à vitesse constante du substrat préalablement plongé dans le sol, de contrôler l'épaisseur de la couche déposée.

Pour optimiser les performances électrochromes des couches minces à base de NiO, nous avons choisi d'étudier l'effet de la concentration du précurseur, du type de solvant, de la nature du stabilisant ainsi que l'effet du traitement final (calcination ou traitement UV) sur les propriétés électrochromes des couches de NiO.

Le dépôt des couches minces de NiO par la technique spin-coating et dip-coating les résultats des caractérisations structurale, morphologique, électrochimique et optique de ces dernières seront présentés dans le chapitre qui suit.

## Référence du chapitre I

- [1] M. Da Rocha, « Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017.
- [2] M. Casini, « Smart windows for energy efficiency of buildings », *International Journal of Civil and Structural Engineering*, vol. 2, n° 1, p. 10, 2015.
- [3] C. G. Granqvist, « Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices », *Thin Solid Films*, vol. 564, p. 1-38, août 2014.
- [4] C. T. du Bâtiment (CTB), « Le vitrage face à des demandes contradictoires - Cahiers Techniques du Bâtiment (CTB) », oct. 2011.
- [5] <https://www.sageglass.com/fr/produits>.
- [6] <https://www.chromogenics.com/>.
- [7] <https://suntuitiveglass.com/>.
- [8] <https://view.com/>.
- [9] <http://www.verre-solutions.fr/content/verre-electrochrome>.
- [10] C. Granqvist, « Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices », *Thin Solid Films*, vol. 564, p. 1-38, août 2014.
- [11] M. Da Rocha et A. Rougier, « Electrochromism of non-stoichiometric NiO thin film: as single layer and in full device », *Applied Physics A*, vol. 122, n° 4, avr. 2016.
- [12] [http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic\\_ch11/co/apprendre\\_ch11\\_20.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch11/co/apprendre_ch11_20.html).
- [13] H. Moulki, « Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, p. 147, 2013.
- [14] A. Danine, L. Cojocar, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet et A. Rougier, « Room Temperature UV treated WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices on paper substrate », *Electrochimica Acta*, vol. 129, p. 113-119, mai 2014.
- [15] R. E. Newnham, « Composite Electroceramics », *Annual Review of Materials Science*, vol. 16, n° 1, p. 47-68, 1986.
- [16] J. R. Platt, « Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field », *J. Chem. Phys.*, vol. 34, n° 3, p. 862-863, mars 1961.
- [17] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, et M. A. Lampert, « Model for the bleaching of WO<sub>3</sub> electrochromic films by an electric field », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 27, n° 5, p. 275-277, sept. 1975.
- [18] R. J. Colton, A. M. Guzman, et J. W. Rabalais, « Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, vol. 49, n° 1, p. 409-416, janv. 1978.
- [19] K. Sauvet, L. Sauques, et A. Rougier, « IR electrochromic WO<sub>3</sub> thin films: From optimization to devices », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 12, p. 2045-2049, déc. 2009.
- [20] H. Demiryont, K. Shannon, et R. Ponnappan, « Electrochromic Devices for Satellite Thermal Control », *AIP Conference Proceedings*, vol. 813, n° 1, p. 64-73, janv. 2006.
- [21] P. M. S. Monk, « Chapter 3 - Electrochromism and electrochromic materials for displays », in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. Singh Nalwa, Éd. Burlington: Academic Press, p. 105-159, 2001.
- [22] E. L. Runnerstrom, A. Llordés, S. D. Lounis, et D. J. Milliron, « Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals », *Chemical Communications*, vol. 50, n° 73, p. 10555-10572, 2014.
- [23] « Handbook of Inorganic Electrochromic Materials - 1st Edition ». <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-inorganic-electrochromic-materials/granqvist/978-0-444-89930-9>.

- [24] P. Tehrani, L.-O. Hennerdal, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, et M. Berggren, « Improving the contrast of all-printed electrochromic polymer on paper displays », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 13, p. 1799-1802, mars 2009.
- [25] J. Kawahara, P. A. Ersman, I. Engquist, et M. Berggren, « Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays », *Organic Electronics*, vol. 13, n° 3, p. 469-474, mars 2012.
- [26] D. Rosseinsky et R. J Mortimer, « Electrochromic Systems and the Prospects for Devices », *Advanced Materials - ADVAN MATER*, vol. 13, juin 2001.
- [27] A. Danine, C. Faure, G. Campet, et A. Rougier, « Electrochromic device comprising three or four layers », EP2965148A1, 13-janv-2016.
- [28] B. G. Lewis et D. C. Paine, « Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides », *MRS Bulletin*, vol. 25, n° 8, p. 22-27, août 2000.
- [29] W. Tang et D. C. Cameron, « Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process », *Thin Solid Films*, vol. 238, n° 1, p. 83-87, janv. 1994.
- [30] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, et W.-Y. Lee, « Electrochemistry of conducting polypyrrole films », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 129, n° 1, p. 115-132, nov. 1981.
- [31] T. Kobayashi, H. Yoneyama, et H. Tamura, « Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 177, n° 1, p. 281-291, oct. 1984.
- [32] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, et O. Inganäs, « Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue », *Polymer*, vol. 35, n° 7, p. 1347-1351, mars 1994.
- [33] A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. Abboud, et J. R. Reynolds, « Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios », *Chemistry of Materials*, vol. 10, févr. 1998.
- [34] J. Roncali, « Molecular Engineering of the Band Gap of  $\pi$ -Conjugated Systems: Facing Technological Applications », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, p. 1761-1775, sept. 2007.
- [35] Y.-Z. Long, M-M. Li, C. Gu, M. Wan, J-L. Duvail, Z. Liu, et Z. Fan, « Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 10, p. 1415-1442, oct. 2011.
- [36] M. Mastragostino, C. Arbizzani, A. Bongini, G. Barbarella, et M. Zambianchi, « Polymer-based electrochromic devices—I. Poly(3-methylthiophenes) », *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 1, p. 135-140, janv. 1993.
- [37] S. Lagoutte, P-H. Aubert, F. Tran-Van, X. Sallenave, C. Laffaiteur, C. Sarrazin, et C. Chevrot, « Electrochemical and optical properties of poly(3,4-dimethylthiophene) and its copolymers with 3-methylthiophene in ionic liquids media », *Electrochimica Acta*, vol. 106, p. 13-22, sept. 2013.
- [38] F. Vidal, C. Plesse, P-H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, G. Palaprat, P. Verge, P. Yammine, J. Citerin, A. Kheddar, L. Sauques, C. Chevrot, et D. Teyssié, « Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-containing semi-interpenetrating polymer networks: a versatile concept for the design of optical or mechanical electroactive devices », *Polymer International*, vol. 59, n° 3, p. 313-320, 2010.
- [39] C. L. Bird et A. T. Kuhn, « Electrochemistry of the viologens », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 10, n° 1, p. 49-82, janv. 1981.

- [40] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, et D. Rosseinsky, « Electrochromism and Electrochromic Devices », *Electrochromism and Electrochromic Devices*, p. 1-488, janv. 2007.
- [41] « Viologène - Wikiwand ». <http://www.wikiwand.com/fr/Violog%C3%A8ne>.
- [42] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, et S. Toshima, « Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, p. 804-805, févr. 1982.
- [43] « Explication de l'expérience – Chimie & Photographie ». <https://photochimieblog.wordpress.com/complexes-etudies/>.
- [44] A. Roig-Navarro, J. Navarro-Laboulais, J. García-Jareño, et F. Vicente, « Voltammetric study of the stability of deposited Prussian blue films against successive potential cycling », *Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 437-442, févr. 1994.
- [45] D. G. Nagengast, J. W. J. Kerssemakers, A. T. M. van Gogh, B. Dam, et R. Griessen, « Epitaxial switchable yttrium-hydrate mirrors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 12, p. 1724-1726, sept. 1999.
- [46] R. Griessen, J. N. Huiberts, A. T. M. van Gogh, N. J. Koeman, J. P. Dekker, et P. H. L. Notten, « Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 253-254, p. 44-50, 1997.
- [47] P. H. L. Notten, M. Kremers, et R. P. Griessen, « Optical switching of Y-hydride thin film electrodes: a remarkable electrochromic phenomenon. », *J ELECTROCHEM SOC*, vol. 143, p. 3348-3353, 1996.
- [48] « Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux - Semi-conducteurs extrinsèques ». [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Contenu\\_04.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Contenu_04.html).
- [49] K. Yoshimura, T. Miki, S. Iwama, et S. Tanemura, « Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 281-282, p. 235-238, août 1996.
- [50] P. M. S. Monk, T. Ali, et R. D. Partridge, « The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides: Correlation of optical and kinetic properties », *Solid State Ionics*, vol. 80, n° 1, p. 75-85, août 1995.
- [51] M. Ottaviani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati, et M. Lazzari, « The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes », *Solid State Ionics*, vol. 20, n° 3, p. 197-202, mai 1986.
- [52] R. Wen, G. Niklasson, et C. Granqvist, « Electrochromic iridium oxide films: Compatibility with propionic acid, potassium hydroxide, and lithium perchlorate in propylene carbonate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 120, p. 151-156, janv. 2014.
- [53] M.-C. Bernard, « Electrochromic Reactions in Manganese Oxides », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, janv. 1993.
- [54] Z. N. Kayani, A. Shahzadi, S. Riaz, et S. Naseem, « Preparation and characterization of dip coated cobalt oxide thin films », *Materials Research Innovations*, vol. 0, n° 0, p. 1-7, mars 2018.
- [55] X. H. Xia, J. P. Tu, J. Zhang, X. L. Wang, W. K. Zhang, et H. Huang, « Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, n° 6, p. 628-633, juin 2008.
- [56] S. K. Deb, « Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide », *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 27, n° 4, p. 801-822, avr. 1973.
- [57] D. Martinez-Martinez, J. Sanchez Lopez, T. Rojas, A. Fernandez, P. Eaton, et M. Belin, « Structural and microtribological studies of Ti-C-N based nanocomposite coatings prepared by reactive sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 472, p. 64-70, janv. 2005.

- [58] M. Carpenter, R. S. Conell, et D. Corrigan, « The electrochromic properties of hydrous nickel oxide », *Solar Energy Materials*, vol. 16, p. 333-346, oct. 1987.
- [59] M. Kitao, H. Akram, K. Urabe, et S. Yamada, « Properties of solid-state electrochromic cells using Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as electrolyte », *Journal of Electronic Materials*, vol. 21, p. 419-422, avr. 1992.
- [60] X. Song, G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Liu, et X. Diao, « Properties of NiOx and its influence upon all-thin-film ITO/NiOx/LiTaO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 111, p. 48–54, janv. 2015.
- [61] K. Purushothaman et G. Muralidharan, « Nanostructured NiO based all solid state electrochromic device », *Journal of Sol-gel Science and Technology*, vol. 46, p. 190-194, mai 2008.
- [62] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, et D. Mecerreyes, « Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices », *Electrochemistry Communications*, vol. 8, n° 3, p. 482-488, mars 2006.
- [63] A. Fericola, B. Scrosati, et H. Ohno, « Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices », *Ionics*, vol. 12, n° 2, p. 95-102.
- [64] H. Moulki, D. Hoon Park, B-K. Min, H. Kwon, S-J. Hwang, J-H. Choy, T. Toupance, G. Campet, et A. Rougier, « Improved electrochromic performances of NiO based thin films by lithium addition: From single layers to devices », *Electrochimica Acta*, vol. 74, p. 46–52, juill. 2012.
- [65] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, et B. R. Mattes, « Fabricating Conducting Polymer Electrochromic Devices Using Ionic Liquids », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 2, p. H33, 2004.
- [66] A. Al-Kahlout, D. Vieira, C. Avellaneda, E. Leite, M. Aegerter, et A. Pawlicka, « Gelatin-based protonic electrolyte for electrochromic windows », *Ionics*, vol. 16, p. 13-19, févr. 2010.
- [67] O. Bohnke, C. Rousselot, P. A. Gillet, et C. Truche, « Gel Electrolyte for Solid-State Electrochromic Cell », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, p. 1862-1865, juill. 1992.
- [68] J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, et J. Ma, « Controlled Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanorods and Their Electrochromic Properties in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 22, p. 9655-9658, juin 2009.
- [69] A. Gorenstein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson, S. Pantaloni, et B. Scrosati, « Electrochromic NiOxHy, hydrated films: cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy in aqueous electrolyte », *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 277, p. 277-290, janv. 1990.
- [70] E. Lee *et al.*, « A Design Guide for Early-Market Electrochromic Windows », 2006. .
- [71] <https://www.sageglass.com/fr/produits-old>.
- [72] « Smart Windows Markets: 2014-2021 », <https://www.azom.com/>.
- [73] <http://www.gentex.com/>.
- [74] « Présentation des 11 projets de Textiles Innovants sélectionnés pour le Prix Théophile Legrand 2013 ». <http://www.theophilelegrand.w1w.fr/page/69369>.
- [75] H. Demiryont et D. Moorehead, « Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, p. 2075-2078, déc. 2009.
- [76] H. Yu, S. Shao, L. Yan, H. Meng, Y. He, C. Yao, P. Xu, X. Zhang, W. Hu, et W. Huang, « Side-Chain Engineering of Green Color Electrochromic Polymer Materials: Toward Adaptive Camouflage Application », *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, févr. 2016.
- [77] <https://www.ynvisible.com/>.

- [78] J.-M. Tarascon, « Électrochromisme : principe/matériaux/applications (support de cours) », *Cours au Collège de France*, 16-mars-2011. <https://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2011-03-16-17h00.htm>.
- [79] <http://www.cancer-environnement.fr/416-Metaux---Nickel-et-ses-composes.ce.aspx>.
- [80] S. Chakrabarty et K. Chatterjee, « Synthesis and Characterization of Nano-Dimensional Nickelous Oxide (NiO) Semiconductor », *J. Phys. Sci.*, vol. 13, janv. 2009.
- [81] R. L. Clendenen et H. G. Drickamer, « Lattice Parameters of Nine Oxides and Sulfides as a Function of Pressure », *J. Chem. Phys.*, vol. 44, n° 11, p. 4223-4228, juin 1966.
- [82] « Oxyde de nickel(II) », *Wikipédia*.
- [83] F. Svegl, A. Šurca Vuk, M. Hajzeri, L. Slemenik Perše, et B. Orel, « Electrochromic properties of Ni(1-x)O and composite Ni(1-x)O-polyaniline thin films prepared by the peroxy soft chemistry route », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, p. 14–25, avr. 2012.
- [84] R. Cerc Korošec et P. Bukovec, « Sol-gel prepared NiO thin films for electrochromic applications », *Acta Chim. Slov*, vol. 53, p. 136-147, janv. 2006.
- [85] C. M. Lampert, T. R. Omstead, et P. C. Yu, « Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films », *Solar Energy Materials*, vol. 14, n° 3, p. 161-174, nov. 1986.
- [86] L.-F. Huang, M. J. Hutchison, R. J. Santucci, J. R. Scully, et J. M. Rondinelli, « Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni-Water System and Its Complex Compounds », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 18, p. 9782-9789, mai 2017.
- [87] R. Wang, A. W. Sleight, et D. Cleary, « High Conductivity in Gallium-Doped Zinc Oxide Powders », *Chem. Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 433-439, janv. 1996.
- [88] W. Chia-Ching et Y. Cheng-Fu, « Investigation of the properties of nanostructured Li-doped NiO films using the modified spray pyrolysis method », *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, n° 1, p. 33, 2013.
- [89] I. A. Garduño, J. C. Alonso, M. Bizarro, R. Ortega, L. Rodríguez-Fernández, et A. Ortiz, « Optical and electrical properties of lithium doped nickel oxide films deposited by spray pyrolysis onto alumina substrates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 22, p. 3276-3281, nov. 2010.
- [90] Y. Huang, Q. Zhang, J. Xi, et Z. Ji, « Transparent conductive p-type lithium-doped nickel oxide thin films deposited by pulsed plasma deposition », *Applied Surface Science*, vol. 258, n° 19, p. 7435-7439, juill. 2012.
- [91] Z. He, Z. Ji, S. Zhao, C. Wang, K. Liu, et Z. Ye, « Characterization and electrochromic properties of Cu x Ni 1- x O films prepared by sol-gel dip-coating », *Solar Energy - SOLAR ENERG*, vol. 80, p. 226-230, févr. 2006.
- [92] E. Avendaño, A. Azens, G. A. Niklasson, et C. G. Granqvist, « Electrochromism in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 1-4, n° 84, p. 337-350, 2004.
- [93] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, et Y. Wu, « Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 11, p. 5922-5929, nov. 2012.
- [94] X. Lu, J. Pan, E. Lovell, T. H. Tan, Y. H. Ng, et R. Amal, « A sea-change: manganese doped nickel/nickel oxide electrocatalysts for hydrogen generation from seawater », *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, n° 7, p. 1898-1910, juill. 2018.
- [95] K. Fominykh, P. Chernev, I. Zaharieva, J. Sicklinger, G. Stefanic, M. Dolblinger, A. Muller, A. Pokharel, S. Bocklein, C. Scheu, T. Bein, et D. Fattakhova-Rohlfing, « Iron-

- Doped Nickel Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting », *ACS Nano*, vol. 9, n° 5, p. 5180-5188, mai 2015.
- [96] Y. Ming, P. Haifeng, Z. Qianfei, et Z. Qun, « Transparent p-type conducting K-doped NiO films deposited by pulsed plasma deposition », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 18, p. 5884-5888, 2012.
- [97] I. Manouchehri, S. A. O. AlShiaa, D. Mehrparparvar, M. I. Hamil, et R. Moradian, « Optical properties of zinc doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering », *Optik*, vol. 127, n° 20, p. 9400-9406, oct. 2016.
- [98] K. O. Xavier, R. Sreekala, K. K. A. Rashid, K. K. M. Yusuff, et B. Sen, « Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation », *Catalysis Today*, vol. 49, n° 1, p. 17-21, févr. 1999.
- [99] K. Ashok, « Characterization of nickel oxide thin film - DC reactive magnetron sputtering », *Surface Review and Letters*, vol. 2011, p. 1-5, févr. 2011.
- [100] F. Švegl, B. Orel, et V. Kaučič, « Electrochromic properties of lithiated Co-oxide (Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>) and Ni-oxide (Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>) thin films prepared by the sol-gel route », *Solar Energy*, vol. 68, n° 6, p. 523-540.
- [101] S. C. Chen, C. K. Wen, T. Y. Kuo, W. C. Peng, et H. C. Lin, « Characterization and properties of NiO films produced by rf magnetron sputtering with oxygen ion source assistance », *Thin Solid Films*, vol. 572, août 2014.
- [102] A. Rahdar, M. Aliahmad, et Y. Azizi, « NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization », *Journal of nanostructures*, vol. 5, avr. 2015.
- [103] P. . Patil et L. . Kadam, « Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films », *Applied Surface Science*, vol. 199, n° 1-4, p. 211-221, oct. 2002.
- [104] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, et P. S. Patil, « Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, n° 2, p. 667-673, janv. 2010.
- [105] G. Turgut, E. Sonmez, et S. Duman, « Determination of certain sol-gel growth parameters of nickel oxide films », *Ceramics International*, vol. 41, n° 2, p. 2976-2989, mars 2015.
- [106] J. Livage, F. Babonneau, et C. Sanchez, « Sol-Gel Chemistry for Optical Materials », , chapitre p. 39-58, 1994.
- [107] C. Brinker et G. W. Scherer, « The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing », *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, vol. 3, p. 581-585, janv. 1990.
- [108] <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435>.
- [109] J. Livage, « Les procédés sol-gel – The sol-gel process », janv. 2019.
- [110] « Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques », *Ossila*. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.
- [111] F. Choueikani, « Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés », Thèse de doctorat, Université Jean Monnet (Saint-Étienne). p. 188.
- [112] S. H. Park, J. W. Lim, S. J. Yoo, I. Y. Cha, et Y.-E. Sung, « The improving electrochromic performance of nickel oxide film using aqueous N,N-dimethylaminoethanol solution », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, p. 31-37, avr. 2012.
- [113] N. Talebian et M. Kheiri, « Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: Effect of solvent on crystallographic orientations », *Solid State Sciences*, vol. 27, p. 79-83, janv. 2014.

- [114] K. K. Purushothaman, S. Joseph Antony, et G. Muralidharan, « Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol–gel technique », *Solar Energy*, vol. 85, n° 5, p. 978-984, mai 2011.
- [115] E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan, et N. Ozer, « Sol–gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, n° 2, p. 164-169, févr. 2008.
- [116] F. E. Ghodsi et S. A. Khayatiyan, « Preparation and determination of optical properties of NiO thin films deposited by dip coating technique », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 14, n° 02, p. 219-224, avr. 2007.
- [117] A. Caumont-Potdevin, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal -Clermont Ferrand II, p. 343, 2007.
- [118] <https://www.sdicompany.com/en/device/device2.php>.



# **Chapitre II : Synthèse et caractérisations des couches minces NiO déposées par spin-coating et dip-coating**



## **Partie I : Synthèse et caractérisation des couches minces NiO déposées par spin-coating**

Jusqu'à présent, des couches minces de NiO ont été déposées à l'aide de la pulvérisation cathodique, de la méthode de coprécipitation, du dépôt électrochimique, de la pyrolyse par pulvérisation, etc. La réalisation de couches minces par voie sol gel avec des épaisseurs comprises entre la centaine de nanomètres et la dizaine de microns est aujourd'hui en pleine effervescence tant du point de vue de la recherche qu'elle suscite au niveau de la science des matériaux que des applications pour l'industrie qui en découlent. Selon la nature chimique et la structure du matériau que ce soit à l'échelle nanométrique ou macroscopique, les couches minces peuvent conférer des propriétés fonctionnelles et/ou esthétiques qui sont étudiées et utilisées dans des domaines aussi différents que l'environnement, l'énergie, la santé, l'automobile, l'électronique, l'optique, etc.

La technique sol-gel offre la possibilité de déposer des couches minces sur des substrats flexibles et de grande surface à la température ambiante en utilisant une lumière UV comme traitement final [1]. De plus, la morphologie et les propriétés structurales des couches minces déposées par procédé sol-gel sont très dépendantes des conditions expérimentales telles que la nature et les concentrations des produits de départ, le pH, la nature du solvant, la température, le temps de réaction, les processus de séchage et les procédés de dépôts par sol-gel (spin ou dip – coating, roll-coating).

### **I. CHOIX DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES NiO**

#### **I.1. Choix du précurseur de nickel**

J.L. Garcia-Miquel et al. [2] ont rapporté que la préparation par sol-gel des dépôts de NiO est limitée par le manque de précurseurs de Ni appropriés stables et solubles dans les solvants organiques. La plupart des alcoolates de nickel sont insolubles dans les solvants alcooliques à la température ambiante. Pour cette raison et pour éviter l'utilisation des sels de nickel comme précurseurs, nous avons opté pour l'utilisation du diacétate de nickel (II) tétrahydraté pour la fabrication de nos couches minces NiO. Ce précurseur de Ni présente une grande solubilité dans les solvants aqueux et organiques et une meilleure stabilité en solution, il est disponible en grandes quantités et son coût est peu élevé.

## **I.2. Choix des solvants**

L'influence de la nature du solvant tel que les alcools sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de l'oxyde de nickel a été largement discutée dans la littérature. A cet égard, G. Turgut et al. [3], et Nasrin Talebian et al. [4] ont montré que les couches minces d'oxyde de nickel préparées en utilisant le méthanol comme solvant présentent une orientation de type (111), une faible résistivité électrique de l'ordre de 13,1  $\Omega$ .cm et une faible taille de grains comparés à ceux obtenus en utilisant le butanol (53,5  $\Omega$ .cm) et l'éthanol (237,2  $\Omega$ .cm).

Dans ce travail et dans le but de chercher de bonnes propriétés électrochromes, nous avons utilisé l'eau, l'éthanol et le méthanol comme solvants et comparé les caractéristiques des couches minces NiO issues de ces trois solvants.

## **I.3. Effet de la concentration du précurseur**

En étudiant l'influence de la concentration de l'acétate de nickel tétrahydraté utilisé comme précurseur de nickel, G.Turgut et al. [3] ont montré que la concentration du précurseur jouait un rôle majeur sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces d'oxyde de nickel synthétisées par la méthode sol-gel et déposées par la technique spin-coating. Ces auteurs ont rapporté que les couches minces fabriquées avec une concentration de 0,1 M en utilisant le méthanol comme solvant possédaient un meilleur degré de cristallinité, un bon aspect morphologique (couches minces poreuses et non rugueuses) et une bonne transparence. Dans notre étude, en vue de confirmer ou non cette tendance, nous avons évalué l'effet de trois concentrations (0,1 M; 0,3 M; 0,5 M) du précurseur d'acétate de nickel, sur les performances électrochromes de nos couches minces.

## **I.4. Effet de la vitesse du rotation du spin-coater**

La majorité des travaux dédiés à l'élaboration de couches minces d'oxyde de nickel déposées par la technique spin-coating a été réalisée avec des vitesses de rotation du spin-coater entre 3000 et 5000 rpm pendant 30 s. Ces vitesses ont permis de produire des couches minces de bonne qualité et de bonnes propriétés [5].

Dans ce travail, des couches minces de NiO ont été préparées par la méthode sol-gel combinée à la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating) avec une vitesse de 4000 rpm pendant 30 s.

L'influence de la concentration du précurseur, la nature des solvants et des stabilisants combinés au type de traitement final (calcination ou traitement UV) sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochromiques des couches minces de NiO est discutée.

## II. SYNTHÈSE

Tous les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont de qualité analytique et utilisés sans aucune purification préalable.

Le précurseur de nickel : acétate de nickel tétrahydraté ( $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), les surfactants : le triton X-100 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  ( $n=9-10$ )), et le bromure d'hexadécyltriméthylammonium CTAB ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ) et les solvants : le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) et l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ont été utilisés pour préparer nos couches minces de NiO.

Les formules chimiques des différents surfactants anioniques (CTAB) et non ioniques (Triton X-100) sont présentées sur la figure II.1.

Tout d'abord, des solutions de concentrations 0,1 M (quantité de 0,49 g); 0,3 M (quantité de 1,49 g) et 0,5 M (quantité de 2,48 g) d'acétate de nickel sont préparées avec les différents solvants (eau, méthanol et éthanol), ensuite des quantités bien déterminées de chacun des surfactants sont ajoutées ou non à chacune de ces solutions de Ni (0,017 g du triton X 100 dans 100 ml du solvant et 0,019 g du CTAB dans 100 ml du solvant).

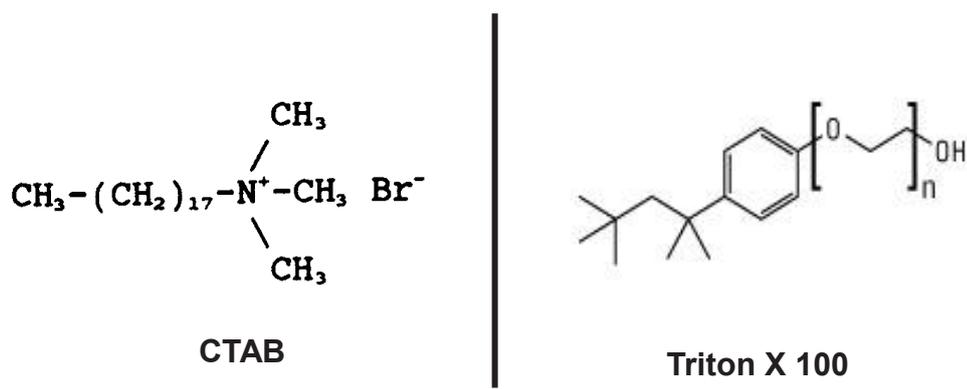


Figure II.1 : Les structures chimiques des différents stabilisants utilisés (le CTAB et le triton X 100).

Les mélanges formés sont agités à température ambiante pendant 1 h, puis à  $70^\circ\text{C}$  pendant une 1 h supplémentaire et enfin à température ambiante pendant 4 h pour obtenir des solutions homogènes et claires (Sols) (figure II.2).



Figure II.2 : La solution préparée à partir de l'acétate de nickel dans le méthanol en utilisant le triton X 100 comme stabilisant.

Le protocole suivi pour préparer les couches minces d'oxyde de nickel est illustré sur la figure II.3.

Le verre revêtu d'ITO (indium-tin-oxide), commercialisé par la société Solems avec une résistance de  $30 \Omega / \text{sq}$ ) a été utilisé comme substrat. Les sols précédents, obtenus avec différentes concentrations d'acétate de nickel en utilisant les deux stabilisants dans les trois différents solvants, à savoir l'eau, le méthanol et l'éthanol), ont été déposés sur des substrats ITO / verre soumis à une vitesse de rotation de 4000 tr/min pendant 30 s. Comme la solubilité de l'acétate de Ni dans l'éthanol n'était pas totale, ce solvant a été éliminé dans la suite de ce travail). Après le dépôt de chaque couche, une étape de séchage à  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 20 min a été obligatoire pour éliminer les solvants organiques. Pour chaque couche mince, la procédure a été répétée 6 fois, conduisant à des épaisseurs allant de cent nanomètres à quelques micromètres en fonction des conditions de dépôt des couches minces.

L'épaisseur des couches minces a été mesurée en utilisant le profilomètre Talley Step. A titre d'exemple, pour une concentration de 0,3 M d'acétate du nickel, l'épaisseur de 6 couches minces est d'environ  $470 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ . Il est à noter la difficulté de mesurer l'épaisseur des couches déposées par spin coating avec précision suite à leur très grande rugosité.

Dans la dernière étape, les couches minces déposés ont été recuites à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h à l'air ambiant ou exposées à la lumière UV pendant 1 h en utilisant une lampe de 160 W ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) ou durant 5 h à l'aide d'une lampe de 30 W ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

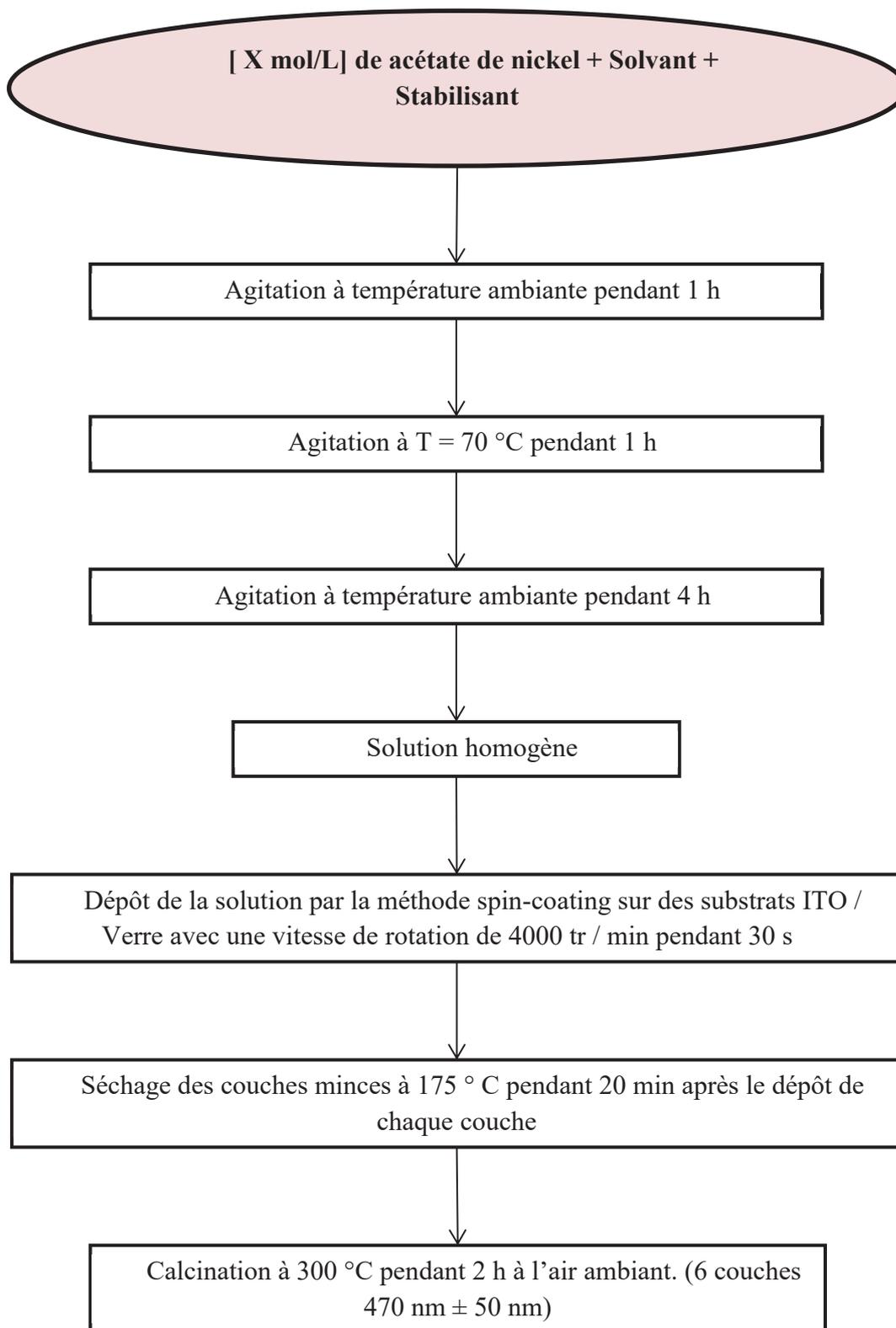


Figure II.3 : Protocole expérimental pour la synthèse des couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating). (X = 0,1 M, 0,3 M ou 0,5 M).

### III. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE PREPARATION DES COUCHES MINCES DE NiO

Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux effets des différents paramètres sur les propriétés structurale, électrochimique et optique des couches minces NiO préparées par spin coating.

#### III.1. Influence de la concentration du précurseur et des natures du solvant et du stabilisant

##### III.1.1. Analyse structurale

L'analyse structurale par la diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer à la fois les distances interatomiques et la structure cristalline. Le principe de la technique (DRX) est décrit dans l'annexe 1.

La figure II.4 présente le diffractogramme des rayons X de la couche mince de NiO, préparée dans du méthanol en utilisant une concentration de 0,5 M de précurseur, le triton X-100 comme stabilisant et un traitement de calcination à 300 ° C pendant 2 h à l'air ambiant. Les pics observés aux valeurs de 37,5° et 43° sont associés aux réflexions (111) et (200) respectivement et sont parfaitement compatibles avec le NiO cristallin de structure cubique (G. E.: Fm-3m). Le paramètre de maille calculé de 4.188 Å est légèrement supérieur à celui de NiO poudre (4.167 Å) [2]. Cette valeur faiblement plus élevée a déjà été rapportée dans la littérature correspondant à un léger écart à la stoechiométrie [6]. Une taille de cristallites moyenne de 55 Å a été estimée en utilisant la formule de Scherrer donnée par la relation :

$$L = 0,89 \lambda / \beta \cos \theta.$$

Où L est la taille moyenne des cristallites en nm,  $\lambda = 0,154056$  nm,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur et  $\theta$  l'angle de diffraction.

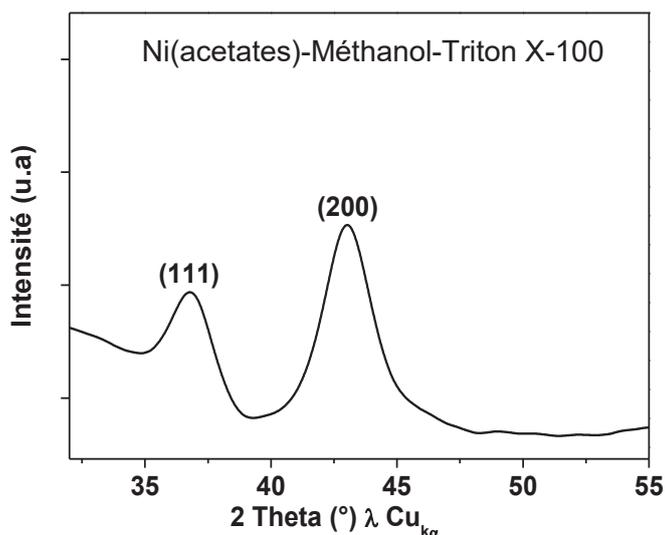


Figure II.4 :Diagramme DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate)<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O) (0,5 M) dans le méthanol en utilisant le triton X-100 comme stabilisant (épaisseur 535 nm) et calcinées à 300 °C pendant 2h.

Figure II.5 illustre la comparaison des diffractogrammes des rayons X des couches minces de NiO préparées avec 0,3 M d'acétate de nickel dans l'eau et le **méthanol**, en utilisant le triton X 100 comme stabilisant. Les deux diffractogrammes présentent le pic (200) large situé à 43,7° qui caractérise la structure cubique de type NaCl avec une intensité faible et similaire quel que soit le type du solvant [3].

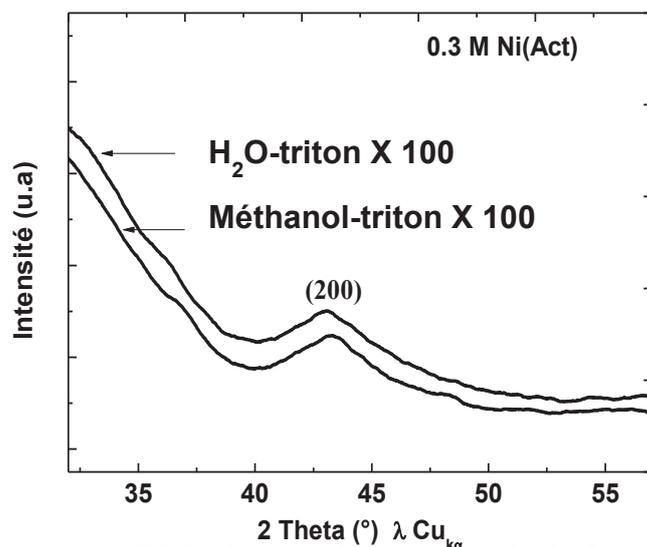


Figure II.5 : Diagrammes DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) (0,3 M) dans du méthanol et eau en utilisant du triton X-100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C pendant 2h.

La comparaison des résultats des rayons X des couches minces préparées à partir de 0,3 M d'acétate de nickel dans le méthanol comme solvant et en présence de deux stabilisants différents CTAB ou le triton X-100 est présentée sur la figure II.6. Les deux films à base de couches minces de NiO présentent le pic (200) représentatif de la structure cubique de type NaCl à 43,5 ° [7].

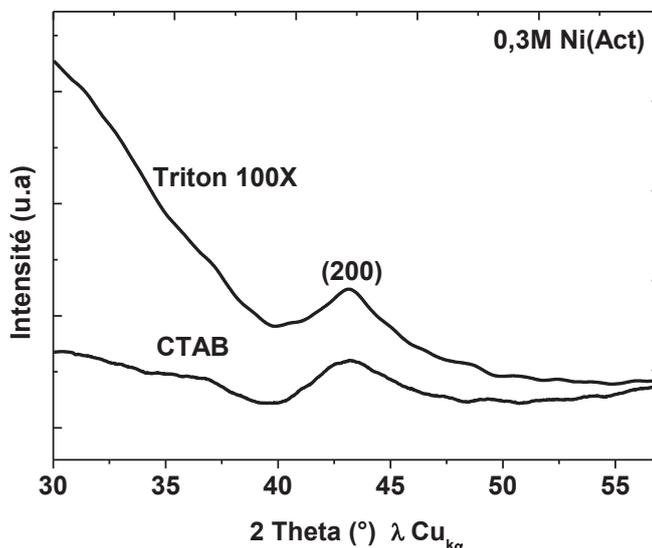


Figure II.6 : Diagrammes DRX des couches minces de NiO préparées à partir de (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) (0,3 M) dans le méthanol et avec le triton X 100 ou CTAB comme stabilisant (épaisseur 470 nm ±50 nm).

D'après les analyses structurales, la faible intensité du pic (200) quelque soit le type de solvant ou le type de stabilisant traduit un caractère amorphe marqué, associé soit à la présence de grains de petite taille soit à un désordre structural important ou les deux.

### III.1.2. Propriétés optiques

La spectrophotométrie UV-Visible-proche Infrarouge (entre 200 nm et 1400 nm) renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser telles que la transmission, le contraste optique, etc..

Le principe de cette technique a été introduit dans le chapitre I \ Partie V.

L'aspect visuel des couches minces telles que déposées montre une légère coloration brunâtre dont l'intensité augmente avec la concentration molaire de Ni en raison peut être soit d'un effet d'épaisseur et / ou d'un léger écart à la stœchiométrie (présence de Ni<sup>3+</sup> dans les couches minces Ni<sub>1-x</sub>O (le paramètre de maille (a) augmente de 4,172 à 4,188 Å et l'épaisseur de 470 nm à 535 nm lorsque la concentration augmente de 0,3 M à 0,5 M). Les transmittances

optiques des couches minces élaborées avec les différentes concentrations de précurseur 0,1 M, 0,3 M et 0,5 M et recuites à 300 °C pendant 2 h à l'air ambiant sont présentées sur la figure II.7a. A l'état frais dépôt (avant cyclage électrochimique), les couches minces de NiO obtenues avec 0,1 M et 0,3 M présentent une transparence assez élevée de l'ordre de 80 % , tandis que les couches minces de NiO préparées avec 0,5 M sont caractérisées par une faible valeur de transmission de 30 % à 550 nm [8].

A l'issue de ce résultat, la concentration de **0,3 M** a été retenue comme concentration en précurseur de Ni pour la suite de ce travail.

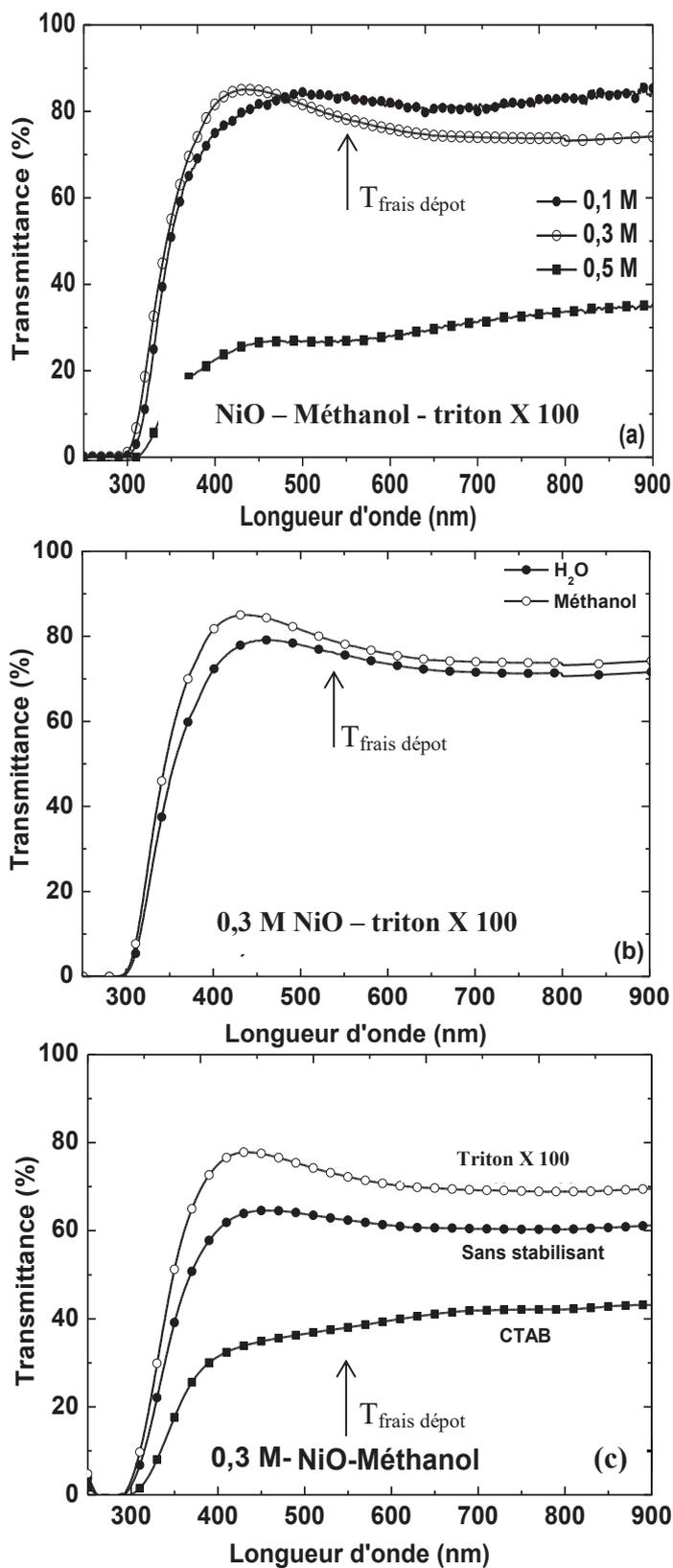


Figure II.7 : Transmittances optiques des couches minces de NiO « frais dépôt », préparées avec (a) différentes concentrations de précurseurs 0,1 M; 0,3 M ou 0,5 M, (b) dans différents solvants (eau ou méthanol) et (c) sans ou avec des stabilisants (CTAB ou triton X 100). Toutes les couches minces ont été calcinées (300 °C / 2 h) à l'air ambiant.

Comme le montre la figure II.7b, quelque soit le solvant utilisé (le méthanol ou l'eau), les deux couches minces NiO déposées présentent des propriétés optiques presque similaires avec une transmittance à 550 nm d'environ 72 %. Par conséquent **le méthanol est le solvant qui a été retenu pour les études suivantes**. Ajoutons à cela, la meilleure dissolution de l'acétate de nickel dans le méthanol associé au point d'ébullition plus faible de ce solvant en comparaison avec l'eau. En outre, les couches minces de NiO préparées avec le méthanol présentent une bonne homogénéité et une surface moins rugueuse que celles fabriquées dans l'eau [3-8].

Les propriétés optiques des couches minces de NiO sont également ajustables de manière significative par l'ajout de stabilisants qui peuvent augmenter la porosité des couches minces fournissant ainsi des chemins faciles pour la pénétration de l'électrolyte (KOH). L'oxyde de nickel se forme dans des micelles (tensioactifs) et après l'élimination du solvant, des pores se forment dans la couche. Grâce à cette porosité, la mobilité des ions devrait être facilitée ce qui entraîne une réaction d'oxydo-réduction plus marquée, soit en oxydant une grande quantité de Ni<sup>2+</sup> en Ni<sup>3+</sup> entraînant une forte coloration. Pour ce faire, les tensioactifs triton X 100 et CTAB ont été ajoutés séparément dans les sols préparés dans le méthanol. La valeur de la transmittance la plus élevée, de l'ordre de 70 % est obtenue avec le triton X 100 alors qu'elle est de 40 % pour le CTAB et de 60 % sans surfactant (figure II.7c) [9]. Notons que toutes ces couches minces ont été recuites à 300 °C pendant 2 h à l'air ambiant et ont une épaisseur d'environ 470 nm ± 50 nm. Le Tableau II.1 récapitule les valeurs des transmittances à 550 nm des couches minces déposées avec une concentration de 0,3 M d'acétate de nickel en utilisant les deux types de solvants avec et sans stabilisants.

NiO\Solvant	H <sub>2</sub> O	Méthanol
NiO-sans stabilisant	78 %	60 %
NiO-CTAB	62 %	38 %
NiO-triton X 100	74 %	75 %

Tableau II.1 : les valeurs de transmittance des couches minces frais de dépôts sans et avec un stabilisant à 550 nm.

A la lecture de ce tableau, les meilleures propriétés optiques sont offertes par les couches minces préparées dans le méthanol comme solvant et le triton X-100 comme stabilisant. Pour cette raison ces dernières ont été choisies pour les mesures de leurs propriétés électrochromes.

Les conditions H<sub>2</sub>O et NiO sans stabilisant, ne conduisent pas à des morphologies satisfaisantes.

### III.1.3. Propriétés électrochimiques

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées par l'intermédiaire d'un équipement VSP (BioLogic) dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

La figure II.8 représente la courbe chronoampérométrique des couches minces NiO obtenues dans les conditions préalablement optimisées, en fonction du nombre de cycles. Les cinétiques de coloration (0,5 V) et de décoloration (-0,5 V) sont très proches de l'ordre de la dizaine de secondes. De plus, elles sont associées à une bonne réversibilité et une bonne stabilité.

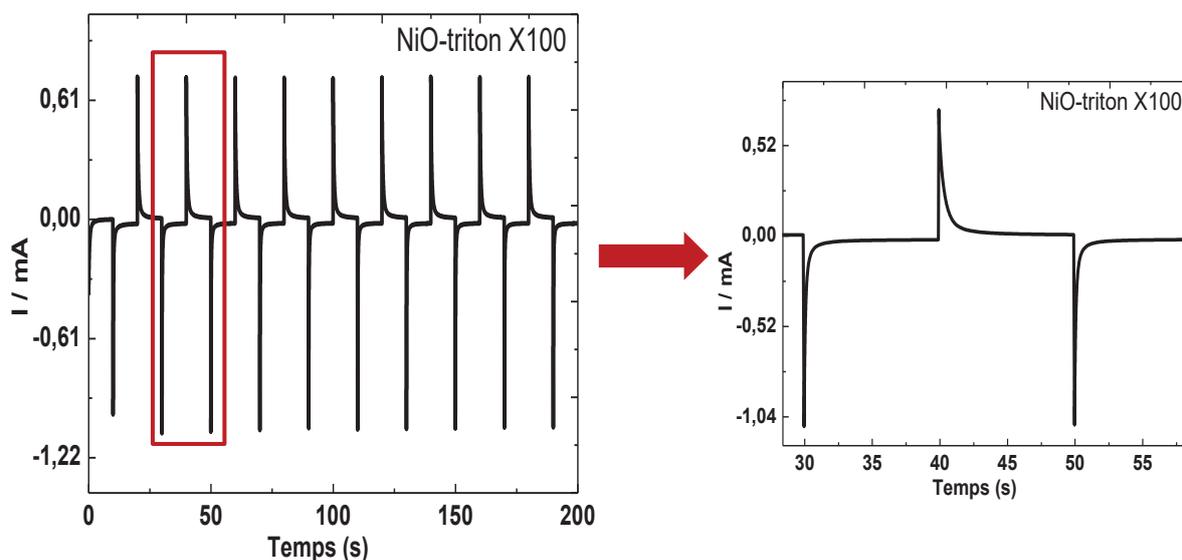


Figure II.8 : Evolution des courbes chronoampérométriques sur 10 cycles des couches minces NiO préparées à partir de 0,3 M de l'acétate de nickel dans le méthanol et le triton X-100 et calcinées (300 °C / 2 h). [-0,5 V (10 s); 0,5 V (10 s)].

### III.2. Influence du traitement final

Le bénéfice du traitement UV sur les propriétés électrochromes de l'oxyde de tungstène  $WO_3$  a été démontré dans notre groupe au cours des travaux de thèse d'Abdelaadim Danine.[1]. A notre connaissance, il existe peu d'études antérieures sur le traitement UV de NiO [10].

Plus précisément, dans nos travaux, les résultats du traitement thermique sous air ambiant à 300 °C / 2 h sont comparés à ceux de deux traitements avec les rayonnements UV en utilisant une lampe de 160 W pendant 1 h et une autre de 30 W pendant 5 h (figure II.9).

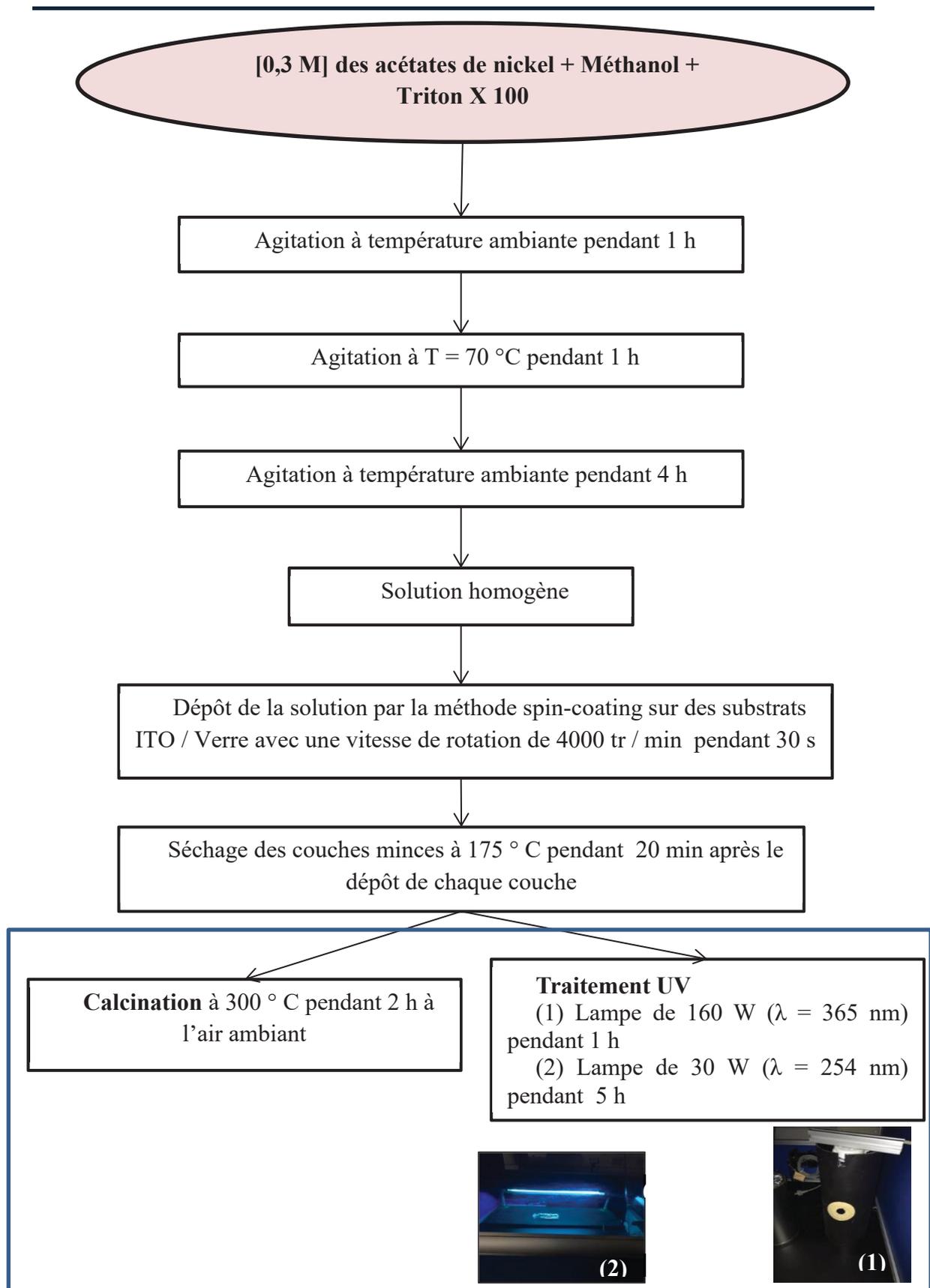


Figure II.9 :Protocole expérimental pour la préparation de couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique de revêtement par centrifugation (spin-coating) et traitées par calcination ou par UV.

### III.2.1. Etude préliminaire : influence de la durée du traitement UV

Avant de commencer la comparaison des résultats des différents traitements finaux, nous avons jugé intéressant d'étudier l'effet de la durée du traitement UV en utilisant la lampe la plus puissante soit 160 W à une longueur d'onde de 365 nm.

La figure II.10 regroupe les voltampérogrammes des couches minces déposées par la méthode spin coating à partir des solutions préparées de 0,3 M d'acétate de nickel dans 20 ml de méthanol additionné du triton X-100 comme stabilisant traitées par la lumière UV pendant trois durées différentes : 1 h, 3 h et 5 h. L'électrolyte utilisé dans cette étape est un électrolyte basique de type KOH d'une concentration de 1 M, le cyclage a été fait à une vitesse de balayage de 10 mV / s et dans une fenêtre de potentiel -0,6 V / 0,8 V.

Nous remarquons que quelle que soit la durée du traitement UV, toutes les couches minces NiO adoptent en première approximation la courbe électrochimique caractéristique de cet oxyde lorsqu'il est cyclé en milieu KOH avec la présence d'un pic en réduction entre 0 V et 0,4 V et un en oxydation au dessus de 0,5 V, plus ou moins masqué par la forte montée du courant associée à l'oxydation de l'eau [11]. Les caractérisations optiques *ex-situ* de ces couches minces aux états coloré à 0,6 V et décoloré à -0,6 V ainsi qu'à l'état frais de dépôt sont regroupés dans la figure II.10. Les couches minces de NiO traitées pendant 1 h présentent la plus grande valeur de  $\Delta T$  (variation en transmittance ( $T_{décoloration} - T_{coloration}$ )), de l'ordre de 25 % à 550 nm alors qu'elle est de 19 % et de 4 % pour les temps de traitement de 3 h et 5 h respectivement. Cette diminution de la valeur de la  $\Delta T$  serait due à une augmentation de la cristallinité avec l'augmentation du temps du traitement UV ce qui conduit à une diminution du désordre (figure II.11). Ainsi, une durée de 1 h de traitement sous UV à 160 W a été retenue pour la suite du travail. Concernant le traitement sous UV de faible puissance (30 W), nous avons maintenu une durée de 5 h. Par la suite, nous allons comparer les effets des 3 types de traitements choisis (calcination à 300 °C / 2 h, UV-160W-1 h et UV-30W-5 h) sur les propriétés physicochimiques des couches minces NiO.

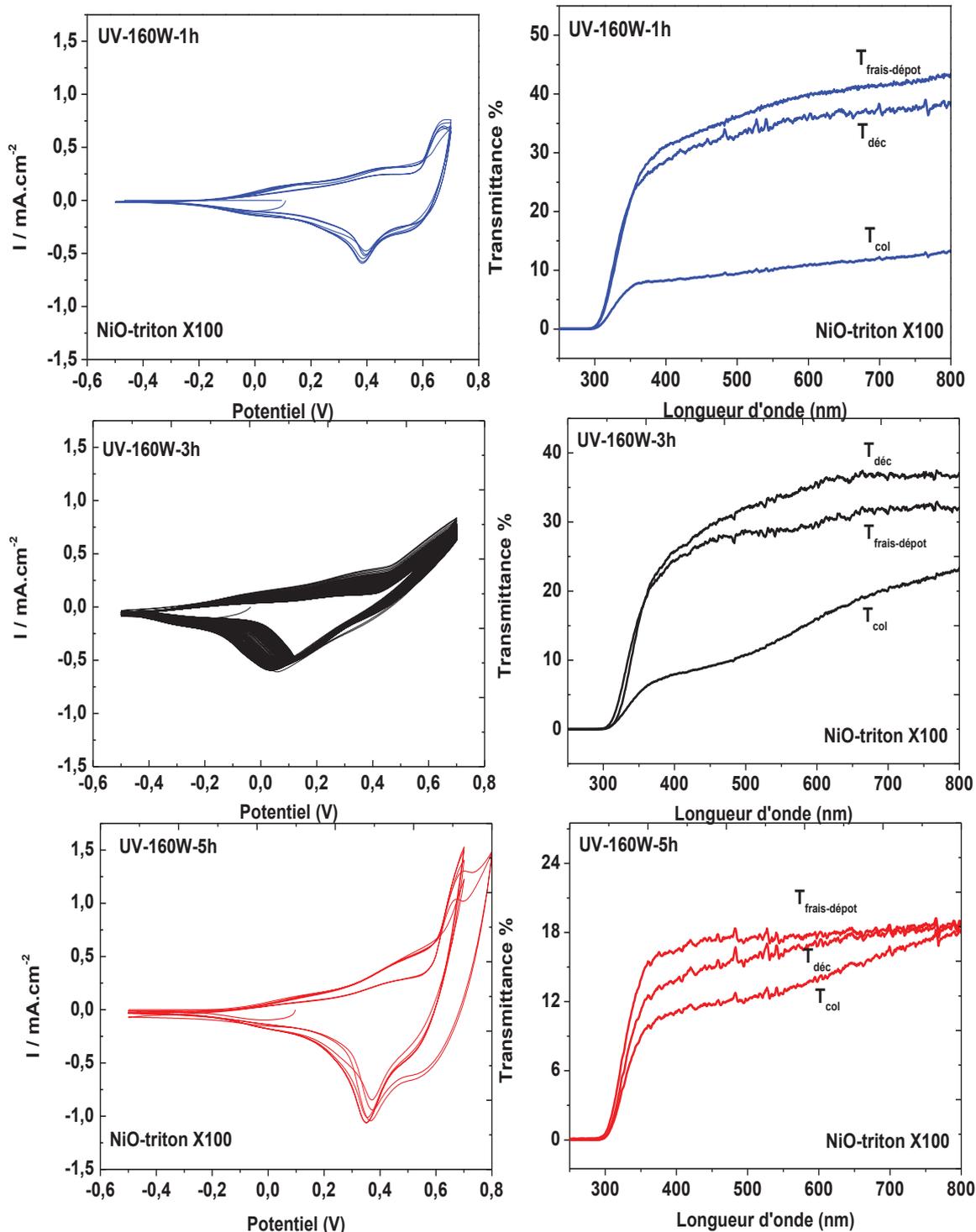


Figure II.10 : Caractérisations électrochromes (Voltampérométrie cyclique et évolution de la transmittance associée) des couches minces préparées à partir de 0,3 M d'acétates de nickel dans le méthanol et du triton X 100 et traités par une lampe de 160 W pendant 1 h (bleu), 3 h (noir) et 5 h (rouge). [-0,5 V ; 0,7 V].

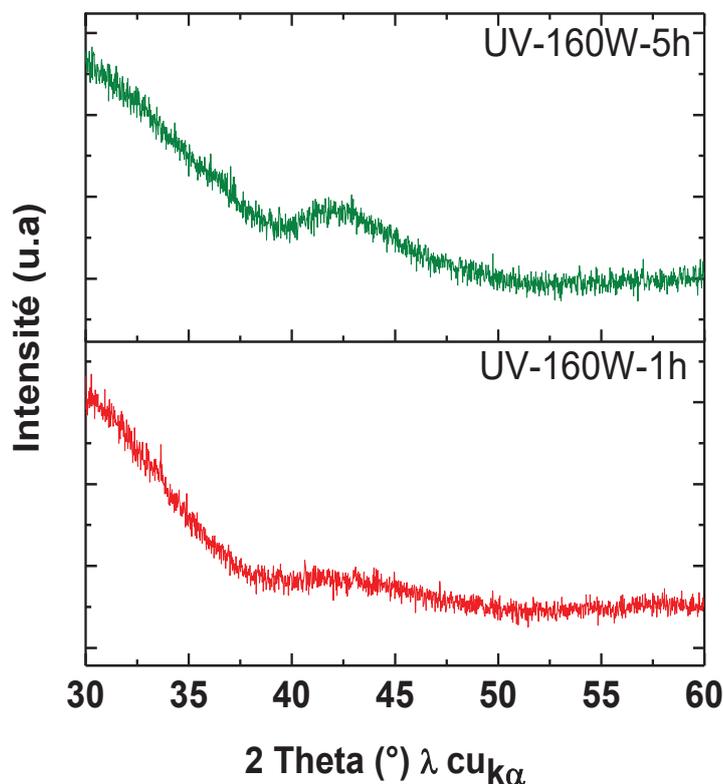


Figure II.11 : Les diffractogrammes des RX des couches minces NiO préparées à partir de 0,3 M d'acétates de nickel dans le méthanol et du triton X 100 et traitées par une lampe de 160 W pendant 1 h (bleu) et 5 h (rouge).

### III.2.2. Effet de la nature du traitement sur la structure des couches minces de NiO

Les diffractogrammes des rayons X des couches minces de NiO préparées à partir de 0,3 M d'acétate de nickel dans 20 ml de méthanol et de triton 100 X et traitées thermiquement à 300°C / 2 h et aux UVs (160 W / 1 h ou 30 W / 5 h) sont représentés sur la figure II.12. Les diffractogrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel calcinées à 300 °C / 2 h (courbe rouge) sont caractérisés par la présence du pic (200) situé environ à 43 ° caractéristique de la structure cubique de type NaCl de l'oxyde de nickel alors que dans le cas deux traitements UV (UV-160W-1h (courbe bleue), et UV-30W-5h (courbe verte)) ce pic n'est pas observé, suggérant une diminution de la cristallinité des couches minces exposées aux UVs. Cette tendance est aussi confirmée dans les couches minces NiO élaborées avec une concentration de 0,5 M, comme le montrent les diffractogrammes X insérés dans la figure II.12.

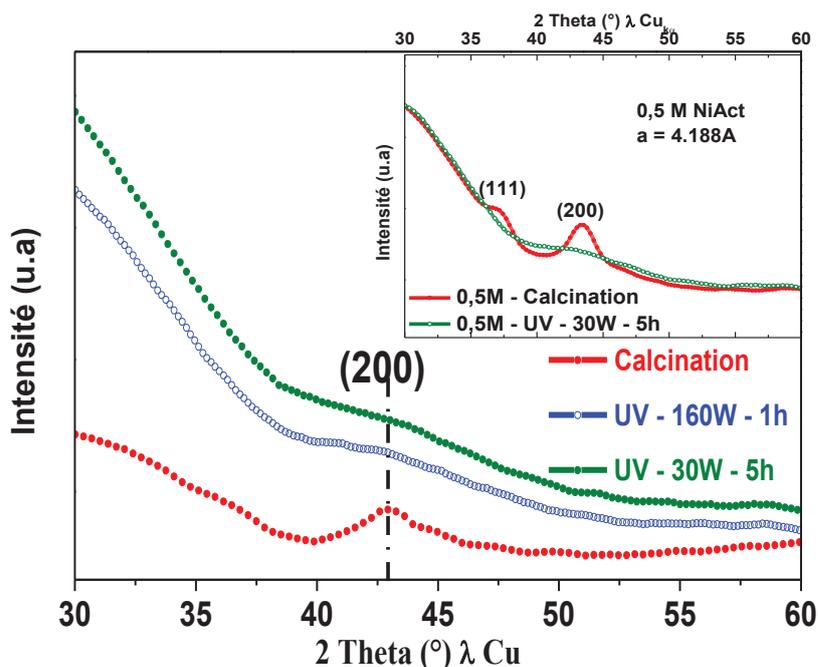


Figure II.12 : Diffractogrammes des rayons X des couches minces préparées avec 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol et triton X-100 et traitées par recuit (300 °C/2h) et sous UV-160W-1 h et UV-30W-5 h.(spectres DRX insérés : [Ni] = 0,5M).

### III.2.3.Effet de la nature du traitement sur les propriétés électrochromes des couches minces

Les trois couches minces précédentes déposées sur des substrats de verre ITO et cyclées dans une cellule à 3 électrodes Pt / 1 M KOH / NiO vs ECS à une vitesse de balayage de 10 mV / s et dans une fenêtre de tension de [-0,6 V ; 0,6 V] ont été cyclées en voltampérométrie cyclique.

Les résultats obtenus montrent des différences significatives au niveau de l'allure des voltampérogrammes. Le comportement des couches minces recuites à 300 °C est assez typique avec une forme de CV constituée de deux pics bien définis situés à 0,4 V en balayage anodique et à 0,25 V en balayage cathodique, illustrant un processus faradique réversible et une réaction redox Ni<sup>2+</sup> / Ni<sup>3+</sup> associée aux phases Ni(OH)<sub>2</sub> / NiOOH [14] (figure II.13a). Lors du cyclage, les couches minces de NiO, passent d'un état transparent à un état marron en oxydation, en accord avec leur caractère anodique. Les formes de CV des couches minces traitées par la lumière UV sont très différentes notamment en oxydation, pour lesquelles l'augmentation de courant apparaît à un potentiel inférieur à celui des couches minces recuites (figure II.13b). Le pic d'oxydation de la couche exposée aux « UV-30W-5h » n'est pas visible, masqué par la forte augmentation du courant. Ce dernier résultat est généralement associé à la

dégradation de l'électrolyte et à la formation d'oxygène due à l'oxydation de l'eau selon la réaction :  $2\text{H}_2\text{O} = 4\text{e}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

La figure II.14 représente l'évolution des valeurs de potentiel au maximum du pic de réduction et de l'intensité de courant correspondante du NiO en fonction du type du traitement final utilisé. Nous remarquons une diminution du potentiel lorsque la calcination est remplacée par le traitement UV en particulier lorsque la lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) est utilisée associée à une augmentation du courant.

Néanmoins, la présence du pic de réduction ainsi que la diminution de la transmittance décrites ci-dessous (figure II.15 et figure II.16) confirment le processus d'oxydo-réduction  $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ . Pour les couches minces traitées avec la lampe de 160 W pendant 1 h, le pic anodique est plus marqué.

Les mesures *in-situ* de la transmittance optique dans les états décolorés (-0,5 V) et colorés (0,5 V) montrent un contraste ( $T_{\text{déc}}/T_{\text{col}}$ ) plus élevé pour les couches minces traitées à l'aide des rayonnement UV (figure II.17). En effet, le contraste augmente de la valeur très faible de 1,05 pour les couches minces calcinées (cette faible valeur est inattendue au regard de son « bon » comportement électrochimique (figure II.13)) à 1,35 et à 1,51 pour les couches minces exposées aux UVs UV-160W-1h et UV-30W-5h respectivement. Il en est de même pour la différence de transmission à 550 nm qui passe de 3 % pour les couches minces recuites à 300 °C / 2 h à 20 % pour les couches minces traitées par UV-160W-1h et atteint sa valeur maximale de 30 % pour les couches minces exposées à la lampe de faible puissance (UV-30W-5h) (figure II.16 et tableau II.2).

Ces résultats montrent bien l'effet bénéfique du traitement UV par rapport à la calcination.

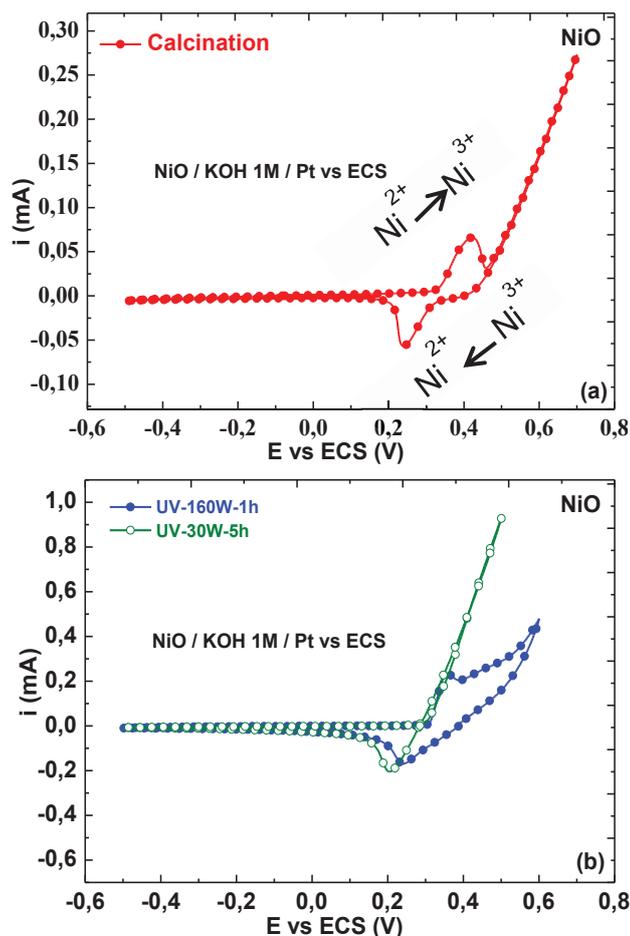


Figure II.13 : Voltampérogrammes des couches minces de NiO préparées avec 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol et le triton X-100 et traitées par (a) recuit 300 °C / 2 h et (b) par UV-160W-1h (courbe bleu) et UV-30W-5 h (courbe verte)).

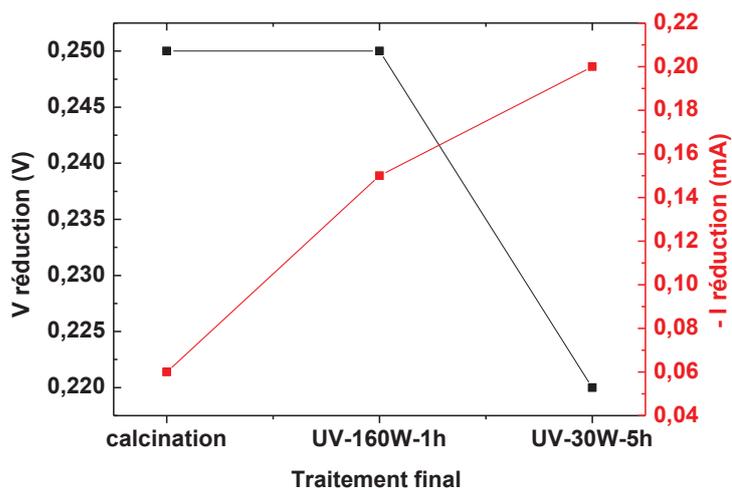


Figure II.14: Les valeurs des intensités de courant et des potentiels de réduction des couches minces de NiO-méthanol-triton X-100 en fonction du type de traitement final.

La valeur de 30 % reste toutefois relativement faible par rapport aux données de la littérature, une valeur de 53 % a été trouvée par H.Moulki pour LiNiO et al. et une valeur de 61 % par M.Da rocha et al. (NiO), [11,12].

Il est à noter que le temps de la décoloration (réduction) est plus long que celui de la coloration (oxydation), mettant en évidence une cinétique plus rapide de l'évolution du matériau de Ni(OH)<sub>2</sub> à NiOOH.

Le tableau II.2 et la figure II.16 illustrent les valeurs des  $\Delta T$  à 550 nm mais aussi celles de  $\Delta T_{\text{Max}}$  à 450 nm et les contrastes optiques (CO) des couches minces calcinées et traitées par UV. L'analyse de ce tableau montre que la valeur de l'efficacité de couleur ( $\log (T_{\text{dec}}/T_{\text{col}}) / Q$ ) augmente de  $4.3 \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  à une valeur de  $9.27 \text{ mA}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  lorsque la calcination est remplacée par le traitement UV (UV-30W-5h).

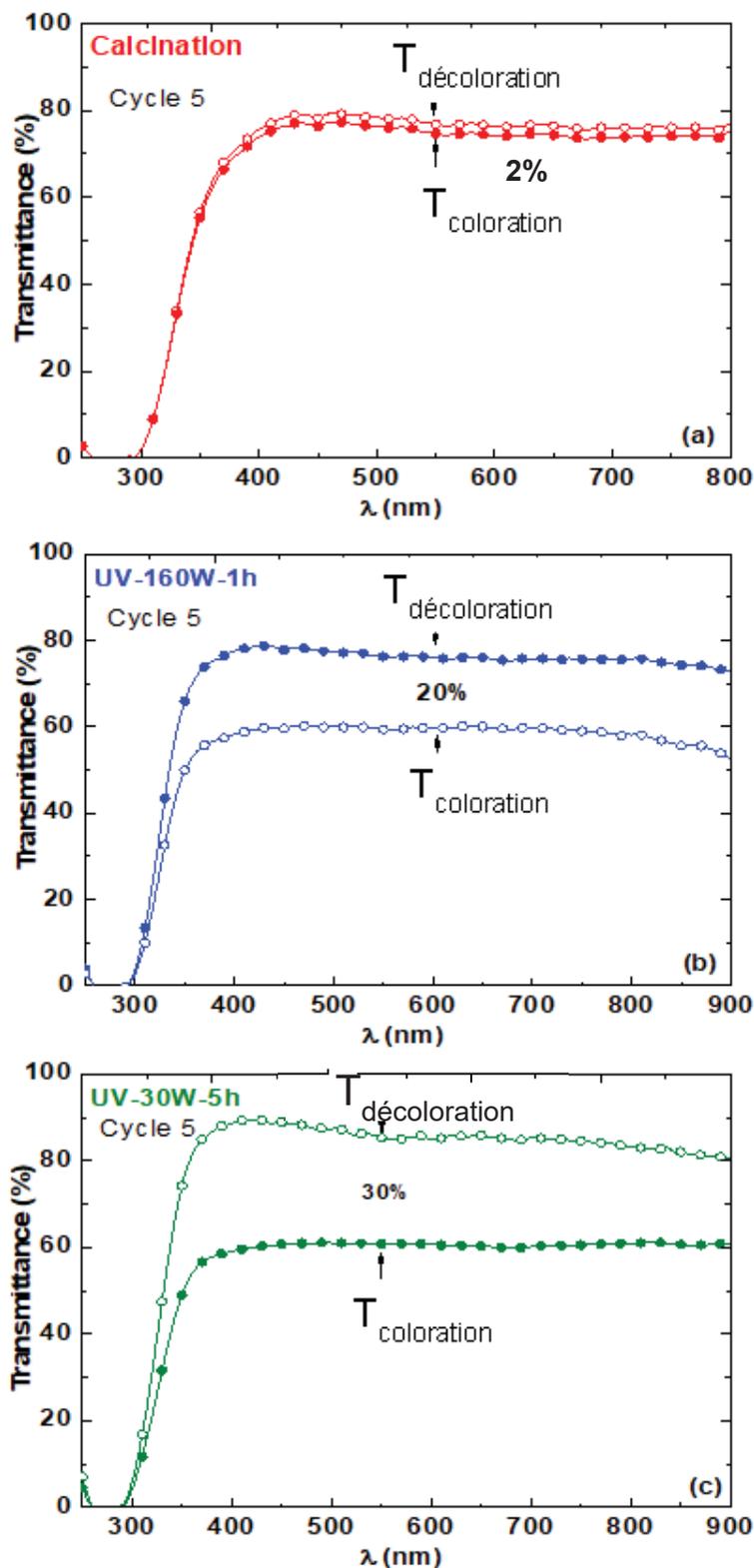


Figure II.15 : Transmissions optiques *ex situ* de couches minces de NiO 0,3 M ( $\text{Ni}(\text{acétate})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et traitées par (a) calcination, (b) une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h), et (c) une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h), dans des états colorés (0,5 V) et décolorés (-0,5 V).

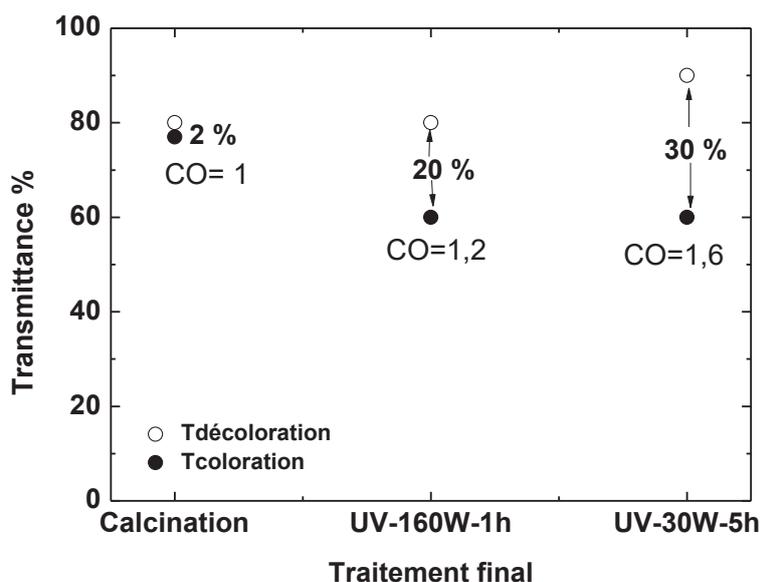


Figure II.16 : Les valeurs de transmittance de coloration et de décoloration, de la  $\Delta T$  ainsi que du contraste optique (CO) à 550 nm de couches minces NiO-méthanol-triton X 100 en fonction du type de traitement final.

Le traitement final	Calcination	UV-160 W- 1 h	UV- 30 W- 5 h
$\Delta T$ (550 nm) (Tb-Tc) (%)	2	20	30
$\Delta T_{Max}$ (450 nm) (%)	4	30	40
Contraste optique (550 nm) (Tb/Tc)	1,02	1,2	1,6

Tableau II.2 : les valeurs des  $\Delta T_{Max}$  à 450 nm et  $\Delta T$  à 550 nm et des contrastes optiques des couches minces calcinées et traitées par UV (UV-60 W- 1 h ou une UV-30 W- 5 h).

Les propriétés EC plus élevées des couches minces traitées aux UV sont cependant associées à une cyclabilité très limitée. En effet, comme le montre la figure II.18 qui représente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, la capacité chute d'environ 50 % après seulement 7 cycles pour se stabiliser par la suite. La mauvaise cyclabilité peut être corrélée à la morphologie très perturbée de surface constituée de grosses fissures pour les couches minces traitées aux UV, tandis que celle des couches minces calcinées est beaucoup plus lisse et ne présentent pas de fissures (figure II.19 (images MEB (Annexe 2))).

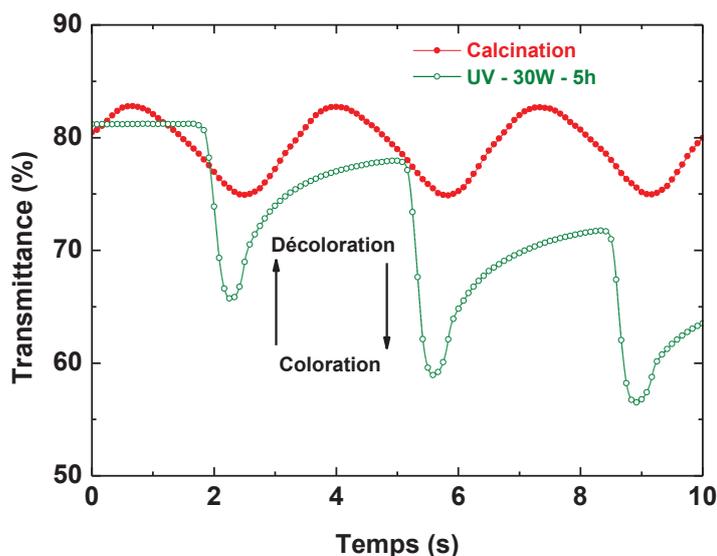


Figure II.17 : Les mesures de transmittance *in-situ* à 550 nm des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). [-0,5 V;0,5 V].

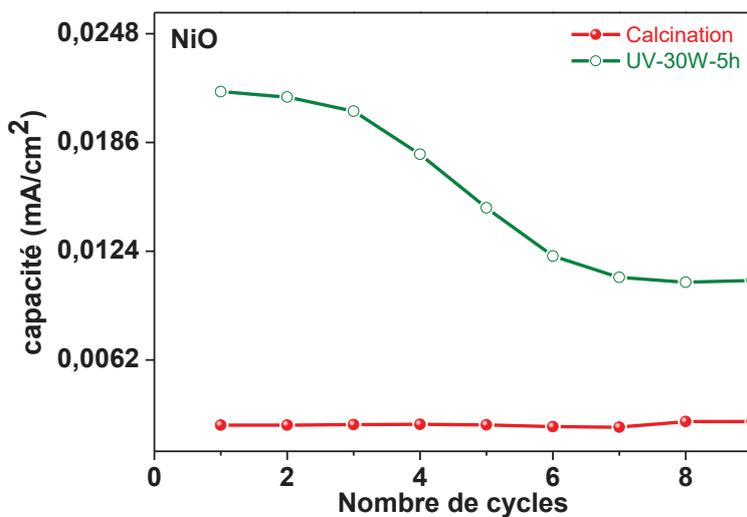


Figure II.18 : Évolution de la capacité des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) en fonction du nombre de cycles lors du cyclage dans une cellule Pt / KOH 1 M / ECS / NiO vs ECS.

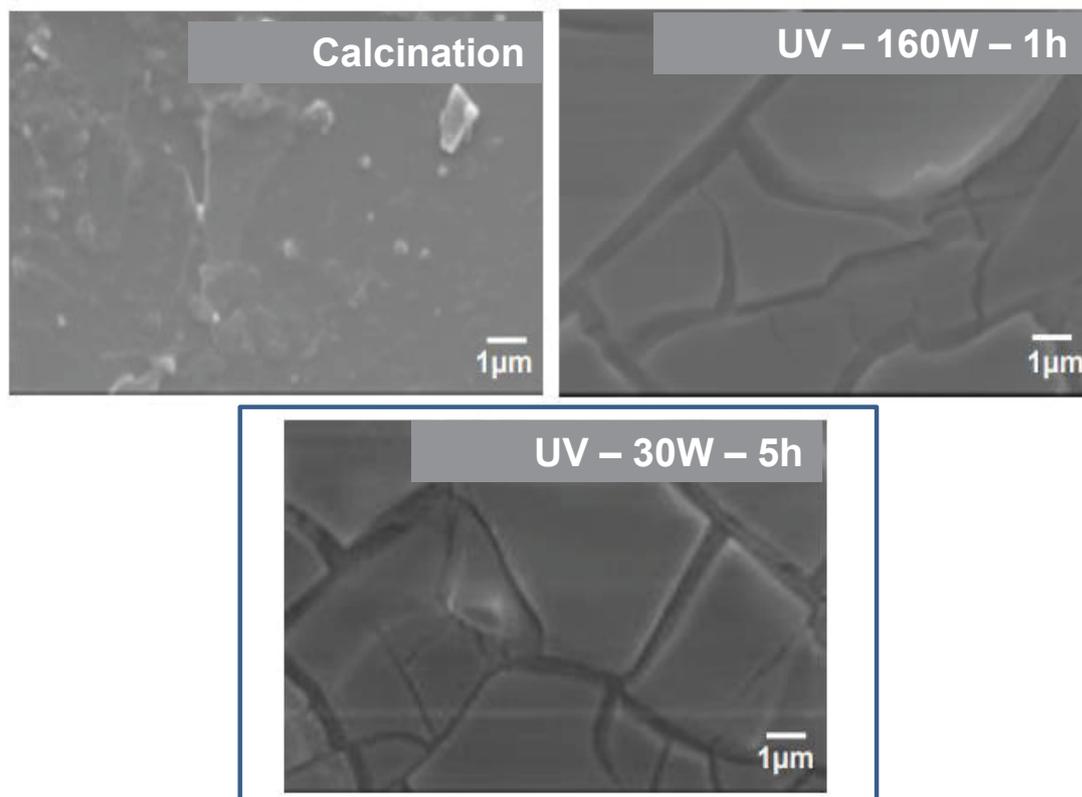


Figure II.19 : Images MEB en électrons secondaires de couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées 300 °C / 2 h ou traitées par lumière UV par une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h) et lumière UV par une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h).

Il est intéressant de noter que dans le cas du traitement par calcination, l'ensemble de l'échantillon (surface et volume) est chauffé alors que sous les rayonnements UV le traitement est surfacique et progressif car il se fait au niveau de la surface des couches minces suite à l'interaction « lumière UV-matière », ceci pourrait engendrer l'hétérogénéisation de la distribution de taille des pores et quand le gradient de tension capillaire entre deux pores de rayons différents dépasse la contrainte de rupture de la paroi commune, des fractures apparaissent et peuvent se propager dans la phase solide. En outre, pour maintenir le ménisque solvants-air à la surface du gel, un flux des solvants égal au flux des solvants évaporés doit s'écouler à travers la structure poreuse. A cause de l'hétérogénéisation de la distribution de taille des pores et de la très faible perméabilité des gels traités par UV, la diffusion des solvants est retardée entre le cœur et la surface des couches minces. Un gradient de pression s'y développe et la surface du gel est ainsi soumise à une contrainte mécanique qui augmente si la perméabilité du milieu diminue.

Ce problème de morphologie limite les avantages du traitement UV; la recherche de la solution à ce problème de fissuration des couches minces de NiO préparées par spin-coating fera l'objet de la partie suivante.

## **Conclusion partie I**

La présente étude nous a permis de cibler les conditions optimales d'élaboration des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode sol-gel associée à la technique de revêtement par centrifugation (spin coating). L'objectif était de fabriquer des couches minces NiO dotées de bonnes performances électrochromes (EC). Pour ce faire, plusieurs paramètres expérimentaux ont été optimisés: la concentration du précurseur, les types de solvant et de stabilisant, la durée et la nature du traitement final.

Cette étude a apporté un nouvel éclairage sur les avantages du traitement UV [13] pour le dépôt de couches minces de NiO adapté à une large gamme de substrats, confirmant ainsi les résultats antérieurs sur l'intérêt de ce traitement à température ambiante pour améliorer les propriétés électrochromes et pour élargir le champs d'application.

Suite aux analyses structurales, optiques et électrochimiques réalisées, il a été conclu que les meilleures performances (EC) ont été obtenues avec les couches minces NiO préparées en utilisant du méthanol comme solvant, le triton X-100 comme stabilisant et traitées par UV avec une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). Toutefois, l'aspect physique de ces couches minces présente des craquelures au niveau de la surface ce qui conduit à une dégradation en cyclage.

Ces problèmes de fissuration de la surface de NiO apparaissant lors de ce type de séchage seraient surmontés par :

- L'augmentation de la taille des pores : plus la taille des pores est faible, plus la pression capillaire est importante et plus le risque d'apparition de fractures dans le gel augmente. Cette augmentation de la taille des pores permet également d'augmenter la perméabilité des gels et donc de limiter les fissures résultant d'une évaporation rapide.

- L'homogénéisation de la distribution de la taille des pores : quand le gradient de tension capillaire entre deux pores de rayons différents dépasse la contrainte de rupture de la paroi commune, des fractures apparaissent et peuvent se propager dans la phase solide.

Ainsi, pour s'affranchir de cette problématique de morphologie, nous avons opté pour le remplacement de la méthode de dépôt spin-coating par la technique dip-coating qui semblerait plus adaptée car elle permet, à priori, de synthétiser des couches minces ayant un bon aspect morphologique [14]. Cette étude fera essentiellement l'objet de la partie suivante.



## **Partie II : Synthèse et caractérisation des couches minces de NiO déposées par dip-coating**

Dans la partie précédente, le problème de fissuration des couches minces de NiO déposées par la technique spin coating, entraînant une limitation du bon fonctionnement de NiO a été soulevé. L'objectif de la présente partie est de contourner cet obstacle ou à défaut de réduire la densité de ces fissures, en utilisant la technique dip-coating au lieu de la méthode spin-coating tout en gardant la même formulation (sol) optimisée auparavant. Pour valider cette étude, l'influence des traitements finaux (calcination et UV) sur les propriétés structurales, morphologiques, électrochimiques et optiques des couches minces d'oxyde de nickel déposées a été étudiée.

### **I. SYNTHÈSE**

Dans cette partie, des couches minces NiO ont été préparées par une méthode sol-gel combinée au procédé de revêtement par immersion (dip-coating). La plupart des paramètres, à savoir la concentration d'acétate de nickel, la nature du solvant et le type de stabilisant, optimisés dans le chapitre précédent, ont été conservés. Les solutions (Sols) homogènes et transparentes synthétisées ont été déposées sur des lames de verre et des substrats ITO / verre par la technique de revêtement par trempage / retrait avec une vitesse de retrait de 5 mm / s. Les couches minces de NiO déposées ont été séchées à 125°C pendant 30 s. Les processus de dépôt et de séchage ont été répétés 6 fois pour obtenir des couches minces avec une épaisseur souhaitée d'environ 300 nm.

En guise de comparaison des résultats, les couches minces déposées par dip coating, ont subi les mêmes procédés de traitement qu'auparavant à savoir : la calcination à 300 ° C pendant 2 h (300 ° C / 2 h) à l'air ambiant et le traitement UV en utilisant deux types de lampes, une de 160 W ( $\lambda = 365$  nm) pendant 1 h (UV-160W-1h) et l'autre de 30 W ( $\lambda = 254$  nm) pendant 5 h (UV-30W-5h).

La figure II.20 décrit le protocole de synthèse des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode dip-coating.

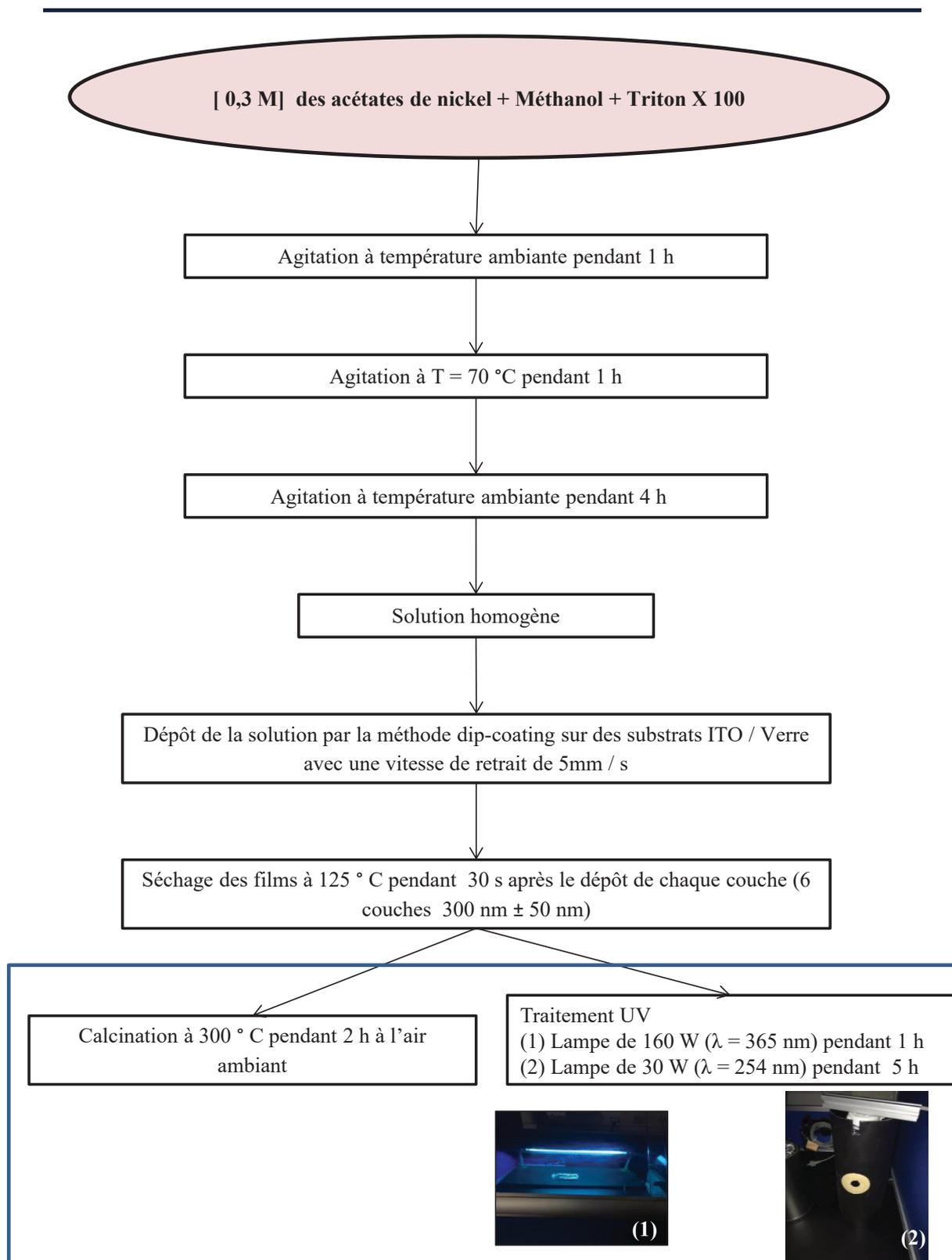


Figure II.20 : Protocole expérimental pour la préparation de couches minces de NiO par la méthode sol-gel associée à la technique dip-coating et traitées par calcination (300 °C / 2 h) ou par UV (UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h).

## II. INFLUENCE DU TRAITEMENT FINAL

### II.1. Analyses structurale et morphologique

La figure II.21 montre les diffractogrammes des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel traitées par calcination (courbe rouge) ou par la lumière UV en utilisant une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h) (courbe bleu) ou une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) (courbe verte). Le pic de diffraction des rayons X observé à la valeur de 2 thêta égale à 43 ° est associé à la réflexion (200) qui confirme la structure cubique de NiO pour les couches minces calcinées (avec  $a = 4.17 \text{ \AA}$ ). Les résultats de la DRX montrent que l'intensité du pic (200) diminue lorsque la calcination est remplacée par le traitement UV traduisant une amorphisation progressive des couches minces. Il est important de mentionner que l'amorphisation est confirmée pour les deux types de lampes UV. De plus, ce comportement est en accord avec les résultats trouvés pour les couches minces déposées par la technique de spin-coating.

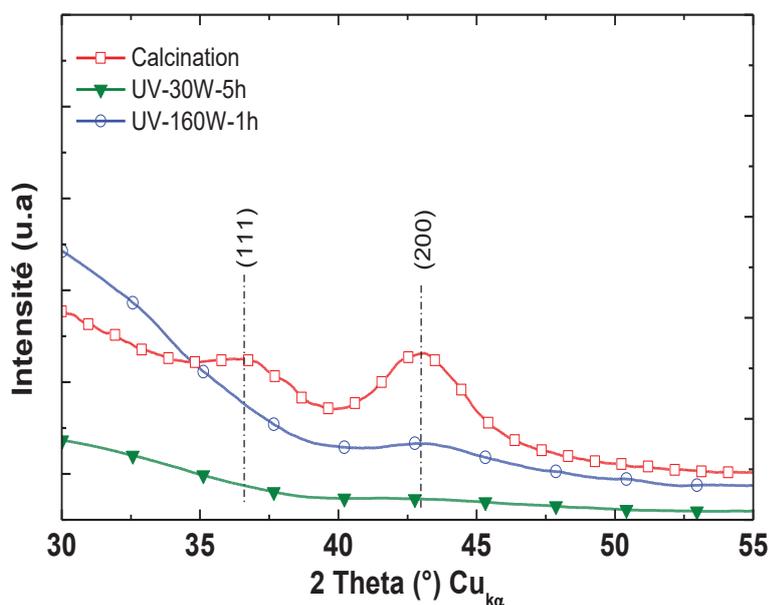


Figure II.21 : Diffractogrammes de rayons X (DRX) des couches minces de NiO 0,3 M ( $\text{Ni}(\text{acétate})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à 300 °C / 2 h ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)).

La morphologie de surface des couches minces de NiO traitées par la lumière UV ou par un procédé de recuit a été observée au microscope électronique à balayage (figure II.22). Comme on peut le voir, le problème de fissurations des couches traitées par les UV persiste; Ce phénomène est associé à une épaisseur des couches minces traitées par UV ( $\approx 425 \text{ nm}$ )

plus élevée par rapport aux couches minces calcinées ( $\approx 273$  nm), toutefois, leur nombre a significativement diminué par rapport aux couches minces déposées par spin-coating.

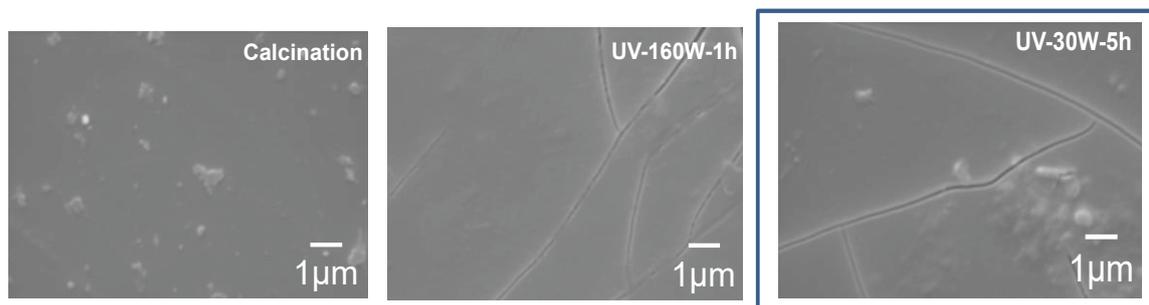


Figure II.22 : Images MEB en électrons secondaires de couches minces de NiO 0,3 M ( $\text{Ni}(\text{acétate})_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant préparées par dip-coating et calcinées à  $300^\circ\text{C} / 2$  h ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)).

## II.2. Mesures électrochimiques

Après avoir étudié l'influence du traitement final sur les propriétés structurales et morphologiques, l'effet de ce paramètre sur les propriétés électrochimiques de l'oxyde de nickel a été caractérisé en utilisant la technique de la voltampérométrie cyclique. Les couches minces de NiO ont été cyclées entre  $-0,1$  V et  $0,5$  V à une vitesse de balayage de  $10$  mV / s dans une solution de KOH 1 M (figure II.23).

Comme l'illustre cette figure II.23, l'amélioration des propriétés électrochimiques des couches minces de NiO par traitement UV est évidente, malgré la persistance de quelques fissures dans ces couches. Le pic d'oxydation de  $\text{Ni}^{2+}$  en  $\text{Ni}^{3+}$  n'est pas visible, il est masqué par la forte augmentation du courant généralement associée à la dégradation de l'électrolyte et à la formation d'oxygène due à l'oxydation de l'eau. Néanmoins, le pic de réduction ( $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ ) à  $0,3$  V est bien observé pour toutes les couches minces [10]. Il est à noter que l'intensité de ce pic de réduction a nettement augmenté lorsque le recuit est remplacé par le traitement UV et devient plus élevé pour les couches minces traitées par la lampe la moins puissante de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). La réaction redox de NiO dans les solutions aqueuses (KOH) pour toutes les couches minces est la suivante (III-1):



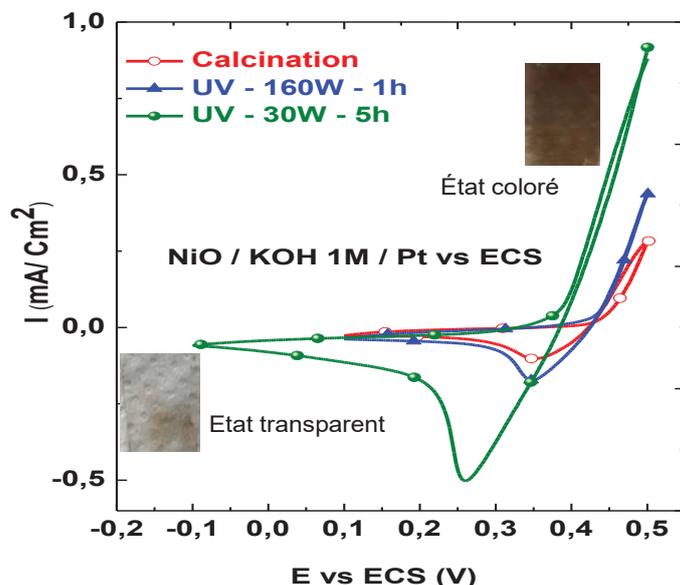


Figure II.23 : Voltampérogrammes des couches minces de NiO 0,3 M ( $\text{Ni}(\text{acétate})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant et calcinées à  $300\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$  ou traitées par UV ((UV-160W-1h) ou (UV-30W-5h)). La cellule Pt / KOH 1 M / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de  $10\text{ mV} / \text{s}$ . Sont ajoutées des photos des couches minces après coloration (0,5 V) et décoloration [-0,1 V, 0,1 V].

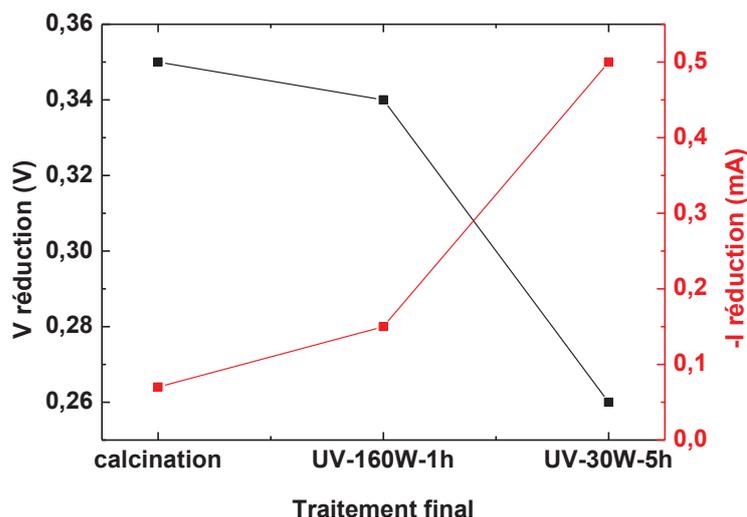


Figure II.24 : Le potentiel et l'intensité de courant de réduction des couches minces de NiO 0,3 M ( $\text{Ni}(\text{acétate})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant en fonction du type du traitement final.

Figure II.24 représente l'évolution du potentiel et de l'intensité de courant du NiO en fonction du type du traitement final utilisé. L'évolution de ces deux paramètres en fonction du

traitement final est similaire à celui trouvé pour les couches minces de NiO déposées par spin-coating.

### II.3. Mesures optiques

La figure II.25 montre l'influence du traitement final sur la transmittance des couches minces de NiO déposées par la technique dip-coating à l'état coloré et l'état décoloré. Ceci met en évidence que les meilleures propriétés optiques sont obtenues pour les couches minces d'oxyde de nickel traitées par la lampe UV de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). Comme c'était le cas des résultats électrochimiques illustrés sur la figure II.23, la variation optique  $\Delta T$  de NiO calciné est très faible comparée à celle de NiO traité par la lumière UV (figure II.26). Les couches minces d'oxyde de nickel traitées par UV-30W-5h ( $\lambda = 254$  nm) présentent un  $\Delta T$  de 37 % (30 % NiO à 550 nm et 40 % à 450 nm, déposé par spin-coating) à 550 nm (50 % à 450 nm) alors que le NiO traité par UV-160W-1h présente un  $\Delta T$  plus faible de l'ordre de 30 %.

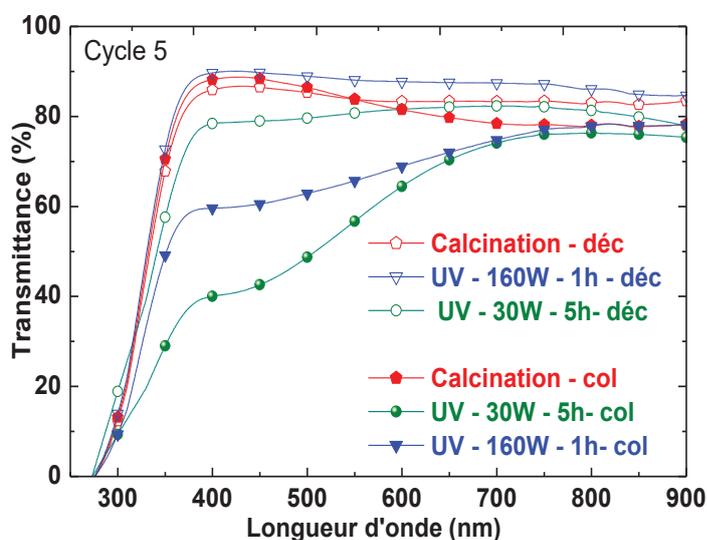


Figure II.25 : Les transmittances optiques ex-situ des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant déposées par dip-coating et traitées par calcination (300 °C / 2 h) (courbe rouge), une lampe de 160 W pendant 1 h (UV-160W-1h) (courbe bleu) ou une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) (courbe verte), dans des états colorés (0,5 V) et décolorés [-0,1 V, 0,1 V] après 5 cycles.

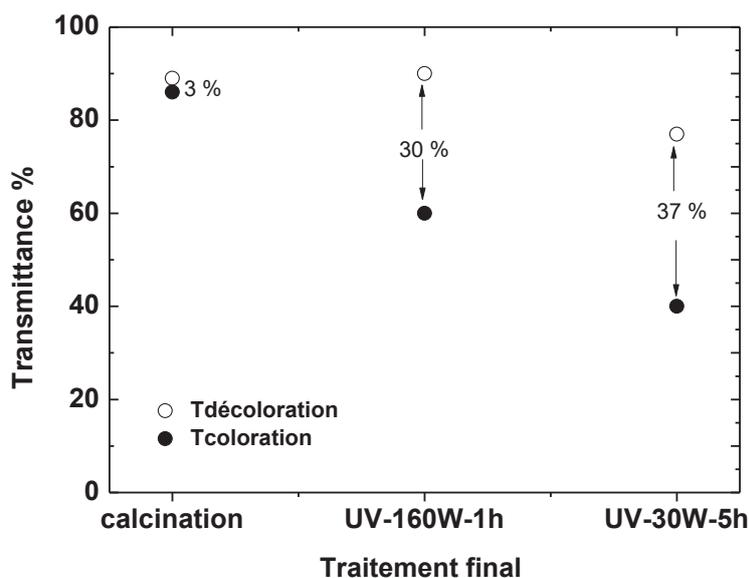


Figure II.26 : Les valeurs des transmittances à 550 nm des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant déposées par dip-coating en fonction du traitement final utilisé, à l'état coloré et décoloré et leurs valeurs de  $\Delta T$  au 5<sup>ème</sup> cycle.

Nous avons cyclé plus longtemps les couches minces ayant donné les meilleures performances électrochromes au 5<sup>ème</sup> cycle (figure II.27), pendant 30 cycles les performances électrochimique se sont révélées stables. Toutefois, après ce nombre de cycle les couches minces se dégradent ce qui conduit à une chute des performances électrochromes.

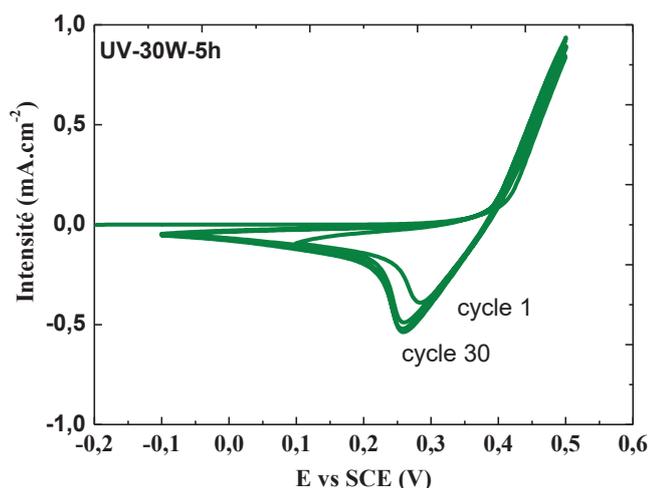


Figure II.27 : Voltampérogramme des couches minces de NiO 0,3 M (Ni (acétate)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O) dans le méthanol comme solvant avec le triton X 100 comme stabilisant, traitées par une lampe UV de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h). La cellule Pt / KOH 1 M / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s.

La valeur de  $\Delta T$  (37 %) à 550 nm des couches minces d'oxyde de nickel traitées par UV utilisant une lampe de 30 W pendant 5 h est plus élevée que celle enregistrée pour les couches minces déposées par spin-coating (30 %) mais elle reste tout de même faible par rapport aux valeurs données par NiO déposé par la technique de la pulvérisation cathodique dans la littérature qui sont supérieures à 50 % [15-16].

En vue de mieux contrôler les caractéristiques de nos couches minces et par suite améliorer encore leurs performances électrochromes, nous avons adopté la stratégie consistant en l'addition de lithium à nos formulations. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

## Conclusion partie II

Au regard de l'objectif de cette étude, qui est focalisé sur le développement de couches minces d'oxyde de nickel dotées de bonnes propriétés électrochromes, les résultats présentés dans ce chapitre confirment la possibilité de contrôler les propriétés physico-chimiques des couches déposées et par conséquent d'améliorer leurs performances électrochromes.

Les différentes caractérisations physico-chimiques envisagées sur les couches minces élaborées par la méthode dip coating ont montré que le mode de traitement final influe nettement sur leurs structures et leurs morphologies. Le point important qui ressort de ces caractérisations, en comparant les deux voies de préparation, porte sur le fait que les surfaces de l'oxyde de nickel obtenues par voie dip coating sont moins fissurées et plus uniformes que celles issues du mode spin coating. En outre, le traitement UV conduit à une amorphisation par rapport au traitement thermique.

Les résultats des mesures électrochimiques et les tests optiques *ex-situ* et *in-situ* ont montré une amélioration des propriétés électrochromes avec le traitement UV comme étape finale.

Les propriétés EC les plus intéressantes ont été obtenues dans le cas des couches minces de NiO préparées en utilisant du méthanol comme solvant, le triton X-100 comme stabilisant et traités par UV en utilisant une lampe moins puissante de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h), néanmoins la valeur du  $\Delta T$  trouvée reste faible par rapport à celle de la littérature. Afin d'améliorer encore plus l'efficacité EC, une étude a en particulier porté sur le rôle du dopage de ces couches minces par le lithium. Pour ce faire, nous avons évalué des couches dopées Li, déposées par dip coating et conditionnées par les différents modes de traitements. De plus, pour dégager des corrélations entre leurs propriétés physicochimiques et électrochromes, nous avons procédé à des caractérisations approfondies des couches (Li : NiO) par spectroscopie infrarouge, ATG, XPS, GDOES. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

## Références du chapitre II

- [1] A. Danine, « Vers un afficheur électrochrome sur papier: Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur », p. 215, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2014.
- [2] J.L. Garcia-Miquel, Q. Zhang, S.J. Allen, A. Rougier, A. Blyr, H.O. Davies, A.C. Jones, T.J. Leedham, P.A. Williams, S.A. Impey, « Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications », *Thin Solid Films*, vol. 424, no 2, p. 165-170, janv. 2003.
- [3] G. Turgut, E. Sonmez, et S. Duman, « Determination of certain sol-gel growth parameters of nickel oxide films », *Ceramics International*, vol. 41, n° 2, p. 2976-2989, mars 2015.
- [4] N. Talebian et M. Kheiri, « Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: Effect of solvent on crystallographic orientations », *Solid State Sciences*, vol. 27, p. 79-83, janv. 2014.
- [5] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, et H. Ezzaouia, « Structural, optical and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films prepared by sol-gel spin coating method », *Thin Solid Films*, vol. 555, p. 131-137, mars 2014.
- [6] M. Wang, Y. Thimont, L. Presmanes, X. Diao et A. Barnabé, « The effect of the oxygen ratio control of DC reactive magnetron sputtering on as-deposited non stoichiometric NiO thin films », *Applied Surface Science* p. 795-801, 2017.
- [7] J. Denayera, G. Bister, P. Simonis, P. Colson, A. Maho, P. Aubry, B. Vertruyen, C. Henrist, V. Lardot, F. Cambier, R. Cloots, « Surfactant-assisted ultrasonic spray pyrolysis of nickel oxide and lithium-doped nickel oxide thin films, toward electrochromic applications », *Applied Surface Science*, vol. 321, p. 61-69, déc. 2014.
- [8] A. Mendoza-Galvan, M. A. Vidales-Hurtado, et A. M. López-Beltrán, « Comparison of the optical and structural properties of nickel oxide-based thin films obtained by chemical bath and sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 3115-3120, mars 2009.
- [9] N. Talebian et M. Kheiri, « Sol-gel derived nanostructured nickel oxide films: Effect of solvent on crystallographic orientations », *Solid State Sciences*, vol. 27, déc. 2013.
- [10] T. Guillemot, N. Schneider, N. Loones, F. Javier Ramos, et J. Rousset, « Electrochromic nickel oxide thin films by a simple solution process: Influence of post-treatments on growth and properties », *Thin Solid Films*, vol. 661, p. 143-149, sept. 2018.
- [11] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, et J. B. Leriche, « Pulsed Laser-Deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials », *Applied Surface Science*, vol. 186, p. 490-495, janv. 2002.
- [12] M. Da Rocha, « Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017.
- [13] A. Danine, L. Cojocar, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet et A. Rougier, « Room Temperature UV treated WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic devices on paper substrate », *Electrochimica Acta*, vol. 129, p. 113-119, mai 2014.
- [14] E. Ozkan Zayim, I. Turhan, F. Z. Tepehan, et N. Ozer, « Sol-gel deposited nickel oxide films for electrochromic applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, n° 2, p. 164-169, févr. 2008.
- [15] M. Da Rocha and A. Rougier, « Electrochromism of non-stoichiometric NiO thin film: as single layer and in full device », *Applied Physics A*, vol. 122, n° 4, avr. 2016.
- [16] H. Moulki, « Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces », p. 147. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2013.

# **Chapitre III : Influence du dopage au lithium sur les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel**



Dans ce chapitre, nous allons envisager de poursuivre l'optimisation des caractéristiques EC des couches NiO par ajout d'agent dopant (acétate de Li) dans le sol de nickel. L'ajout de ce précurseur de Li modifiera les propriétés du sol en particulier sa viscosité et sa tension de surface. Ce changement aurait un impact sur la taille des nanoparticules NiO et leur dispersion dans le sol et par suite sur les caractéristiques morphologiques et structurales des couches NiO dopées par Li.

En s'appuyant sur les résultats précédents ayant montré des meilleures performances EC des couches NiO fabriquées par la voie dip coating, nous n'envisagerons pour cette raison, que la modification des sols en milieu alcoolique dip-coated conduisant aux couches nommées Li : NiO dans la suite de ce chapitre. Une comparaison des performances EC des couches Li : NiO avec celles de NiO sera réalisée afin de mettre en évidence l'effet de l'ajout de dopant (Li) dans les sols.



## **Partie I : Dopage au lithium de couches minces NiO**

### **I. SYNTHÈSE**

Dans ce chapitre, des couches minces NiO et Li : NiO ont été préparées par la méthode sol-gel combinée à la technique dip-coating. La plupart des paramètres de synthèse, à savoir la concentration en acétate de nickel, la nature du solvant, le type de stabilisant et le traitement final ont été optimisés dans le chapitre précédent. Au départ, une solution de triton X-100 (stabilisant) de 20 ml (dans le méthanol) a été préparée à laquelle est ajoutée une quantité d'acétate de nickel équivalente à une concentration de 0,3 M dans 20 ml de méthanol et des pourcentages atomiques divers (0 % ( $\approx 0$  g), 2 % ( $\approx 0.012$  g), 5 % ( $\approx 0.030$  g), 8 % ( $\approx 0.048$  g) et 10 % ( $\approx 0.061$  g)) d'acétate de lithium déshydraté qui jouera le rôle de dopant.

Le mélange est ensuite agité pendant 1 h à température ambiante, suivi d'une agitation à 70 ° C pendant 1 h et enfin à température ambiante pendant 4 h pour obtenir des solutions de couleur vert-clair. Les solutions homogènes ont été déposées sur des substrats ITO / verre par la technique dip-coating avec une vitesse de retrait de 5 mm / s. Les couches minces de NiO et Li : NiO déposées ont été séchées à 125 ° C pendant 30 s. Les processus de dépôt et de séchage ont été répétés plusieurs fois pour obtenir des couches minces d'épaisseurs souhaitées (environ  $300 \pm 50$  nm pour un film de 6 couches).

A la fin, les couches minces déposées ont été traitées par la lumière UV en utilisant la lampe de 30 W pendant une durée de 5 h (UV-30W-5h). Pour rappel, cette procédure avait conduit à l'obtention de couches présentant les meilleures performances électrochromes par rapport aux autres traitements finaux. Dans un premier temps, l'effet du dopage sur le comportement électrochromes des couches Li : NiO a été étudié nous permettant d'identifier la composition (i.e. teneur en Li) la plus prometteuse. Dans un second temps, des caractérisations physico-chimiques plus poussées ont été menées sur cette composition.

## II. PROPRIETES ELECTROCHROMES

### II.1. Mesures électrochimiques par voltampérométrie cyclique

La comparaison des voltampérogrammes au 5<sup>ème</sup> cycle et de l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles des cinq couches minces dopées par (0 %, 2 %, 5 %, 8 %, 10 %)at, de Li, cyclées dans une cellule à trois électrodes Pt / KOH 1 M / NiO vs ECS à une vitesse de balayage de 10 mV / s dans une fenêtre de tension [-0,2 V; 0,5 V], montre une allure globale identique tout en étant associée à des différences significatives au niveau de l'intensité des pics (figure III.1a). L'intensité du pic de réduction, localisé entre 0,1 V et 0,25 V ainsi que la valeur de la capacité au cinquième cycle augmentent lorsque les pourcentages atomiques de Li sont de 2 %, 5 % et 8 %, alors que l'intensité de ce pic ainsi que la capacité au 5<sup>ème</sup> cycle diminuent et sont très faibles pour le NiO non dopé et le film de Li : NiO dopé par 10 % de Li ( figure III.1a).

Quand le pourcentage en Li est égal à 0 % ou 10 %, la capacité reste constante .(figure III.1b). Au-delà de cinq cycles, la valeur de la capacité semble être stable. Pour l'ensemble des couches, le maximum de la capacité a été trouvé pour 8 % Li : NiO (figure III.1c).

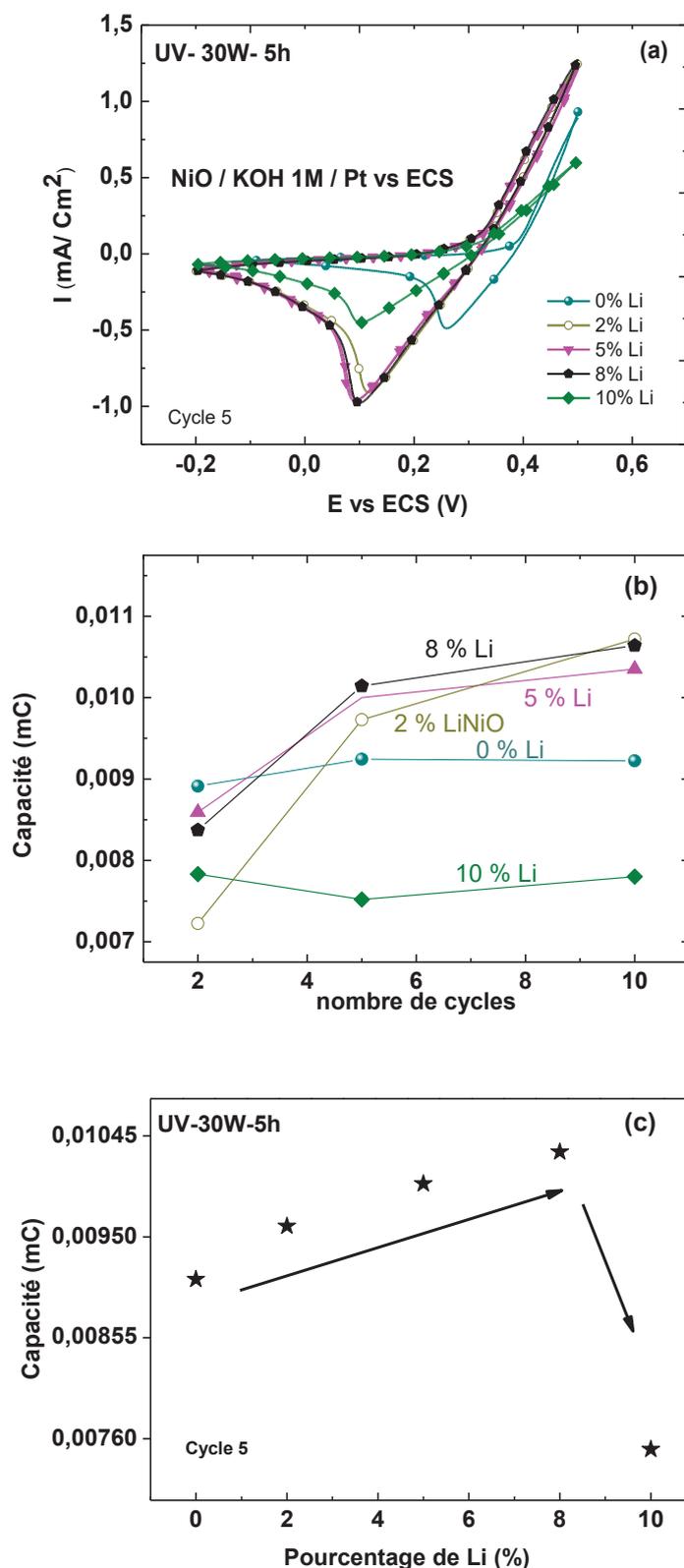


Figure III.1 : (a) Voltampérogrammes au 5<sup>ème</sup> cycle et (b) l'évolution de la capacité des couches minces de NiO dopées et non dopées par le lithium Li : NiO et traitées par la lumière UV (UV-30 W-5h) en fonction du nombre de cycles. (c) l'évolution de la capacité de couches minces de NiO en fonction du pourcentage du lithium. Le cyclage est réalisé en cellule trois électrodes, NiO / KOH 1M / Pt vs ECS.

## II.2. Mesures optiques : les transmittance *ex situ* et les contrastes optiques

L'influence du dopage au lithium sur les propriétés optiques aux états frais dépôt (as prepared), coloré et décoloré, mesurées *ex situ* des couches minces d'oxyde de nickel est illustrée sur les figure III.2 et figure III.3.

La transmittance à l'état frais dépôt à  $\lambda = 550$  nm varie légèrement en fonction du dopage, elle diminue de 86 % à 83 % lorsque NiO est dopé par 2 % de Li, puis augmente légèrement pour atteindre la valeur de 85 %, et croît jusqu'à 90 % pour un dopage à 10 % de Li (figure III.2).

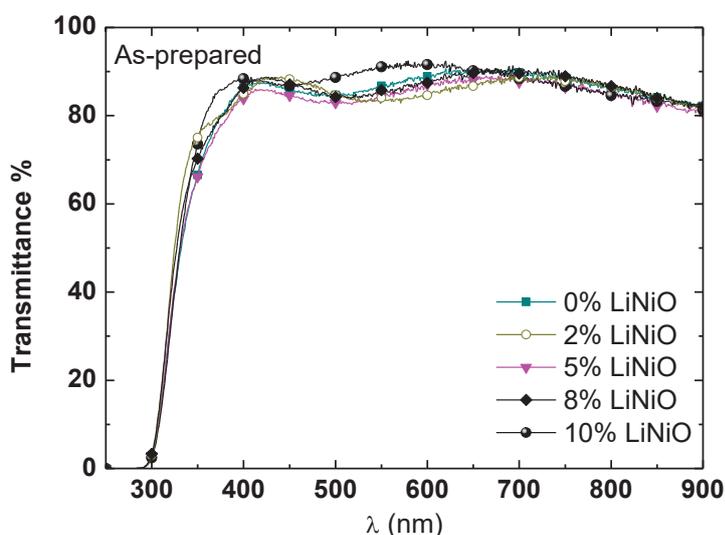


Figure III.2 : Transmittances optiques *exsitu* des couches minces de NiO non dopées et dopées au Li (Li : NiO) traitées par la lumière UV (UV-30W-5h) à l'état frais dépôt.

Comme le montre la figure III.3 (a,b), la différence de transmittance  $\Delta T$  ( $= T_{\text{coloration}}(0,5 \text{ V}) - T_{\text{décoloration}}(-0,2 \text{ V})$ ) mesurée à 400 nm diminue de 38 % à 30 % lorsque le pourcentage du Li augmente de 0 % à 2 % , elle augmente ensuite pour atteindre sa valeur maximale de l'ordre de 70 % lorsque l'oxyde de nickel est dopé par 8 % de lithium et diminue enfin à une valeur de 35 % lorsque la teneur de Li est de 10 %.

Ainsi, le pourcentage atomique optimal de lithium pour obtenir les meilleures propriétés optiques est 8 % (figure III.3 (b ,c)). Une valeur similaire a été rapportée par D.S. Dalavi et al. dans des couches minces de NiO déposées par trempage avec 10 cycles de dépôt et recuites à 300 ° C pendant 90 min [1].

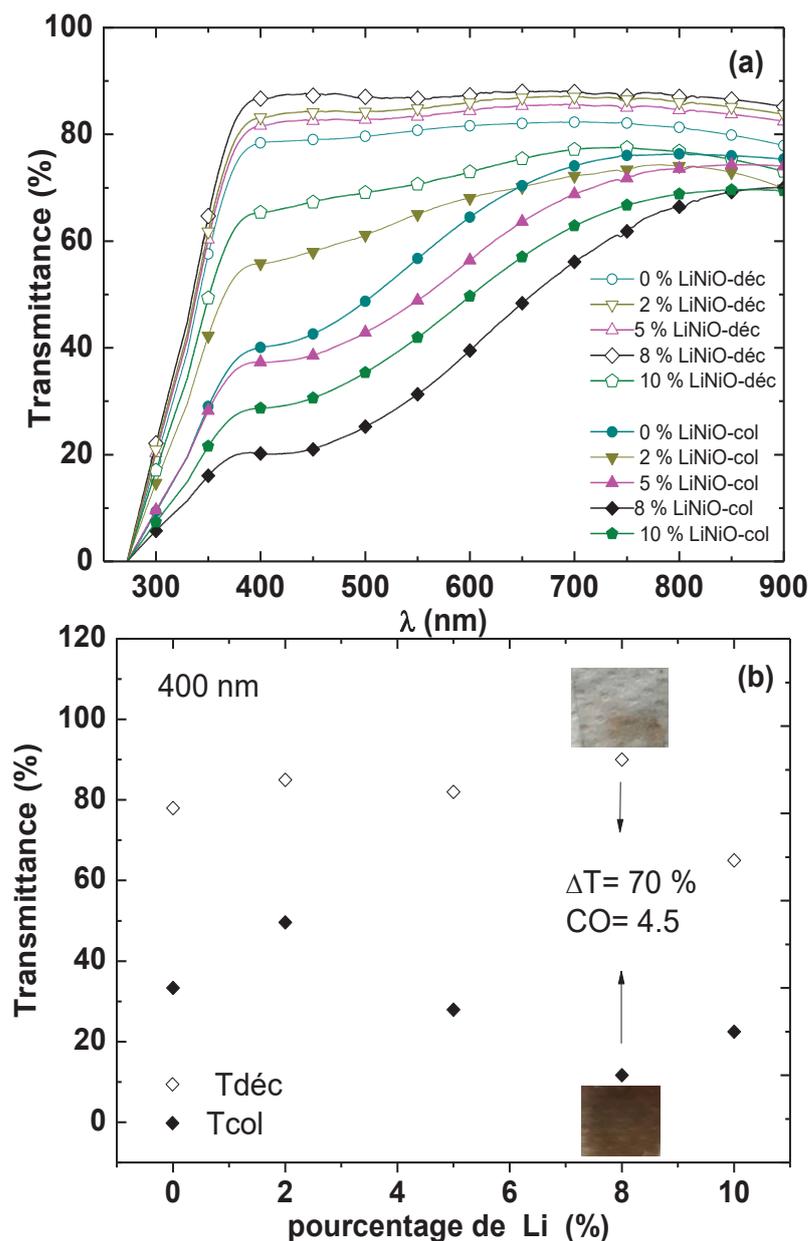


Figure III.3 : (a-b) Transmittances optiques *ex situ* aux états coloré et décoloré et (b-c) contraste optique et valeurs des  $\Delta T$  à 400 nm des couches minces de NiO non dopées et dopées au Li traitées par la lumière UV (30 W pendant 5 h) et cyclées en cellule à trois électrodes NiO / 1 M KOH / Pt vs ECS.

Le contraste optique ( $T_b / T_c$ ) passe d'une très faible valeur de 1,9 pour NiO non dopé, pour atteindre sa valeur maximale de 4,5 lorsque l'oxyde de nickel est dopé 8 % Li, puis diminue à 2,1 pour le film dopé 10 % (figure III.3 (b et c)).

Pour les couches minces de NiO dopées par 8 % de Li, une efficacité de couleur (CE), définie par le rapport entre le logarithme du contraste et la densité de charge (Q) (la capacité électrochimique), est calculée. Elle est conventionnellement négative pour le matériau à coloration anodique. La valeur de CE calculée pour le film dopé par 8 % du lithium est de l'ordre de  $-28,2 \text{ cm}^2 / \text{mC}$ . A titre de comparaison, une valeur de  $-15 \text{ cm}^2 / \text{mC}$  a été trouvée précédemment pour les couches minces de NiO déposées par la méthode d'ablation laser [2], et une valeur de  $-107 \text{ cm}^2 / \text{C}$  lorsque les couches minces de NiO ont été déposées par la technique électrodéposition [3].

### II.3. Les mesures *in-situ* et evolution de la capacité en cyclage

L'évolution de la transmittance en fonction du cyclage a été mesurée en *in situ* à la longueur d'onde de 550 nm pour étudier la durabilité de l'oxyde de nickel dopé par 8 % du lithium. Ces mesures ont été faites dans la cellule suivante : Pt / 1 M KOH / NiO vs ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV / s et dans une fenêtre de tension de -0,2 V à 0,5 V (figure III.4). Nous constatons que la valeur de  $\Delta T$  augmente avec le cyclage en raison d'une diminution de façon continue de la transmittance optique à l'état coloré pour se stabiliser à une valeur de 35 % après 15 cycles. En parallèle, la valeur de la capacité augmente avec le cyclage, puis passe par un maximum avant de se stabiliser à une valeur de 18 mC, cette évolution a été aussi observée par Moulki dans les films de Li : NiO déposés par ablation laser [4].

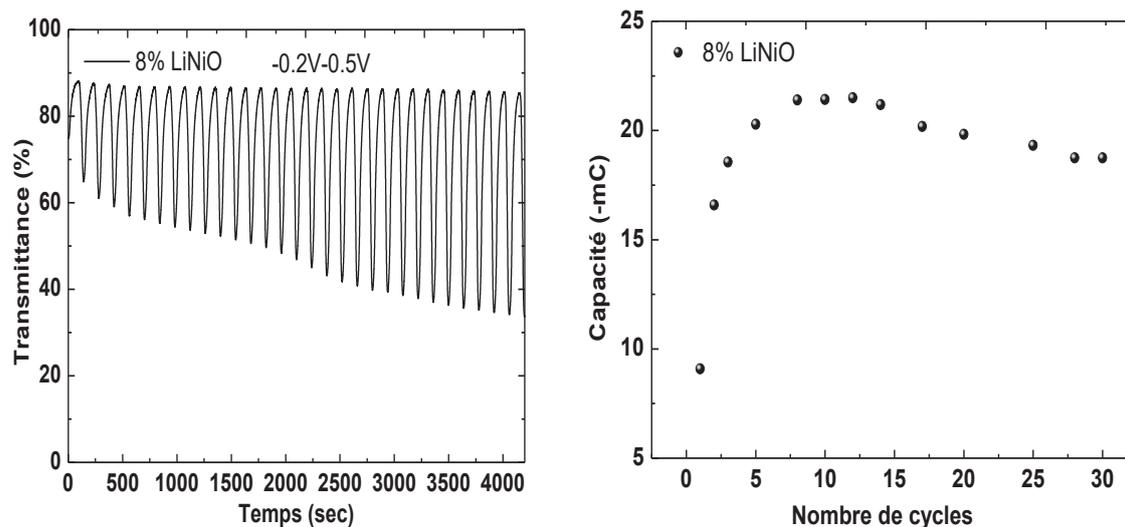


Figure III.4 : Evolutions de la transmittance *in situ* et de la capacité en cyclage de la couche mince de 8 % Li : NiO traitée par UV (UV-30W-5h).

Pour comprendre les raisons de l'évolution des propriétés électrochromes en fonction du dopage, des analyses structurales, morphologiques, chimiques et thermiques ont été effectuées, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie à décharge lumineuse (GDOES).

## II.4. Analyses morphologique et structurale

### II.4.1. Effet de du nombre de couches sur la morphologie du 8 % Li : NiO traités par UV

La figure III.5 représente les images en microscopie électronique à balayage des couches minces de 8 % Li : NiO avec des nombres de couches variables : 3, 6 et 9 couches. Il est clair que la couche mince formée de 6 couches offre une meilleure morphologie par rapport à celles composées de 3 et 9 couches qui présentent quelques craquelures au niveau de la surface. Dans la suite de ce travail, les couches minces de NiO dopées par 8 % de Li et traitées par UV sont préparées par dip coating avec six couches ( $\approx 536$  nm).

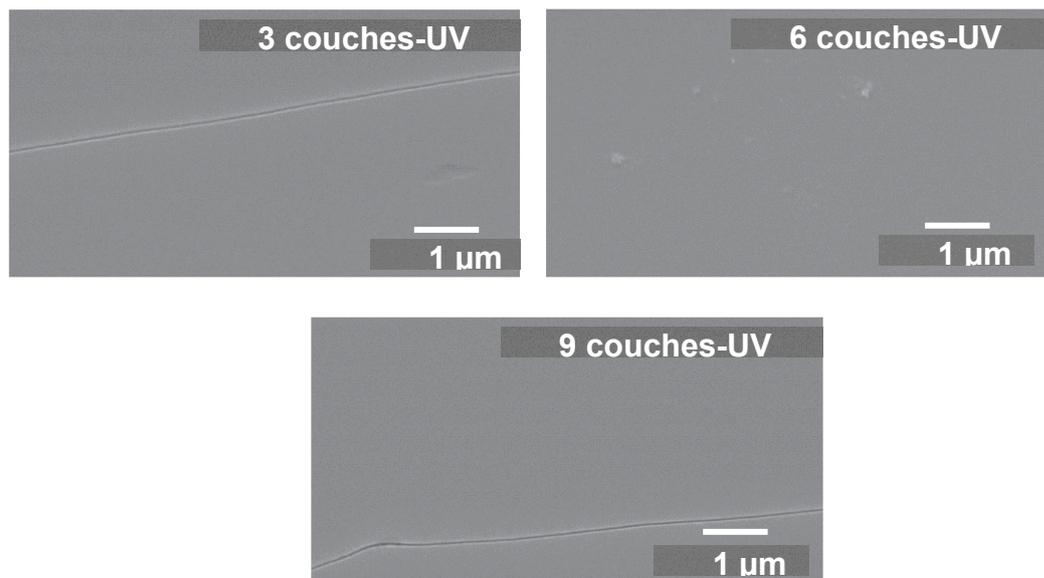


Figure III.5 : Images MEB en électrons secondaires des couches minces de NiO dopées par 8 % de Li et traitées par UV en fonction des épaisseurs (3, 6 et 9 couches).

#### II.4.2. Effet de du dopage par 8 % du lithium sur la morphologie et la structure de NiO

L'observation de l'état de surface au MEB du film 8 % Li : NiO composé de 6 couches (543 nm) et traité par UV, révèle une morphologie homogène, lisse, compacte et exempte de fissures (figure III.6a), ce qui n'était pas le cas des couches minces de NiO non dopées et traitées dans les mêmes conditions. Ce résultat intéressant serait dû à la modification de la viscosité par l'ajout de l'acétate de Li, qui influence la taille des nanoparticules NiO et leur dispersion dans le sol et par la suite améliore l'homogénéisation de la taille des pores dans les couches minces.

Les diffractogrammes des RX de la figure III.6 montrent que le caractère amorphe des couches minces de NiO ne semble pas être modifié par la présence de Li dans les couches minces traitées par UV (figure III.6b). Pour étudier l'influence réelle du dopage Li sur les propriétés structurales, nous avons comparé ces diagrammes RX avec ceux de NiO pur et dopé avec 8 % Li : NiO et traités par calcination (figure III.6c). Ces diffractogrammes ne présentent qu'un seul pic large à  $2\theta = 43,5^\circ$  qui correspond au pic (200) caractéristique de la structure cubique de l'oxyde de nickel. L'intensité de ce pic se trouve très atténuée dans le cas de l'échantillon dopé (8 % Li : NiO), témoignant de son amorphisation. Les couches

minces de NiO non dopées présentent également le pic (111) à  $2\theta = 36,5^\circ$  qui disparaît avec le dopage au Li. La diminution de l'intensité du pic (200) et la disparition du pic (111) avec le dopage Li pourraient s'expliquer par une augmentation du désordre induit par la substitution de Ni par Li [4-5].

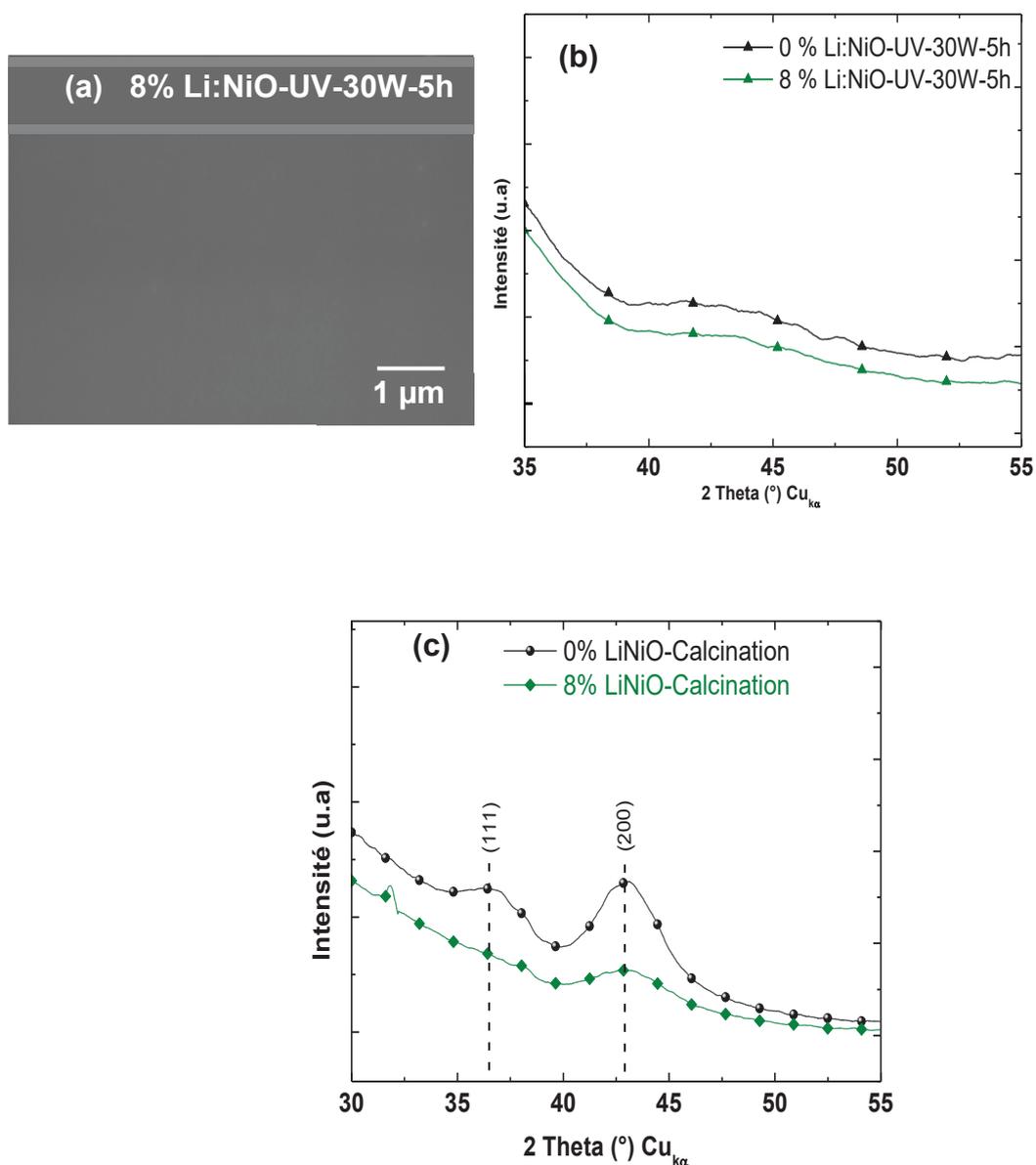


Figure III.6 : (a) Image MEB en électrons secondaires de la couche mince de 8 % Li : NiO traitée par UV-30W-5h, (b) DRX des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par UV (UV-30W-5h), (c) traitées par calcination (300 °C / 2 h).

Dans le tableau III.1, nous avons regroupé les épaisseurs des couches minces de NiO dopées (8 % Li : NiO) et non dopées et calcinées ou traitées par UV, mesurées par profilométrie mécanique.

L'épaisseur augmente de 273 nm à 425 nm pour les couches minces NiO recuites à 300 °C / 2 h et traitées sous UV respectivement. Il en est de même pour les couches minces dopées dont l'épaisseur passe de 138 nm à 543 nm. L'épaisseur des couches minces traitées par UV diminue lorsque ces dernières sont calcinées à 300 °C pendant 2 h. Ce comportement tend à montrer que le traitement UV ne permet pas d'enlever tout le résidu organique présent dans les couches minces d'où l'épaisseur plus élevée des couches minces traitées par UV (UV-30W-5h).

Echantillons	épaisseur (nm)
0 % Li : NiO- calcination	273
8 % Li : NiO- calcination	138
0 % Li : NiO- UV-30W-5h	425
8 % Li : NiO- UV-30W-5h	543
8 % Li : NiO- UV-Calcination	261

Tableau III.1 : Epaisseurs des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par UV et / ou calcinées.

## II.5. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

La figure III.7 montre les spectres FT-IR des couches minces NiO dopées et non dopées, traitées par recuit et par lumière UV et déposées sur des substrats de silicium. Le principe de la technique est donné dans l'annexe 3.

La présence de groupements OH est mise en évidence par les bandes de vibrations observées dans les régions 1618 - 1635  $\text{cm}^{-1}$  et 3200 - 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation OC=O et C-O ou des traitements subis sont caractérisées par la présence des pics observés respectivement à 1390  $\text{cm}^{-1}$  et 1030  $\text{cm}^{-1}$ . La différence entre les spectres FTIR réside dans le fait que les intensités de ces bandes sont plus importantes lorsque le traitement de recuit est remplacé par un traitement UV [6]. Cela signifie que le traitement UV ne suffit pas pour éliminer toute la matière organique provenant des produits de synthèse. Le même effet a été observé dans les couches minces de NiO dopées au Li (8 % Li : NiO), en raison de la présence de groupements d'acétate provenant des précurseurs de lithium et du nickel.

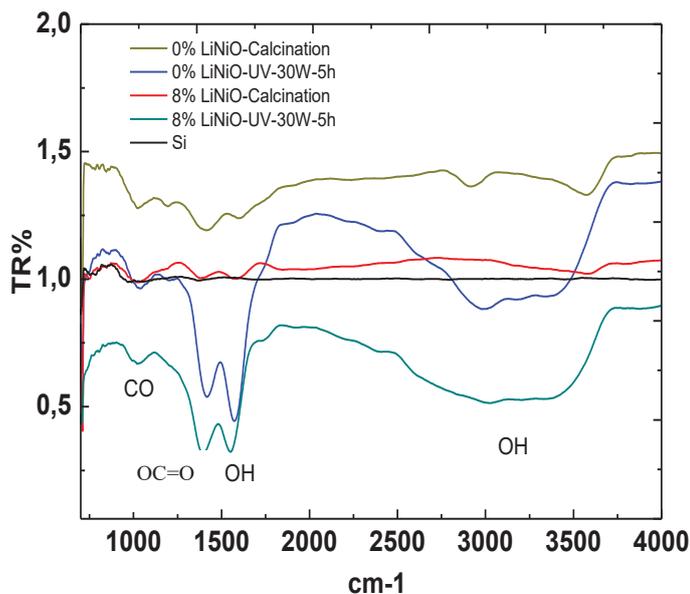


Figure III.7 : Spectres Infrarouge de couches minces de NiO et 8 % Li : NiO traitées par la lumière UV et par calcination.

Pour confirmer ces résultats, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée.

## II.6. Analyse thermogravimétrique ATG

### II.6.1. Avant traitement final

Une analyse thermogravimétrique (ATG) sous air, a été réalisée sur des poudres de NiO et 8 % Li : NiO préparées par la méthode sol-gel avant tout traitement final. La figure III.8 représente l'évolution de la perte de masse de ces poudres en fonction de la température qui varie de 30 °à 600 ° C. Le principe de la technique est décrit dans l'annexe 4.

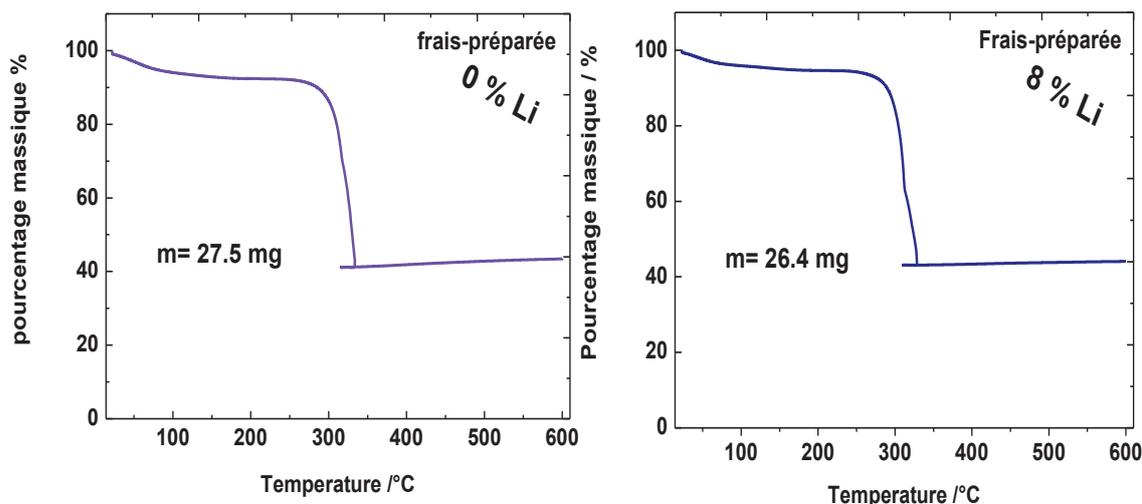


Figure III.8: Courbes ATG des poudres de NiO et 8% Li : NiO préparées par la méthode sol-gel à partir de 0.3 M de Ni(Act) dans le méthanol et du triton X 100 comme stabilisant.

Une grande perte de masse d'environ 60 % a été observée pour les deux poudres de NiO dopée et non dopée, mettant en évidence la présence d'une grande quantité de matières organiques dans les poudres qui n'ont subi aucun traitement final.

Notons que la perte de masse des poudres commence à la température de 300°C.

### II.6.2. Après traitement final

Figure III.9 représente les courbes ATG des poudres de NiO et 8 % Li : NiO calcinées à 300 °C pendant 2 h et traitées par UV. Pour les poudres calcinées l'évolution de la masse est quasi constante, ces poudres présentent une faible perte de masse inférieure à 5 % ce qui montre que la température de calcination choisie (300 °C) permet le départ de la quasi-totalité des constituants organiques, présents dans les couches minces, alors que les poudres traitées par UV présentent une forte proportion d'organiques dont la teneur est égale à celle des poudres qui n'ont subi aucun traitement préalable (60 % en masse). Cette technique d'analyse a permis de confirmer que le traitement UV ne permet pas d'éliminer toute la matière organique qui existe dans les poudres brutes préparées par sol-gel (quasiment aucune matière organique n'a été éliminée). Les couches minces traitées par UV présentent trois étapes de décomposition (pertes), ;la première perte de masse correspond à une déshydratation, généralement attribuée au départ des molécules d'eau (H<sub>2</sub>O) adsorbées à la surface, la 2<sup>ème</sup> perte de masse est une déshydroxylation qui correspond à perte des hydroxydes de structure. A plus haute température (au delà de 300 °C), la décomposition se poursuit où la perte des acétates intervient [7]. Ce résultat confirme celui de la spectroscopie infrarouge et pourrait être une explication de la différence d'épaisseur entre les couches minces calcinées et traitées par UV mesurée précédemment par un profilométrie.

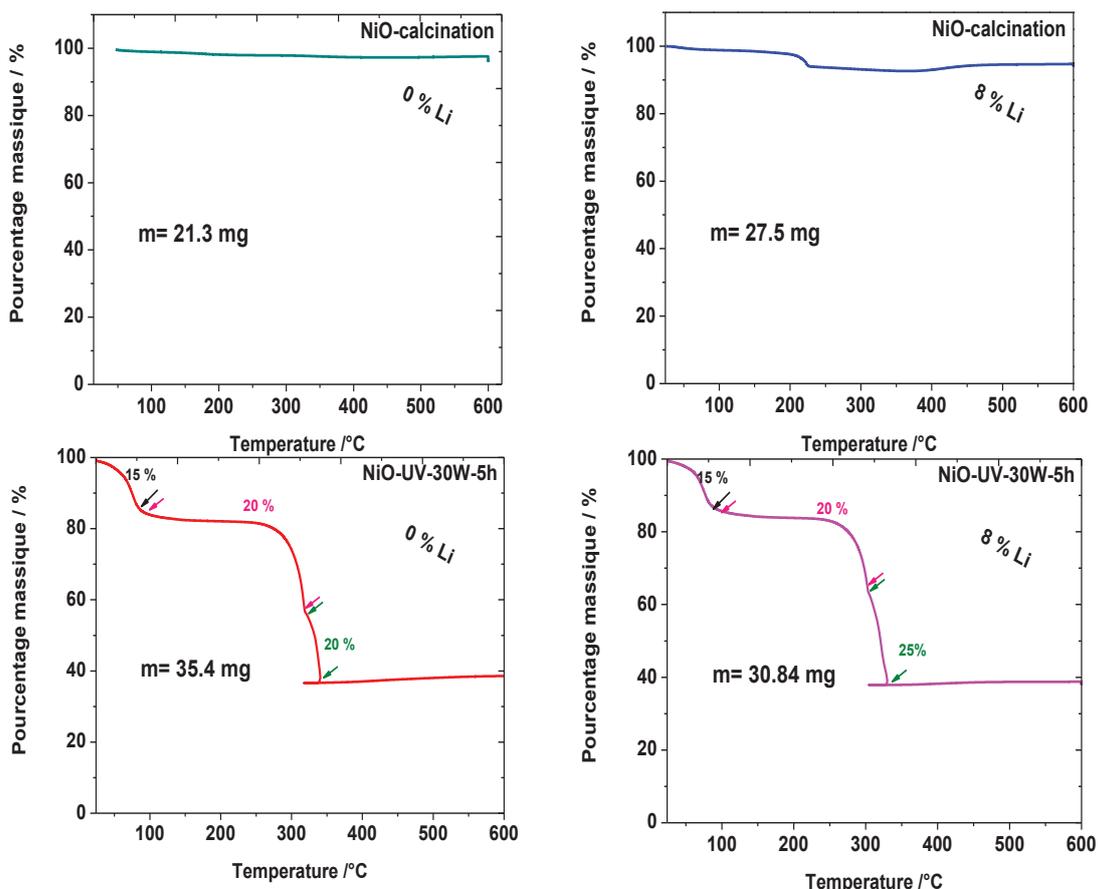


Figure III.9 : Courbes ATG des poudres de NiO préparées par la méthode sol-gel à partir de 0,3 M de Ni(Acétate)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O dans le méthanol et du triton X 100 comme stabilisant non dopées ou dopées par le lithium et calcinées (300 °C / 2 h) ou traitées par UV (UV-30W-5h).

## II.7. Analyses par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Les analyses XPS réalisées sur les couches calcinées et traitées par UV, nous ont permis de déterminer, par analyse des pics de photoélectrons C1s, O1s, Ni3p<sub>3/2</sub> et Li1s, la composition atomique en éléments carbone, oxygène, nickel et lithium des échantillons. La stœchiométrie de NiO et la quantité de Ni<sup>3+</sup> dont dépendent les propriétés EC ont ainsi été évaluées.

Pour mener cette étude, les quatre couches minces suivantes ont été analysées :

- 0 % Li : NiO-calcinées,
- 8 % Li : NiO-calcinées,
- 0 % Li : NiO-UV-30W-5h,
- 8 % Li : NiO-UV-30W-5h,

De même que deux couches minces supplémentaires correspondant à une calcination post UV :

-0% Li : NiO-UV-Calcinées,

-8% Li : NiO-UV-calcinées.

Les mesures XPS ont été effectuées à PLACAMAT UMS3626 en collaboration avec Christine Labrugère. La technique est brièvement décrite dans l'annexe 5.

### II.7.1 Analyse avant décapage

#### a) Spectres XPS global (Survey)

Les « survey », correspondant à l'intensité des photoélectrons (nombre d'électrons émis) en fonction de l'énergie de liaison entre 0 et 1000 eV, avec une résolution de 1 eV par point (un point saisi tous les 1 eV), des six couches minces sont présentés sur la figure III.10. Les tendances suivantes s'en dégagent :

- Le pic XPS du carbone (C1s) situé à  $\approx 285$  eV est plus intense lorsque le traitement UV (UV-30W-5h) est utilisé comme traitement final par rapport au pic carbone des couches minces calcinées (300 °C / 2 h).
- Ces résultats nous permettent de conclure que la surface des couches minces traitées par UV est beaucoup plus riche en carbone, ceci étant en accord avec les résultats de FT-IR et d'ATG (i.e couche organique résiduelle). Le pic Li1s de lithium situé à  $\approx 55$  eV est peu visible dans les deux couches de NiO dopées par 8 % de Li (8 % Li : NiO) qu'elles soient calcinées ou traitées par UV-30W-5h, ce qui tendrait à montrer l'absence ou la faible quantité de cet élément à la surface des couches minces.

Les couches minces traitées par UV ont été calcinées à une température de 300 °C pendant 2 h, pour étudier l'effet de la calcination sur la quantité de la matière organique restante. Cette calcination permet de réduire la quantité du carbone et donc de dégazer la surface ce qui conduit à l'apparition d'une plus grande quantité des éléments nickel et oxygène, sans pour autant détecter le Li (figure III.10 et tableau III.2).

Couches minces	0%Li- calciné	8%Li- calciné	0%Li- UV	8%Li- UV	0%Li- UV- calciné	8%Li- UV- calciné
Ni	17,4	16,7	5,6	5,3	28,1	20
O	45,9	45,7	36,2	36,6	51,2	52,1
C	27,5	27,5	57,2	58,1	22,1	19,1

Tableau III.2 : les pourcentages atomiques des éléments nickel, oxygène et carbone en surface brute des couches minces de NiO dopées ou non par le lithium et calcinées, traitées par UV ou traitées par UV puis calcinées. Suite à une la présence d'autres éléments tels le soufre et le fluor (i.e. contamination), la somme totale est différente de 100 %.

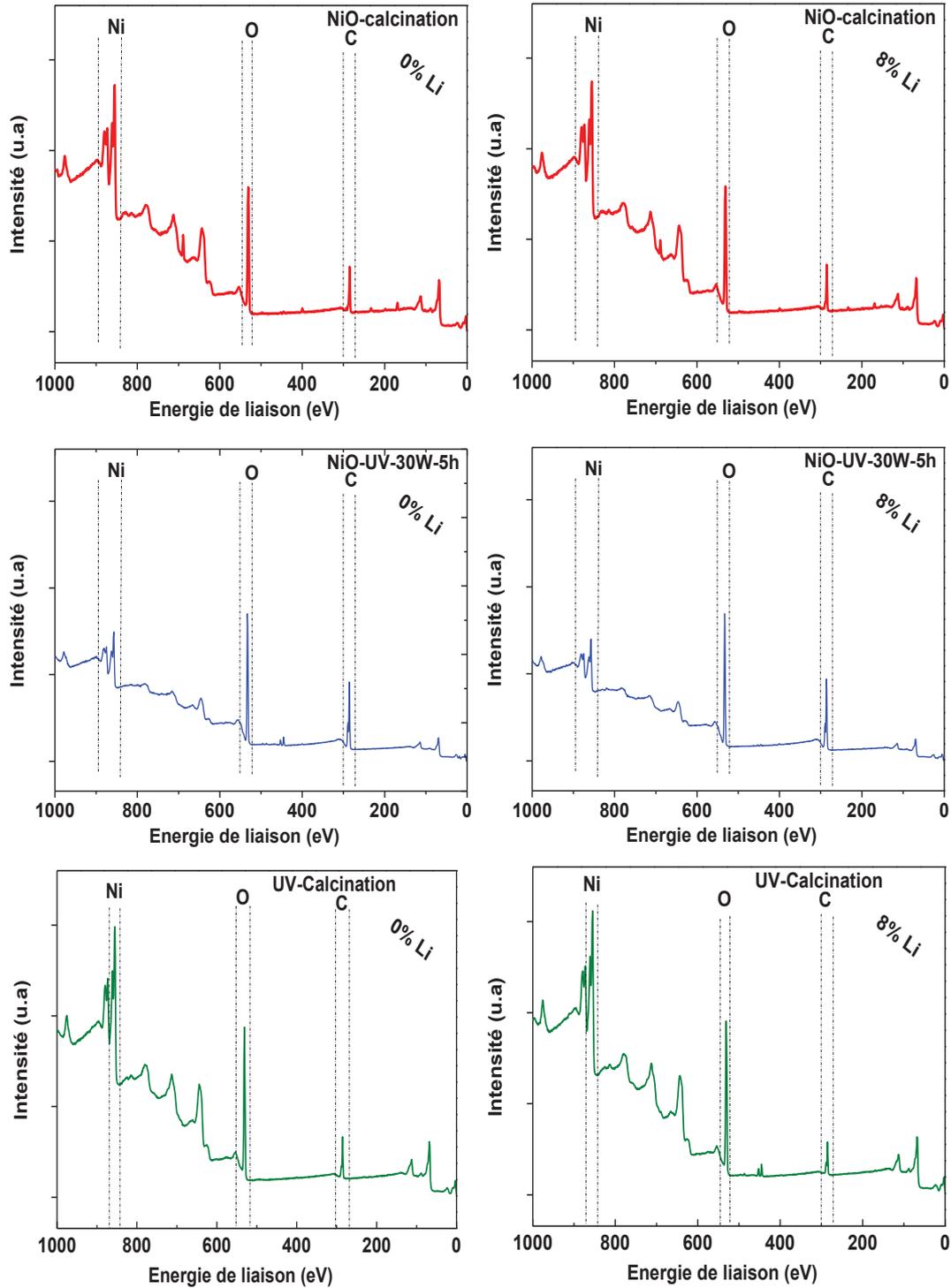


Figure III.10 : Survey des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO, traitées thermiquement à 300 °C / 2 h, par UV (UV-30W-5h) et par UV puis calcinées.

## b) Spectres XPS haute résolution

Le traitement des spectres (i.e Fit) a été réalisé à l'aide du logiciel AVANTAGE. L'objectif était de reproduire le spectre expérimental à l'aide d'une combinaison de plusieurs pics, tout en respectant certaines règles, telles que l'homogénéité des largeurs à mi-hauteur et la position des pics. Une ligne de base a été tracée pour chaque spectre avant chaque traitement de données.

Les états chimiques des atomes de C (figure III.11), O (figure III.12), Ni (figure III.13) et Li (figure III.14) constitutifs de l'oxyde de nickel ont été étudiés en analysant les spectres XPS des couches minces non dopées et dopées recuites et traitées par UV (UV-30W-5h). Les spectres XPS du carbone C1s (figure III.11) montrent trois composantes pour tous les oxydes de nickel dopés et non dopés; localisée à  $\approx 288$  eV caractéristique de OC = O, à  $\approx 286$  eV associée à la liaison C-O et à  $\approx 285$  eV correspondant aux espèces C-C / C-Hx, ce qui confirme les résultats d'analyses IR précédents.

Pour l'analyse du spectre O1s, il est rapporté dans la littérature que l'oxyde de nickel stœchiométrique NiO, présente un pic unique, situé à  $\approx 529,3$  eV et caractéristique des anions  $O^{2-}$  [4]. Un pic situé à plus haute énergie ( $\approx 531,3$  eV) apparaît également dans le cas des oxydes de nickel non-stœchiométriques; il est la signature d'espèces oxygénées ayant un degré d'oxydation inférieur à 2 (en valeur absolue) du type  $O_2^{2-}$  ou  $O^-$  [4]. Dans notre étude, le fit des spectres O1s montre trois environnements chimiques pour les couches minces recuites, une composante à  $\approx 529,3$  eV type  $O^{2-}$  de O-Ni, une centrée à  $\approx 531,1$  eV, la signature de la liaison  $OH^-$  ou  $O=C$  et une 3<sup>ème</sup> à  $\approx 532,3$  eV caractéristique de la liaison avec du carbone C-O.

Dans le cas des couches minces traitées sous UV, la composante majoritaire est localisée à  $\approx 531,8$  eV, elle contient l'information de  $Ni^{3+}$  et des composantes oxydées du carbone  $O=C$ .

L'intensité du pic O-Ni ( $\approx 529,3$  eV) est faible,  $Ni^{3+}$  étant majoritaire.

Comme le montre la figure III.13, lorsque les couches minces de NiO sont traitées thermiquement, le pic XPS du nickel Ni 2p<sub>3/2</sub> (déconvolué en trois pics) peut être désommé en  $Ni^{2+}$  (2 composantes pour  $Ni^{2+}$  doublet orange) ( $\approx 853,9$  eV (1) et  $\approx 855,9$  eV (3)) et  $Ni^{3+}$  (une composante) ( $\approx 856$  eV (2)). Seule la valence  $Ni^{3+}$ , a été détectée lorsque la lumière UV est utilisée comme traitement final [8-4-9].

Rappelons que les résultats recensés dans la littérature concernant les spectres XPS issus de la région Ni 2p<sub>3/2</sub> [4-9-10-11-12], montrent que le  $Ni^{2+}$  se manifeste en deux pics, situés respectivement à  $\approx 854,5$  eV (pour le plus intense) et à  $\approx 856$  eV dans un rapport de hauteur

bien défini. Par contre, le  $\text{Ni}^{3+}$  se manifeste en un seul pic dans un spectre XPS Ni 2p<sub>3/2</sub> positionné à la même valeur énergétique ( $\approx 856$  eV) [4] que la seconde composante de  $\text{Ni}^{2+}$ .

Il est à noter que le pic Li1s est peu ou pas détecté dans les couches minces de NiO dopées au Li (figure III.14). Cela peut être dû à la formation d'une couche de composés organiques à la surface brute des couches minces traitées par UV, alors qu'il est présent à la surface des couches minces dopées Li et calcinées à une énergie de liaison de  $\approx 55,4$  eV. Ce résultat est cohérent avec une contamination en carbone plus importante sur les couches minces traitées par UV. Ceci est en accord avec les observations en IR et ATG précédentes.

Afin de valider cette hypothèse, les couches minces de NiO pures ou dopées traitées par UV ont subi une calcination à 300 °C / 2 h. Les résultats de l'analyse XPS montrent la présence des états d'oxydation  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{3+}$  et une meilleure détection du pic du Li1s témoignant de la réduction de la contamination carbonée de surface après le traitement thermique. Cette calcination entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche à 261 nm (cf tableau III.1), mais la structure de ces couches minces reste amorphe malgré la calcination comme il est observé sur la figure III.15.

### Compilation C1s

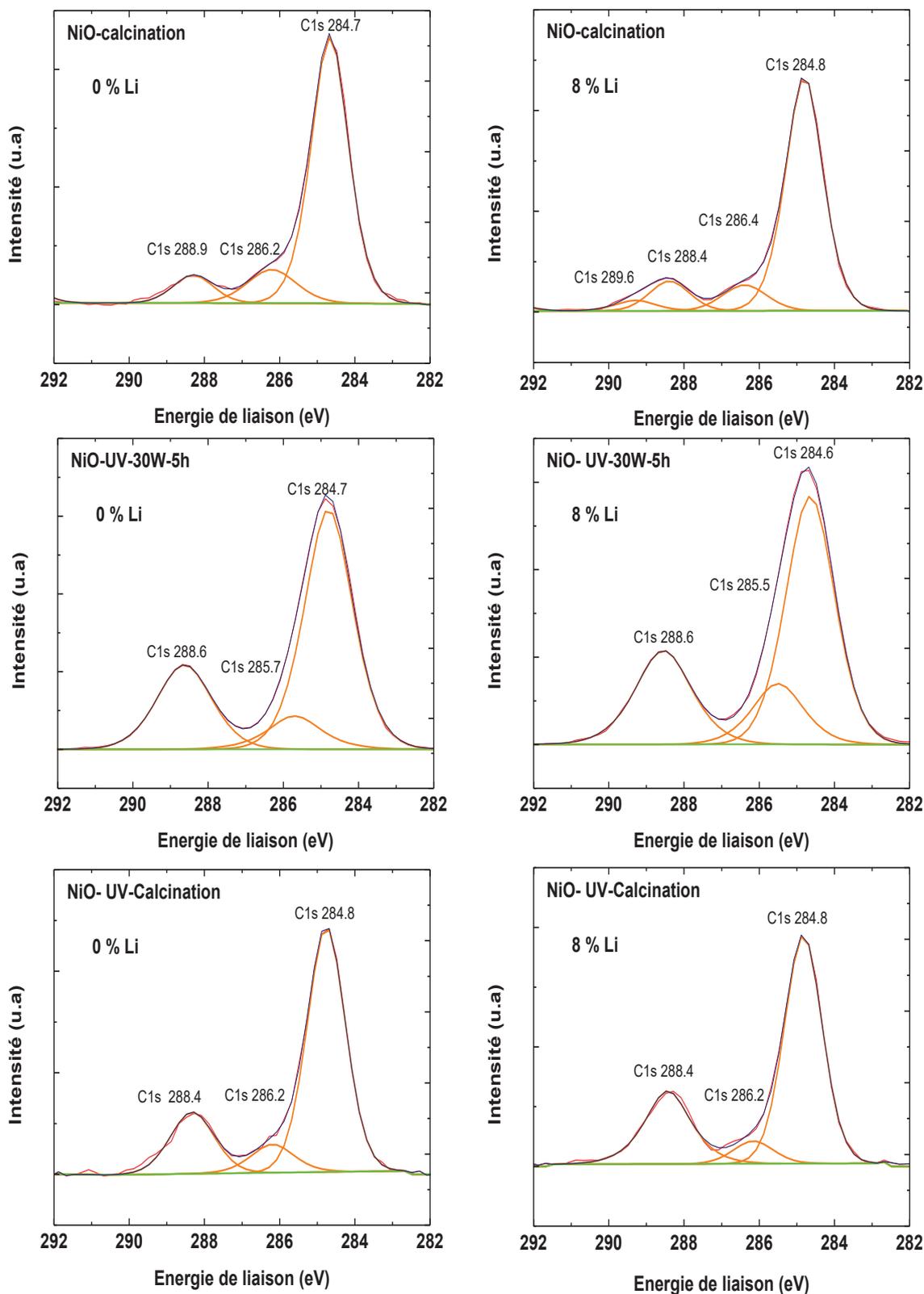


Figure III.11 : Fit des spectres XPS C1s en surface brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

O1s compilation

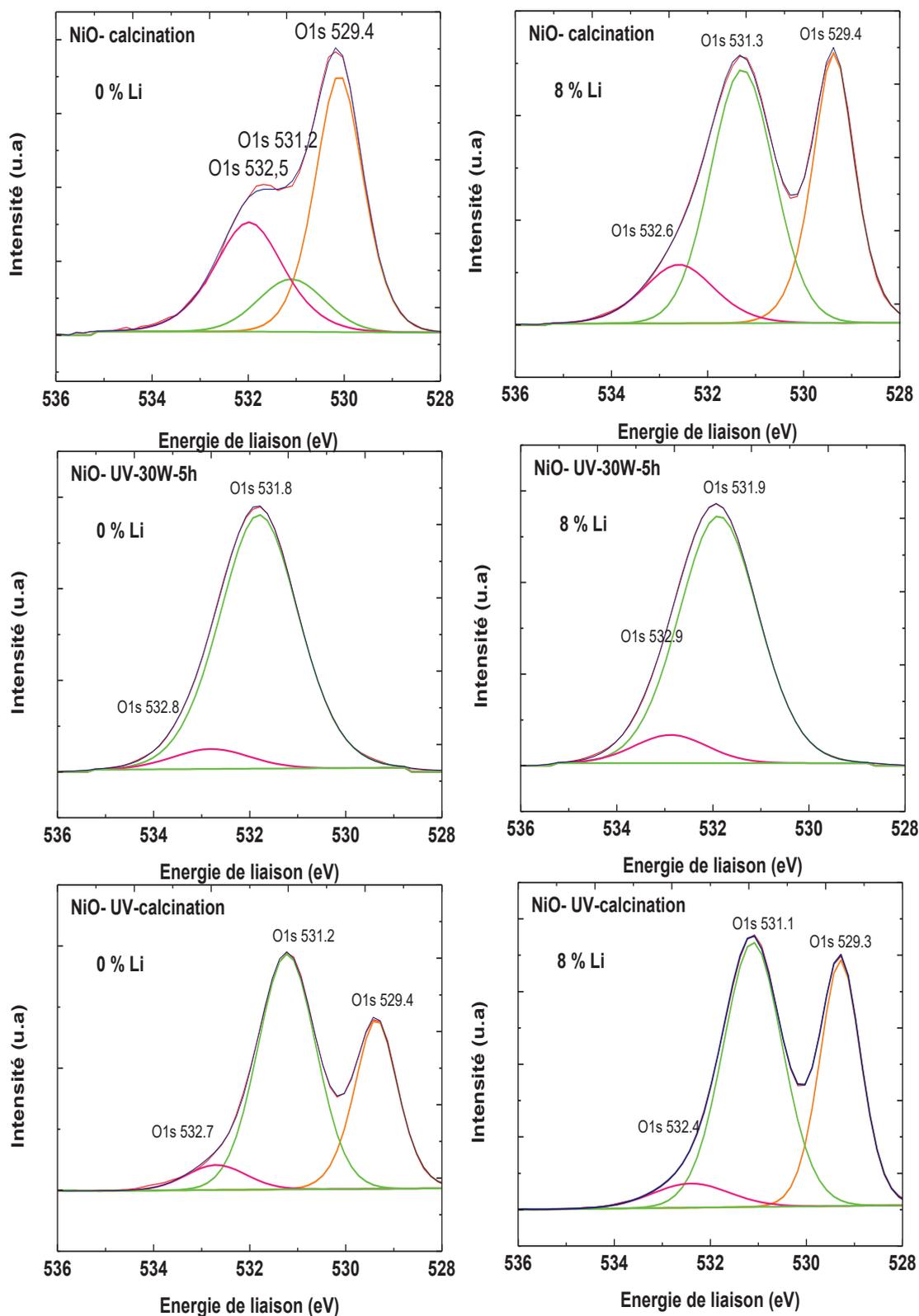


Figure III.12 : Fit des spectres XPS O1s en surface brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Compilation Ni2p<sub>3/2</sub>

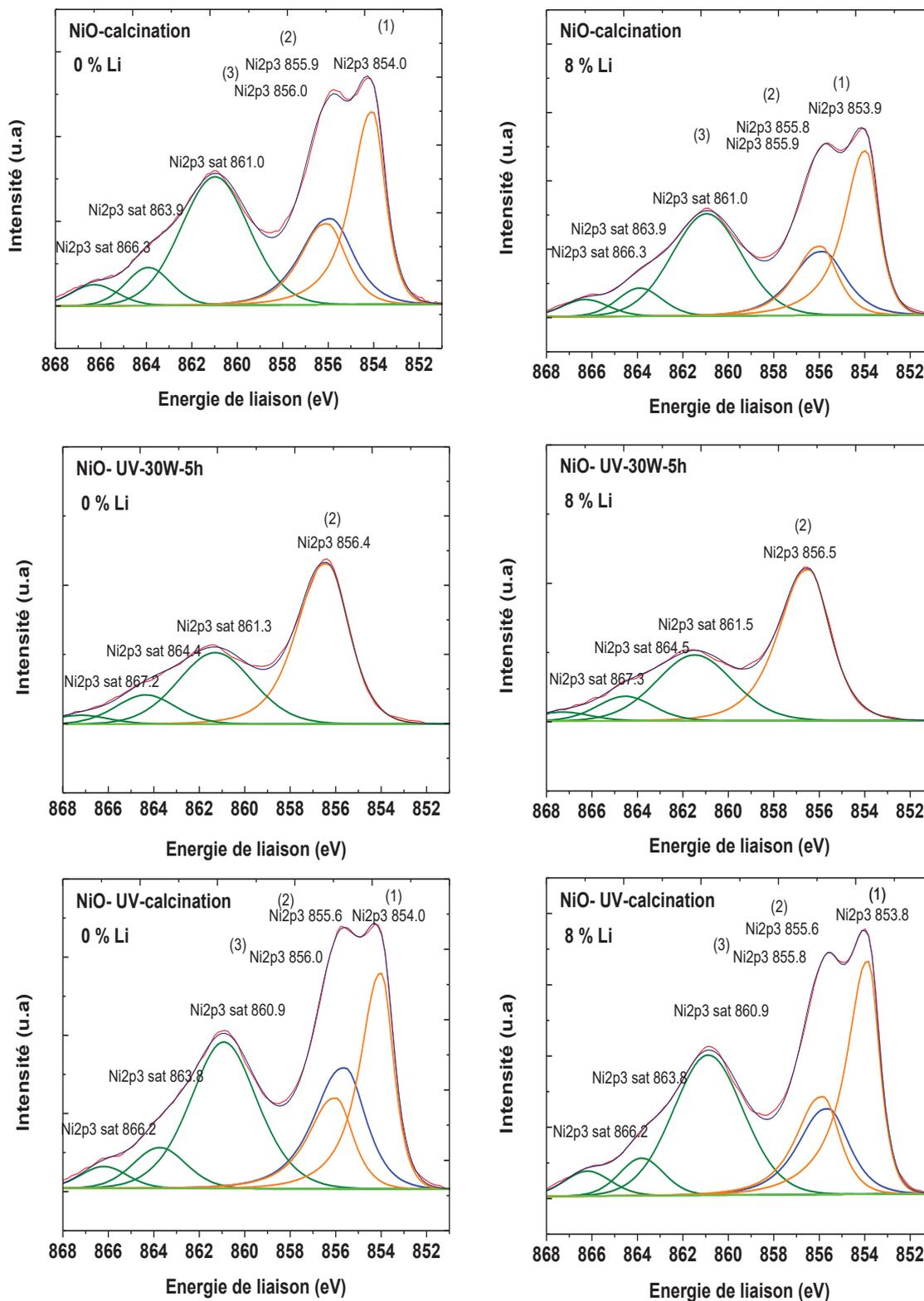


Figure III.13 : Fit des spectres XPS Ni2p<sub>3/2</sub> en surface brute des couches minces NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

### Compilation Li1s

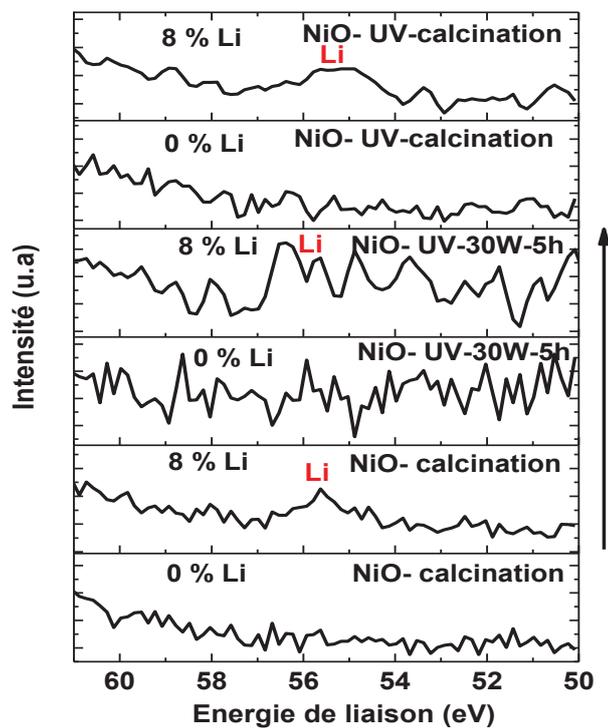


Figure III.14 : Allure des spectres XPS Li1s en surfaces brute des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) et traitées par UV puis calcinées.

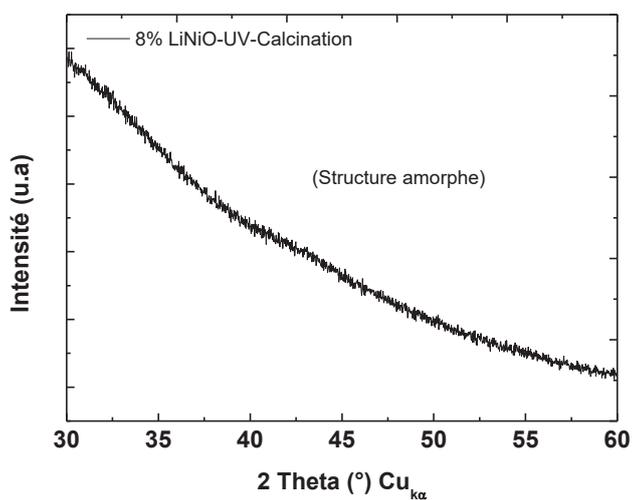


Figure III.15 : DRX des couches minces de 8 % Li : NiO traitées par UV (UV-30W-5h) puis calcinées (300 °C / 2 h).

Le tableau III.3 reprend les % atomiques et les positions énergétiques des composantes de Ni2p<sub>3/2</sub> pour les trois types de traitements, calciné, UV, UV-calciné à 0 % et 8 % de Li.

surface brute	0% calciné	8% calciné	0 % UV	8% UV	0% UV-calciné	8% UV-calciné
(1) Ni <sup>2+</sup>	7,9 ↗ (854,4)	8,1 (853,9)	-	-	8,3 ↗ (854,0)	9,8 (853,8)
(3) Ni <sup>2+</sup>	4,3 (856,0)	4,1 (855,9)	-	-	4,6 (856,0)	5,1 (855,8)
(2) Ni <sup>3+</sup>	5,2 ↘ (855,9)	4,5 (855,8)	5,6 ↘ (856,4)	5,3 (856,5)	6,9 ↘ (855,6)	5,1 (855,6)

Tableau III.3 : % atomiques et positions énergétiques (eV) des composantes du pic Ni2p<sub>3/2</sub> déconvolué en surface brute des couches minces de NiO dopées ou non par le lithium et calcinées, traitées par UV ou traitées par UV puis calcinées.

Lorsque la couche mince de NiO est dopée par 8 % de Li, le % atomique de Ni<sup>3+</sup> diminue pour toutes les couches minces et quelque soit le traitement final utilisé. Le Ni<sup>2+</sup> augmente pour toutes les couches minces ayant subi une calcination.

#### II.7.2. Analyse par XPS après décapage

Comme la surface des couches traitées par UV est très contaminée par le carbone un décapage de 120 s a été effectué, pour atteindre la subsurface.

##### a) Spectres haute résolution

Les spectres XPS des niveaux électronique Ni 2p<sub>3/2</sub> des couches minces NiO et Li : NiO précédemment étudiées et décapées sont représentés sur la figure III.16. Un fit avec 4 populations de nickel est proposées (figure III.16). Le nickel présente les 3 composantes trouvées précédemment (analyse surfacique), plus une 4<sup>ème</sup> composante à 852,9 eV (en noir) montrant aussi la formation du nickel métallique après décapage (par réduction provoqué par le bombardement Ar<sup>+</sup>). L'intensité de ce dernier augmente lorsque les couches minces de NiO et Li : NiO ont été traitées par UV-30W-5h.

Les spectres XPS O1s présentent trois environnements chimiques sur la base de la description p133 [ $\approx 529,3$  eV O-Ni,  $\approx 531,1$  eV OH ou O=C et  $532,3$  eV O-C], Cette composante O-C possède toujours une grande intensité lorsque les couches minces sont traitées par UV (figure III.17).

Les spectres XPS du carbone C1s (figure III.18) montrent deux pics caractéristiques de la présence de liaisons COOH vers 289 eV de OC - O vers 288 eV et C = O à  $\approx 286$  eV et dont les intensités sont plus importantes que celles des couches minces calcinées et UV-calcinées. Même après le décapage, les couches minces présentent un pic vers 284 eV qui est dû à la présence de C-C / C-Hx. L'ensemble de ces résultats confirme un résiduel organique en subsurface des couches traitées UV et dopées 8 % Li.

Le pic XPS du lithium est détecté à  $\approx 55$  eV pour toutes les couches minces quelque soit le traitement final utilisé (entre 3 % et 4 % de Li a été détecté) (figure III.19).

Compilation Ni2p<sub>3/2</sub>

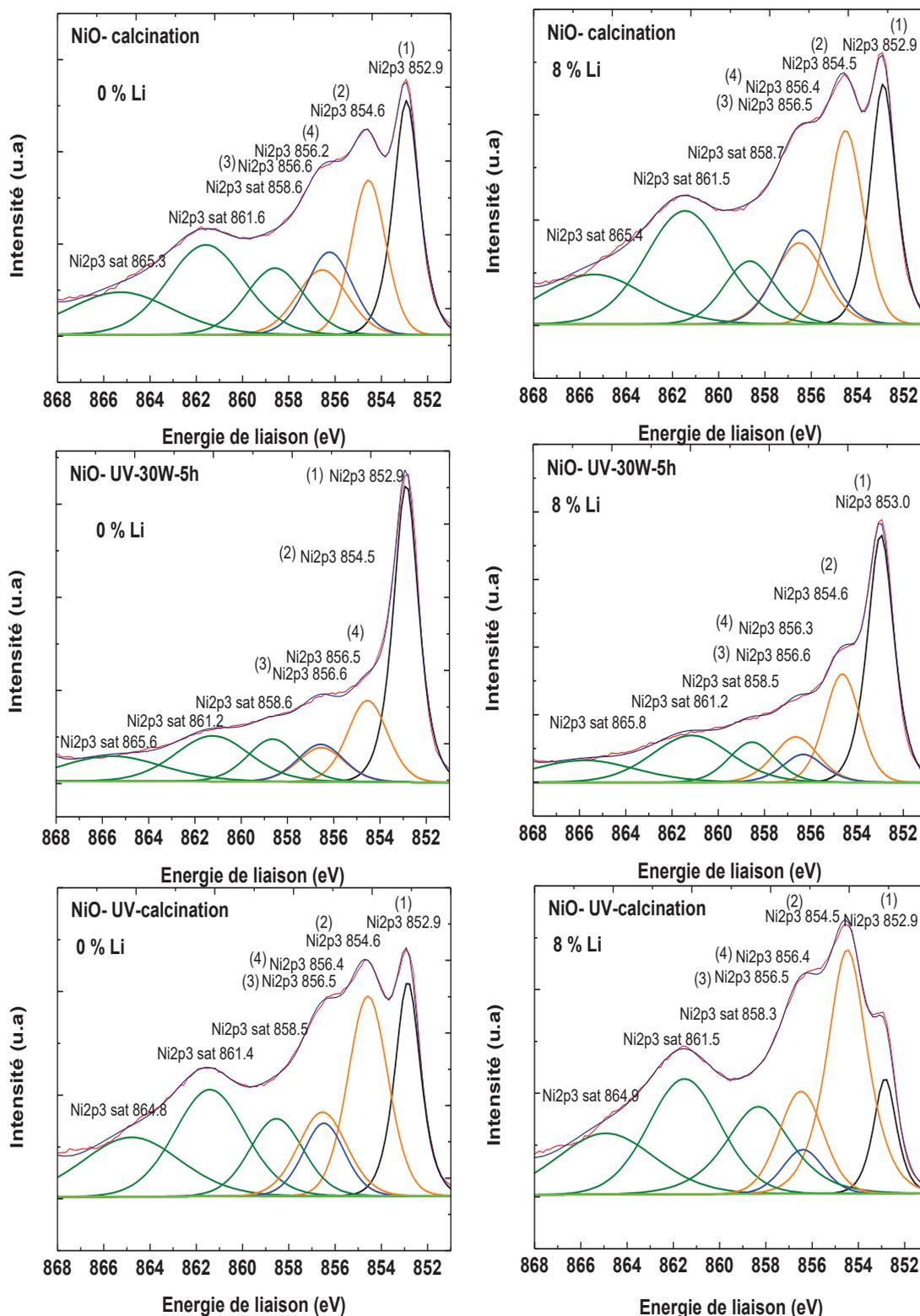


Figure III.16 : Evolution des spectres XPS Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> du nickel dans les couches minces décapées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Compilation O1s

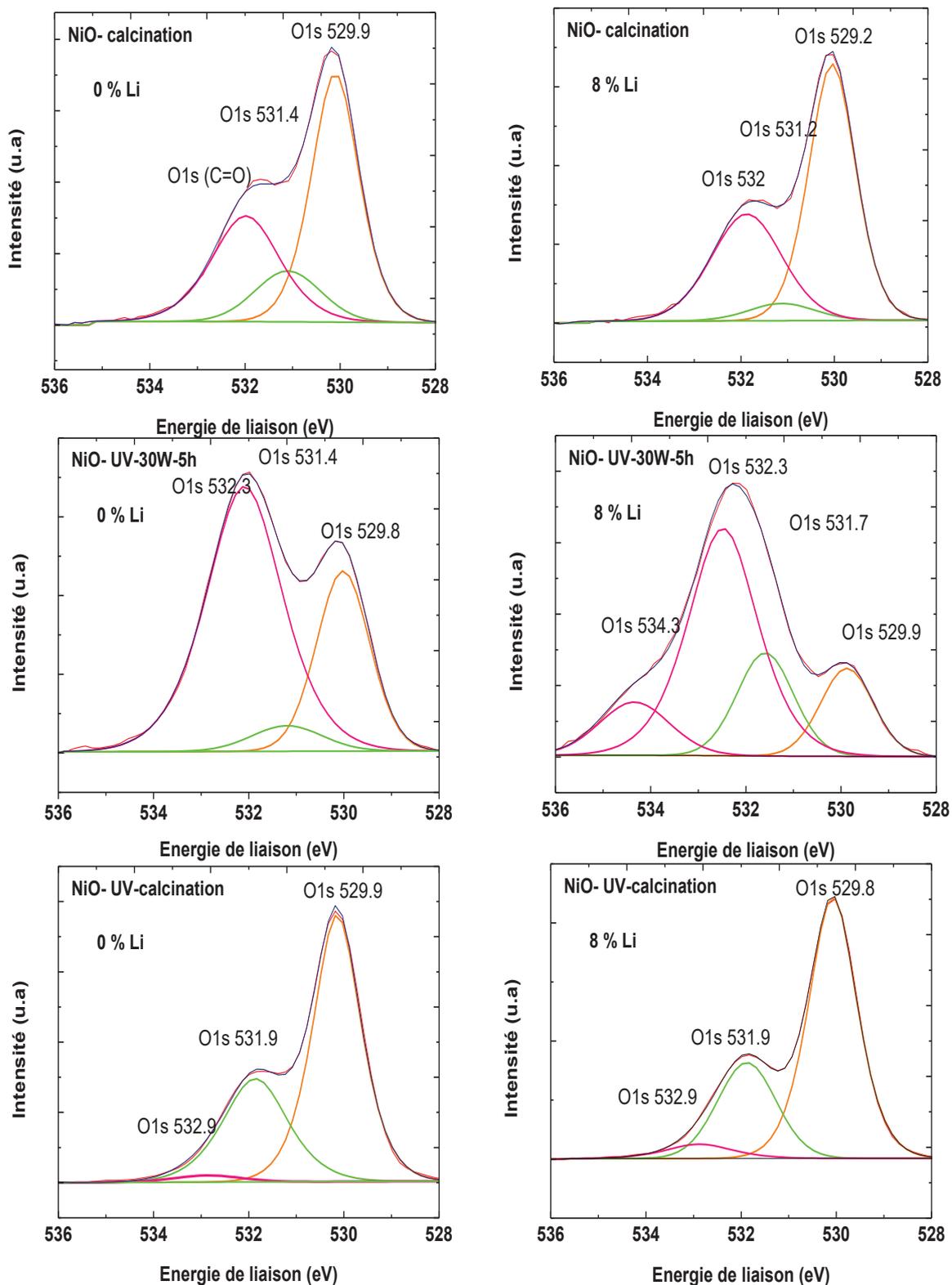


Figure III.17 : Evolution des spectres XPS O1s de l'oxygène dans les couches minces décapées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Compilation C1s

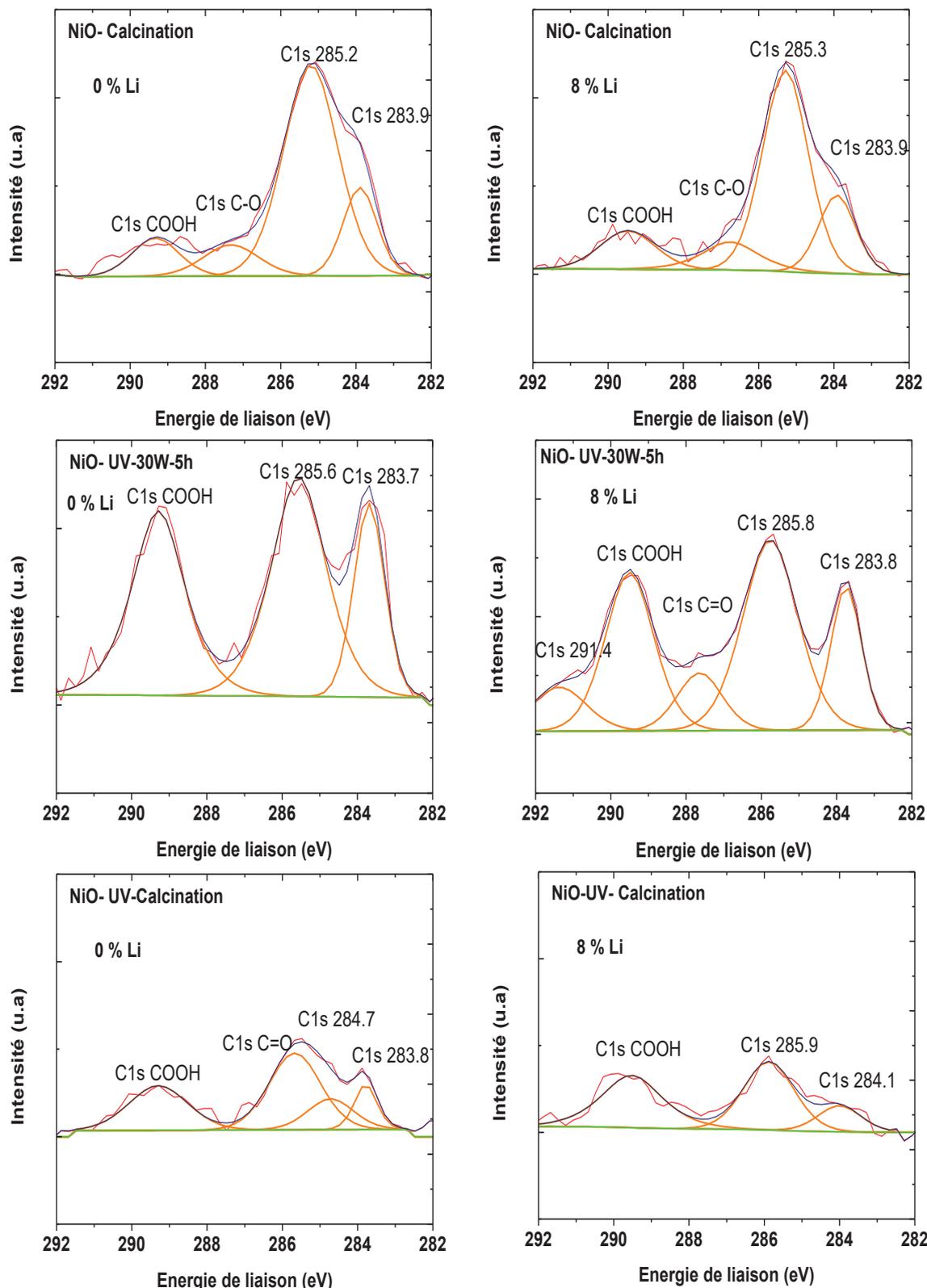


Figure III.18 : Evolution des spectres XPS C1s du carbone dans les couches minces décapées de NiO et 8 % Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Compilation Li1s

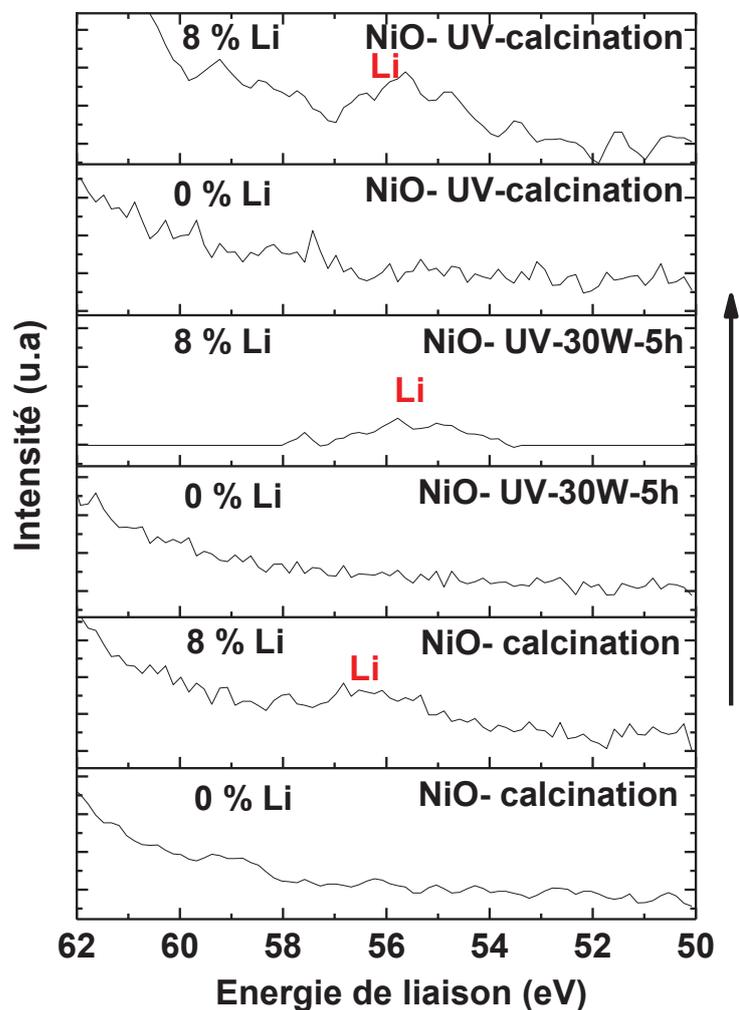


Figure III.19 : Evolution des spectres XPS Li1s du lithium dans les couches minces décapées de NiO et 8 % Li : NiO, calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Décapage Ar <sup>+</sup> 120 s	0% calcin- -ation	8% calcin- -ation	0 % UV- 30W- 5h	8% UV- 30W- 5h	0% UV- calcin- -ation	8% UV- calcina- -tion
(1) Ni2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>0</sup> )	13,8 % (852,9)	11,4 % (852,9)	22,6 % (852,9)	18,4 % (853,0)	10,8 % (852,9)	7,5 % (852,9)
(2) Ni2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	11,3 % ↗ (854,5)	11,8 % (854,5)	9,1 % ↗ (854,5)	10,1 % (854,6)	14,8 % ↗ (854,6)	18,6 % (854,5)
(3) Ni2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>2+</sup> )	7,0 % ↗ (856,5)	7,1 % (856,5)	4,5 % ↗ (856,5)	5,4 % (856,6)	7 % ↗ (856,5)	7,5 % (856,5)
(4) Ni2p <sub>3/2</sub> (Ni <sup>3+</sup> )	8,1 % (856,2)	8,2 % (856,4)	4,8 % ↘ (856,6)	3,1 % (856,3)	5,2 % (856,5)	3 % (856,4)

Tableau III.4 : les pourcentages atomiques et les positions énergétiques des composantes de Ni2p<sub>3/2</sub> et désommé dans les couches minces de NiO décapées dopées ou non par le lithium et calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées.

Le tableau III.4, récapitule l'évolution du pourcentage et de l'énergie de liaisons de Ni 2p<sub>3/2</sub> des surface des couches minces de NiO et Li : NiO calcinées (300 °C / 2 h), traitées par UV (UV-30W-5h) ou traitées par UV puis calcinées et décapées, en fonction du traitement final et en fonction du dopage. On remarque que pour les couches minces décapées, le nickel métal Ni<sup>0</sup> se forme dans toutes les couches minces quelque soit le traitement final utilisé, mais avec un pourcentage atomique plus grand lorsque le traitement UV a été utilisé comme traitement final(i.e 18 à 23 % at).

De façon inattendue, une augmentation de Ni<sup>2+</sup> est observée avec le dopage (de manière plus marquée pour UV et UV-calciné). Le % atomique de Ni<sup>3+</sup> diminuant dans le même temps.

## II.8. Influence de la calcination pendant 24 h

Les résultats précédents montrent qu'une couche de carbone et carbone-oxygène se forme à la surface des couches. La couche mince de 8 % Li : NiO (préparée dans les mêmes conditions que précédemment(chapitre II) est calcinée à 300 ° C pendant 24 h pour étudier l'effet d'une calcination à longue durée sur la composition de NiO dopé par 8 % du lithium. D'après la comparaison des résultats XPS de surface des couches minces calcinées à 300 °C pendant 2 h et pendant 24 h (figure III.20), le traitement thermique pendant une longue durée de 24 h ne permet pas d'éliminer totalement la matière organique. Cette couche mince présente aussi une forte contamination en carbone et en oxygène à la surface des films et le lithium n'est pas non plus détecté.

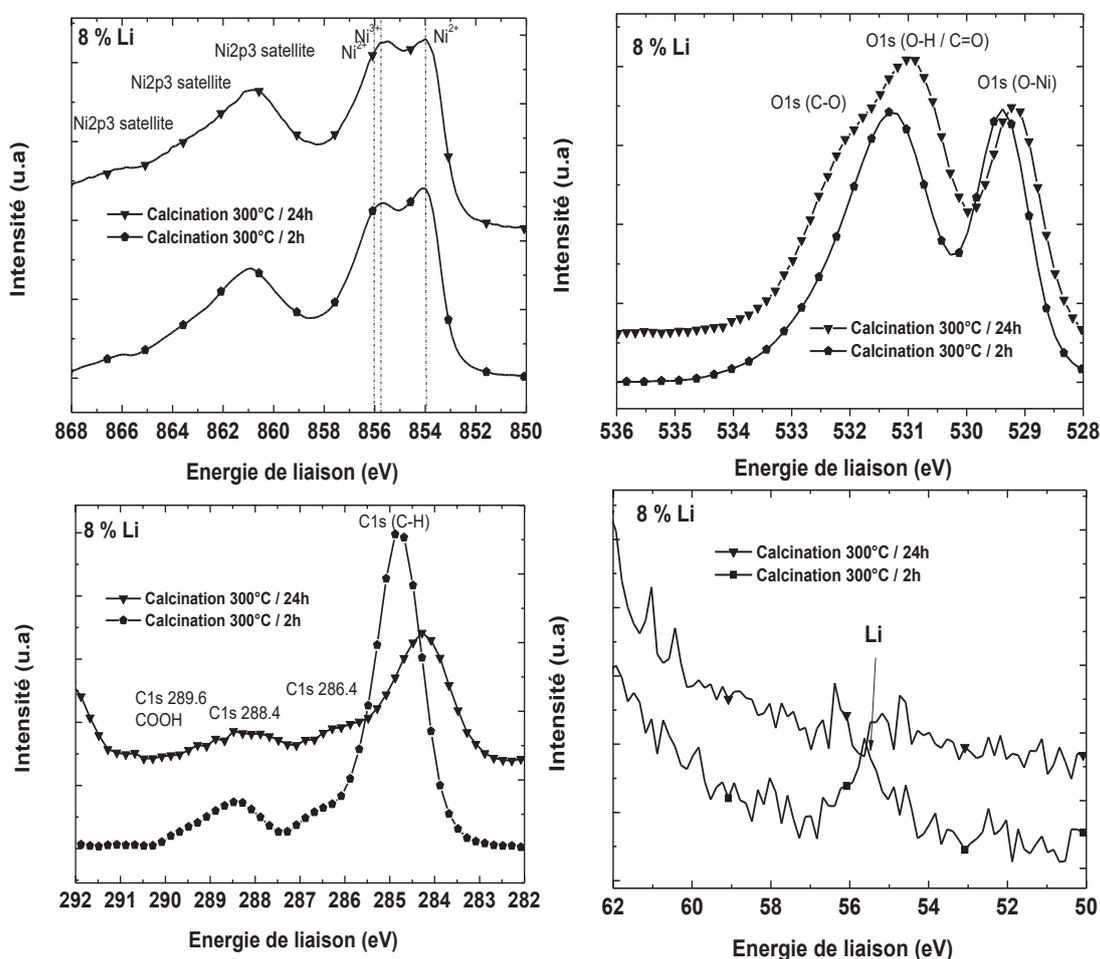


Figure III.20 : Evolution des spectres XPS Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, O1s, C1s et Li1s dans les couches de 8 % Li : NiO calcinées à 300 ° C / 2h et à 300 ° C / 24 h sans décapage.

## II.9. Spectrométrie à décharge lumineuse GDOES

La spectrométrie à décharge lumineuse SDL ou GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) permet l'analyse d'au moins 40 éléments chimiques en profondeur d'un échantillon compact. Une érosion plasma sous pression de gaz Ar est générée par radiofréquence appliquée à l'arrière de l'échantillon, les espèces générées se désexcitant en émettant dans l'UV-visible. Le principe de la technique GD-OES est donné dans l'annexe 6. Les mesures ont été effectuées à l'UMS placamat en collaboration avec Fabienne Ibalot et Christine Labrugère.

Rappelons que le lithium est en limite de détection par XPS à la surface des couches minces 8 % Li : NiO traitées par UV.

Les couches minces de NiO pures et dopées par 8 % du lithium, calcinées ou traitées par UV-30W-5h ont été ainsi caractérisées par GD-OES. Les profils (intensité, temps d'érosion) des éléments constitutifs des couches minces (O, C, Ni et Li,...) ainsi que les éléments du substrat (In,...), sont donnés dans les figures ci-dessous (figure III.21 et figure III.22) [9].

L'intersection entre la courbe rouge (ITO (In-substrat)) et la courbe jaune foncé (Ni) représente l'interface entre le film et le substrat (figure III.21). La position de ce point d'intersection change en fonction de la nature du traitement final. Dans les couches minces calcinées et celles traitées par UV – calcination, l'arrivée à l'interface est rapide (i.e 10 à 12 s) et prend moins de temps que dans les couches minces de NiO traitées par UV (16 s), ce qui confirme que ces dernières sont plus épaisses.

Il est important de noter que toutes les couches minces dopées avec 8 % de Li présentent le lithium dans toute l'épaisseur du film quelque soit le traitement final (figure III.22), le signal du lithium Li suivant celui du nickel Ni.

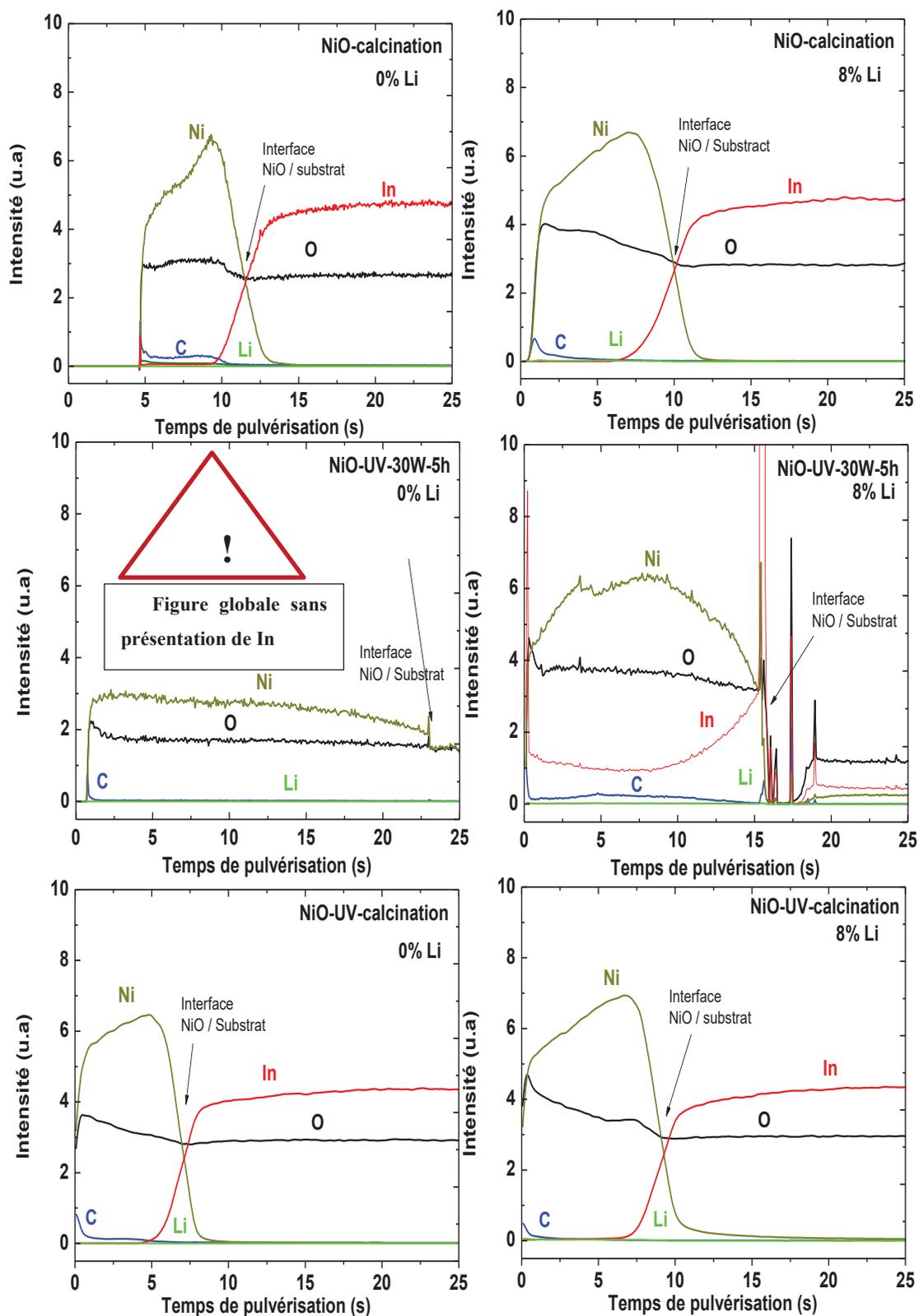


Figure III.21 : Evolution des intensités des éléments présents dans le NiO et le 8 % Li : NiO traités thermiquement (300 °C / 2 h), par UV (UV-30W-5h) ou par UV-calcinées.

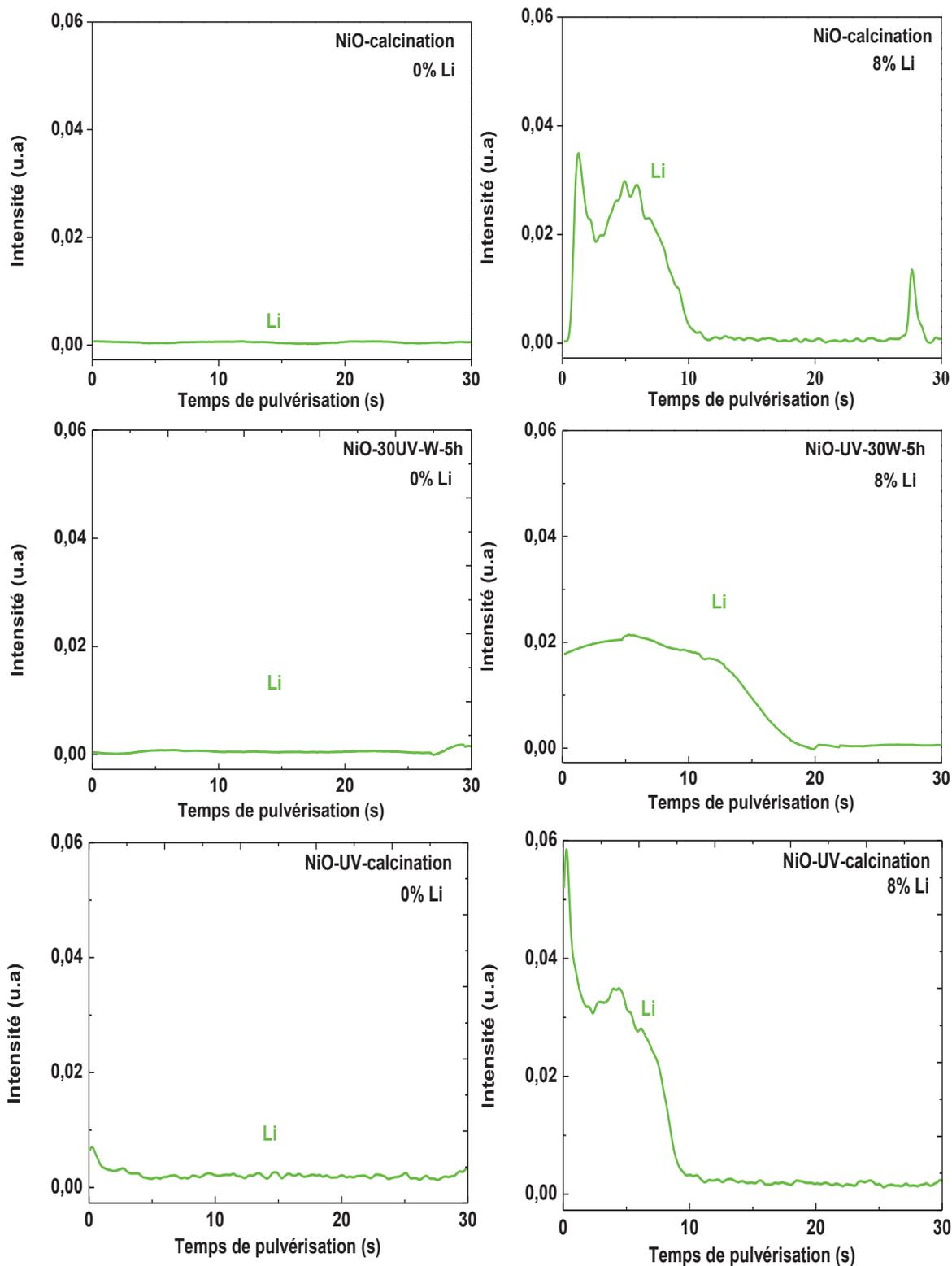


Figure III.22 : Evolution de l'intensité du lithium dans le NiO et 8 % Li : NiO traités thermiquement (300 °C / 2 h), par UV (UV-30W-5h) ou par UV-calcinées.



## Partie II. Cyclage en milieu électrolytique de nature différente (Li, Na, K)

L'étude des propriétés électrochromes de la couche mince de NiO en milieu basique KOH reste une première étape de base utilisée par la communauté scientifique des matériaux électrochromes pour valider ses performances [4-9]. Toutefois la nécessité d'application et d'associer plusieurs couches dans un empilement complet, a conduit les chercheurs à élargir la gamme d'électrolytes utilisés. En effet, la stabilité de l'oxyde de nickel en milieu basique est opposée à la stabilité de l'oxyde de tungstène en milieu acide.

La dégradation rapide des couches minces de NiO dopées par 8 % du lithium et traitées par UV-30W-5h dans l'électrolyte KOH nous a conduit à cycliser, ces dernières dans un électrolyte de nature différente.

Les liquides ioniques ont été récemment utilisés pour des applications électrochimiques en raison de leur stabilité sur une grande fenêtre électrochimique et de leur conductivité ionique élevée [4-13]. Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieure à la température ambiante.

La liste des liquides ioniques ne cesse d'augmenter, Galinski et al. ont fait une large étude sur les propriétés électrochimiques de liquides ioniques [14].

Les paramètres les plus importants pour leur utilisation en tant qu'électrolytes sont :

- la conductivité ionique,
- la fenêtre électrochimique,
- les propriétés physico-chimiques telles le point de fusion, la température de solidification, la densité et la viscosité,

Un liquide ionique pourrait être utilisé sans l'ajout d'un sel supplémentaire en raison de sa conductivité ionique intrinsèque. Mais certaines applications exigent la présence d'un ion spécifique, comme le lithium par exemple, d'où la possibilité d'ajouter un sel de lithium ayant un anion commun avec le liquide ionique [15].

De plus en plus, le cyclage dans un électrolyte lithié est étudié par la communauté scientifique. Le liquide ionique LiTFSI-EMITFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, 1 Ethyl 3 methylimidazolium, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI-EMITFSI  $C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$ ) (1 : 9 mol ratio) a fait l'objet d'études antérieures à l'ICMCB. Le liquide ionique LiTFSI-EMITFSI présente une bonne conductivité ionique qui est de l'ordre de  $10^{-3} S.cm^{-1}$ . Son utilisation pour le cyclage a permis une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel. En première approche, le mécanisme de coloration

de l'oxyde de nickel en milieu liquide ionique lithié est basé sur une simple réaction d'insertion / désinsertion des ions lithium, cependant des travaux récents démontrent la co-existence d'au moins deux mécanismes d'origine faradique et capacitive [4-9].

Le liquide ionique 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI, qui est actuellement commercialisé par la société SOLVONIC [16], sera utilisé comme électrolyte dans la partie suivante.

## I. CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE EN LIQUIDE IONIQUE LITHIE

Dans cette partie du chapitre seront menés les tests électrochromes des couches minces de NiO dopées et non dopées par le lithium et traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis calcinées à 300 ° C pendant 2 h (300 °C / 2 h) cyclées dans un milieu lithié.

Le liquide ionique LiTFSI-EMITFSI (Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide, 1-Ethyl-3-methylimidazolium,bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,LiTFSI-EMITFSI  $C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$ ) (1 : 9 mol ratio) présente une conductivité ionique de l'ordre de 5-10 mS / cm et une viscosité de 35,55 cP à 25 ° C. Il est électrochimiquement stable dans une large fenêtre de potentiel. Le choix de cet électrolyte est basé sur le fait que ce dernier est biodégradable, moins toxique, non irritant et présente une longue durée de vie par rapport aux autres électrolytes lithiés. En outre, son avantage majeur est qu'il présente une légère sensibilité à l'eau, ce qui permet d'effectuer des cyclage électrochimiques des couches minces et de produire des dispositifs électrochromes complets à l'air libre, ce qui n'engendre pas des investissements supplémentaires (boite à gants, salle blanche, .... [17]). Les formules chimiques du LiTFSI et du EMITFSI sont illustrées sur la figure III.23.

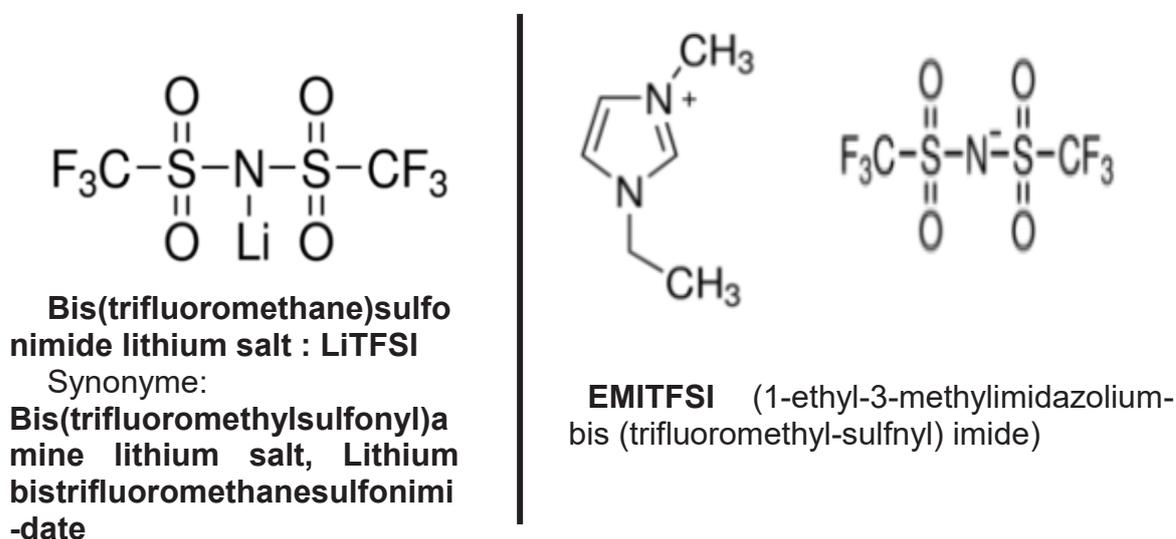


Figure III.23 : Formules chimiques et noms complets du LiTFSI et EMITFSI.

## I.1. Caractérisations électrochimiques

Les couches minces de NiO dopées par 8 % de lithium et non dopées, traitées par UV 30 W – 5 h ou par UV puis calcinées, ont été cyclées dans le liquide ionique 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI dans une fenêtre de potentiel -1,5 V / 1,5 V et à une vitesse de balayage de 10 mV / s. La chaîne électrochimique est Pt / 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI / NiO (0 % ou 8 % de Li) vs ECS.

La forme des voltampérogrammes est différente par rapport à celle obtenue en milieu basique KOH, les pics sont moins marqués [9].

La figure III.24 regroupe les voltampérogrammes du 3<sup>ème</sup> cycle des deux couches minces avec ou sans dopage et avec les deux traitements UV-30W-5h et 8% Li : NiO-UV-calcination. Les couches minces dopées par 8 % de Li et traitées par UV-30W-5h présentent les meilleures propriétés électrochimiques par rapport aux autres couches dans l'électrolyte ionique à base du lithium. Le voltampérogramme de ce dernier présente trois zones : la première entre 0 V et 1,5 V est formée de deux pics en oxydation à 0,6 V et à 1,2 V, la seconde, qui représente la réaction rédox principale du nickel, est composée d'un pic à 1,25 V et d'un épaulement à 0,65 V et la troisième, une réaction secondaire due probablement à la réduction de l'électrolyte entre -0,5 V et -1,5 V.

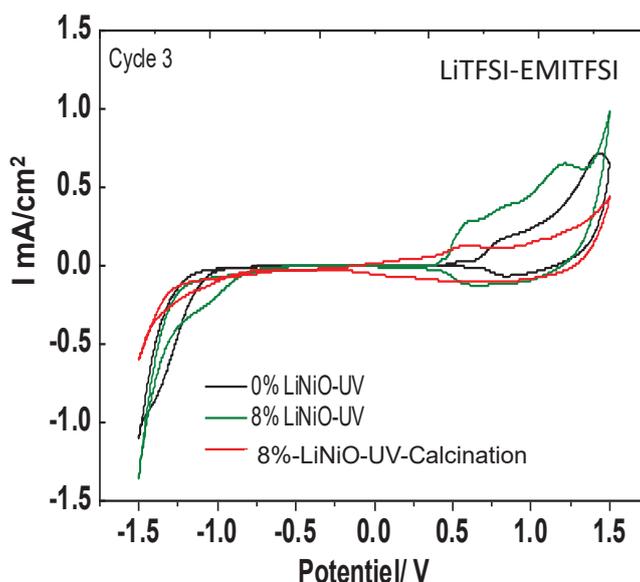


Figure III.24 : les courbes CVs du 3<sup>ème</sup> cycle des couches minces d'oxyde de nickel déposées par la technique dip-coating, dopées ou non et traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2h). La cellule Pt / 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s.

A l'analyse de ces courbes, on peut dégager les résultats suivants :

- les pics d'oxydoreduction sont plus intenses lorsque les couches minces de NiO sont dopées par 8 % du lithium et traitées par UV. Par conséquent le dopage permet d'améliorer les propriétés électrochimiques de NiO.
- Après calcination des couches minces traitées par UV, on remarque que les intensités des pics d'oxydation et de réduction diminuent. Le mécanisme électrochimique serait une simple insertion qui conduit à une décoloration des couches minces.

La figure III.25 représente le comportement électrochimique de ces dernières couches minces en fonction du cyclage dans le 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI. Les deux couches minces de 0 % LiNiO traitée par UV-30W-5h et 8% LiNiO calcinée présentent une dégradation de leurs performances électrochromes après 30 cycles (flèche). Alors que les couches minces de 8 % Li : NiO traitée par UV-30W-5h présentent une bonne cyclabilité ainsi qu'une bonne stabilité.

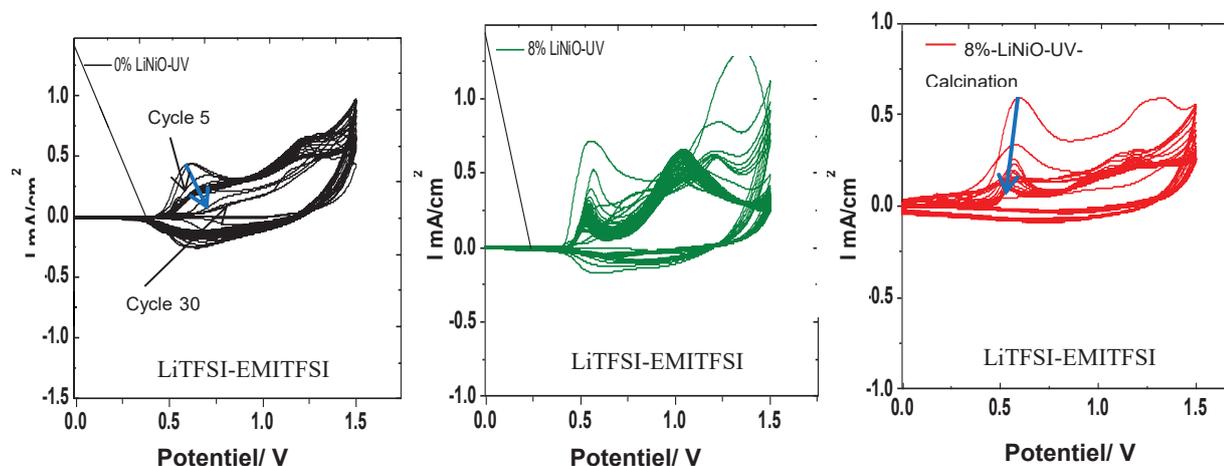


Figure III.25 : Les courbes CVs en cyclage des couches minces de NiO de 8 % Li : NiO déposées par la technique dip-coating et traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2 h). La cellule Pt / 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s.

## **I.2. Propriétés optiques**

Pour étudier la stabilité des propriétés optiques de ces couches minces dans l'électrolyte lithié, des tests optiques ont été effectués pendant 5 et 30 cycles électrochimiques (figure III.26). Les couches minces de NiO à 8 % du lithium Li traité par UV présente une stabilité des performances optiques avec le cyclage par rapport aux couches minces non dopées traitées par UV et dopées traitées par UV puis calcinées. Mais la valeur de  $\Delta T$  est de l'ordre de 20 % à 550 nm. Cette valeur reste faible d'où le choix de tester le film dans d'autres électrolytes ioniques.

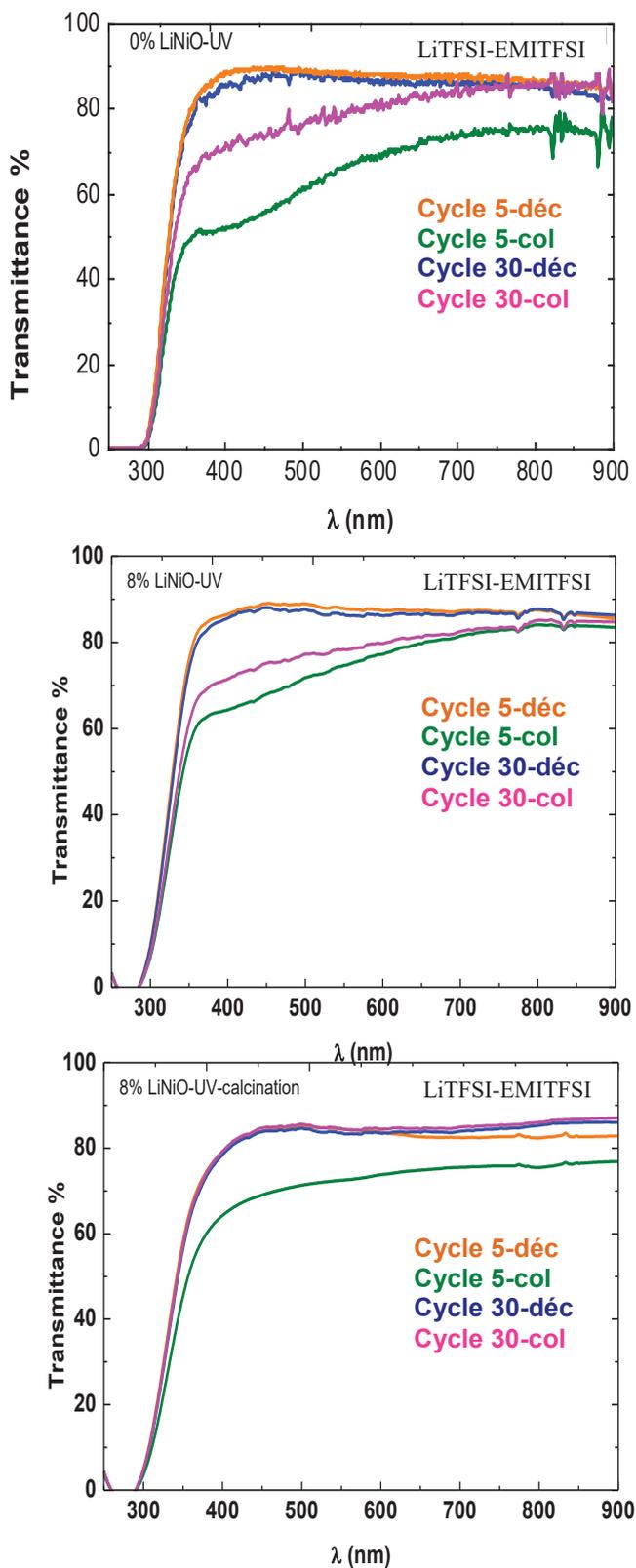


Figure III.26 : Les transmittances *ex-situ* aux états colorés et décolorés des couches minces de NiO et 8 % Li : NiO déposées par la technique dip-coating, traitées par UV (UV-30W-5h) ou par UV puis par calcination (300 °C / 2 h) et cyclées dans le 1 : 9 M LiTFSI-EMITFSI.

D'autres métaux alcalins sont activement recherchés comme électrodes prometteuse. Contrairement au lithium Li, le sodium Na est l'un des éléments les plus abondants sur Terre et présente des propriétés chimiques similaires à celles du Li, ainsi qu'un faible coût par rapport au lithium, ce qui indique que la chimie du sodium Na pourrait être appliquée à un système de batterie similaire, d'où l'augmentation de son utilisation dans le domaine des batteries [18].

Dans le but d'élargir la gamme d'électrolytes possibles, nous avons également testé un électrolyte à base de potassium. La comparaison des propriétés en cyclage des couches minces 8% Li : NiO traitées par UV-30W-5h dans les électrolytes ioniques suivants : 1 : 9 M NaTFSI-EMITFSI et le 1 : 9 M KTFSI-EMITFSI, fera l'objet du paragraphe suivant. Il est à noter que le cyclage de 8% Li : NiO dans le potassium n'a à ce jour jamais été rapporté dans la littérature.

## II. CYCLAGE EN MILIEU KTFSI-EMITFSI ET NaTFSI-EMITFSI

Les couches minces de NiO dopées par 8 % de Li traitées par UV-30W-5h ont été cyclées dans le 1 : 9 M NaTFSI-EMITFSI (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de sodium, EMITFSI) et dans le 1 : 9 M KTFSI-EMITFSI (bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de potassium, EMITFSI) en couplant des mesures optiques *in-situ*, dans une fenêtre de potentiel de -1,5 V / 1.5 V et une vitesse de balayage de 10 mV / s. Les chaînes électrochimiques sont Pt / 1 : 9 M NaTFSI-EMITFSI / 8 % Li : NiO vs ECS et Pt / 1 : 9 M KTFSI-EMITFSI / 8 % Li : NiO vs ECS

Les courbes voltampérométriques (figure III.27), présentent deux pics en oxydation situés à 0,6 V et 1,2 V et une vague suivie d'un pic en réduction situés à 1,25 V et 0,5 V respectivement. L'intensité des pics est légèrement plus grande lorsque le 1 : 9 M KTFSI-EMITFSI a été utilisé comme électrolyte.

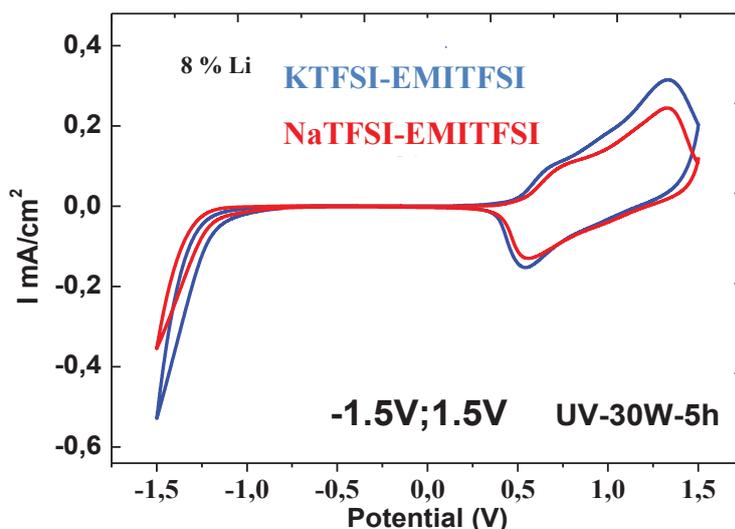


Figure III.27 : Voltampérogrammes des couches minces d'oxyde de nickel 8 % Li : NiO et traitées par UV (UV-30W-5h). La cellule Pt / NaTFSI-EMITFSI ou KTFSI-EMITFSI / 8 % Li : NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Ce résultat est en accord avec les résultats de la transmittance optique *in-situ* (figure III.28). Le cyclage en milieu KTFSI-EMITFSI est associé à une valeur de  $\Delta T$  (30 %) supérieure à celle donnée pour le cyclage en milieu de NaTFSI-EMITFSI et LiTFSI-EMITFSI (de l'ordre de 20 %). Une considération des rayons ioniques ( $r_{K^+} \approx 1.38 \text{ \AA} > r_{Na^+} \approx 1.02 \text{ \AA}$ ) semble défavorable à une meilleure réactivité électrochimique en milieu potassium ou du moins tend à indiquer que le mécanisme réactionnel est plus complexe qu'un simple mécanisme d'insertion. Le cyclage dans un électrolyte à base de potassium K devrait être une alternative avantageuse pour l'utilisation de NiO comme matériau à coloration anodique dans les dispositifs électrochromes.

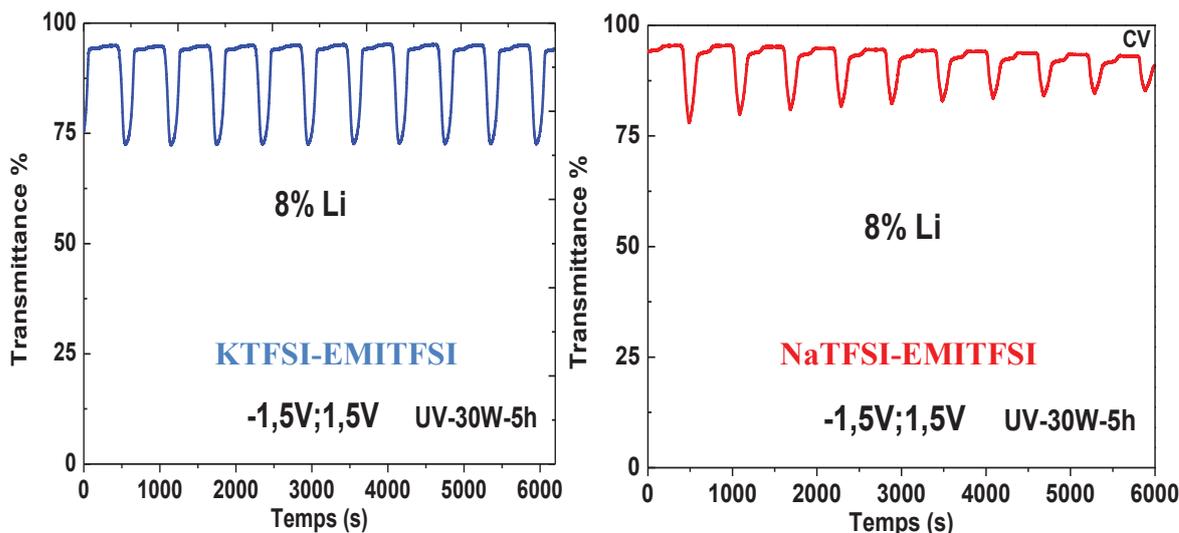


Figure III.28 : Transmittance *in situ* des couches minces de 8 % Li : NiO et traitées par UV-30W-5h). La cellule Pt / NaTFSI-EMITFSI ou KTFSI-EMITFSI / NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s.

Les pics d'oxydation et de réduction lors des premiers cycles augmentent et se déplacent au fur et à mesure des cyclages traduisant une étape d'activation (flèche vers le haut). La fenêtre de potentiel peut être réduite de [-1,5 V ; 1,5 V] à [0 V ; 1,5 V] toutefois, et de façon encore inexpliquée, les propriétés de notre matériau se dégradent avec le cyclage si l'intervalle du potentiel est réduit (flèche vers le bas) (figure III.29). La réaction secondaire entre -0,5 V et 1,5 V semble favoriser une stabilisation de la réaction électrochimique principale.

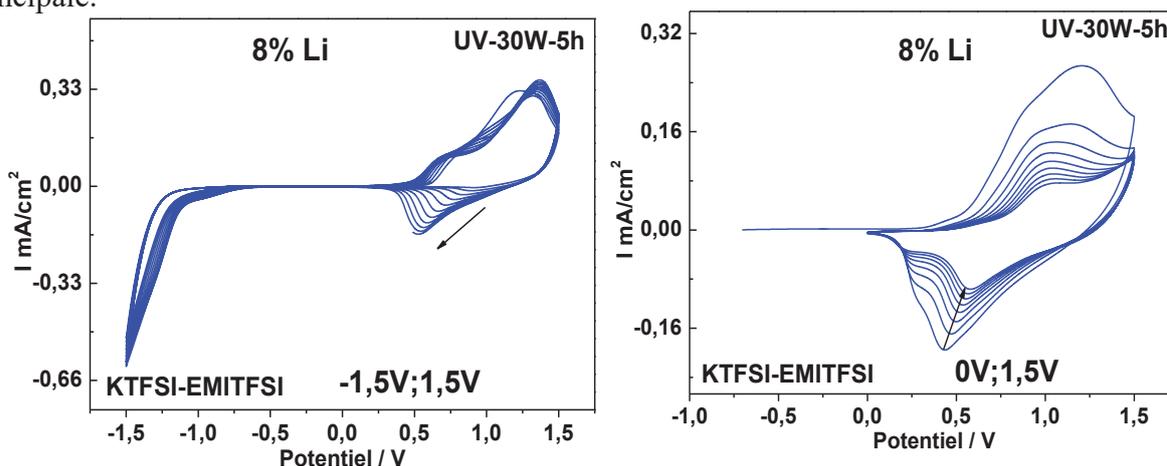


Figure III.29 : Voltampérogrammes des couches minces d'oxyde de nickel 8 % Li : NiO et traitées par UV (UV-30W-5h). La cellule Pt / KEMI-TFSI / 8 % Li : NiO vs ECS a été cyclée avec une vitesse de balayage de 10 mV / s entre [-1,5 V et 1,5 V] et entre [0 V et 1.5 V].

### Conclusion du chapitre III

Le dopage par le lithium permet d'améliorer les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel. Pour tenter d'expliquer la raison de cette amélioration, nous avons eu recours aux techniques d'investigation avancées à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et la spectroscopie à décharge lumineuse GDOES.

-La DRX a montré que le dopage réduit la cristallinité des couches minces de NiO et a permis de conclure que le dopage augmente le désordre dans ces couches.

-Les analyses XPS ont montré que le taux de Ni<sup>2+</sup> augmente avec le dopage.

-Les couches minces 8% Li : NiO-UV-30W-5h présentent une structure amorphe et une plus grande capacité par rapport aux autres couches minces non dopées et calcinées mais ces dernières subissent une dégradation après quelques cycles.

-Une grande capacité du film de 8% Li : NiO UV-30W-5h en milieu KOH est expliquée par une insertion rapide des ions OH<sup>-</sup> de l'électrolyte, ceci peut être aussi la cause de la dégradation des couches minces après quelques cycles : Structure amorphe-> grande capacité -> faible durabilité (dégradation dans le KOH). D'où le cyclage dans des liquides ioniques de type LiTFSI-EMITFSI, NaTFSI-EMITFSI et le KTFSI-EMITFSI. D'après les tests électrochromes des couches minces de 8% Li : NiO traitées par UV-30W-5h et cyclées dans ces différents électrolytes, l'électrolyte au potassium (KTFSI-EMITFSI) semble être une piste prometteuse pour élargir la gamme d'électrolyte utilisé pour le cyclage d'oxydes électrochromes.



### Références du chapitre III

- [1] D. S. Dalavi, R. S. Devan, R. S. Patil, Y.-R. Ma, et P. S. Patil, « Electrochromic performance of sol–gel deposited NiO thin film », *Materials Letters*, vol. 90, p. 60-63, janv. 2013.
- [2] I. Bouessay, A. Rougier, B. Beaudoin, et J. B. Leriche, « Pulsed Laser-Deposited nickel oxide thin films as electrochromic anodic materials », *Applied Surface Science*, vol. 186, p. 490-495, janv. 2002.
- [3] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P. S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, et P. S. Patil, « Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, n° 2, p. 667-673, janv. 2010.
- [4] H. Moulki, « Matériaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces », p. 147.
- [5] I. Sta, M. Jlassi, M. Hajji, et H. Ezzaouia, « Structural, optical and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films prepared by sol–gel spin coating method », *Thin Solid Films*, vol. 555, p. 131-137, mars 2014.
- [6] M. El-Kemary, N. Nagy, et I. El-Mehasseb, « Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 6, n° 16, p. 1747-1752, 2013.
- [7] N. Drici, « Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés », phdthesis, Université Sorbonne Paris Cité, 2015.
- [8] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, et N. S. McIntyre, « New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides », *Surface Science*, vol. 600, p. 1771-1779, mai 2006.
- [9] M. Da Rocha, « Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2017.
- [10] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. S. C. Smart, « The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. », *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 14, n° 7, p. 2434-2442, 2012.
- [11] L. Marchetti, F. Miserque, S. Perrin, et M. Pijolat, « XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor: XPS study of Ni-base alloys oxide films formed PWR primary media », *Surface and Interface Analysis*, vol. 47, n° 5, p. 632-642, mai 2015.
- [12] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, et H.-J. Freund, « The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 4, n° 40, p. 7973-7978, oct. 1992.
- [13] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, et B. Scrosati, « Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future », *Nat Mater*, vol. 8, n° 8, p. 621-629, août 2009.
- [14] M. Galinski, A. Lewandowski, et I. Stepniak, « Ionic liquids as electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5567-5580, 2006.
- [15] S. N. Duluard, « Study and set-up of ionic liquid based electrolytic membranes for flexible electrochromic devices », thesis, Bordeaux 1, 2008.
- [16] Oréalys et Solvionic, « Accueil ». [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.solvionic.com/>. [Consulté le: 10-mars-2019].
- [17] A. Danine, « Vers un afficheur électrochrome sur papier: Electronique imprimée pour l'emballage sécurisé du futur », p. 215.
- [18] T. Mandai, K. Dokko, et M. Watanabe, « Solvate Ionic Liquids for Li, Na, K, and Mg Batteries », *Chem Rec*, oct. 2018.



# **Conclusion générale et perspectives**



## Conclusion Générale

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet Toubkal-Campus France, dont l'objectif était l'élaboration de couches minces d'oxyde de nickel pur et dopé au lithium pour des applications d'économie d'énergie dans le bâtiment moyennant des dispositifs électrochromes à coloration neutre sur substrats flexibles.

A partir d'une synthèse bibliographique sur l'électrochromisme, les problèmes rencontrés avec les matériaux électrochromes organiques et inorganiques et les différentes solutions proposées pour abaisser la température de travail, nous avons fait le choix d'utiliser la méthode sol-gel pour synthétiser l'oxyde de nickel constituant le matériau à coloration anodique du dispositif. A cet égard, deux voies de synthèse des couches minces d'oxyde de nickel par la méthode sol-gel, combinée dans un premier temps à la technique spin-coating et dans un second temps à la techniques dip-coating, ont été adoptées. De même, pour abaisser la température de traitement final de ces couches minces, deux modes ont été comparés : la calcination sous air à température modérée (300 °C / 2 h) et le traitement sous UV (à T. ambiante).

Dans une première partie, des couches minces d'oxyde de nickel ont été déposées par la technique spin-coating à température ambiante. La première étape a consisté en l'ajustement des paramètres expérimentaux relatifs à ce procédé (la concentration en précurseurs, le type de solvant, le type de stabilisant et le paramètre le plus important et le moins étudié dans la littérature la nature du traitement final en comparant la calcination et le traitement UV) a permis d'optimiser les conditions de préparation des couches minces développées et par la suite de contrôler leurs caractéristiques morphologiques et cristallographiques.

Les études structurales par diffraction des rayons X ont mis en évidence la structure cubique de type NaCl pour les couches minces NiO calcinées et préparées à partir des différentes concentrations de Ni, des différents types de solvants et de stabilisants, mais avec un désordre structural plus marqué lorsque les couches minces NiO sont traitées par la lumière UV quelle que soit la puissance de la lampe utilisée (UV-160W-1h ou UV-30W-5h) conduisant à des couches amorphes.

Après cette étape analytique, nous avons évalué les performances électrochromes des couches minces de NiO en couplant les caractérisations électrochimiques en milieu KOH et optiques de façon *ex-situ* et *in-situ*. Les mesures optiques ont montré qu'une concentration en acétate de nickel de 0,3 M, le méthanol comme solvant et le triton X-100 comme stabilisant

conduisent aux couches présentant les meilleures performances (transmittance optique à l'état frais dépôt).

Le traitement final par rayonnement UV représente une piste prometteuse pour éviter tout recuit à des températures limitant le dépôt de NiO sur des substrats flexibles. Pour cette raison, la comparaison des propriétés électrochromes des couches minces traitées par UV et des couches minces calcinées à 300 °C a été entreprise. Le traitement UV amorphise la structure. Cette augmentation du désordre structural est favorable à l'amélioration des propriétés électrochromes. Néanmoins l'analyse morphologique a montré que les couches minces déposées par la voie spin coating souffrent de la formation de craquelures et d'une hétérogénéisation de la surface dont le phénomène s'accroît en cours de cyclage. Pour tenter de contourner ce problème, le procédé spin-coating a été remplacé par la technique dip-coating tout en conservant les paramètres optimisés auparavant. Ceci a permis de produire des couches minces plus homogènes et moins fissurées. Le but de la seconde partie de notre étude, était de confirmer l'effet du traitement UV sur les propriétés morphologiques, structurales et électrochromes des couches minces d'oxyde de nickel déposées par la méthode dip-coating. A cet égard, (i) une amélioration de la morphologie a été observée, (ii) un désordre structural plus marqué a été noté lorsque les couches minces NiO étaient traitées par la lumière UV ce qui confirme les résultats précédemment obtenus avec les couches minces déposées par la technique spin-coating, (iii) ce désordre participe à une amélioration des propriétés électrochromes associée à une augmentation de la valeur de la différence en transmittance  $\Delta T$  de 5 % à 30 % lorsque la calcination a été remplacée par un traitement UV (UV-30W-5h). Toutefois, cette valeur de 30 % reste faible par rapport à ce qui a été rapporté dans la littérature pour des couches minces d'oxyde de nickel déposées par d'autres techniques comme la pulvérisation cathodique, d'où la nécessité d'améliorer les performances électrochromes de nos couches.

Afin de poursuivre l'amélioration des propriétés électrochromes, nous avons envisagé de doper les couches minces d'oxyde de nickel préparées par dip-coating en modifiant le sol par l'addition de différentes teneurs en lithium. Les résultats obtenus soulignent l'importance de l'ajout de Li sur les caractéristiques électrochromes de NiO. En effet, la variation en transmittance  $\Delta T$  a augmenté de 30 % à 70 % lorsque les couches minces de NiO sont initialement dopées par 8 % de lithium (8 % Li : NiO). Pour expliquer cette évolution positive, des analyses structurales, thermiques et de la composition chimique ont été réalisées par la diffraction des rayons X (DRX), la thermogravimétrie (ATG) et les spectroscopies infrarouge (IR), de photoélectrons induits par les rayons X (XPS) et à décharge lumineuse

(GDOES). Pour des couches calcinées, le dopage entraîne une diminution de cristallinité. Si les analyses XPS ont montré que le taux de  $\text{Ni}^{2+}$  est plus important dans les couches dopées, elles ont surtout montré une contamination en carbone des couches traitées par UV. Une étape de décapage s'est révélée nécessaire pour détecter le Li.

En milieu KOH, les couches minces traitées par UV et dopées par 8 % de Li (8 % Li : NiO) présentent une capacité supérieure à celles des autres couches minces. Toutefois, une dégradation rapide de la capacité après quelques cycles est observée.

Les couches minces synthétisées à partir d'une concentration en 0,3 M d'acetate de nickel dans le méthanol, le triton X 100 comme stabilisant et traitées par UV (UV-30W-5h) ont été cyclées dans des électrolytes à base de liquide ionique, LiTFSI-EMITFSI, NaTFSI-EMITFSI et KTFSI-EMITFSI. Les meilleures propriétés électrochromes ont été trouvées pour des cyclages en milieu KTFSI-EMITFSI comme électrolyte. Ces propriétés peuvent être une bonne perspective pour l'avenir.

En conclusion, ce travail pluridisciplinaire portant sur l'élaboration d'une nouvelle formulation du sol de nickel permettant le dépôt de couches de Li : NiO désordonnées, a permis une avancée indéniable dans le domaine du développement, à température ambiante et sur substrats flexibles, des films minces, aux propriétés électrochromes améliorées et qui peuvent être utilisées comme contre électrodes dans diverses applications (dispositif de batterie optique, afficheur,...).

En fonction des résultats obtenus à l'issue de ce travail, les perspectives suivantes pourront être envisagées :

- tester les couches minces de Li :NiO déposées par dip-coating traitées par la lumière UV (UV-30W-5h) dans d'autres types d'électrolytes ioniques;
- réaliser des dépôts sur des substrats flexibles suivis des différentes caractérisations électrochromes;
- produire des dispositifs complets à base de couches minces de 8 % Li : NiO déposées par la technique dip-coating et traitées par la lumière UV (UV-30W-5h) comme contre électrode, et  $\text{WO}_3$  ou le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) PEDOT comme électrode de travail dans les différents électrolytes ioniques;
- étudier les propriétés électrochimiques et optiques de ces dispositifs;
- doper les couches NiO par d'autres ions comme le phosphore, le potassium, etc , pour étudier l'effet de ces derniers sur les performances électrochromes de NiO.



# ANNEXES



# Annexe 1 : La diffraction des rayons X (DRX)

C'est la technique la plus utilisée comme première caractérisation. Ceci est due à la grande quantité d'information qui en dérivent et aussi à son caractère non destructif et donc les mêmes échantillons peuvent être utilisés dans la suite du travail, plus particulièrement les échantillons sous forme de couches minces qui ont une surface plane (figure.1).

Lorsqu'une cible de nature métallique qui joue le rôle d'une anode (Cu, Co) est bombardée par un faisceau d'électrons, les rayons X sont émis, ces derniers sont composés d'un spectre polychromatique et pour isoler des spectres monochromatiques, il est nécessaire de régler le doublet  $K_{\alpha}$ .

Cette méthode permet donc de retirer des informations sur l'état de cristallinité, la taille de cristallites et la texture cristallographique qui désigne une orientation préférentielle des cristallites d'un matériau polycristallin.

Les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes de la cible (échantillon). Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés par les atomes constitutifs de la matière cristallisée vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible, ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives (pics de diffraction), peuvent être déterminées très simplement par la formule de Bragg (1-1):

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (1-1)$$

$d_{hkl}$  : c'est la distance inter-réculaire des plans (hkl) (unité : Å).

$\theta$  : angles de diffraction (°).

$n$  : ordre de réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde des photons émis par l'anode (Å).

Pour identifier les phases d'un matériau, le système cristallin ainsi que le paramètre de maille, les diffractogrammes DRX mesurés doivent être comparés à une fiche JCPDS de la

base de données ICDD. La position des pics de diffraction ( $2\theta$ ) obtenue en degré est reliée à la distance ( $d_{hkl}$ ) en utilisant la loi de Bragg.

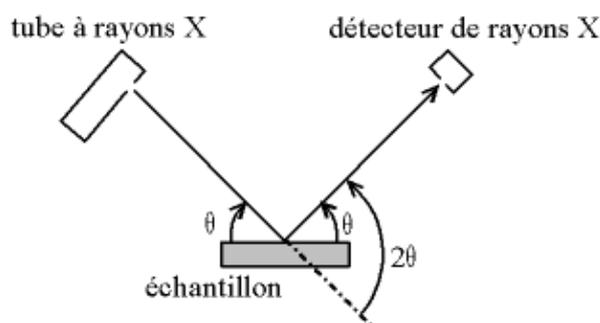


Figure.1 : le principe d'un diffractomètre des rayons X.

La détermination de la taille des cristallites se fait par l'utilisation de la formule suivante qui est la formule de Scherrer (1-2):

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1-2)$$

$t$  : la taille des cristallites.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayon incident.

$\theta$  : la moitié de la position du pic (angle).

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur du pic.

Dans notre travail, l'appareil des rayons X qui nous a permis de caractériser les couches minces est un diffractomètre PANAAalytical X'pert MPD avec un rayonnement incident  $\text{Cu-}k\alpha$  ( $k_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

# Annexe 2 : Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante pour observer la surface d'un échantillon. Elle est basée sur l'excitation de la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons de haute énergie 525 keV (figure 2). Il y a interactions élastiques et inélastiques entre les électrons et les atomes du matériau.

Les électrons de type secondaires ou rétrodiffusés émis de la surface sont alors détectés puis convertis en un signal électrique qui va permettre par la suite de reconstruire la topographie de la surface de l'échantillon sous forme d'une image.

Les analyses de la morphologie de la surface de nos couches minces ont été réalisées à l'aide de l'imagerie en électrons secondaires dans un microscope électronique à balayage de type (microscope Hitachi Tabletop TM-1000).

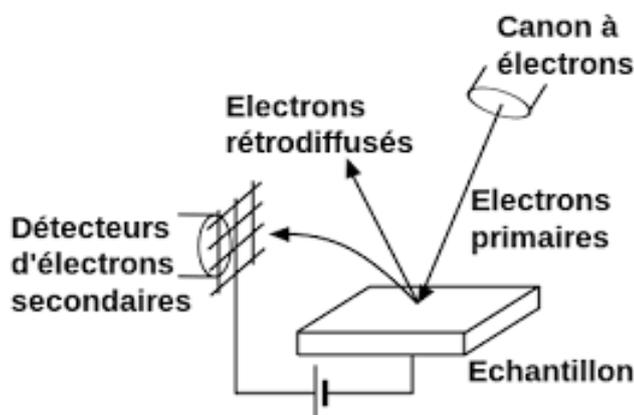


Figure.2 : Le principe d'un microscope électronique à balayage.

# Annexe 3 : Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. L'expérience permet de montrer que l'apparition de certaines fréquences de vibration (fréquences de groupe), caractérisent l'existence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La spectroscopie infrarouge est un moyen puissant et avantageux de caractérisation qui permet d'identifier des groupements moléculaires et d'obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [1].

Le principe de cette technique est le suivant : l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  (3-1) :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})} \dots\dots\dots (3-1)$$

Ce nombre est parfois appelé fréquence de vibration ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde (3-2) :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \dots\dots\dots (3-2)$$

Ou  $c$  est la célérité de l'onde (en mètres par seconde)  $\lambda$  est la longueur d'onde (en mètres).

L'appareillage est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux :

- La source infrarouge,
- Un interféromètre,
- Un détecteur
- L'électronique de calcul.

C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de  $7400 \text{ cm}^{-1}$  à  $350 \text{ cm}^{-1}$  ( $1,35 \mu\text{m}$  à  $28,6 \mu\text{m}$ ) avec une résolution de  $0,125$ .

Le système comprend également une source laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

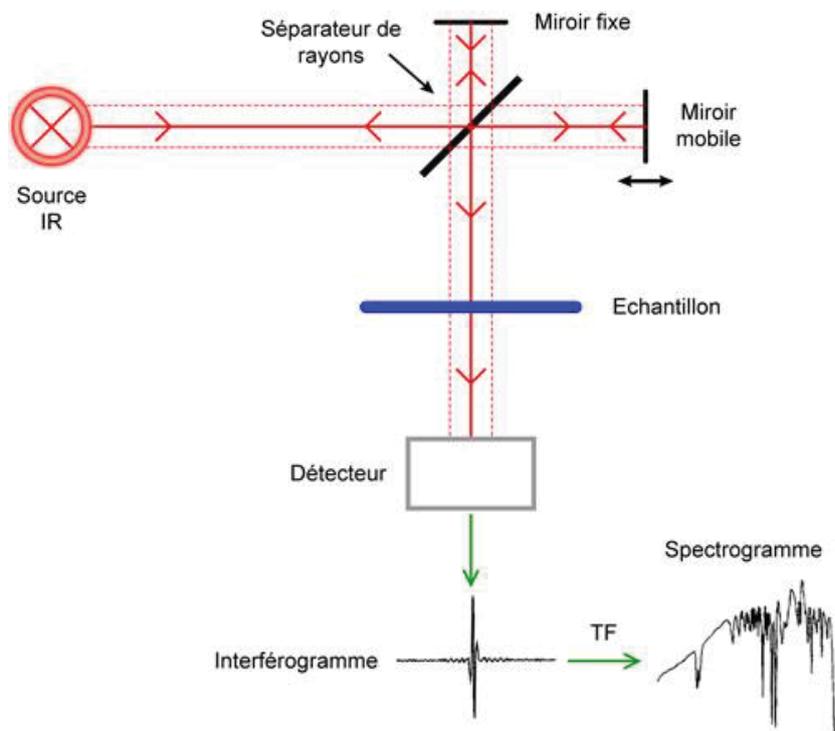


Figure.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Figure.3 représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (Electronically Temperature Controlled) EverGlo™ émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50 % retournent à

la source et 50 % (deux fois 25 %) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-Piezo<sup>TM</sup>) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, Deuterated TriGlycine Sulfate Temperature Electronically Controlled ) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

Il existe de nombreuses configurations différentes pour placer l'échantillon entre le faisceau incident et le détecteur, chacune ayant une spécificité propre aux informations recherchées et au type d'échantillon (nature et forme) à analyser.

# Annexe 4 : Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un matériau en fonction du temps et de la température.

Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.).

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide. Les pertes de masses sont exprimées en pourcentage de la masse initiale. La Figure.4 représente un exemple d'une courbe ATG.

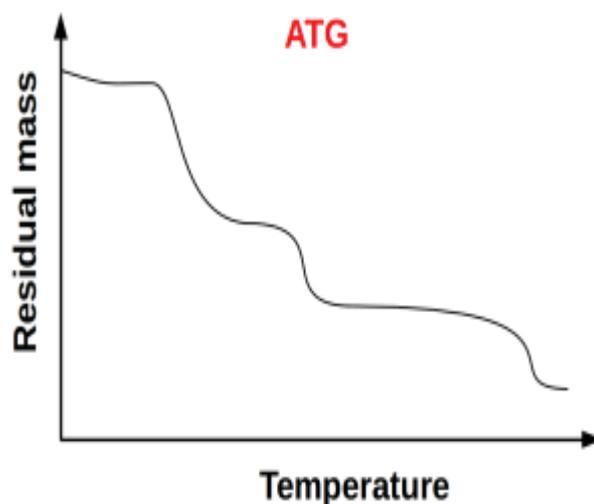


Figure.4 : Un exemple d'une courbe ATG.

# Annexe 5 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Cette technique permet d'analyser la composition chimique de la surface d'un échantillon, spécialement les couches minces car cette technique peut détecter des éléments chimiques jusqu'à 10 nm en profondeur. Cet appareil peut détecter tous les éléments ( $Z \geq 3$ ), l'environnement chimique des atomes ainsi que les pourcentages atomiques des constituants de surface analysés.

La spectroscopie de photoélectrons X est basée sur l'interaction entre des photons qui viennent de la source des photons X avec la surface de l'échantillon qui les absorbe par la suite. L'énergie des photons conduit donc à une excitation des électrons internes des atomes ce qui leur permet de se libérer. Certains électrons sont capables et ont suffisamment d'énergie pour traverser la matière et atteindre la surface du matériau ou même de quitter ce dernier pour qu'ils passent dans le vide et être détectés par un analyseur d'électrons ce qui permet un accès à la structure électronique des états occupés de cœur.

La spectroscopie XPS est bien adaptée à la caractérisation des surfaces des solides. Complémentaire à la spectroscopie d'électrons Auger, elle est intéressante pour analyser l'évolution de l'environnement chimique d'un élément sur les premières monocouches d'un matériau.

Le spectromètre permet de faire une analyse sur 5 nm de profondeur avec une résolution latérale de 150  $\mu\text{m}$  en routine. Il possède des chambres annexes permettant de racler des échantillons massifs, d'effectuer des traitements thermiques et des dépôts sous ultra-vide. Il est par ailleurs équipé d'une lampe UV pour la spectroscopie UPS.

Le spectromètre Thermo Scientific K-Alpha est la dernière génération d'appareils ; il est complètement automatisé. La taille du spot de rayons X varie de 30 à 400  $\mu\text{m}$ . Le canon à ions argon, à tension et spot variables, permet de faire des profils en profondeur et la double compensation de charges ions/e- autorise l'étude de tous les matériaux solides, conducteurs ou isolants.

Un spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA a été utilisé pour l'analyse de surface avec une source d'AlK $\alpha$  monochromatisée ( $h\nu = 1486,6\text{eV}$ ) et une taille de spot de 400 microns. Une pression de  $10^{-6}$  Pa a été atteinte dans la chambre lors du transfert des

échantillons. Les spectres complets (0-1350 eV) ont été obtenus avec une énergie de passage constante de 200 eV et des spectres haute résolution à une énergie de passage constante de 40 eV. La neutralisation de la charge a été appliquée pendant l'analyse. Les spectres haute résolution Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>, O1s, C1s ont été fittés et quantifiés à l'aide du logiciel AVANTAGE fourni par ThermoFisher Scientific (facteurs de sensibilité Scofield utilisés pour la quantification).

# **Annexe 6 : La spectroscopie à décharge lumineuse (GDOES)**

Cette spectroscopie est bien adaptée à la caractérisation des surfaces sur plusieurs centaines de microns de profondeur de tous les matériaux solides organiques ou inorganiques, conducteurs ou isolants. Le principe consiste à éroder la surface à l'aide d'un plasma radio fréquence ; la matière excitée et ionisée est ensuite analysée en temps réel par un spectromètre optique dans le domaine de longueurs d'onde 110-620 nm.

L'appareillage HORIBA Jobin Yvon GD-Profilier 2 permet de faire une analyse sur une surface de 2 à 7 mm de diamètre avec une vitesse de décapage de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres par seconde couplée à une analyse en temps réel d'au moins 45 éléments chimiques dont l'hydrogène. L'information obtenue traduit le profil de répartition (et de concentration après étalonnage) des éléments chimiques en profondeur du matériau solide, la limite de détection pouvant atteindre quelques ppm.

## Résumé

L'oxyde de nickel est l'un des matériaux électrochromes les plus utilisés dans le domaine des fenêtres intelligentes qui contrôlent la lumière et la chaleur provenant de l'extérieur vers l'intérieur des bâtiments. Il est important de mentionner que l'oxyde de nickel stœchiométrique est un isolant à température ambiante. Les propriétés microstructurales, chimiques, optiques et électrochromes des couches minces dépendent fortement du procédé de préparation et traitement final. En outre, l'un des principaux défis consiste à fabriquer les couches minces sur des substrats souples afin de fabriquer des fenêtres électrochromes de grande taille ce qui demande un traitement à T ambiante. A cet égard peu d'études bibliographiques ont évalué l'effet du traitement par les rayonnements UV sur les propriétés des couches électrochromes. Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ont été préparées par la méthode Sol-Gel associée aux techniques de dépôts par centrifugation (spin-coating) et par trempage-retrait (dip-coating). L'ajustement des paramètres expérimentaux relatifs à ce procédé (la concentration du précurseur, la nature du solvant et du stabilisant, le nombre de couches déposées et le type des traitement final (calcination à 300 °C ou traitements UV) a permis d'optimiser les conditions de préparation des couches minces et par la suite de contrôler les caractéristiques chimiques, microstructurales et optiques des couches développées. Cette étude a montré qu'une concentration de 0,3 M d'acétate de nickel, le méthanol comme solvant et le triton X-100 en tant que stabilisant conduisent à une couche mince NiO avec les meilleures performances optiques. Les caractérisations par les techniques (DRX, ATG, FT-IR, XPS et GDOES) ont particulièrement mis en évidence le rôle des conditions de traitement final sur la composition et la morphologie des couches d'oxyde de nickel élaborées. La DRX a montré qu'elles sont faiblement cristallisées et que la structure devient plus amorphe avec le traitement UV. La spectrométrie UV-visible et les CV ont révélé que les couches traitées par UV en utilisant une lampe de 30 W pendant 5 h (UV-30W-5h) possèdent le contraste optique le plus élevé et la meilleure stabilité électrochimique. L'analyse morphologique a montré que les couches minces déposées par la technique de spin coating souffrent de la formation de fissures et d'une hétérogénéisation de la surface. Pour résoudre ce problème, le procédé de spin-coating a été remplacé par la technique dip-coating tout en conservant les paramètres optimisés précédemment. Cette technique a permis de produire des couches minces plus homogènes et moins fissurées. D'autre part, pour continuer à améliorer les propriétés électrochromes, ces couches ont été dopées par le lithium. Les résultats obtenus ont montré l'importance de l'addition de Li sur l'amélioration des propriétés électrochromes de Li : NiO cyclé dans KOH comme électrolyte. En effet, une variation de la transmittance  $\Delta T$  de 70% (à 450 nm) a été obtenue dans les couches minces 8 % Li: NiO. Le résultat qui ressort des caractérisations FT-IR et ATG, porte sur le fait que les couches calcinées contiennent moins de composés organiques, à l'inverse de celles traitées par UV riches en matière organique. L'analyse XPS a montré que la teneur en  $Ni^{2+}$  est plus élevée dans les couches dopées. L'analyse GDOES a montré une distribution homogène de Li dans toute l'épaisseur de la couche. Toutefois, les couches minces de 8% de Li: NiO traitées par UV-30W-5h souffrent d'une dégradation de leurs performances électrochromes dans le KOH après quelques cycles, pour cette raison, elles ont été cyclées dans d'autres électrolytes liquides ioniques, tels que le LiTFSI-EMITFSI, le NaTFSI-EMITFSI et le KTFSI-EMITFSI. Les meilleures propriétés électrochromiques ont été obtenues avec l'électrolyte KTFSI-EMITFSI. Ce résultat important représente une bonne perspective pour l'avenir.

**Mots clés:** Oxyde de nickel; Sol-gel; spin-coating et dip-coating; électrochrome; traitement UV; dopage par le lithium.

## Abstract

Nickel oxide is one of the most widely used electrochromic materials in the field of smart windows that control light and heat from the outside to the inside of buildings. It is important to mention that stoichiometric nickel oxide is an insulator at room temperature. The microstructural, chemical, optical and electrochromic properties of the films are highly dependent on the process of preparation and final treatment. In addition, one of the main challenges is the elaboration of thin films on flexible substrates suitable for electrochromic applications which requires treatment at ambient T. In this respect, in literature, few studies have reported the effect of UV treatment on the properties of electrochromic layers. In this work, thin films of nickel oxide (NiO) were prepared by the Sol-Gel method associated with spin-coating and dip-coating techniques. The adjustment of the experimental parameters relating to this process (the concentration of the precursor, the nature of the solvent and the stabilizer, the number of deposited layers and the type of final treatment (calcination at 300 °C or UV treatments) made it possible to optimize conditions for the preparation of thin layers and subsequently to control their chemical, microstructural and optical characteristics. This study showed that a concentration of 0.3 M nickel acetate, methanol as solvent and triton 100-X as a stabilizer lead to NiO thin film with the highest optical properties. The techniques of characterizations (DRX, ATG, FT-IR, XPS and GDEOS) have particularly highlighted the role of the final treatment conditions on the composition and the morphology of the prepared nickel oxide thin films. The XRD results showed that they are weakly crystallized and the structure becomes even more amorphous for UV treated samples. UV-visible spectrometry and cyclic voltammetry revealed that UV-treated thin films using a lamp of 30 W for 5 h (UV-30W-5h) have the highest optical contrast and the highest electrochemical stability. Morphological analysis (SEM) indicated that the thin films deposited by the spin-coating technique suffer from crack formation and surface heterogenization. To solve this issue, the spin-coating process has been replaced by the dip-coating technique while retaining the previously optimized parameters. This technique has made it possible to produce thin films that are more homogeneous and less cracked. On the other hand, to continue to improve the electrochromic properties, these thin films were doped with lithium. The results showed the importance of the addition of Li on the improvement of the electrochromic properties of Li : NiO cycled in KOH as electrolyte. Indeed, a variation of the  $\Delta T$  transmittance of 70 % was reached for the thin films 8 % Li : NiO. The result of the FT-IR and ATG characterizations showed that the calcined thin films contain lesser amount of organic compounds compared to those treated by UV which still contains large amount of organic matter. XPS analysis has shown that the Ni<sup>2+</sup> content is higher in the doped layers. GDOES analysis showed a homogeneous distribution of Li along the thickness of the thin film. However, 8% Li: NiO thin films treated with UV-30W-5h suffer from a degradation of their electrochromic performances in KOH after a few cycles. For this reason, their cycling properties have been investigated in a large range of electrolytes, based on ionic liquid including LiTFSI-EMITFSI, NaTFSI-EMITFSI and KTFSI-EMITFSI. The highest electrochromic properties were obtained with KTFSI-EMITFSI as an electrolyte. This important result presents a good prospect for the future.

**Keywords :** Nickel oxide; Sol-gel; spin-coating and dip-coating; electrochromic; UV treatment; doping with lithium.

## ملخص

يعتبر أكسيد نيكيل واحد من أكثر المواد الإلكترونية كرومية استخدامًا في مجال النوافذ الذكية التي تتحكم في الإضاءة والحرارة الوافدة من خارج المبنى. من المهم أن نذكر أن أكسيد النيكل المتكافئ يُعتبر عازلاً في درجة حرارة الطبعية. والخصائص المكروبنوية، الكيميائية، البصرية والإلكترونية للرقائق تعود بشكل أساسي لعملية التحضير والعلاج النهائي المستعمل. بالإضافة إلى ذلك، يتمثل أحد التحديات الرئيسية في تصنيع الطبقات الرقيقة على الركائز المرنة التي تتطلب علاجاً نهائياً في حرارة طبيعية. في هذا الصدد القليل من الدراسات البيولوجية قامت بدراسة تأثير العلاج بالأشعة فوق البنفسجية على خواص الركائز الإلكترونية كرومية. في هذا العمل، تم تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النيكل بواسطة طريقة سول جل مزدوجة بتقنية التدوير وتقنية الغطس والرفع. جعل تعديل المعلمات التجريبية المتعلقة بهذه الطريقة (تركيز المادة الأولية، وطبيعة المذيبات والمثبت، وعدد الطبقات المودعة ونوع العلاج النهائي) (العلاج بالحرارة بدرجة 300 درجة مئوية أو العلاج بالأشعة فوق البنفسجية))، مكن من تجويد ظروف تحضير الطبقات الرقيقة وبالتالي من ضبط الخصائص الكيميائية، المكروبنوية والبصرية لهذه الرقائق. وأظهرت هذه الدراسة أن تركيز 0.3 م من أسيتات النيكل والميثانول كمذيب وتريتون كمثبت يؤدي إلى فيلم رقيق بأفضل الخصائص البصرية. الإختبارات الخاصة بتقنيات حيود الأشعة السينية، التحليلات الحرارية الكتلية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، تحليل الطيف الضوئي الإلكتروني ومطياف الانبعاث البصري الوهج، سلطت الضوء بشكل خاص على دور المعالجة النهائية في تجويد الخصائص التركيبية والمورفولوجية لرقائق أكسيد النيكل. الإختبار بالأشعة السينية مكن من إستنتاج أن رقائق أكسيد النيكل تتوفر على بنية متبلورة بشكل ضعيف خاصة عند إستعمال الأشعة فوق البنفسجية كمعالجة نهائية. الطبقات المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية باستخدام مصباح 30 واط لمدة 5 ساعات لديها أعلى الخصائص البصرية والإستقرار الإلكتروني وكيميائي. أظهر التحليل المورفولوجي أن الطبقات الرقيقة المودعة بواسطة تقنية الدوران تعاني من تكوين الشقوق وتفاوت تناسب السطح. لحل هذه المشكلة، تم استبدال تقنية الدوران بتقنية الطلاء وتقنية الغطس والرفع مع الحفاظ على المعلمات المحسنة سابقاً. لقد أتاحت هذه التقنية إنتاج أفلام رقيقة أكثر تجانساً وأقل تشققاً من ناحية أخرى، لمواصلة تحسين الخصائص الإلكترونية وكيميائية، تم إدماج نسبة من الليثيوم في هذا الأوكسيد، فأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أهمية هذه الإضافة في تحسين تلك الخصائص عند إستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم كسائل يمكن من هجرة الأيونات بين الإلكتروندين المستعملين. وبذلك تم الحصول على قيمة 70% من فرق نفاذية الضوء بين الحالتين الملونة والغير الملونة للرقائق الموضوعية (عند 450 نانومتر) على رقائق 8% ليثيوم : أكسيد النيكل. أما التقنيات التالية: التحليلات الحرارية الكتلية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، فقد أظهرت ان الرقائق المعالجة بالحرارة تحتوي على مواد عضوية أقل من الرقائق المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية. وأظهر تحليل الطيف الضوئي أن هذه الرقائق تحتوي على كمية أكبر من نيكيل ذا الدرجة الثانية من الأوكسيد عندما تكون محتوية على الليثيوم. أظهر تحليل مطياف الانبعاث البصري الوهج أن هناك توزيع متجانس لليثيوم في جميع أنحاء سمك الرقائق. ومع ذلك، فإن الأفلام الرقيقة التي تحتوي على 8% من الليثيوم والتي عولجت بمصباح الأشعة فوق البنفسجية تعاني من تدهور أداءها الإلكتروني وكرومي في سائل هيدروكسيد البوتاسيوم بعد بضع دورات إلكتروكيميائية، ولهذا السبب فقد تم إختبارها في سائل أيونية تحتوي على الليثيوم، الصوديوم وعلى البوتاسيوم. وبذلك تم الحصول على نتائج أفضل عند إستعمال السائل الأيوني الذي يحتوي على البوتاسيوم. هذه النتيجة المهمة تمثل أفقا جيدا للأبحاث المستقبلية.

**الكلمات الرئيسية:** أكسيد النيكل؛ سول جل؛ تقنيات الدوران والغطس؛ الإلكتروني كروم؛ العلاج بالأشعة فوق البنفسجية؛ إضافة الليثيوم.