



HAL
open science

Assemblage de particules colloïdales pour l'élaboration de films minces d'oxyde de nickel

Siham Mouhtadi

► **To cite this version:**

Siham Mouhtadi. Assemblage de particules colloïdales pour l'élaboration de films minces d'oxyde de nickel. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCD063 . tel-04414730

HAL Id: tel-04414730

<https://theses.hal.science/tel-04414730>

Submitted on 24 Jan 2024

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.



**UNIVERSITÉ DE
FRANCHE-COMTÉ**



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE
PREPAREE A UNIVERSITE DE FRANCHE COMTE**

Ecole doctorale n° ED 553

Carnot Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

Mme **Siham MOUHTADI**

**Assemblage de particules colloïdales pour l'élaboration de films
minces d'oxyde de nickel**

Thèse présentée et soutenue à Besançon le, 6 décembre 2022

Composition du Jury :

Mme. Karine Mougin	Maître de conférences HDR, Université de Haut-Alsace	Rapportrice
M. Guy Ladam	Professeur, Université de Rouen-Normandie	Rapporteur
Mme. Begoña Ferrari	Titulaire scientifique, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC	Examinatrice
Mme. Claudine Filiâtre	Professeur émérite, Université de Franche-Comté	Présidente
Mme. Isabelle Pochard	Maître de conférences HDR, Université de Franche-Comté	Directrice de thèse
M. Cédric Buron	Professeur, Université de Franche-Comté	Co-directeur de thèse

Remerciement

Les travaux de cette thèse ont été réalisés au sein de l'équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnelles (MSF) de l'institut UTINAM et financés par le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation.

En premier lieu, j'adresse mes respectueux remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer mon travail.

A Madame Karine MOUGIN et Monsieur Guy LADAM qui ont accepté d'en être les rapporteurs. Je les remercie vivement de l'intérêt qui ont porté à mon travail.

A Madame Begoña FERRARI, Scientifique Titulaire à Instituto de cerámica y vidrio (ICV) à Madrid, qui m'a initié aux caractérisations électrochimiques et m'accueilli au sein de son laboratoire pour nos travaux collaboratifs. Je lui remercie également d'avoir accepté d'examiner mon travail.

A Madame Claudine FILIATRE d'avoir présidé le jury, mais aussi pour m'avoir transmis son savoir et m'avoir initié à la synthèse des particules et à la méthode de dépôt électrophorétique. Merci pour votre écoute, vos conseils et votre rigueur scientifique qui m'ont aidé à progresser.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Madame Isabelle POCHARD et Monsieur Cédric BURON qui m'ont donné l'opportunité de mener cette thèse sur un sujet intéressant. Votre présence et disponibilité au quotidien dans la bonne humeur, les nombreux échanges scientifiques et votre soutien renouvelé ont su me guider vers la réussite. Je demeure très fière d'avoir travaillé avec vous.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des personnes côtoyées au sein de l'Institut UTINAM et plus particulièrement Virginie pour la DRX, Sandrine pour l'AFM, Nicolas pour le MEB, Séverine pour m'avoir formé sur le HIROX et le profilomètre, Stéphanie pour l'envoi des échantillons et Nathalie pour toutes les démarches administratives et les commandes de produits. Je voudrai également remercier Boris pour m'avoir apporté ses compétences dans le domaine de l'électrochimie et Florian pour son aide au niveau du dip-coater, de la réflectométrie et du rhéomètre. Je voudrai aussi remercier tous les stagiaires qui ont permis de faire avancer ces travaux de recherche.

Je remercie mes collègues doctorants/post-doctorants, plus particulièrement mes collègues de bureau : Théo, Ileana et Kasyer, avec qui j'ai partagé durant ces trois années les bons comme les mauvais moments. Sans oublier Aurélian, Jeanne-Marie, Quentin, Quentin G et Julymar pour nos séances d'escalades inoubliables.

Je remercie également mes amies de Besançon Oriane et Amina pour m'avoir soutenu durant ces trois de thèse et pour les agréables moments que nous avons passé ensemble.

Je voudrai également remercier mes copines du Maroc qui sont loin mais proches du cœur. Elles méritent d'être cités dans ce mémoire : Soukcena, Talibi, Mimi, Salma et Amina.

Mon dernier remerciement concerne ma famille, mes parents : Mohamed et Rachida, mes sœurs : Mimi, Faty et Saratoun et mon oncle Said pour leur soutien incommensurable tout au long de ma scolarité et particulièrement ces dernières années quand j'ai décidé de venir en France.

Et enfin, à Hamza qui partage ma vie, qui a vécu au quotidien avec une thésarde et qui a su motiver ou consoler selon les étapes, tout cela aurait été beaucoup plus difficile sans toi.

Table des matières

Introduction générale	- 1 -
Chapitre I: Etat de l'art sur les dépôts de particules colloïdales et applications.....	- 10 -
1. Les systèmes colloïdaux	- 12 -
1.1. La charge de surface	- 13 -
1.2. Description de l'interface solide/liquide.....	- 14 -
1.3. Potentiel zêta des particules.....	- 18 -
1.4. Interactions entre les particules colloïdales	- 19 -
1.4.1. Les interactions de van der Waals.....	- 20 -
1.4.2. Les interactions de double couche.....	- 21 -
1.5. Interactions particules-substrat.....	- 21 -
1.5.1. Les interactions de van der Waals.....	- 21 -
1.5.2. Les interactions de double couche.....	- 22 -
1.6. Energie totale - théorie DLVO	- 22 -
1.7. Les forces de solvatation.....	- 23 -
2. Les particules d'hydroxyde de nickel	- 24 -
2.1. Phases cristallines	- 24 -
2.2. Synthèse des particules de Ni(OH) ₂	- 26 -
2.2.1. Synthèse par précipitation chimique.....	- 26 -
2.2.2. Autres méthodes de synthèse.....	- 27 -
3. Dépôt de particules colloïdales	- 28 -
3.1. Le dépôt électrophorétique	- 28 -

3.1.1.	Le milieu dispersant.....	- 30 -
3.1.2.	La conductivité de la suspension	- 31 -
3.1.3.	La charge de surface des particules.....	- 31 -
3.1.4.	La taille des particules	- 32 -
3.1.5.	La concentration en particules	- 33 -
3.1.6.	Le champ électrique	- 34 -
3.1.7.	Le temps de dépôt.....	- 35 -
3.2.	L'assemblage de films multicouches.....	- 35 -
3.2.1.	Les polyélectrolytes	- 37 -
3.2.1.1.	Généralités.....	- 37 -
3.2.1.2.	Paramètres et grandeurs caractéristiques	- 37 -
3.2.1.3.	Ecrantage électrostatique.....	- 37 -
3.2.1.4.	L'alginate de sodium	- 39 -
3.2.2.	Les modes d'assemblage des films multicouches	- 39 -
4.	Application des films à base de NiO	- 41 -
4.1.	Les différents modes de stockage d'énergie	- 41 -
4.1.1.	Le stockage faradique – les batteries	- 41 -
4.1.2.	Le stockage non-faradique	- 43 -
4.2.	Caractéristiques des films à base de NiO.....	- 47 -
4.3.	Les performances capacitives de NiO	- 50 -
4.4.	Films de NiO poreux comme anode de batterie Li-ion.....	- 53 -
5.	Conclusion.....	- 54 -
	REFERENCES.....	- 56 -
	Chapitre II: Méthodes de caractérisations et synthèse des particules.....	- 69 -
1.	Méthodes de caractérisation	- 71 -

1.1.	Caractérisation des particules et polymères en suspension	- 71 -
1.1.1.	Mesure de taille par DLS.....	- 71 -
1.1.2.	Mesure de la mobilité électrophorétique	- 72 -
1.1.3.	Masse moléculaire de polymère par viscosimétrie.....	- 72 -
1.1.4.	Mesure de la quantité de polymère adsorbé à la surface de particules....	- 74 -
1.2.	Caractérisation des films minces	- 75 -
1.2.1.	Suivi <i>in situ</i> de la croissance de film par réflectométrie laser	- 75 -
1.2.2.	Mesure d'épaisseur des films par profilométrie	- 76 -
1.2.3.	Structure cristallographique : DRX <i>in situ</i> en chambre de température....	- 77 -
1.2.4.	Morphologie et rugosité de surface par AFM	- 78 -
1.2.5.	Voltampérométrie cyclique (CV)	- 79 -
1.2.6.	Charge/décharge galvanostatique (GCD).....	- 81 -
1.3.	Autres méthodes de caractérisation	- 83 -
1.3.1.	Diffraction des rayons X.....	- 83 -
1.3.2.	Microscopie électronique à balayage.....	- 84 -
1.3.3.	Analyses thermiques (DSC et ATG).....	- 84 -
1.3.4.	Sorptométrie par adsorption d'azote.....	- 85 -
2.	Synthèse et caractérisations des matériaux.....	- 86 -
2.1.	Particules de Ni(OH) ₂	- 86 -
2.1.1.	Mesure de mobilité électrophorétique des particules de Ni(OH) ₂	- 92 -
2.2.	Particules de PMMA.....	- 93 -
2.3.	Détermination de la masse moléculaire de l'alginate en solution	- 95 -
3.	Conclusion.....	- 98 -

REFERENCES.....	- 99 -
Chapitre III Dépôt électrophorétique de particules d'hydroxyde de nickel.....	-102-
1. Elaboration des films de Ni(OH)₂.....	- 104 -
1.2. Procédure de dépôt électrophorétique.....	- 104 -
1.3. Détermination de la plage de potentiel.....	- 105 -
1.4. Influence de la conductivité de la suspension.....	- 106 -
1.5. Influence du champ électrique.....	- 110 -
1.6. Influence de la concentration en particules et du temps de dépôt.....	- 111 -
2. Caractérisation des films de Ni(OH)₂ et de NiO.....	- 112 -
2.1. Caractérisation des films de Ni(OH) ₂ après dépôt.....	- 112 -
2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	- 112 -
2.1.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	- 113 -
2.2. Traitement thermique.....	- 114 -
2.2.1. Analyse par DRX en chambre de température <i>in situ</i>	- 116 -
2.3. Caractérisation des films de NiO après traitement thermique.....	- 117 -
2.3.1. Observation des films par MEB.....	- 117 -
2.3.2. Morphologie de surface et mesure de rugosité des films par AFM.....	- 117 -
2.3.3. Détermination des épaisseurs des films.....	- 118 -
2.3.4. Détermination de la surface spécifique.....	- 119 -
3. Conclusion.....	- 120 -
REFERENCES.....	- 122 -
Chapitre IV: Elaboration de films multicouches particules/polymère.....	- 129 -
1. Films multicouches Ni(OH)₂/Alginate de sodium.....	- 127 -

1.1.	Interaction alginate de sodium/particules de Ni(OH) ₂	- 127 -
1.1.1.	Suivi de l'adsorption par mesure de potentiel zêta à faible force ionique-	128
	-	
1.1.2.	Isotherme d'adsorption de l'alginate de sodium sur les particules de Ni(OH) ₂ à forte force ionique	- 129 -
1.2.	Suivi <i>in situ</i> de croissance des films multicouches par réflectométrie laser ...	- 130 -
1.3.	Elaboration des films multicouches Ni(OH) ₂ /alginate	- 132 -
1.3.1.	Processus du dépôt en couche-par-couche	- 132 -
1.3.2.	Effet de la force ionique sur l'épaisseur des films.....	- 133 -
1.3.3.	Effet de la concentration en alginate sur l'épaisseur des films.....	- 134 -
1.3.4.	Effet du nombre de bicouches sur l'épaisseur des films.....	- 135 -
1.3.5.	Effet de la concentration en particules	- 137 -
1.4.	Caractérisation des films multicouches (Ni(OH) ₂ /alginate) _n	- 138 -
1.4.1.	Traitement thermique	- 138 -
1.4.2.	Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	- 140 -
1.4.3.	Détermination de la surface spécifique par BET	- 142 -
2.	Films multicouches Ni(OH)₂/PMMA	- 143 -
2.1.	Suivi <i>in situ</i> de croissance des films multicouches par réflectométrie laser ...	- 143 -
2.2.	Formation de films multicouches Ni(OH) ₂ /PMMA	- 144 -
2.2.1.	Effet de la taille et de la concentration des particules de PMMA sur l'épaisseur des films.....	- 145 -
2.2.2.	Effet du nombre de bicouches sur les épaisseurs des films.....	- 147 -
2.3.	Caractérisation des films multicouches (Ni(OH) ₂ /PMMA) _n	- 148 -
2.3.1.	Traitement thermique	- 148 -

2.3.2.	Observation par microscope électronique à balayage (MEB).....	- 149 -
2.3.3.	Détermination de la surface spécifique par BET	- 152 -
3.	Morphologie de surface et mesure de rugosité des films par AFM	- 153 -
4.	Conclusion.....	- 155 -
	REFERENCES.....	- 156 -
Chapitre V: Etude des performances électrochimiques des films d'oxyde de nickel		
1.	Comportement électrochimique d'un film mince de NiO	- 161 -
2.	Influence de la durée de calcination	- 164 -
3.	Influence de la surface spécifique	- 167 -
4.	Influence de l'épaisseur des films.....	- 170 -
4.1.	Films à faible surface spécifique	- 170 -
4.2.	Films à surface spécifique élevée	- 172 -
5.	Influence de l'étape de séchage des films en LbL.....	- 174 -
6.	Conclusion.....	- 176 -
	REFERENCES.....	- 177 -
	Conclusion générale et perspectives.....	- 181 -

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le stockage d'énergie par le biais des batteries et des condensateurs électrochimiques (EC), également appelés supercondensateurs, a connu une grande demande pour des applications dans de nombreux domaines, notamment les véhicules hybrides/électriques et les appareils électroniques [1].

Principalement, les oxydes métalliques, les polymères conducteurs et les matériaux à base de carbone sont les matériaux utilisés pour fabriquer des électrodes pour le stockage d'énergie. Les oxydes de métaux de transition, tels que, l'oxyde de ruthénium, l'oxyde de manganèse ainsi que l'oxyde de nickel, se sont avérés être des matériaux d'électrode ayant des performances électrochimiques intéressantes en raison de leurs capacités spécifiques théoriques élevées [2–4]. Parmi ces oxydes, l'oxyde de nickel a récemment fait l'objet de plusieurs recherches en tant que matériau actif prometteur pour ce type d'applications. En effet, les films de NiO ont été utilisés avec succès comme matériau d'électrode que ce soit en anode de batterie Li-ion [5–8], en électrode positive de supercondensateurs [9–11], ou en électrode de pseudo-condensateurs [12–14]. L'intérêt porté à l'oxyde de nickel est lié à sa capacitance spécifique théorique élevée (2584 F.g^{-1}), sa bonne stabilité chimique et thermique, son faible coût qui est inférieur à celui d'un matériau capacitif comme l'oxyde de ruthénium RuO_2 [15,16] mais aussi à sa surface spécifique importante [17]. En effet, une structure ayant une surface spécifique importante présente l'avantage d'augmenter le taux de transfert des ions dans la structure poreuse et d'améliorer les performances de charge/décharge des supercondensateurs et des batteries [17–19].

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le domaine des matériaux avancés et ont pour objectif la formation de films minces d'oxyde de nickel à partir de suspensions de particules colloïdales.

Dans un premier temps, les particules d'hydroxyde de nickel doivent être synthétisées de façon à bien contrôler leur stabilisées en suspension. En effet, les particules commerciales ne donnent pas de satisfaction par rapport à l'état de dispersion et de stabilité des particules en suspension. Ensuite, des dépôts de particules de Ni(OH)_2 seront réalisés par dépôt électrophorétique (EPD) cathodique en milieu aqueux. L'EPD est un processus de formation de dépôt de particules à

partir de solutions colloïdales stables de particules chargées, sous l'application d'un champ électrique. Ce type de dépôt dépend de plusieurs paramètres : les paramètres liés à la suspension des particules colloïdales, à savoir, le milieu dispersant (aqueux, organique ou mixte), la conductivité de la suspension, la concentration en particules ainsi que la taille des particules et leur mobilité électrophorétique et les paramètres liés au dépôt, tels que, le potentiel électrique, le temps du dépôt ainsi que la distance entre les électrodes. Une attention particulière sera portée sur l'utilisation de l'eau comme milieu dispersant, qui génère des phénomènes d'électrolyse de l'eau lors de l'application d'un champ électrique mais aussi une augmentation de la conductivité au cours du temps. Le choix du substrat (nature, conductivité, géométrie) conditionne également la formation d'un dépôt EPD. De manière générale, en EPD, les substrats utilisés doivent être conducteurs ou semiconducteurs. La fabrication des électrodes en oxyde de nickel pour des électrodes dédiées au stockage d'énergie, se fait généralement sur des substrats en : mousse de nickel [9,10,16], en acier inoxydable [14] ou en feuille métallique de nickel [13,20]. Le substrat utilisé lors nos expériences de dépôt est un substrat en verre recouvert d'un film de FTO (dioxyde d'étain dopé au fluor). Ce dernier servant d'électrode de travail. Ce type de substrat étant transparent facilite la qualification visuelle des films élaborés.

D'autre part, une seconde technique de dépôt sera abordée dans ces travaux, permettant la formation couche par couche dite LbL (Layer-by-Layer) de films multicouches par dip-coating. Cette technique repose sur l'adsorption alternée et successive de particules ou de polymères chargés positivement et négativement sur un substrat. La polyvalence de la méthode LbL permet l'assemblage d'une large gamme de matériaux tels que les polymères [21], les nanoparticules [22], les protéines [23] ou encore les lipides [24]. Dans un premier temps, la formation de films multicouches particules/polyélectrolytes sera abordée, avec l'utilisation de l'alginate de sodium comme polyélectrolyte anionique et des particules d'hydroxyde de nickel chargées positivement. Ensuite la formation de films multicouches particules/particules sera abordée, en alternant l'adsorption des particules d'hydroxyde de nickel chargées positivement avec celle de particules de polymère de PMMA chargées négativement. Dans les deux cas de formation de films multicouches, l'étude de différents paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, concentration en polymère et concentration en particules) sur l'assemblage $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Alginate})_n$ ou $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_n$, où n représente le nombre de bicouches formées, devient alors intéressante en vue d'améliorer les caractéristiques du film final, en particulier son épaisseur et sa surface spécifique. Cette dernière sera évaluée sur le film après traitement thermique.

Par ailleurs, les films de Ni(OH)_2 élaborés par EPD et les assemblages $(\text{Ni(OH)}_2/\text{Alginate})_n$ ou $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_n$ élaborés par LbL seront calcinés en vue d'obtenir des films de NiO. L'un des objectifs de ces travaux de thèse est la formation de films minces de NiO ayant différentes épaisseurs et porosités. Ces différences, permettront par la suite d'évaluer les performances électrochimiques des films. En effet, les performances électrochimiques d'un film d'électrode dépendent de sa surface spécifique. Des études ont montré qu'un court chemin de diffusion des ions et des électrons vers la surface de l'électrode favorise leur diffusion et leur migration au cours du processus de charge/décharge, et par conséquent améliore la capacitance spécifique du matériau [10,17,27,28].

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera l'état de l'art des systèmes colloïdaux, les différentes méthodes de synthèse de particules, en particulier les particules d'hydroxyde de nickel et les différentes méthodes de dépôt de particules, ainsi que quelques généralités sur les polyélectrolytes et sur l'alginate de sodium. Les différents modes de stockage d'énergie ainsi que les performances électrochimiques des films minces de NiO seront également abordés dans ce chapitre.

Le second chapitre abordera les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les particules en suspension ou en poudre et les revêtements élaborés. Une attention particulière sera portée sur la synthèse de particules d'hydroxyde de nickel et la synthèse des particules polymériques de PMMA.

Le troisième chapitre se focalisera sur le dépôt électrophorétique des particules d'hydroxyde de nickel sans additifs en solution aqueuse. Nous étudierons ainsi l'influence de différents paramètres physiques et chimiques sur le dépôt de particules. Nous présenterons ensuite les caractéristiques des films élaborés.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons la formation couche-par-couche de films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_n$ et $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_n$ *via* dip-coating. L'influence de plusieurs paramètres sera étudiée, à savoir, la force ionique, la concentration en polymère, la concentration en particules de Ni(OH)_2 , la tailles des particules de PMMA, la masse molaire de l'alginate ainsi que le nombre de bicouches. Les films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_n$ et $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_n$ seront par la suite calcinés afin d'obtenir des films de NiO. Les surfaces spécifiques et les épaisseurs des films seront également déterminées en fonction des paramètres précédemment cités.

Enfin, le cinquième chapitre est dédié à l'étude des performances électrochimiques des films de NiO obtenus. Plusieurs mesures électrochimiques seront réalisées avec comme objectif la détermination de la surface électrochimiquement active de chaque film, du temps de décharge ainsi que la capacitance spécifique, en fonction de chaque paramètre et plus particulièrement, la surface spécifique et l'épaisseur du film de NiO.

REFERENCE

1. Kötzt R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2000 May 3;45(15):2483–98.
2. Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, Kim DY. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates. *Nanotechnology*. 2006 May;17(12):2865–9.
3. Yan J, Wei T, Cheng J, Fan Z, Zhang M. Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO₂ for supercapacitors. *Materials Research Bulletin*. 2010 Feb 1;45(2):210–5.
4. Hu CC, Huang YH, Chang KH. Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium–iridium oxides for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2002 Jun 1;108(1):117–27.
5. Caballero A, Hernán L, Morales J, González Z, Sánchez-Herencia AJ, Ferrari B. A High-Capacity Anode for Lithium Batteries Consisting of Mesoporous NiO Nanoplatelets. *Energy Fuels*. 2013 Sep 19;27(9):5545–51.
6. Bai J, Gao D, Wu H, Wang S, Cheng F, Feng C. Synthesis of Ni/NiO@MIL-101(Cr) Composite as Novel Anode for Lithium-Ion Battery Application. *J Nanosci Nanotechnol*. 2019 Dec;19(12):8063–70.
7. Wang X, Li X, Sun X, Li F, Liu Q, Wang Q, et al. Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries. *J Mater Chem*. 2011 Mar 1;21(11):3571–3.
8. Yuan YF, Xia XH, Wu JB, Yang JL, Chen YB, Guo SY. Hierarchically ordered porous nickel oxide array film with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2010 Jul 1;12(7):890–3.
9. Gonzalez Z, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Caballero A, Morales J. Nickel Oxide/Nickel Foam Composite as Supercapacitor Electrode via Electrophoretic Deposition. *KEM*. 2015 Jul;654:58–64.
10. Gonzalez Z, Ferrari B, Sanchez-Herencia AJ, Caballero A, Morales J. Use of Polyelectrolytes for the Fabrication of Porous NiO Films by Electrophoretic Deposition for Supercapacitor Electrodes. *Electrochim Acta*. 2016 Sep 1;211:110–8.
11. Gonzalez Z, Perez-Mas AM, Blanco C, Granda M, Santamaria R. Influence of the electrophoretic deposition parameters on the formation of suspended graphene-based films. *Mater Des*. 2018 Dec 15;160:58–64.
12. Gonzalez Z, Yus J, Caballero A, Morales J, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Electrochemical performance of pseudo-capacitor electrodes fabricated by Electrophoretic Deposition inducing Ni(OH)₂ nanoplatelets agglomeration by Layer-by-Layer. *Electrochimica Acta*. 2017 Sep 1;247:333–43.
13. Gonzalez zoilo, Ferrari B, Sanchez-Herencia. Relevance of the Semiconductor Microstructure in the Pseudocapacitance of the Electrodes Fabricated by EPD of Binder-Free β -Ni(OH)₂ Nanoplatelets - IOPscience. 2015.

14. Kazazi M. Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Curr Appl Phys.* 2017 Feb;17(2):240–8.
15. Yi H, Wang H, Jing Y, Peng T, Wang X. Asymmetric supercapacitors based on carbon nanotubes@NiO ultrathin nanosheets core-shell composites and MOF-derived porous carbon polyhedrons with super-long cycle life. *Journal of Power Sources.* 2015 Jul 1;285:281–90.
16. Kundu M, Liu L. Binder-free electrodes consisting of porous NiO nanofibers directly electrospun on nickel foam for high-rate supercapacitors. *Materials Letters.* 2015 Apr 1;144:114–8.
17. Zhang X, Shi W, Zhu J, Zhao W, Ma J, Mhaisalkar S, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. *Nano Res.* 2010 Sep;3(9):643–52.
18. Lou XW, Deng D, Lee JY, Feng J, Archer LA. Self-Supported Formation of Needlelike Co₃O₄ Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Materials.* 2008;20(2):258–62.
19. Lou XW, Deng D, Lee JY, Archer LA. Thermal formation of mesoporous single-crystal Co₃O₄ nano-needles and their lithium storage properties. *J Mater Chem.* 2008 Sep 9;18(37):4397–401.
20. Brisse AL, Stevens P, Toussaint G, Crosnier O, Brousse T. Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices. *Materials (Basel).* 2018 Jul 10;11(7).
21. Li Y, Wang X, Sun J. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chem Soc Rev.* 2012 Aug 20;41(18):5998–6009.
22. Dressick WJ, Soto CM, Fontana J, Baker CC, Myers JD, Frantz JA, et al. Preparation and Layer-by-Layer Solution Deposition of Cu(In,Ga)O₂ Nanoparticles with Conversion to Cu(In,Ga)S₂ Films. *PLoS ONE [Internet].* 2014 Jun 18 [cited 2022 Sep 18];9(6). Available from: <https://go.gale.com/ps/i.do?p=HRCA&sw=w&issn=19326203&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA418138741&sid=googleScholar&linkaccess=abs>
23. Su J, Guo Q, Yang S, Li H, Mao L, Gao Y, et al. Electrostatic deposition of polysaccharide onto soft protein colloidal particles: Enhanced rigidity and potential application as Pickering emulsifiers. *Food Hydrocolloids.* 2021;110.
24. Borges J, Rodrigues LC, Reis RL, Mano JF. Layer-by-Layer Assembly of Light-Responsive Polymeric Multilayer Systems. *Advanced Functional Materials.* 2014;24(36):5624–48.
25. Schmitt J, Gruenewald T, Decher G, Pershan PS, Kjaer K, Loesche M. Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study. *Macromolecules.* 1993 Dec 1;26(25):7058–63.

26. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*. 1997 Aug 29;277(5330):1232–7.
27. Yan J, Fan Z, Sun W, Ning G, Wei T, Zhang Q, et al. Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(12):2632–41.
28. Yuan C, Hou L, Feng Y, Xiong S, Zhang X. Sacrificial template synthesis of short mesoporous NiO nanotubes and their application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2013 Jan 15;88:507–12.

Chapitre I

Etat de l'art sur les dépôts de particules colloïdales et applications

Ce premier chapitre fait objet d'un état de l'art relatif aux domaines scientifiques abordés dans ce manuscrit. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la description des systèmes colloïdaux. Cette partie introduit l'origine de la charge de surface et du potentiel zêta de particules colloïdales, ainsi que la description de l'interface particule solution, et enfin les différents types d'interactions entre particules ou entre une particule et une surface.

Ensuite nous décrirons, les particules d'hydroxyde de nickel ainsi que les différentes techniques de synthèse. Puis, nous détaillerons les différentes méthodes de formation de films par dépôt électrophorétique et par assemblage en couche-par-couche. Nous nous intéresserons, par ailleurs, aux polyélectrolytes et leur paramètres caractéristiques.

Enfin, nous évoquerons les différents modes de stockage d'énergie ainsi que le positionnement des matériaux à base de NiO dans ce type d'application.

1. Les systèmes colloïdaux

La science des colloïdes est la base de nombreux domaines d'applications et intervient donc dans de nombreux procédés industriels. Les colloïdes se retrouvent ainsi dans les produits cosmétiques, les peintures, l'énergie, l'agriculture ou encore l'alimentation et la biologie.

Le terme de colloïde est apparu pour la première fois en 1861 avec Thomas Graham qui distingua les solutions colloïdales des solutions moléculaires par leur différence de vitesse de diffusion à travers une membrane poreuse [1]. Une suspension colloïdale est définie comme une phase dispersée, distribuée de façon homogène, finement divisée dans un milieu dispersant. Ces milieux peuvent être solide, liquide ou gazeux. La phase dispersée est alors caractérisée par au moins une de ses dimensions comprises entre le nanomètre et le micromètre.

La suspension colloïdale est appelée différemment selon la nature du milieu dispersant comme le représente le tableau I-1.

Tableau I-1: Les différents types des dispersions colloïdales [2].

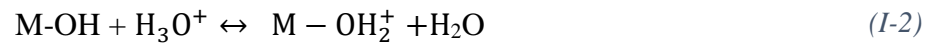
Phase colloïdale	Milieu dispersant	Nom	Exemple
Solide	Gaz	Aérosol	Fumé, poussière
Liquide	Gaz	Aérosol	Brouillard
Solide	Liquide	Suspension/ solution colloïdale	Peinture, encre
Liquide	Liquide	Emulsion	Lait, mayonnaise
Gaz	Liquide	Mousse	Mousse d'extincteur
Solide	Solide	Dispersion solide	Alliage, verre
Liquide	Solide	Emulsion solide	Bitume
Gaz	Solide	Mousse solide	Glace

1.1. La charge de surface

Les particules colloïdales peuvent porter des charges électriques à leur surface. La charge de surface σ_0 ($C \cdot cm^{-2}$) engendre un champ électrique entre la surface et la solution. Une grande majorité des particules acquièrent une charge de surface quand elles sont mises en contact avec un milieu aqueux. Cette charge est essentiellement due à l'ionisation de groupements chimiques situés à la surface des particules. Elle peut également résulter d'adsorption d'ions, de tensioactifs ioniques ou de polymères à la surface de la particule.

L'origine de la charge de surface peut être issue des défauts de la structure cristalline à l'interface ou des propriétés acido-basiques des groupement de surface tels que ($-COOH$, $-OSO_3H$ et NH_2). Dans le cas des oxydes métalliques, qui constituent une catégorie importante des colloïdes, ils possèdent une couche superficielle de fonctions hydroxyde amphotères pouvant ainsi se charger positivement ou négativement en fonction du pH [3]. Ces groupements

de surface (M-OH) réagissent différemment suivant le pH en fonction des équilibres d'ionisation suivants :



Le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle PCN, défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle les particules ont une charge électrique égale à 0. Si le pH de la solution est inférieur au point de charge nulle, la surface est acide et chargée positivement, en revanche, si le pH est supérieur au PCN, la surface est basique et chargée négativement. La charge de surface d'une particule colloïdale varie en fonction de la nature même de cette particule et des facteurs physico-chimiques du milieu environnant (pH et force ionique).

1.2. Description de l'interface solide/liquide

Pour compenser les charges de surface et respecter le principe d'électroneutralité, se développe, à l'interface solide-liquide, une double couche électrique composée d'un excès de contre-ions par rapport au reste de la solution.

Historiquement, le modèle de la double couche a été décrit pour la première fois en 1879 par Helmholtz [3–5] qui a simplement assimilé la double couche à un arrangement de charges en deux plans parallèles formant un condensateur diélectrique, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface du solide. L'excès de charge présent à la surface du solide est alors compensé par l'adsorption des ions de charges opposées présents dans la solution. L'évolution du potentiel d'interaction issu de la différence de charges entre la solution et le solide est considéré linéaire et est représenté par la courbe rouge (Figure I-1).

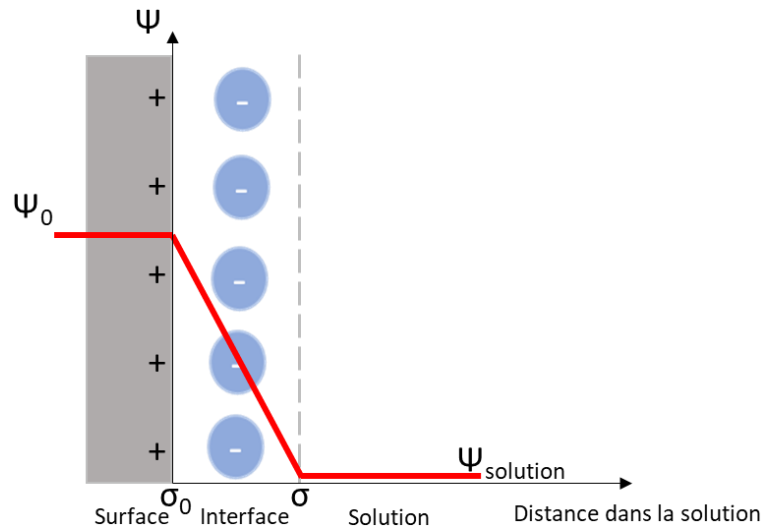


Figure I-1 : Schéma de l'interface solide-liquide selon le modèle de Helmholtz. Ψ_0 (V) représente le potentiel de surface du solide, σ_0 ($C.m^{-2}$) la charge de surface du solide et σ ($C.m^{-2}$) la charge à l'interface.

Ce modèle reste le plus simple mais présente des limites puisqu'il ne tient pas compte des effets de l'agitation thermique. En conséquence, cette théorie a été modifiée par le physicien français Louis Georges Gouy et le chimiste Britannique David Leonard Chapman qui ont développé la théorie de la double couche diffuse, liée aux effets à l'agitation thermique [6,7].

La Figure I-2 représente le modèle de la double couche selon Gouy-Chapman, où le potentiel de surface décroît de façon exponentielle à cause de la couche de contre-ions se trouvant à proximité de la surface.

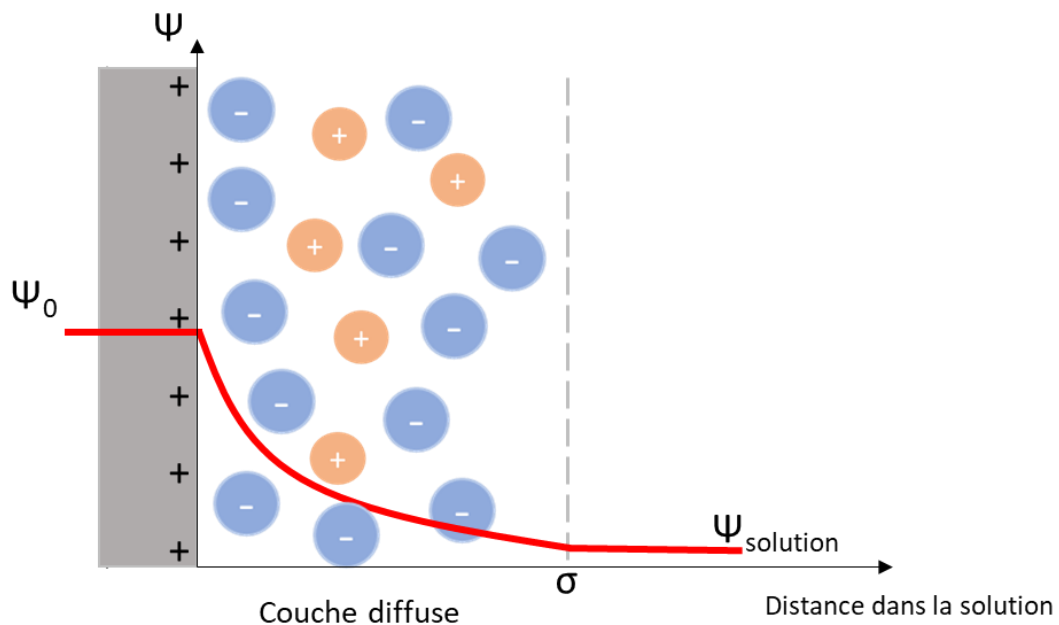


Figure I-2 : Modèle de la double couche selon Gouy-Chapman.

D'après ce modèle, la séparation des charges à l'interface solide-liquide consiste idéalement en deux régions. Du côté du solide, la charge totale est supposée uniformément répartie sur une surface plane de potentiel Ψ_0 immergée dans une solution électrolytique. Du côté de la solution, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles immergées dans un milieu continu de constante diélectrique ϵ_0 . N'étant pas fortement liés à la surface, ils forment une couche diffuse autour des particules dont la distribution ionique est déterminée par la compétition entre les forces électrostatiques et la diffusion. Cette distribution est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$n_i = n_{i0} e^{\frac{-z_i e \Psi_i}{kT}} \quad (I-3)$$

Avec n_i la concentration ionique des espèces i soumis à un potentiel Ψ_i , n_{i0} la concentration dans le cœur de la solution, z_i la valence de l'espèce, k la constante de Boltzmann et T la température.

Le défaut majeur de ce modèle est de considérer les ions comme des charges ponctuelles et le solvant comme un continuum diélectrique où la permittivité électrique est constante. A cette théorie, Otto Stern en 1924 apporte une considérable amélioration qui consiste à ne plus considérer les ions comme des points et prendre en compte leur taille finie [8]. L'interface est alors constituée d'une couche compacte (dite couche de Stern) comprenant les ions solvatés adsorbés à la surface et de la couche diffuse, comme représenté sur la Figure I-3.

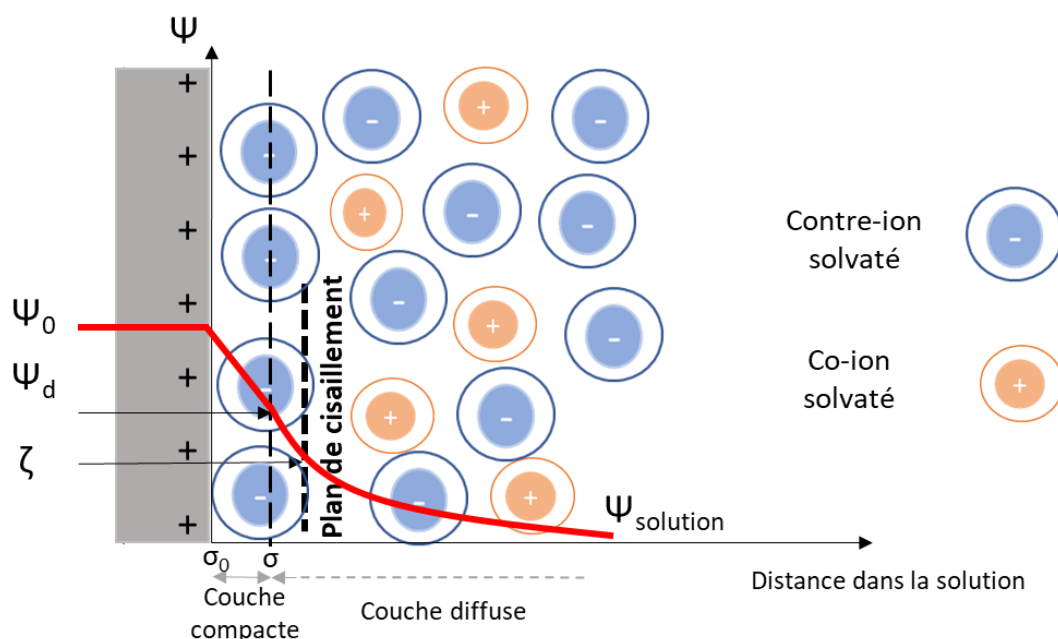


Figure I-3: Modèle de la double couche Selon Stern.

Le plan de cisaillement sépare l'interface en deux zones. Pour respecter le principe de l'électroneutralité, la somme des charge contenues à l'interface doit être égale à zéro. Cette situation donne naissance, lors du déplacement des colloïdes, à une différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution appelée le potentiel zêta ζ . Le plan de cisaillement est localisé à environ un diamètre d'ion d'hydratation de la surface [4]. Il est donné comme approximation du potentiel du début de la couche diffuse ($\Psi_d \approx \zeta$). La taille de la couche diffuse, dépend fortement de la nature des ions et de la force ionique de la solution. Pour rappel, la force ionique est définie en fonction des concentrations molaires des ions i (c_i) et de leur charge (z_i) selon l'équation de Debye-Hückel pour les milieux dilués :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (I-4)$$

L'épaisseur de la couche diffuse d'une particule colloïdale est assimilée à la longueur de Debye κ^{-1} . Cette longueur est donnée par la relation de Debye-Hückel [2] en fonction des espèces ioniques présentes en solution selon l'équation suivante :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T}{e^2 I}} \quad (I-5)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, ε la constante diélectrique de l'eau, k la constante de Boltzmann, T la température, e la charge élémentaire et I la force ionique.

Dans l'eau à 25 °C la longueur de Debye peut être exprimée comme suit :

$$\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{I}} \quad (I-6)$$

Par conséquent, plus la force ionique sera élevée plus la longueur de Debye sera faible. Par exemple pour des particules en suspension dans une solution aqueuse à base de NaCl à 0,1 mM, la longueur de Debye sera égale à 30 nm, tandis qu'elle chute à 3 nm si la concentration en NaCl est de 10 mM.

Cependant, Grahame en 1947 [9] établit un nouveau modèle plus complexe qui tient compte de l'adsorption spécifique d'espèces de l'électrolyte. Ce modèle est appelé modèle de la triple couche, où la couche compacte (couche de Stern) est divisée en deux parties : le plan interne de Helmholtz (IHP : inner Helmholtz plane) et le plan externe de Helmholtz (OHP : outer Helmholtz plane). Dans le premier plan (IHP) se trouvent les contre-ions spécifiquement

adsorbés ainsi que des molécules du solvant. Le plan OHP quant à lui, contient les co-ions solvatés [3]. Ce modèle est représenté sur la Figure I-4 :

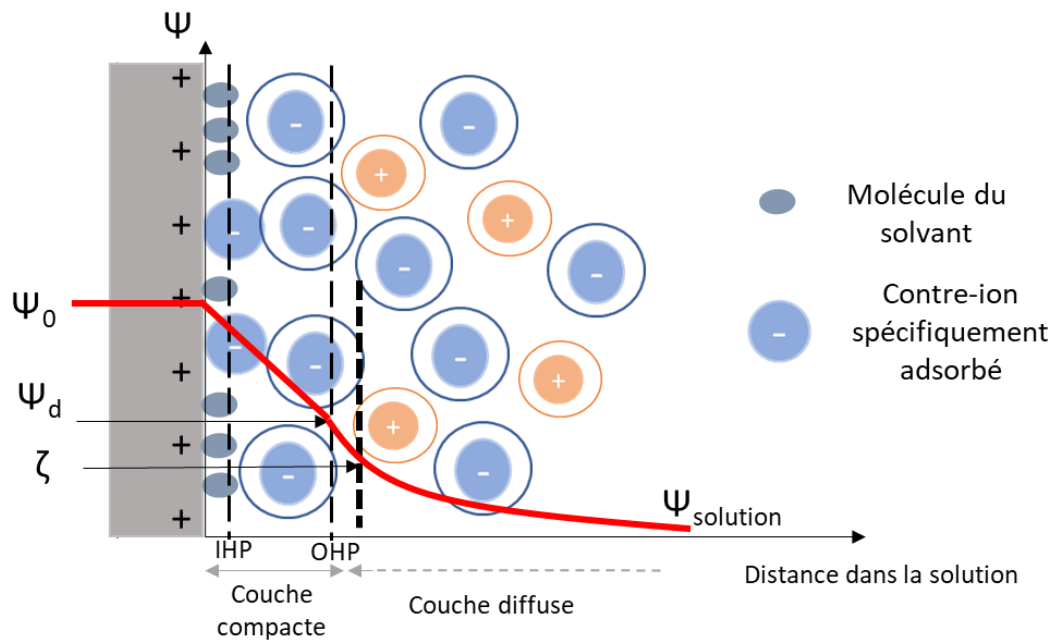


Figure I-4 : Modèle de la triple couche selon Grahame.

1.3. Potentiel zêta des particules

Les phénomènes électrocinétiques comme l'électrophorèse reflètent la charge de surface et sont représentés par le potentiel zêta ζ . Ce dernier est assimilé au potentiel du début de la couche diffuse ($\Psi_d \approx \zeta$). De manière générale, le potentiel zêta est considéré comme un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Si le potentiel zêta de particules chargées est élevé, les répulsions (de double couche) entre particules sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules, donc leur agrégation. Lorsque le potentiel zêta est faible les particules peuvent s'agréger et flocculer, la suspension est alors déstabilisée.

Expérimentalement, il est possible de mesurer la vitesse de déplacement des particules sous l'effet d'un champ électrique (appelée, la mobilité électrophorétique) dans la solution et d'en déduire le potentiel zêta.

La mobilité électrophorétique μ d'une particule colloïdale est alors définie comme le rapport entre la vitesse de migration électrophorétique ($V = d / t$) et le champ électrique appliqué ($E = U / L$) :

$$\mu = \frac{V}{E} = \frac{d.L}{U.t} \quad (I-7)$$

L'unité de la mobilité électrophorétique s'exprime donc en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Le potentiel zêta ζ peut être déterminé à partir de la mobilité électrophorétique à l'aide de la loi de Henry [4,10]:

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) \cdot f(\kappa a) \quad (I-8)$$

Avec ε la permittivité du milieu, η la viscosité du milieu et $f(\kappa a)$ est une fonction qui dépend de la constante de Debye κ et du rayon de la particule a .

La relation de Henry (I-8) peut donc varier selon la valeur de la fonction $f(\kappa a)$.

Si $\kappa a \ll 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1, le potentiel zêta est alors exprimé par la relation de Hückel [11]:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (I-9)$$

Cette relation considère que le diamètre de la particule est petit par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse.

Si $\kappa a \gg 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1,5, le potentiel zêta est alors exprimé par la relation de Smoluchowski [12]:

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (I-10)$$

Cette relation considère que le diamètre de la particule est grand par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse.

Le choix de la relation pour calculer le potentiel zêta dépendra donc de la taille des particules par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse et donc à la concentration en ions.

1.4. Interactions entre les particules colloïdales

La stabilité des particules colloïdales dépend de nombreux facteurs, qui sont liés soit à la charge de surface, soit au milieu dispersant. Nous considérons que la stabilité d'une suspension colloïdale est sa capacité à ne pas sédimenter dans le temps par agrégation des particules. Les chocs entre les particules dans un milieu liquide par agitation thermique et/ou mécanique

interviennent fréquemment et la stabilité de la suspension est déterminée par l'interaction entre les particules pendant ces interactions.

Les interactions entre les particules sont classiquement décrites d'un point de vue thermodynamique par la théorie de Derjaguin et Landau puis par Verwey et Overbeek, d'où son appellation de théorie DLVO [13–15], qui est la combinaison de deux principales forces : les forces d'attraction entre les particules, dites les interactions de van der Waals et les forces de répulsion, dites interactions électrostatiques de double couche.

1.4.1. Les interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des forces attractives d'origine polaire traduisant les interactions existantes entre les molécules de chaque colloïde. La force principale de van der Waals est la force de London qui provient de la fluctuation du nuage électronique qui entraîne l'apparition de dipôles instantanés.

L'énergie d'interactions de van der Waals (V_{vdw}) entre deux particules sphériques identiques de rayon a séparées par une distance h est donné suivant la théorie de Hamaker [16]:

$$V_{vdw} = -A_{121} \frac{a}{12h} \quad (I-11)$$

Avec A_{121} la constante de Hamaker appropriée pour un système de deux solides identiques séparés par un second milieu liquide. Cette constante traduit la différence de polarisabilité entre le matériau et le milieu.

La théorie de Hamaker a ensuite été développée par Lifshitz [17], qui prend en compte l'effet retard, c'est-à-dire le temps de propagation de l'onde électromagnétique entre les objets. Cet effet est introduit dans l'équation en ajoutant un paramètre qui est la longueur d'onde caractéristique de l'interaction λ .

Pour deux particules sphériques de rayon a distantes de h , l'énergie d'interaction de van der Waals est donnée par la relation suivante [18] :

$$V_{vdw} = -\frac{A_{121}a}{12h} \left[\frac{2,45}{10\pi} \left(\frac{\lambda}{h}\right) - \frac{2,17}{60\pi^2} \left(\frac{\lambda}{h}\right)^2 + \frac{0,59}{280\pi^3} \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 \right] \quad (I-12)$$

Pour deux corps d'un même matériau immergés dans un milieu, la constante de Hamaker effective A_{121} peut être reliée à A_{11} et A_{22} qui sont respectivement les constantes de Hamaker du milieu 1 et du milieu 2 par l'expression :

$$A_{121} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (I-13)$$

La constante A_{121} de Hamaker est de l'ordre de 10^{-21} à 10^{-19} J à 25 °C et dépend essentiellement de la force ionique [19].

1.4.2. Les interactions de double couche

Les interactions électrostatiques de la double couche sont des forces de répulsion qui résultent de l'interaction de la double couche électrique qui se trouvent autour de chaque particule colloïdale en interaction. L'expression de l'énergie résultante de ces interactions V_{EDL} dépend de la taille relative des particules, de leur charge ainsi que de la longueur de Debye κ^{-1} . Dans le cas de deux particules sphériques de même rayon a séparées d'une distance h et ayant un potentiel zêta identique (< 25 mV en valeur absolue), l'énergie des forces répulsives est donnée par l'équation I-14 [20]:

$$V_{EDL} = \frac{a\varepsilon}{4} \left\{ 2\zeta^2 \ln \frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} + 2\zeta^2 \ln[1 - e^{-2\kappa h}] \right\} \quad (I-14)$$

Les interactions de la double couche dépendent majoritairement du rayon et du potentiel zêta de la particule, de la permittivité et de la force ionique de la solution et de la distance de séparation entre les particules.

1.5. Interactions particules-substrat

La théorie DLVO décrit les interactions particule-particule mais aussi les interactions particule-substrat. Lorsqu'une particule arrive à proximité de la surface du substrat, les interactions de van der Waals et de la double couche entre alors en jeu.

1.5.1. Les interactions de van der Waals

Lorsqu'une particule sphérique de rayon a se trouve à une distance h de la surface du substrat, une énergie attractive de van der Waals se développe, selon la relation établie par Czarnecki [21,22] :

$$V_{vdw} = A_{123} \left[\frac{2,45\lambda}{60\pi} \left(\frac{h-a}{h^2} - \frac{h-3a}{(h+2a)^2} \right) - \frac{2,17\lambda^2}{720\pi^2} \left(\frac{h-2a}{h^3} - \frac{h+4a}{(h+2a)^3} \right) + \frac{0,59\lambda^3}{5040\pi^3} \left(\frac{h-3a}{h^4} - \frac{h+5a}{(h+2a)^4} \right) \right] \quad (I-15)$$

Cette relation est valable pour des distances h supérieures à $\lambda/4\pi$.

Avec A_{123} la constante de Hamaker qui relie les constantes A_{121} de la particule dans le milieu 2 et A_{323} du substrat dans le milieu 2 :

$$A_{123} = (A_{121} \cdot A_{323})^{1/2} \quad (I-16)$$

1.5.2. Les interactions de double couche

Pour les interactions électrostatiques de double couche entre une particule sphérique et un substrat, Ruckenstein *et al.* [23] ont proposé une expression qui est valable pour des électrolytes 1:1 (type NaCl) quand $\kappa h > 2$ et $\kappa a \gg 1$:

$$V_{EDL} = 16\epsilon \left(\frac{kT}{e}\right)^2 a \tanh\left(\frac{ze\zeta_1}{4kT}\right) \tanh\left(\frac{ze\zeta_2}{4kT}\right) e^{-\kappa h} \quad (I-17)$$

1.6. Energie totale - théorie DLVO

L'énergie d'interaction particule-particule ou particule-substrat, tenant compte des interactions de van der Waals et des interactions électrostatiques liées à la double couche est décrite par la théorie de DLVO comme la somme d'une énergie attractive V_{vdW} (considérée négative) et d'une énergie répulsive V_{EDL} (considérée positive) :

$$V_{Tot} = V_{vdW} + V_{EDL} \quad (I-18)$$

La figure I-5 représente les énergies d'interaction attractive de van der Waals, répulsive de double couche (courbes en pointillés) ainsi que la combinaison des deux (courbe en trait plein) en fonction de la distance entre deux surfaces (particule-particule ou particule-substrat) notée D . Sur l'encart supérieur, au minimum primaire (W_p), les interactions attractives sont très fortes par rapport aux interactions répulsives, les particules ont tendance à s'agréger en solution de manière irréversible. L'énergie totale d'interaction devient positive lorsque la distance augmente, les interactions répulsives sont alors prédominantes. On parle alors de barrière d'énergie ou barrière de potentiel. Selon sa valeur elle peut empêcher l'agrégation des particules. A plus grande distance l'énergie totale peut devenir à nouveau attractive, on observe un minimum secondaire (W_s), les interactions attractives sont légèrement plus importantes que celles de la double-couche. Dans ce cas les particules s'agrègent de façon réversible dans la suspension.

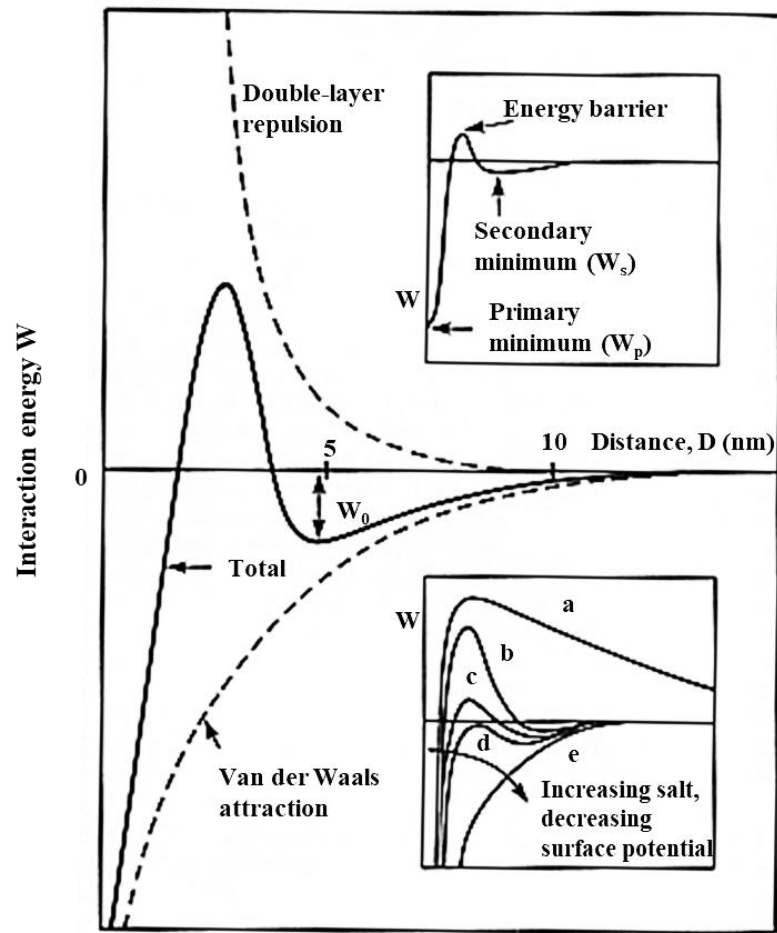


Figure I-5 : Profil de l'énergie d'interaction DLVO en fonction de la distance selon Israelachvili [22].

Enfin, sur l'encart inférieur, plus la force ionique augmente (courbes a à e), plus la barrière de potentiel va diminuer. Les forces de van der Waals deviennent prédominantes et l'énergie totale d'interaction est alors attractive quelle que soit la distance de séparation. Le contrôle de la force ionique permet donc de moduler la hauteur de la barrière de potentiel.

1.7. Les forces de solvation

D'autres interactions peuvent s'ajouter aux interactions décrites par la théorie DLVO, comme les forces de solvation. Lors de la dispersion des particules dans un solvant, les molécules de ce dernier s'organisent sur la surface de la particule ce qui va jouer un rôle dans les interactions particule-particule ou particule-substrat. Dans les milieux aqueux on parle de forces d'hydratation. Ces forces peuvent être attractives ou répulsives selon les propriétés physico-chimiques des surfaces des particules et du substrat.

Les forces répulsives d'hydratation interviennent lorsque les molécules d'eau se lient fortement à la surface, comme dans le cas des oxydes ayant des surfaces polaires. La force résultante

(F_{hydra}), établie expérimentalement décroît de façon exponentielle avec la distance séparant les surfaces (h) selon la relation suivante [22] :

$$F_{\text{hydra}} = aA_{\text{hydra}}e^{-\frac{h}{\lambda_0}} \quad (I-19)$$

Avec le terme A_{hydra} qui dépend du degré d'hydratation de la surface et a le rayon de la particule.

Les forces attractives d'hydratation sont des forces d'interaction hydrophobe. Lorsque deux surfaces s'approchent (particule-particule ou particule-substrat), les molécules d'eau au voisinage de leur surface sont expulsées dans la solution, provoquant alors l'attraction entre les deux surfaces. La force résultante F_{hydro} s'exprime en fonction d'un terme A_{hydro} qui dépend de l'énergie interfaciale des surfaces avec l'eau [24]:

$$F_{\text{hydro}} = aA_{\text{hydro}}e^{-\frac{h}{\lambda_0}} \quad (I-20)$$

2. Les particules d'hydroxyde de nickel

2.1. Phases cristallines

Les particules d'hydroxyde de nickel ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières années en tant que matériau impliqué dans une diversité d'applications pratiques incluant les accumulateurs alcalins [25,26], les supercondensateurs [27–32], la photocatalyse [33,34], les dispositifs électrochromiques [35–37] ainsi que les capteurs électrochimiques [38–41].

Bode *et al.* [42] ont été les premiers à identifier les deux pseudo-polymorphes connus de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, désignés comme α - et β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La phase β est isostructurale comme la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [43,44]. Les ions OH^- forment un empilement hexagonal ABAB de groupe d'espace $P3m1$ et les ions Ni^{2+} occupent les sites octaédriques. Cette phase présente ainsi un caractère lamellaire, décrit par l'empilement de feuillets de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ le long de l'axe c (Figure I-6). Chaque feuillet est constitué d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes. La distance interfeuillet correspond au paramètre de maille $c=4.605 \text{ \AA}$ et la distance Ni-Ni au sein d'un feuillet est donnée par $a=3.126 \text{ \AA}$ [45].

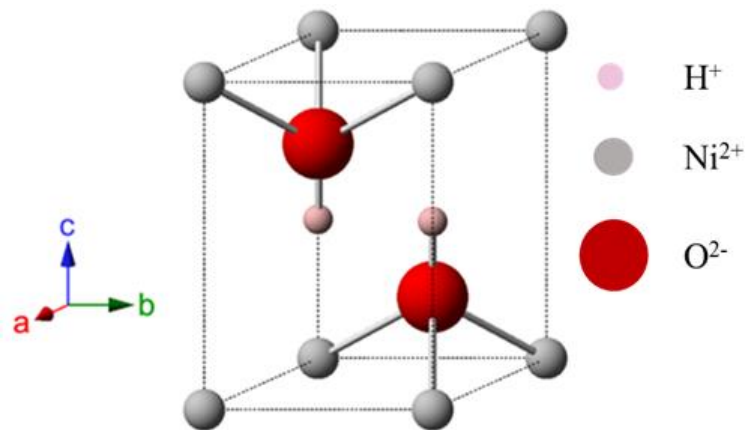


Figure I-6 : Structure cristallographique de β -Ni(OH)₂. [46]

L'hydroxyde de nickel de phase β se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales d'une centaine de nanomètres de diamètre et de 10 à 30 nanomètres d'épaisseur selon les conditions de synthèse.

Le polymorphe α -Ni(OH)₂ de l'hydroxyde de nickel est constitué de feuillettes parallèles de β -Ni(OH)₂ intercalés par des molécules d'eau (Figure I-7) [47–49]. Cette phase représente une faible cristallinité et se transforme rapidement en phase- β dans des solutions alcalines [50,51]. La stabilité de cette phase peut être conditionnée par l'ajout des additifs comme le glucose ou le lactose [52].

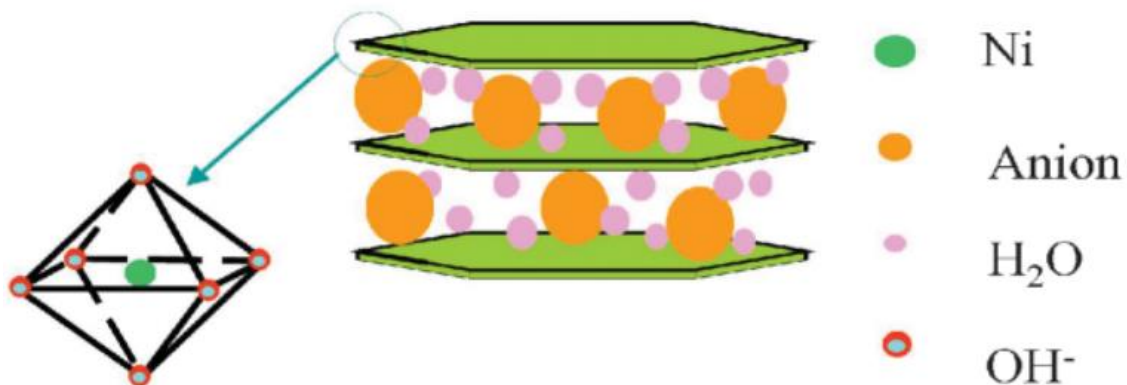


Figure I-7 : Structure cristallographique de α -Ni(OH)₂. [49]

L'hydroxyde de nickel possède une très faible conductivité électronique, il est considéré comme semi-conducteur de type p due en partie à la longue distance Ni-Ni = 3,126 Å [45].

L'oxyde de nickel, peut être obtenu par déshydratation de Ni(OH)₂ à une température supérieure à 280 °C [53]. Les principaux pics de la phase NiO correspondent aux réflexions (111), (200), (220), (311) et (222) avec une structure cubique à faces centrées (structure de type NaCl), avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et un paramètre de réseau de maille $a = 0,420$ nm.

2.2. Synthèse des particules de Ni(OH)₂

L'hydroxyde de nickel peut être synthétisé par voie chimique comme par voie électrochimique. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont, la synthèse par électrodéposition sur un substrat conducteur [54,55], la synthèse par voie sol-gel [35,56], par synthèse hydrothermale [57–59], ou par précipitation chimique à partir d'un sel de nickel dans une solution basique [48,60,61].

2.2.1. Synthèse par précipitation chimique

La synthèse d'hydroxyde de nickel par précipitation chimique peut être réalisée avec l'utilisation d'une base forte comme l'hydroxyde de sodium et de potassium NaOH et KOH tout comme avec une base faible comme l'ammoniaque NH₃.

Meyer *et al.* [62] ont rapporté la synthèse d'hydroxyde de nickel de différentes tailles et morphologies en fonction de l'agent de précipitation (KOH), et du rapport molaire base/ion Ni²⁺. Leurs résultats montrent dans les mêmes conditions de synthèse, que la taille des nanoparticules diminue avec la force de la base. Des nanoparticules de 25 nm de diamètre sont obtenues avec le TMAOH et KOH au lieu de 75 nm avec l'ammoniaque. D'autre part, une meilleure cristallinité, traduite par des pics plus fins et un signal moins bruité est obtenue pour les nanoparticules synthétisées avec les bases les plus faibles (Figure I-8).

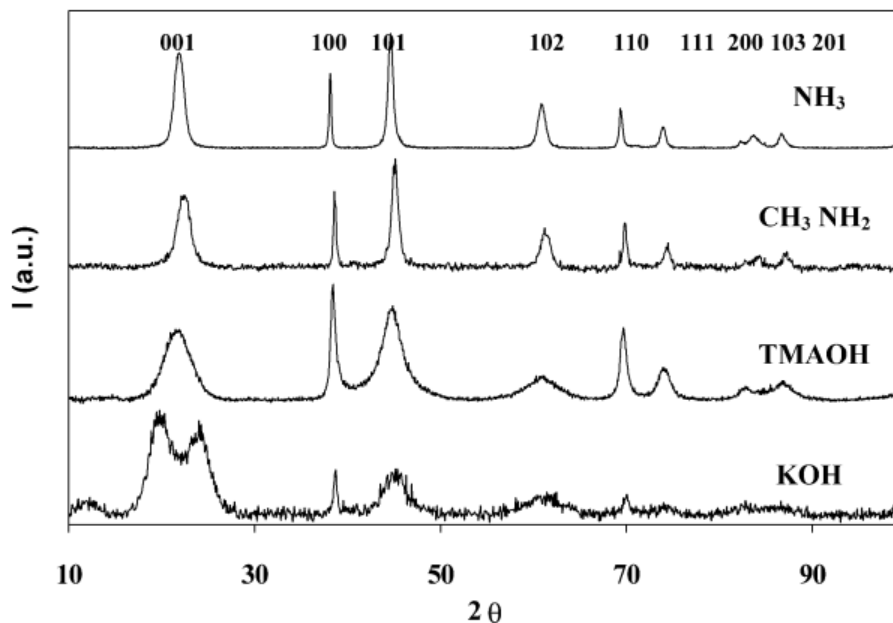


Figure I-8 : Diffractogramme de DRX de particules de Ni(OH)₂ synthétisées dans différents milieux basiques [62].

Les ultrasons ont été utilisés avec succès pour la synthèse de nanoparticules d'hydroxyde de nickel [61,63]. Il a été prouvé que les ultrasons ont un effet sur la nucléation, entraînant la formation de particules plus fines et plus uniformes. Ces effets proviennent principalement des phénomènes de cavitation acoustique [64–66].

Les travaux de Cabanas *et al.* [48,61,67] montrent que les ultrasons permettaient la synthèse de particules de taille comprise entre 170 nm et 1 µm contrairement aux agrégats de 6 à 8 µm obtenus en l'absence d'ultrasons. De plus, les analyses en DRX confirment une meilleure cristallinité des particules avec l'utilisation des ultrasons. Notons que des résultats comparables ont été obtenus en chauffant le milieu réactionnel à savoir la solution aqueuse d'ammoniaque contenant les ions nickel sous forte agitation à 60 °C pendant 2 heures.

2.2.2. Autres méthodes de synthèse

D'autres méthodes de synthèses de particules de Ni(OH)₂ ont été récapitulées par D.S Hall *et al.* [46] en Figure I-9.

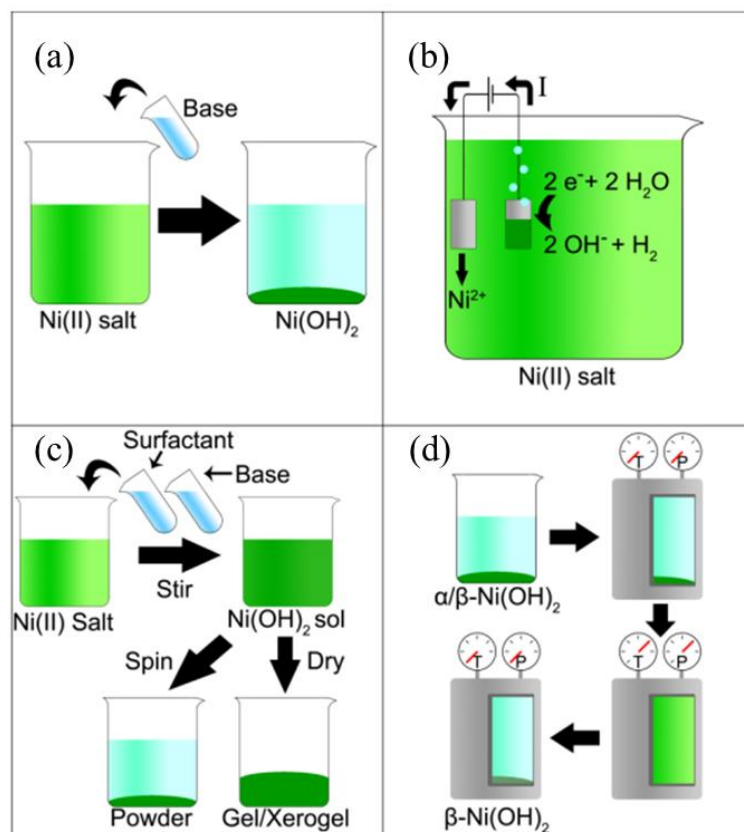


Figure I-9 : Méthodes de synthèse de Ni(OH)₂. (a) par précipitation chimique, (b) par électrodeposition, (c) par sol gel et (d) par synthèse hydrothermale.[46]

L'électrodéposition de Ni(OH)_2 sur un substrat conducteur (feuille de nickel par exemple) est réalisée à partir d'une solution aqueuse d'un sel de nickel. La réduction de l'eau à la cathode produit des anions hydroxyde à la surface de la cathode. Ces hydroxydes permettent une élévation du pH ce qui provoque la précipitation de l'hydroxyde de nickel sur l'électrode (Figure I-9b) [54,55].

La méthode sol-gel est souvent utilisée pour la synthèse de gel/aérogel à partir de particules de α ou β - Ni(OH)_2 . Une solution contenant un sel de nickel (II) et un tensioactif (par exemple le dodécylsulfate de sodium) est alcalinisée sous agitation pour former un sol de Ni(OH)_2 . Le gel/aérogel peut être collecté par évaporation du solvant à température ambiante (Figure I-9c) [35,56].

La synthèse hydrothermale produit le plus souvent du β - Ni(OH)_2 hautement cristallisé. Le précurseur de α ou β - Ni(OH)_2 (résultant de l'ajout d'une base à une solution aqueuse des ions Ni^{2+}) est mis en solution dans un récipient sous pression à des températures de ≈ 200 °C pendant 5 heures. La température est ensuite diminuée conduisant à une précipitation de β - Ni(OH)_2 (Figure I-9d) [57–59]. Les conditions hydrothermales améliorent le rendement de la réaction à environ 90 % et résultent des plaquettes monocristallines de β - Ni(OH)_2 , dont la taille peut être ajustée selon la durée du traitement [68].

3. Dépôt de particules colloïdales

3.1. Le dépôt électrophorétique

Le dépôt électrophorétique (EPD ; Electrophoretic deposition en anglais) est un processus de formation de dépôt de particules à partir de solutions colloïdales stables de particules chargées par le biais d'un champ électrique. Cette technique est la combinaison de deux processus, l'électrophorèse qui transporte les particules vers le substrat (électrode de signe opposé) sous l'action d'un champ électrique appliqué, et la formation de dépôt de particules (Figure I-10). La technique de dépôt électrophorétique permet l'élaboration de revêtements de différentes natures : céramique [69,70], métallique [71] ou polymère [72], à partir de particules colloïdales chargées et dispersées dans un milieu liquide (organique, aqueux ou mixte).

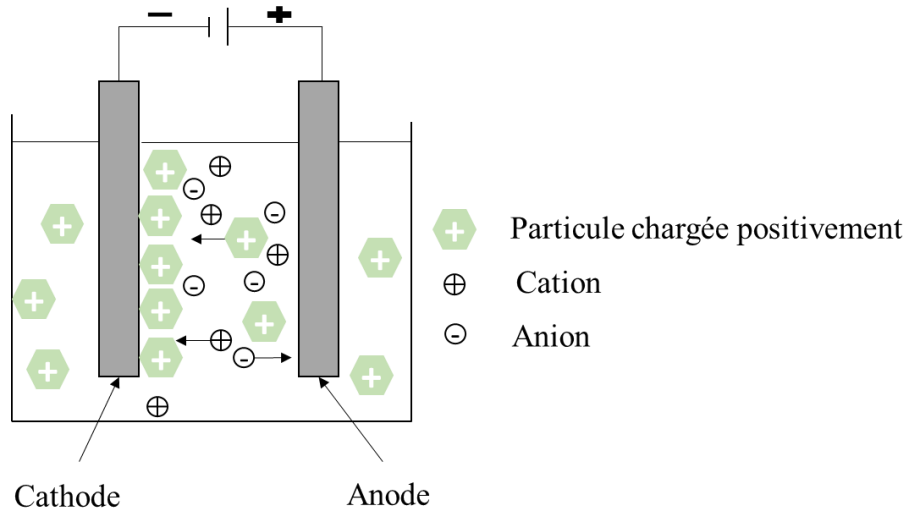


Figure I-10 : Schéma représentant le processus du dépôt électrophorétique cathodique.

Cette technique de dépôt a été découverte au début du 19^{ème} siècle par le scientifique russe Ferdinand Friedrich Reuss, qui avait remarqué la migration de particules d'argile en suspension sous l'application d'un champ électrique. Cependant, la première application de cette technique date de 1927 et a été réalisée par Harsanyi qui réalisa un revêtement d'une cathode de platine par du tungstène et de la thorine (ThO_2) [73]. Plus tard, en 1940, une étude plus détaillée du phénomène de dépôt électrophorétique a été réalisée par Hamaker et Verwey [74,75] qui ont corrélé la quantité de particules m (g) déposées par EPD à la fois aux propriétés de la suspension telles que la concentration en particules C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et la mobilité électrophorétique μ_e ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) et aux conditions physiques tels que le champ électrique E ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$), la surface du substrat A (cm^2) ainsi que le temps de dépôt t (s) selon l'équation I-21 :

$$m = \int_{t_1}^{t_2} \mu_e \cdot E \cdot A \cdot C \cdot dt \quad (\text{I-21})$$

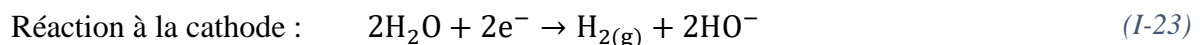
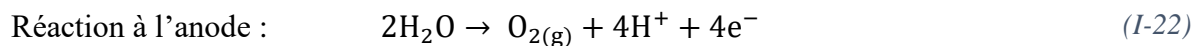
Au cours des vingt dernières années, l'intérêt pour le dépôt électrophorétique a largement augmenté dans de nombreux domaines tels que l'automobile, pour l'application de peinture anticorrosive [76,77], dans le domaine du stockage d'énergie pour la fabrication des électrodes de batteries et des supercondensateurs [78–81] ou encore dans le domaine médical pour les revêtements de prothèses [82,83].

En plus des paramètres présents dans la relation de Hamaker et Verwey, le dépôt électrophorétique est influencé également par la stabilité des particules, qui dépend de la densité, de la taille et du potentiel zêta des particules, et des propriétés du solvant, principalement sa conductivité électrique mais aussi sa viscosité.

3.1.1. Le milieu dispersant

Lors du dépôt électrophorétique, les particules peuvent être dispersées dans un milieu aqueux ou organique. Toutefois, les solvants organiques sont le plus souvent utilisés de par leurs caractéristiques intéressantes (stabilité chimique, densité élevée et faible conductivité) qui permettent d'appliquer des potentiels électriques élevés lors du dépôt électrophorétique jusqu'à 300 V.cm^{-1} [84]. En effet, dans la majorité des cas, plus le champ électrique appliqué est élevé plus la quantité du dépôt est importante.

Néanmoins, malgré les avantages que présentent les solvants organiques, leur usage doit être limité à cause de leur toxicité, leur inflammabilité et leur coût élevé [85]. L'utilisation de suspensions aqueuses est par conséquent une bonne alternative pour pallier les problèmes liés à l'utilisation de solvants organiques. En revanche, l'utilisation des suspensions de particules en milieux aqueux présente un inconvénient majeur dû aux réactions d'électrolyse de l'eau aux électrodes conduisant à la décomposition de l'eau ce qui crée un dégagement gazeux de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode selon les réactions suivantes :



Plusieurs approches ont été rapportées dans la littérature afin d'éviter l'électrolyse de l'eau. La plus simple est d'imposer des potentiels faibles, inférieurs à celui de l'oxydoréduction de l'eau c'est-à-dire inférieure à $1,23 \text{ V/ENH}$ (ENH : électrode normale à hydrogène) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La nature du solvant a été par ailleurs étudiée par plusieurs chercheurs, en utilisant des milieux dispersants mixtes par ajout d'un co-solvant, en utilisant des potentiels pulsés ou encore l'ajout de certains additifs chimiques. Plus spécifiquement, les alcools sont le plus souvent utilisés comme co-solvant afin d'éviter l'électrolyse de l'eau [86–89]. Besra *et al.* [90,91] ont étudié l'utilisation d'un potentiel pulsé lors du dépôt électrophorétique des particules d'alumine en suspension aqueuse. L'application d'un potentiel pulsé a permis l'obtention d'un dépôt homogène et sans défaut causé par les bulles de H_2 dégagées lors de l'application d'un potentiel continu. L'addition de composés chimiques tels que des composés nitrés (nitrométhane et nitroéthane) connus pour être facilement réduits par hydrogénation, ou encore les composés furannes de formule brute $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ont été étudiés par M. Winckle [92]. Ces composés chimiques

qualifiés de piègeurs d'hydrogène sont susceptibles de consommer le dihydrogène libéré au cours de la réduction d'eau et de limiter ainsi le dégagement de dihydrogène à la cathode.

3.1.2. La conductivité de la suspension

La conductivité de la suspension fait partie des éléments importants à maîtriser pour réussir un dépôt électrophorétique en milieu aqueux. Ferrari et Moreno ont été les premiers à étudier l'influence de la conductivité sur le dépôt électrophorétique en milieu aqueux [69,93]. Ils ont montré que le dépôt de particules de Al_2O_3 en suspension aqueuse n'est obtenu que lorsque la conductivité des suspensions de Al_2O_3 se situe dans une gamme spécifique de 150-170 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. En dehors de cette gamme de conductivité le dépôt est irréalisable.

En effet, quand la conductivité est faible, la suspension est trop résistive limitant la formation de dépôt. Dans le cas contraire si la suspension est trop conductrice le mouvement des particules est très faible puisque le courant est principalement porté par les ions présents dans le milieu. Ainsi, pour un dépôt EPD en milieu aqueux réussi, une faible concentration ionique doit être maintenue permettant aux particules en suspension d'être les principaux conducteurs de courant.

3.1.3. La charge de surface des particules

Le potentiel zêta qui traduit la charge effective des particules est un facteur essentiel pour les dépôts électrophorétiques. Il détermine la direction et la vitesse de migration des particules sous l'influence du champ électrique durant le dépôt par EPD. La charge des particules en suspension joue aussi un rôle important sur la stabilité de la suspension, permettant de garder des interactions répulsives entre les particules, comme expliqué dans la partie 1.6.

La charge des particules peut être contrôlée en variant le pH de la suspension ou par adsorption de polyélectrolytes [94]. De manière générale, dans une suspension de particules colloïdales, il existe deux zones de stabilité loin du point de charge nulle (PCN). Prenons le cas des particules d'hydroxyde de nickel pour lesquelles le point de charge nulle se trouve à $\text{pH} \approx 9$ (Figure I-11a). Au-dessous de ce pH les particules sont chargées positivement. Pour des pH basiques (au-dessus du PCN) les particules sont chargées négativement de -20 mV. Cette valeur semble trop faible pour permettre la migration des particules lors du dépôt EPD. L'adsorption de la PEI (polyéthylèneimine) à la surface des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a permis l'inversion de charge de surface des particules mais aussi l'augmentation du potentiel zêta de ces dernières à +40 mV (Figure I-11b) [95].

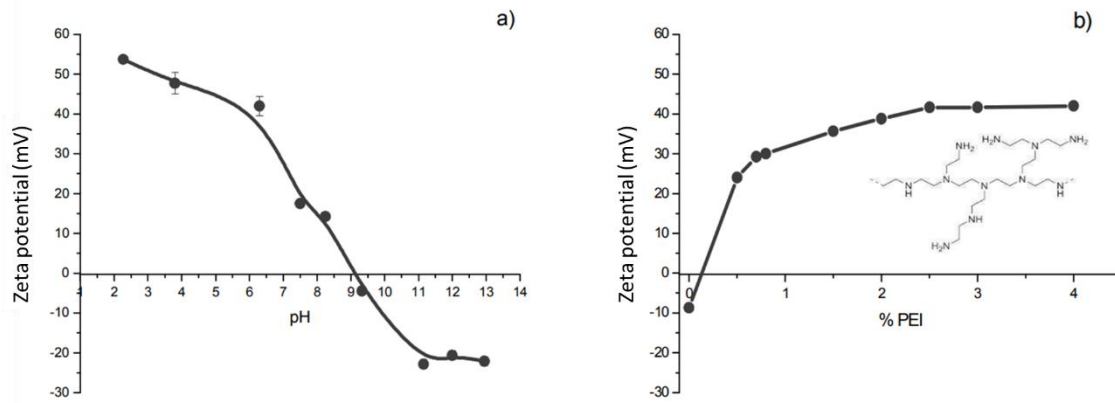


Figure I-11 : Evolution du potentiel zêta des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (a) en fonction du pH, (b) en fonction de la quantité de PEI adsorbée [95].

3.1.4. La taille des particules

De manière générale il n'existe pas une règle pour une taille spécifique des particules à déposer par dépôt électrophorétique. La taille des particules peut aller de quelques nanomètres à la dizaine de micromètres. Elle reste liée au type d'application désirée et à la densité des particules. Pourtant, il est nécessaire de contrôler la taille des particules car les grosses particules ont plus tendance à sédimenter au cours du dépôt ce qui peut causer une non-uniformité du dépôt de particules sur le substrat voire aucun dépôt.

Par ailleurs, Sato *et al.* [96] ont montré que la taille des particules peut causer des fissurations du dépôt. Les auteurs ont travaillé sur l'effet de la taille des particules de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ sur la fissuration du dépôt après un frittage à 950 °C. Leurs résultats montrent que le dépôt réalisé avec une suspension de particules de taille de 60 nm (en diamètre) est beaucoup moins fissuré que celui réalisé avec une suspension de particules de taille de 3 μm (en diamètre).

D'autre part, Morteza *et al.* [97], ont étudié l'effet de la taille des particules de TiO_2 sur la fissuration du dépôt électrophorétique après séchage à température ambiante au cours du temps. Il a été montré que les particules micrométriques ($\approx 0,15 - 0,3 \mu\text{m}$) causent moins de fissuration du dépôt que les particules nanométriques ($\approx 0,05 - 0,1 \mu\text{m}$) (Figure I-12).

Les auteurs, relient cette fissuration à la différence de compacité des particules. Ils expliquent que les particules micrométriques ont une compacité plus élevée à celle des particules nanométriques. Les particules micrométriques vont donc perdre moins d'eau durant le séchage à température ambiante, ce qui entraîne moins de fissuration du dépôt.

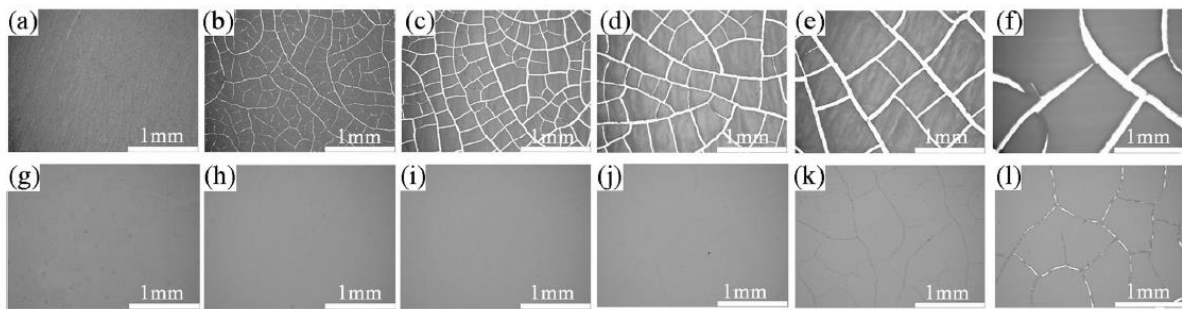


Figure I-12: Image MEB du dépôt électrophorétique de TiO_2 (a-f) nanométrique, (g-l) micrométrique à 60 V durant 15 s (a,g), 30 s (b,h), 60 s (c,i), 120 s (d,j), 240 s (e,k) et 360 s (f,l) après séchage à température ambiante pendant 24 heures [97].

Ainsi, le choix de la taille des particules à utiliser pour élaborer des films par dépôt électrophorétique, est à définir selon l'objectif lié au dépôt et au type d'applications souhaitées.

3.1.5. La concentration en particules

La concentration en particules de la suspension joue un rôle important dans le dépôt EPD, en restant dans des gammes de concentration respectant la stabilité de la suspension, le dépôt est plus conséquent avec l'augmentation de la concentration en particules. Cependant, l'effet de la concentration en particules de TiO_2 dans une suspension à base d'acétone sur le dépôt par EPD a été étudié par Riahifar *et al.* [98]. Les auteurs ont montré que plus la concentration en particules est importante et plus les dépôts résultants présentent des fissurations. En effet, pour les mêmes conditions de dépôt (temps et champs électrique) un dépôt obtenu à partir d'une suspension concentrée à 1 g.L^{-1} en nanoparticules de TiO_2 présente une fissuration plus importante que celui obtenu à partir d'une concentration à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$. Ce phénomène est lié au fait qu'une suspension très concentrée en particules apporterait un nombre de particules trop important à la surface du substrat qui modifiera fortement l'organisation de dépôt.

Par ailleurs, Castro *et al.* [99] ont étudié l'influence de la concentration de particules nanométriques de silice (20 nm en diamètre) dispersées dans l'éthanol (20 à 70 % en fraction massique) sur la cinétique du dépôt. Les auteurs ont montré que la cinétique du dépôt est fortement influencée par la dilution de la suspension (Figure I-13). Sous les mêmes conditions de dépôt, une épaisseur de $12 \mu\text{m}$ est obtenu en 5 minutes avec une suspension de 267 g.L^{-1} en particules, alors qu'il faut 60 minutes pour déposer la même épaisseur avec une concentration de 150 g.L^{-1} .

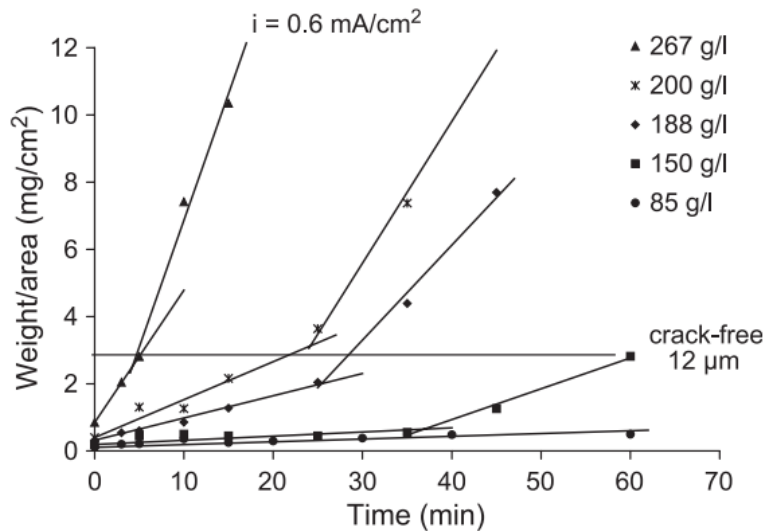


Figure I-13 : Cinétique des dépôts EPD de particules de silice à différentes concentrations en fonction du temps [99].

Les auteurs ont aussi défini une masse critique à partir de laquelle des fissurations sont observées sur le dépôt. Le temps de dépôt pour atteindre cette masse critique est inversement proportionnel à la concentration en particules. Il se situe à 5 minutes pour le dépôt avec la concentration la plus élevée soit 267 g.L^{-1} , alors qu'il se situe à 20, 27, et 60 minutes pour les concentrations respectives de 200, 188 et 150 g.L^{-1} (Figure I-13).

3.1.6. Le champ électrique

Le champ électrique appliqué lors du processus de dépôt électrophorétique est un paramètre important permettant le déplacement des particules chargées vers l'électrode de charge opposée. Le champ électrique appliqué dépend de la nature du milieu dispersant, ainsi des champs électriques importants sont appliqués dans les milieux organiques alors qu'ils sont limités en milieux aqueux.

De manière générale, la quantité de dépôt augmente avec l'augmentation du champ électrique appliqué entre les électrodes. Cependant, il a été montré [70] que des forts champs électriques peuvent provoquer une détérioration de la qualité des films à partir d'une suspension de ZrO_2 dans de l'acide acétique. En effet, un fort champ électrique introduit des turbulences dans la suspension, ce qui peut créer des défauts lors du dépôt. Le dépôt est plus uniforme pour un champ électrique de 25 à 100 V.cm^{-1} . Au-delà de 100 V.cm^{-1} , la qualité du dépôt se détériore.

3.1.7. Le temps de dépôt

Selon Hamaker, la variation de l'épaisseur du dépôt varie linéairement en fonction du temps. Ceci n'est valable que lorsque la différence de courant entre les électrodes est maintenue constante. Cependant, la densité de courant durant le dépôt EPD diminue avec le temps de dépôt en raison de la formation d'une couche isolante de particules à la surface de l'électrode [100]. Cela empêche d'autres particules chargées de se déposer, ce qui entraîne une épaisseur de dépôt constante à partir d'un certain temps (Figure I-14). Ce phénomène a été prouvé par Charlot *et al.*[101] et Wang *et al.*[102] qui ont montré que l'épaisseur du dépôt de nanoparticules de SiO₂ et de ZnO est linéaire suivi de la formation d'un plateau pour un temps de dépôt plus long que soit le champ électrique appliqué.

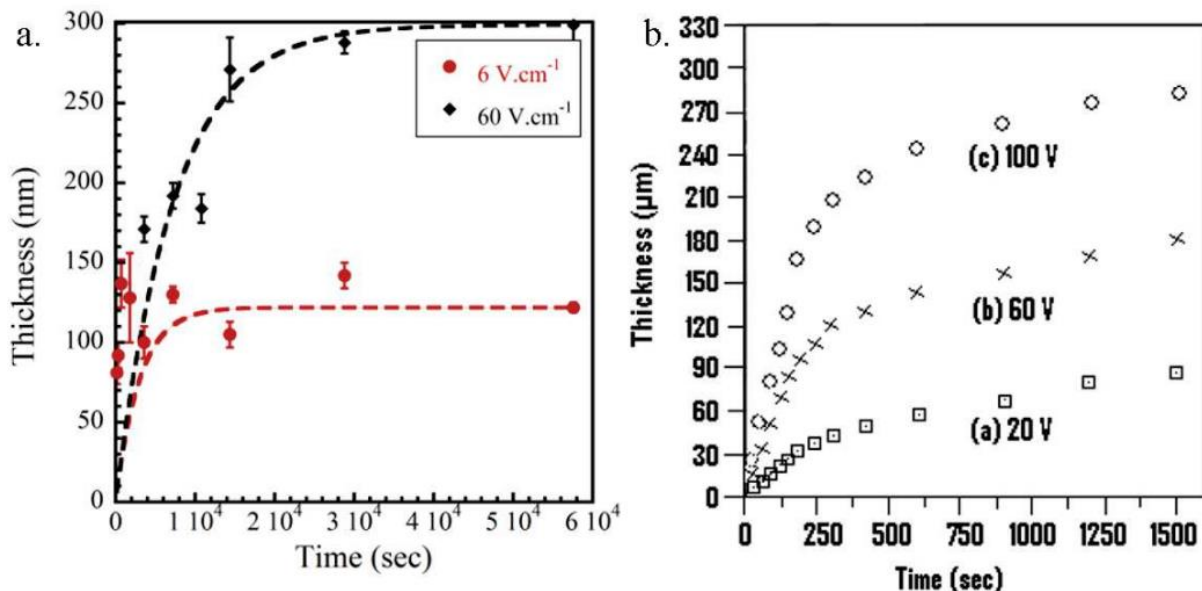


Figure I-14 : Evolution de l'épaisseur des dépôts en fonction du temps à différent champ électrique (a) pour les particules de SiO₂ [101], (b) pour les particules de ZnO[102].

3.2. L'assemblage de films multicouches

L'assemblage en couche-par-couche (appelé LbL, Layer-by-Layer) a été initialement proposé en 1966 par Iler [103] qui a étudié la technique de formation de films multicouches à partir de particules de silice (SiO₂) et de boehmite (AlO₂H) chargées négativement et positivement respectivement sur un substrat en verre. Plus tard, au début des années 1990, cette technique a été développée par le Prof G. Decher [104] pour former des films multicouches de polyélectrolytes. Dès lors, l'assemblage par LbL est devenu une méthode très utilisée dans la formation de films. Cette technique est utilisée pour la modification de substrats de natures différentes : métallique [105], verre [106], en coton [107] et en cellulose [108].

La construction de films multicouches repose sur l'adsorption successive et alternée par interaction électrostatique de polyélectrolytes (cationique et anionique) et/ou de particules chargées sur un substrat chargé. La figure I-15 représente un substrat chargé négativement mis en contact avec une solution de nanoparticules chargées positivement pendant un temps donné, ce qui conduit à l'adsorption de ces dernières sur la surface du substrat. Par le phénomène de surcompensation des charges lors de l'adsorption des particules, le signe de la charge de surface s'inverse. Elle devient alors positive. Il est alors possible d'adsorber un polyélectrolyte anionique ou des particules chargées négativement, le signe de la charge de surface s'inverse de nouveau. Une étape de rinçage est nécessaire après chaque adsorption. Cette étape de rinçage permet d'enlever le surplus de particules ou de polyélectrolytes non adsorbés afin d'éviter la contamination de la solution pour l'adsorption suivante [109]. La répétition de ces différentes étapes permet de faire croître par adsorption successive un film multicouche. Les étapes d'adsorption sont répétées autant de fois que nécessaire afin de déposer le nombre de bicouches souhaité. Le temps d'adsorption peut varier de 5 à 25 minutes [110,111]. La surcompensation de charge est un facteur important pour l'adsorption multicouche par interactions électrostatiques.

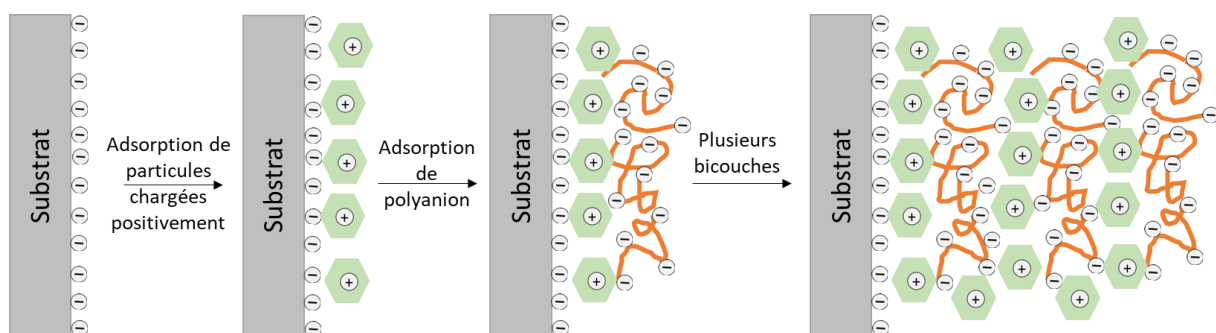


Figure I-15 : Représentation schématique du processus d'adsorption en couche par couche de particules chargées positivement et de polyanion sur un substrat.

Toutefois, il est important de spécifier que chaque étape d'adsorption de particules ou de polyélectrolytes n'aboutit pas systématiquement à la création d'une couche d'épaisseur et de surface uniforme sur le substrat. Il a été démontré que les polymères ne sont pas répartis en couches bien définies, mais forment des couches inhomogènes et interpénétrées [112,113].

En plus des interactions électrostatiques, d'autres forces peuvent intervenir dans la formation des systèmes multicouches telles que les interactions hydrogène [114] ou hydrophobes [115]. En effet, il a été montré que les polyélectrolytes à caractère hydrophobe se présentent sous forme agrégée en solution à cause de leurs squelettes hydrophobes. Lorsque ces chaînes se rapprochent d'une surface hydrophobe, elles s'adsorbent afin de former un film [116,117].

3.2.1. Les polyélectrolytes

3.2.1.1. Généralités

Les polyélectrolytes sont des polymères qui possèdent des groupements ionisables. Après dissociation dans un solvant polaire comme de l'eau, ils présentent des charges de même signe, distribuées le long du polyion. Si la charge est positive, le polyélectrolyte est alors un polyélectrolyte cationique et si la charge est négative, le polyélectrolyte est un polyélectrolyte anionique. Les répulsions électrostatiques entre monomères le long d'une même chaîne conduisent à une conformation moyenne étirée qui entraîne des modulations de l'encombrement de cette chaîne en solution qu'on appelle le rayon de giration. Cependant, les propriétés de la solution peuvent être modifiées si la concentration en polymère est suffisamment importante et qu'on commence à avoir des interactions inter-chaînes, qui se traduisent par une augmentation de la viscosité.

Il existe deux types de polyélectrolytes, les polyélectrolytes forts et les polyélectrolytes faibles. Un polyélectrolyte fort est un polymère dont le taux de dissociation α n'est pas dépendant du pH sur une large gamme de pH (dans ce cas $\alpha = 1$) alors que pour un polyélectrolyte faible, le taux de dissociation varie en fonction du pH ($\alpha < 1$). Le taux de dissociation est défini comme le rapport du nombre de motifs chargés sur le nombre total de motifs ionisables.

3.2.1.2. Paramètres et grandeurs caractéristiques

Les chaînes de polyélectrolytes sont sensibles à la nature du solvant qui les entoure. Celui-ci doit présenter un caractère polaire suffisamment important et une constante diélectrique (ϵ_R) élevée pour permettre l'ionisation des chaînes. On définit la longueur de Bjerrum l_B , comme la distance à laquelle l'énergie électrostatique d'interaction entre deux charges élémentaires est similaire à l'énergie d'agitation thermique kT :

$$l_B = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_R\epsilon_0 kT} \quad (I-24)$$

Avec e_0 la charge élémentaire, ϵ_R la constante diélectrique relative, ϵ_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann et T la température.

3.2.1.3. Ecrantage électrostatique

Les polyélectrolytes sont caractérisés par la longueur de persistance électrostatique qui provient de la présence de groupements chargés, de même signe, responsables d'interactions répulsives

le long de la chaîne. Dans le cas de solutions infiniment diluées où les interactions inter-chaînes sont négligeables, la longueur de persistance (l_E) s'exprime par la relation suivante :

$$l_E = \frac{l_B}{4\kappa^2 a^2} \quad (I-25)$$

La longueur de persistance (l_E) dépend de la longueur de Bjerrum (l_B), de la distance moyenne entre deux charges consécutives (a) et de la constante de Debye (κ). L'inverse de la constante de Debye (κ^{-1}) représente la longueur de la portée électrostatique d'une charge, c'est-à-dire la distance caractéristique en-dessous de laquelle une charge peut être considérée comme écrantée. La longueur de Debye est définie par [118] :

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_B I)^{-\frac{1}{2}} \quad (I-26)$$

Avec I la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte est dissous.

La longueur de persistance électrostatique qui est à l'origine de la conformation des chaînes de polyélectrolyte peut alors être en partie contrôlée par la modification de la force ionique. A faible force ionique, la longueur de persistance électrostatique est importante. Les groupements ionisés sont faiblement écrantés, la répulsion électrostatique entre chaque motif est importante et les chaînes de polyélectrolytes adoptent une conformation dite en bâtonnet (Figure I-16). En revanche, lorsque la force ionique augmente, la longueur de persistance électrostatique diminue ce qui témoigne d'un écrantage des charges plus important. Dans ce cas, les chaînes de polyélectrolytes ont tendance à se replier et former des boucles. Le polyélectrolyte adopte une conformation de type pelote [119,120].

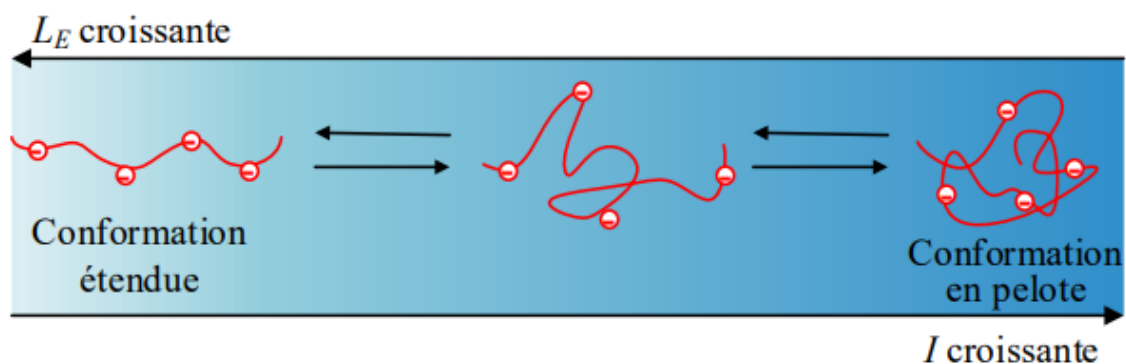


Figure I-16 : Effet de la force ionique sur la conformation de la chaîne et sur l'évolution de la longueur de persistance [121].

3.2.1.4. L'alginate de sodium

Les alginates sont des polysaccharides structuraux que l'on trouve dans les algues brunes sous la forme d'un sel insoluble constituant jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. L'extraction de l'alginate a été découverte et brevetée en 1886 par Stanford [122]. Le brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans une solution d'acide diluée puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. En 1930, W. Nelson a proposé la première structure de l'acide alginique [123] avec la présence de l'acide d-mannuronique, avec des liaisons β 1,4 [124]. Cependant, en 1955 Fisher et Dörfel [125] ont montré la présence d'un acide uronique différent de l'acide d-mannuronique dans un hydrolysât d'alginate qui est l'acide l-gulonique. L'acide alginique est donc un copolymère de motifs composés de deux blocs, le block G de l'acide α -l-gulonique et le bloc M de l'acide β -d-mannuronique (Figure I-17).

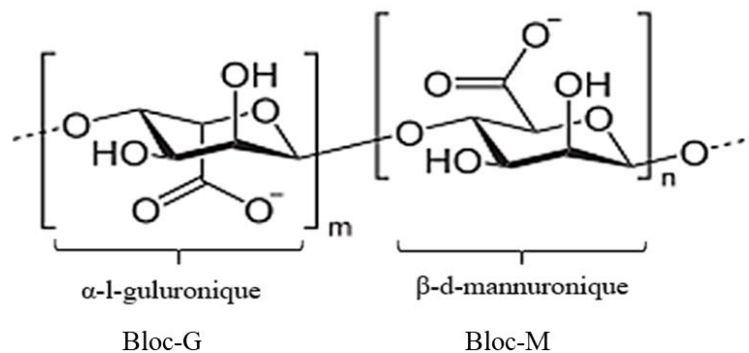


Figure I-17: Structure de l'alginate.

L'alginate de sodium est soluble dans l'eau, le pH de la solution joue un rôle important sur la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution est inférieur au pKa de l'acide mannuronique qui est de 3,38 ou de l'acide guluronique qui est de 3,65 alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [126].

3.2.2. Les modes d'assemblage des films multicouches

L'assemblage en couche-par-couche a d'abord été réalisé par dip-coating. Plus tard d'autres modes d'assemblage ont été développés comme le spin-coating (centrifugation) ou le spray-coating (pulvérisation).

Pour la méthode de dip-coating, la construction du film repose simplement sur le trempage alterné du substrat dans les béciers contenant des solutions de polyélectrolyte et/ou particules chargées comme représenté en Figure I-18a. Les durées de trempage oscillent généralement

entre 5 et 25 minutes pour permettre l'adsorption des polyélectrolytes et/ou de particules chargées sur le substrat. L'étape de rinçage entre les adsorptions dure souvent entre 1 à 2 minutes afin de retirer le surplus de polyélectrolytes ou particules non adsorbés. L'épaisseur des films formés par dip-coating dépend de deux groupes de facteurs, un groupe lié au processus de dépôt à savoir le temps de trempage et le nombre de bicouches, et un autre groupe lié aux solutions de polyélectrolytes ou aux suspensions tels que, la concentration, le pH et la force ionique.

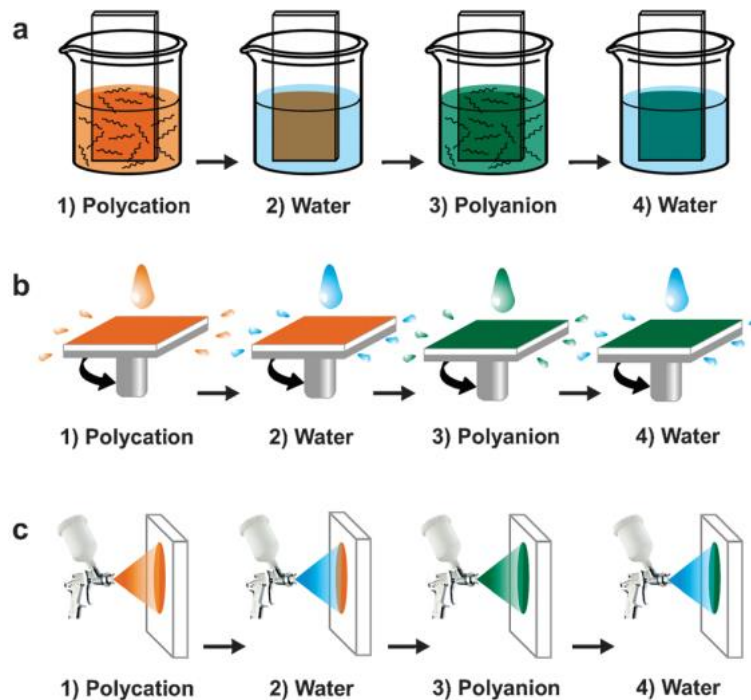


Figure I-18 : Représentation schématique des modes d'assemblage des films multicouches construits en couche par couche en utilisant la technique de (a) dip-coating, (b) spin-coating et (c) spray-coating. [127]

Pour la méthode de spin-coating dont le principe est schématisé en figure I-18b, une première suspension de polycation est déposée sur le substrat, puis, sous l'effet de la rotation, la solution s'étale uniformément sur le substrat. Cette étape est répétée avec l'injection de la seconde suspension. Une étape de rinçage est réalisée systématiquement après chaque adsorption. Les paramètres influençant l'assemblage de films multicouches par spin-coating sont la vitesse de rotation, la viscosité des solutions et la volatilité du solvant [128]. La quantité de solution déposée n'a pas d'influence sur l'épaisseur du film formé. Cette méthode possède l'avantage de la diminution du temps d'assemblage à quelques dizaines de seconde par bicouche mais reste limitée aux substrats plans.

Dans le mode spray-coating schématisé en Figure 18c, les solutions sont pulvérisées de manière alternée sur le substrat vertical, permettant le drainage de l'excès de la solution. Une étape de rinçage par pulvérisation de l'eau peut être ajoutée. Les paramètres influençant l'assemblage par spray-coating sont le débit et le temps de la pulvérisation, la distance avec le substrat et la concentration des solutions [129]. Les principaux avantages de cette méthode sont que le temps de formation d'une couche est encore plus court que par spin-coating et que le spray-coating peut être utilisé sur des grandes surfaces [127].

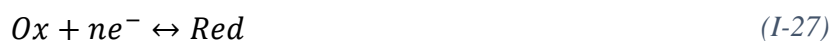
Parmi les méthodes de construction de films multicouches, le dip-coating reste la méthode la plus avantageuse, permettant de réaliser des films multicouches sur des substrats de formes géométriques complexes. Le dip-coating permet de faire des dépôts sur des substrats de grande taille, nécessitant l'utilisation de solutions de volume important sans perte de matière après chaque adsorption contrairement aux deux autres méthodes.

4. Application des films à base de NiO

4.1. Les différents modes de stockage d'énergie

4.1.1. Le stockage faradique – les batteries

Les batteries sont des dispositifs de stockage d'énergie transformant l'énergie chimique en énergie électrique impliquant des processus d'oxydo-réduction aux électrodes (équation I-27). Ce mode de stockage est appelé faradique, puisque les réactions répondent à la loi de Faraday « la quantité de matière convertie par la réaction électrochimique est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversée l'interface ». Ces réactions sont réversibles ce qui permet aux batteries d'être rechargées et utilisées sur plusieurs cycles.



Pendant ce processus de stockage faradique, un transfert électronique aura lieu entre l'électrode et les ions de l'électrolyte ce qui entraîne un changement de l'état d'oxydation à l'électrode. La quantité d'électrons échangés au cours de cette réaction va engendrer un stockage de charge. Cette charge stockée (Q) qui peut s'exprimer en C.g⁻¹ (équation I-28) ou en mAh.g⁻¹ (équation I-29) se définit par la quantité d'électricité impliquée dans les réactions électrochimiques et est déterminée par la quantité de matériau actif contenu dans l'électrode.

$$Q \text{ (C/g)} = \frac{n \times F}{M} \quad (I-28)$$

$$Q \text{ (mAh/g)} = \frac{1}{3,6} \times \frac{n \times F}{M} \quad (I-29)$$

Avec n le nombre des électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday (96 490 C.mol⁻¹) et M la masse de l'espèce réactive (oxydé ou réduit lors de la réaction) (g.mol⁻¹).

La capacitance spécifique (F.g⁻¹) d'un matériau de type batterie est déterminée en fonction des temps de décharge Δt (s) dans une fenêtre de potentiel spécifique ΔV (V) selon l'équation I-30:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (I-30)$$

L'allure d'un voltammogramme typique pour une électrode faradique déterminée par la voltampérométrie cyclique est représentée dans la figure I-19. Lorsque le potentiel d'oxydo-réduction est atteint, un pic de courant d'oxydation (I_{ox}) ou de réduction ($I_{réd}$) est observé témoignant une oxydation ou une réduction du matériau de l'électrode. En dehors du potentiel d'oxydoréduction, le courant est théoriquement nul. La distance pic à pic en potentiel dépend majoritairement de la réversibilité de la réaction d'oxydoréduction.

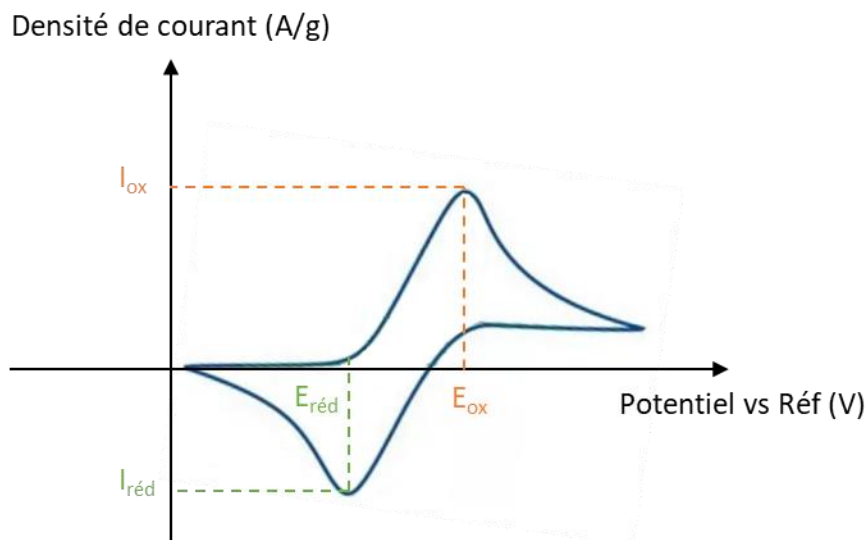


Figure I-19 : Allure typique d'un voltammogramme d'une électrode réagissant selon des réactions d'oxydo-réduction.

Pour comprendre le processus de charge/décharge d'une batterie, prenons l'exemple d'une batterie Li-ion constituée d'une électrode négative, le plus souvent en graphite [130,131] et d'une électrode positive, à base d'oxyde de métaux de transition de formule LiMO₂ (avec M :

Ni, Co, Mn) permettant d'intercaler de manière réversible les ions Li^+ séparées par un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique [132,133].

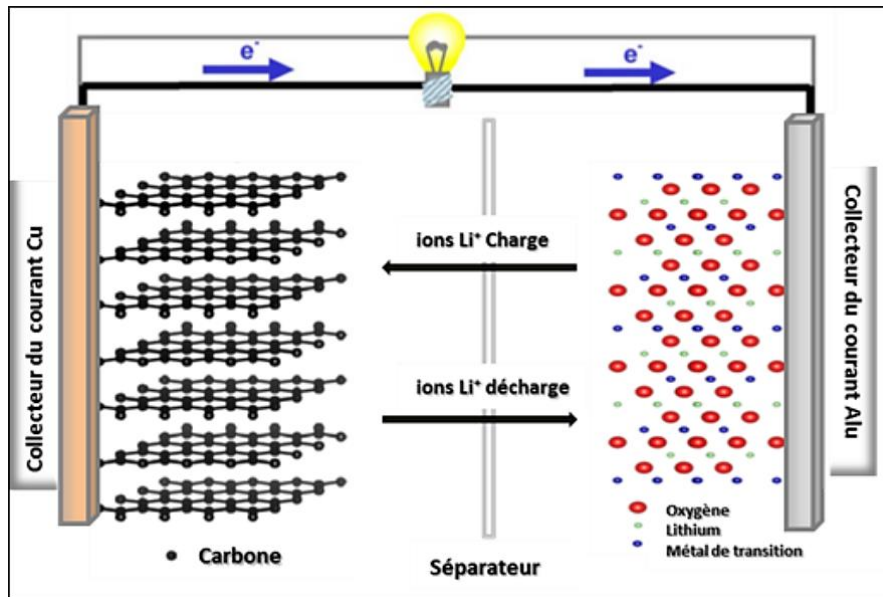


Figure I-20 : Représentation d'une batterie lithium-ion, composée d'une électrode négative de graphite et d'une électrode positive d'oxyde métallique lithiée LiMO_2 [134].

Au cours du processus de charge, l'oxyde du métal de transition composant le matériau de l'électrode positive est oxydé. Les ions Li^+ contenus dans l'espace interfeuille de la structure lamellaire se dés-intercalent afin de compenser l'excès de charges engendrés par la réaction et traversent l'électrolyte pour aller s'intercaler dans les feuillets de graphite au niveau de l'électrode négative qui se retrouve alors réduite. En parallèle, une quantité équivalente d'électrons circulent à travers un circuit électrique externe. Les phénomènes inverses se produisent lors du processus de décharge (Figure I-20) produisant ainsi un courant électrique.

L'électrode négative d'une batterie nécessite donc une surface spécifique élevée permettant l'interaction des ions (Li^{2+} dans le cas de la batterie Li-ion) lors des réactions d'oxydoréduction [135].

4.1.2. Le stockage non-faradique

Les supercondensateurs, également appelés condensateurs électrochimiques à double couche (electrochemical double layer capacitor, EDLC, en anglais), sont constitués de deux électrodes imbibées dans un électrolyte (figure I-21). Contrairement aux batteries, les supercondensateurs stockent de l'énergie suivant des processus non-faradiques appelés capacitifs consistant au stockage des charges de façon électrostatique par le biais des phénomènes d'adsorption/désorption à l'interface électrode/électrolyte. Durant la charge/décharge, aucun

changement d'ordre chimique et structurale n'existe. La quantité de charge stockée dépend directement de la tension appliquée et de la surface de l'électrode utilisée.

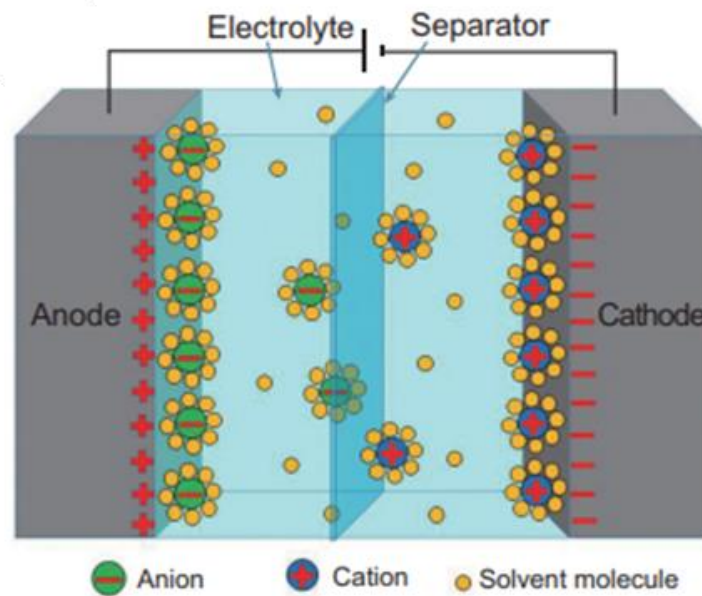


Figure I-21 : Représentation schématique d'un supercondensateur [136].

Le principe de stockage d'énergie dans les supercondensateurs repose sur le développement d'une double couche électrique entre les deux électrodes comme décrit par le modèle Gouy-Chapman-Stern-Grahame expliqué précédemment. Lorsque deux électrodes sont plongées dans un électrolyte et qu'une différence de potentiel est imposée entre ces électrodes, l'excès de charge à leur surface est compensé par un mouvement ionique dans l'électrolyte. La quantité de charge stockée Q (en Coulomb) est alors exprimée en fonction de la capacité de la double couche C (en Farad) et la fenêtre de potentiel appliqué (en volt) selon l'équation suivante :

$$Q = C \times \Delta U \quad (I-31)$$

Par ailleurs, un supercondensateur (figure I-21) sous l'action d'une différence de potentiel, est capable de stocker de l'énergie sous forme d'accumulation de charges sur ses deux électrodes. Sa capacité est donnée par la relation suivante :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (I-32)$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative de l'électrolyte, A la surface effective du matériau de l'électrode qui est accessible aux ions de l'électrolyte et d l'épaisseur de la double

couche (aussi appelée longueur de Debye, varie entre 5 et 10 Å pour des électrolytes concentrés).

De façon à maximiser la capacité d'un supercondensateur, il faut donc chercher à obtenir des électrodes dont la surface développée sera la plus grande possible. Les électrodes de supercondensateur présentent une grande surface spécifique, par exemple en carbone actif [136].

La figure I-22 représente l'allure théorique du voltammogramme d'une électrode capacitive cyclée en voltampérométrie cyclique entre deux potentiels par balayage constant. Le courant est constant sur toute la plage de potentiel, témoignant de l'indépendance par rapport au potentiel de la réaction capacitive. La signature électrochimique d'une électrode capacitive est alors caractérisée par une allure rectangulaire.

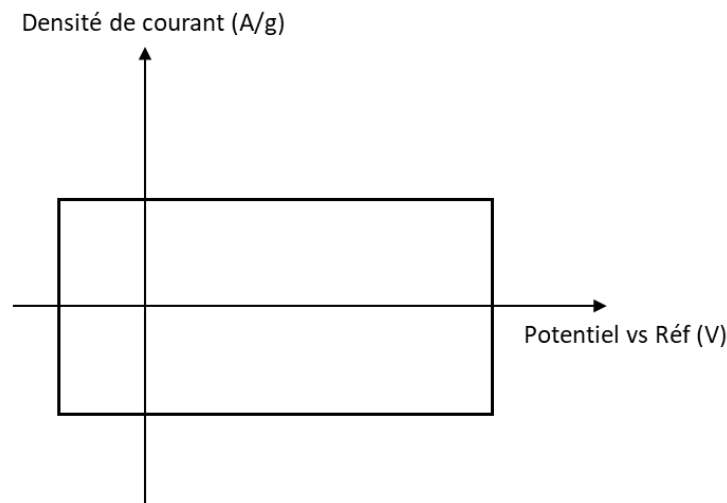


Figure I-22 : Allure d'un voltammogramme idéal typique d'une électrode capacitive.

Les pseudo-condensateurs représentent un cas particulier des supercondensateurs, ils stockent l'énergie via des processus d'oxydoréduction rapides limités à la surface (ou à proximité de la surface) de l'électrode mais ils ont la même signature électrochimique que celle d'une électrode capacitive, c'est-à-dire présentant une dépendance linéaire de la charge stockée avec la tension dans une fenêtre de potentiel. Ainsi, une valeur de capacité constante est souvent fournie pour les matériaux pseudo-capacitifs (Figure I-23).

Le mécanisme de stockage de charge dans les matériaux pseudo-capacitifs peut impliquer des réactions oxydoréduction à proximité de la surface et des réactions de type intercalation ionique. Ce processus implique un changement de valence, qui peut fournir une densité d'énergie et une capacité plus élevées que les supercondensateurs.

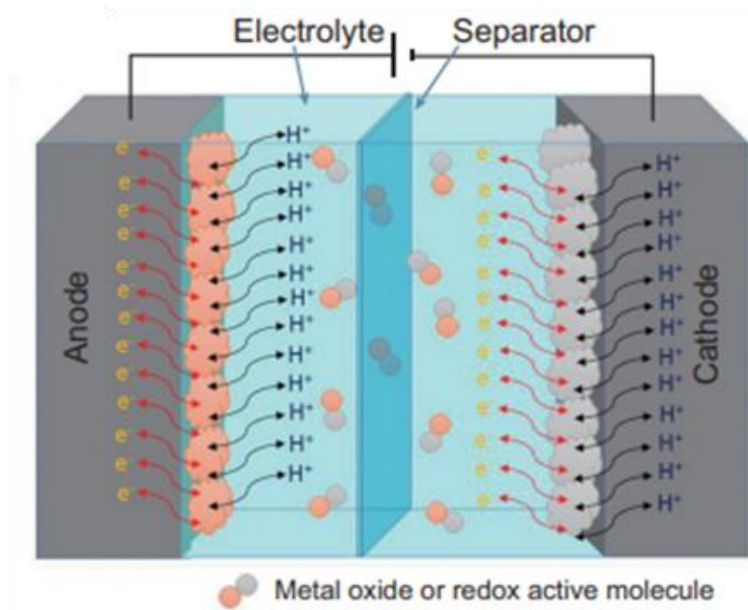
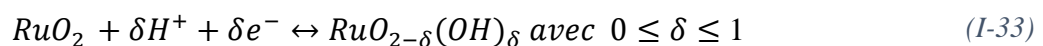


Figure I-23 : Représentation schématique d'un pseudo-condensateur [136].

Face à leur stabilité chimique et leur multiple valences accessibles, les oxydes de métaux de transition sont connus pour avoir de grandes densités d'énergie. L'oxyde de ruthénium est le premier matériau pour lequel un caractère pseudo-capacitif a été décrit. Possédant pas moins de 9 états d'oxydation possibles, le ruthénium a des valeurs de capacitance spécifiques supérieures à 700 F.g^{-1} dans un électrolyte de H_2SO_4 grâce au phénomène de protonation [137] selon l'équation suivante :



L'allure d'un voltammogramme typique de pseudo-condensateur est représentée dans la figure I-24, montrant une allure quasi-rectangulaire sur laquelle deux pics d'oxydoréduction sont observés. Ces pics d'oxydoréduction correspondent à une activité d'oxydoréduction à la surface de l'électrode [138,139].

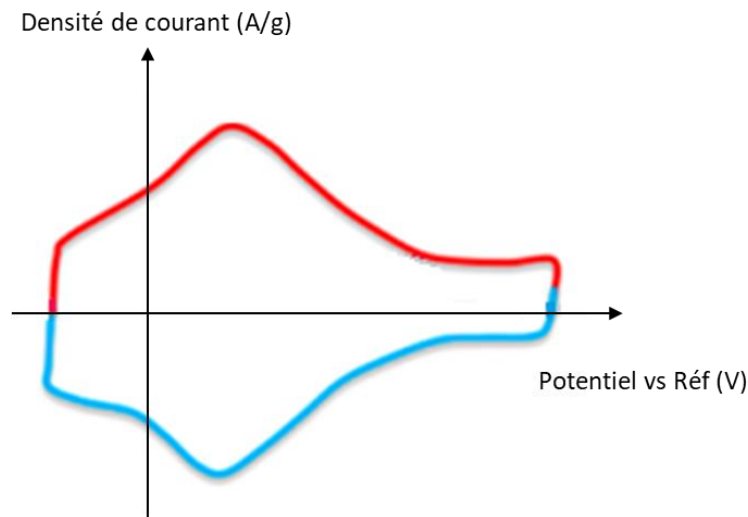


Figure I-24 : Voltammogramme typique d'un pseudo-condensateur.

4.2. Caractéristiques des films à base de NiO

Les films d'oxyde de nickel, le plus souvent obtenus par calcination des films d'hydroxyde de nickel élaborés par une des méthodes citées précédemment, ont récemment fait l'objet de plusieurs recherches en tant que matériau actif prometteur pour les applications en matériaux de stockage d'énergie. En effet, les films de NiO ont été utilisés avec succès comme matériau d'électrode que ce soit en anode de batterie Li-ion [140–143], en électrode positive de supercondensateurs [95,144,145], ou en électrode de pseudo-condensateurs [81,146,147].

La réaction qui s'établit entre l'électrode à base de NiO immergé dans un électrolyte alcalin est représenté en figure I-25. Les processus électrochimiques se produisent à la surface du NiO par le biais de réactions d'oxydoréduction. Les propriétés du matériau de l'électrode, y compris la morphologie, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores, jouent un rôle essentiel dans les processus de stockage de charge [148].

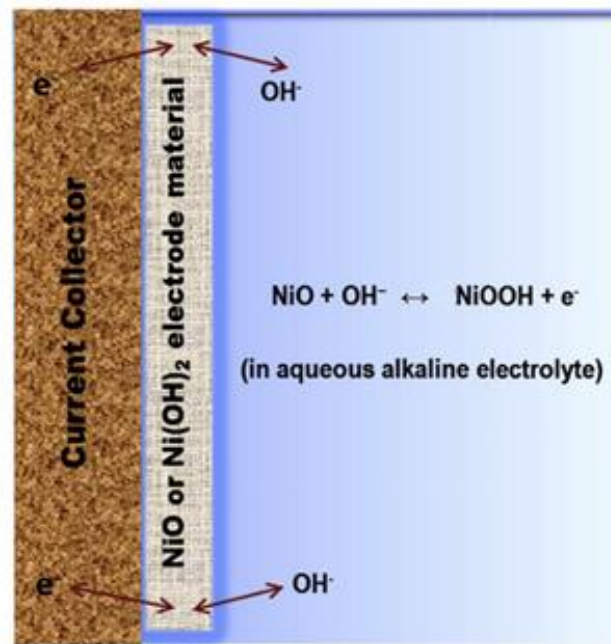


Figure I-25 : Mécanisme de stockage de charge d'une électrode de NiO[149].

L'intérêt porté à l'oxyde de nickel est lié sa capacitance spécifique théorique élevée (2584 F.g⁻¹), sa bonne stabilité chimique et thermique, son faible coût qui est inférieur à celui un matériau capacitif comme l'oxyde de ruthénium RuO₂ [150,151] mais aussi à sa surface spécifique importante [152]. Par ailleurs, il a été montré qu'une structure nanoporeuse des films à base de métaux de transition présente l'avantage d'augmenter le taux de transfert des ions dans la structure poreuse et d'améliorer les performances de charge/décharge des supercondensateurs et des batteries [152–154].

En raison de la corrélation entre les performances électrochimiques du NiO avec sa porosité et sa surface spécifique, la plupart des travaux récents se concentrent sur la méthode de synthèse des particules afin d'améliorer la morphologique du film final. La création de la porosité des films de NiO peut être contrôlée par la structure des particules de NiO. De nombreuses études ont été menées sur la synthèse de différentes nanostructures de NiO (Figure I-26), y compris des nano/microsphères [155], des nanoplaquettes (nanoflakes) [144,156], des nanofeuilles (nanosheets) [157] des nanofibres [158] et des nanotubes[159], ces nanostructures permettent la création d'une structure poreuse du matériau.

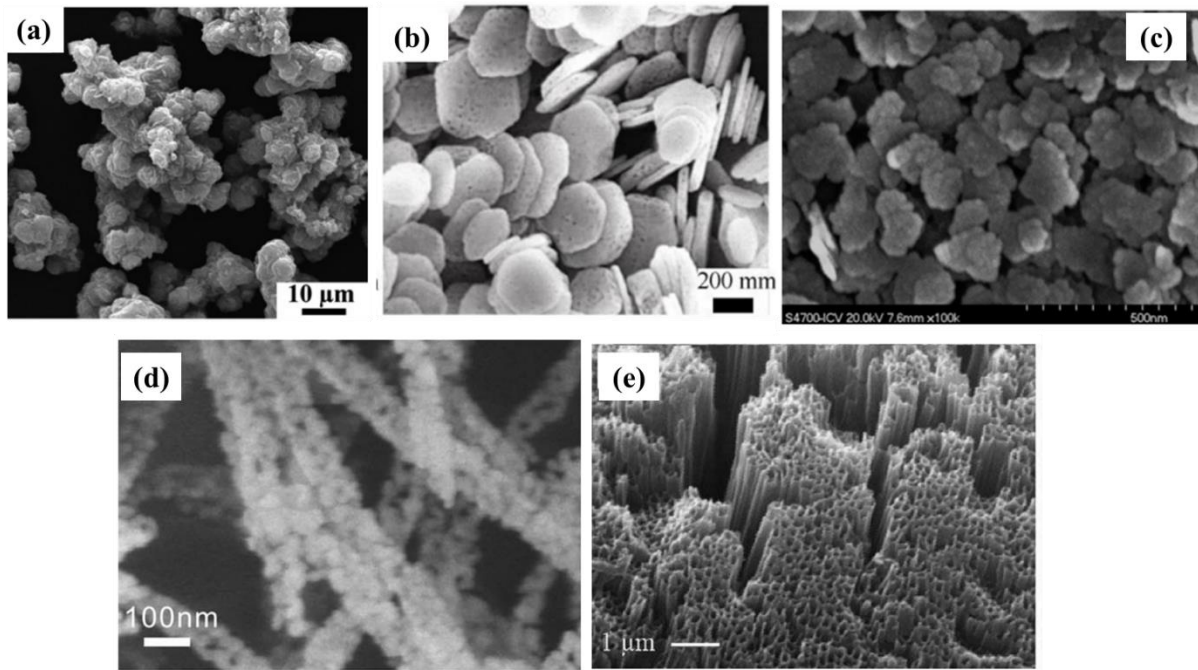


Figure I-26 : Les différentes nanostructures de NiO. (a) nano/microsphères [155], (b) nanofeuilles (nanosheets) [157] (c) nanoplaquettes (nanoflakes) [144], (d) nanofibres [158], (e) nanotubes[159],

La porosité des films à base de NiO peut être créée en utilisant plusieurs méthodes. X. Zhang *et al* [152] ont montré qu'une des pores de 10-30 nanomètres peuvent être créés simplement après déshydratation de nanoplaquettes de Ni(OH)₂ en NiO à 400 °C. Par ailleurs, à partir de dépôts composites particules/polymères, la porosité peut être créée à partir de la calcination de ces films. La calcination permettra donc de brûler le polymère en laissant place à de la porosité. La calcination d'un film composite de Ni(OH)₂/PEI-PAA à 325 °C a permis d'obtenir une des pores de 10-60 nanomètres et une surface spécifique de 105 m².g⁻¹ [81,144].

Les performances électrochimiques de NiO dépendent donc en grande partie de sa microstructure et de sa surface spécifique. Cependant, comme la plupart des oxydes de métaux de transition, NiO possède une faible conductivité électrique. Cette conductivité peut être améliorée par la présence d'un dopant comme le carbone en nanotubes (CNT) [147], en graphène réduit (RGO - reduced graphene oxide) [160] ou en nanofibres (NFs) [27,161] afin d'élaborer des films composites NiO-carbone. En fait, l'électrode composite NiO/CNT préparée par EPD présentant une structure poreuse, où les CNT ont été répartis de manière homogène dans la matrice NiO, a montré de bonnes performances capacitives dans une solution aqueuse KOH de 6 M avec une capacitance spécifique élevée de 786 F.g⁻¹ à 1 A.g⁻¹ et de 574 F.g⁻¹ après 1000 cycles de charge/décharge [147].

4.3. Les performances capacitives de NiO

Grâce à sa capacitance théorique élevée (2584 F.g^{-1}), NiO est considéré comme matériau capacitif intéressant pour l'élaboration d'électrodes positives des supercondensateurs. Mais aussi grâce à ses réactions faradiques dans un électrolyte alcalin, NiO possède un intérêt dans l'utilisation comme électrode de pseudo-condensateurs. D'après les études réalisées sur les films de NiO pur, ces derniers possèdent une capacitance spécifique qui peut aller de 100 à 250 F.g^{-1} à une densité de courant de 1 A.g^{-1} , ces valeurs variant selon la méthode d'élaboration des films [147,149]. Néanmoins, ces valeurs de capacitances restent assez faibles pour le type d'application souhaité. Par conséquent, l'élaboration de film composite à base de NiO-carbone a fait l'objet de plusieurs études, qui ont montré une amélioration des performances capacitives des films de NiO.

Brisse *et al.* [162], ont montré qu'une électrode composite NiO-noir de carbone possède des capacitances plus élevées que l'électrode de NiO pure pour des vitesses de balayage de 1 à 100 mV.s^{-1} . D'après les voltammogrammes obtenus (Figure I-27), les réactions d'oxydoréduction du film NiO sont plus rapides avec la présence du carbone (quelle que soit la vitesse de balayage). En effet, la conductivité électronique du NiO pur n'est pas suffisante pour permettre des réactions d'oxydoréduction rapides. La présence du carbone, permet l'augmentation de la conduction électrique nécessaire au transport des électrons [162].

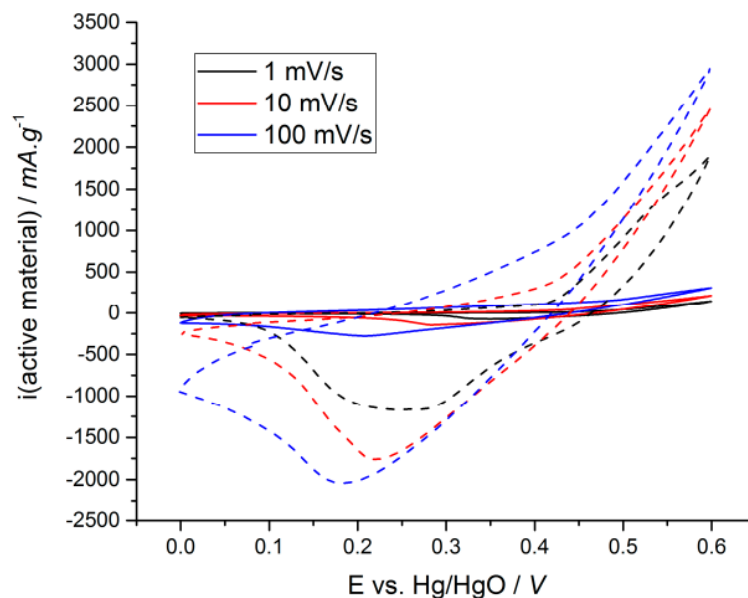


Figure I-27 : . Voltammogramme cycliques d'électrode de NiO (ligne) et de l'électrode composite NiO-carbone (pointillés) dans 1 M KOH à 1, 10 et 100 mV.s^{-1} [162].

Par ailleurs, l'utilisation de l'oxyde de graphène réduit (Figure I-28a), des nanotubes de carbones (Figure I-28b) et des nanofibres de carbone (Figure I-28c), a abouti à l'augmentation de la capacitance de NiO. Par exemple, une électrode NiO-CNT présente une capacitance de 1000 F.g^{-1} à une densité de courant de 1 A.g^{-1} , ce qui est bien supérieure à celle de l'électrode NiO pure (300 F.g^{-1}). Une telle amélioration de la capacitance de l'électrode NiO-CNT par rapport à l'électrode en NiO pure est due au fait que l'addition des CNT permet l'augmentation de la conduction électrique nécessaire pour le transport des électrons, conduisant à une réaction d'oxydoréduction plus rapide de NiO [150,151,160].

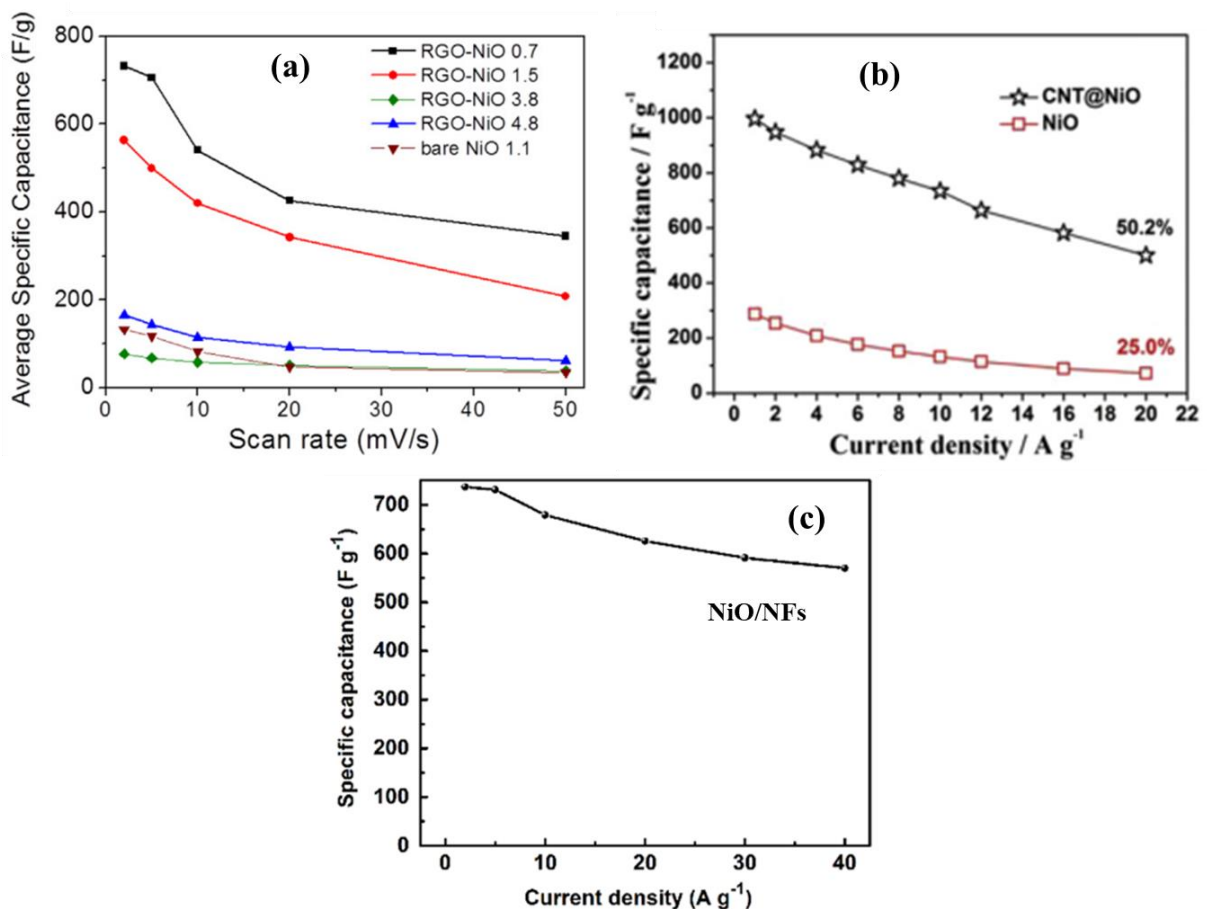


Figure I-28 : Capacitances spécifiques des films à base de NiO purs et films composites de, (a) NiO-RGO [160], (b) NiO/CNT [150], et (c) NiO/NFs [151].

D'autre part, l'adsorption de polyélectrolytes pour former un film multicouche autour de particules a été étudié par Gonzalez *et al.* [81,144,146]. Des multicouches de polyélectrolytes composées de polyéthylèneimine (PEI) et d'acide polyacrylique (PAA) ont été assemblées sur les nanoplaquettes $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ en utilisant des adsorptions consécutives. Une différence de

microstructure des films calcinés à 325°C a été observée en fonction du nombre de couches de PEI/PAA.

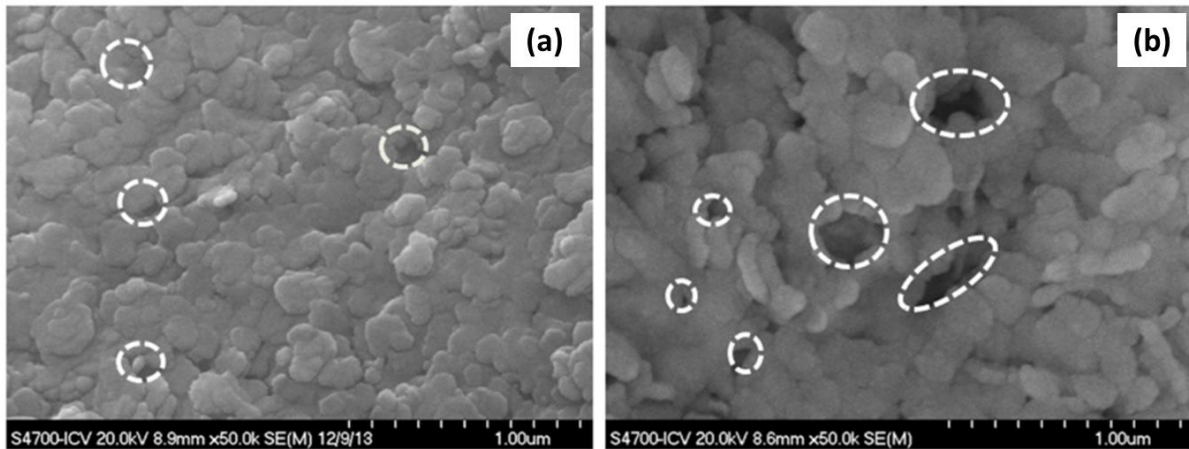


Figure I- 29 : Image MEB des films NiO calcinés. (a) NiO-1couche et (b) NiO-3couches [144].

Comme le montre les images MEB (figure I-29), l'adsorption de 3 couches PEI/PAA permet l'obtention d'un film poreux après calcination avec une surface spécifique de $107 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et un volume de pore de $41.5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, tandis que l'adsorption d'une seule couche permet d'obtenir un film plus dense. Par conséquent, cette différence de microstructure influence la capacitance spécifique du film de NiO.

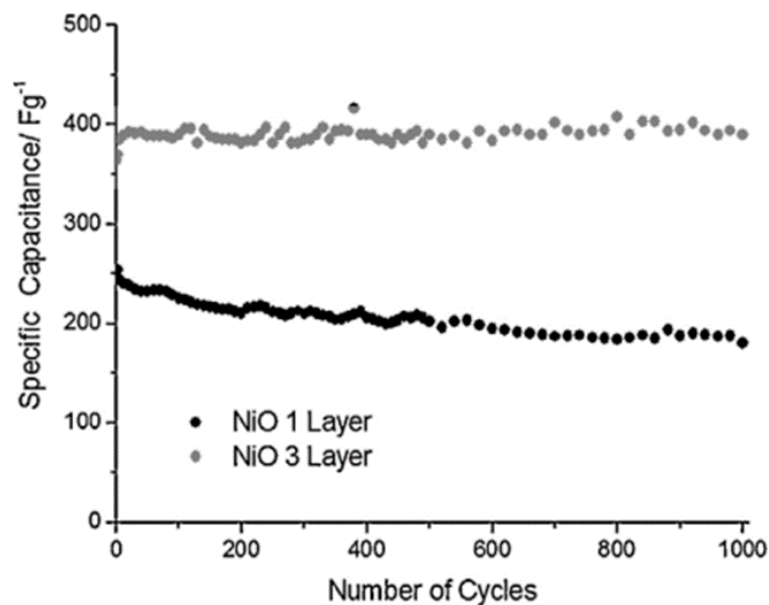


Figure I-30 : Capacitances spécifiques des films de NiO-1couche et NiO-3couches [144].

Les capacitances spécifiques des films de NiO obtenues avec 1 et 3 couches sur 1000 cycles de charge-décharge à une densité de courant de 2 A.g^{-1} sont représentées en Figure I-30. La microstructure fermée de l'échantillon NiO-1couche présente une légère diminution de la

capacitance spécifique, de 250 F.g⁻¹ à 180 F.g⁻¹ conduisant à une perte de capacitance de 28%, tandis que la microstructure ouverte de l'échantillon NiO-3couches a montré une valeur constante de capacitance spécifique, de 400 F.g⁻¹, gardant 100% de la capacitance durant les 1000 cycles. En effet, l'augmentation de la surface spécifique issue de la modification de surface des particules par l'adsorption de polyélectrolytes génère de nouvelles voies de diffusion au sein du matériau. Ainsi, plus la surface exposée à la solution électrolytique est importante plus la diffusion des ions HO⁻ est favorisée [81,144,146].

4.4. Films de NiO poreux comme anode de batterie Li-ion

Comme cité précédemment, les films de NiO peuvent être utilisés comme matériau d'électrode pour les batteries, plus spécialement comme anode de batterie Li-ions. Caballero *et al.* [140] ont étudié l'utilisation d'un film de NiO obtenu par calcination d'un film de Ni(OH)₂ comme anode dans la batterie Li-ion. Les auteurs ont montré que l'électrode d'oxyde de nickel présente deux propriétés exceptionnelles : une capacité inhabituellement élevée ($\approx 1100 \text{ mAh.g}^{-1}$ au 2^{ème} cycle), qui dépasse notablement sa capacité théorique (718 mAh.g^{-1}) et une augmentation continue de la capacité durant les cycles ($\approx 1500 \text{ mAh.g}^{-1}$ au 30^{ème} cycle). Cette capacité est attribuée à la morphologie mésoporeuse des particules de NiO en forme de nanoplaquettes qui engendre une surface spécifique importante ($S_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec un volume de micropore de $0.398 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). En effet, un système mésoporeux permet une meilleure intercalation des ions Li²⁺ pendant le processus de charge/décharge [140].

Dans le même objectif, Wu *et al.* [163] ont élaboré un film poreux d'oxyde de NiO par électrodéposition de Ni(OH)₂ sur une monocouche de particules de polystyrène de 200 nm de diamètre préalablement déposé par EPD, l'ensemble étant déposé sur un substrat en acier inoxydable. Après calcination des films, les billes de polystyrène laissent apparaître un réseau poreux interconnecté comme le montre la figure I-31. Pour matériau d'anode pour les batteries lithium-ion, le film de NiO poreux présente une meilleure performance de charge/décharge en comparaison avec le film de NiO dense. Après 50 cycles, la capacité de décharge du film de NiO poreux est de 518 mAh.g^{-1} , supérieure à celle du film de NiO dense (287 mAh.g^{-1}) [143,163].

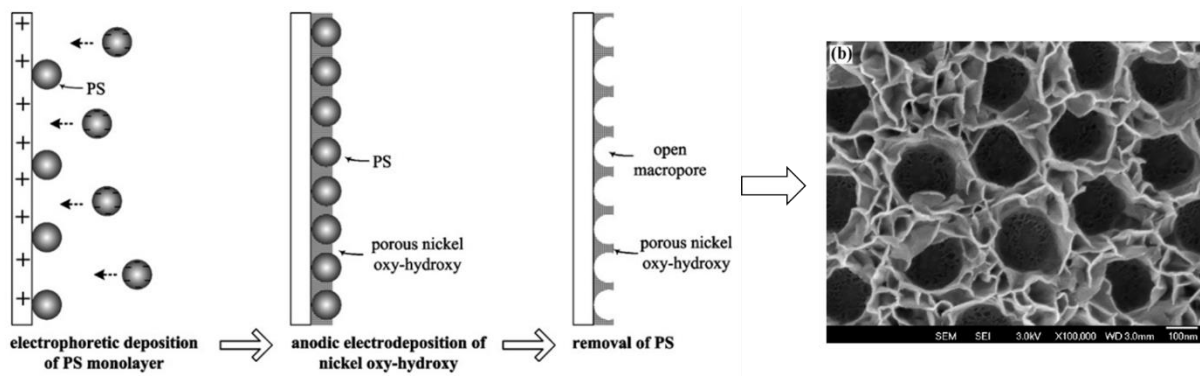


Figure I-31 : Schéma du procédé de fabrication (a) et image MEB d'un film d'oxyde de nickel avec macropores ouverts [163].

En plus, de l'amélioration des propriétés électrochimiques due à l'architecture poreuse du matériau, une meilleure conservation de la structure des matériaux est obtenue après plusieurs cycles de charge/décharge. Comme présenté sur la figure I-32, après 50 cycles de charge/décharge, le film de structure poreuse de NiO conserve l'intégrité de sa structure poreuse (Figure I-32a). Par contre, pour le film dense, de nombreuses fissures se forment (Figure I-32b). Cela peut non seulement bloquer l'accessibilité de l'électrolyte, mais aussi provoquer une détérioration de l'activité du matériau de l'électrode. En effet, une structure poreuse possède une meilleure stabilité morphologique, ce qui aide à atténuer les dommages à la structure causés par l'expansion du volume du matériau pendant les cycles de charge/décharge [119].

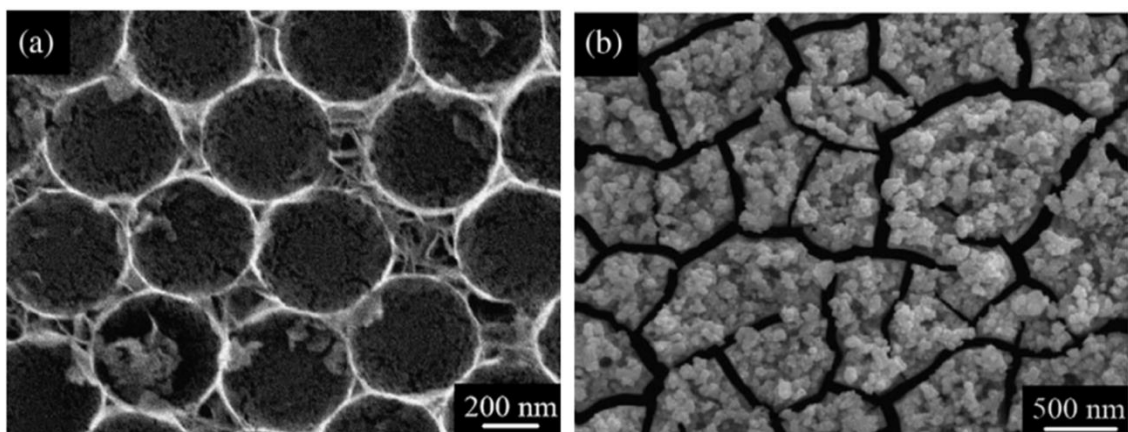


Figure I-32 : Images MEB des films de NiO (a) poreux, (b) dense après 50 cycles de charge/décharge [143].

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de rappeler les notions importantes relatives aux systèmes colloïdaux à savoir la description de l'interface particule/solution la détermination du potentiel zêta et les

interactions particule-particule et particule-substrat décrite par les interactions de van der Waals, les interactions de la double couches et la théorie DLVO.

Différentes méthodes de synthèse de particule de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été abordées. La synthèse par sol gel, par électrodéposition, la synthèse hydrothermale et la synthèse par précipitation.

Deux principales méthodes de dépôt de particules ont été décrites, le dépôt électrophorétique et les facteurs influençant cette méthode de dépôt, à savoir, le milieu dispersant, la conductivité de la suspension, la charge des particules, la taille et la concentration des particules, le champ électrique ainsi que le temps de dépôt, ainsi que la formation de film multicouches de particule/polyélectrolytes selon plusieurs méthodes de dépôt comme, le dépôt par dip-coating, par spin-coating ou par spray-coating.

Enfin nous avons abordé les différents modes d'application des films de NiO dans les matériaux de stockage d'énergie comme les batteries et les supercondensateurs.

Le chapitre suivant vise à détailler les différentes techniques de synthèse de particules et de caractérisation des films.

REFERENCES

1. Grahame DC. X. Liquid diffusion applied to analysis. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1861 Jan 1;151:183–224.
2. Hunter RJ. Introduction to modern colloid science. In 1993.
3. Hunter RJ. *Foundations of Colloid Science*. Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press; 2000. 820 p.
4. Hunter RJ. *Zeta Potential in Colloid Science - 1st Edition*. Academic Press, Londres. 1981.
5. J. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science - 1st Edition*. Academic Press. 1995.
6. Gouy G. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. 1910;vol. 9, pp. 457-468.
7. Chapman DL. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine*. 1913;Vol. 25, 475-481.
8. Westall J, Hohl H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1980 Mar 1;12(4):265–94.
9. Grahame DC. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem Rev*. 1947 Dec 1;41(3):441–501.
10. Henry DC. The cataphoresis of suspended particles. Part 1 - The equation of cataphoresis. *Proceedings of the royal society of London A*. 1931;Vol. 25, 204-210.
11. Hückel E. On the Extension of the Debye-Hückel Theory of Strong Electrolytes to Concentrated Solutions. 1924;25, 204.
12. Smoluchowski VM. Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie*. 1903;8:182–99.
13. Derjaguin BV, Abrikosova II, Lifshitz EM. Direct measurement of molecular attraction between solids separated by a narrow gap. *Q Rev Chem Soc*. 1956 Jan 1;10(3):295–329.
14. Landau LD, Lifshitz EM. *Statistical Physics*. INSTITUTE OF PHYSICAL PROBLEMS, U.S.S.R. ACADEMY OF SCIENCES. Pergamon press. 1959.
15. Verwey EJW, Overbeek JThG. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier publishing compagny, INC. 1947;
16. Hamaker HC. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*. 1937 Oct;4(10):1058–72.
17. Lifshitz EM, Hamermesh M. The theory of molecular attractive forces between solids. In: *Perspectives in Theoretical Physics*. Elsevier; 1992. p. 329–49.

18. Schenkel JH, Kitchener JA. A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension. *Trans Faraday Soc.* 1960 Jan 1;56(0):161–73.
19. Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants. *Advances in Colloid and Interface Science.* 1972 Dec 1;3(4):331–63.
20. Hogg R, Healy TW, Fuerstenau DW. Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans Faraday Soc.* 1966 Jan 1;62(0):1638–51.
21. Czarnecki J, Dabroś T. Attenuation of the van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1980 Nov 1;78(1):25–30.
22. Israelachvili JN. *Intermolecular & surface forces.* second edition. London: Academic Press Limited; 1991. 450 p.
23. Ruckenstein E, Prieve DC. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal.* 1976;22(2):276–83.
24. Christenson HK, Claesson PM, Parker JL. Hydrophobic attraction: a reexamination of electrolyte effects. *J Phys Chem.* 1992 Aug 1;96(16):6725–8.
25. Freitas MBJG. Nickel hydroxide powder for NiO·OH/Ni(OH)₂ electrodes of the alkaline batteries. *Journal of Power Sources.* 2001 Feb 1;93(1):163–73.
26. Grieco R, Molina A, Sanchez JS, Patil N, Liras M, Marcilla R. A significantly improved polymer||Ni(OH)₂ alkaline rechargeable battery using anthraquinone-based conjugated microporous polymer anode. *Materials Today Energy.* 2022 Jul 1;27:101014.
27. Cheng H, Su AD, Li S, Nguyen ST, Lu L, Lim CYH, et al. Facile synthesis and advanced performance of Ni(OH)₂/CNTs nanoflake composites on supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters.* 2014 May 9;601:168–73.
28. Sebastian M, Nethravathi C, Rajamathi M. Interstratified hybrids of α -hydroxides of nickel and cobalt as supercapacitor electrode materials. *Materials Research Bulletin.* 2013 Jul 1;48(7):2715–9.
29. Aghazadeh M, Ghaemi M, Sabour B, Dalvand S. Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. *J Solid State Electrochem.* 2014 Jun 1;18(6):1569–84.
30. Chen JC, Hsu CT, Hu CC. Superior capacitive performances of binary nickel–cobalt hydroxide nanonetwork prepared by cathodic deposition. *Journal of Power Sources.* 2014 May 1;253:205–13.
31. Ma X, Liu J, Liang C, Gong X, Che R. A facile phase transformation method for the preparation of 3D flower-like β -Ni(OH)₂/GO/CNTs composite with excellent supercapacitor performance. *J Mater Chem A.* 2014 Jul 22;2(32):12692–6.

32. Huang J, Lei T, Wei X, Liu X, Liu T, Cao D, et al. Effect of Al-doped β -Ni(OH)₂ nanosheets on electrochemical behaviors for high performance supercapacitor application. *Journal of Power Sources*. 2013 Jun 15;232:370–5.
33. Yan Z, Yu X, Zhang Y, Jia H, Sun Z, Du P. Enhanced visible light-driven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014 Nov 1;160–161:173–8.
34. Yu J, Hai Y, Cheng B. Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification. *J Phys Chem C*. 2011 Mar 24;115(11):4953–8.
35. Sharma PK, Fantini MCA, Gorenstein A. Synthesis, characterization and electrochromic properties of NiO_xH_y thin film prepared by a sol–gel method. *Solid State Ionics*. 1998 Dec 1;113–115:457–63.
36. Mortimer RJ, Sialvi MZ, Varley TS, Wilcox GD. An in situ colorimetric measurement study of electrochromism in the thin-film nickel hydroxide/oxyhydroxide system. *J Solid State Electrochem*. 2014 Dec 1;18(12):3359–67.
37. Cordoba-Torresi SI, Gabrielli C, Goff AHL, Torresi R. Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes: I . Identification of the Colored State Using Quartz Crystal Microbalance. *J Electrochem Soc*. 1991 Jun 1;138(6):1548.
38. Miao Y, Ouyang L, Zhou S, Xu L, Yang Z, Xiao M, et al. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014 Mar 15;53:428–39.
39. Yang H, Gao G, Teng F, Liu W, Chen S, Ge Z. Nickel Hydroxide Nanoflowers for a Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensor. *J Electrochem Soc*. 2014 Jul 15;161(10):B216.
40. Fan Y, Yang Z, Cao X, Liu P, Chen S, Cao Z. Hierarchical Macro-Mesoporous Ni(OH)₂ for Nonenzymatic Electrochemical Sensing of Glucose. *J Electrochem Soc*. 2014 Jul 2;161(10):B201.
41. Rastgar S, Shahrokhian S. Nickel hydroxide nanoparticles-reduced graphene oxide nanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application. *Talanta*. 2014 Feb 15;119:156–63.
42. Bode H, Dehmelt K, Witte J. Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochimica Acta*. 1966 Aug 1;11(8):1079–87.
43. McEwen RS. Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides. *J Phys Chem*. 1971 Jun 1;75(12):1782–9.
44. Pokrovsky OS, Schott J. Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004 Jan 1;68(1):31–45.

45. Oliva P, Leonardi J, Laurent JF, Delmas C, Braconnier JJ, Figlarz M, et al. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. *Journal of Power Sources*. 1982 Jan 1;8(2):229–55.
46. Hall DS, Lockwood DJ, Bock C, MacDougall BR. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc R Soc A*. 2015 Feb;471(2174):20140792.
47. Bernard MC, Bernard P, Keddam M, Senyari S, Takenouti H. Characterisation of new nickel hydroxides during the transformation of α Ni(OH)₂ to β Ni(OH)₂ by ageing. *Electrochimica Acta*. 1996 Jan 1;41(1):91–3.
48. Cabanas-Polo S, Gonzalez Z, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Influence of ultrasound on the instantaneous synthesis of tridimensional α -Ni(OH)₂ nanostructures and derived NiO nanoparticles. *CrystEngComm*. 2015 Aug 3;17(32):6193–206.
49. Tong GX, Liu FT, Wu WH, Shen JP, Hu X, Liang Y. Polymorphous α - and β -Ni(OH)₂ complex architectures: morphological and phasal evolution mechanisms and enhanced catalytic activity as non-enzymatic glucose sensors. *CrystEngComm*. 2012 Aug 13;14(18):5963–73.
50. Wohlfahrt-Mehrens M, Oesten R, Wilde P, Huggins RA. The mechanism of electrodeposition and operation of Ni(OH)₂ layers. *Solid State Ionics*. 1996 Jul 1;86–88:841–7.
51. Delahaye-Vidal A, Beaudoin B, Sac-Epée N, Tekaiia-Elhsissen K, Audemer A, Figlarz M. Structural and textural investigations of the nickel hydroxide electrode. *Solid State Ionics*. 1996 Apr 1;84(3):239–48.
52. Kamath PV, Ismail J, Ahmed MF, Subbanna GN, Gopalakrishnan J. Stabilization of α -nickel hydroxide in the presence of organic additives: chemical route to bulk synthesis. *J Mater Chem*. 1993 Jan 1;3(12):1285–7.
53. Wang CB, Gau GY, Gau SJ, Tang CW, Bi JL. Preparation and characterization of nanosized nickel oxide. *Catal Lett*. 2005 Jun 1;101(3):241–7.
54. Delmas C, Tessier C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of its high electrochemical activity. *J Mater Chem*. 1997 Jan 1;7(8):1439–43.
55. Streinz CC, Hartman AP, Motupally S, Weidner JW. The Effect of Current and Nickel Nitrate Concentration on the Deposition of Nickel Hydroxide Films. *J Electrochem Soc*. 1995 Apr 1;142(4):1084.
56. Wu M, Gao J, Zhang S, Chen A. Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors. *J Porous Mater*. 2006 Aug 1;13(3):407–12.
57. Ma MG, Zhu JF, Jiang JX, Sun RC. Hydrothermal–polyol route to synthesis of β -Ni(OH)₂ and NiO in mixed solvents of 1,4-butanediol and water. *Materials Letters*. 2009 Aug 31;63(21):1791–3.

58. Zhu Z, Wei N, Liu H, He Z. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ni(OH)₂ architectures and their in situ thermal convention to NiO. *Advanced Powder Technology*. 2011 May 1;22(3):422–6.
59. Coudun C, Grillon F, Hochepped JF. Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006 Jun 1;280(1):23–31.
60. Wu MS, Hsieh HH. Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2008 Mar 10;53(8):3427–35.
61. Cabanas-Polo S, Suslick KS, Sanchez-Herencia AJ. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011 Jul 1;18(4):901–6.
62. Meyer M, Bée A, Talbot D, Cabuil V, Boyer JM, Répetti B, et al. Synthesis and dispersion of Ni(OH)₂ platelet-like nanoparticles in water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004 Sep 15;277(2):309–15.
63. Jeevanandam P, Koltypin Yu, Gedanken A. Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method. *Nano Lett*. 2001 May 1;1(5):263–6.
64. Revalor E, Hammadi Z, Astier JP, Grossier R, Garcia E, Hoff C, et al. Usual and unusual crystallization from solution. *Journal of Crystal Growth*. 2010 Mar 15;312(7):939–46.
65. Luque de Castro MD, Priego-Capote F. Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrason Sonochem*. 2007 Sep;14(6):717–24.
66. Dodds J, Espitalier F, Louisnard O, Grossier R, David R, Hassoun M, et al. The Effect of Ultrasound on Crystallisation-Precipitation Processes: Some Examples and a New Segregation Model. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2007;24(1):18–28.
67. Cabanas-Polo S, Ferrari B, Sánchez-Herencia AJ. Colloidal stability of Ni(OH)₂ in water and its dispersion into a ceramic matrix from the reaction media to obtain Ni/Al₂O₃ materials. *Bol Soc Esp Ceram Vidr*. 2014 Dec 30;53(6):265–74.
68. Liang ZH, Zhu YJ, Hu XL. β -Nickel Hydroxide Nanosheets and Their Thermal Decomposition to Nickel Oxide Nanosheets. *J Phys Chem B*. 2004 Mar 1;108(11):3488–91.
69. Ferrari B, Moreno R. The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*. 1996 Oct 1;28(4):353–5.
70. Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001;84(1):33–40.
71. Pikalova EY, Kalinina EG. Electrophoretic deposition in the solid oxide fuel cell technology: Fundamentals and recent advances. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;116.

72. Sikkema R, Baker K, Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of polymers and proteins for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020 Oct 1;284:102272.
73. Harsanyi E. U.S. Patent, N° 1897 902. 1933;
74. Hamaker HC. Formation of a deposit by electrophoresis. *Trans Faraday Soc*. 1940 Jan 1;35(0):279–87.
75. I AA, S VV, I ZG. Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspensions and calculation of deposit yields. *J Appl Chem USSR*. 1962;035825(0):2090–3.
76. Almeida E, Alves I, Brites C, Fedrizzi L. Cataphoretic and autophoretic automotive primers: A comparative study. *Progress in Organic Coatings*. 2003 Jan 1;46(1):8–20.
77. Hwang MJ, Kim MG, Kim S, Kim YC, Seo HW, Cho JK, et al. Cathodic electrophoretic deposition (EPD) of phenylenediamine-modified graphene oxide (GO) for anti-corrosion protection of metal surfaces. *Carbon*. 2019 Feb 1;142:68–77.
78. Wu MS, Huang CY, Jow JJ. Electrophoretic deposition of network-like carbon nanofiber as a conducting substrate for nanostructured nickel oxide electrode. *Electrochemistry Communications*. 2009 Apr 1;11(4):779–82.
79. Ferrari B, Moreno R, Hernán L, Melero M, Morales J, Caballero A. EPD of thick films for their application in lithium batteries. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007 Jan 1;27(13):3823–7.
80. Jang J, Machida K, Kim Y, Naoi K. Electrophoretic Deposition (EPD) of Hydrus Ruthenium Oxides with PTFE and Their Supercapacitor Performances. *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*. 2006 Dec 1;52:1733–41.
81. Gonzalez Z, Yus J, Caballero A, Morales J, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Electrochemical performance of pseudo-capacitor electrodes fabricated by Electrophoretic Deposition inducing Ni(OH)₂ nanoplatelets agglomeration by Layer-by-Layer. *Electrochimica Acta*. 2017 Sep 1;247:333–43.
82. Boccaccini AR, Keim S, Ma R, Li Y, Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of The Royal Society Interface*. 2010 Oct 6;7(suppl_5):S581–613.
83. Boccaccini AR, Zhitomirsky I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2002 Jun 1;6(3):251–60.
84. Tassel J van, Randall CA. Potential for integration of electrophoretic deposition into electronic device manufacture; demonstrations using silver/palladium. *Journal of Materials Science*. 2004;39:867–79.
85. Iregren A. Behavioral Methods and Organic Solvents: Questions and Consequences. *Environmental Health Perspectives*. 1996;104:361–6.

86. Castro Y, Ferrari B, Durán A, Moreno R. Effect of rheology and processing parameters on the EPD coatings of basic sol-gel particulate sol. *Journal of Materials Science*. 2004 Feb 1;39(3):845–9.
87. Novak S, König K. Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions. *Ceramics International*. 2009 Sep 1;35(7):2823–9.
88. HAYASHI S, NAKAGAWA ZE, YASUMORI A, OKADA K. Effects of H₂O in EtOH-H₂O disperse medium on the electrophoretic deposition of CaSiO₃ fine powder. *J Eur Ceram Soc*. 1999;19(1):75–9.
89. Farrokhi-Rad M, Ghorbani M. Electrophoretic Deposition of Titania Nanoparticles in Different Alcohols: Kinetics of Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(8):2354–61.
90. Besra L, Uchikoshi T, Suzuki TS, Sakka Y. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD). *Journal of the European Ceramic Society*. 2009 Jul 1;29(10):1837–45.
91. Besra L, Uchikoshi T, Suzuki TS, Sakka Y. Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(10):3154–9.
92. Winkle MR. Elimination of film defects due to Hydrogen evolution during cathodic electrodeposition. 1990.
93. Moreno R, Ferrari B. Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Mater Res Bull*. 2000 Apr 1;35(6):887–97.
94. Zarbov M, Schuster I, Gal-Or L. Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles. *Journal of Materials Science*. 2004 Feb 1;39(3):813–7.
95. Gonzalez Z, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Caballero A, Morales J. Nickel Oxide/Nickel Foam Composite as Supercapacitor Electrode via Electrophoretic Deposition. *KEM*. 2015 Jul;654:58–64.
96. Sato N, Kawachi M, Noto K, Yoshimoto N, Yoshizawa M. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2001;Part 2(357–360):1019–22.
97. Farrokhi-Rad M. Effect of particles size on the characteristics of wet deposits during electrophoretic deposition. *J Electroceram*. 2018 May 1;40(3):211–8.
98. Riahifar R, Raissi B, Marzbanrad E, Zamani C. Effect of parameters on deposition pattern of ceramic nanoparticles in non-uniform AC electric field. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2011 Jan 1;22(1):40–6.

99. Castro Y, Ferrari B, Moreno R, Durán A. Corrosion behaviour of silica hybrid coatings produced from basic catalysed particulate sols by dipping and EPD. *Surface and Coatings Technology*. 2005 Feb 21;191(2):228–35.
100. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007 Jan;52(1):1–61.
101. Charlot A, Deschanel X, Toquer G. Submicron coating of SiO₂ nanoparticles from electrophoretic deposition. *Thin Solid Films*. 2014 Feb 28;553:148–52.
102. Wang YC, Leu IC, Hon MH. Kinetics of Electrophoretic Deposition for Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004 Jan;87(1):84–8.
103. Iler RK. Multilayers of colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966 Jun 1;21(6):569–94.
104. Decher G, Lvov Y, Schmitt J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*. 1994 May 15;244(1):772–7.
105. Caruso F, Niikura K, Furlong DN, Okahata Y. 1. Ultrathin Multilayer Polyelectrolyte Films on Gold: Construction and Thickness Determination. *Langmuir*. 1997 Jun 1;13(13):3422–6.
106. Lvov Y, Decher G, Moehwald H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). *Langmuir*. 1993 Feb 1;9(2):481–6.
107. Wang Q, Hauser PJ. New characterization of layer-by-layer self-assembly deposition of polyelectrolytes on cotton fabric. *Cellulose*. 2009 Dec 1;16(6):1123–31.
108. Deng H, Zhou X, Wang X, Zhang C, Ding B, Zhang Q, et al. Layer-by-layer structured polysaccharides film-coated cellulose nanofibrous mats for cell culture. *Carbohydrate Polymers*. 2010 Apr 12;80(2):474–9.
109. Hoogeveen NG, Stuart MAC, Fler GJ, Böhmer MR. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*. 1996;12:3675–81.
110. Borges J, Rodrigues LC, Reis RL, Mano JF. Layer-by-Layer Assembly of Light-Responsive Polymeric Multilayer Systems. *Advanced Functional Materials*. 2014;24(36):5624–48.
111. Lee SW, Kim BS, Chen S, Shao-Horn Y, Hammond PT. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications. *J Am Chem Soc*. 2009 Jan 21;131(2):671–9.
112. Schmitt J, Gruenewald T, Decher G, Pershan PS, Kjaer K, Loesche M. Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study. *Macromolecules*. 1993 Dec 1;26(25):7058–63.
113. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*. 1997 Aug 29;277(5330):1232–7.

114. Wang L, Cui S, Wang Z, Zhang X, Jiang M, Chi L, et al. Multilayer Assemblies of Copolymer PSOH and PVP on the Basis of Hydrogen Bonding. *Langmuir*. 2000 Dec 1;16(26):10490–4.
115. Cochin D, Laschewsky A. Layer-by-layer self-assembly of hydrophobically modified polyelectrolytes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999;200(3):609–15.
116. Delcorte A, Bertrand P, Wischerhoff E, Laschewsky A. Adsorption of Polyelectrolyte Multilayers on Polymer Surfaces. *Langmuir*. 1997 Sep 1;13(19):5125–36.
117. Kotov NA. Layer-by-layer self-assembly: The contribution of hydrophobic interactions. *Nanostructured Materials*. 1999 Jan 1;12(5):789–96.
118. D'Agostino R. Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. In: 1st Edition. New York: Academic Press; 1990.
119. Ray J, Manning GS. Effect of Counterion Valence and Polymer Charge Density on the Pair Potential of Two Polyions. *Macromolecules*. 1997 Sep 1;30(19):5739–44.
120. Voigt U, Jaeger W, Findenegg GH, Klitzing R v. Charge Effects on the Formation of Multilayers Containing Strong Polyelectrolytes. *J Phys Chem B*. 2003 Jun 1;107(22):5273–80.
121. Jurin F. Croissance et propriétés de films minces conducteurs obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes. Université Franche-Comté; 2014.
122. US349760.pdf [Internet]. [cited 2022 Jul 8]. Available from: <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/58/a6/4e2ff31c795718/US349760.pdf>
123. Nelson WL, Cretcher LH. THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF d-MANNURONIC ACID LACTONE FROM THE MACROCYSTIS PYRIFERA. *J Am Chem Soc*. 1930 May 1;52(5):2130–2.
124. Hirst EL, Jones JKN, Jones WO. 389. The structure of alginic acid. Part I. *J Chem Soc*. 1939 Jan 1;(0):1880–5.
125. Fischer FG, Dörfel H. Die Polyuronsäuren der Braunalgen (Kohlenhydrate der Algen I). 1955 Jan 1;302(Jahresband):186–203.
126. Haug A, Larsen B. A STUDY ON THE CONSTITUTION OF ALGINIC ACID BY PARTIAL ACID HYDROLYSIS. In: Young EG, McLACHLAN JL, editors. *Proceedings of the Fifth International Seaweed Symposium, Halifax, August 25–28, 1965* [Internet]. Pergamon; 1966 [cited 2022 Jul 8]. p. 271–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080118413500434>
127. Li Y, Wang X, Sun J. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chem Soc Rev*. 2012 Aug 20;41(18):5998–6009.
128. Chiarelli PA, Johal MS, Casson JL, Roberts JB, Robinson JM, Wang HL. Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly. *Advanced Materials*. 2001;13(15):1167–71.

-
129. Krogman KC, Zacharia NS, Schroeder S, Hammond PT. Automated Process for Improved Uniformity and Versatility of Layer-by-Layer Deposition. *Langmuir*. 2007 Mar 1;23(6):3137–41.
 130. Asenbauer J, Eisenmann T, Kuenzel M, Kazzazi A, Chen Z, Bresser D. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy Fuels*. 2020 Oct 27;4(11):5387–416.
 131. Zhang H, Yang Y, Ren D, Wang L, He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*. 2021 Apr 1;36:147–70.
 132. Thackeray MM, Kang SH, Johnson CS, Vaughey JT, Benedek R, Hackney SA. Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*. 2007 Aug 14;17(30):3112–25.
 133. Cherkashinin G, Ensling D, Jaegermann W. LiMO₂ (M = Ni, Co) thin film cathode materials: a correlation between the valence state of transition metals and the electrochemical properties. *J Mater Chem A*. 2014 Feb 11;2(10):3571–80.
 134. Farhat D. Étude d'électrolytes à base de dinitriles aliphatiques pour des batteries Li-ion. 2017.
 135. Esteve-Adell I, Porcel-Valenzuela M, Zubizarreta L, Gil-Agustí M, García-Pellicer M, Quijano-Lopez A. Influence of the Specific Surface Area of Graphene Nanoplatelets on the Capacity of Lithium-Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*. 2022;10.
 136. Chen X, Paul R, Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*. 2017 May 1;4(3):453–89.
 137. Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, Kim DY. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates. *Nanotechnology*. 2006 May;17(12):2865–9.
 138. Chodankar NR, Pham HD, Nanjundan AK, Fernando JFS, Jayaramulu K, Golberg D, et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small*. 2020;16(37):2002806.
 139. Gogotsi Y, Penner RM. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano*. 2018 Mar 27;12(3):2081–3.
 140. Caballero A, Hernán L, Morales J, González Z, Sánchez-Herencia AJ, Ferrari B. A High-Capacity Anode for Lithium Batteries Consisting of Mesoporous NiO Nanoplatelets. *Energy Fuels*. 2013 Sep 19;27(9):5545–51.
 141. Bai J, Gao D, Wu H, Wang S, Cheng F, Feng C. Synthesis of Ni/NiO@MIL-101(Cr) Composite as Novel Anode for Lithium-Ion Battery Application. *J Nanosci Nanotechnol*. 2019 Dec;19(12):8063–70.
 142. Wang X, Li X, Sun X, Li F, Liu Q, Wang Q, et al. Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries. *J Mater Chem*. 2011 Mar 1;21(11):3571–3.

143. Yuan YF, Xia XH, Wu JB, Yang JL, Chen YB, Guo SY. Hierarchically ordered porous nickel oxide array film with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2010 Jul 1;12(7):890–3.
144. Gonzalez Z, Ferrari B, Sanchez-Herencia AJ, Caballero A, Morales J. Use of Polyelectrolytes for the Fabrication of Porous NiO Films by Electrophoretic Deposition for Supercapacitor Electrodes. *Electrochim Acta*. 2016 Sep 1;211:110–8.
145. Gonzalez Z, Perez-Mas AM, Blanco C, Granda M, Santamaria R. Influence of the electrophoretic deposition parameters on the formation of suspended graphene-based films. *Mater Des*. 2018 Dec 15;160:58–64.
146. Gonzalez zoilo, Ferrari B, Sanchez-Herencia. Relevance of the Semiconductor Microstructure in the Pseudocapacitance of the Electrodes Fabricated by EPD of Binder-Free β -Ni(OH)₂ Nanoplatelets - IOPscience. 2015.
147. Kazazi M. Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Curr Appl Phys*. 2017 Feb;17(2):240–8.
148. Meher SK, Justin P, Rao GR. Microwave-mediated synthesis for improved morphology and pseudocapacitance performance of nickel oxide. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011 Jun;3(6):2063–73.
149. Kate RS, Khalate SA, Deokate RJ. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018 Feb 15;734:89–111.
150. Yi H, Wang H, Jing Y, Peng T, Wang X. Asymmetric supercapacitors based on carbon nanotubes@NiO ultrathin nanosheets core-shell composites and MOF-derived porous carbon polyhedrons with super-long cycle life. *Journal of Power Sources*. 2015 Jul 1;285:281–90.
151. Kundu M, Liu L. Binder-free electrodes consisting of porous NiO nanofibers directly electrospun on nickel foam for high-rate supercapacitors. *Materials Letters*. 2015 Apr 1;144:114–8.
152. Zhang X, Shi W, Zhu J, Zhao W, Ma J, Mhaisalkar S, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. *Nano Res*. 2010 Sep;3(9):643–52.
153. Lou XW, Deng D, Lee JY, Feng J, Archer LA. Self-Supported Formation of Needlelike Co₃O₄ Nanotubes and Their Application as Lithium-Ion Battery Electrodes. *Advanced Materials*. 2008;20(2):258–62.
154. Lou XW, Deng D, Lee JY, Archer LA. Thermal formation of mesoporous single-crystal Co₃O₄ nano-needles and their lithium storage properties. *J Mater Chem*. 2008 Sep 9;18(37):4397–401.
155. Yuan C, Zhang X, Su L, Gao B, Shen L. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors. *J Mater Chem*. 2009 Aug 4;19(32):5772–7.

-
156. Lang JW, Kong LB, Wu WJ, Luo YC, Kang L. Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors. *Chem Commun.* 2008 Aug 18;(35):4213–5.
 157. Zhu J, Gui Z. From layered hydroxide compounds to labyrinth-like NiO and Co₃O₄ porous nanosheets. *Materials Chemistry and Physics.* 2009 Nov 15;118(1):243–8.
 158. Qiu Y, Yu J, Zhou X, Tan C, Yin J. Synthesis of Porous NiO and ZnO Submicro- and Nanofibers from Electrospun Polymer Fiber Templates. *Nanoscale Res Lett.* 2009 Feb;4(2):173–7.
 159. Needham SA, Wang GX, Liu HK. Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources.* 2006;159(1):254.
 160. Yus J, Bravo Y, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Gonzalez Z. Electrophoretic deposition of RGO-NiO core-shell nanostructures driven by heterocoagulation method with high electrochemical performance. *Electrochimica Acta.* 2019 Jun 10;308:363–72.
 161. Zhang H, Zhang X, Zhang D, Sun X, Lin H, Wang C, et al. One-Step Electrophoretic Deposition of Reduced Graphene Oxide and Ni(OH)₂ Composite Films for Controlled Syntheses Supercapacitor Electrodes. *J Phys Chem B.* 2013 Feb 14;117(6):1616–27.
 162. Brisse AL, Stevens P, Toussaint G, Crosnier O, Brousse T. Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices. *Materials.* 2018 Jul;11(7).
 163. Wu MS, Wang MJ, Jow JJ. Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources.* 2010 Jun 15;195(12):3950–5.

Chapitre II
Méthodes de caractérisations et synthèse des
particules

Ce chapitre est dédié à la description des différentes techniques de caractérisation des particules en suspension ou en poudre ainsi que les méthodes de caractérisation des films. Ensuite, nous évoquerons les méthodes de synthèse des particules colloïdales et des particules de polymères ainsi que la caractérisation de l'alginate de sodium.

1. Méthodes de caractérisation

1.1. Caractérisation des particules et polymères en suspension

1.1.1. Mesure de taille par DLS

La taille des particules est déterminée par la diffusion dynamique de lumière (DLS : Dynamic Light Scattering en anglais). L'appareil utilisé pour ce type de mesure est un Nano ZS (Malvern, UK). Le principe de cette technique est basé sur la mesure du mouvement Brownien des particules sous l'effet de l'agitation thermique qui est ensuite relié à leur taille à l'aide du coefficient de diffusion. Pour une particule sphérique, le diamètre hydrodynamique est donné par la loi de Stokes-Einstein (équation II-1) qui relie l'énergie thermique et le coefficient de diffusion de la particule.

$$d_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (II-1)$$

Avec d_H le rayon hydrodynamique de la particule (m), k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹), T la température, η la viscosité du milieu (Pa.s), et D le coefficient de diffusion de la particule (m.s⁻¹).

Pour cela, un faisceau laser Hélium/Néon ($\lambda=633$ nm, puissance 4 mW) illumine un échantillon, ensuite, les particules vont diffuser la lumière dans toutes les directions. L'intensité de la lumière diffusée est détectée en fonction du temps (dynamique) et à un angle fixe de 173° par rapport au rayon incident. Elle est ensuite traitée par un logiciel pour déterminer la fonction de corrélation et remonter à la distribution de taille.

Cette technique de mesure de taille ne permet pas l'obtention d'information sur la forme des particules. La taille obtenue correspond au diamètre équivalent d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que la particule dans le milieu. De plus, la taille étant calculée à partir du coefficient de diffusion, les espèces adsorbées à la surface de la particule sont prises en compte, le résultat correspond donc à un diamètre hydrodynamique plus important que le

diamètre réel de la particule. Ce dernier peut être déterminé directement par microscopie électronique à transmission. La technique de DLS permet de mesurer la taille de particules en suspension de quelques nanomètres à quelques micromètres, au-delà, le mouvement brownien des particules de taille plus importante peut devenir moins dominant que le mouvement lié à la sédimentation des particules.

1.1.2. Mesure de la mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique des particules est déterminée par l'électrophorèse par effet Doppler (ELS : Electrophoresis Laser Doppler en anglais), qui consiste à mesurer la vitesse des particules placées dans un champ électrique. Ensuite, des effets électrocinétiques, dont l'électrophorèse, permettent de déterminer la mobilité électrophorétique des particules. Ces effets sont la conséquence de l'existence de charges électriques à la surface des particules (cf. chapitre I paragraphe 1.3). Quand un champ électrique est appliqué à travers une solution contenant des particules chargées, celles-ci vont se déplacer. Les forces de viscosité agissant sur les particules ont tendance à s'opposer à leur mouvement. Lorsqu'un équilibre est atteint entre ces deux forces, les particules se déplacent à une vitesse constante. Dès lors, la détermination de la vitesse d'une particule et plus précisément de sa mobilité électrophorétique, permet de calculer le potentiel zêta par l'équation de Henry (cf. chapitre I équation (I-8)). Comme expliqué dans le chapitre 1, il existe deux variations de l'équation (I-8), le choix de la relation pour calculer le potentiel zêta dépendra de la taille des particules par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse. Les particules utilisées dans ce travail ont un diamètre de 90 à 250 nanomètres et l'épaisseur de la couche diffuse est de quelques nanomètres, nous utiliserons donc la relation de Smoluchowski (cf. chapitre I équation (I-10)) pour le calcul du potentiel zêta. L'appareil utilisé pour ce type de mesure est également le Nano ZS (Malvern, UK).

1.1.3. Masse moléculaire de polymère par viscosimétrie

La viscosité d'une solution de polymère dépend de plusieurs paramètres à savoir la masse molaire, la concentration en polymère et les conditions opératoires comme la nature du solvant, la température et la force ionique. Ces paramètres influencent à la fois la conformation et la flexibilité des chaînes du polymère.

La viscosité d'une solution est déterminée en comparant le temps d'écoulement (t) d'un volume donné de solution de polymère à travers un capillaire au temps (t_0) d'écoulement du même volume de solvant pur. La viscosité relative η_{rel} représente le rapport de la viscosité de la

solution η sur la viscosité du solvant η_0 (équation II-2). L'accroissement relatif de viscosité est appelé viscosité spécifique η_{sp} et s'écrit suivant l'équation (II-3) :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (II-2)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (II-3)$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est une grandeur qui dépend de la taille et de la forme du polymère en solution. Elle correspond à la limite de viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère tend vers zéro. Les valeurs de la viscosité intrinsèque peuvent être calculées en analysant la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration (η_{sp}/c) en utilisant l'équation de Huggins (équation II-4) ainsi que le logarithme réduit de la viscosité relative ($\ln \eta_{rel}/c$) en utilisant l'équation de Kraemer (équation II-5).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (II-4)$$

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (II-5)$$

Avec k_H et k_K respectivement les constantes de Huggins et Kraemer et c la concentration en polymère. Ces équations (II-4 et II-5) ne sont valides que pour des solutions diluées (pas d'interaction inter-chaînes). Les méthodes de Huggins et Kraemer sont considérées comme deux méthodes complémentaires dont la linéarité des tracés ainsi que leur intersection à concentration nulle sont deux conditions de validation de ces méthodes.

Une fois la viscosité intrinsèque connue, on peut alors calculer la masse moléculaire M_w du polymère à l'aide de l'équation de Mark-Houwink :

$$[\eta] = KM_w^a \quad (II-6)$$

Avec K et a des paramètres caractéristiques d'un système polymère/solvant à une température et force ionique données. Ces paramètres sont déterminés en étudiant une série de polymères homologues de masse moléculaire connue. Pour les polymères flexibles, le paramètre a varie de 0,5 (mauvais solvant) à 0,8 (bon solvant).

A partir de la masse moléculaire, il est possible de déterminer le rayon de giration à l'aide de l'équation de Smidsrød [1]:

$$R_g(\text{\AA}) = 0,095 M_w^{0,54} \quad (II-7)$$

1.1.4. Mesure de la quantité de polymère adsorbé à la surface de particules

L'analyseur de carbone organique total (COT) est une technique qui permet de doser la quantité de carbone présent dans une solution. L'analyseur utilisé est l'analyseur TOC-L (Shimadzu), possédant une gamme de mesure du carbone allant de $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 30000 mg.L^{-1} . L'analyse de COT est considérée comme la différence entre deux teneurs en carbone, à savoir la teneur en carbone total (appelé TC) et la teneur en carbone inorganique (appelé IC).

Pour l'analyse de la teneur en carbone total (IC), l'échantillon contenant des composés carbonés est brûlé dans un tube chauffé à 680°C en présence d'un catalyseur en platine. La combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température en présence de catalyseur permet de convertir toutes les espèces carbonées en dioxyde de carbone (CO_2). Ce dernier est refroidi et passe à travers un filtre à halogène avant d'être détecté par un détecteur Infra-Rouge Non Dispersif (NDIR). Pour la détermination de la teneur en carbone inorganique (IC), de l'acide chlorhydrique est ajouté à une autre prise d'essai de l'échantillon afin de convertir le carbone inorganique en CO_2 . Ce dernier est alors envoyé au détecteur NDIR par le même chemin que l'analyse TC. Ainsi la teneur en carbone organique total de l'échantillon (COT) est obtenue par différence :

$$TOC = TC - IC \quad (II-8)$$

L'analyseur de COT permet de déterminer la quantité de matière de polyélectrolyte non adsorbé sur les particules et d'en déduire l'isotherme d'adsorption associée. Après adsorption du polyélectrolyte sur la surface de particules, la solution est centrifugée. Les polyélectrolytes non adsorbés sont récupérés dans le surnageant. Ce dernier est analysé par COT ce qui permet de déterminer la quantité de carbone (en ppm) contenu dans le surnageant qui correspond à la concentration en polyélectrolyte non adsorbé. Connaissant la concentration initiale en polyélectrolyte et la concentration en polyélectrolyte libre dans le surnageant, on peut alors déterminer la quantité de polyélectrolyte adsorbée par unité de masse de particules en utilisant l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{eq}}{C_p} \quad (II-9)$$

Avec Γ la quantité en mg de polyélectrolyte adsorbé par g de particules, C_i et C_{eq} sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre (mg.L^{-1}) et C_p la concentration en particules (g.L^{-1}).

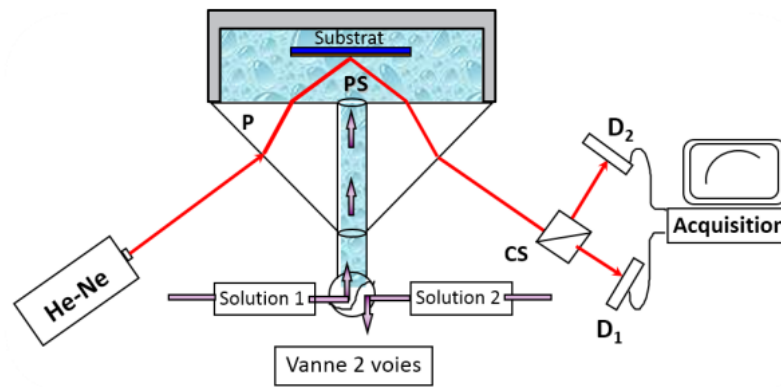
1.2. Caractérisation des films minces

1.2.1. Suivi *in situ* de la croissance de film par réflectométrie laser

La croissance du film multicouche particules/polyélectrolyte ou particules/particules a été suivie *in situ* par réflectométrie laser à l'aide d'un réflectomètre laser à angle fixe. Le réflectomètre est composé d'une cellule à jet munie d'une partie en téflon et d'un prisme en quartz transparent percé d'un canal en son centre permettant l'apport des différentes solutions (figure II-1). La géométrie de ce prisme crée un point de stagnation pour lequel le flux de diffusion-convection est connu et calculable. C'est à ce point de stagnation que le rayon lumineux polarisé linéairement émis par un laser Hélium/Néon ($\lambda=632,8$ nm, puissance 5 mW) est réfléchi. Il ressort ensuite par la deuxième face du prisme et arrive dans un cube séparateur de polarisation CS qui le décompose en une composante parallèle p et une perpendiculaire s. Ces composantes (p et s) sont ensuite détectées par deux photodiodes D1 et D2 qui les convertissent en intensités électriques I_p et I_s . Ces intensités sont ensuite transformées en tensions U_p et U_s par l'intermédiaire d'une résistance R. Un système d'acquisition permet enfin de suivre l'évolution de ces tensions en temps réel. Afin d'introduire les différentes solutions, un système d'injection est également présent. Il est constitué d'une vanne à deux voies directement liées au canal de la cellule réflectométrique.

Le signal réflectométrique est défini comme le rapport des deux tensions U_p et U_s :

$$S = \frac{U_p}{U_s} = \frac{R I_p}{R I_s} = \frac{I_p}{I_s} \quad (\text{II-10})$$



Légende :

- PS : Point de stagnation
- P : Prisme
- D1, 2 : Photodiode
- CS : Cube séparateur

Figure II-1 : Schéma du réflectomètre laser. [2]

La variation du signal réflectométrique représente semi-quantitativement les changements de la quantité adsorbée de polyélectrolytes ou de particules sur le substrat plan [3]. En effet, les résultats obtenus par réflectométrie laser seront présentés comme l'évolution du signal réflectométrique en fonction du temps. Le substrat utilisé en réflectométrie laser doit permettre une bonne réflexion de la lumière, être plat, posséder un indice optique élevé ainsi qu'une faible rugosité afin d'éviter la diffusion du faisceau laser. Des wafers de silicium oxydé ($105 \pm 0,5$ nm de SiO_2) (ACM, France) ont été utilisés comme substrat après nettoyage avec une solution de piranha (rapport volumique 3:1 de H_2SO_4 (98%) et H_2O_2 (30%)) pendant 20 min suivi d'un rinçage à l'eau ultrapure [4]. Ce type de substrat est couramment utilisé dans les techniques de mesures optiques grâce notamment à une bonne réflexion de la lumière du fait de la différence d'indice de réfraction, à 632 nm, entre le silicium ($n_{\text{Si}} = 3,871$) et le silicium oxydé ($n_{\text{SiO}_2} = 1,465$).

1.2.2. Mesure d'épaisseur des films par profilométrie

Les épaisseurs des films élaborés sont déterminées par un profilomètre mécanique à contact, Dektak 150 (VEECO, Etat Unis) avec une pointe en diamant présentant un rayon de courbure de $2,5 \mu\text{m}$. Un capteur solidaire de la pointe mesure la position verticale Z de la pointe lorsqu'elle se déplace horizontalement (axe X) sur une surface à une vitesse de $0,005 \text{ cm.s}^{-1}$. Un profil $Z=f(X)$ est alors obtenu. La force appliquée par la pointe est réglée au minimum (3 mg) afin de ne pas rayer l'échantillon.

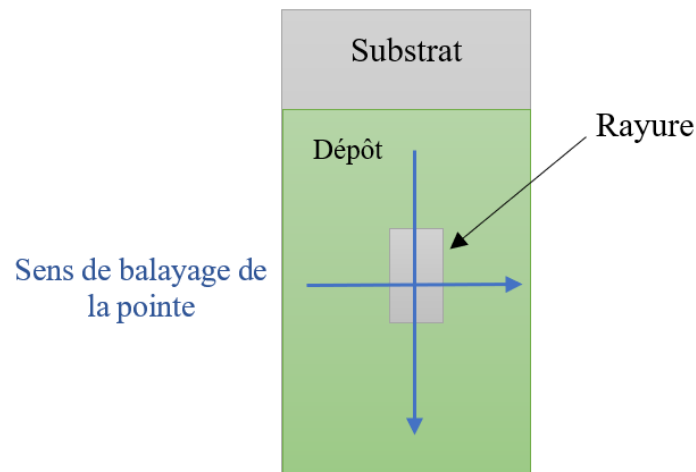


Figure II-2 : Représentation schématique de la mesure d'épaisseur par profilométrie.

La détermination des épaisseurs des films par profilométrie a été réalisée en créant un sillon sur les films par l'intermédiaire d'une pince en plastique. La pince permet d'éliminer le dépôt sans rayer le substrat. Ensuite, l'échantillon est placé sous la pointe diamant du profilomètre. La pointe diamant est en contact avec le dépôt, puis avec le substrat au fond du sillon et enfin à nouveau avec le dépôt (Figure II-2). La différence de hauteur de marche entre la position de la pointe sur le film et la position de la pointe sur le substrat (sillon) correspond à l'épaisseur du film.

1.2.3. Structure cristallographique : DRX *in situ* en chambre de température

Une chambre haute température (HT-XRD : *in situ* high température X-ray diffraction en anglais) est utilisée pour des analyses par diffraction des rayons X *in situ* avec des températures allant jusqu'à 1300 °C. Cette technique permet le suivi de la cristallisation et la détermination de phase de l'échantillon *in situ* sur la gamme de température souhaitée et également pour une durée de calcination choisie. Plusieurs acquisitions peuvent être réalisées au cours de la mesure afin de déterminer d'éventuelles changements de phase cristalline en fonction de la température et du temps de calcination.

Le porte-échantillon en Al_2O_3 , couplé avec un thermocouple (Figure II-3), permet la répartition de la température sur toute la surface de l'échantillon qui ne doit pas dépasser une surface de 1 cm^2 . Pour ce type de mesure, l'appareil utilisé est un dispositif Anton Paar HTK 1200 N couplé à un diffractomètre Bruker avancé D8 ($\text{K}\alpha(\text{Cu}) \lambda = 0,15418 \text{ nm}$, $2\theta = 10-80$). L'indexation des pics des diffractogrammes est réalisée en utilisant le logiciel EVA.

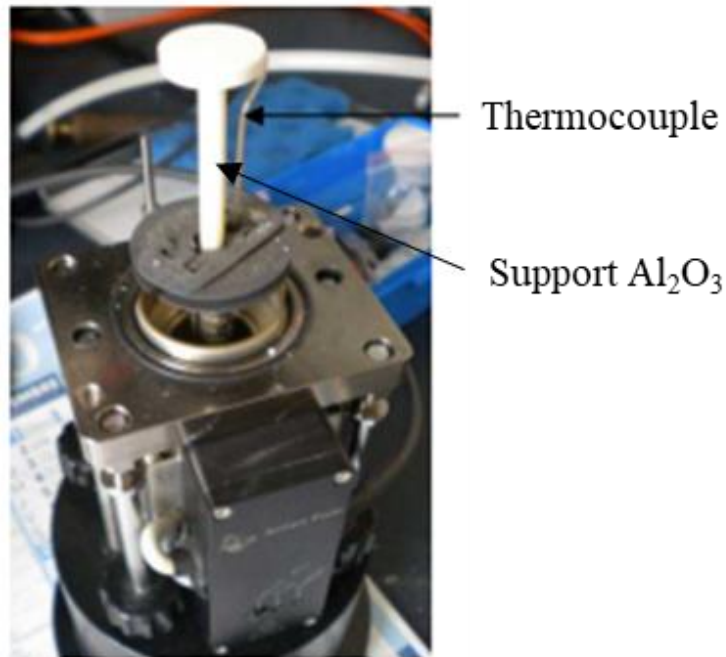


Figure II-3 : Porte-échantillon de la chambre de température HTK 1200N.[5]

1.2.4. Morphologie et rugosité de surface par AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie de très haute résolution, qui permet de réaliser des topographies de la surface d'un échantillon même à très petite échelle, de quelques nanomètres à quelques micromètres. L'AFM permet d'imager la surface des matériaux isolants comme des matériaux conducteurs.

Le dispositif est constitué de plusieurs parties : un porte-échantillon, une pointe fixée sur un levier, une source de laser, et un photodétecteur couplé à un ordinateur. Lorsque la pointe balaye la surface de l'échantillon, les forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon induisent la déflexion du levier sur lequel est fixée la pointe. Un faisceau laser est focalisé sur le levier. Celui-ci renvoie le faisceau dans une photodiode à quatre cadrans. La déflexion du levier entraîne un déplacement du rayon réfléchi sur les photodiodes et donc une variation de tension reliée à la topographie.

Dans cette étude, L'AFM est utilisé en mode non-contact appelé mode tapping pour la morphologie de surface mais aussi en mode contact pour l'étude rugosimétrique des échantillons.

L'AFM Nano Observer (Nano Observer CSI – ScienTec) permet de réaliser des images topographiques, et de cartographier des propriétés physiques de surfaces. Pour l'étude

rugosimétrique, l'AFM est utilisée en mode contact suivant ces conditions : taille du balayage : $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$, vitesse : 1 ligne/seconde, pointe : Budget Sensor Al 75. Le traitement d'images et analyses des mesures ont été réalisés avec le logiciel Mountains Maps de Digital Surf.

1.2.5. Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique utilise un système à trois électrodes : le film à caractériser comme électrode de travail, une feuille de platine comme contre électrode et une électrode de référence en Ag/AgCl, plongées dans une solution d'électrolyte en KOH 1M, l'ensemble étant relié à un potentiostat/galvanostat (Metrohm). Cette technique consiste à effectuer un balayage linéaire en tension sur une fenêtre de potentiel, dans notre cas de 0,0-0,5 V/Ag/AgCl. La vitesse de balayage v_b est généralement définie en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ qui dans notre cas a été variée de 2 à 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Lorsque la variation du potentiel n'entraîne qu'une modification de la répartition des charges électriques mais qu'il n'y a pas d'échange électronique, le courant résultant est constant. Il est appelé courant capacitif et correspond à la charge ou à la décharge de la double couche électrochimique. Le voltammogramme d'un condensateur parfait serait un rectangle. A cause de l'influence de la résistance du système, celui d'un supercondensateur n'est pas un rectangle parfait, l'allure d'un supercondensateur en RuO_2 est représentée sur la Figure II-4.

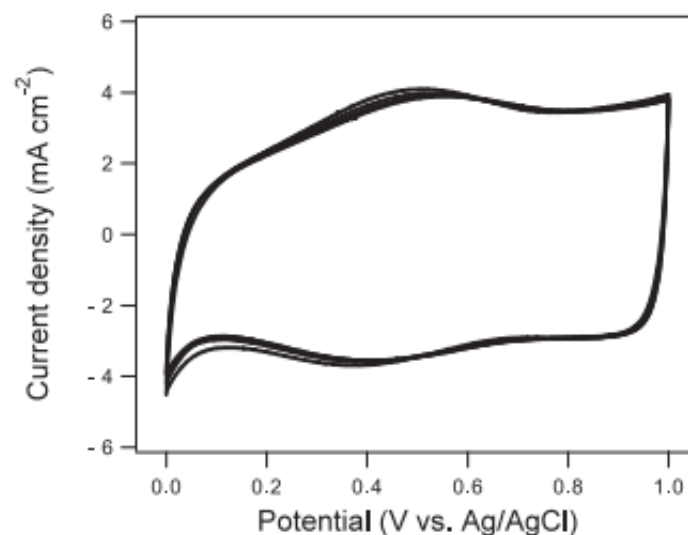


Figure II-4 : Allure typique d'un voltammogramme cyclique d'une électrode de RuO_2 dans 0.1 M d'acide sulfurique.[6]

Lors du balayage en tension, la présence de réaction d'oxydoréduction provoque une variation rapide du courant due à l'apparition d'un courant faradique issu des échanges électroniques. Cela se traduit sur le voltammogramme d'une électrode de type faradique par la présence de pics d'oxydation et de réduction (Figure II-5).

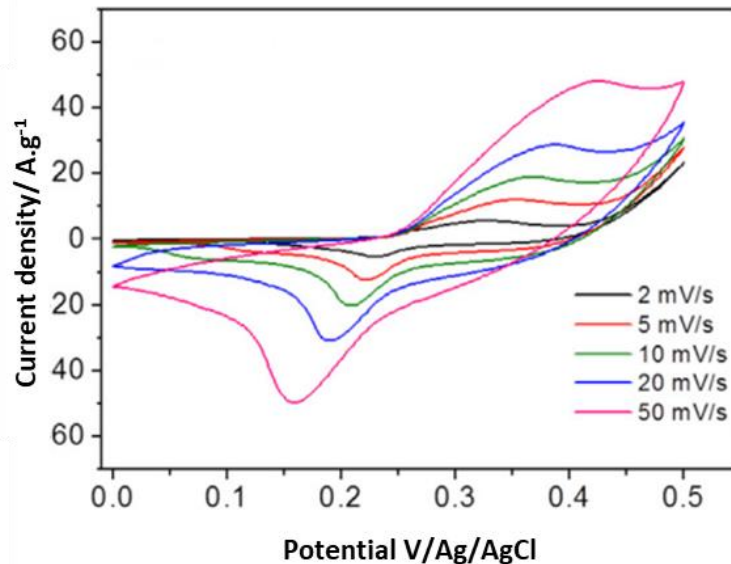


Figure II-5 : Allure typique d'un voltampérogramme cyclique d'une électrode de NiO dans 1 M KOH.[7]

Pour une réaction électrochimique réversible, les voltammogrammes d'une électrode faradique doivent remplir un certain nombre de conditions :

- 1) l'intensité du pic d'oxydation i_p varie linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage v_b
- 2) i_p doit être égal à l'intensité du courant de réduction (en valeur absolue)
- 3) La différence entre le potentiel d'oxydation et le potentiel de réduction doit être égal à 59 mV divisé par le nombre d'électron(s) échangé(s) (un dans notre cas)
- 4) Les valeurs de potentiels d'oxydation et de réduction doivent être indépendantes de la vitesse de balayage.

Si ces conditions sont respectées, alors, à partir des pics d'oxydation des voltammogrammes d'une électrode faradique, la surface électrochimiquement active (ECSA) en cm^2 du matériau d'électrode peut être déterminée à l'aide de l'équation de Randles-Ševčík (équation II-11).

$$i_p = 268.6 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (\text{II-11})$$

Avec i_p l'intensité du pic d'oxydation, n le nombre d'électrons transférés pendant la réaction, A la surface électrochimiquement active, D le coefficient de diffusion de l'électrolyte, C la concentration de l'électrolyte et v la vitesse de balayage.

1.2.6. Charge/décharge galvanostatique (GCD)

La charge/décharge galvanostatique (GCD), aussi appelée la chronopotentiométrie (CP), permet d'imposer un courant constant alternativement positif pour la charge et négatif pour la décharge au système afin de faire évoluer et suivre la variation du potentiel de l'électrode de travail dans la fenêtre de potentiel choisi (0,0-0,5 V dans notre cas). Durant l'étape où le courant est positif (courant de charge), le potentiel de l'électrode de travail va augmenter plus ou moins rapidement selon les processus électrochimiques mis en jeu. Un cycle est constitué d'une charge et d'une décharge. En pratique, plusieurs cycles sont effectués afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Lorsqu'on leur impose un courant constant, l'allure de charge/décharge des matériaux de type faradique, se composent de deux régions : une chute soudaine du potentiel au tout début de la décharge due à la résistance interne du matériau appelée chute ohmique, suivie d'une lente décroissance voire un palier de potentiel (Figure II-6). Cette lente décroissance de potentiel observée est liée à la réaction de réduction représentant un comportement typiquement faradique.

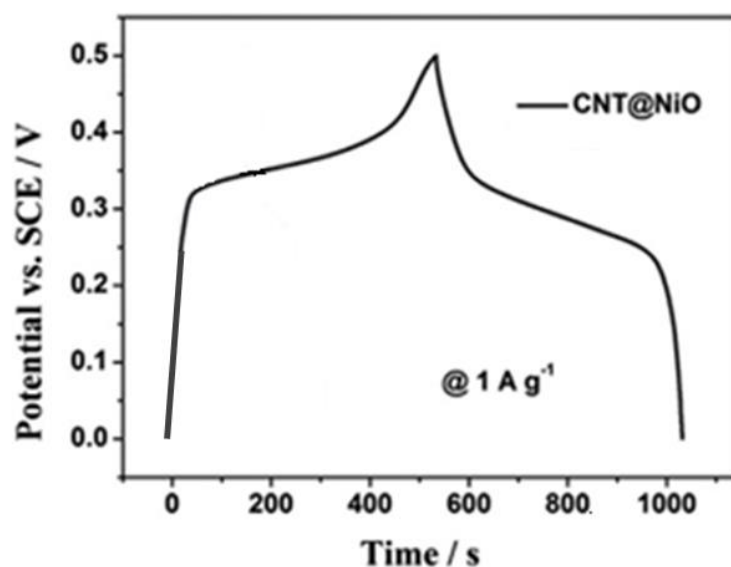


Figure II-6 : Allure d'un cycle galvanostatique d'une électrode CNT@NiO de comportement faradique [8].

En revanche, le potentiel d'un supercondensateur en fonction du temps a une allure triangulaire (Figure II-7) puisque les électrodes ont un comportement purement capacitif. On remarque simplement en début de charge et de décharge la chute ohmique due à la résistance du système.

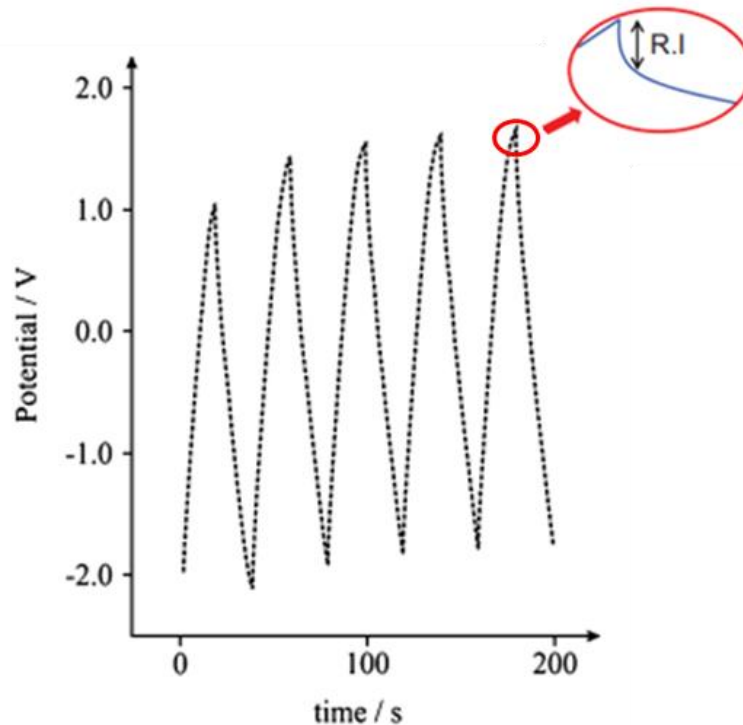


Figure II-7 : Allure du cycle galvanostatique d'une électrode de supercondensateur en graphite de comportement capacitif [9].

En se servant des temps de décharge de la GCD, il est possible d'évaluer la capacitance spécifique du matériau. La capacitance spécifique s'exprime en fonction de la charge Q du matériau en utilisant l'équation II-12 :

$$C_s = \frac{Q}{m \Delta V} \quad (II-12)$$

Avec C_s la capacitance spécifique ($F.g^{-1}$), Q la charge du système (C), m la masse (g) et ΔV la fenêtre de potentiel (V).

La charge du système peut être déterminée en multipliant le courant I (A) imposé par le temps t (s) de décharge (équation II-13) :

$$Q = I \Delta t \quad (II-13)$$

La capacitance spécifique peut finalement être exprimée selon l'équation II-14 :

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (II-14)$$

1.3. Autres méthodes de caractérisation

1.3.1. Diffraction des rayons X

La Diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. La cristallinité d'un matériau est caractérisée par l'arrangement des atomes dans un réseau périodique où les atomes sont ordonnés. Ce réseau est constitué de plans parallèles et équidistants : les plans réticulaires dont les coordonnées sont définies par les indices de Miller (h,k,l). Un faisceau incident de rayons X va interagir avec les atomes du matériau étudié suivant différentes natures d'interaction. Celle qui est utilisée dans ce cas est la « diffusion élastique » ou « diffusion de Rayleigh » : les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique et sont diffusés dans toutes les directions en gardant les mêmes caractéristiques. Si les rayons diffusés sont en phase, les interférences sont constructives : les rayons X diffractent (Figure II-8).

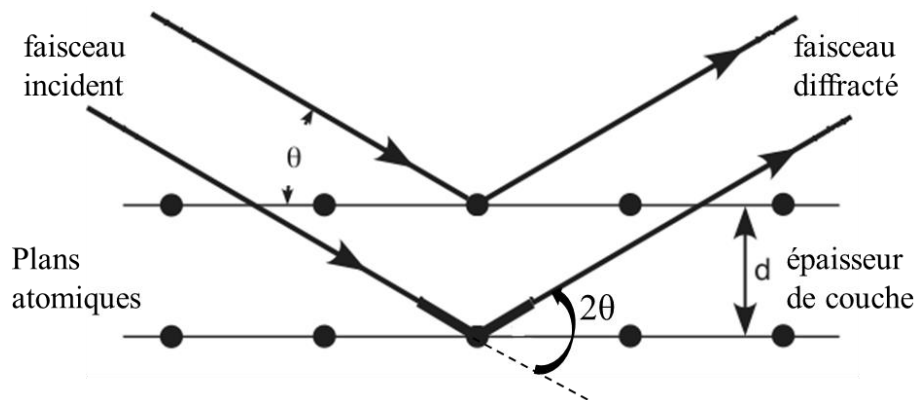


Figure II-8 : Schéma de diffraction selon la loi de Bragg.

Ces rayons X diffractés sont obtenus suivant différents angles θ entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident. L'intensité des rayons X diffractée est directement liée aux plans réticulaires de la structure cristalline. Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg (équation II-15) :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (II-15)$$

Avec d : la distance inter-réticulaire (m), θ l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident ($^\circ$), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X (m). L'indexation des

pics des diffractogrammes est réalisée en utilisant le logiciel EVA. L'appareil de DRX utilisé est un diffractomètre Bruker avancé D8 ($K\alpha(\text{Cu}) \lambda = 0,15418 \text{ nm}$, $2\theta = 10\text{-}80$).

1.3.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie d'échantillons avec une résolution dans le domaine nanométrique, mais aussi, l'obtention des images de composition. Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires arrive sur un échantillon, il en résulte des phénomènes d'interactions avec les électrons des atomes présent dans la matière. Différents types de rayonnements sont alors émis, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Les électrons secondaires sont obtenus par l'éjection des électrons périphériques de l'atome d'où leur faible énergie. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. Du fait de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface ($<10 \text{ nm}$) peuvent être recueillis par le détecteur. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux permettent l'obtention des images de compositions. La topographie de l'échantillon est obtenue par le balayage point par point du faisceau sur la surface de l'échantillon.

Le MEB utilisé dans ces travaux est un microscope électronique de type FEG (canon à effet de champ, Field Effect Gun en anglais) de la marque TESCAN modèle MIRA3. Du fait de la faible conductivité des échantillons, ces derniers ont été métallisés avec un métalliseur cathodique sous vide secondaire avec Pt(Pd).

1.3.3. Analyses thermiques (DSC et ATG)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une des techniques d'analyse thermique utilisées dans le cadre des travaux de thèse pour la détermination de la température de transformation de l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel. La différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un échantillon et d'une référence est mesurée en fonction de la température. Ainsi, quand l'échantillon subit une transformation physique comme un changement de phase, la quantité d'énergie à lui fournir pour qu'il maintienne sa température au même niveau que la référence varie. Le sens de l'échange de chaleur entre l'équipement et l'échantillon dépend de la nature endothermique ou exothermique de la transformation physique. En mesurant cette différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon, l'appareillage de DSC peut mesurer la quantité de chaleur

absorbée ou libérée au cours d'une transition. Des changements de phase tels que les transitions vitreuses peuvent donc être détectés.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant l'étude de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. L'ATG est couramment utilisée pour déterminer les températures de dégradation, le taux d'humidité absorbée par un matériau, mais aussi le taux d'espèces organiques dans un matériau. L'appareillage utilisé pour ces analyses thermiques est un SDT Q600 (TA Instruments).

1.3.4. Sorptométrie par adsorption d'azote

L'adsorption physique de molécules d'azote est utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un matériau (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'échantillon est pesé et placé dans un tube en verre. La première étape consiste à sécher et dégazer l'échantillon à 180°C jusqu'à atteindre une pression de 20 mbar. Le tube est par la suite mis sous vide et la pression de diazote est augmentée progressivement. Les molécules d'azote gazeux peuvent pénétrer entre les particules et dans tous les pores, fissures et dans la texture de surface. L'isotherme d'adsorption obtenue sera par la suite traitée en utilisant la méthode BET (Brunauer-Emett-Teller). Cette théorie est basée sur la formation de multicouches avant que la monocouche d'adsorbat en surface de l'échantillon ne soit complète.

Le modèle BET représente la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative. L'isotherme d'adsorption apparait comme le taux d'adsorption $\frac{n^a}{n_m^a}$ (avec n^a la quantité d'azote adsorbée, n_m^a la quantité nécessaire pour former la monocouche) en fonction de la pression relative P/P_0 où P est la pression de diazote et P_0 est la pression saturée à la température expérimentale.

La détermination de la surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) d'une poudre est réalisée sur une régression aux pressions relatives p/p_0 comprises entre 0,05 et 0,3 où le modèle BET est basé sur une conception très simplifiée d'un processus d'adsorption idéale sur une surface plane, où la surface influence uniquement la première couche de molécules adsorbées, et à l'absence d'interactions latérales :

$$\frac{p/p_0}{n^a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C} \times p/p_0 \quad (\text{II-16})$$

Avec C la constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz parfait selon l'équation II-18 :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (II-17)$$

La surface spécifique par BET est exprimée comme suit :

$$S_{BET} = n_m^a N_A \sigma_{N_2} \quad (II-18)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$) et σ_{N_2} la surface occupée par une molécule de N_2 (à 77K $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$). L'appareil utilisé est un TriStar II Micromeritics couplé à un Smart VacPrep Micromeritics.

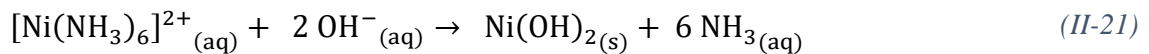
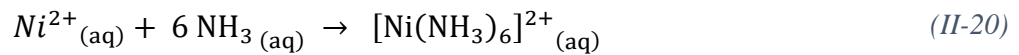
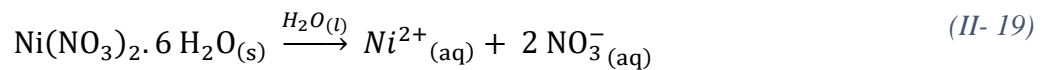
2. Synthèse et caractérisations des matériaux

2.1. Particules de Ni(OH)₂

La synthèse des particules d'hydroxyde de nickel est une étape importante qui permet de bien contrôler la stabilité des particules en suspension. En effet, les particules commerciales engendrent des difficultés par rapport à l'état de dispersion et de stabilité des particules en suspension. Les particules d'hydroxyde de nickel sont alors synthétisées par précipitation chimique de nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) dans l'ammoniaque ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $d = 0,88$, 35%) sous ultrasons [10]. La sonochimie a été utilisée avec succès pour la synthèse de nanopoudres d'hydroxyde de nickel au cours des dernières années [10–13]. Les ultrasons sont connus pour favoriser la nucléation des nanoparticules. En effet, cette nucléation se produit lorsqu'un précurseur de nickel, par exemple le nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), est précipité en hydroxyde de nickel colloïdal en présence d'une base, telle que l'hydroxyde de sodium ou l'ammoniaque. Les ultrasons permettent également la dispersion des particules en suspension au même titre qu'ils induisent une diminution de la taille des particules. En effet, Cabanas-Polo *et al.* [13] ont montré que la distribution de taille des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ diminue de 370 nm à 170 nm en travaillant sous ultra-sons à une puissance de $80 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ au lieu de $45 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Dans un premier temps, le nitrate de nickel hexahydraté est dissout dans de l'eau ultrapure ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Milli-Q plus, Millipore) engendrant une solution aqueuse à une concentration de 0,1

mol.L⁻¹ en ions Ni(II) (équation II-19, figure II-9a). Puis une quantité spécifique d'ammoniaque (2 mol.L⁻¹) est ajoutée, conduisant au complexe hexaammine nickel (II) [Ni(NH₃)₆]²⁺ (équation II-20, figure II-9b). La solution est ensuite agitée sous ultrasons pendant 90 minutes. Au cours de cette réaction chimique, la concentration d'ammoniaque diminue sous l'effet des ultrasons induisant une diminution du pH qui conduit à une précipitation de particules de β-Ni(OH)₂ (équation II-21). En effet, un dégazage sous effet des ultrasons se produit en raison de la croissance et de la coalescence des bulles générées lors de la cavitation, ce qui diminue la concentration d'ammoniaque en solution induisant par la suite la précipitation de β-Ni(OH)₂.



Après la synthèse, le précipité est lavé plusieurs fois avec de l'eau à pH 10 ajustée avec une solution de TMHA (Hydroxyde de tétraméthyle ammonium N(CH₃)₄OH) à 1% en utilisant une centrifugeuse Beckman Coulter de type Avanti JE à 10000 tr.min⁻¹ pendant 10 min après chaque lavage. Cette étape de lavage a pour but de diminuer la conductivité de la suspension en éliminant l'excès des ions n'ayant pas réagi.

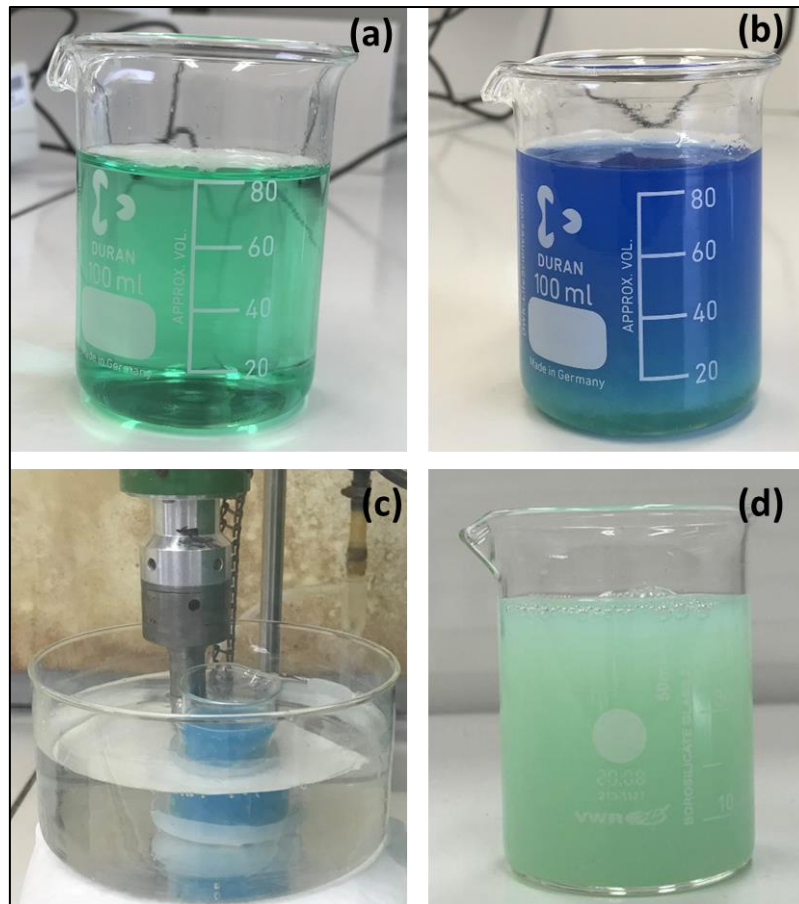


Figure II-9 : Etapes de synthèse des particules d'hydroxyde de nickel. (a) dissolution du nitrate de nickel selon équation (II-19), (b) ajout de l'ammoniaque et formation du complexe et début de précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (équation II-20) (c) dispositif de synthèse sous ultrasons, (d) dispersion des particules de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ après lavage.

Dans un premier temps, une sonotrode (canne à ultrasons) (Labsonic U, B. Braun, Allemagne) ayant une fréquence de 20 kHz avec une sonde en titane de 19 mm de diamètre est utilisée à 300 W soit 100 W.cm^{-2} . Afin d'éviter le surchauffage de la sonde au cours de la synthèse et ainsi maintenir la température, le milieu réactionnel plonge dans un bain eau-glace. Afin d'éviter les pollutions qui peuvent être engendrées par la sonde en titane sous l'influence des ultrasons (comme le montre la figure II-10), la sonde est placée à l'extérieur du milieu réactionnel, dans le bain eau-glace.



Figure II- 10 : Pollution des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par du titan métallique provenant de la sonde de la sonotrode.

L'utilisation de cette sonotrode présente plusieurs problèmes, à savoir une mauvaise stabilité des suspensions des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en solution traduite par une agrégation et une sédimentation des particules. Cet aspect d'agrégation a été par la suite observé sous microscopie électronique à balayage. Comme représenté la Figure II-11, les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont regroupées sous forme d'agglomérats.

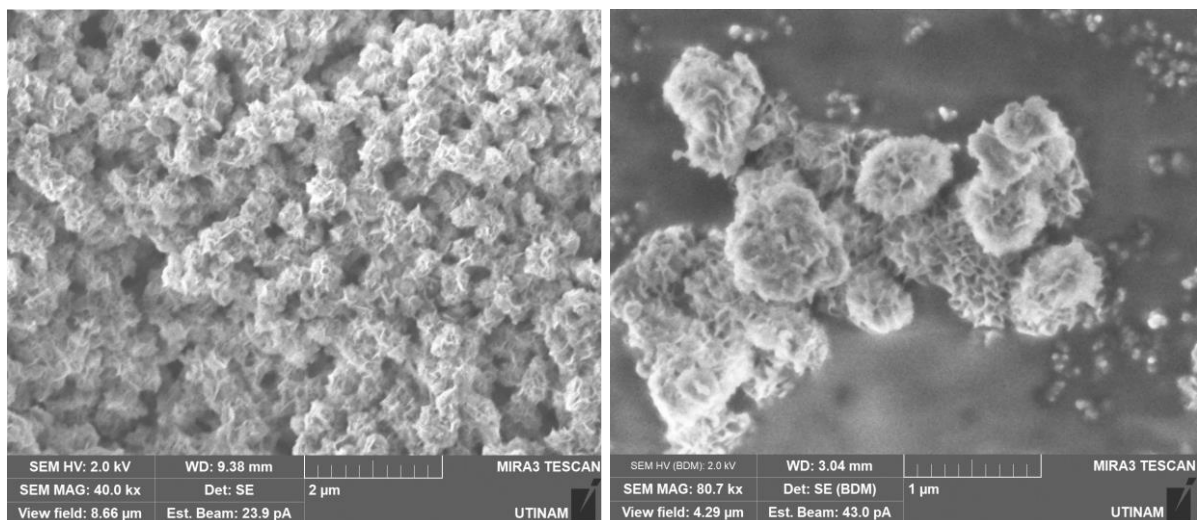


Figure II-11 : Image MEB des particules après synthèse avec la canne (1) à 100 W.cm^{-2} .

Dans le but de vérifier la performance de ce dispositif ultrasonore, des expériences de calorimétrie sont réalisées afin de mesurer la puissance acoustique (P_{ac}) transmise au milieu [14]. Cette méthode de caractérisation des cannes à ultrasons repose sur le fait que lors de la propagation d'ondes ultrasonores, celles-ci sont atténuées par frottement visqueux au sein du liquide. Elle permet de caractériser la propagation de l'onde de manière globale. Le système est considéré comme adiabatique dans les premières minutes de propagation de l'onde, il est alors

possible de mesurer la puissance transmise en mesurant la variation de la température en fonction du temps en utilisant l'équation (II-22).

$$P_{ac} = m \cdot C_p \frac{dT}{dt} \quad (II-22)$$

Avec P_{ac} la puissance acoustique transmise en W, m la masse du milieu de propagation en kg, C_p la capacité calorifique du milieu de propagation en J/(K.Kg), $\frac{dT}{dt}$ la variation de température en fonction de temps en $K.s^{-1}$. Les valeurs de puissances acoustiques obtenues sont tracées en fonction des puissances électriques respectives (figure II-12). Pour une puissance électrique de 340 W, la puissance transmise est égale à 17 W soit un rendement énergétique de 5%. Ce rendement étant très faible est probablement à l'origine des observations précédentes sur l'agrégation des particules.

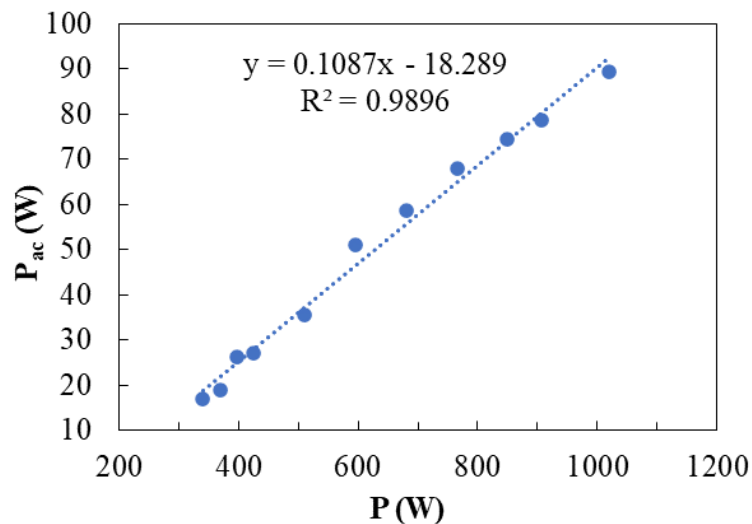


Figure II-12 : Tracé des puissances acoustiques en fonction des puissances électriques.

Par la suite, une nouvelle sonotrode (UP400St Hielscher, Allemagne) à 24 kHz ayant une sonde en titane de 14 mm a été achetée. Une expérience de calorimétrie a également été réalisée pour caractériser cette nouvelle sonotrode. Pour une puissance électrique de 200 W, la puissance transmise est égale à 105 W soit un rendement énergétique de 52,5%.

Des synthèses suivant le même protocole de précipitation sous ultrasons à une puissance électrique égale à 100 W (soit 45 W.cm^{-2}) ont été réalisées. Des suspensions stables de particules de forme de plaquettes de 250 nm de diamètre ont été obtenues comme le montre la Figure II-13.

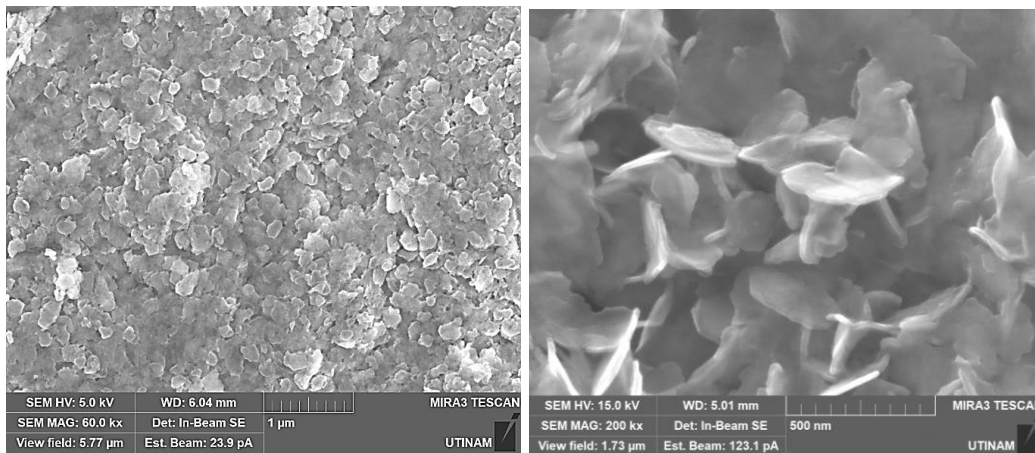


Figure II-13 : Image MEB des particules après synthèse avec la nouvelle sonotrode à 100 W.

Les particules ont ensuite été séchées à 110 °C pendant 2h et caractérisées par diffraction de rayons X. Le diffractogramme de la poudre synthétisée est illustré Figure II-14 (noir). Les pics principaux correspondent aux réflexions (001), (100), (101), (102), (210), (211), (200), (103) et (201) de β -Ni(OH)₂ avec une structure hexagonale et distance inter-laminaire de $c = 0,461$ nm et distance Ni-Ni de $a = 0,312$ nm.

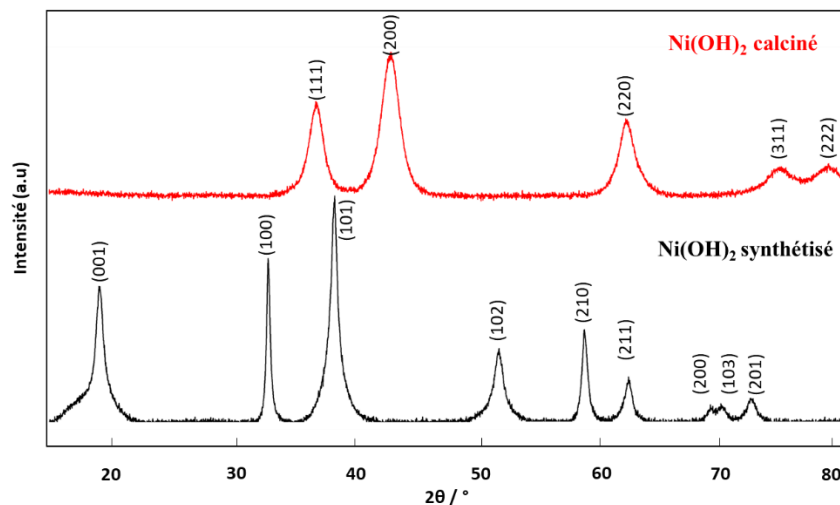


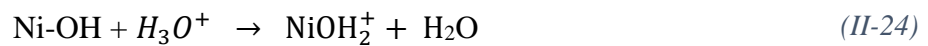
Figure II-14 : Diffractogrammes des poudres de Ni(OH)₂ avant et après calcination à 325 °C.

Aucune phase d'impureté n'a été détectée, ce qui indique l'obtention d'une phase pure β -Ni(OH)₂. La poudre de Ni(OH)₂ a été ensuite calcinée à 325 °C pendant 1 heure. La température de 325 °C est atteinte avec une rampe de 10 °C.min⁻¹. Les principaux pics observés dans la figure II-14 (rouge) correspondent aux réflexions (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase NiO avec une structure cubique à faces centré avec un paramètre de maille $a = 0,420$ nm.

Les surfaces spécifiques (SSA) des deux poudres ont été déterminées par adsorption/désorption d'azote gazeux à 77 K. Une SSA_{BET} de $59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est obtenue pour la poudre de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tandis que cette valeur devient deux fois plus élevée après calcination soit $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la poudre de NiO .

2.1.1. Mesure de mobilité électrophorétique des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Les particules d'hydroxyde de nickel ont été dispersées dans de l'eau ultrapure à différents pH. Comme la plupart des oxydes et hydroxydes métalliques, la charge de surface de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ provient d'une couche superficielle de groupement Ni-OH qui est de nature amphotère et peut devenir chargée positivement ou négativement en fonction du pH [15,16] selon les deux réaction suivante :



La mobilité électrophorétique des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a été mesurée en fonction du pH. Des échantillons à pH compris entre 2 et 12 ont été préparés. La Figure II-15a montre l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction du pH. En dessous de pH 6, la mobilité électrophorétique des particules est très élevée ($\geq +3,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) mais en raison de la limite de solubilité des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à ce pH [10] les particules se dissolvent à cette gamme de pH acide. Le point de charge nulle (PCN, valeur du pH auquel la mobilité électrophorétique devient nulle et donc la suspension atteint son instabilité maximale selon la théorie DLVO) des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est situé à un $\text{pH} \approx 9,5$. Au-dessus de pH 10, les particules d'hydroxyde de nickel sont chargées négativement, mais étant proche du PCN, la mobilité électrophorétique est faible ($\leq |1,10^{-8}| \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ce qui entraîne une répulsion électrostatique insuffisante entre les particules conduisant à une agrégation et une sédimentation des particules. À $\text{pH} \approx 8$, la mobilité électrophorétique des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est égale à $\approx +2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est largement suffisante pour assurer la mobilité des particules durant le processus de dépôt EPD. A ce pH les particules ont un diamètre de $200 \pm 50 \text{ nm}$ (distribution de taille en intensité). Dans ces conditions les suspensions sont stables et la valeur de mobilité électrophorétique est suffisante pour assurer le déplacement des particules durant le processus de dépôt EPD (figure II-15b).

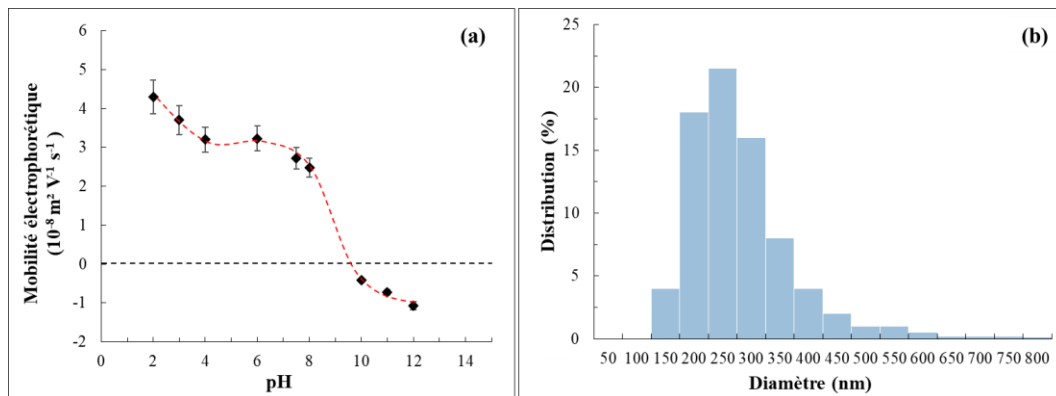


Figure II-15 : (a) Mobilité électrophorétique des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction de pH, (b) diamètre des particules à pH 8.

2.2. Particules de PMMA

Les particules de polymères de PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)) sont synthétisées directement par polymérisation en suspension-dispersion selon le protocole de L. Baissac *et al.* [17]. La synthèse se fait en deux étapes : le monomère MMA à une concentration 15 g.L^{-1} est dissout dans une solution aqueuse sous agitation et chauffage jusqu'à $75 \text{ }^\circ\text{C}$, suivie de l'ajout d'un initiateur de polymérisation hydrosoluble (APS : persulfate d'ammonium) à une concentration de $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est maintenue à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes. La taille des particules de PMMA peut être contrôlée en ajoutant un tensioactif ou des ultrasons [17].

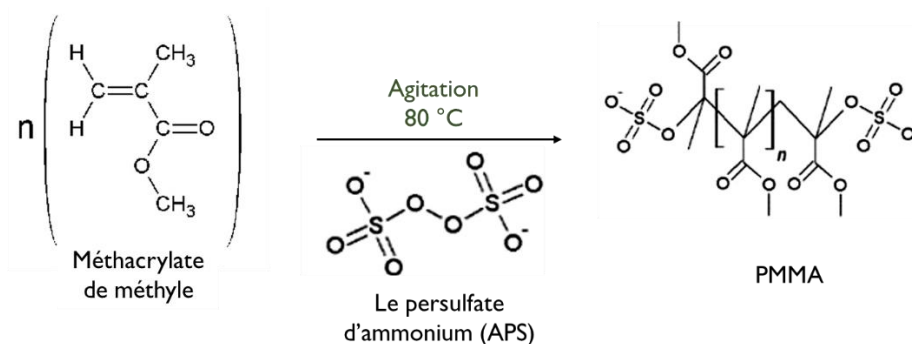


Figure II-16 : Synthèse de particules de PMMA.

Afin de faciliter la dissolution du MMA au-delà de sa limite de solubilité et permettre une émulsification totale du monomère, un tensioactif, le tween 20, a été utilisé [17]. Ce tensioactif commercial est constitué de polysorbates présentant vingt unités éthylène glycol.

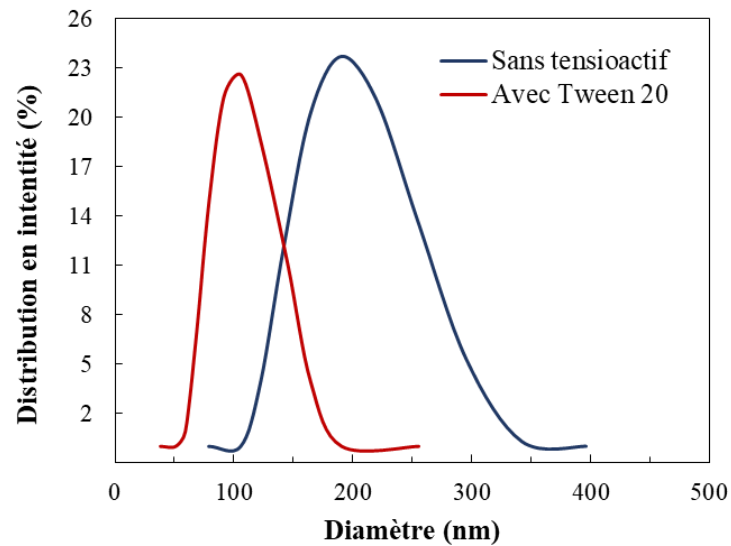


Figure II-17: Diamètre des particules de PMMA synthétisées avec et sans tensioactif.

L'introduction d'une petite quantité de tensioactif (0,15 % en masse) engendre une diminution de taille des particules de PMMA. Les distributions de tailles en diamètre déterminées par DLS (Figure II-17) montrent que, pour une synthèse classique (sans tensioactif et sans ultrasons) les particules de PMMA ont un diamètre hydrodynamique de 200 nm. Cependant, en présence du tensioactif (Tween 20), le diamètre des particules diminue à 100 nm. L'ajout de tensioactif entraîne également une légère diminution (en valeur absolue) du potentiel zeta de ≈ -42 mV à ≈ -36 mV.

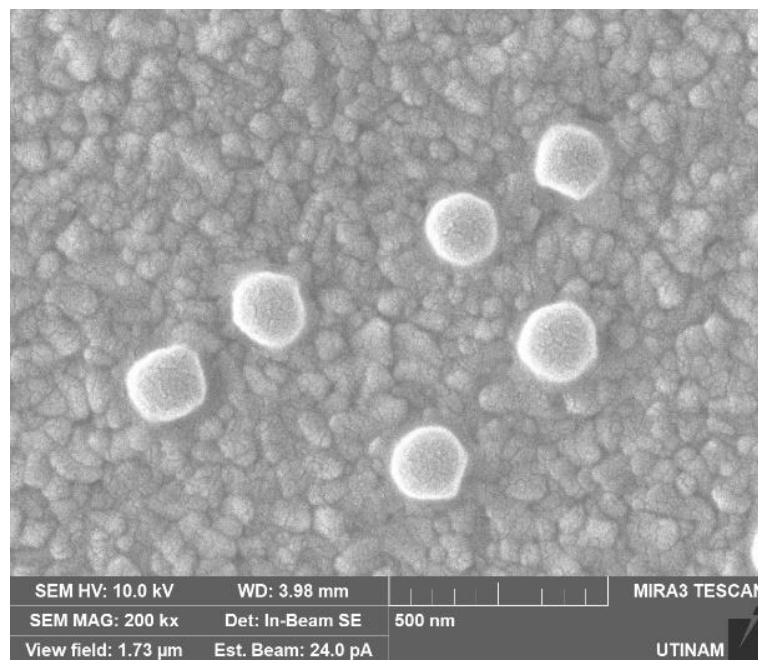


Figure II-18 : Images MEB des particules de PMMA synthétisées sans tensioactif.

Les particules de PMMA ont été observées par microscopie électronique à balayage. Des particules sphériques ont été obtenues. Sans présence du tensioactif (Figure II-18), les particules possèdent un diamètre d'environ 190 nm. Une déformation des particules est observée sur les images MEB, cette déformation est liée au fait que les particules de PMMA fondent sous une forte tension (10 kV).

2.3. Détermination de la masse moléculaire de l'alginate en solution

L'alginate de sodium utilisé dans ces travaux a été fourni par Fluka biochemika dont la masse moléculaire est inconnue. Par conséquent, il a été nécessaire de réaliser des mesures de viscosité capillaire afin d'évaluer la masse molaire de ce polymère. Deux autres alginates de sodium extraient à partir des algues marrons de *Sargassum sp* et de *Turbinaria d'origine Djiboutienne* ont également été utilisés.

La solution d'alginate a été diluée de 0,4 à 0,8 g.L⁻¹ dans une solution à 0,1 mol.dm⁻³ en NaCl. La mesure de la viscosité cinématique de l'échantillon a été effectuée à 20°C à l'aide d'un dispositif Schott-Geräte CT-150 et d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (type 52501/0b). Le système CT-150 est constitué de deux capteurs transverses au tube capillaire qui ont pour but de mesurer automatiquement le temps d'écoulement entre deux positions fixes. Le temps parcouru est alors proportionnel à la viscosité cinématique de l'échantillon. A partir du temps d'écoulement, les viscosités relative et spécifique ont été calculées. Les variations de la viscosité spécifique réduite et le logarithme de la viscosité relative réduite ont été tracées en fonction de la concentration d'alginate (Figure II-19) suivant les équations de Huggins et Kraemer (équations II-4 et II-5). Les méthodes de Huggins et Kraemer sont considérées comme deux méthodes complémentaires dont la linéarité des tracés ainsi que leur intersection à une concentration nulle sont deux conditions de validation de ces méthodes.

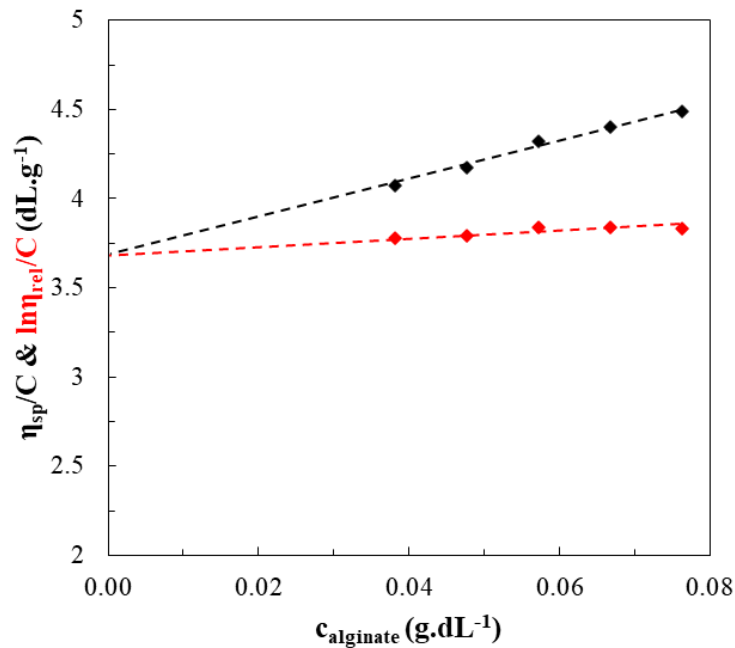


Figure II- 19 : Tracés de Huggins (noir) et Kraemer (rouge) en fonction de la concentration d'alginate.

À partir de la figure II-19, les deux droites ont la même ordonnée à l'origine. Ce point permet d'accéder à la viscosité intrinsèque. Le tableau II-1 répertorie les données déterminées graphiquement à partir des tracés de Huggins et Kraemer.

Tableau II-1 : Viscosité intrinsèque et paramètres de Huggins et Kraemer extraits de la mesure de viscosité.

	Huggins	Kraemer
k	0,78	- 0,12
[η] mL.g⁻¹	366	372

La constante de Huggins (k_H) peut être considérée comme une mesure des interactions polymère-solvant et polymère-polymère. Ainsi, ce paramètre traduit l'efficacité relative de divers solvants pour la solubilisation d'un polymère donné et est indépendante du poids moléculaire pour les polymères linéaires [18]. Dans le cas des polymères branchés, Cragg *et al* [19] ont montré que k_H augmente avec l'augmentation du poids moléculaire. Pour de nombreux polymères dans de bons solvants, la valeur de k_H est connue pour être de $0,4 \pm 0,1$. Des valeurs plus élevées de k_H , entre 0,50 et 0,80, sont attendues lorsqu'il n'y a pas de bonne solvation. Dans le cas des alginates, un intervalle de 0,28 à 2,8 a été rapporté pour la valeur de k_H en fonction de la structure du polymère et de la force ionique du solvant [20–22]. Quant à la

constante de Kraemer, des résultats expérimentaux montrent qu'une valeur de k_K négative indique de bons solvants (interaction polymère-solvant plus forte et interaction polymère-polymère plus faible), tandis qu'une valeur de k_K positive indique de mauvais solvants (interaction polymère-polymère plus forte et interaction polymère-solvant plus faible) [23–25]. Par ailleurs, Zheng *et al* [26] ont obtenu pour un alginat de 210000 g.mol⁻¹ dans 0,01 M NaCl une valeur de k_K de $-0,1 \pm 0,02$.

Dans notre cas, les valeurs de k_H et k_K obtenues, 0,78 et -0,12 respectivement, rentrent bien dans les intervalles rapportés dans la littérature et témoignent d'une relative bonne qualité de l'eau à base de 0,1 NaCl en tant que solvant.

Le changement de force ionique dans la solution aura un effet important sur la conformation de la chaîne polymérique de l'alginat ainsi que sur la viscosité de la solution. Lorsque la force ionique du solvant augmente, la vitesse de solubilisation de l'alginat diminue fortement. Ainsi, si l'on prévoit d'utiliser les alginats dans un milieu dont la force ionique est non-nulle, il est nécessaire de solubiliser l'alginat dans l'eau pure avant que les espèces ioniques ne soient ajoutées sous agitation [27].

La masse moléculaire de l'alginat a été calculée en utilisant l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (équation II-6) liant la viscosité intrinsèque (en mL.g⁻¹) et la masse moléculaire (g.mol⁻¹). Les paramètres a et K de l'équation sont déterminés en fonction des interactions solvant-polymère. Comme nous l'avons vu au chapitre I, l'alginat est un copolymère de motif composé de deux blocs, le bloc G de l'acide α -l-gulonique et le bloc M de l'acide β -d-mannuronique. Pour les alginats riches en blocs M le paramètre a peut porter des valeurs allant jusqu'à 0,92 et pour des alginats riches en blocs G cette valeur peut aller jusqu'à 1,13 [28]. Après plusieurs études de différents alginats solubilisés dans l'eau à différentes conditions, Vold *et al.* [29] ont déterminé les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (a et K) pour l'ensemble des alginats à des conditions spécifiques de température (20 °C) et de force ionique (0,1 M).

$$[\eta] = 0,00504 M_w^{1,01} \quad (0,1 \text{ M NaCl, } T = 20^\circ\text{C}) \quad (II-25)$$

En utilisant cette équation la masse moléculaire de l'alginat de sodium est de :

$$M_w = 65\,500 \pm 500 \text{ g.mol}^{-1}$$

Cet alginate présente ainsi une masse moléculaire intermédiaire sachant que les masses moléculaires des alginates extraits d'algues brunes varient généralement entre environ 32 000 g.mol⁻¹ et 200 000 g.mol⁻¹.

Les deux alginates provenant des algues marrons Djiboutiennes ont été caractérisés par la même procédure par Aden *et al* [30], leurs masses moléculaires sont de 40 000 et 110 000 g.mol⁻¹.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé toutes les techniques utilisées dans les chapitres III, IV et V et qui portent sur les résultats obtenus pendant la thèse. Pour les particules : la diffusion de lumière pour la détermination de la diamètre hydrodynamique, l'électrophorèse par effet Doppler pour la détermination de la mobilité électrophorétique et du potentiel zêta, la microscopie électronique à balayage pour la détermination de la morphologie des particules et la diffraction des rayons X pour la détermination de la phase cristalline des particules en poudre.

Par ailleurs, des techniques de caractérisation *in situ* comme la réflectométrie laser qui permet le suivi *in situ* la croissance des films multicouches ou encore la détermination de l'isotherme d'adsorption de polyélectrolyte sur les particules ont été abordées.

Puis, nous avons présenté les techniques de caractérisation des films, telles que la profilométrie pour les mesures d'épaisseur, la microscopie à force atomique pour la détermination de la rugosité de surface des films, la méthode de détermination de la porosité par adsorption/désorption d'azote ou encore les méthodes de caractérisations électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique et la charge/décharge galvanostatique.

Enfin, nous avons présenté les matériaux utilisés, leur synthèse et leur caractérisation : les particules d'hydroxydes de nickel, les particules de PMMA et l'alginate de sodium.

Le chapitre suivant sera principalement consacré au dépôt électrophorétique des particules d'hydroxyde de nickel et les paramètres influençant ce type de dépôt.

REFERENCES

1. Smidsrød O. Solution properties of alginate. *Carbohydrate Research*. 1970 Jun 1;13(3):359–72.
2. Jurin F. Croissance et propriétés de films minces conducteurs obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes. Université Franche-Comté; 2014.
3. Hoogeveen NG, Stuart MAC, Fler GJ, Böhmer MR. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*. 1996;12:3675–81.
4. Jurin FE, Buron CC, Martin N, Filiâtre C. Preparation of conductive PDDA/(PEDOT:PSS) multilayer thin film: Influence of polyelectrolyte solution composition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014 Oct 1;431:64–70.
5. Véron E. Diffraction sous conditions extrêmes et atypiques. :45.
6. Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, Kim DY. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates. *Nanotechnology*. 2006 May;17(12):2865–9.
7. Yus J, Bravo Y, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Gonzalez Z. Electrophoretic deposition of RGO-NiO core-shell nanostructures driven by heterocoagulation method with high electrochemical performance. *Electrochimica Acta*. 2019 Jun 10;308:363–72.
8. Yi H, Wang H, Jing Y, Peng T, Wang X. Asymmetric supercapacitors based on carbon nanotubes@NiO ultrathin nanosheets core-shell composites and MOF-derived porous carbon polyhedrons with super-long cycle life. *Journal of Power Sources*. 2015 Jul 1;285:281–90.
9. Kampouris DK, Ji X, Randviir EP, Banks CE. A new approach for the improved interpretation of capacitance measurements for materials utilised in energy storage. *RSC Adv*. 2015 Jan 22;5(17):12782–91.
10. Cabanas-Polo S, Suslick KS, Sanchez-Herencia AJ. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011 Jul 1;18(4):901–6.
11. Jeevanandam P, Koltypin Yu, Gedanken A. Synthesis of Nanosized α -Nickel Hydroxide by a Sonochemical Method. *Nano Lett*. 2001 May 1;1(5):263–6.
12. Vidotti M, Salvador RP, Córdoba de Torresi SI. Synthesis and characterization of stable Co and Cd doped nickel hydroxide nanoparticles for electrochemical applications. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009 Jan 1;16(1):35–40.
13. Cabanas-Polo S, Gonzalez Z, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Influence of ultrasound on the instantaneous synthesis of tridimensional α -Ni(OH)₂ nanostructures and derived NiO nanoparticles. *CrystEngComm*. 2015 Aug 3;17(32):6193–206.
14. Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*. 1995 Jan 1;2(1):S43–7.

15. Hunter RJ. Introduction to modern colloid science. In 1993.
16. Pokrovsky OS, Schott J. Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004 Jan 1;68(1):31–45.
17. Baissac L, Buron CC, Hallez L, Berçot P, Hihn JY, Chantegrel L, et al. Synthesis of sub-micronic and nanometric PMMA particles via emulsion polymerization assisted by ultrasound: Process flow sheet and characterization. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018 Jan;40:183–92.
18. Simha R. The concentration dependence of viscosities in dilute solutions. *Journal of Colloid Science*. 1950 Aug 1;5(4):386–92.
19. Cragg LH, Fern GRH. Viscometric detection of branching in polymers. II. Branching in poly(butadiene-co-styrene) as a function of polymerization temperature. *Journal of Polymer Science*. 1953;10(2):185–99.
20. Zheng H, Zhang H, Zhang Q, Konno M, Yang S, Wang J. Salt effects on the cross-linking mechanism of cupric-induced sol–gel transition in alginate solutions. *Carbohydrate Polymers*. 1998 Mar 1;35(3):215–21.
21. Masuelli M, Illanes C. Review of the characterization of sodium alginate by intrinsic viscosity measurements. Comparative analysis between conventional and single point methods. 2014 May 30;1:1–11.
22. Mackie W, Noy R, Sellen DB. Solution properties of sodium alginate. *Biopolymers*. 1980;19(10):1839–60.
23. Gillespie T. The use of viscosity data to assess molecular entanglement in dilute polymer solutions. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1963;3(1):31–7.
24. Oliveira CMF, Andrade CT, Delpech MC. Properties of poly(methyl methacrylate-g-propylene oxide) in solution. *Polymer Bulletin*. 1991 Sep 1;26(6):657–64.
25. Delpech MC, Coutinho FMB, Habibe MES. Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples. *Polymer Testing*. 2002;2(21):155–61.
26. Zheng H, Zhang Q, Jiang K, Zhang H, Wang J. Critical behavior of viscosity for alginate solutions near the gelation threshold induced by cupric ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1998 Aug 31;105(17):7746.
27. Haug A, Claeson K, Hansen SE, Sömme R, Stenhagen E, Palmstierna H. Fractionation of Alginic Acid. *Acta Chem Scand*. 1959;13:601–3.
28. Martinsen A, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O, Zanetti F, Paoletti S. Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates. *Carbohydrate Polymers*. 1991 Jan 1;15(2):171–93.
29. Vold IMN, Kristiansen KA, Christensen BE. A Study of the Chain Stiffness and Extension of Alginates, in Vitro Epimerized Alginates, and Periodate-Oxidized

Alginates Using Size-Exclusion Chromatography Combined with Light Scattering and Viscosity Detectors. *Biomacromolecules*. 2006 Jul 1;7(7):2136–46.

30. Aden M. Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées [Theses]. Université Bourgogne Franche-Comté; 2020.

Chapitre III
Dépôt électrophorétique de particules
d'hydroxyde de nickel

Ce chapitre sera consacré à la réalisation de films de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par la méthode de dépôt électrophorétique (EPD) en solution aqueuse et sans additifs. L'un des avantages du dépôt électrophorétique est la rapidité du dépôt (de quelques secondes à quelques minutes). Le choix de travailler avec des suspensions à base d'eau, sans additifs et sans solvants organiques engendre quelques difficultés, en particulier, l'augmentation de la conductivité dans le temps et l'électrolyse de l'eau limitant la valeur du potentiel à appliquer lors du dépôt EPD. L'objectif de ce chapitre est donc l'élaboration de films minces de particules colloïdales par EPD avec l'optimisation des paramètres influençant le dépôt EPD en milieu aqueux, à savoir, la fenêtre de potentiel possible en milieu aqueux, la conductivité des suspensions de particules, le champ électrique appliqué, la concentration en particules, ainsi que la durée du dépôt. Les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ élaborés seront par la suite calcinés afin de fabriquer des films de NiO.

Les films de NiO seront caractérisés par profilomètre afin de déterminer leur épaisseur, par DRX afin de déterminer la phase cristalline, par MEB afin de déterminer leur morphologie de surface et par AFM afin de déterminer leur rugosité de surface.

Enfin la porosité des films de NiO sera déterminée par le biais de la mesure de la surface spécifique par adsorption/désorption d'azote en utilisant la méthode BET.

1. Elaboration des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$

1.2. Procédure de dépôt électrophorétique

Le dispositif de dépôt électrophorétique utilisé est un système à trois électrodes, qui comprend une électrode de travail qui est une plaque de verre recouvert d'un film mince d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) de $2,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ en surface et qui sert de support pour le dépôt, une feuille de platine de 2 cm^2 comme contre électrode et une électrode en Ag/AgCl comme électrode de référence. Les électrodes sont reliées à un potentiostat et immergées dans un bécher contenant 50 mL de suspension aqueuse de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figure III-1). Les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dispersées dans l'eau à pH 8 présentent une mobilité électrophorétique de $\approx +2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($\approx +35 \text{ mV}$ en potentiel zêta) suffisante pour permettre leur déplacement sous l'effet du champ électrique lors du dépôt. Les substrats sont lavés au préalable des dépôts par une solution d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min puis immergés dans de l'eau ultrapure jusqu'à leur utilisation.

Avant de réaliser un dépôt électrophorétique en milieu aqueux, il est important de déterminer la plage de potentiel dans laquelle l'électrolyse de l'eau n'aura pas lieu [1,2]. Dans ce but, une étude de la polarisation du substrat en verre FTO à partir d'une suspension aqueuse de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a été réalisée. Les autres conditions de dépôt EPD à savoir la conductivité de la suspension des particules, le champ électrique appliqué, la concentration en particules ainsi que le temps de dépôt seront étudiés.

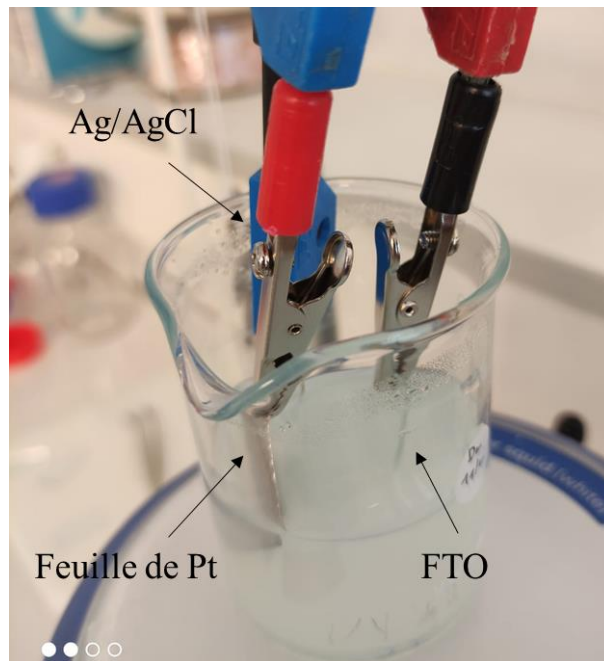


Figure III-1 : Photographie du système de dépôt réalisé.

1.3. Détermination de la plage de potentiel

L'utilisation de l'eau comme solvant pour le dépôt EPD peut générer les réactions d'électrolyse de l'eau si le potentiel électrique imposé est trop grand. Ainsi, nous avons réalisé un voltammogramme sur le substrat en verre FTO en utilisant une suspension aqueuse de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 1g.L^{-1} , en imposant une plage de potentiels suffisante afin d'atteindre la réduction et l'oxydation de l'eau. Nous déterminerons ainsi les bornes de potentiel à ne pas dépasser pour réaliser les dépôts EPD.

D'après le voltammogramme de la figure III-2, la réduction de l'eau en dihydrogène dans les conditions de l'étude débute à $-1,5\text{ V/Ag/AgCl}$. Le pic observé à un potentiel de $1,2\text{ V/Ag/AgCl}$ peut être lié à une oxydation de l'hydroxyde de nickel en NiOOH [3]. La réaction d'oxydation d'eau en dioxygène gazeux débute à $1,1\text{ V/Ag/AgCl}$.

En tenant compte de ces variations de densité de courant, la valeur de $-1,5$ V/Ag/AgCl a été choisie pour réaliser les dépôts EPD de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en suspension en milieu aqueux. Cette valeur permet d'éviter le dégagement gazeux de dihydrogène. L'apparition de bulles d'hydrogène sur la cathode est un facteur limitant la croissance du dépôt et induit également une diminution de l'adhérence et une inhomogénéité du dépôt [4].

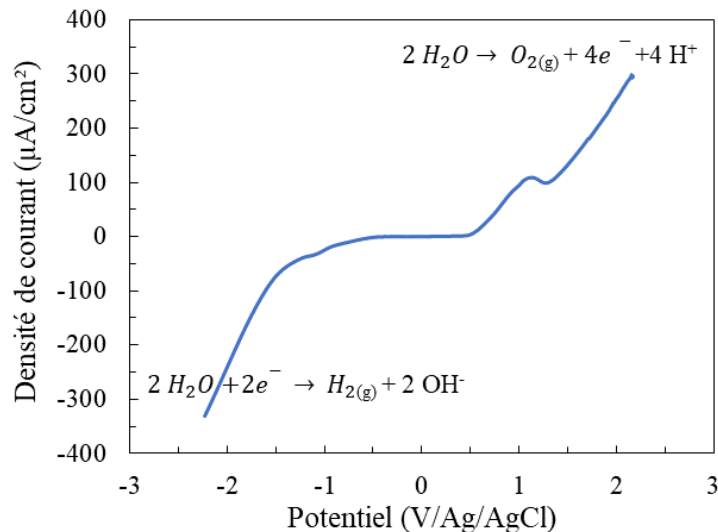


Figure III-2: Voltammogramme du substrat FTO immergé dans une suspension aqueuse de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 1g.L^{-1} .

1.4. Influence de la conductivité de la suspension

Nous avons observé que la conductivité de la suspension de particules d'hydroxyde de nickel après synthèse et lavages augmente avec le temps, à partir de $20 \mu\text{S.cm}^{-1}$ et atteignant une valeur constante de $\approx 150 \mu\text{S.cm}^{-1}$ en 4 jours comme le montre la Figure III-3.

Afin de comprendre l'origine de cette augmentation de conductivité, un dosage des ions de nickel a été réalisé dans une suspension dès la fin de la synthèse et lavages et 24 heures après la synthèse. Les résultats de ce dosage montrent que la concentration en ions Ni^{2+} est 4 fois plus élevée après 24 heures ($[\text{Ni}^{2+}]_{t=0} = 0,49 \text{ mmol.dm}^{-3}$ et $[\text{Ni}^{2+}]_{t=24\text{h}} = 2 \text{ mmol.dm}^{-3}$). De plus, cette augmentation de la conductivité s'accompagne d'une diminution du pH de 8,5 à 7. A pH 7 les particules sont plus proches de leur limite de solubilité, ce qui explique l'existence de plus d'ions de nickel dans la suspension entraînant une augmentation de la conductivité.

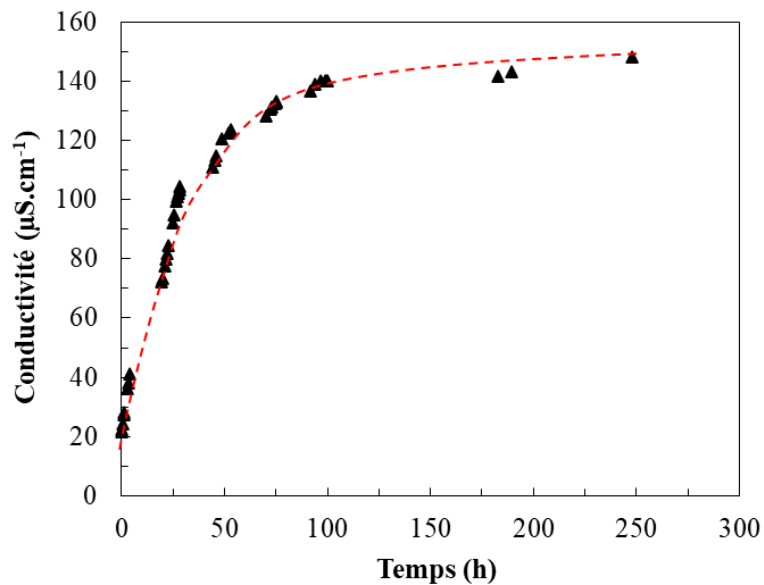


Figure III-3 : Evolution de la conductivité de la suspension des particules en fonction du temps (l'origine de l'échelle de temps correspond au temps juste après synthèse + lavages).

Afin de comprendre comment cette augmentation de la conductivité peut impacter le processus de dépôt EPD et la qualité du film élaboré, des suspensions avec des conductivités différentes ont été utilisées dans des conditions identiques de dépôt : potentiel de $-1,5\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, concentration en particules de 1 g.L^{-1} , temps de dépôt de 30 minutes. Trois comportements ont été observés en fonction de la plage de conductivité (Figure III-4). Lorsque la conductivité est inférieure à $90\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, un dépôt non homogène est obtenu (Figure III.4a) avec une faible épaisseur de 174 nm . En revanche, si la suspension est trop conductrice ($>120\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$) très peu de matière est déposée. Le film résultant est de 189 nm d'épaisseur (Figure III-4c). Pour des conductivités comprises entre 90 et $120\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$, un film uniforme et homogène est formé avec une épaisseur de $\approx 1,5\text{ }\mu\text{m}$, comme le montre la Figure III-4b. Ce même phénomène a également été observé par Ferrari *et al.* [5,6] lors du dépôt de particules d'alumine (Al_2O_3) en suspension aqueuse, montrant que le dépôt n'est obtenu que lorsque la conductivité des suspensions de Al_2O_3 se situe dans une gamme spécifique de 150 - $170\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$. En dehors de cette gamme de conductivité, aucun dépôt n'est réalisable.

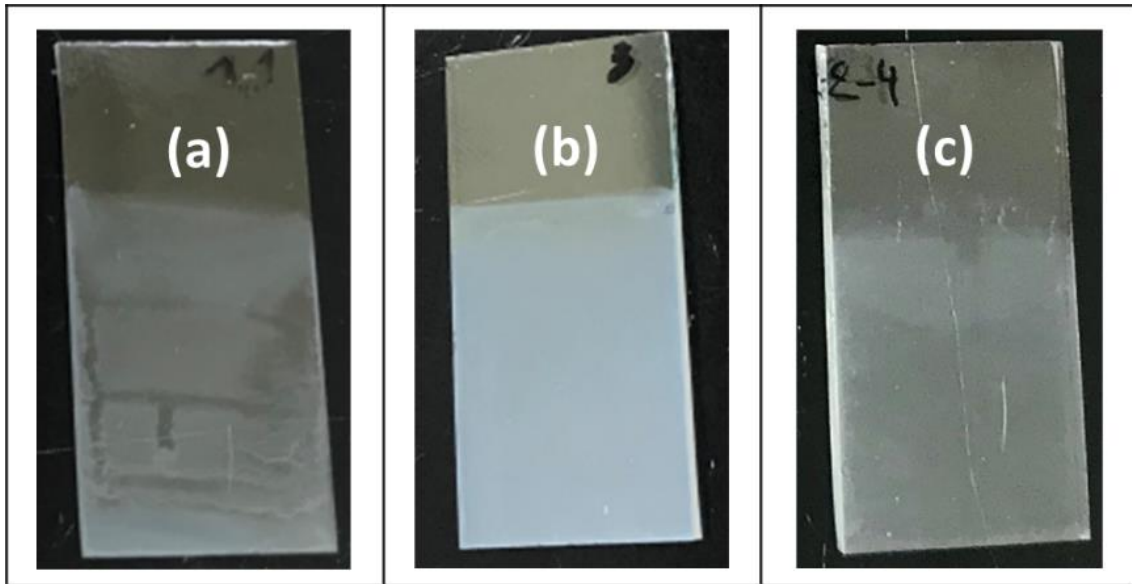


Figure III-4 : Photographies des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenue à partir de suspensions dont la conductivité est différente. (a) $< 90 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, (b) $[90-120] \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et (c) $> 120 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Afin de comprendre ces phénomènes, la densité de courant au cours des dépôts a été suivie pour trois échantillons représentatifs des trois plages de conductivité citées (Figure III.5).

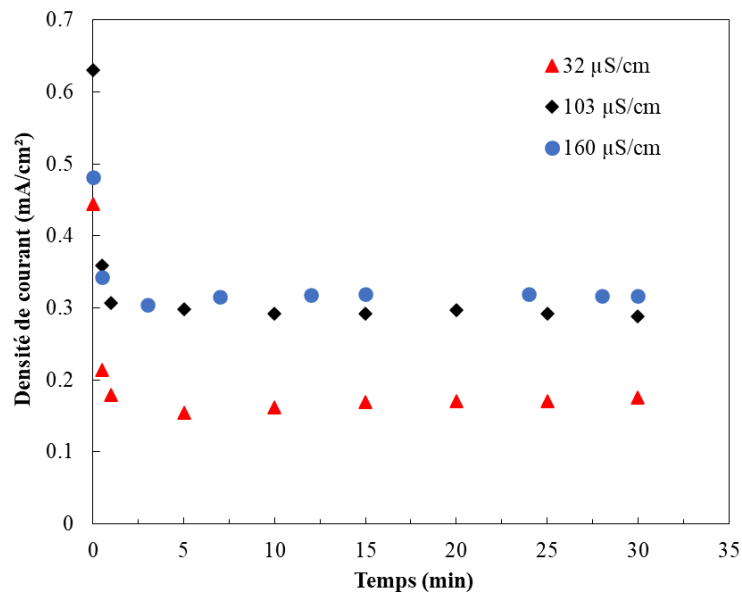


Figure III-5 : Densité de courant en fonction du temps lors de dépôt pour différentes conductivités de suspension.

Dans les trois cas, l'allure de la densité de courant en fonction du temps est similaire, avec une chute dans la première minute en raison de la formation d'une couche isolante de particules sur la surface du substrat [8–10]. En effet, la réponse du système lors du dépôt par EPD se traduit par une valeur initiale maximale de la densité de courant. Zhitomirsky *et al.* [8] ont montré que le dépôt des particules d'hydroxyapatite (en suspension à base d'alcool isopropylique) à la

surface de l'électrode de travail est corrélé avec la décroissance de la densité de courant mesuré au cours du dépôt (Figure III-6). Cette décroissance, liée à la formation d'une couche isolante en particules sur le substrat, est observée sur toute la gamme de potentiel utilisée. Cette couche est plus importante avec l'augmentation du potentiel appliqué.

La figure III-5 indique qu'un plateau de densité de courant est ensuite atteint quelle que soit la conductivité de la suspension. Pour la conductivité la plus élevée ($160 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), la densité de courant chute de $0,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et atteint un plateau à $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le même plateau de densité de courant à $0,3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ est obtenu avec la suspension à $103 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, cependant la densité de courant initiale est plus importante ($0,64 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). A faible conductivité ($32 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) la densité de courant initial est plus faible ($0,44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) et chute rapidement à $0,17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour être maintenue au cours du temps de dépôt. Dans ce dernier cas, la suspension est donc trop résistive, ce qui limite la formation du dépôt (Figure III-4a). Ainsi, pour réaliser un dépôt EPD en milieux aqueux, une faible concentration ionique doit être maintenue [5,7]. Pour les deux autres cas, la valeur de densité de courant étant identique au plateau, on aurait pu s'attendre à obtenir la même qualité de dépôt, ce qui n'est pas le cas (Figures III-4b,c). Le facteur influant peut alors être la densité de courant initiale qui est différente ($0,64$ et $0,47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour respectivement 103 et $160 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Par conséquent, en fonction de la conductivité de la suspension, la valeur initiale de la densité de courant peut être un indicateur de la qualité du dépôt.

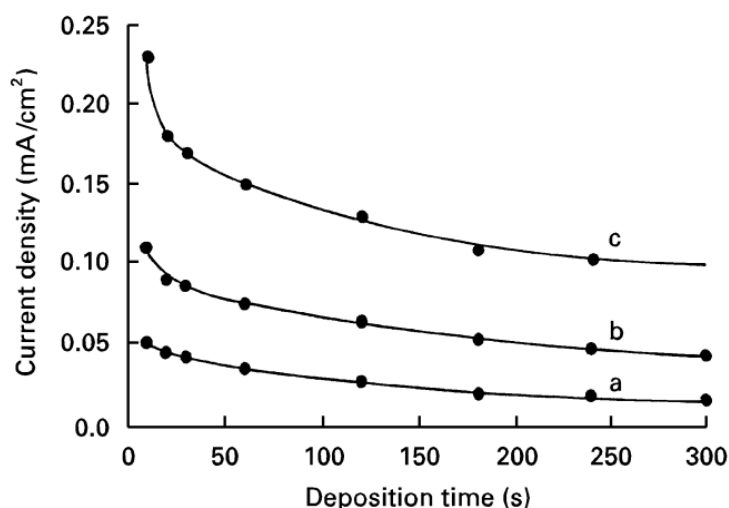


Figure III-6 : Densité de courant en fonction du temps de dépôt pour le dépôt de l'hydroxyapatite à différents potentiels appliqués: a) 50 V, b) 100, c) 200 V. [8]

Ainsi, ces expériences démontrent que la conductivité de la suspension est un facteur clé qui doit être impérativement pris en compte lors de la réalisation d'un dépôt par EPD en milieu aqueux. Dans notre cas, la conductivité de la suspension doit ainsi être comprise entre 90 et 120 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.5. Influence du champ électrique

Le champ électrique appliqué est un paramètre important pour le déplacement des particules et leur dépôt sur l'électrode. Ce champ électrique, en $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspond au potentiel appliqué divisé par la distance séparant l'électrode de travail et la contre électrode. Il permet ainsi le mouvement des particules chargées vers l'électrode de signe opposée. Plusieurs études montrent que plus le champ électrique appliqué durant le dépôt EPD est important (jusqu'à 100 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans des solvants organiques) plus la masse du dépôt est importante [10–14]. Wang *et al.* [15] ont étudié la relation entre l'épaisseur et le temps de dépôt pour les revêtements de ZnO sur une électrode de cuivre à différents potentiels appliqués. Leurs travaux montrent, que l'épaisseur augmente rapidement puis se rapproche d'un plateau d'épaisseur pour un temps de dépôt supérieur à 250 s quelle que soit la valeur de champ électrique appliquée (10, 30 et 50 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). De plus, l'épaisseur du revêtement augmente avec le potentiel appliqué jusqu'à une épaisseur de 285 μm à 50 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour 1500 s.

Cependant, Basu *et al.* [16] ont montré que pour le dépôt EPD de particules de Zircane (ZrO_2) en suspension dans l'acide acétique, des films homogènes et uniformes sont obtenus par application de champs électriques entre 25 et 100 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ et que la qualité des dépôts se détériore si des valeurs très élevées de champ électrique sont appliquées, typiquement supérieures à 100 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Dans notre cas, le champ électrique appliqué a été modifié en variant la distance séparant l'électrode de travail de la contre électrode de 1 à 3 cm. Comme le montre la Figure III-7b, un dépôt uniforme est obtenu quand les deux électrodes sont distantes de 2 cm soit un champ électrique de $-0,75 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. La qualité du film se détériore quant à elle si les électrodes sont proches de 1 cm. Le champ électrique devient relativement plus élevé $-1,5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figure III-7a). Comme l'explique Basu *et al.* [16], un champ électrique élevé peut provoquer des turbulences dans la suspension, le dépôt de particules se retrouve alors perturbé. De plus, sous l'influence d'un champ électrique élevé, les particules peuvent se déplacer si rapidement qu'elles n'ont pas suffisamment de temps pour se déposer dans leurs meilleures positions pour former un dépôt uniforme. Cependant, plus la distance entre les deux électrodes est grande (3

cm), et plus le champ électrique est faible ($-0,5 \text{ V.cm}^{-1}$). À cette distance, le champ électrique n'est pas suffisant pour assurer le mouvement et le déplacement des particules, ce qui conduit à une faible quantité de dépôt (Figure III-7c), avec une épaisseur qui ne dépasse pas 200 nanomètres.

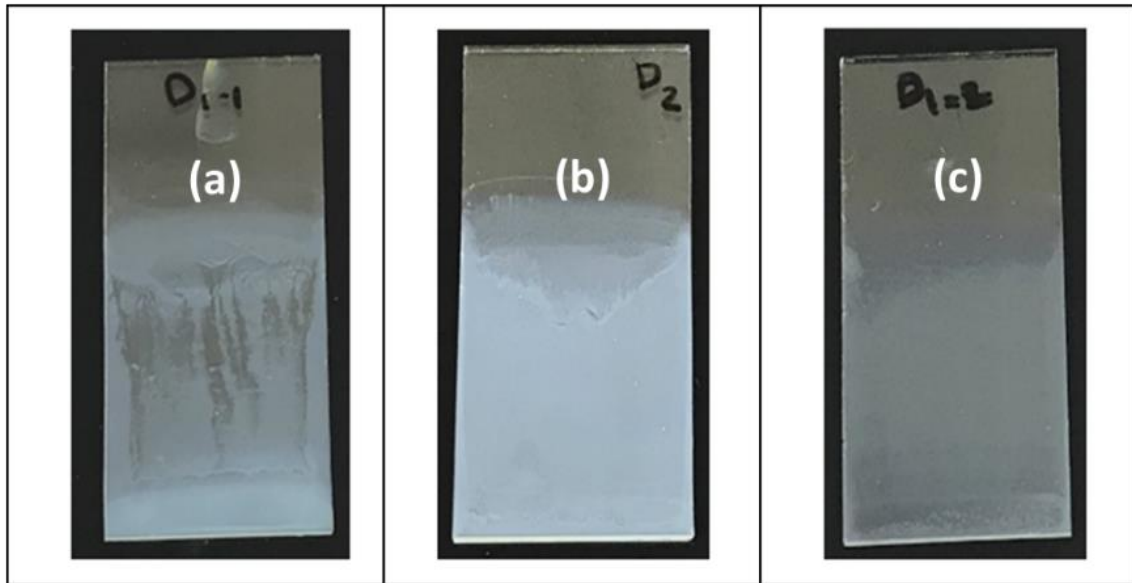


Figure III-7 : Photographies des films de Ni(OH)_2 obtenus à différentes valeurs de champ électrique (V.cm^{-1}). (a) - 0,5, (b) - 0,75 et (c) - 1,5.

1.6. Influence de la concentration en particules et du temps de dépôt

La concentration en particules ainsi que le temps de dépôt sont également des paramètres à prendre en compte lors de la réalisation d'un dépôt par EPD. Pour cela, la concentration en particules a été variée de 1 à 2 g.L^{-1} et le temps de dépôt de 30 min à 1 heure avec le même champ électrique imposé de $-0,75 \text{ V.cm}^{-1}$.

Comme le montre la Figure III-8, le dépôt de particules de Ni(OH)_2 à une concentration de 1 g.L^{-1} pendant 30 min permet d'obtenir un dépôt uniforme et homogène sur le substrat de FTO en comparaison avec les deux autres dépôts à 1 g.L^{-1} et 1 heure et 2 g.L^{-1} et 30 min. Pour une concentration de particules 2 g.L^{-1} , des coulures sur le film déposé sont observées (Figure III-8b). Ce type de défaut peut être causé par la forte concentration des particules dans la suspension, conduisant à une trop grande dépôt de particules et une mauvaise adhésion sur le substrat. De la même façon, pour un temps de dépôt de 1 heure à 1 g.L^{-1} , le film est non uniforme avec une accumulation visible sur la partie basse du substrat (Figure III-8c).

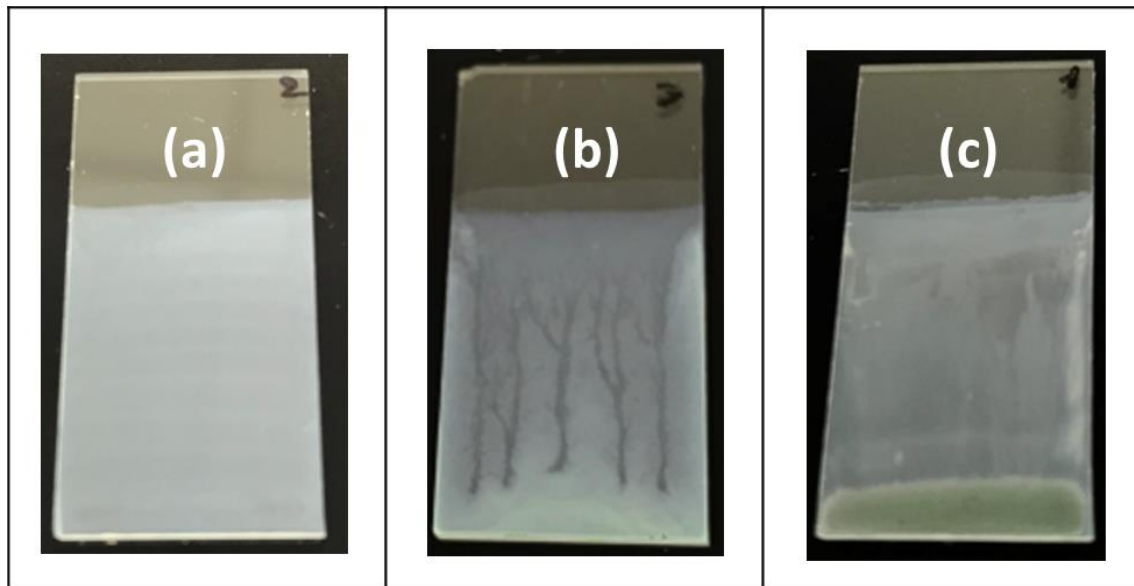


Figure III-8 : Photographies de films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur substrat FTO à différentes concentrations et temps de dépôt. (a) 1 g de L^{-1} pendant 30 min, (b) 2 g de L^{-1} pendant 30 min et (c) 1 g de L^{-1} pendant 60 min.

De manière générale, la masse de dépôt est plus importante avec l'augmentation de la concentration en particules. En revanche, l'augmentation de la fraction volumique en solide dans la suspension influe la qualité du dépôt. L'effet de la concentration en particules de TiO_2 dans une suspension à base d'acétone sur le dépôt par EPD a été étudié par Riahiifar *et al.*[17]. Les auteurs ont montré que plus la concentration en particules est importante et plus les dépôts résultants présentent des fissurations. Pour les mêmes conditions de dépôt (temps et champ électrique) un dépôt obtenu à partir d'une suspension concentrée à 1 g.L^{-1} présente une fissuration importante en comparaison avec un dépôt obtenu avec une concentration à 0,1 g.L^{-1} en nanoparticules de TiO_2 . Ce phénomène est lié au fait qu'une suspension très concentrée en particules apporte un nombre de particules trop important à la surface du substrat pour pouvoir réaliser une organisation progressive du dépôt.

2. Caractérisation des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et de NiO

2.1. Caractérisation des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ après dépôt

2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

Afin de vérifier la structure cristalline des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus par EPD, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Comme le montre la Figure III-9, des pics de substrat FTO et des pics correspondant à la phase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$: (001), (100), (101), (102) et (103) ont été

observés. De plus, l'intensité du plan (001) de β -Ni(OH)₂ est plus importante que les intensités des autres pics comparés au diagramme de poudre présenté au chapitre II (Figure II-14). Ceci témoigne d'une orientation préférentielle des nanoplaquettes de β -Ni(OH)₂ avec ce plan (001) parallèle au substrat. Cet alignement est dû aux forces de van der Waals développées entre les particules et à leur interaction avec la surface du substrat [19]. Dans des conditions douces, à faible champ électrique et à faible concentration en particules, l'arrivée des particules à l'électrode de travail est ralenti en favorisant les nanoplaquettes à se déposer parallèlement au substrat [20,21].

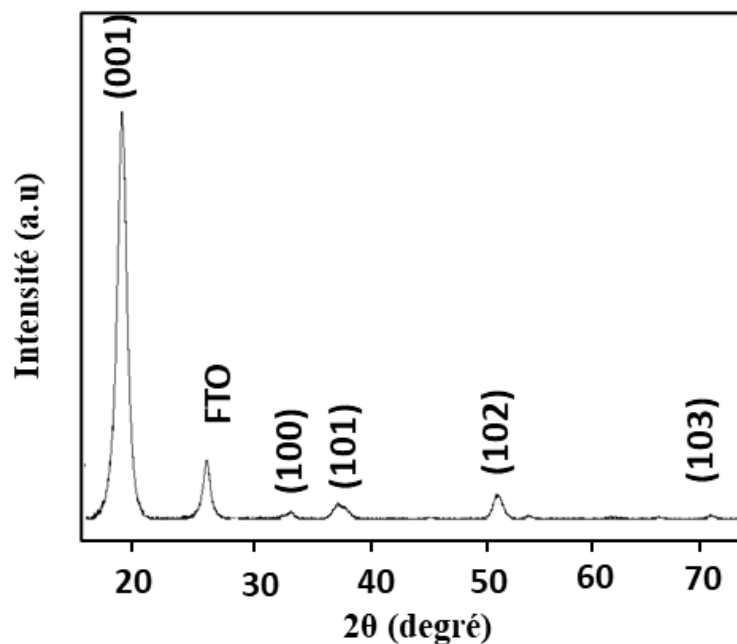


Figure III-9 : Diffractogramme de Rayons X d'un film de Ni(OH)₂.

2.1.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par MEB ont été réalisées sur un film de Ni(OH)₂ dans le but d'observer sa morphologie de surface (Figure III-10). L'image MEB représente un film de Ni(OH)₂ (obtenu à 1 g.L⁻¹ sous 0,75 V.cm⁻¹ pendant 30 min) où les nanoplaquettes recouvrent uniformément le substrat. Elles semblent également déposées parallèlement par rapport au substrat confirmant l'orientation observée sur le diffractogramme de la Figure III-9.

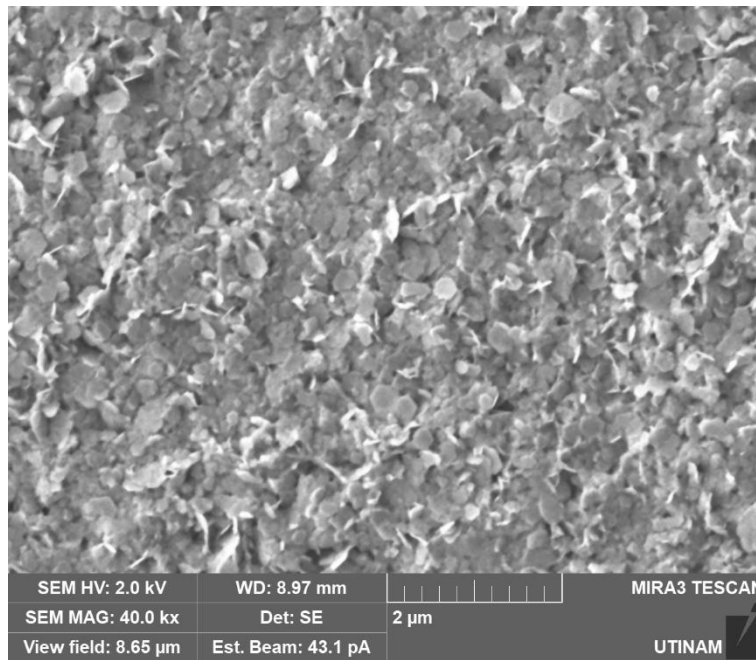


Figure III-10 : Image MEB d'un film de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.2. Traitement thermique

Le but de ce travail étant de fabriquer des films de NiO , une étape de traitement thermique des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ élaborés est nécessaire. Tout d'abord, la déhydroxylation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour former du NiO a été étudiée par l'analyse de thermogravimétrie (ATG) de la poudre de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ afin d'estimer la température de décomposition de l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel. Comme le montre la courbe ATG de la Figure III-11, trois étapes de perte de masse sont observées. La première étape (i), située de la température ambiante à environ 200°C , correspond à la perte d'eau d'hydratation ainsi que l'eau adsorbée à la surface de l'hydroxyde de nickel. La principale perte de masse (ii) se produit entre 200°C et 300°C et correspond à la conversion de l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel. Cependant, la perte de masse théorique de la déhydroxylation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NiO est de 19,4% tandis que la perte de masse expérimentale est de 16%. Selon Wang *et al.* [22] une partie des ions Ni^{2+} peut être oxydée à un état d'oxydation plus élevé, NiO_x selon l'équation III-1 et III-2 :



La troisième étape (iii), qui se produit au-dessus de 300 °C, correspond à la poursuite de la décomposition, mais avec une vitesse de réaction beaucoup plus lente et à mesure que la réaction approche de la conversion complète en NiO stœchiométrique.

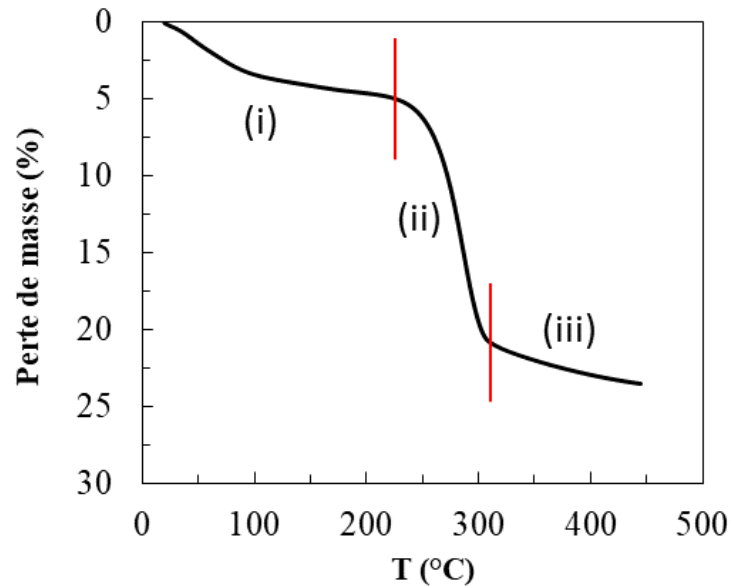


Figure III-11 : Courbe d'ATG de la poudre de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Suivant les résultats de l'analyse d'ATG, la poudre de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a ensuite été calcinée à 325 °C pendant 1 heure à 10°C/min. Comme le montre la Figure III-12, les principaux pics du diffractogramme de DRX de la poudre calcinée correspondent aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase de NiO. Ces plans correspondent à une structure cubique à faces centrées dont le paramètre de réseau a est égale à 0,420 nm.

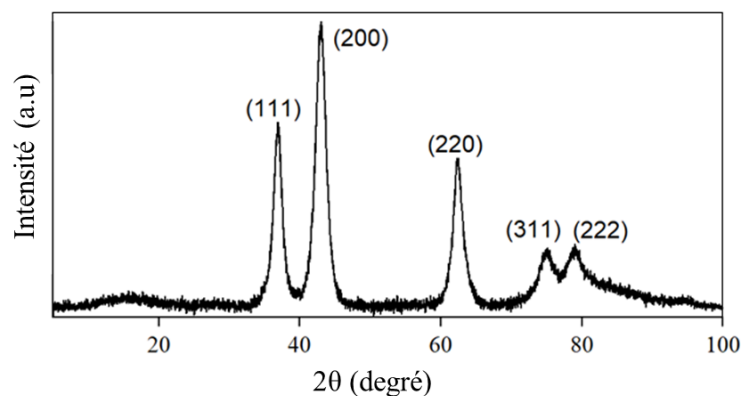


Figure III-12 : Diffractogramme de la poudre de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ calcinée.

2.2.1. Analyse par DRX en chambre de température *in situ*

En complément des résultats de l'ATG et de la DRX sur la poudre de Ni(OH)₂ calcinée, des études ont indiqué qu'une température optimale de calcination des films de Ni(OH)₂ pour former un film de NiO, s'est avérée être environ de 300 °C en terme de comportements capacitifs [23–25]. Nous avons donc choisi une température de 325°C pour calciner les films de Ni(OH)₂.

Pour optimiser le temps de traitement thermique des films de Ni(OH)₂, une chambre haute température pour l'analyse structurale *in situ* par diffraction des rayons X a été utilisée. L'exposition thermique à l'intérieur de la chambre a été réglée à 325 °C pendant 1, 2 et 3 heures.

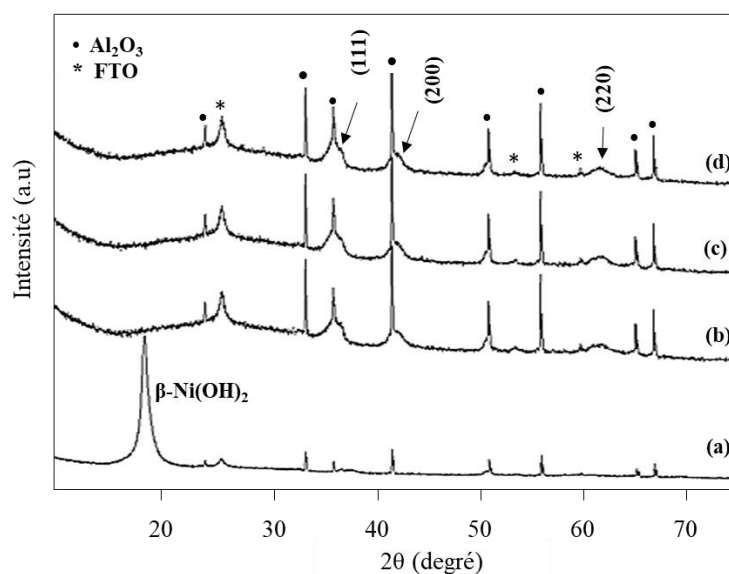


Figure III-13 : Diffractogrammes de (a) film de Ni(OH)₂ et des films de Ni(OH)₂ calciné à 325 °C pendant (b) 1 heure, (c) 2 heures et (d) 3 heures.

La figure III-13 représente les diffractogrammes des films de Ni(OH)₂ avant et après calcination à la même température (325 °C) pendant différentes périodes de 1 à 3 heures. Des pics du substrat de verre FTO et de support en alumine Al₂O₃ symbolisés par des points et des étoiles sont observés sur tous les diffractogrammes. Le diffractogramme (a) correspond au film de Ni(OH)₂ à température ambiante, la phase β-Ni(OH)₂ identifiée par le pic principal (001) est observée sur le diffractogramme. Pour une calcination de 1 heure et plus (diffractogrammes b, c et, d), seuls des pics de la phase NiO sont observés avec les plans principaux (111), (002) et (220). Selon ces résultats, 1 heure de traitement de traitement thermique à une température de 325 °C est suffisante pour la transformation des films de Ni(OH)₂ en NiO.

2.3. Caractérisation des films de NiO après traitement thermique

2.3.1. Observation des films par MEB

Les films avant et après calcination à 325 °C pendant 1 heure sont illustrés dans la Figure III-14. Le changement de couleur observé du film sur les Figures III-14a et III-14b est le signe de la transformation de Ni(OH)₂ en NiO après traitement thermique. Les images MEB des films avant et après calcination présentés en Figure III-14c et III-14d ne montrent pas une différence significative de la morphologie de surface des films. Le film garde globalement la même morphologie de surface après traitement thermique.

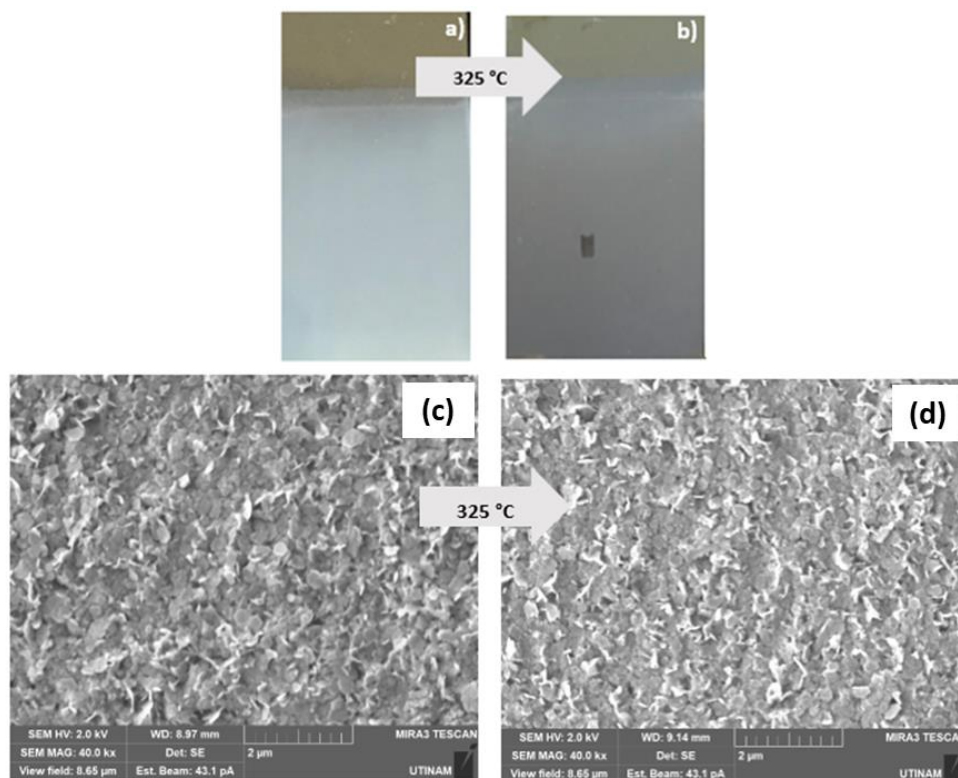


Figure III-14 : Images des électrodes de Ni(OH)₂ élaborées par EPD (a,c) avant calcination, (b,d) après calcination à 325 °C pendant 1h. ((a,b) : photographies ; (c,d) : observations MEB).

2.3.2. Morphologie de surface et mesure de rugosité des films par AFM

Des images en microscopie à force atomique ont été réalisées, en mode tapping pour la détermination de la morphologie de surface et en mode contact afin de déterminer la rugosité de surface des films de NiO. Sur la figure III-15 on peut voir que sur l'image AFM en 3D le film de NiO apparaît assez dense. La rugosité de surface résultante est de 76 ± 10 nm.

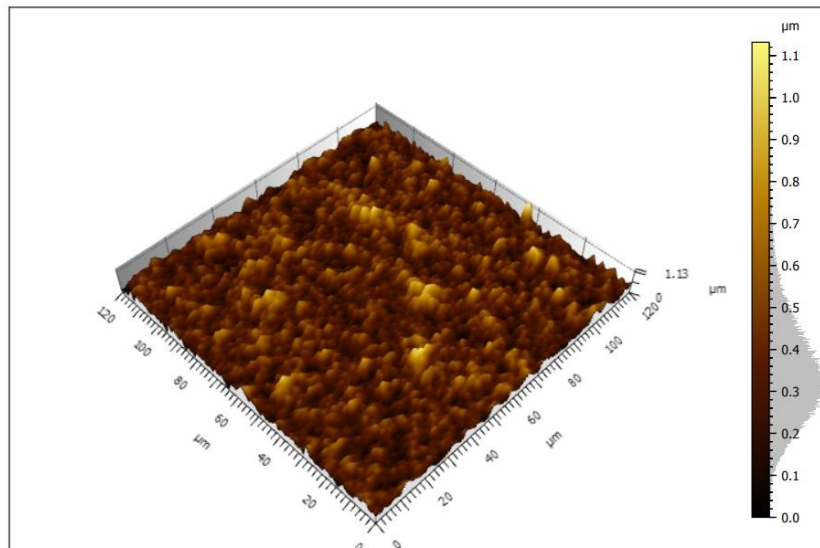


Figure III- 15 : Image AFM d'un film de NiO.

2.3.3. Détermination des épaisseurs des films

Les épaisseurs des films de NiO ont été déterminées par profilomètre. Le profil d'un film de NiO est représenté sur la Figure III-16. La ligne de base à 0 nm représente la surface du substrat FTO. Avec le déplacement de la pointe du profilomètre le long du film une hauteur de marche est obtenue représentant l'épaisseur du film. Ce film possède une épaisseur de 1250 nm avec une incertitude sur l'épaisseur de ± 250 nm.

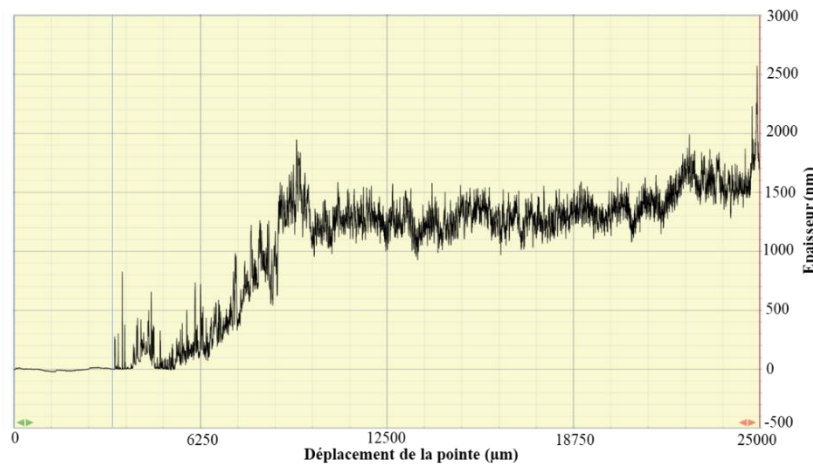


Figure III-16 : Profil d'épaisseur d'un film de NiO déterminée par profilomètre.

On peut aussi mesurer l'épaisseur en créant une rayure au milieu du film. Cette rayure sert de ligne de base du profil d'épaisseur permettant la détermination de la différence de hauteur de marche soit l'épaisseur du film. Comme le montre la Figure III-17, une certaine homogénéité d'épaisseur est observée. L'épaisseur obtenue est de 1000 ± 250 nm.

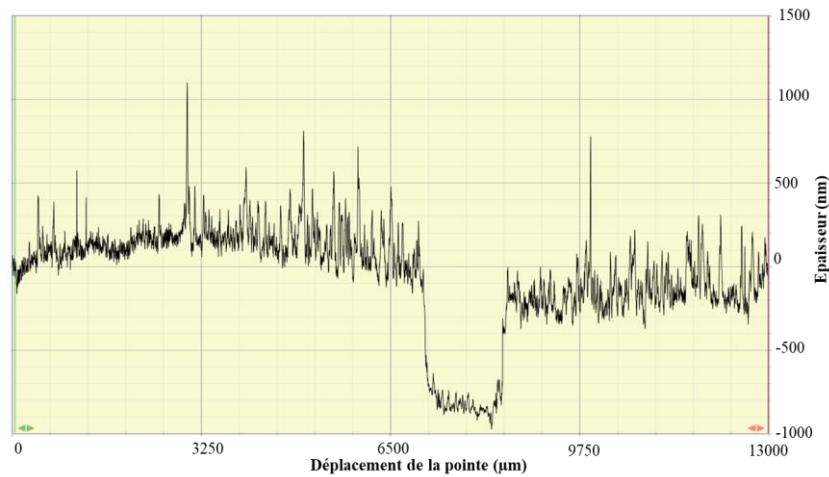


Figure III- 17 : Profil d'épaisseur d'un film de NiO déterminée par profilomètre.

En prenant compte la rugosité et les incertitudes sur les mesures d'épaisseur des films obtenues par profilomètre mécanique, l'ensemble des films élaborés par EPD (sous les mêmes conditions de dépôt : 1 g.L^{-1} , sous potentiel de $-1,5 \text{ V/Ag/AgCl}$ pendant 30 min) possèdent une épaisseur de 500 à 1500 nm.

2.3.4. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique des films de NiO a également été étudiée dans le but de rendre compte de l'influence de l'élaboration des films sur cette surface. En effet, comme évoqué dans le chapitre I, les performances électrochimiques d'un matériau d'électrode sont dépendantes de la porosité de la surface de l'électrode.

La surface spécifique des films élaborés par EPD a été déterminée par isothermes d'adsorption/désorption de diazote à 77 K en utilisant l'équation BET. La poudre nécessaire pour cette expérience a été récupérée en grattant les films calcinés. Etant donné que les films élaborés par EPD possèdent une très bonne adhésion sur le substrat et que la quantité de dépôt final est assez limitée, la récupération de la poudre exige un effort important et nécessite une dizaine de dépôts. La surface spécifique a été aussi déterminée pour une poudre de Ni(OH)_2 ainsi qu'une poudre de NiO obtenue par calcination de la poudre de Ni(OH)_2 .

Le tableau III-1 répertorie les surfaces spécifiques mesurées. La poudre de NiO présente une surface spécifique de $145 \pm 15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ tandis que la poudre de Ni(OH)_2 présente une surface spécifique plus faible de $59 \pm 6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette différence de surface spécifique entre les deux

poudres montre que par simple calcination de Ni(OH)₂ en NiO, ce dernier développe plus deux fois plus de surface spécifique.

Tableau III-1 : Surface spécifique des films et de la poudre de NiO.

Matériau	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
<i>Poudre Ni(OH)₂</i>	59 ± 6
<i>Poudre NiO</i>	145 ± 15
<i>Film NiO</i>	18 ± 2

Cependant, le film de NiO obtenus par EPD ne présente qu'une surface spécifique de 18 ± 2 m².g⁻¹. Ces différences en terme de surface spécifique peuvent être un signe de la présence ou non de porosité dans le matériau. La petite surface spécifique du film NiO peut être associée à l'alignement des particules parallèlement au substrat sous l'influence du champ électrique appliqué lors du processus du dépôt EPD, créant ainsi un empilement de particules assez compacte.

3. Conclusion

Les particules d'hydroxyde de nickel dispersées dans l'eau à pH 8, possèdent une mobilité électrophorétique suffisante pour permettre leur déplacement sous l'effet du champ électrique lors du dépôt électrophorétique. A base de ces suspensions, des films de particules de Ni(OH)₂ sans additif et sans solvant organique ont été élaborés avec succès par dépôt électrophorétique.

La dispersion des particules de Ni(OH)₂ dans de l'eau nécessitait une attention particulière pour l'élaboration d'un dépôt par EPD. Le potentiel à appliquer pendant le processus de dépôt doit être limité à -1,5 V/Ag/AgCl afin d'éviter l'électrolyse de l'eau. D'autre part, la conductivité de la suspension doit être comprise entre 90 et 120 μS.cm⁻¹ et les conductivités en dehors de cette région limitent les possibilités de dépôt. Les autres paramètres de dépôt ont été optimisés, à 0,75 V.cm⁻¹ pour le champs électrique, 1 g.L⁻¹ pour la concentration et 30 min pour la durée de dépôt.

L'analyse par thermogravimétrie de la poudre d'hydroxyde de nickel a montré qu'au-dessus d'une température de 300 °C, la conversion de Ni(OH)₂ en NiO se produit. Sur la base de ces

résultats, la température de traitement thermique a été réglée à 325 °C. Le temps de calcination a ensuite été optimisé en utilisant différents temps de calcination de 1 à 3 heures. Les résultats de la DRX ont montré qu'une heure de traitement thermique suffit pour obtenir la phase NiO.

Les épaisseurs des films élaborés oscillent entre 500 à 1500 nm, leur rugosité est de 76 ± 10 nm et leur surface spécifique est de 18 ± 2 m².g⁻¹.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons l'élaboration de films multicouches Ni(OH)₂/polyélectrolyte et Ni(OH)₂/particules polymériques par dip-coating, dans le but d'obtenir des films minces de NiO de caractéristiques différentes en terme d'épaisseur et de porosité.

REFERENCES

1. Charlot A, Deschanel X, Toquer G. Submicron coating of SiO₂ nanoparticles from electrophoretic deposition. *Thin Solid Films*. 2014 Feb 28;553:148–52.
2. Charlot A. *Élaboration et caractérisation de revêtements submicroniques obtenus par électrodéposition de nanoparticules de silice*. [These de doctorat]. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie; 2014.
3. Huang LF, Hutchison MJ, Santucci RJ, Scully JR, Rondinelli JM. Improved Electrochemical Phase Diagrams from Theory and Experiment: The Ni–Water System and Its Complex Compounds. *J Phys Chem C*. 2017 May 11;121(18):9782–9.
4. HAYASHI S, NAKAGAWA ZE, YASUMORI A, OKADA K. Effects of H₂O in EtOH-H₂O disperse medium on the electrophoretic deposition of CaSiO₃ fine powder. *J Eur Ceram Soc*. 1999;19(1):75–9.
5. Ferrari B, Moreno R. The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*. 1996 Oct 1;28(4):353–5.
6. Moreno R, Ferrari B. Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Mater Res Bull*. 2000 Apr 1;35(6):887–97.
7. Tang F, Uchikoshi T, Ozawa K, Sakka Y. Effect of polyethylenimine on the dispersion and electrophoretic deposition of nano-sized titania aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006 Jan 1;26(9):1555–60.
8. Zhitomirsky I, Gal-Or L. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *J Mater Sci Mater Med*. 1997 Apr;8(4):213–9.
9. Wu Z, Li M, Wang X, Wu L, Xiong J, Qu X, et al. Room-Temperature Fabrication of NiO Films for Electrochromic Application by Electrophoretic Deposition (EPD): From Single Layers to Devices. *ECS J Solid State Sci Technol*. 2019;8(9):Q171–7.
10. Kazazi M. Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors. *Curr Appl Phys*. 2017 Feb;17(2):240–8.
11. Tassel JV, Randall CA. Electrophoretic deposition and sintering of thin/Thick PZT films. *J *EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*. 1999 Jun 1;19(6–7):955–8.
12. Ammam M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review. *RSC Adv*. 2012;2(20):7633–46.
13. Aznam I, Mah JCW, Muchtar A, Somalu MR, Ghazali MJ. A review of key parameters for effective electrophoretic deposition in the fabrication of solid oxide fuel cells. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2018;19(11):811–23.
14. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007 Jan;52(1):1–61.

15. Wang YC, Leu IC, Hon MH. Kinetics of Electrophoretic Deposition for Nanocrystalline Zinc Oxide Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(1):84–8.
16. Basu RN, Randall CA, Mayo MJ. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001;84(1):33–40.
17. Riahifar R, Raissi B, Marzbanrad E, Zamani C. Effect of parameters on deposition pattern of ceramic nanoparticles in non-uniform AC electric field. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2011 Jan 1;22(1):40–6.
18. Sato N, Kawachi M, Noto K, Yoshimoto N, Yoshizawa M. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C: Superconductivity and its applications*. 2001;Part 2(357–360):1019–22.
19. Kort KR, Banerjee S. Oriented Electrophoretic Deposition of GdOCl Nanoplatelets. *J Phys Chem B*. 2013 Feb 14;117(6):1585–91.
20. Gonzalez Z, Yus J, Caballero A, Morales J, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Electrochemical performance of pseudo-capacitor electrodes fabricated by Electrophoretic Deposition inducing Ni(OH)₂ nanoplatelets agglomeration by Layer-by-Layer. *Electrochimica Acta*. 2017 Sep 1;247:333–43.
21. Tkalych AJ, Yu K, Carter EA. Structural and Electronic Features of β -Ni(OH)₂ and β -NiOOH from First Principles. *J Phys Chem C*. 2015;119(43):24315–22.
22. Wang CB, Gau GY, Gau SJ, Tang CW, Bi JL. Preparation and characterization of nanosized nickel oxide. *Catal Lett*. 2005 Jun 1;101(3):241–7.
23. Wu MS, Hsieh HH. Nickel oxide/hydroxide nanoplatelets synthesized by chemical precipitation for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*. 2008 Mar 10;53(8):3427–35.
24. Gonzalez Z, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Caballero A, Morales J. Nickel Oxide/Nickel Foam Composite as Supercapacitor Electrode via Electrophoretic Deposition. *KEM*. 2015 Jul;654:58–64.
25. Gonzalez zoilo, Ferrari B, Sanchez-Herencia. Relevance of the Semiconductor Microstructure in the Pseudocapacitance of the Electrodes Fabricated by EPD of Binder-Free β -Ni(OH)₂ Nanoplatelets - IOPscience. 2015.

Chapitre IV

Elaboration de films multicouches particules/polymère

Ce chapitre est dédié à l'élaboration et à l'étude de films minces obtenus par trempage couche-par-couche (LbL, Layer-by-Layer en anglais) à bases de particules de Ni(OH)_2 en utilisant un polyélectrolyte naturel, l'alginate de sodium et des particules polymériques (poly(méthacrylate de méthyle) : PMMA).

Etant donné, que les dépôts obtenus par EPD sont limités au niveau de la porosité et de l'épaisseur, le but de cette partie est de comparer cette étude à celle précédemment présentée, d'accroître l'épaisseur des films par rapport à ceux obtenus par EPD ainsi que de créer de la porosité après calcination de l'alginate ou des particules de PMMA incorporés lors du dépôt en couche-par-couche particules/polyélectrolyte ou particules/particules.

La croissance des films multicouches Ni(OH)_2 /alginate et Ni(OH)_2 /PMMA a d'abord été suivie *in situ* par réflectométrie laser à angle fixe a été. Par la suite, des films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_n$ et $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_n$ ont été élaborés *via* la méthode de dip-coating. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée, à savoir, la force ionique, la concentration en polymère, la concentration en particules de Ni(OH)_2 , la concentration et la taille des particules de PMMA, la masse molaire de l'alginate ainsi que le nombre de bicouches. Les films multicouches Ni(OH)_2 /polymère ont été par la suite calcinés afin d'obtenir des films de NiO.

Enfin, la porosité des films NiO a été déterminée par le biais de la mesure de la surface spécifique SSA_{BET} de ces films en utilisant la méthode BET. Cette porosité a été déterminée en fonction de la concentration et de la masse moléculaire de l'alginate de sodium pour les films $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_{40}$ et en fonction de la concentration en particules de PMMA pour les films $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_{40}$. La morphologie de surface ainsi qu'une étude rugosimétrique par AFM a été enfin réalisée.

1. Films multicouches Ni(OH)_2 /Alginate de sodium

1.1. Interaction alginate de sodium/particules de Ni(OH)_2

Une étude de l'affinité de l'alginate de sodium $65\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les particules d'hydroxyde de nickel a d'abord été réalisée. L'adsorption de polymère sur les particules d'hydroxyde de nickel va potentiellement entraîner une inversion de charge des particules. Cette inversion de charge peut être suivie grâce à des mesures de potentiel zêta. Une isotherme d'adsorption par détermination du carbone organique totale (TOC) a également été réalisée. Comme le but de ce chapitre est d'élaborer des films multicouches Ni(OH)_2 /polymère, nous nous sommes intéressés

à étudier la croissance de ces films multicouches à l'aide de la réflectométrie laser à angle fixe qui permet le suivi *in situ* de l'adsorption des particules et des polymères.

1.1.1. Suivi de l'adsorption par mesure de potentiel zêta à faible force ionique

Pour la méthode LbL, une inversion de charge du substrat à chaque couche doit s'opérer afin de pouvoir adsorber la couche suivante. Afin de vérifier si l'adsorption de l'alginate de sodium sur les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s'accompagne d'une inversion de charge de la surface des particules, le potentiel zêta de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en suspension à 1 g.L^{-1} et à différentes concentrations d'alginate a été déterminé. Ces expériences ont été réalisées sans ajout de sel car la technique de mesure du potentiel zêta par effet Doppler supporte mal les forces ioniques élevées.

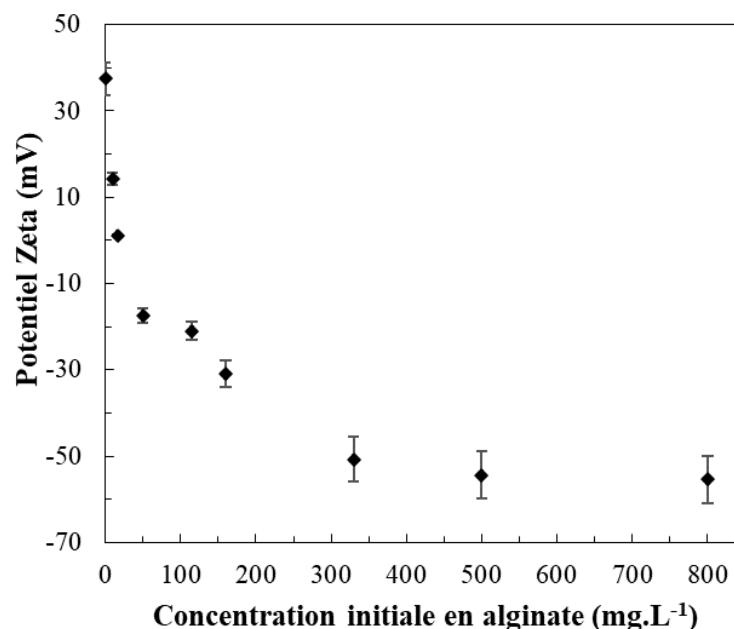


Figure IV-1 : Potentiel zêta des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration initiale en alginate de sodium à pH 8.

La Figure IV-1 représente les variations du potentiel zêta des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en fonction de la concentration initiale en alginate de sodium. Les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à leur état stable à $\text{pH} \approx 8$ présentent un potentiel zêta de $\approx +35 \text{ mV}$. Après adsorption, le potentiel zêta devient négatif à partir de 50 mg.L^{-1} d'alginate de sodium ajouté, ce qui reflète l'adsorption d'alginate sur la surface des particules, avec l'atteinte d'un plateau d'adsorption à une concentration d'alginate de 200 mg.L^{-1} en alginate. L'inversion de charge traduite par le potentiel zêta témoigne l'adsorption d'alginate sur les particules ce qui permettra par la suite la croissance des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_n$.

1.1.2. Isotherme d'adsorption de l'alginate de sodium sur les particules de Ni(OH)₂ à forte force ionique

La technique de mesure de potentiel zêta par effet Doppler ne permettant pas l'utilisation de force ionique élevée, l'adsorption de l'alginate de sodium sur les particules d'hydroxyde de nickel a été étudiée en mesurant la teneur en carbone organique total (COT) des surnageants après centrifugation des solutions contenant les particules Ni(OH)₂ à 1 g.L⁻¹ et de l'alginate de sodium à différentes concentrations allant de 0,01 à 0,8 g.L⁻¹. Les solutions sont préparées à base d'une solution de NaNO₃ de 0,1 mol.dm⁻³. Notons que le nitrate de sodium a été utilisé comme électrolyte compte-tenu de la sensibilité de l'appareil aux chlorures. L'analyseur de carbone permet de déterminer la quantité de matière de polyélectrolyte adsorbé sur les particules et d'en déduire l'isotherme d'adsorption associée. Après adsorption d'alginate sur la surface des particules à température ambiante pendant 24 heures sous agitation, les solutions sont centrifugées à 10000 tr.min⁻¹ pendant 10 min. Les particules recouvertes d'alginate forment un culot et la solution contenant l'alginate non adsorbé forme le surnageant. Le surnageant a été collecté et analysé par l'analyseur COT ce qui permet de déterminer la quantité de carbone organique en ppm contenu dans le surnageant. Cette quantité correspond à la quantité d'alginate non adsorbé et peut être convertie en g.L⁻¹. En utilisant l'équation II-9 du chapitre II, la quantité d'alginate adsorbé peut être déduite par différence. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée en Figure IV-2.

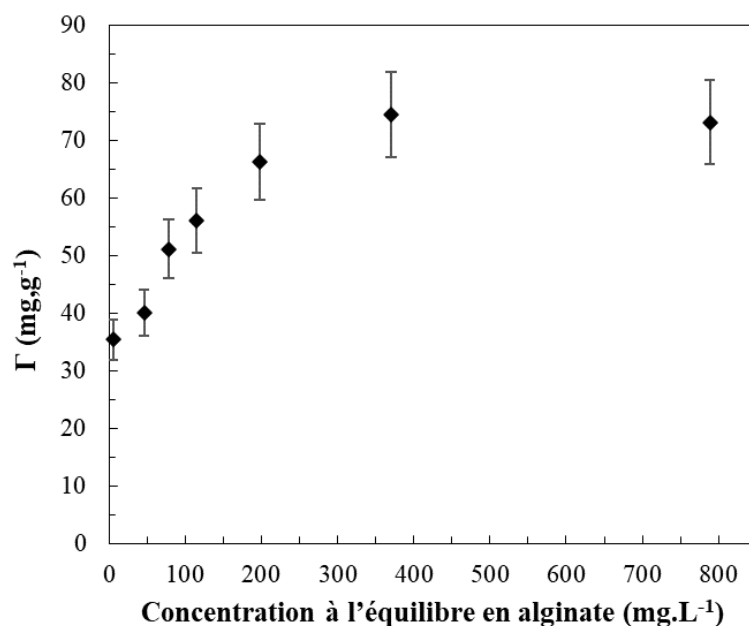


Figure IV-2 : Isotherme d'adsorption de l'alginate de sodium sur les particules de Ni(OH)₂ à 10⁻¹ mol.dm⁻³ en NaNO₃.

Comme le montre la Figure IV-3, la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration à l'équilibre en alginate jusqu'à atteindre un plateau d'adsorption. A ce plateau la quantité d'alginate adsorbé est de 75 mg par gramme de particules à partir d'une concentration de 200 mg.L⁻¹. Cette expérience permet donc de s'assurer de la capacité de l'alginate à s'adsorber sur la surface des particules d'hydroxyde de nickel à une force ionique de 0,1 mol.dm⁻³, avec une excellente affinité jusqu'à 200 mg.L⁻¹ en alginate. A partir de cette concentration en alginate, la surface des particules de Ni(OH)₂ est saturée. Hosseini *et al.* [14] ont reporté un maximum d'adsorption de 36.7 mg.g⁻¹ d'alginate de sodium sur des nanocomposites de biosilicate et de magnétite.

1.2. Suivi *in situ* de croissance des films multicouches par réflectométrie laser

Comme il a été montré que l'alginate de sodium avait une bonne affinité pour la surface des particules de Ni(OH)₂, avec et sans sel ajouté, la croissance de multicouches Ni(OH)₂/alginate a tout d'abord été étudiée par réflectométrie laser. Des substrats en silicium recouvert d'oxyde de silicium ont été préalablement nettoyés dans une solution de piranha (deux tiers d'acide sulfurique (98 %) et un tiers d'eau oxygénée (32%) pendant 20 minutes puis rincés abondamment à l'eau ultra pure. La force ionique des suspensions des particules et des solutions polymères a été fixée à 0,01 M par ajout de NaCl et le pH a été ajusté à 8. Les concentrations ont été fixées à 50 mg.L⁻¹ et 100 mg.L⁻¹ en alginate et en particules Ni(OH)₂ respectivement. Dans ces conditions, les solutions contenant les particules ainsi que l'alginate ont des indices de réfraction similaires *i.e* 1,33306 pour la solution d'alginate et 1,33313 pour la solution contenant les particules. Pour éviter toutes fluctuations du signal liées aux différences d'indice de réfraction, il est nécessaire de travailler avec des faibles concentrations.

Avant la première adsorption, une solution aqueuse ayant les mêmes valeurs de force ionique et de pH que les solutions de particules et d'alginate est injectée permettant d'obtenir la ligne de base représentée par la valeur du signal S₀. Etant donné qu'à pH 8, le substrat en silicium oxydé a des groupements de surface négatif SiO⁻, et les particules de Ni(OH)₂ ont une charge de surface positive, ces dernières seront injectées en premier et la solution d'alginate qui est un polyanion en second. Chaque injection dure 10 minutes.

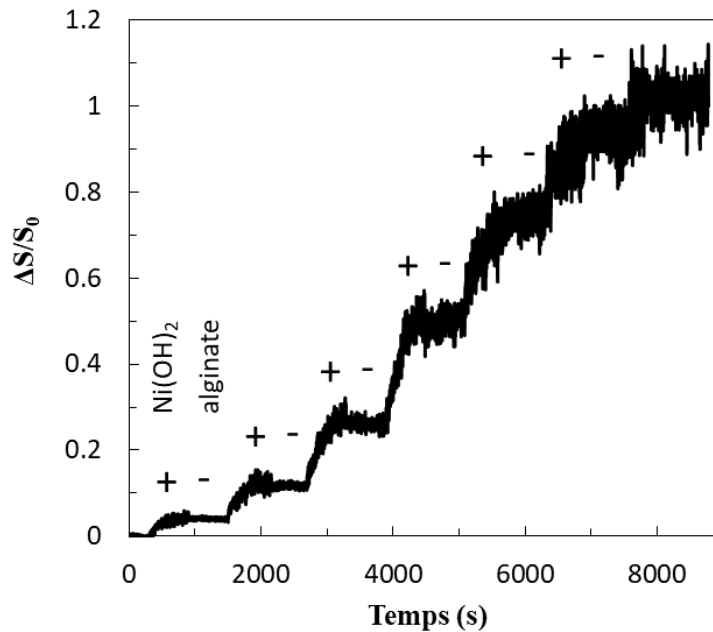


Figure IV- 3 : Suivi *in situ* de la croissance d'un film multicouche $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_7$ par réflectométrie laser à angle fixe.

La Figure IV-3 présente l'évolution du signal réflectométrique en fonction du temps lors de la réalisation d'un film de 7 bicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_7$. Chaque variation du signal réflectométrique $\Delta S/S_0$ correspond à une adsorption. Après chaque injection de particules d'hydroxyde de nickel, le signal réflectométrique augmente, ce qui correspond à une adsorption des particules, ensuite, le signal se stabilise formant ainsi un plateau. Ce plateau de signal réflectométrique est maintenu lors de l'injection de solution d'alginate.

A partir de cette expérience *in situ*, on peut comprendre que la croissance de films multicouches en $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ est réalisable. L'absence d'une augmentation de signal lors de l'injection de l'alginate peut être un signe que la croissance du film est contrôlée plutôt par l'adsorption des particules vue leurs taille de 250 nm et la différence des indices de réfraction des deux matériaux : 2,37 pour les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et 1,33 pour l'alginate. Néanmoins, l'injection de la solution de l'alginate permet l'inversion de la charge de surface ce qui permettra l'adsorption des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ chargées positivement pour poursuivre la construction du film multicouches.

1.3. Elaboration des films multicouches Ni(OH)₂/alginate

1.3.1. Processus du dépôt en couche-par-couche

La formation des films multicouches Ni(OH)₂/alginate par dip-coating consiste en l'adsorption séquentielle par des interactions électrostatiques des particules d'hydroxyde de nickel chargées positivement et de l'alginate de sodium chargé négativement. Afin de pouvoir comparer les caractéristiques des films élaborés par rapport à ceux élaborés par EPD, des lames de verre FTO sont utilisées comme substrat.

Les films multicouches ont été réalisés par dip-coating grâce à l'utilisation d'un robot automatisé (Figure IV-4a) suivant des étapes d'adsorption illustrées dans la Figure IV-4b.

Les durées d'immersion dans chaque solution sont les suivantes :

- 10 minutes d'adsorption de particules de Ni(OH)₂
- 2 minutes de rinçage
- 1 minutes de rinçage
- 10 minutes d'adsorption d'alginate
- 2 minutes de rinçage
- 1 minutes de rinçage

Les solutions de rinçage sont à base d'eau à pH 8 ajustées avec une solution de NaOH.

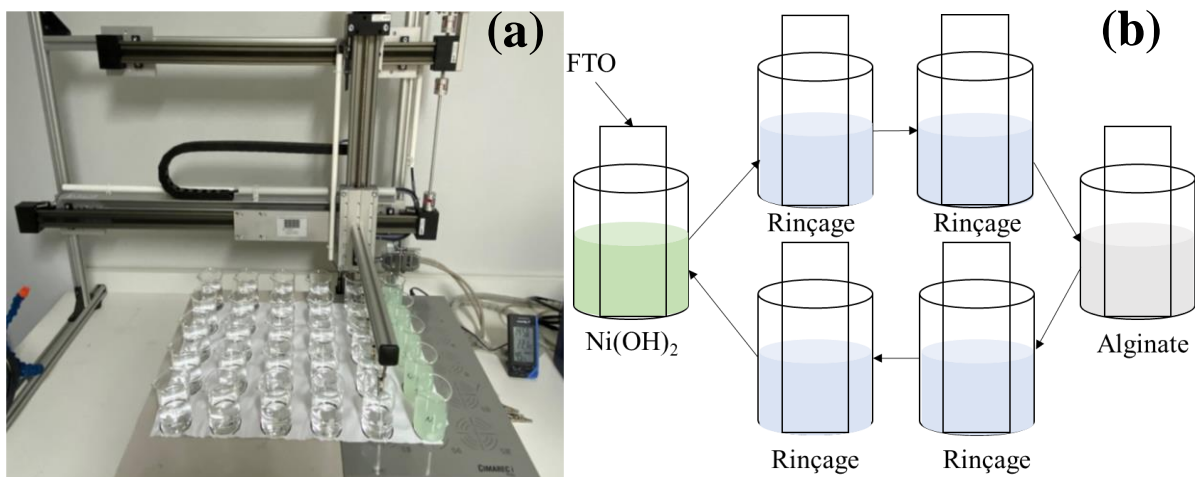


Figure IV-4 : (a) Robot pour dip-coating, (b) représentation schématique des étapes de dépôt en couche-par-couche par dip-coating.

Etant donné que le dépôt d'une bicouche $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_1$ dure environ 30 minutes, les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont tendance à sédimenter au cours du temps. Les suspensions de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont alors mises sous agitation durant tout le processus du dépôt.

Plusieurs séries de films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_n$ ont été réalisées, en étudiant plusieurs paramètres à savoir, la force ionique, la concentration et la masse moléculaire de l'alginate, la concentration en particules ainsi que le nombre de bicouches déposées.

1.3.2. Effet de la force ionique sur l'épaisseur des films

L'effet de la force ionique des solutions de polyélectrolytes a été tout d'abord étudié. Dans la suspension de particules d'hydroxyde de nickel, l'ajout de chlorure de sodium quelle que soit sa quantité a provoqué une forte agrégation des particules suivie de leur sédimentation des indépendamment des concentrations. Par conséquent, aucun sel n'a été ajouté dans les suspensions de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ utilisées lors de ces travaux. En raison de l'effet connu de la force ionique sur la conformation des polymères chargés [15,16], des expériences ont été réalisées pour étudier l'influence de la force ionique dans la solution d'alginate de sodium sur l'épaisseur des films composites $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ assemblés par dip-coating de 40 bicouches. La concentration en particules et en alginate a été fixée à 1 g.L^{-1} . La force ionique a été variée de $0,001$ à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ à base de NaCl . L'alginate de sodium utilisé est celui de masse moléculaire $65\,000 \pm 500 \text{ g.mol}^{-1}$. Aucun signe de précipitation d'alginate n'a été observé à forte force ionique.

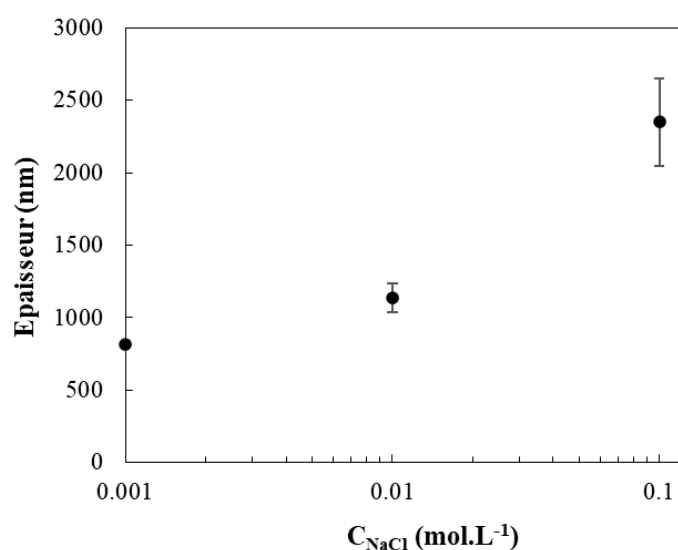


Figure IV-5 : Épaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ en fonction de la force ionique dans la solution d'alginate.

Les mesures d'épaisseur des films ont été effectuées par profilométrie et les résultats sont représentés Figure IV-5. Une forte influence de la force ionique sur l'épaisseur du dépôt est visible. Plus la force ionique est élevée et plus l'épaisseur du film est importante.

L'effet de la force ionique sur les polyélectrolytes a déjà été expliqué dans de nombreuses études [17,18]. En effet, l'augmentation de la force ionique permet d'accroître l'écrantage des charges des polyélectrolytes et par conséquent de diminuer les interactions répulsives entre les groupements chargés présents le long de la chaîne de polyélectrolyte. A faible force ionique, les chaînes de polyélectrolytes sont étendues et prennent plus de place sur la surface. De plus, une barrière électrostatique se forme entre les polyélectrolytes déjà adsorbés et les polyélectrolytes présents en solution à proximité du substrat, ce qui empêche de nouvelles chaînes de polyélectrolytes d'atteindre la surface. L'adsorption s'en trouve alors arrêtée. En revanche, lorsque la force ionique est élevée, l'écrantage de charge est important ce qui permet aux chaînes de polyélectrolytes de se replier et former des pelotes. Dans ce cas, une quantité plus importante de polyélectrolytes est nécessaire pour atteindre la barrière électrostatique conduisant à une augmentation de la quantité adsorbée [19–21].

Une solution d'alginate de sodium ayant une force ionique de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ en NaCl permet d'obtenir le film multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ avec la plus grande valeur d'épaisseur. Par conséquent, cette valeur de force ionique dans les solutions d'alginate sera donc utilisée pour toutes les expériences suivantes.

1.3.3. Effet de la concentration en alginate sur l'épaisseur des films

L'influence de la concentration en alginate sur les épaisseurs des films de 40 bicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ a été étudiée. Des solutions à différentes concentrations en alginate ont été utilisées allant de $0,01$ à 1 g.L^{-1} et contenant $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ en NaCl. La concentration en particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est de 1 g.L^{-1} . L'évolution de l'épaisseur des films multicouches en fonction de la concentration en alginate est représentée sur la Figure IV-6.

On peut d'abord noter une dispersion relativement importante de l'épaisseur de ces dépôts. Si on prend en compte les incertitudes sur les épaisseurs, on ne peut pas noter de différence significative d'épaisseur en fonction de la concentration d'alginate.

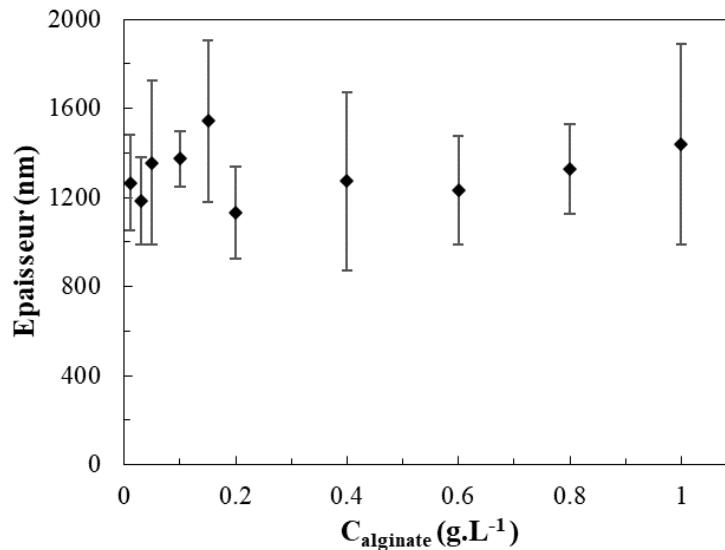


Figure IV-6 : Epaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ en fonction de la concentration d'alginate.

En comparant les résultats de l'isotherme d'adsorption obtenues par COT et les épaisseurs des films élaborés par LbL $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$, on remarque que, contrairement aux expériences réalisées de l'adsorption de l'alginate sur les particules d'hydroxyde de nickel, pour l'élaboration des films multicouches il n'y a pas d'effet de la concentration d'alginate pour des valeurs inférieures à 200 mg.L^{-1} . L'indépendance de l'épaisseur des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ avec la concentration d'alginate provient probablement de la différence de ces deux systèmes d'adsorption : l'adsorption alginate sur les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et le trempage alterné de particules-polyélectrolyte. De plus, la quantité adsorbée et l'épaisseur ne sont pas forcément des paramètres corrélés. Par ailleurs, l'étude en réflectométrie laser a montré que ce sont les particules d'hydroxyde de nickel qui conduisent la croissance d'épaisseur des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_n$ et non l'alginate.

1.3.4. Effet du nombre de bicouches sur l'épaisseur des films

Etant donné que l'un des objectifs de cette partie, est d'élaborer des films multicouches d'épaisseur contrôlée, et que la variation de la concentration en polyélectrolyte n'a pas abouti à des résultats satisfaisants à ce niveau, nous nous sommes alors intéressés à la variation de nombre de bicouches en allant de 10 à 80 bicouches. La concentration en alginate a été fixée à une concentration de 150 mg.L^{-1} et celle en particules à 1 g.L^{-1} . Etant donné que le processus de dépôt par dip-coating est lent (environ 30 minutes par bicouches), les particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont tendance à s'agréger et sédimenter au cours du temps. Pour un nombre de bicouches de 60 et 80, le temps de dépôt est respectivement de 30 et 40 heures. Par conséquent, toutes les suspensions ont été renouvelées à 30 et 40 bicouches respectivement, sans séchage

intermédiaire entre les bicouches. L'évolution des épaisseurs en fonction du nombre de bicouches est représentée sur la Figure IV-7.

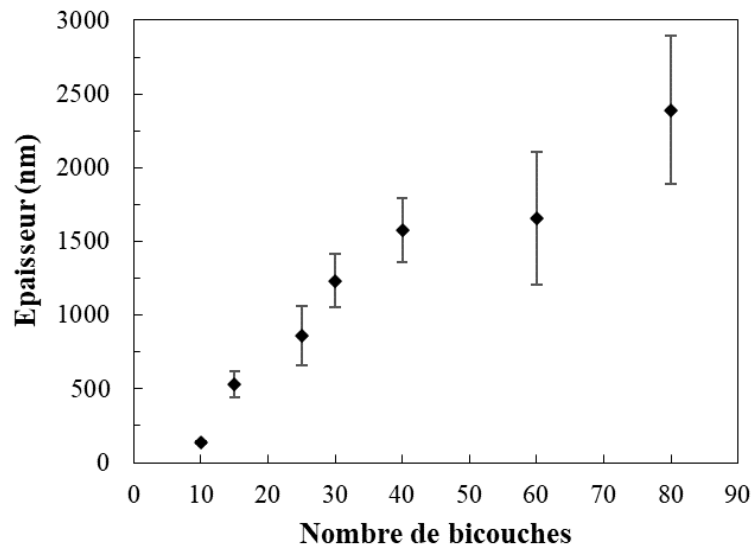


Figure IV-7 : Epaisseurs des films $\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate}$ en fonction du nombre de bicouches déposées.

Une tendance linéaire de croissance des films multicouches en fonction du nombre de bicouches est obtenue. Ces résultats confirment que tant que la charge de surface peut être inversée par adsorption de polyélectrolyte chargé négativement ou de particules chargées positivement, la croissance du film aura lieu de manière continue. Pour contrôler l'épaisseur des films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_n$ d'une centaine de nm à presque 3 μm , il suffit donc de varier le nombre de bicouches.

Toutefois, une homogénéité dégradée des films à 60 et 80 bicouches comparés aux autres films a été observée (Figure IV-8a). Pour essayer de remédier à ce problème, l'ajout d'une étape de séchage à température ambiante à la 40^{ème} bicouche lors de l'élaboration des films de 80 bicouches $\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate}$ a été étudié.

D'abord, une première série de dépôt à 40 bicouches $\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate}$ a été réalisée, suivie d'une étape de séchage pendant 12h à température ambiante, puis une deuxième série de dépôt à 40 bicouches $\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate}$ a été réalisée. Sur la Figure IV-8 qui représente deux films de $(\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate})_{80}$, l'un sans étape de séchage (Figure IV-8a) et l'autre avec un séchage (Figure IV-8b), une différence d'homogénéité de surface des deux échantillons est observable visuellement dans le sens où le film avec séchage est visuellement plus homogène. De plus, cette étape de séchage a permis d'accroître l'épaisseur du film jusqu'à 5 μm au lieu de 2,5 μm sans séchage.

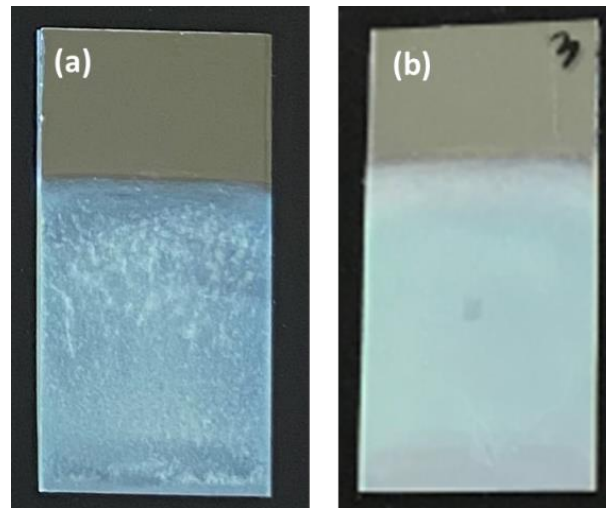


Figure IV-8 : Photographie des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{80}$, sans (a) et avec (b) séchage à la 40^{ème} bicouche.

1.3.5. Effet de la concentration en particules

Enfin, l'influence de la concentration en particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sur l'épaisseur des films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ à 40 et à 80 bicouches a été étudiée. Pour cette expérience, des suspensions à différentes concentrations en particules ont été utilisées : de 1, 1,5 et 2 g.L^{-1} . Le dépôt à 80 bicouches a été réalisé en incluant le séchage intermédiaire à 40 bicouches.

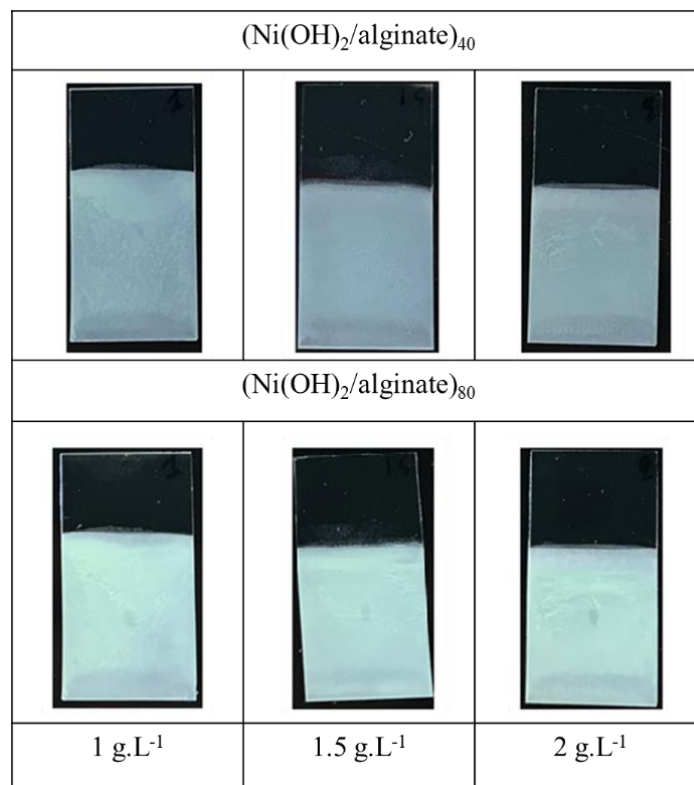


Figure IV-9 : Photographie des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ et $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{80}$ avec un séchage à 40 bicouches, en fonction de la concentration en particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

La Figure IV-9 représente des photographies des films obtenues à 40 et 80 bicouches en fonction de la concentration en particules. Par analyse visuelle, l'ensemble des films obtenus sont homogènes. La différence de densité optique observée entre les films à 40 et 80 bicouches est due à l'augmentation de l'épaisseur, ce qui a été confirmé par profilométrie avec une épaisseur d'environ $2\ \mu\text{m}$ à 40 bicouches et de $5\ \text{à}\ 6\ \mu\text{m}$ à 80 bicouches (Figure IV-10).

En revanche, aucune différence d'épaisseur des films dans la gamme de concentrations de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ choisie n'est observée à 40 ou à 80 bicouches. En effet, une suspension de $1\ \text{g.L}^{-1}$ est suffisamment concentrée en particules pour l'assemblage de films multicouches particules/alginate. Pour la suite des expériences, la concentration en particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sera fixée à $1\ \text{g.L}^{-1}$.

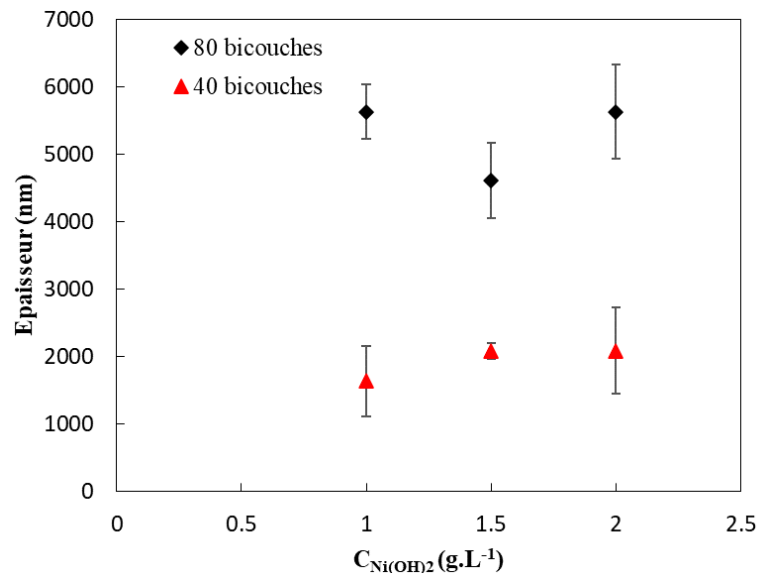


Figure IV-10: Épaisseur des films à 40 et 80 bicouches en fonction de la concentration en particules.

1.4. Caractérisation des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_n$

1.4.1. Traitement thermique

Les films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})$ sont par la suite calcinés dans le but d'obtenir des films de NiO . Dans le chapitre III, nous avons montré que $325\ \text{°C}$ pendant 1 heure sont les conditions de calcination optimale pour calciner les films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenus par EPD. En utilisant cette même température, une première expérience de calcination a été réalisée à $325\ \text{°C}$ pendant 1 heure avec une rampe de $1\ \text{°C.min}^{-1}$ des films de $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ à des concentrations allant de $200\ \text{à}\ 1000\ \text{g.L}^{-1}$ en alginate de sodium.

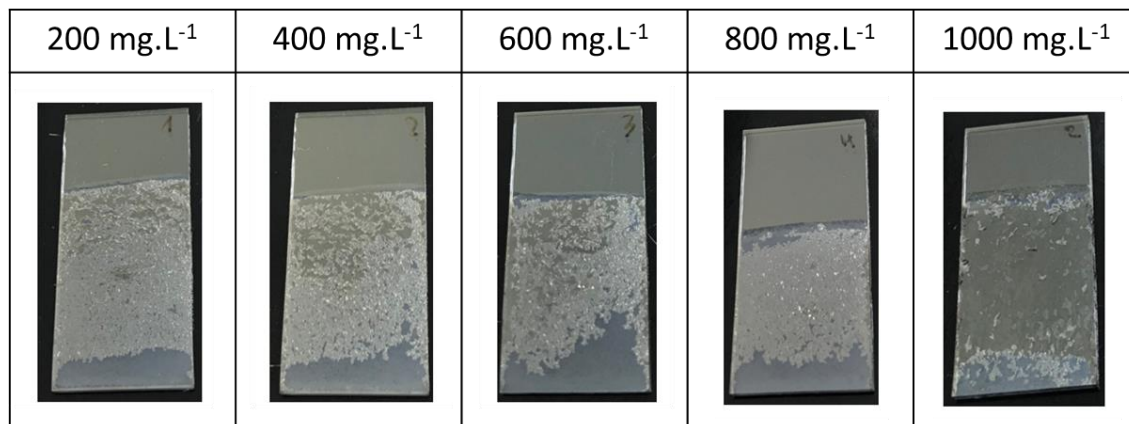


Figure IV-11 : Photographie des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ obtenus avec des solutions d'alginate de sodium de concentrations allant de 200 à 1000 mg.L⁻¹ et calcinés à 325 °C pendant 1 heure à 1 °C.min⁻¹.

Des photographies des films calcinés sont représentées sur la figure IV-11. Elles montrent clairement un défaut d'adhésion des films sur le substrat après calcination. Il est probable que la faible adhésion des films soit due à une trop forte concentration en alginate.

En travaillant à des plus faibles concentrations en alginate, en dessous de 200 mg.L⁻¹, l'adhésion des films après traitement thermique est maintenue (Figure IV-12). Les films calcinés sont adhérents sur le substrat dans toutes les conditions.

Comme nous l'avons montré précédemment, l'épaisseur des films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ est indépendante de la concentration en alginate entre 10 et 1000 mg.L⁻¹. Par conséquent, l'utilisation d'une faible concentration d'alginate, typiquement en-dessous de 150 mg.L⁻¹, permettra l'élaboration de films de NiO homogènes et adhérents au substrat.

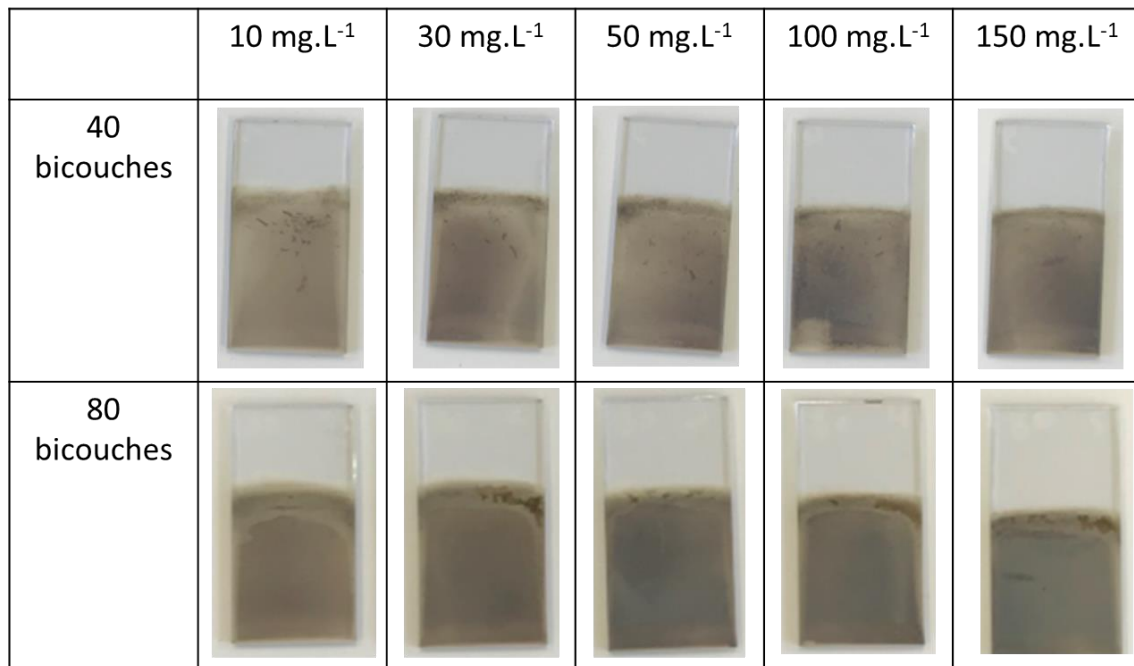


Figure IV-12 : Photographies des films (Ni(OH)₂/alginate) 40 et 80 bicouches obtenus avec des solutions d'alginate de sodium de concentrations allant de 10 à 150 mg.L⁻¹ et calcinés 325 °C pendant 1 heure à 1 °C.min⁻¹.

1.4.2. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations par MEB ont été réalisées sur les films (Ni(OH)₂/alginate)_n à différentes concentrations en alginate et à différents nombres de bicouches. Les films ont tous la même morphologie de surface où les nanoplaquettes de Ni(OH)₂ s'assemblent aléatoirement sur le substrat (Figure IV-13) contrairement aux films obtenus par EPD où les particules s'orientent parallèlement au substrat (Chapitre III, figure III-10). Cette morphologie peut être une conséquence des forces engendrés lors de l'adsorption par dip-coating qui sont liées aux interactions électrostatiques qui sont plus faibles en comparaison avec l'effet du champs électrique lors du dépôt électrophorétique où les particules s'organisent selon leur plan (001) parallèle au substrat [22].

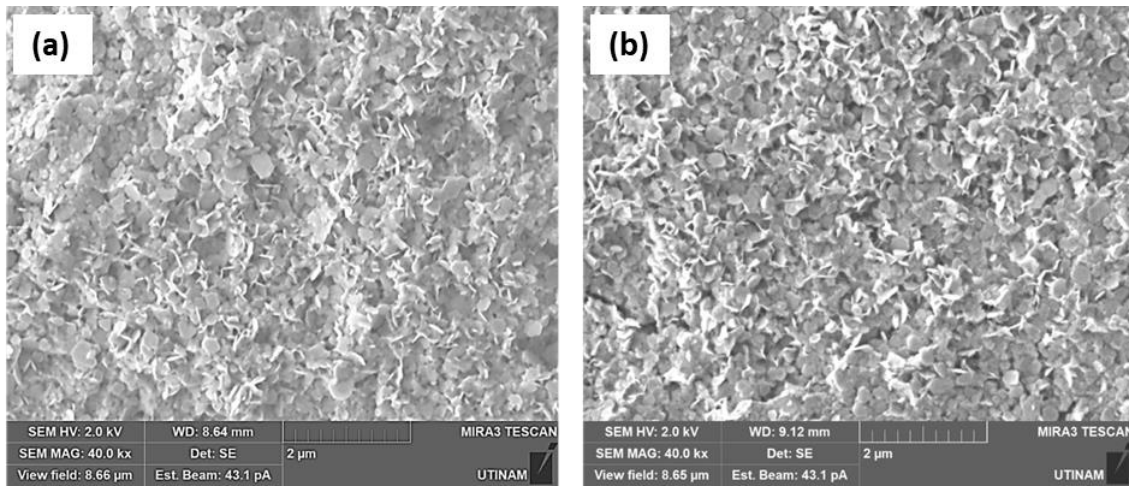


Figure IV-13 : Images MEB d'un film multicouche $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$, avant (a) et après (b) calcination ($C_{\text{alginate}} 50 \text{ mg.L}^{-1}$).

Toutefois, aucune différence de morphologie de surface n'est observée sur un même film $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ à 50 mg.L^{-1} en alginate avant et après calcination (Figure IV-13a et b).

La calcination des films n'a donc aucune influence sur la morphologie du film. Par ailleurs, les épaisseurs des films ont été mesurées à nouveau après calcination (Figure IV-14).

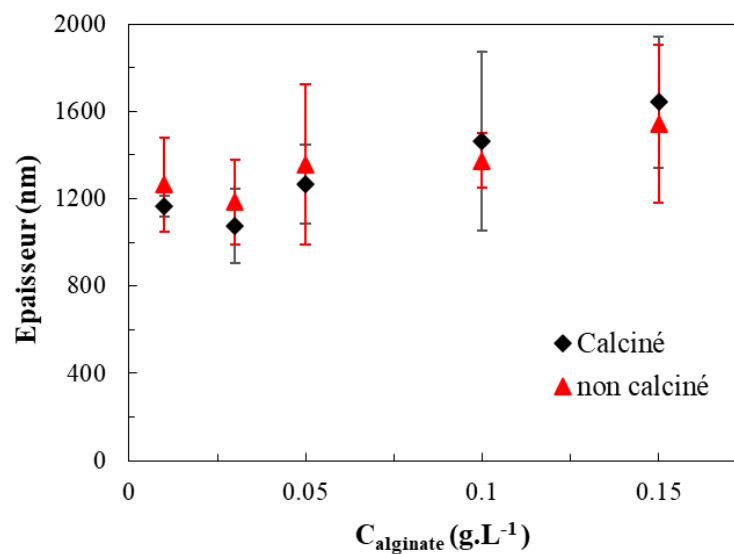


Figure IV-14 : Evolution des épaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ avant et après calcination.

La Figure IV-14, représente les épaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ à différentes concentrations en alginate avant et après traitement thermique. Cette figure indique que la calcination des films de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'engendre pas de variation significative de l'épaisseur des films.

1.4.3. Détermination de la surface spécifique par BET

La surface spécifique des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ a été déterminée après calcination par adsorption-désorption d'azote gazeux en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La poudre analysée a été récupérée en grattant les films. Afin d'obtenir une quantité de poudre suffisante pour la mesure de la surface spécifique, une dizaine de films multicouches est nécessaire. Les résultats de la mesure de la surface spécifique des films calcinés à différentes concentrations en alginate sont regroupés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Surface spécifique (SSA) des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ en fonction de la C_{alginate} .

C_{alginate} (mg.L ⁻¹)	50	100	150
SSA_{BET} (m ² .g ⁻¹)	72 ± 10	70 ± 10	82 ± 10

Des valeurs similaires de surface spécifique sont obtenues pour les trois concentrations en alginate étudiées. En comparant avec les mesures de la surface spécifique des films obtenus par EPD où la $SSA_{\text{BET}} = 18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ces valeurs sont assez élevées témoignant d'une porosité des films élaboré par dip-coating significativement plus importante que ceux élaborés par EPD. Ceci s'explique par le fait que la concentration d'alginate n'apporte pas de porosité après calcination et que cette porosité est plutôt issue du fait que, pendant le processus de dépôt par dip-coating, les particules d'hydroxyde de nickel s'organisent aléatoirement sur le substrat en créant elles-mêmes de la porosité.

Par ailleurs, en travaillant à la même concentration massique en alginate soit 150 mg.L⁻¹, les alginates de sodium des deux autres masses moléculaires (40 000 et 110 000 g.mol⁻¹) ont été utilisées afin de déterminer des éventuelles différences sur la porosité des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ après calcination. Les résultats de la mesure de la surface spécifique des films calcinés sont regroupés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Surface spécifique (SSA) des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ en fonction de la M_{alginate} . Avec $C_{\text{alginate}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$.

M_{alginate} (g.mol ⁻¹)	40 000	65 000	100 000
SSA_{BET} (m ² .g ⁻¹)	70 ± 10	82 ± 10	60 ± 10

Des valeurs similaires de surface spécifique sont obtenues quelle que soit la masse moléculaire de l'alginate de sodium. Cette porosité reste donc indépendante de la quantité et de la masse moléculaire d'alginate incorporé.

La formation de films multicouches Ni(OH)₂/alginate par dip-coating a donc permis le contrôle de l'épaisseur des films en variant le nombre de bicouches avec des épaisseurs qui peuvent aller de 1,2 à 5 µm. L'ensemble des films multicouches élaborés par dip-coating possède une porosité importante en comparaison avec ceux obtenus par EPD. Cette porosité apparaît comme indépendante de la concentration et de la masse moléculaire de l'alginate.

2. Films multicouches Ni(OH)₂/PMMA

Cette partie consiste en élaboration de films multicouches particules de Ni(OH)₂/particules de PMMA. Deux tailles des particules de PMMA (90 et 190 nm) ont été utilisées afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur l'épaisseur des films ainsi que sur la création de la porosité des films après calcination. Plusieurs séries de dépôts ont été réalisées en variant la taille et la concentration en particules de PMMA ainsi que le nombre de bicouches.

2.1. Suivi *in situ* de croissance des films multicouches par réflectométrie laser

Avant l'élaboration des films Ni(OH)₂/PMMA par dip-coating, la croissance de films multicouches à base de particules de Ni(OH)₂ chargées positivement et des particules de PMMA chargées négativement a tout d'abord été étudiée par réflectométrie laser avec le même protocole que celui cité dans la partie 1.2. Les concentrations ont été fixées à 50 mg.L⁻¹ en PMMA et 100 mg.L⁻¹ en Ni(OH)₂. Les particules de PMMA utilisées dans cette expérience ont un diamètre de 90 nm.

La Figure IV-15 présente l'évolution du signal réflectométrique en fonction du temps lors de l'adsorption de 9 bicouches particules/particules (Ni(OH)₂/PMMA)₉. Une augmentation du signal réflectométrique est ainsi observée au cours du temps témoignant de la croissance d'un film sur le substrat en oxyde de silicium. Néanmoins, cette augmentation du signal reste faible en comparaison avec celle obtenue lors de l'assemblage précédent *i.e.*, Ni(OH)₂/alginate.

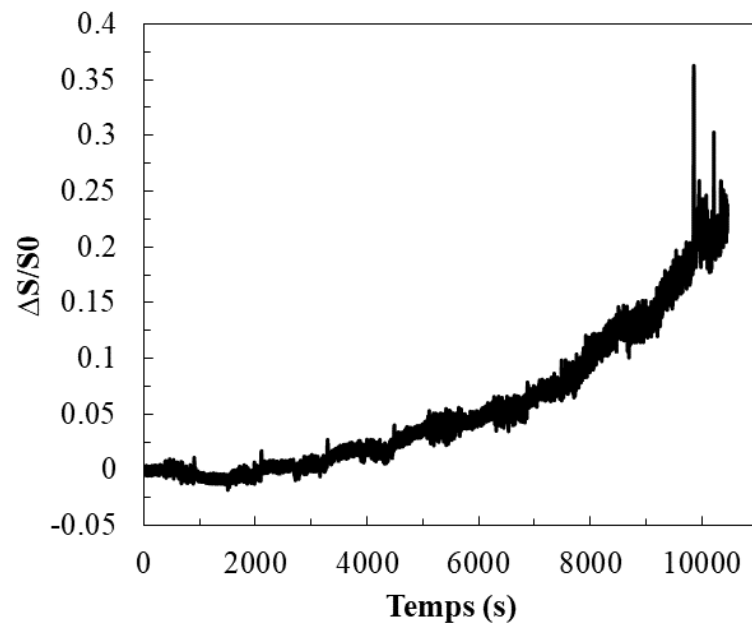


Figure IV-15: Croissance d'un film $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_n$ in situ suivie par réflectométrie laser.

La réflectométrie laser est une technique principalement dédiée à l'étude de l'adsorption de polyélectrolytes. L'adsorption de particules engendre une perturbation de signal à chaque injection des particules par rapport à l'expérience menée avec $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$. Il est donc plus compliqué de statuer sur l'assemblage de particules/particules en utilisation la technique de réflectométrie laser. Les variations de signal pressentent néanmoins une adsorption particules/particules sur le substrat.

2.2. Formation de films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA}$

La croissance de films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA}$ (figure IV-16) a été réalisée suivant le même protocole de dépôt par dip-coating en couche-par-couche cité précédemment en utilisant le même substrat en verre FTO.

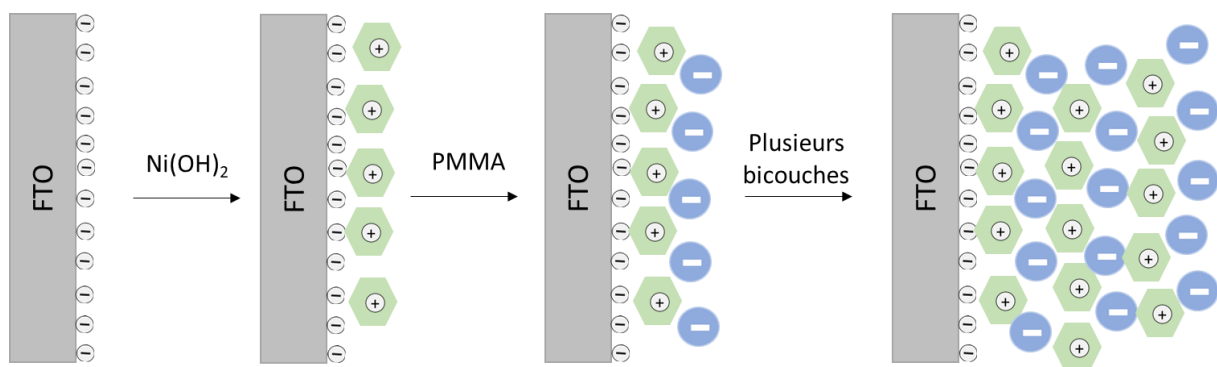


Figure IV-16 : Représentation schématique des étapes d'adsorptions particules/particules en couche-par-couche.

La force ionique des solutions de particules de PMMA a été fixée à 10^{-2} M. Cette valeur de force ionique a été choisie après un essai à 10^{-1} M en NaCl pour lequel les particules de PMMA se sont agrégées très rapidement entraînant leur sédimentation.

2.2.1. Effet de la taille et de la concentration des particules de PMMA sur l'épaisseur des films

La Figure IV-17, représente les épaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ en fonction de la taille et de la concentration des particules de PMMA, la concentration en particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ étant fixée à 1 g.L^{-1} .

Notons que pour les particules de 190 nm de diamètre, des concentrations de 100 à 300 mg.L^{-1} ont été utilisées. Pour les particules de 90 nm les concentrations ont été fixées au même intervalle de concentration qu'avec l'alginate soit de 10 à 150 mg.L^{-1} afin d'avoir la même quantité en matière organique qu'avec l'alginate.

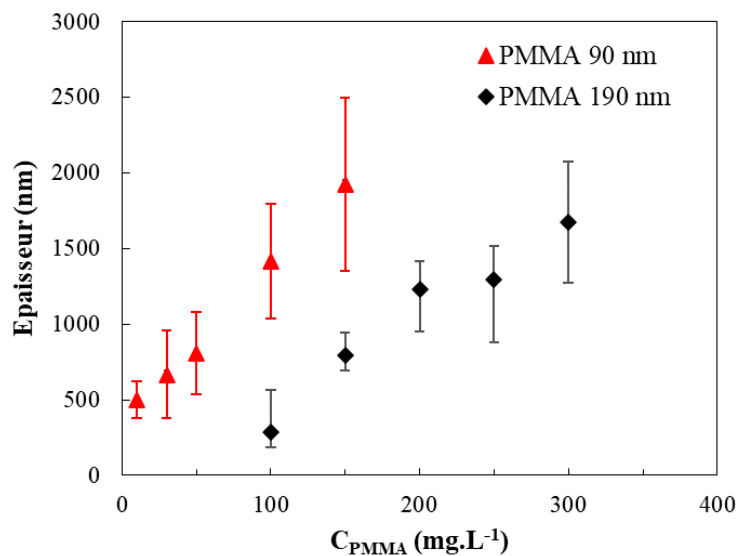


Figure IV-17 : Epaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ en fonction de la taille et de la concentration en PMMA.

D'après l'évolution des épaisseurs des films illustrée en Figure IV-17, une augmentation de l'épaisseur des films est observée en fonction de la concentration en particules de PMMA et ce quelle que soit la taille des particules utilisées. Contrairement au cas de l'alginate où l'épaisseur des films est indépendante de la concentration en alginate, les épaisseurs des films élaborés en utilisant des particules polymériques augmentent en fonction de la concentration en particules de polymère pour les deux tailles de particules de PMMA. Cette différence sur l'évolution des

épaisseurs peut être liée à la différence de type d'adsorption, une adsorption particules/polyélectrolyte où l'alginate possède un rayon de giration de 4 nm et une adsorption particules/PMMA ou les billes de PMMA possèdent un diamètre de 90 et 190 nm.

Néanmoins, à des concentrations similaires (100 et 150 mg.L⁻¹) des épaisseurs plus importantes sont obtenues avec la plus petite taille de particules. Pour obtenir une même épaisseur, plus la taille des particules de PMMA est grande (190 nm) et plus la concentration en PMMA nécessaire est importante. Ainsi, pour un film de même épaisseur ($\approx 1,5 \mu\text{m}$), la concentration en particules de PMMA est triplée de 100 à 300 mg.L⁻¹ entre un film construit en présence de PMMA à 90 nm et un film construit en présence de PMMA à 190 nm. Ce résultat n'est pas forcément intuitif. En effet, si les billes de PMMA apportent de l'épaisseur au film, on pourrait s'attendre à ce que plus les particules de PMMA sont grosses et plus elles vont apporter de l'épaisseur, et non le contraire. Pour tenter de comprendre ce phénomène, la concentration massique de PMMA a été transformée en concentration de particules par dm³ selon :

$$\rho = \frac{m_p}{V_p} = \frac{3}{4\pi} \times \frac{m_p}{n_p R_p^3} \quad (IV-1)$$

$$n_p = \frac{3}{4\pi} \times \frac{m_p}{\rho R_p^3} \quad (IV-2)$$

Avec ρ la masse volumique du PMMA (1180 g.dm⁻³), m_p la concentration massique de PMMA (g.L⁻¹), V_p le volume d'une particule en dm³, R_p le rayon des particules (dm) et n_p la concentration en particules de PMMA par dm³.

Les suspensions de particules de PMMA de 90 nm en diamètre contiennent 10 fois plus de particules à la même concentration massique que les suspensions de particules de 190 nm. Ceci assure donc l'adsorption de plus de particules de PMMA de petite taille. Ces résultats peuvent expliquer la différence des épaisseurs des films (Ni(OH)₂/PMMA)₄₀ assemblés avec les particules de 90 nm et les particules de 190 nm. Les résultats d'épaisseurs de la figure IV-18 sont exprimés en fonction de la concentration en nombre de particules de PMMA par dm³ pour les deux tailles de PMMA.

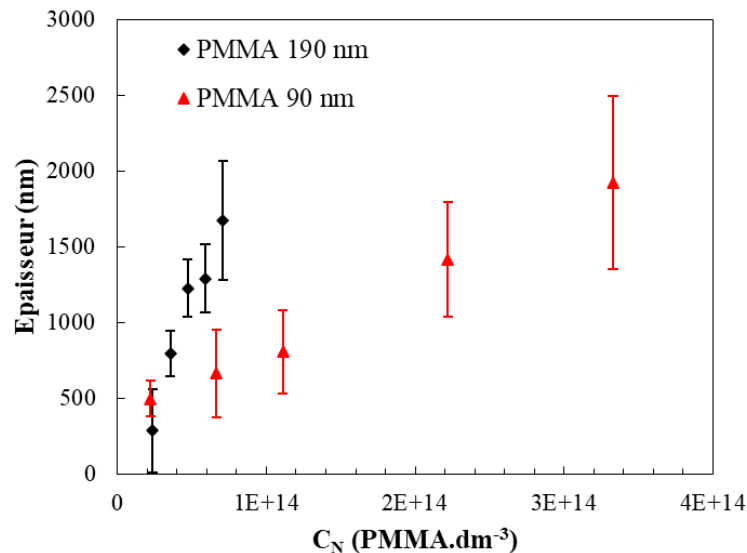


Figure IV- 18 : Epaisseurs des films $(Ni(OH)_2/PMMA)_{40}$ en fonction de concentration en nombre de particules par dm^3 , Pour les deux tailles de PMMA.

On retrouve sur la Figure IV-18 que l'épaisseur croît avec la concentration en particules de PMMA pour les deux tailles (90 et 190 nm). Mais on voit également que l'épaisseur augmente plus avec les plus grosses particules et que pour une même concentration en particules par unité de volume, le film est plus épais avec des particules de 190 nm qu'avec de particules de 90 nm.

2.2.2. Effet du nombre de bicouches sur les épaisseurs des films

Des dépôts $Ni(OH)_2/PMMA$ de 40 bicouches et de 80 bicouches ont été élaborés. Comme précédemment, les dépôts de 80 bicouches ont été réalisés en deux fois 40 bicouches avec une étape de séchage à l'air libre à la 40^{ème} bicouche.

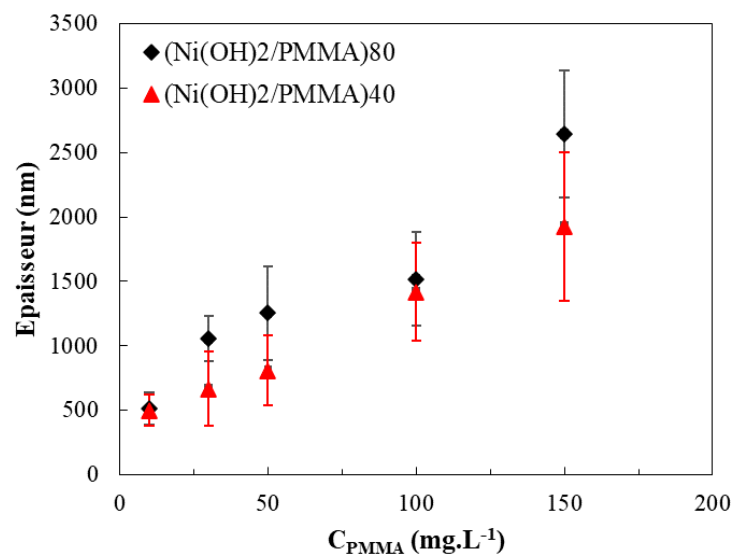


Figure IV-19 : Epaisseurs des films $Ni(OH)_2/PMMA$ à 40 et 80 bicouches et à différentes concentrations en PMMA ($d_{PMMA} = 90$ nm).

L'évolution des épaisseurs en fonction de la concentration en PMMA et en fonction du nombre de bicouches est représentée en figure IV-19. Les particules de PMMA utilisées dans cette expérience sont celles de 90 nm de diamètre.

La Figure IV-19 montre, que l'épaisseur des films $\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA}$ augmente avec la concentration en PMMA à 40 bicouches comme déjà observé Figure IV-17, mais aussi à 80 bicouches. Cependant, l'augmentation du nombre de bicouches de 40 à 80 n'entraîne pas d'augmentation significative de l'épaisseur des films quelle que soit la concentration en particules de PMMA. Ce résultat est à nouveau antagoniste à celui obtenu avec l'alginate de sodium (Figure IV-6) et met à nouveau en lumière la différence de mécanisme de formation des films $\text{Ni(OH)}_2/\text{alginate}$ et $\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA}$. L'alginate de sodium, en tant que polyélectrolyte, promeut l'adsorption des particules de Ni(OH)_2 comme montré en réflectométrie laser (Figure IV-3) et sur la Figure IV-15. Les particules de PMMA s'adsorbent au même titre que les particules de Ni(OH)_2 mais ne permettent pas d'adsorption supplémentaire entre 40 et 80 bicouches.

2.3. Caractérisation des films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_n$

2.3.1. Traitement thermique

Les films multicouches $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA } 90 \text{ nm})_n$ ont été calcinés suivant le même protocole de calcination des films multicouches élaborés en présence d'alginate. Ils ont ainsi subi un traitement thermique durant 1 heure à une température de 325 °C. Des photographies des films $(\text{Ni(OH)}_2/\text{PMMA})_{40}$ avant et après calcination sont représentées en Figure IV-20. Des films homogènes et uniformes sur le substrat sont obtenus sur toute la gamme de concentrations choisie.

La Figure IV-20 atteste donc, de la possibilité d'obtenir des films multicouches particules/particules à différentes concentrations. Ces films possèdent une bonne adhésion sur la surface du substrat en verre FTO avant et après traitement thermique.

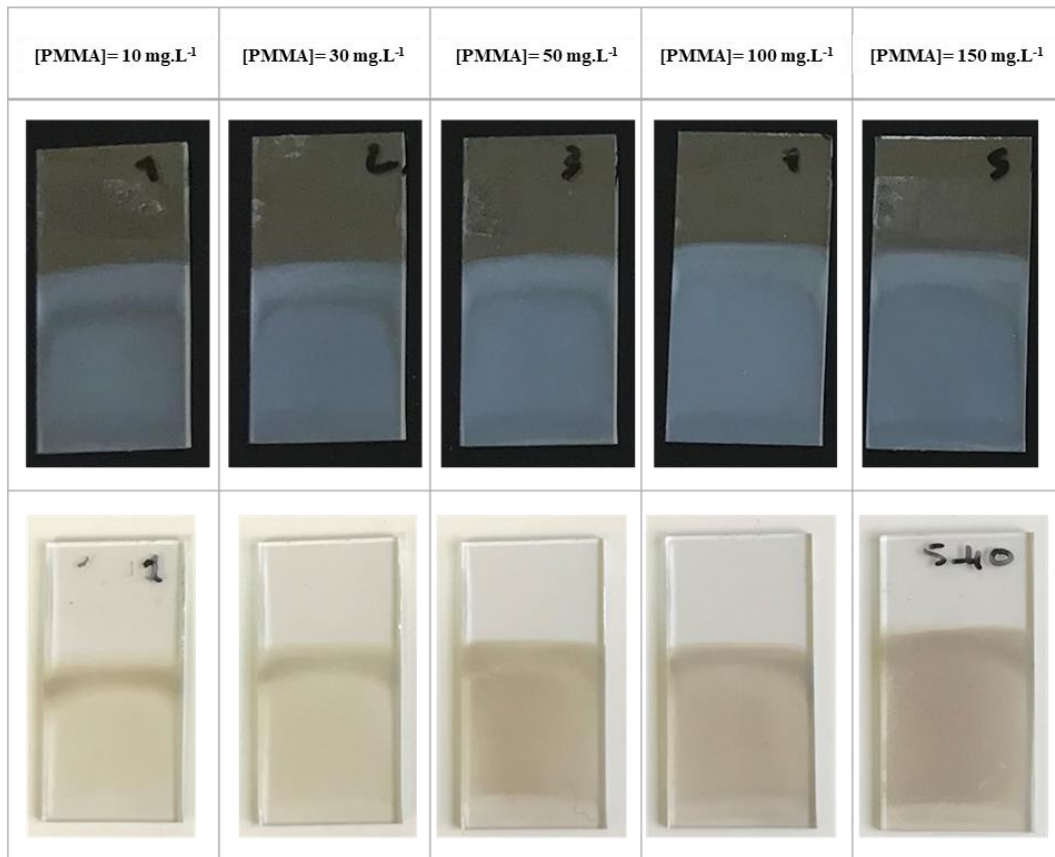


Figure IV- 20: Photographies des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ à différentes concentrations en PMMA avant et après calcination ($d_{\text{PMMA}} = 90 \text{ nm}$).

2.3.2. Observation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ élaborés avec des particules de PMMA de 190 nm ont été analysés par MEB pour différentes concentrations en particules de PMMA avant et après calcination. La Figure IV-21 représente des images MEB d'un film $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ élaboré à partir d'une solution en PMMA concentrée à 300 mg.L⁻¹. D'après les images MEB, des billes de PMMA sont bien visibles au sein du film non calciné (Figure IV-21c), et une différence de morphologie de surface est visible avant et après calcination montrant une porosité importante du film calciné (Figure IV-21b). Des trous de taille importante ($\approx 1 \mu\text{m}$) sont observés sur le film calciné de la Figure IV-21b).

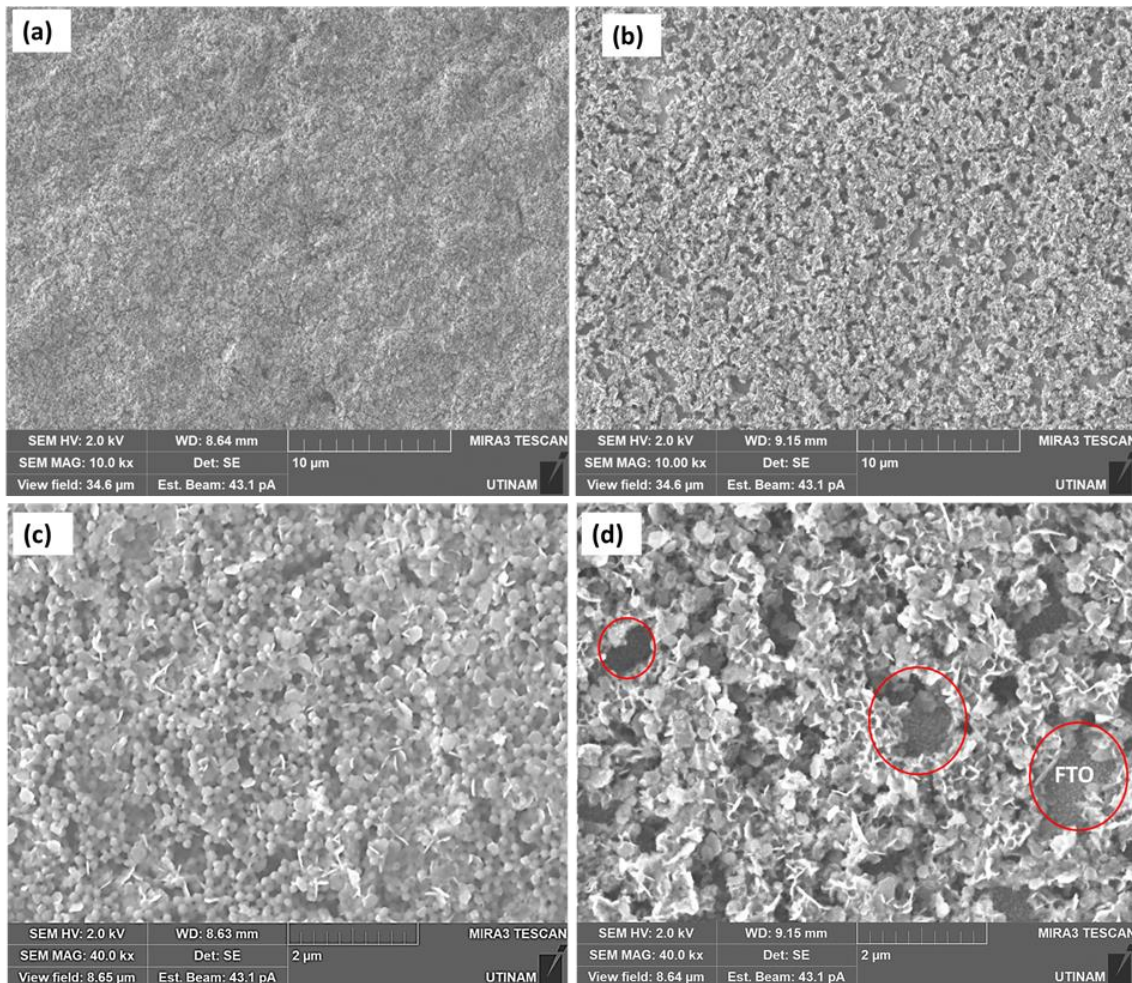


Figure IV-21 : Image MEB d'un film multicouche $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$, $C_{\text{PMMA}} 300 \text{ mg.L}^{-1}$ avant (a,c) et après calcination (b,d).

Cette porosité est donc due à une perte de matière importante du film lors de la calcination. Cette porosité est observée sur tous les films multicouches élaborés avec les particules de PMMA à 190 nm (quel que soit le nombre de bicouches) et sur toute la gamme de concentrations en PMMA à 190 nm.

Cette perte importante de matière conduit à une diminution de l'épaisseur des films après calcination mesurée par profilométrie. Le tableau IV-3 représente une comparaison des épaisseurs des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ pour deux concentrations en PMMA de 190 nm (100 et 300 mg.L^{-1}).

La diminution de l'épaisseur due à la calcination des particules de polymère existe dans les deux cas de figure. Les films après calcination perdent plus de 35 % de leur épaisseur.

Tableau IV-3 : Epaisseur des films élaborés avec PMMA à 190 nm avant et après calcination

<i>Epaisseur (nm)</i> <i>(Ni(OH)₂/PMMA)₄₀</i>	<i>Avant calcination</i>	<i>Après calcination</i>
$C_{PMMA} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$	1134	735
$C_{PMMA} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$	1989	1237

Cette même expérience a été réalisée sur les films multicouches élaborés avec les particules de PMMA de 90 nm en diamètre. La Figure IV-22 représente l'évolution de l'épaisseur des films élaborés avec les particules de PMMA à 90 nm en fonction de la concentration en PMMA ainsi que l'effet de la calcination.

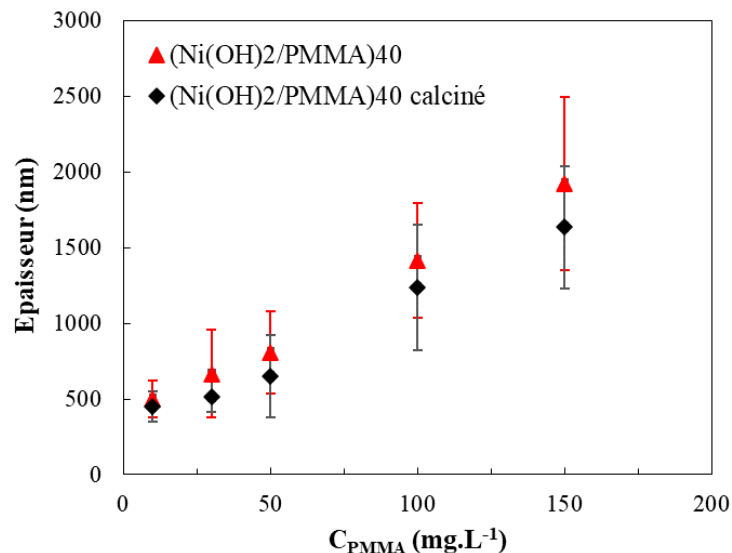


Figure IV-22 : Evolution des épaisseurs des films $(Ni(OH)_2/PMMA)_{40}$ avant et après calcination. ($d_{PMMA} = 90 \text{ nm}$)

D'après la Figure IV-22, les épaisseurs des films élaborés avec les particules de PMMA à 90 nm ne sont pas autant influencées par le traitement thermique en comparaison avec ceux élaborés avec les particules de 190 nm. En effet, en considérant l'incertitude sur les mesures d'épaisseur par profilométrie mécanique, la Figure IV-22 ne montre pas de différence significative d'épaisseur avant et après calcination.

Les images MEB de la Figure IV-23 représentent la morphologie de surface d'un film $(Ni(OH)_2/PMMA)_{40}$ à 150 mg.L^{-1} en PMMA avant et après calcination. Les particules de

PMMA sont visibles sur l'image MEB du film avant la calcination (Figure IV-23a, pointées par des flèches).

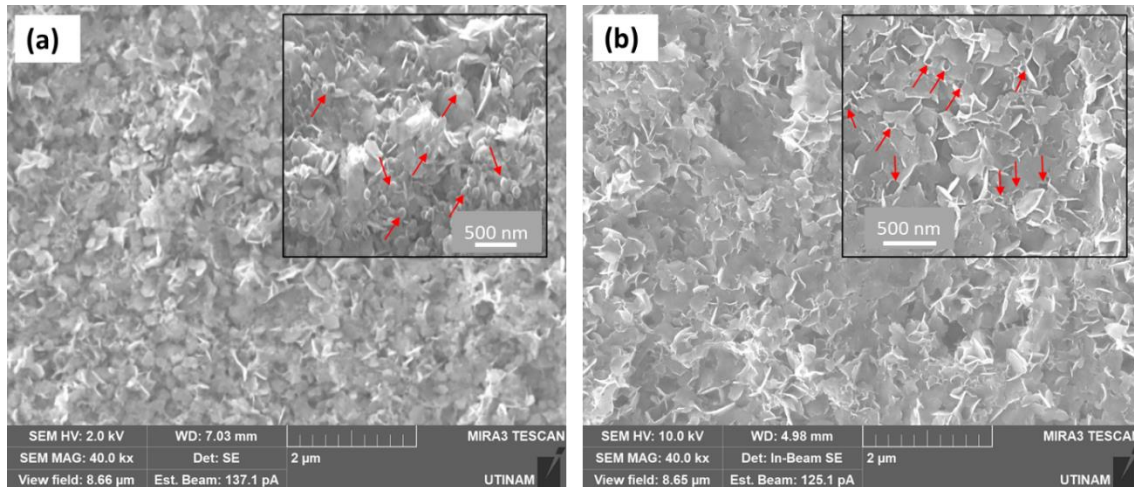


Figure IV-23 : Image MEB d'un film $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ à $C_{\text{PMMA}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$, avant (a) et après calcination (b). ($d_{\text{PMMA}} = 90 \text{ nm}$)

Les billes de PMMA ne sont plus visibles une fois le film calciné (Figure IV-23b) laissant à leur place des pores de la taille d'une bille de 90 nm (pointé par des flèches). Cette porosité observée est moins flagrante que celle observée sur les films élaborés avec les particules de PMMA de 190 nm de diamètre. le dépôt LbL particules $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /particules PMMA 90nm permettent la création d'une porosité après calcination tout en gardant de l'épaisseur du film. La porosité de ces films a été mesurée par BET.

2.3.3. Détermination de la surface spécifique par BET

Comme pour les films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$, la surface spécifique des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ élaborés avec les particules de 90 nm de diamètre a été déterminée après calcination des films par adsorption-désorption d'azote gazeux en utilisant la méthode BET. La poudre analysée a été récupérée en grattant les films calcinés. Les résultats de la mesure de la surface spécifique des films calcinés à différentes concentrations en particules de PMMA sont regroupés dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Surface spécifique (SSA) des films multicouches $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ en fonction de la C_{PMMA} .

$C_{\text{PMMA}} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	50	100	150
$SSA_{\text{BET}} \text{ (m}^2\text{.g}^{-1}\text{)}$	16 ± 1	28 ± 2	41 ± 5

D'après ces résultats, la surface spécifique des films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA}$ 90 nm augmentent avec la concentration en particules de PMMA témoignant de la création de porosité. La création d'une porosité croissante peut donc être obtenue avec l'incorporation des particules de polymères à différentes concentrations.

Pour illustrer cette différence de surfaces spécifiques, des films aux deux concentrations extrêmes de PMMA 90 nm (10 mg.L^{-1} et 150 mg.L^{-1}) ont été observés par MEB. A partir des images MEB de la Figure IV-24, le film élaboré à 10 mg.L^{-1} (Figure IV-24a) apparaît plus dense que celui élaboré avec 150 mg.L^{-1} en PMMA (Figure IV-24b), ce qui concorde avec l'augmentation de la SSA_{BET} des films avec l'augmentation de la concentration en particules de PMMA.

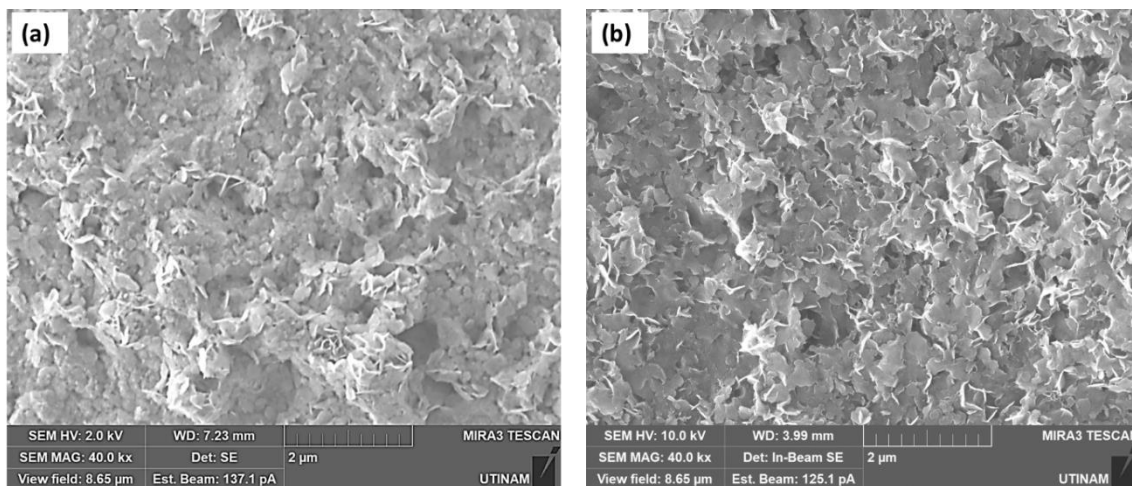


Figure IV-24 : Image MEB d'un film $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$ calciné. (a) $C_{\text{PMMA}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, (b) $C_{\text{PMMA}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$. ($d_{\text{PMMA}} = 90 \text{ nm}$)

En revanche, contrairement aux films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ la surface spécifique de ces films multicouches apparaît plus faible. Ces différences en terme de surface spécifique peut être liée à une différence de morphologie de surface des films obtenus avec les particules polymériques en comparaison avec ceux obtenus avec l'alginate.

3. Morphologie de surface et mesure de rugosité des films par AFM

Dans le but de comparer la morphologie de surface des films de NiO obtenus à partir de la calcination des films multicouches $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate}$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA}$, des caractérisations par microscopie à force atomique ont été réalisées. Les images AFM en 3D de $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ sont représentées sur la Figure IV-25.

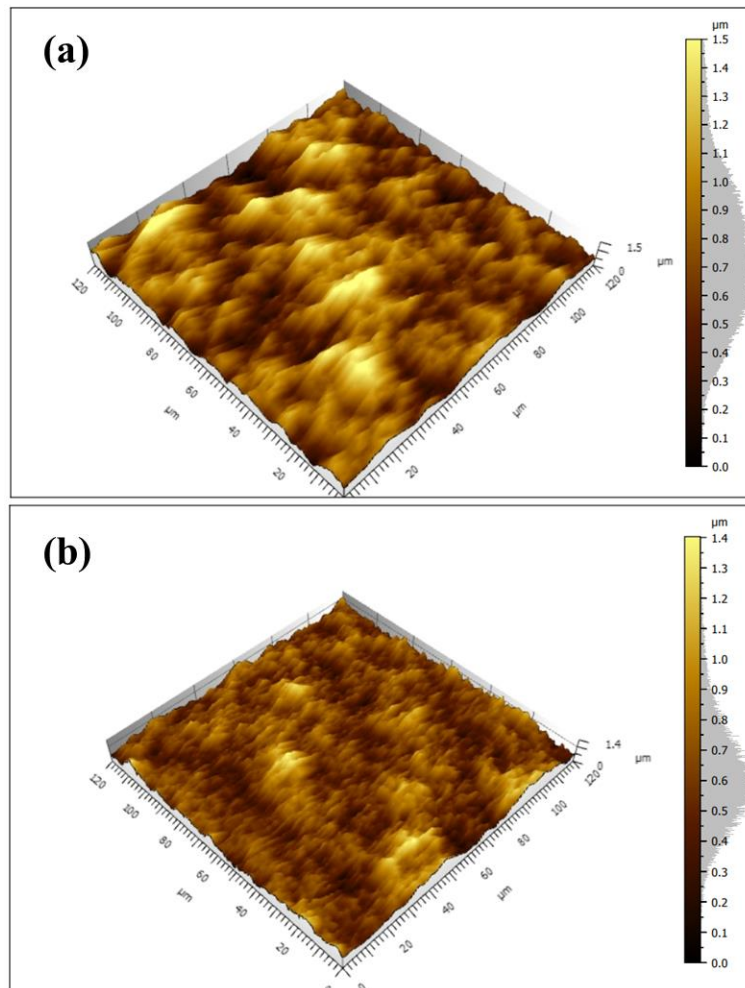


Figure IV-25 : Image 3D par AFM des films de NiO calcinés élaborés par, (a) $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_{40}$ et (b) $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_{40}$. $C_{\text{alginate}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{PMMA}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$.

Sur la figure IV-25b où le film est élaboré en présence de particules de PMMA, on peut voir que le film apparaît plus dense en comparaison avec le film (a) élaboré en présence d'alginate. De plus, les rugosités des films ont été déterminées par AFM en mode contact. Le film (a) possède une rugosité de $232 \pm 21 \text{ nm}$ et seulement $130 \pm 10 \text{ nm}$ pour le film (b).

Ces différences de rugosités de surface observées sur les images AFM peuvent expliquer les résultats de la mesure de la surface spécifique, qui montrent que les films obtenus avec l'incorporation des particules de PMMA présentent une SSA_{BET} de 16 ± 2 à $41 \pm 5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, tandis que les films obtenus avec l'incorporation de l'alginate qui apparaissent moins dense sur les images AFM, possèdent la plus grande SSA_{BET} de $70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. En effet, plus un film possède une surface spécifique élevée, plus sa rugosité de surface est importante.

4. Conclusion

L'assemblage en couche-par-couche par dip-coating Ni(OH)₂/alginate et de Ni(OH)₂/PMMA a abouti avec succès à l'élaboration de films multicouches composites de différentes épaisseurs et porosités. Des différences notables de mécanisme de dépôt selon l'utilisation de l'alginate de sodium (polyélectrolyte) ou du PMMA (particules) ont été mises en évidence.

Les deux types de films multicouches réalisés en présence d'alginate de sodium ou de particules de PMMA présentent une différence d'épaisseurs notable. A 80 bicouches, l'épaisseur des films multicouches de Ni(OH)₂/PMMA est plus faible (2,9 μm) que celle des films multicouches de Ni(OH)₂/alginate (5 μm).

De plus, pour un même nombre de bicouches et pour la même concentration massique en polyélectrolyte ou en particules polymériques, une surface spécifique plus importante (70 ±10 m².g⁻¹) est obtenue pour les films particules/polyélectrolyte par rapport aux films particules/particules (de 16 à 41 m².g⁻¹). Néanmoins, cette surface spécifique des films particules/polyélectrolytes est demeurée indépendante de la concentration d'alginate en comparaison avec la SSA_{BET} des films particules/particules qui augmente en fonction de la concentration de PMMA de 16 à 41 m².g⁻¹ pour une concentration allant de 50 à 150 mg.L⁻¹.

Les caractérisations par AFM montrent des différences de rugosité de surface des différents films qui corroborent les différences de surface spécifique observées. En effet, plus un film possède une surface spécifique élevée, plus sa rugosité de surface est importante.

Dans un objectif d'étude des performances électrochimiques des films de NiO obtenus après calcination, ces différences d'épaisseur et de surface spécifique des films seront les points de comparaison des films dans le chapitre suivant.

REFERENCES

1. Simha R. The concentration dependence of viscosities in dilute solutions. *Journal of Colloid Science*. 1950 Aug 1;5(4):386–92.
2. Cragg LH, Fern GRH. Viscometric detection of branching in polymers. II. Branching in poly(butadiene-co-styrene) as a function of polymerization temperature. *Journal of Polymer Science*. 1953;10(2):185–99.
3. Zheng H, Zhang H, Zhang Q, Konno M, Yang S, Wang J. Salt effects on the cross-linking mechanism of cupric-induced sol–gel transition in alginate solutions. *Carbohydrate Polymers*. 1998 Mar 1;35(3):215–21.
4. Masuelli M, Illanes C. Review of the characterization of sodium alginate by intrinsic viscosity measurements. Comparative analysis between conventional and single point methods. 2014 May 30;1:1–11.
5. Mackie W, Noy R, Sellen DB. Solution properties of sodium alginate. *Biopolymers*. 1980;19(10):1839–60.
6. Gillespie T. The use of viscosity data to assess molecular entanglement in dilute polymer solutions. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1963;3(1):31–7.
7. Oliveira CMF, Andrade CT, Delpech MC. Properties of poly(methyl methacrylate-g-propylene oxide) in solution. *Polymer Bulletin*. 1991 Sep 1;26(6):657–64.
8. Delpech MC, Coutinho FMB, Habibe MES. Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples. *Polymer Testing*. 2002;2(21):155–61.
9. Zheng H, Zhang Q, Jiang K, Zhang H, Wang J. Critical behavior of viscosity for alginate solutions near the gelation threshold induced by cupric ions. *The Journal of Chemical Physics*. 1998 Aug 31;105(17):7746.
10. Haug A, Claeson K, Hansen SE, Sömme R, Stenhagen E, Palmstierna H. Fractionation of Alginic Acid. *Acta Chem Scand*. 1959;13:601–3.
11. Martinsen A, Skjåk-Bræk G, Smidsrød O, Zanetti F, Paoletti S. Comparison of different methods for determination of molecular weight and molecular weight distribution of alginates. *Carbohydrate Polymers*. 1991 Jan 1;15(2):171–93.
12. Vold IMN, Kristiansen KA, Christensen BE. A Study of the Chain Stiffness and Extension of Alginates, in Vitro Epimerized Alginates, and Periodate-Oxidized Alginates Using Size-Exclusion Chromatography Combined with Light Scattering and Viscosity Detectors. *Biomacromolecules*. 2006 Jul 1;7(7):2136–46.
13. Aden M. Adsorption des ions Pb(II) et Ni(II) sur des particules de silices fonctionnalisées déposées sur des biopolymères naturelles pour le traitement des eaux usées [Theses]. Université Bourgogne Franche-Comté; 2020.
14. Hosseini M, Kamani H, Esrafil A, Badi MY, Gholami M. Removal of Malathion by Sodium Alginate/Biosilicate/Magnetite Nanocomposite as a Novel Adsorbent: Kinetics,

-
- Isotherms, and Thermodynamic Study. Health Scope [Internet]. 2019 [cited 2022 Oct 6];8(4). Available from: <https://brieflands.com/articles/healthscope-88454.html#abstract>
15. Ray J, Manning GS. Effect of Counterion Valence and Polymer Charge Density on the Pair Potential of Two Polyions. *Macromolecules*. 1997 Sep 1;30(19):5739–44.
 16. Voigt U, Jaeger W, Findenegg GH, Klitzing R v. Charge Effects on the Formation of Multilayers Containing Strong Polyelectrolytes. *J Phys Chem B*. 2003 Jun 1;107(22):5273–80.
 17. Decher G, Lvov Y, Schmitt J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*. 1994 May 15;244(1):772–7.
 18. Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*. 1997 Aug 29;277(5330):1232–7.
 19. Liu G, Hou Y, Xiao X, Zhang G. Specific Anion Effects on the Growth of a Polyelectrolyte Multilayer in Single and Mixed Electrolyte Solutions Investigated with Quartz Crystal Microbalance. *J Phys Chem B*. 2010 Aug 12;114(31):9987–93.
 20. Salomäki M, Tervasmäki P, Areva S, Kankare J. The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*. 2004 Apr 1;20(9):3679–83.
 21. Dressick WJ, Wahl KJ, Bassim ND, Stroud RM, Petrovykh DY. Divalent–Anion Salt Effects in Polyelectrolyte Multilayer Depositions. *Langmuir*. 2012 Nov 13;28(45):15831–43.
 22. Tkalych AJ, Yu K, Carter EA. Structural and Electronic Features of β -Ni(OH)₂ and β -NiOOH from First Principles. *J Phys Chem C*. 2015;119(43):24315–22.

Chapitre V
Etude des performances électrochimiques
des films d'oxyde de nickel

Ce chapitre est dédié à l'étude des performances électrochimiques des films de NiO obtenus après calcination des films à faible SSA réalisés par EPD et des films à SSA élevée réalisés par assemblages multicouches de Ni(OH)₂/alginate et de Ni(OH)₂/PMMA.

Des mesures électrochimiques ont été réalisées pour répondre aux objectifs suivants :

- Optimiser le temps de calcination permettant d'obtenir les meilleures capacitances,
- Etudier l'influence de la porosité sur les performances électrochimiques des films,
- Optimiser l'épaisseur du film en vue d'améliorer les performances électrochimiques,
- Déterminer la surface électrochimiquement active et la capacitance des films en fonction de chaque paramètre.

Pour ce faire, un ensemble de méthodes électrochimiques ont été mises en œuvre, incluant la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronopotentiométrie (CP).

1. Comportement électrochimique d'un film mince de NiO

Les électrodes à base d'oxyde de nickel présentent un comportement faradique où le stockage d'énergie est régi par le biais des réactions d'oxydoréduction [1] dans une fenêtre de potentiel entre 0,0 et 0,5 V/Ag/AgCl [2] suivant l'équation (V-1). Selon les conditions de mesures, les pics d'oxydoréduction pour NiO/NiOOH apparaissent entre 0,3 et 0,4 V/Ag/AgCl pour l'oxydation et entre 0,15 et 0,25 V/Ag/AgCl pour la réduction [3].



La figure V-1 représente deux exemples de courbes de voltampérométrie cyclique à des vitesses de balayage allant de 2 à 50 mV.s⁻¹ entre 0,0 et 0,5 V/Ag/AgCl dans un électrolyte aqueux (1 mol.L⁻¹ KOH) obtenus sur des films de NiO. La réponse voltampérométrique de NiO de la figure V-1a est représentative d'un système faradique où les pics des réactions d'oxydoréduction sont visibles. Cependant, il existe des cas particuliers où le système tend vers des voltammogrammes non-faradiques d'allure rectangulaire avec une faible visibilité des pics des réactions d'oxydoréduction de l'équation (V-1) (figure V-1b). Dans ce cas, le courant observé est principalement d'origine capacitif et est dû à la formation d'une couche de diffusion ionique (OH⁻) à la surface de l'électrode. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la surface de l'électrode (S) et la vitesse de balayage (v_b) sont grandes en accord avec l'expression du courant capacitif :

$$I_{capa} = C.S.v_b \quad (V-2)$$

Ces différences peuvent être reliées aux propriétés du film de NiO en particulier son épaisseur et sa surface spécifique.

De plus, le courant augmente à tous les potentiels si la vitesse de balayage augmente. En effet, à faible vitesse de balayage, les ions de l'électrolyte ont suffisamment de temps pour diffuser dans le matériau et pour réagir. Dans ce cas, les réactions d'oxydoréduction se déroulent au cœur comme à la surface du film. En revanche, lorsque la vitesse de balayage augmente les réactions ne se produisent qu'à la surface du film.

Cependant, une augmentation de l'écart de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction est observée avec la vitesse de balayage, dénotant un système se comporte de façon de plus en plus lente [4].

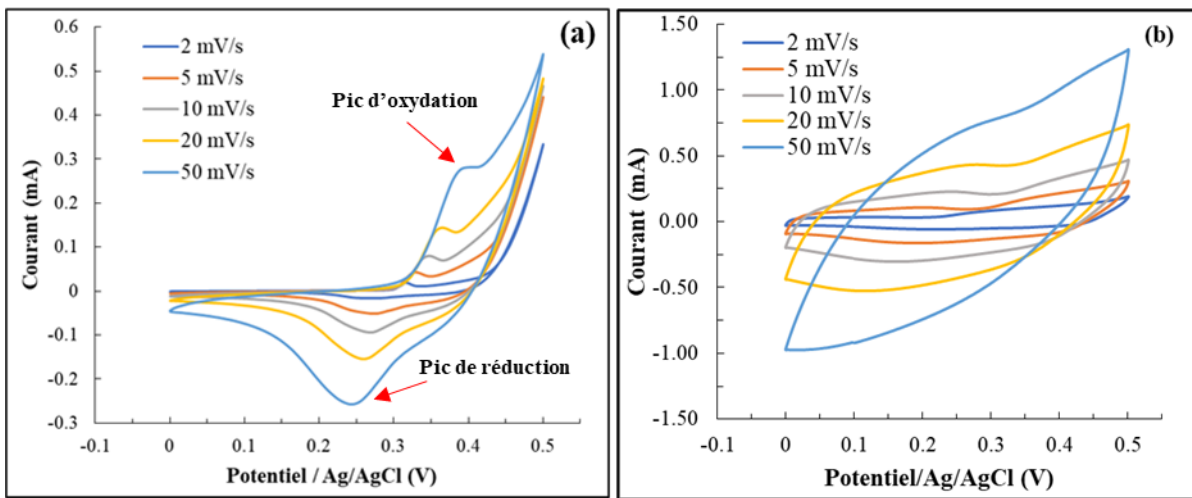


Figure V-1 : Voltammogrammes d'un film NiO de 1 μm d'épaisseur et 41 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ de SSA_{BET} dans un électrolyte 1M KOH.

La réversibilité des systèmes peut être vérifiée en traçant les courants d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Dans le cas du voltammogramme (a), le tracé obtenu (figure V-2), montre que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction suivent une linéarité (avec la même pente) en fonction de la vitesse de balayage ce qui témoigne d'un système réversible.

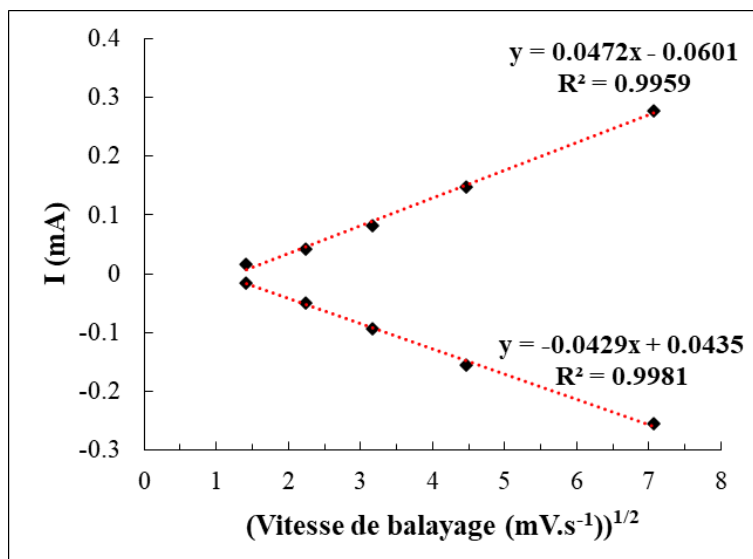


Figure V- 2 : Tracés des courants d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Données du voltammogramme (a) de la figure V-1.

Ainsi, pour un système faradique réversible (voltammogramme a), les intensités du courant d'oxydation obtenues des voltammogrammes permettent de calculer la surface électrochimiquement active de ces films en utilisant l'équation de Randles-Sevcik (voir chapitre II, partie 1.2.5) :

$$i_p = 268.6 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (V-3)$$

Avec i_p (A) l'intensité du pic d'oxydation, n le nombre d'électrons transférés pendant la réaction (1 dans notre cas), A la surface électrochimiquement active (cm^2), D le coefficient de diffusion de l'électrolyte ($2,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C la concentration de l'électrolyte ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et v la vitesse de balayage ($5 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$).

La voltampérométrie cyclique de l'ensemble des films NiO a été réalisée dans les mêmes conditions, soit, des vitesses de balayage allant de 2 à 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 0,0 et 0,5 V/Ag/AgCl. Pour s'assurer de la répétabilité des mesures, 5 cycles ont été réalisés pour chaque vitesse de balayage. Dans la suite de ce chapitre, les performances électrochimiques des films NiO seront présentées en utilisant les expériences de voltampérométrie cyclique à 5 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 0,0 et 0,5 V par rapport une électrode de référence en Ag/AgCl dans un électrolyte aqueux de KOH de 1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Enfin, la chronopotentiométrie a été utilisée pour la détermination des cycles de charge/décharge des films de NiO (Voir chapitre II, 1.2.6). Un courant constant alternativement positif pour la charge et négatif pour la décharge a été imposé au système entre 0,0 et 0,5

V/Ag/AgCl. La figure V-3 représente un exemple de cyclage de charge/décharge d'un film de NiO à 2 A.g⁻¹. Afin de vérifier la répétabilité de ces mesures, 100 cycles de charge/décharge sont effectués pour chaque échantillon. Par conséquent, une répétabilité de la mesure est observée sur la figure V-3, témoignant d'une bonne stabilité du film de NiO au cours des cycles de charge/décharge. L'encart de la figure montre clairement les profils de charge en bleu et de décharge en rouge. Dans la suite de ce chapitre, seul les profils de décharge du dernier cycle seront présentés.

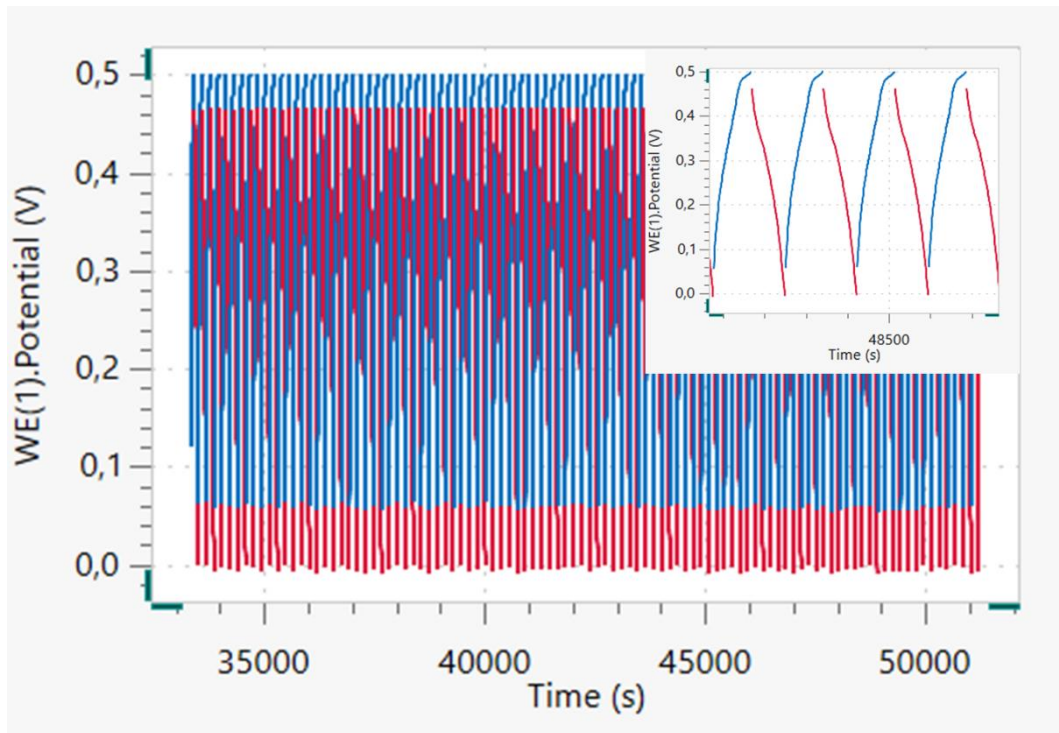


Figure V- 3 : Exemple de charge/décharge galvanostatique à 2 A.g⁻¹ d'un film de NiO sur 100 cycles.

A partir des temps de décharge, la capacitance spécifique peut être calculée selon l'équation :

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (V- 4)$$

2. Influence de la durée de calcination

Pour optimiser les performances électrochimiques des films de NiO, la durée de calcination des films a été en premier étudiée. Cette optimisation de la durée de calcination peut permettre de tirer les meilleures performances électrochimiques des films de NiO. Pour cela, des films ayant des épaisseurs similaires de 1,2 ± 0,1 μm et de même surface spécifique SSA_{BET} de 18 ± 2 m².g⁻¹, ont été calcinés à 325 °C pendant 1, 2 et 3 heures. La figure V-4 représente les

voltammogrammes des films de NiO obtenus par voltampérométrie cyclique (CV) dans les mêmes conditions citées précédemment. Les films ayant la même surface ($2,5 \text{ cm}^2$) et une épaisseur et une SSA similaires, la masse de dépôt est considérée comme identique dans les trois cas.

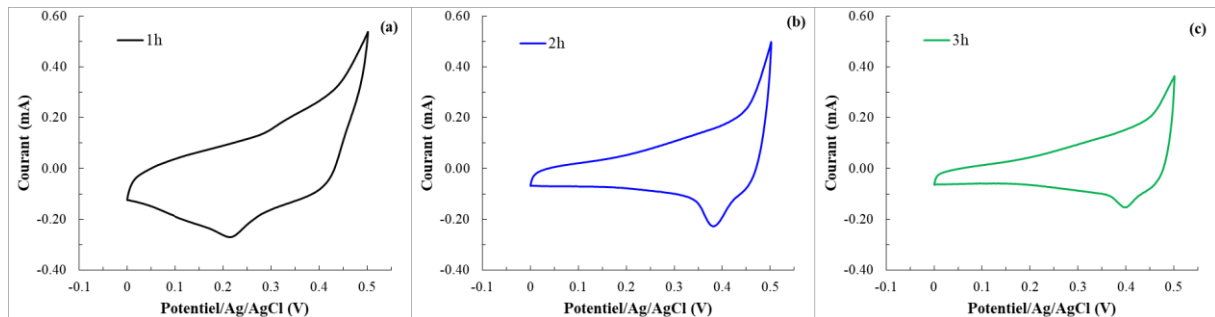


Figure V-4 : Voltammogrammes des films de NiO obtenus après calcination à 325°C à 1 heure (a), 2 heures (b) et 3 heures (c).

Les voltammogrammes des trois films de NiO ont la même allure générale pour les trois temps de calcination, à savoir un comportement intermédiaire entre faradique et capacitif. Toutefois, les pics des réactions d'oxydoréduction de l'équation V-1 sont de moins en moins visibles avec l'augmentation de la durée de calcination. Par conséquent, un temps de calcination plus court favorise les réactions faradiques du film. En effet, d'un point de vue morphologique, un traitement thermique court est suffisant pour consolider la microstructure de NiO et augmenter sa conductivité électrique [5]. Au-delà d'une heure, la diminution des réponses faradiques est probablement liée à une détérioration du film limitant la diffusion des ions OH^- .

Par ailleurs, des cycles de charge/décharge par chronopotentiométrie ont été réalisés à une densité de courant de 2 A.g^{-1} entre 0,0 à 0,5 V/Ag/AgCl dans $\text{KOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. La figure V-5 montre que les profils de décharge pour les films calcinés pendant 1 et 2 heures se composent de deux régions : une chute soudaine du potentiel au tout début de la décharge due à la résistance interne appelée chute ohmique, suivie d'une lente décroissance du potentiel. Cette lente décroissance de potentiel est liée à la réduction de NiOOH présentant un comportement typiquement faradique [6,7]. Le film calciné pendant 3h, quant à lui, se compose de la chute ohmique suivie d'une chute rapide de potentiel. De plus, des temps plus longs de décharge sont obtenus pour les films calcinés pendant 1 heure. Ces résultats concordent avec ceux obtenus précédemment par voltampérométrie cyclique où les réactions d'oxydoréduction sont moins favorisées pour une durée de calcination de 3h.

A partir des temps de décharge, il est également possible de calculer la capacitance spécifique C_s de chaque film en utilisant l'équation V-4.

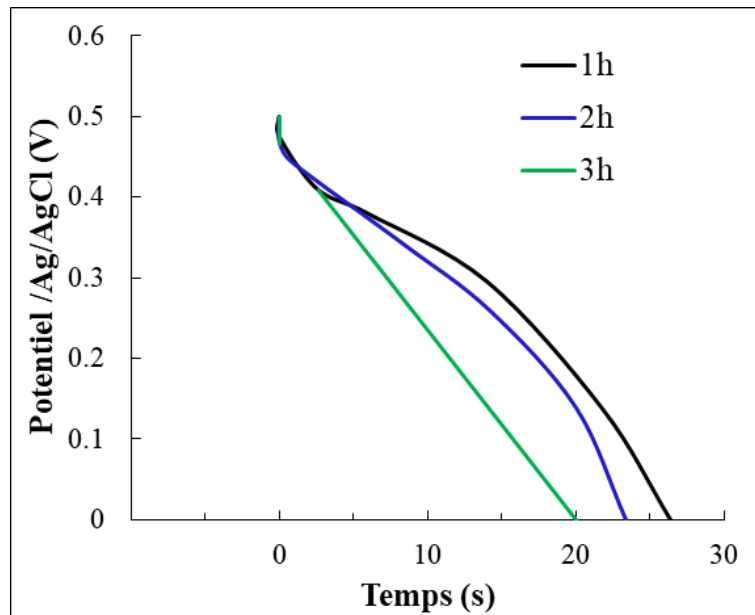


Figure V-5 : Profils de décharge à 2 A.g^{-1} des films NiO à différents temps de calcination.

Les capacitances spécifiques calculées sont répertoriées dans le tableau V-1. Des valeurs de capacitance proches de 104 , 92 et 80 F.g^{-1} pour des temps de calcination respectifs de 1, 2 et 3 heures sont obtenues. Malgré l'incertitude sur les valeurs de la capacitance spécifique, il semble qu'un temps de calcination court, permet d'obtenir la capacitance la plus élevée.

Tableau V- 1: Temps de décharge et capacitance spécifique mesurée pour les films NiO obtenus à différents temps de calcination.

<i>Temps de calcination (h)</i>	<i>Temps de décharge (s)</i>	<i>Capacitance spécifique (F.g^{-1})</i>
1	26	104 ± 10
2	23	92 ± 10
3	20	80 ± 10

L'ensemble des résultats de cette partie montre qu'une calcination à $325 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure permet de tirer les meilleures performances électrochimiques du film NiO. Ainsi, dans la suite de ce chapitre tous les films étudiés sont calcinés avec cette même condition.

3. Influence de la surface spécifique

L'objectif principal de ces travaux est d'élaborer des films poreux à base d'oxyde de nickel. La porosité ainsi créée favorise la diffusion des espèces ioniques permettant ainsi l'amélioration des performances électrochimiques des films. Dans cette partie, des films de NiO d'épaisseur identique de $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ mais ayant des surfaces spécifiques différentes de 18 ± 2 , 41 ± 5 et $70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ont été étudiés par voltampérométrie cyclique et par chronopotentiométrie (cycle de charge/décharge).

L'influence de la surface spécifique sur la signature électrochimique des films est représentée sur la figure V-6. Elle montre les comportements des films NiO ayant des surfaces spécifiques différentes à $5 \text{ mV}.\text{s}^{-1}$ entre 0,0 et 0,5 V/Ag/AgCl dans $1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$ de KOH. Sur la figure V-6a, le film NiO présente un voltammogramme qui tend vers une allure rectangulaire, caractéristique de matériaux capacitifs avec une faible visibilité des pics d'oxydoréduction. Les films NiO des figures V-6b et c, quant à eux, présentent une signature de voltammogramme faradique où des pics d'oxydoréduction sont visibles avec une intensité des pics plus importante pour le film dont la surface spécifique est la plus élevée (figure V-6c). En effet, il a été montré que l'augmentation de la surface spécifique génère de nouvelles voies de diffusion au sein du film. Ainsi, plus la surface exposée à la solution électrolytique est importante, plus la diffusion des ions OH^- est favorisée [8,9] conduisant à un plus grand nombre de réactions d'oxydoréduction.

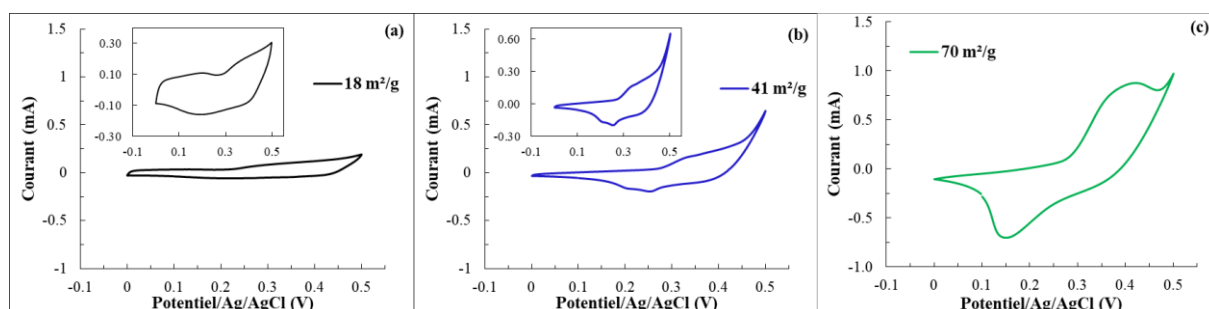


Figure V-6 : Voltammogrammes des films de NiO de surfaces spécifiques différentes.

Comme nous l'avons montré dans la première partie de ce chapitre, l'obtention de voltammogrammes de type faradique permet la détermination de la surface électrochimiquement active (en utilisant l'équation V-3). Cette dernière ne peut donc être calculée que pour les films (b) et (c) de la figure V-6 à partir des intensités des pic d'oxydation des voltammogrammes, mais à titre comparatif, une valeur indicative de la surface électrochimiquement active (ESCA) est calculée pour le film (a) à partir du pic d'oxydation

faiblement visible à 0,35 V/Ag/Ag/Cl. Les résultats de ce calcul sont répertoriés dans le tableau V-2. Dans ce tableau sont répertoriées la surface spécifique obtenue par adsorption de diazote SSA_{BET} ($m^2.g^{-1}$), l'intensité des pics d'oxydation I_{ox} (mA), la surface électrochimiquement active calculée à partir de l'équation V-3 (cm^2), ainsi que la surface structurale du dépôt (cm^2). La surface structurale correspond à la surface spécifique obtenue par BET multipliée par la masse déposée.

Tableau V-2: Surface spécifique obtenue par adsorption de diazote (SSA_{BET}), intensité du pic d'oxydation (I_{ox}), surface électrochimiquement active (ECSA) et surface structurale pour les films NiO de différentes porosités.

SSA_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	I_{ox} (mA)	ECSA (cm^2)	Surface structurale (cm^2)
18 ± 2	0,105	28 ± 2	86 ± 20
41 ± 5	0,177	120 ± 5	205 ± 50
70 ± 10	0,88	235 ± 10	700 ± 100

A partir des résultats du calcul de la surface électrochimiquement active des films, il est possible de les corréliser avec la surface spécifique déterminée précédemment. Plus la surface spécifique du matériau est importante et plus sa surface électrochimiquement active sera importante aussi. Par conséquent, l'augmentation de la SSA des films de NiO permet d'augmenter la surface accessible aux espèces électroactives favorisant ainsi les réactions d'oxydoréduction et conduisant ainsi à une amélioration des performances électrochimiques des films. On note que les valeurs de la surface structurale sont systématiquement plus grandes que les valeurs d'ECSA, ce qui est cohérent puisque la technique BET repose sur l'adsorption de diazote gazeux qui va sonder l'ensemble des pores du matériau. L'ECSA quant à elle, correspond à la surface atteignable par les ions OH^- en considérant que la diffusion des espèces est le phénomène limitant la valeur du courant. Néanmoins, les ordres de grandeurs de ces deux paramètres apparaissent similaires.

Ensuite, des cycles de charge/décharge suivis par chronoampérométrie des films NiO à différentes porosités ont été étudiés à $2 A.g^{-1}$ dans les mêmes conditions citées précédemment. La figure V-7 représente les profils de décharge des films de même épaisseur de $1,5 \pm 0,1 \mu m$ mais à différentes surfaces spécifiques.

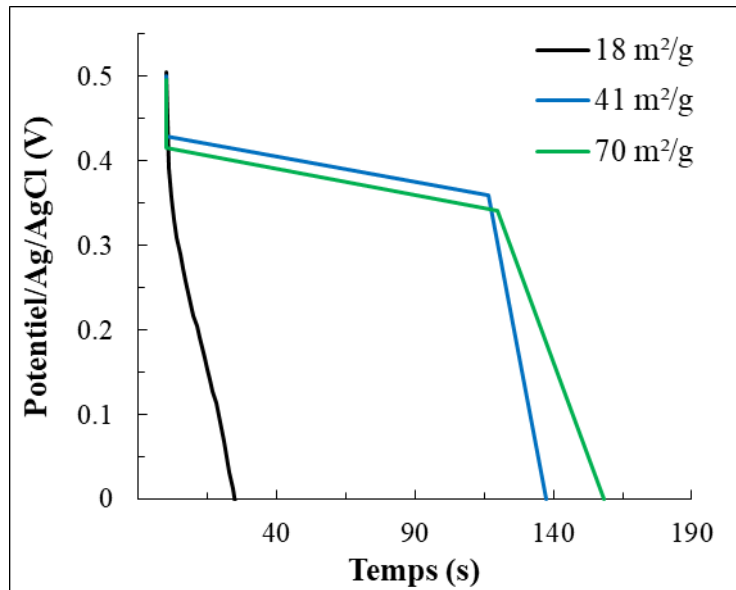


Figure V-7 : Profils de décharge à 2 A.g^{-1} des films NiO de différentes surfaces spécifiques.

Le film à faible surface spécifique présente un profil de décharge où une chute rapide de potentiel est obtenue. Les films ayant des surfaces spécifiques de 41 ± 5 et $70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, quant à eux, présentent des allures similaires comportant la chute ohmique suivie d'un plateau de potentiel qui est typique des matériaux de type faradique [10].

Par ailleurs, les capacités spécifiques des films ont été calculées à partir des temps de décharge et répertoriées en tableau V-3.

Tableau V-3 : Temps de décharge et capacité spécifique mesurée pour les films NiO de différentes surfaces spécifiques.

$SSA_{BET} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Temps de décharge (s)	Capacité spécifique ($\text{F}.\text{g}^{-1}$)
18 ± 2	25	100 ± 15
41 ± 5	137	548 ± 80
70 ± 10	158	632 ± 100

Les résultats du tableau V-3 montre que la capacité spécifique augmente avec la surface spécifique du film. L'augmentation de la surface spécifique et donc de la porosité permet d'obtenir une capacité spécifique de 632 F.g^{-1} pour une SSA_{BET} de $70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ au lieu de seulement 100 F.g^{-1} pour le film ayant une SSA_{BET} de $18 \pm 5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Par conséquent, l'augmentation de la surface spécifique du film NiO a permis l'amélioration des performances

électrochimiques de ce dernier, en obtenant des capacitances spécifiques importantes. En effet, pour ce type de matériau (d'allure faradique), une surface spécifique importante favorise les réactions électrochimiques en augmentant l'accessibilité des ions OH^- lors du processus de d'oxydoréduction [11,12]. Ainsi, plus la surface exposée à la solution électrolytique est importante, plus la diffusion des ions OH^- est favorisée.

4. Influence de l'épaisseur des films

L'influence de l'épaisseur des films sur les performances électrochimiques a également été étudiée. Comme nous l'avons vu précédemment, la surface spécifique du film influence grandement ses caractéristiques électrochimiques. Par conséquent, deux cas seront distingués lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur : les films de NiO à faible surface spécifique soit une $\text{SSA}_{\text{BET}} = 18 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et les films à surface spécifique importante soit une $\text{SSA}_{\text{BET}} = 70 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.1. Films à faible surface spécifique

La figure V-8 représente les voltammogrammes des films de NiO à faible porosité ($\text{SSA}_{\text{BET}} 18 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour deux épaisseurs, $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ et $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

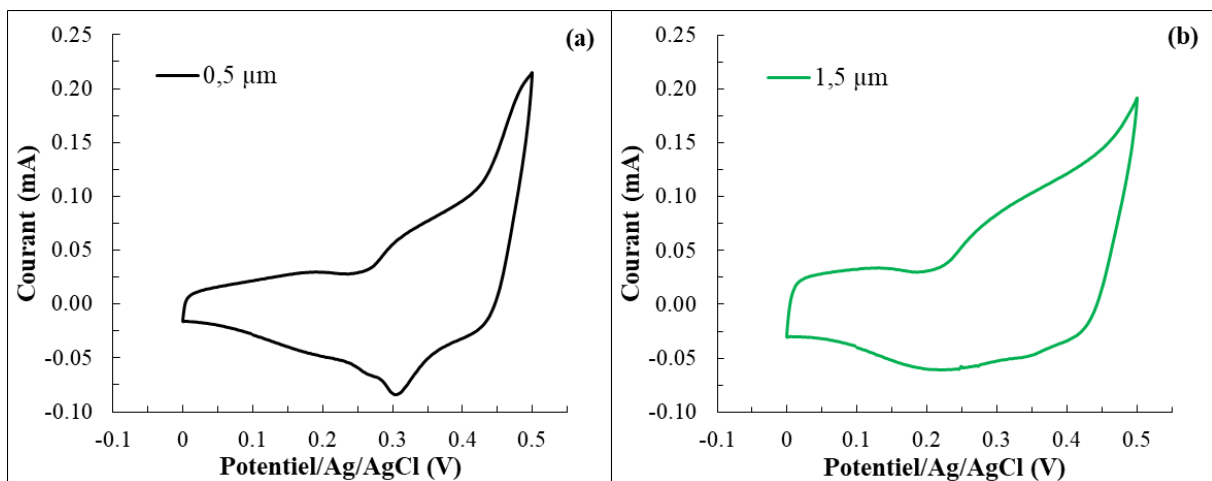


Figure V-8 : Voltammogrammes des films à faible surface spécifique ($18 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de NiO avec des épaisseurs différentes.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent portant sur l'influence de la surface spécifique, l'allure du voltammogramme du film de NiO de $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ tend vers une allure rectangulaire typique d'une électrode capacitive avec des pics d'oxydoréduction faiblement visibles. En revanche, le film le moins épais ($0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$) présente un voltammogramme de

type faradique avec des pics d'oxydoréduction plus marqués. Par conséquent, les réactions d'oxydoréduction sont de moins en moins permises lorsque l'épaisseur du film augmente. En effet, vu la faible surface spécifique des films, une épaisseur élevée engendre une limitation de l'accessibilité des ions OH⁻ induisant une diminution des réactions électrochimiques.

Pour mieux comprendre l'influence de l'épaisseur du film NiO sur les performances électrochimiques, les films à faible SSA_{BET} de $18 \pm 2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sont ensuite testés par chronoampérométrie en effectuant des cycles de charge/décharge dans les mêmes conditions que précédemment. La figure V-9 représente les profils de décharge des films à 0,5 μm et à 1,5 μm .

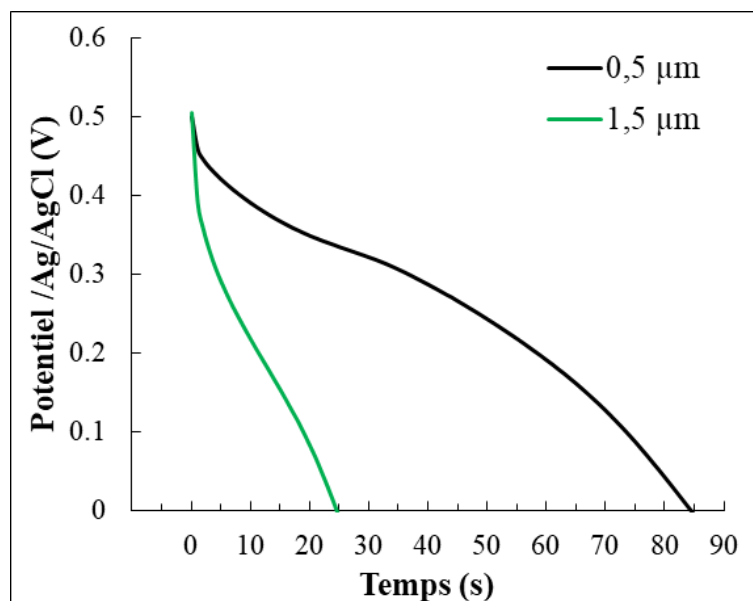


Figure V-9 : Profils de décharge à 2 A.g^{-1} des films à faible SSA_{BET} et de différentes épaisseurs.

A partir des profils de la figure V-9 obtenus pour les deux épaisseurs, le film le moins épais présente un temps de décharge de 85 s tandis le film de 1,5 μm d'épaisseur présente un temps de décharge de 25 s seulement. Les variations de potentiel des deux films se composent de deux régions, de la chute ohmique, suivie d'une lente décroissance du potentiel. Toutefois, le profil du film le moins épais (0,5 μm) possède une décroissance de potentiel plus lente. Ces résultats sont en accord avec ceux de voltampérométrie cyclique qui ont montré que pour ces films peu poreux, une augmentation de l'épaisseur limite les réactions faradiques. Pour le même type de film NiO ayant une faible porosité, Wu *et al.* [13] et Gonzalez *et al.* [8] ont rapporté que le temps de décharge est de l'ordre de quelques dizaines de secondes.

Par ailleurs, les capacités spécifiques des films ont été calculées à partir des temps de décharge et répertoriées dans le tableau V-4.

Tableau V- 4 : Temps de décharge mesurés et capacités spécifiques calculées pour les films de NiO de différentes épaisseurs pour une $SSA_{BET} = 18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

<i>Épaisseur (μm)</i>	<i>Temps de décharge (s)</i>	<i>Capacité spécifique ($\text{F}.\text{g}^{-1}$)</i>
$0,5 \pm 0,1$	85	340 ± 50
$1,5 \pm 0,1$	25	100 ± 15

A partir des résultats du tableau V-4, de meilleures capacités spécifiques sont obtenues à faible épaisseur soit $340 \text{ F}.\text{g}^{-1}$ pour le film de $0,5 \mu\text{m}$. Globalement, les films de NiO dont la porosité est faible possèdent des capacités spécifiques qui oscillent entre 100 et $250 \text{ F}.\text{g}^{-1}$ [7,9].

4.2. Films à surface spécifique élevée

Dans le même objectif d'étude de l'influence de l'épaisseur des films de NiO sur les performances électrochimiques, les films à porosité importante ($70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ont été examinés dans les mêmes conditions et avec les mêmes techniques de caractérisation que précédemment.

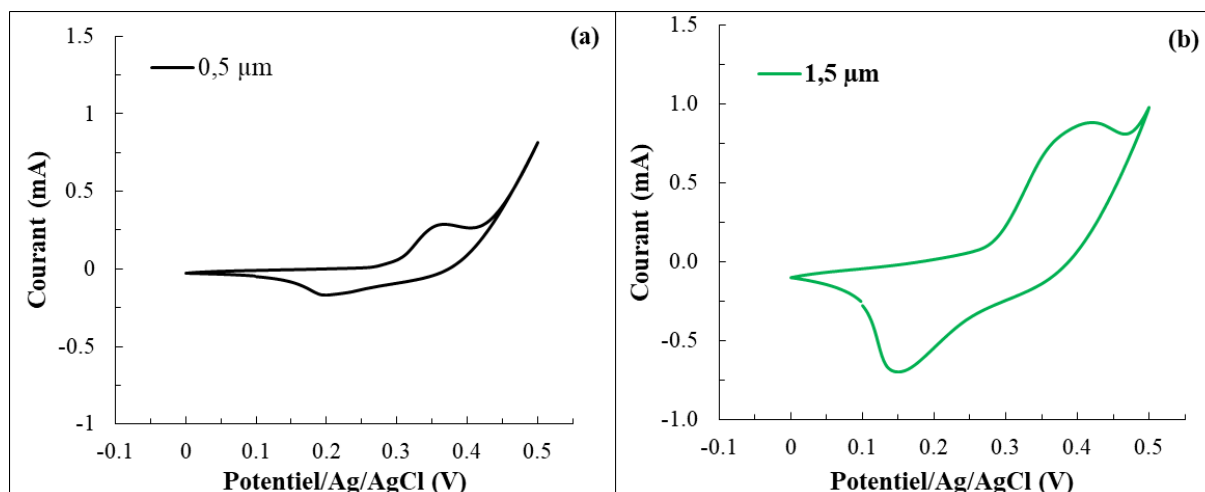


Figure V-10 : Voltammogrammes des films poreux ($70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de NiO avec différentes épaisseurs.

La figure V-10 représente les voltammogrammes des films à SSA identique mais à deux différentes épaisseurs $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ et $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Les deux films NiO présentent des voltammogrammes typiques d'électrode faradique où les pics de réactions d'oxydoréduction sont bien visibles. Cependant, les intensités des pics d'oxydoréduction sont plus importantes quand le film est épais. De plus, pour un système faradique, les intensités des courants

d'oxydation obtenus à partir des voltammogrammes permettent de calculer la surface électrochimiquement active de ces films. Les paramètres électrochimiques mesurés pour chaque film sont répertoriés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Paramètres électrochimiques mesurés pour les films NiO de différentes épaisseurs.

<i>Épaisseur (μm)</i>	<i>I_{ox} (mA)</i>	<i>ECSA (cm^2)</i>
<i>0,5 \pm 0,1</i>	0,285	76 \pm 5
<i>1,5 \pm 0,1</i>	0,88	235 \pm 10

A partir de ces résultats, on peut supposer que la surface électrochimiquement active est proportionnelle à l'épaisseur du film quand ce dernier présente une surface spécifique importante. Afin de valider cette hypothèse, les deux films ont été caractérisés par chronopotentiométrie à une densité de courant de 2 A.g⁻¹, afin de déterminer les temps de décharge et d'en déduire les capacités spécifiques.

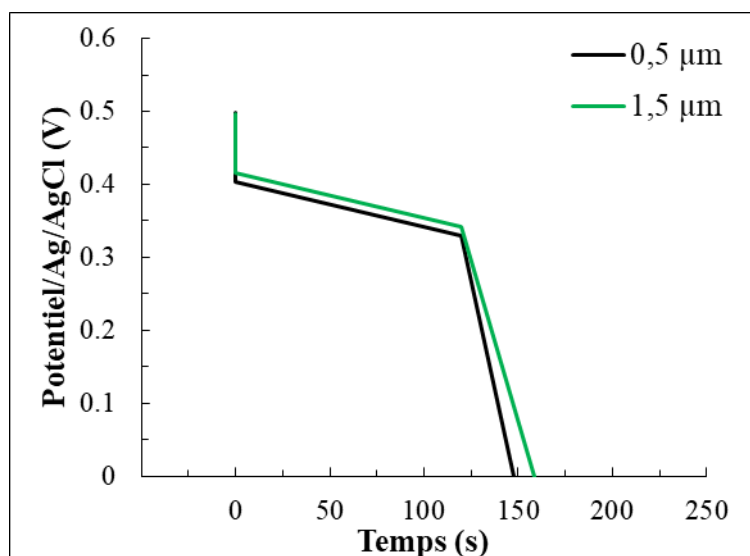


Figure V-11 : Profils de décharge à 2 A.g⁻¹ des films NiO de SSA_{BET} 70 \pm 10 m².g⁻¹ et à différentes épaisseurs.

La figure V-11 représente les profils de décharge des films de 0,5 et 1,5 μm où les deux profils de décharge se composent de deux régions, la chute ohmique, suivie d'un plateau de potentiel. Ce plateau de potentiel est typique d'un matériau de type faradique. De plus, contrairement aux films à faible SSA_{BET} où le temps de décharge diminue avec l'épaisseur, les films ayant une

surface spécifique élevée présentent des temps de décharge proches quelle que soit l'épaisseur, soit 158 s pour le film de $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ et 147 s pour le film de $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Les capacités spécifiques des films calculées à partir des temps de décharge sont répertoriées dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Temps de décharge et capacité spécifique mesurés pour les films NiO de différentes épaisseurs et une $SSA_{\text{BET}} = 70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

<i>Épaisseur (μm)</i>	<i>Temps de décharge (s)</i>	<i>Capacité spécifique ($\text{F}.\text{g}^{-1}$)</i>
<i>$0,5 \pm 0,1$</i>	147	588 ± 100
<i>$1,5 \pm 0,1$</i>	158	632 ± 100

Les deux films présentent des capacités spécifiques importantes qui concorde avec la littérature, où des films ayant une SSA_{BET} de $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ possèdent une capacité de $750 \text{ F}.\text{g}^{-1}$ [9]. Cependant, la capacité ne varie quasiment pas avec l'épaisseur des films. Ceci est en accord avec les résultats de voltampérométrie cyclique. En effet, les voltammogrammes ont montré que l'intensité des pics d'oxydation et l'ECSA sont proportionnelles à l'épaisseur des dépôts, donc à leur masse sachant qu'ils ont la même surface spécifique. Or la capacité étant normalisée par rapport à la masse ($\text{F}.\text{g}^{-1}$), on obtient donc la même capacité pour les deux films. Ceci signifie que pour des films poreux, les courants faradiques sont très peu limités par la diffusion des espèces ioniques et que les propriétés électrochimiques deviennent par conséquent proportionnelles à la quantité de matière, dans la gamme d'épaisseurs étudiée.

5. Influence de l'étape de séchage des films en LbL

Comme expliqué dans le chapitre IV, au-delà de 40 bicouches, la construction des films multicouches nécessite la présence d'une étape de séchage afin d'obtenir des films épais et moins rugueux. Pour des films de 80 bicouches, cette étape de séchage a permis d'obtenir un film d'épaisseur de $\approx 4 \mu\text{m}$ au lieu de $\approx 2,5 \mu\text{m}$ pour le film sans séchage.

L'influence de cette étape de séchage du film a été étudié par voltampérométrie cyclique. La figure V-12 représente les voltammogrammes des films de NiO, où des profils différents sont observés pour les deux films avec et sans séchage. Une aire plus importante est observée avec le film élaboré sans séchage avec plus de visibilité des pics faradiques.

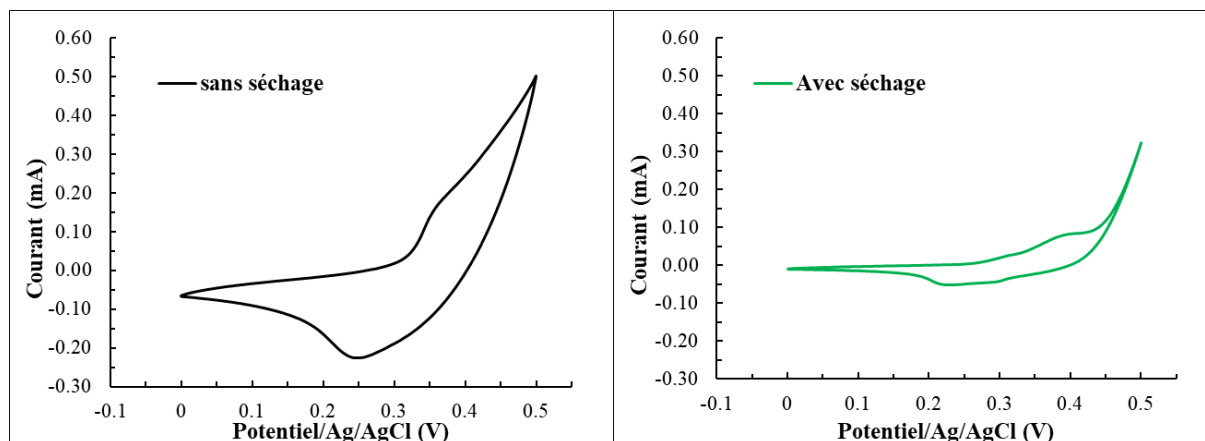


Figure V- 12 : Voltammogrammes des films NiO obtenus avec et sans étape de séchage des films $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Alginate})_{80}$. $C_{\text{alginate}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$.

Le tableau V-7 regroupe les paramètres électrochimiques mesurés et calculés pour les deux films. La surface électrochimiquement active du film élaboré sans séchage est deux fois plus élevée que celle du film élaboré avec une étape de séchage. Cependant, ces résultats soulignent que cette étape de séchage engendre une diminution de l'activité électrochimique du film. Ceci peut être lié à un blocage de l'accessibilité des ions OH^- au cours des réactions faradiques au sein du film dû au séchage entre deux films de 40 bicouches pour former le film final à 80 bicouches.

Tableau V- 7: Paramètres électrochimiques des films de NiO élaborés à 80 bicouches avec et sans étape de séchage.

	<i>Épaisseur (μm)</i>	<i>I_{ox} (mA)</i>	<i>ECSA (cm^2)</i>
<i>Sans séchage</i>	$2,5 \pm 0,2$	0,174	47 ± 2
<i>Avec séchage</i>	$4 \pm 0,4$	0,083	22 ± 1

De plus, en comparant avec les précédents résultats, ces films de 80 bicouches ayant des épaisseurs importantes présentent des ECSA bien plus faibles que les films avec des épaisseurs qui ne dépassent pas $1,5 \mu\text{m}$. En effet, des études ont montrées qu'une grande épaisseur des films peut engendrer une diminution des performances électrochimiques du film. Pour un film de polyaniline (PANI), Shayeh *et al.* [14] ont montré qu'un film de $0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur possède une capacitance spécifique de 642 F.g^{-1} tandis que seulement 382 F.g^{-1} quand le film est plus épais, soit, $2,5 \mu\text{m}$.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les performances électrochimiques des films NiO présentant différentes caractéristiques en termes d'épaisseur et de surface spécifique.

La durée de calcination des films de Ni(OH)₂ a été en premier optimisée à 1 heure où les meilleures performances sont obtenues. Les films NiO ont été ensuite caractérisés par voltampérométrie cyclique et par charge/décharge galvanostatique en fonction de leur épaisseur et de leur SSA_{BET}.

Nous avons ainsi montré, que lorsque le film de NiO possède une faible surface spécifique ($18 \pm 2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), les performances électrochimiques du matériau deviennent inversement proportionnelles à son épaisseur. Les réactions faradiques sont limitées par la diffusion des espèces ioniques, ce qui conduit à des capacitances relativement limitées lorsque le film devient épais (100 F.g⁻¹ pour 1,5 μm). En revanche, lorsque le film de NiO possède une surface spécifique importante, pour des SSA_{BET} de 41 ± 5 et $70 \pm 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, les réactions faradiques sont peu limitées par la diffusion des espèces ioniques, ce qui conduit à des matériaux avec de bonnes capacitances (500-600 F.g⁻¹). Dans ce dernier cas, il n'a pas été observé de différence de valeur de capacitance en fonction de l'épaisseur dans la gamme 0,5-1,5 μm. De plus nous avons montré que l'étape de séchage utilisée pour l'élaboration des films de 80 bicouches engendre une diminution des performances électrochimiques des films.

Enfin, nous avons montré que la surface spécifique du film influence grandement ses caractéristiques électrochimiques, avec un caractère capacitif à faible surface spécifique et un caractère faradique à grand surface spécifique. Enfin, nous avons pu montrer une corrélation entre la surface spécifique structurale mesurée par adsorption de diazote et la surface électrochimiquement active.

REFERENCES

1. Brisse AL, Stevens P, Toussaint G, Crosnier O, Brousse T. Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices. *Materials*. 2018 Jul;11(7).
2. Trafela Š, Zavašnik J, Šturm S, Rožman KŽ. Formation of a Ni(OH)₂/NiOOH active redox couple on nickel nanowires for formaldehyde detection in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2019 Jun 20;309:346–53.
3. Kate RS, Khalate SA, Deokate RJ. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018 Feb 15;734:89–111.
4. Miomandre F, Sadki S, Audebert P, Méallet-Renault R. *Electrochimie, des concepts aux applications*. 3ème édition. DUNOD; 2014.
5. Yus J, Ferrari B, Sanchez-Herencia AJ, Gonzalez Z. Understanding the effects of different microstructural contributions in the electrochemical response of Nickel-based semiconductor electrodes with 3D hierarchical networks shapes. *Electrochimica Acta*. 2020 Mar 1;335:135629.
6. Pei L, Zhang X, Zhang L, Zhang Y, Xu Y. Solvent influence on the morphology and supercapacitor performance of the nickel oxide. *Materials Letters*. 2016 Jan 1;162:238–41.
7. Yus J, Bravo Y, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B, Gonzalez Z. Electrophoretic deposition of RGO-NiO core-shell nanostructures driven by heterocoagulation method with high electrochemical performance. *Electrochimica Acta*. 2019 Jun 10;308:363–72.
8. Gonzalez Z, Ferrari B, Sanchez-Herencia AJ, Caballero A, Morales J. Use of Polyelectrolytes for the Fabrication of Porous NiO Films by Electrophoretic Deposition for Supercapacitor Electrodes. *Electrochim Acta*. 2016 Sep 1;211:110–8.
9. Gonzalez Z, Yus J, Caballero A, Morales J, Sanchez-Herencia AJ, Ferrari B. Electrochemical performance of pseudo-capacitor electrodes fabricated by Electrophoretic Deposition inducing Ni(OH)₂ nanoplatelets agglomeration by Layer-by-Layer. *Electrochimica Acta*. 2017 Sep 1;247:333–43.
10. Gogotsi Y, Penner RM. Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano*. 2018 Mar 27;12(3):2081–3.
11. Liang K, Tang X, Wei B, Hu W. Fabrication and characterization of a nanoporous NiO film with high specific energy and power via an electrochemical dealloying approach. *Materials Research Bulletin*. 2013 Oct 1;48(10):3829–33.
12. Zhang X, Shi W, Zhu J, Zhao W, Ma J, Mhaisalkar S, et al. Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes. *Nano Res*. 2010 Sep 1;3(9):643–52.

13. Wu MS, Chan DS, Lin KH, Jow JJ. A simple route to electrophoretic deposition of transition metal-coated nickel oxide films for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*. 2011 Nov;130(3):1239–45.
14. Shayeh JS, Norouzi P, Ganjali MR. Effect of thickness on the capacitive behavior and stability of ultrathin polyaniline for high speed super capacitors. *Russ J Electrochem*. 2016 Oct 1;52(10):933–7.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était l'élaboration, à partir de particules colloïdales d'hydroxyde de nickel, de films minces de NiO possédant des performances électrochimiques intéressantes en terme de capacitance spécifique. La particularité de ce travail réside dans l'utilisation de deux techniques de dépôt de particules totalement différentes. En premier, le dépôt électrophorétique, méthode basée sur le dépôt de particules colloïdales chargées sous l'application d'un champ électrique, avec le choix de travailler dans un milieu aqueux. En second, l'assemblage en couche-par-couche par dip-coating de particules/polyélectrolyte et de particules/particules, basé sur des adsorptions alternées par le biais d'interactions électrostatiques.

Tout d'abord, nous avons fait le choix de synthétiser les particules d'hydroxyde de nickel par précipitation chimique de nitrate de nickel dans l'ammoniaque sous ultrasons. Les particules synthétisées, en suspension dans l'eau à pH 8, possèdent un diamètre de 200 ± 50 nm et une mobilité électrophorétique de $\approx +2,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, qui est suffisante pour permettre le déplacement des particules sous l'effet du champ électrique lors du dépôt électrophorétique. A base de ces suspensions, des films de particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sans additif et sans solvant organique ont été élaborés avec succès par EPD. Nous avons montré que, pour ce type de dépôt en milieu aqueux, la suspension des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nécessitait une attention particulière. Le potentiel à appliquer pendant le processus de dépôt doit être limité afin d'éviter l'électrolyse de l'eau, et la conductivité de la suspension doit être comprise entre 90 et $120 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ainsi, les conductivités en dehors de cette région limitent les possibilités de dépôt. Les autres paramètres de dépôt ont été optimisés, à $0,75 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour le champs électrique, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la concentration et 30 min pour la durée de dépôt. Les films élaborés, ont été ensuite calcinés à $325 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps de calcination a été optimisé à 1 heure permettant d'obtenir la phase NiO. Les films de NiO obtenus dans cette partie, possèdent des épaisseurs qui varient entre 0,5 et $1,5 \mu\text{m}$. Enfin, les mesures de la surface spécifique des films par adsorption/désorption de diazote, ont montré que les films de NiO obtenus par EPD, possèdent une faible SSA_{BET} de $18 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Dans le but d'améliorer la surface spécifique de NiO et d'augmenter l'épaisseur des films, la méthode d'assemblage en couche-par-couche de particules/polyélectrolyte et de particules/particules a été ensuite proposée. Cette méthode a permis l'élaboration de films multicouches composites à base de $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{alginate})_n$ et de $(\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{PMMA})_n$. Les films ainsi préparés, présentent des différences de caractéristiques en termes d'épaisseurs, de

morphologie de surface ainsi que de surface spécifique après calcination. Nous avons montré que les deux types de films multicouches réalisés en présence d'alginate ou des particules de PMMA présentent une différence d'épaisseur notable. Pour un même nombre de bicouches déposées, les épaisseurs des films multicouches de Ni(OH)₂/PMMA possèdent des épaisseurs qui vont de 0,3 à 2,9 μm, tandis les films multicouches de Ni(OH)₂/alginate possèdent des épaisseurs qui peuvent aller jusqu'à 5 μm. De plus, il s'est avéré que, au-delà de 40 bicouches, la construction des films multicouches nécessite la présence d'une étape de séchage afin d'obtenir des films épais et moins rugueux.

De plus, nous avons obtenu des différences notables de surface spécifique pour un même nombre de bicouches (40 bicouches) et pour une même concentration massique en polyélectrolyte ou en particules polymériques (de 50 à 150 mg.L⁻¹). Une SSA_{BET} de 70 ± 10 m².g⁻¹ est obtenue pour les films Ni(OH)₂/alginate tandis que 41 ± 5 m².g⁻¹ est obtenue pour les films (Ni(OH)₂/PMMA)₄₀. Néanmoins, nous avons montré que la surface spécifique des films (Ni(OH)₂/alginate)₄₀ est demeurée indépendante de la concentration d'alginate en comparaison avec la SSA_{BET} des films (Ni(OH)₂/PMMA)₄₀ qui elle augmente en fonction de la concentration de PMMA de 16 ± 2 à 41 ± 5 m².g⁻¹. Les caractérisations par AFM ont également montré des différences de rugosité de surface des films. Celle-ci est plus importante (232 nm) pour les films élaborés avec l'alginate que 130 nm pour les films élaborés avec les particules de PMMA.

Enfin, nous avons étudié les performances électrochimiques des films de NiO présentant différentes caractéristiques en termes d'épaisseur, variant de 0,5 à 1,5 μm et de surface spécifique allant de 18 ± 2 à 70 ± 10 m².g⁻¹. Nous avons en premier optimisé la durée de calcination des films de Ni(OH)₂ à 1 heure où les meilleures performances sont obtenues en terme de capacitance spécifique. Nous avons également montré, que lorsque le film de NiO possède une faible surface spécifique de 18 ± 2 m².g⁻¹, les performances électrochimiques du matériau deviennent inversement proportionnelles à son épaisseur. Les réactions faradiques sont limitées par la diffusion des espèces ioniques, ce qui conduit à des capacitances spécifiques relativement faibles lorsque le film devient épais, soit, 100 F.g⁻¹ pour 1,5 μm. En revanche, lorsque le film de NiO possède une surface spécifique importante, pour des SSA_{BET} de 41 ± 5 et 70 ± 10 m².g⁻¹, les réactions faradiques sont peu limitées par la diffusion des espèces ioniques, ce qui conduit à des matériaux avec de bonnes capacitances spécifiques (500-600 F.g⁻¹). Dans ce dernier cas, il n'a pas été observé de différence de valeur de capacitance en fonction de l'épaisseur dans la gamme 0,5-1,5 μm. De plus nous avons montré que l'étape de séchage

utilisée pour l'élaboration des films de 80 bicouches engendre une diminution des performances électrochimiques des films.

Enfin, nous avons montré que la surface spécifique des films minces de NiO influence grandement ses caractéristiques électrochimiques, avec un caractère capacitif à faible surface spécifique et un caractère faradique à grand surface spécifique. De plus, nous avons pu montrer une corrélation entre la surface spécifique mesurée par adsorption de diazote et la surface électrochimiquement active calculée à partir des intensités des courants faradiques.

Les travaux de cette thèse ont permis l'élaboration et l'étude des caractéristiques des films minces de NiO. Toutefois, différentes parties pourraient être plus approfondies. Les perspectives envisageables pour ces travaux ont plusieurs objectifs.

Concernant le dépôt électrophorétique, nous avons fait le choix de travailler dans l'eau comme solvant afin de respecter l'environnement, il faudrait étudier l'application d'un potentiel pulsé au lieu d'un potentiel continu. En effet, le potentiel pulsé, permet de s'affranchir des phénomènes de l'électrolyse de l'eau tout en travaillant à des potentiels plus élevés qu'en potentiel continu. De plus, il serait intéressant d'étudier l'élaboration des films composites à base de particules colloïdales de Ni(OH)₂ et du carbone par exemple en nanotubes. En effet, vu la faible conductivité des oxydes métalliques, l'incorporation des nanotubes de carbone permettra donc d'augmenter la conductivité électrique du film mais aussi d'augmenter la surface spécifique du matériau. En plus, comme le dépôt par EPD est assez rapide, il serait intéressant d'élaborer des films de particules de surface fonctionnalisée par des polyélectrolytes. Ce qui permettra la création de la porosité après calcination.

Concernant l'élaboration des films multicouches, il serait intéressant d'élaborer des films multicouches avec deux types de particules d'oxyde métallique, comme par exemple l'oxyde de manganèse MnO₂ dans le but de fabriquer un film composite Ni(OH)₂/MnO₂ qui peut probablement avoir des meilleurs performances électrochimiques. En effet, il a été prouvé que les films de dioxyde de manganèse possèdent des performances électrochimiques importantes.

Finalement, la caractérisation de la porosité des films peut être améliorée, avec l'utilisation d'une autre méthode de détermination de la porosité des films mise à part l'adsorption/désorption de diazote qui nécessite de gratter les films afin de les récupérer en poudre. L'ellipsométrie est une technique de caractérisation de surface des couches minces qui peut, couplée à l'adsorption d'un gaz, donner accès à la porosité du film. Il faudrait aussi approfondir les méthodes de caractérisation des performances électrochimiques, avec

l'utilisation d'autres techniques comme, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) qui permet de surveiller et de contrôler la dégradation des performances électrochimiques à l'interface électrode-électrolyte.

Titre : Assemblage de particules colloïdales pour l'élaboration de films minces d'oxyde de nickel

Mots clés : Suspensions colloïdales, dépôt électrophorétique, dip-coating, dépôt en couche par couche, films minces de NiO

Résumé : La thèse s'inscrit dans le domaine des matériaux avancés et avait pour objectif l'élaboration de films minces d'oxyde de nickel à partir de particules colloïdales pour des applications dans le domaine de l'énergie, en particulier pour les nouvelles générations de batteries ou de supercondensateurs. Les particules d'hydroxyde de nickel ont été synthétisées afin de contrôler leurs propriétés, notamment leur stabilité colloïdale et leur potentiel zêta, en vue des dépôts. Ceux-ci ont été réalisés par deux principales méthodes, le dépôt électrophorétique en milieux aqueux et le dépôt en couche-par-couche par dip-coating en associant les particules à un polyélectrolyte naturel (alginate de sodium) ou à des particules de polymères (PMMA).

Une étape de calcination consécutive aux dépôts permet de transformer l'hydroxyde de nickel en oxyde de nickel, mais aussi de calciner les polymères afin de créer de la porosité dans le dépôt. Cette étude a montré que les caractéristiques des films (épaisseur, morphologie et surface spécifique) peuvent être modulées selon le type d'élaboration (méthode de dépôt, concentration et nature du polymère). Nous avons notamment constaté que les propriétés électrochimiques des films de NiO (la surface électrochimiquement active et la capacitance spécifique) sont très dépendantes de l'épaisseur et de la surface spécifique du film.

Title : Assembly of colloidal particles for nickel oxide thin films elaboration

Keywords : Colloidal suspension, electrophoretic deposition, dip-coating, layer-by-layer, NiO thin films

Abstract: The purpose of this work was to elaborate nickel oxide thin films from colloidal particles for applications in the field of energy, especially for batteries and supercapacitors electrodes. Nickel hydroxide particles were synthesized to control their properties, including colloidal stability and zeta potential for deposition. Two main deposition methods were investigated, aqueous electrophoretic deposition and layer-by-layer deposition by dip-coating in presence of polymers (a polyelectrolyte (sodium alginate) and polymer particles (PMMA)). The fabricated films were calcinated in order to transform the nickel hydroxide into nickel oxide,

but also, to calcine the polymers in order to create porous films. This study showed that the films characteristics (thickness, morphology, and specific surface area) can be modulated according to the deposition process (deposition method, concentration, and nature of the polymer). The experimental results revealed that the electrochemical properties of NiO films (electrochemical active surface area and specific capacitance) are highly dependent on the thickness and specific surface area of NiO films.